

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
ROBERT LUNKEZ FERNANDES

**PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS, VISCOSIMÉTRICAS, ACÚSTICAS E
ESPECTROSCÓPICAS DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS CONTENDO
GAMA-VALEROLACTONA (GVL) E ÁLCOOIS**

São Bernardo do Campo

2020

ROBERT LUNKEZ FERNANDES

**PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS, VISCOSIMÉTRICAS, ACÚSTICAS E
ESPECTROSCÓPICAS DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS CONTENDO
GAMA-VALEROLACTONA (GVL) E ÁLCOOIS**

Dissertação apresentado ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química. Orientado pelo Prof.
Dr. Ricardo Belchior Torres.

São Bernardo do Campo

2020

Fernandes, Robert Lunkez.

Propriedades volumétricas, viscosimétricas, acústicas e espectroscópicas de soluções líquidas binárias contendo gama-valerolactona (GVL) e álcoois. / Robert Lunkez Fernandes. São Bernardo do Campo, 2020.

258 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres.

1. Propriedades termodinâmicas excesso. 2. Gama-valerolactona (GVL). 3. Álcoois. 4. Espectroscopia. I. Torres, Ricardo Belchior, orient.
II. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Norivaldo Fernandes e Maria Patrícia
Lunkez Pires Fernandes, pois sem eles
nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Norivaldo e Maria Patrícia, pelo carinho, amor e apoio, priorizando sempre a educação de qualidade de seus filhos. Toda a base de conhecimento que obtive até então foi graças a eles e serei eternamente grato. Ao meu irmão, Richard, pelo companheirismo, o que me fortalece ainda mais. À minha avó, Norma, por todo seu amor como segunda mãe.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo, pela oportunidade de realizar mais um projeto e acreditar em mim. Pela compreensão e aprendizagem. Pela amizade e experiência inesquecível no maior congresso de engenharia química dos EUA (AIChE) em 2017, o que me estimulou a aprender mais ainda, seguir com novas pesquisas e publicá-las em jornais bem conceituados mundialmente.

À minha ex-orientadora e amiga, Heloísa, por toda sua ajuda e dedicação tanto nas iniciações científicas quanto neste projeto. Pela paciência e disposição em compartilhar seu conhecimento. Pela parceria ao longo desses anos.

À Prof.^a Dra. Andreia, pela ajuda em esclarecer dúvidas que surgiam ao decorrer do trabalho e pela colaboração em levar as amostras de RMN para o Instituto de Química da UNESP em Araraquara.

Ao Dr. Nivaldo, pela análise das amostras de RMN no Instituto de Química da UNESP em Araraquara.

“The most beautiful thing we can experience is the mysterious. It is the source of all true art and science”

Albert Einstein (1879-1955)

RESUMO

Substâncias derivadas da biomassa têm chamado a atenção, uma vez que esses compostos pertencem ao grupo de solventes renováveis, cujas propriedades físico-químicas apresentam grande potencial para aplicações em diversas áreas da ciência e indústria, especialmente em biorrefinarias. Portanto, conhecer as propriedades termodinâmicas de sistemas contendo tais líquidos é de interesse prático, pois dados experimentais podem ser usados em modelagem a fim de aperfeiçoar processos ou ainda desenvolver e verificar novos modelos e teorias de soluções, as quais têm se mostrado bastante complexas. O presente projeto objetiva estudar propriedades termodinâmicas excesso, que quantificam o desvio da solução real em relação à ideal, e espectroscópicas de sistemas líquidos binários compostos por gama-valerolactona (GVL) + álcoois (etanol, 1-propanol, 1-butanol ou 1-pentanol). Para tanto, determinaram-se dados originais de densidade, velocidade do som e viscosidade dinâmica dessas soluções em toda faixa de composição e nas temperaturas $T = (293,15 - 313,15)$ K, sob pressão atmosférica (92,3 kPa). Com estes dados experimentais, calcularam-se propriedades volumétricas como volume molar excesso (V_m^E), acústica tal como desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$), viscosimétrica como desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) e a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}). Estas propriedades resultaram em valores negativos para todas as condições, exceto o V_m^E , que foi totalmente negativo apenas para o sistema etanol-GVL. Para complementar a discussão termodinâmica, realizaram-se análises espectroscópicas por ressonância magnética nuclear (RMN- H^1 e RMN- C^{13}) e no infravermelho (ATR-FTIR), cujos espectros comprovaram a existência de ligação de hidrogênio fraca entre o GVL-álcool.

Palavras-chave: Propriedades termodinâmicas excesso. Gama-valerolactona (GVL). Álcoois. Espectroscopia.

ABSTRACT

Substances derived from biomass have called attention, once these compounds belong to the group of renewable solvents, whose physicochemical properties present great potential for applications in several areas of science and industry, namely in biorefineries. Therefore, thermodynamic properties of systems containing such liquids is of practical interest, because experimental data can be used in modeling in order to improve processes or yet to develop and verify new models and solution theories, which have shown their complexity. The present project aims at studying excess thermodynamic properties, that quantify the real solution deviation in comparison to the ideal one, and spectroscopic analyses of binary liquid systems constituted of gamma-valerolactone (GVL) + alcohols (ethanol, 1-propanol, 1-butanol or 1-pentanol). For this purpose, original values of density, speed of sound and dynamic viscosity were determined for these solutions in the whole composition range and in temperatures $T = (293.15 - 313.15)$ K under ambient pressure (92.3 kPa). From these experimental results, it was possible to calculate volumetric properties such as excess molar volume (V_m^E), acoustic property as deviation in isentropic compressibility ($\Delta\kappa_S$), viscometric as deviation in viscosity ($\Delta\eta$) and excess Gibbs energy of activation of viscous flow (ΔG^{*E}). These properties resulted in negative values at all conditions, except for V_m^E , which was totally negative only in ethanol-GVL system. To complete the thermodynamic discussion, both nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$) and infrared (ATR-FTIR) spectroscopies have been performed, whose spectra proved the existence of weak hydrogen bondings between GVL-alcohol.

Keywords: Excess thermodynamic properties. Gamma-valerolactone (GVL). Alcohols. Spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicação de solventes verdes industriais.....	27
Figura 2 - Cadeia produtiva de substâncias químicas partindo do ácido levulínico.....	35
Figura 3 - Os álcoois utilizados neste projeto na ordem de cima para baixo: etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol.....	36
Figura 4 – Reação de síntese de GVL partindo do ácido levulínico.....	42
Figura 5 – Reação de síntese de GVL partindo do levulinato de etila.....	42
Figura 6 – Equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema binário água-GVL a 350,2 K.....	44
Figura 7 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso dos sistemas binários [bmim][NTf ₂] e lactonas a 298,15 K. BBL (■), GVL (□), DVL (○), ECL (▲).....	45
Figura 8 - Analisador de densidade e velocidade do som (DSA 5000M).....	56
Figura 9 - Esquema do sistema de medição da densidade e velocidade do som.....	57
Figura 10 - Viscosímetro rotativo (SVM 3000).....	58
Figura 11 - Sistema de leitura de viscosidade dinâmica.....	59
Figura 12 – Espectrômetro com refletância total atenuada na região do infravermelho.....	60
Figura 13 - Esquema do sistema de refletância total atenuada.....	60
Figura 14 - Espectrômetro de ressonância magnética nuclear.....	61
Figura 15 - Esquema da estrutura de funcionamento do espectrômetro de RMN.....	62
Figura 16 - Espectro de infravermelho do gama-valerolactona (GVL).....	63
Figura 17 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o GVL.....	64
Figura 18 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o GVL.....	65
Figura 19 - Espectro de infravermelho do etanol.....	66
Figura 20 - Espectro de infravermelho do 1-propanol.....	66
Figura 21 - Espectro de infravermelho do 1-butanol.....	67
Figura 22 - Espectro de infravermelho do 1-pentanol.....	67
Figura 23 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o etanol.....	68
Figura 24 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o etanol.....	69
Figura 25 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o 1-propanol.....	70
Figura 26 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o 1-propanol.....	71
Figura 27 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o 1-butanol.....	72
Figura 28 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o 1-butanol.....	73
Figura 29 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o 1-pentanol.....	74
Figura 30 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o 1-pentanol.....	75

Figura 31 – Desvios relativos da densidade das substâncias químicas para diferentes temperaturas. GVL (\square), Etanol (\circ), 1-propanol (\triangle), 1-butanol (\diamond), 1-pentanol (\times).....	77
Figura 32 – Desvios relativos da velocidade do som das substâncias químicas para diferentes temperaturas. GVL (\square), Etanol (\circ), 1-propanol (\triangle), 1-butanol (\diamond), 1-pentanol (\times).....	78
Figura 33 – Desvios relativos da viscosidade das substâncias químicas para diferentes temperaturas. GVL (\square), Etanol (\circ), 1-propanol (\triangle), 1-butanol (\diamond), 1-pentanol (\times).....	79
Figura 34 – Densidade (ρ) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).....	80
Figura 35 – Velocidade do som (u) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	81
Figura 36 – Viscosidade dinâmica (η) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	82
Figura 37 – Interações intermoleculares entre o etanol e o GVL, o qual se acomoda entre as cadeias poliméricas do álcool.	83
Figura 38 – Dados de viscosidade experimentais (\circ) e calculados pelos modelos de Jouyban-Acree (\square) e Hind et al. (--) para o sistema GVL + etanol a 298,15 K.....	84
Figura 39 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (\square) são os polinômios de Redlich-Kister.	85
Figura 40 – Densidades real (\circ) e ideal (\times) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.	86
Figura 41 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	87

Figura 42 – Volume parcial molar excesso do etanol (\bar{V}_2^E) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de etanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).	88
Figura 43 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.....	89
Figura 44 – Velocidades do som real (○) e ideal (✕) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.	90
Figura 45 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.	91
Figura 46 – Viscosidades real (○) e ideal (✕) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.	92
Figura 47 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.....	93
Figura 48 – Espectros da solução composta por GVL e etanol na região do infravermelho para diferentes frações molares de GVL (x_1). Etanol (vermelho), $x_1 = 30\%$ (azul), GVL (preto).	94
Figura 49 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) da solução composta por GVL e etanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). $x_1 = 10\%$ (primeiro de baixo – RE10) até $x_1 = 90\%$ (primeiro de cima – RE90).	95
Figura 50 – Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) da solução composta por GVL e etanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Etanol (primeiro de baixo – RE1) até GVL (primeiro de cima – RE100).	96
Figura 51 – Ligação de hidrogênio entre uma molécula de etanol e uma molécula de gama-valerolactona (GVL).	96
Figura 52 – Densidade (ρ) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).	97

Figura 53 – Velocidade do som (u) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	98
Figura 54 – Viscosidade dinâmica (η) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	99
Figura 55 - Dados de viscosidade experimentais (\circ) e calculados pelos modelos de Jouyban-Acree (\square) e Heric-Brewer (--) para o sistema GVL + 1-propanol a 298,15 K. ..	100
Figura 56 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (\square) são os polinômios de Redlich-Kister.	101
Figura 57 – Densidades real (\circ) e ideal (\times) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.	102
Figura 58 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	103
Figura 59 – Volume parcial molar excesso do 1-propanol (\bar{V}_2^E) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de 1-propanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	104
Figura 60 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (\square) são os polinômios de Redlich-Kister.....	105
Figura 61 - Velocidades do som real (\circ) e ideal (\times) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.	106
Figura 62 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (\square) são os polinômios de Redlich-Kister.	107
Figura 63 - Viscosidades real (\circ) e ideal (\times) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.	108

- Figura 64 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas ($_$) são os polinômios de Redlich-Kister..... 109
- Figura 65 – Espectros da solução composta por GVL e 1-propanol na região do infravermelho para diferentes frações molares de GVL (x_1). 1-propanol (vermelho), $x_1 = 30\%$ (azul), $x_1 = 90\%$ (preto). 110
- Figura 66 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) da solução composta por GVL e 1-propanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-propanol (primeiro de baixo) até GVL (primeiro de cima). 111
- Figura 67 – Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) da solução composta por GVL e 1-propanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-propanol (primeiro de baixo) até GVL (primeiro de cima). 112
- Figura 68 – Densidade (ρ) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). 113
- Figura 69 – Velocidade do som (u) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)..... 114
- Figura 70 – Viscosidade dinâmica (η) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)..... 115
- Figura 71 - Dados de viscosidade experimentais (\circ) e calculados pelos modelos de Jouyban-Acree ($_$) e Grünberg-Nissan ($--$) para o sistema GVL + 1-butanol a 298,15 K. 116
- Figura 72 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas ($_$) são os polinômios de Redlich-Kister..... 117
- Figura 73 - Densidades real (\circ) e ideal (\times) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K..... 118
- Figura 74 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)..... 119

Figura 75 – Volume parcial molar excesso do 1-butanol (\bar{V}_2^E) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de 1-butanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).	120
Figura 76 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.	121
Figura 77 - Velocidades do som real (○) e ideal (✕) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.	122
Figura 78 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.	123
Figura 79 - Viscosidades real (○) e ideal (✕) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.	124
Figura 80 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.	125
Figura 81 – Espectros da solução composta por GVL e 1-butanol na região do infravermelho para diferentes frações molares de GVL (x_1). 1-butanol (vermelho), $x_1 = 30\%$ (azul), $x_1 = 90\%$ (preto).	126
Figura 82 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) da solução composta por GVL e 1-butanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-butanol (primeiro debaixo) até GVL (primeiro de cima).	127
Figura 83 – Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) da solução composta por GVL e 1-butanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). De $x_1 = 10\%$ (primeiro debaixo – G1) até GVL (primeiro de cima – RE100).	128
Figura 84 – Densidade (ρ) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).	129

Figura 85 – Velocidade do som (u) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).....	130
Figura 86 – Viscosidade dinâmica (η) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).....	131
Figura 87 - Dados de viscosidade experimentais (\circ) e calculados pelos modelos de Jouyban-Acree (\square) e van der Wyk ($--$) para o sistema GVL + 1-pentanol a 298,15 K.....	132
Figura 88 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (\square) são os polinômios de Redlich-Kister.....	133
Figura 89 - Densidades real (\circ) e ideal (\times) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.....	134
Figura 90 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).....	135
Figura 91 – Volume parcial molar excesso do 1-pentanol (\bar{V}_2^E) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de 1-pentanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	136
Figura 92 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (\square) são os polinômios de Redlich-Kister.....	137
Figura 93 - Velocidades do som real (\circ) e ideal (\times) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.....	138
Figura 94 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (\square) são os polinômios de Redlich-Kister.....	139
Figura 95 - Viscosidades real (\circ) e ideal (\times) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K.....	140

Figura 96 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas ($_$) são os polinômios de Redlich-Kister.	141
Figura 97 – Espectros da solução composta por GVL e 1-pentanol na região do infravermelho para diferentes frações molares de GVL (x_1). $x_1 = 10\%$ (vermelho), $x_1 = 30\%$ (azul), $x_1 = 90\%$ (preto).....	142
Figura 98 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) da solução composta por GVL e 1-pentanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-pentanol (primeiro debaixo) até GVL (primeiro de cima).	143
Figura 99 – Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) da solução composta por GVL e 1-pentanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-pentanol (primeiro debaixo) até GVL (primeiro de cima).	144
Figura 100 – Densidade (ρ) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond).	145
Figura 101 – Volume molar excesso (V_m^E) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond). Linhas sólidas ($_$) são os polinômios de Redlich-Kister.	146
Figura 102 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond).	147
Figura 103 – Volume parcial molar excesso do álcool (\bar{V}_2^E) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de álcool (x_2) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond).	148
Figura 104 – Velocidade do som (u) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond).	149
Figura 105 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond). Linhas sólidas ($_$) são os polinômios de Redlich-Kister.	150

Figura 106 – Viscosidade dinâmica (η) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇).....	151
Figura 107 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.	152
Figura 108 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.	154
Figura 109 – Variação da energia de Gibbs (ΔG) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇).....	155
Figura 110 – Número de onda das soluções compostas por GVL e álcool na região do infravermelho em função das frações molares de GVL (x_1). Etanol (□), 1-propanol (○), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇).	156
Figura 111 – Deslocamento químico de hidrogênio da hidroxila (δ) das soluções compostas por GVL e álcool em função das frações molares de GVL (x_1). Etanol (□), 1-propanol (○), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇).	157
Figura 112 – Desvio do deslocamento químico de hidrogênio da hidroxila ($\Delta\delta$) das soluções compostas por GVL e álcool em função das frações molares de GVL (x_1). Etanol (□), 1-propanol (○), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇).	159
Figura A1 – Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	180
Figura A2 – Volume parcial molar do etanol (\bar{V}_2) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de etanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	181
Figura A3 – Volume molar aparente do GVL ($V_{\phi 1}$) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	182

Figura A4 – Volume molar aparente do etanol (V_{ϕ_2}) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de etanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	183
Figura A5 - Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	184
Figura A6 - Volume parcial molar do 1-propanol (\bar{V}_2) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de 1-propanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).	185
Figura A7 - Volume molar aparente do GVL (V_{ϕ_1}) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).	186
Figura A8 - Volume molar aparente do 1-propanol (V_{ϕ_2}) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de 1-propanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).	187
Figura A9 - Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	188
Figura A10 - Volume parcial molar do 1-butanol (\bar{V}_2) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de 1-butanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	189
Figura A11 - Volume molar aparente do GVL (V_{ϕ_1}) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).	190
Figura A12 - Volume molar aparente do 1-butanol (V_{ϕ_2}) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de 1-butanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	191
Figura A13 - Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	192
Figura A14 - Volume parcial molar do 1-pentanol (\bar{V}_2) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de 1-pentanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (✕).....	193

Figura A15 - Volume molar aparente do GVL ($V_{\phi 1}$) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).	194
Figura A16 - Volume molar aparente do 1-pentanol ($V_{\phi 2}$) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de 1-pentanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).....	195
Figura A17 - Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond).	196
Figura A18 - Volume parcial molar do álcool (\bar{V}_2) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de álcool (x_2) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond).	197
Figura A19 - Volume molar aparente do GVL ($V_{\phi 1}$) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond).	198
Figura A20 - Volume molar aparente do álcool ($V_{\phi 2}$) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de álcool (x_2) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond).	199
Figura A21 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Os símbolos representam um ensaio com mais pontos e as linhas sólidas, outro ensaio com uma menor quantidade de pontos experimentais.	200

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação das substâncias químicas usadas neste trabalho.....	55
Tabela 2 - Comparação entre os dados da literatura (lit) e experimentais (exp) de densidade (ρ , g.cm ⁻³), velocidade do som (u , m.s ⁻¹) e viscosidade dinâmica (η , mPa.s) dos reagentes puros a diferentes temperaturas.....	76
Tabela B1 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm ⁻³), velocidade do som (u , m.s ⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm ³ .mol ⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa ⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol ⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + etanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T, K).....	202
Tabela B2 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm ⁻³), velocidade do som (u , m.s ⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm ³ .mol ⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa ⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol ⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-propanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T, K).....	207
Tabela B3 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm ⁻³), velocidade do som (u , m.s ⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm ³ .mol ⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa ⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol ⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-butanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T, K).....	212
Tabela B4 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm ⁻³), velocidade do som (u , m.s ⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm ³ .mol ⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa ⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol ⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-pentanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T, K).....	217

Tabela B5 - Parâmetros A_j da equação de Redlich-Kister (17), coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrão (σ) para o volume molar excesso (V_m^E) em função da temperatura.	222
Tabela B6 - Parâmetros A_j da equação de Redlich-Kister (17), coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrão (σ) para o desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$) em função da temperatura.	223
Tabela B7 - Parâmetros A_j da equação de Redlich-Kister (17), coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrão (σ) para o desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) em função da temperatura.	224
Tabela B8 - Parâmetros A_j da equação de Redlich-Kister (17), coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrão (σ) para a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) em função da temperatura.	225
Tabela B9 - Fração molar de GVL (x_1), densidade (ρ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volume molar excesso (V_m^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + etanol (2)} em função da temperatura.	226
Tabela B10 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-propanol (2)} em função da temperatura.	231
Tabela B11 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-butanol (2)} em função da temperatura.	236
Tabela B12 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-pentanol (2)} em função da temperatura.	241
Tabela B13 - Volumes molares (V_1, V_2 , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares à diluição infinita ($\bar{V}_1^\infty, \bar{V}_2^\infty$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso à diluição infinita ($\bar{V}_1^{E,\infty}, \bar{V}_2^{E,\infty}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para os quatro sistemas líquidos binários {GVL (1) + álcool (2)} em função da temperatura.	245

Tabela B14 - Parâmetros de correlação dos modelos de viscosidade (G_{12} , A_{12} , η_{12} , W_{12} , H_{12}) e seus respectivos desvios médios relativos (σ_m) para as soluções líquidas binárias compostas por {GVL (1) + álcool (2)} em diferentes temperaturas. .	246
Tabela B15 - Deslocamentos químicos de hidrogênio pertencente à hidroxila do álcool (δ) e seus desvios da idealidade ($\Delta\delta$) em função da composição das soluções líquidas binárias {gama-valerolactona (1) + álcool (2)}.	247
Tabela B16 - Números de onda referentes à banda da hidroxila do álcool em função da fração molar de GVL para as soluções líquidas binárias {gama-valerolactona (1) + álcool (2)}.	248
Tabela B17 - Parâmetros A_j do modelo Jouyban-Acree (J&A) e seus desvios médios relativos (σ_m) para o ajuste da densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) das misturas líquidas binárias {gama-valerolactona (1) + álcool (2)} em função da temperatura.	249

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

<i>A</i>	Parâmetro ajustável da expansão de Redlich-Kister e do modelo de Jouyban-Acree.
<i>G</i>	Energia de Gibbs (kJ/mol), parâmetro do modelo de viscosidade de Grünberg-Nissan
<i>g</i>	Grama (unidade de massa)
<i>H</i>	Parâmetro do modelo de viscosidade de Hind et al.
<i>J</i>	Joule (unidade de energia)
<i>k</i>	Kilo (10^3)
<i>M</i>	Massa molar (g/mol)
<i>m</i>	Metro (unidade de espaço), mili (10^{-3})
<i>N</i>	Número de dados experimentais
<i>n</i>	Número de mols, ordem do polinômio de Redlich-Kister, quantidade de amostras
<i>P</i>	Pressão
<i>q</i>	Valor numérico da propriedade
<i>R</i>	Constante dos gases (8,314 J/mol.K), coeficiente de determinação
<i>S</i>	Entropia
<i>s</i>	Segundo (unidade de tempo)
<i>s</i> ²	Variância
<i>T</i>	Temperatura (K), tera (10^{12})
<i>U</i>	Incerteza expandida
<i>u</i>	Velocidade do som (m/s), incerteza
<i>V</i>	Volume molar (cm ³ /mol)
<i>x</i>	Fração molar
<i>W</i>	Parâmetro do modelo de viscosidade de Katti-Chaudhri
<i>Y</i>	Qualquer propriedade termodinâmica

Letras gregas

α	Alfa
γ	Gama
Δ	Desvio, parâmetro do modelo de viscosidade de Heric-Brewer

δ	Deslocamento químico (ppm)
η	Viscosidade dinâmica (mPa.s), parâmetro do modelo de viscosidade de Van der Wyk
κ	Compressibilidade (TPa ⁻¹)
ρ	Densidade (g/cm ³)
σ	Desvio (padrão)
ϕ	Propriedade aparente

Subscritos

0	Índice do parâmetro de Redlich-Kister e de Jouyban-Acree
1	Componente/espécie 1, índice do parâmetro de Redlich-Kister e de Jouyban-Acree
2	Componente/espécie 2, índice do parâmetro de Redlich-Kister e de Jouyban-Acree
3	Índice do parâmetro de Redlich-Kister
4	Índice do parâmetro de Redlich-Kister
12	Componentes 1 e 2
A	Tipo A
B	Tipo B
c	Combinada
cal	Valor calculado
e	Equipamento
exp	Valor experimental
i	Espécie química i
j	Todas as espécies químicas, exceto i
k	Número da amostra
m	Propriedade molar, médio relativo
r	Resolução do instrumento/equipamento
S	Propriedade isentrópica
T	Temperatura
v	Distribuição retangular

Sobrescritos

E	Propriedade excesso
---	---------------------

- id Comportamento ideal
- ∞ Propriedade à diluição infinita
- Propriedade parcial, valor médio
- * Referente à energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso

SUMÁRIO

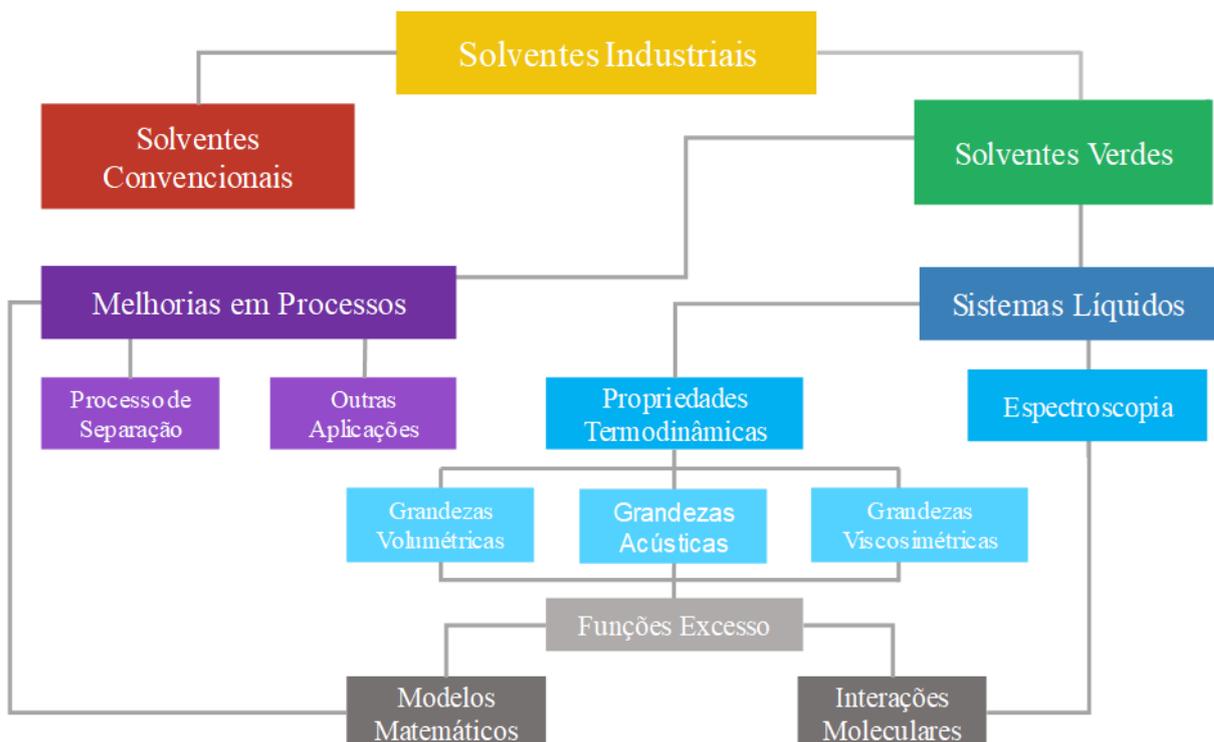
1	INTRODUÇÃO	27
1.1	IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS, ACÚSTICAS E VISCOSIMÉTRICAS	28
2	OBJETIVOS	31
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1	BIORREFINARIAS.....	33
3.2	GAMA-VALEROLACTONA (GVL)	34
3.3	ÁLCOOIS	35
3.3.1	Etanol	36
3.3.2	1-Propanol	37
3.3.3	1-Butanol	37
3.3.4	1-Pentanol	38
3.4	TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES	38
3.4.1	Propriedades físico-químicas	38
3.4.2	Propriedades excesso	39
3.5	ESPECTROSCOPIA.....	41
3.6	TRABALHOS ENVOLVENDO GVL E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS ...	41
4	FORMALISMO TERMODINÂMICO	47
4.1	PROPRIEDADES PARCIAIS E DE MISTURA.....	47
4.2	PROPRIEDADES EXCESSO	49
4.3	MODELOS DE DENSIDADE, VELOCIDADE DO SOM E VISCOSIDADE.....	52
5	METODOLOGIA	55
5.1	REAGENTES	55
5.2	ANALISADOR DE DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM.....	55
5.3	VISCOSÍMETRO ROTATIVO.....	57
5.4	ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO (IV)	59
5.5	ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	61
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1	ESPECTROS DOS REAGENTES	63
6.1.1	Caracterização do GVL	63

6.1.2	Caracterização dos álcoois	65
6.1.2.1	<i>Etanol</i>	67
6.1.2.2	<i>1-Propanol</i>	69
6.1.2.3	<i>1-Butanol</i>	71
6.1.2.4	<i>1-Pentanol</i>	73
6.2	COMPARAÇÃO DOS DADOS COM A LITERATURA	75
6.3	GVL COM ETANOL	79
6.4	GVL COM 1-PROPANOL	97
6.5	GVL COM 1-BUTANOL	113
6.6	GVL COM 1-PENTANOL	129
6.7	COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS	145
7	CONCLUSÕES	161
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	163
	REFERÊNCIAS	165
	APÊNDICE A - FIGURAS	179
	APÊNDICE B - TABELAS	201
	APÊNDICE C - INCERTEZAS	251

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento acerca do comportamento de grandezas termodinâmicas de soluções líquidas contém uma aplicação importante nas indústrias, principalmente química e petroquímica, uma vez que inúmeros processos químicos são constituídos por solventes e/ou soluções líquidas, tais como extração supercrítica, surfactantes, desenvolvimento de processos de separação, etc. (MCGLASHAN, 1985). Além da importância industrial, tem-se também a relevância e contribuição na área da ciência, especificamente na físico-química e na termodinâmica das soluções líquidas binárias e multicomponentes (ALAVIANMEHR; HEMMATI; GHODRATI, 2016; BAHADUR, 2008). A Figura 1 retrata uma divisão dos solventes industriais e os estudos dos seus sistemas líquidos. Além disso, nota-se que há uma preferência pelos solventes verdes, pois são menos agressivos ao meio ambiente:

Figura 1 - Aplicação de solventes verdes industriais



Fonte: Autor

Ao estudar uma solução real, sempre haverá um desvio, mesmo pequeno, do comportamento de uma grandeza termodinâmica em comparação com o seu valor para a solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição, pois há interações entre as diferentes espécies químicas do sistema (ROWLINSON; SWINTON, 1982). Esse

desvio é calculado através das funções termodinâmicas excesso, as quais são vastamente utilizadas nos campos da ciência, incluindo química e engenharia química.

1.1 IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS, ACÚSTICAS E VISCOSIMÉTRICAS

O volume molar excesso (V_m^E) é uma das propriedades termodinâmicas mais investigadas devido a: (1) o avanço da tecnologia eletrônica, aumentando a precisão dos equipamentos, além da necessidade de uma menor quantidade de amostra para determinar a densidade; (2) a interpretação do seu comportamento não é simplória, uma vez que é dependente de efeitos físicos, estruturais e químicos; (3) a baixa magnitude da propriedade bem como a sua complexidade a tornam útil no desenvolvimento e teste de modelos e teorias de solução (BAHADUR, 2008).

Outra propriedade estudada é a compressibilidade isentrópica (κ_S) em função da composição e temperatura, conferindo assim sua importância, pois várias propriedades termofísicas podem ser obtidas através da velocidade do som, principalmente em solução, assim como variados fenômenos podem ser descritos pela mesma (TRUSLER; ZARARI, 1992). Neste sentido, propriedades acústicas, por exemplo a velocidade do som, podem ser medidas com grande precisão por meio da instrumentação atual em uma ampla faixa de temperatura e pressão, sendo aplicável em equações de estado, e conseqüentemente, gerando outras grandezas, tais como calor específico e a própria compressibilidade isentrópica (ESTRADA-ALEXANDERS; TRUSLER; ZARARI, 1995).

A viscosidade e as propriedades oriundas dela, como o desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) e a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}), são extremamente necessárias para projetos de processos industriais e o seu comportamento possibilita elucidar parte dos fenômenos existentes em sistemas líquidos (AL-JIMAZ; AL-KANDARY; ABDUL-LATIF, 2004).

As propriedades físico-químicas e as grandezas termodinâmicas excesso têm um papel essencial em problemas práticos de transporte de massa, calor e fluxo de fluido, porém os estudos de espectroscopia por ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio, e na região do infravermelho contribuem de tal forma, que é possível compreender as interações intra e intermoleculares entre os componentes químicos. Logo, a combinação de estudos

termodinâmicos e espectroscópicos leva a conclusões dos fenômenos macroscópico e microscópico presentes nas soluções (PAL; KUMAR, 2011).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho consiste em um estudo termodinâmico e espectroscópico de sistemas líquidos binários, ou seja, obter experimentalmente dados inéditos de densidade, velocidade do som e viscosidade de soluções compostas por gama-valerolactona (GVL) + álcoois (etanol, 1-propanol, 1-butanol ou 1-pentanol) em toda faixa de composição nas temperaturas de $T = (293,15, 298,15, 303,15, 308,15, 313,15)$ K e à pressão atmosférica (92,3 kPa). A partir desses valores determinados em laboratório, propriedades termodinâmicas são calculadas tais como volume molar excesso, volumes parcial molar e molar aparente, volumes parciais molar excesso e à diluição infinita; desvios da compressibilidade isentrópica e da viscosidade; e a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso. Estas grandezas excesso e desvios são ajustados em polinômios de Redlich-Kister, os dados de densidade, velocidade do som e viscosidade são correlacionados no modelo de Jouyban-Acree e apenas a viscosidade é ajustada nos modelos de Grünberg-Nissan, Heric-Brewer, van der Wyk, Katti-Chaudhri e Hind et al.. A fim de elucidar os principais fenômenos existentes nos sistemas microscopicamente, análises espectroscópicas na referência do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) e hidrogênio (RMN- H^1) são realizadas.

Ressalta-se que não constam na literatura os sistemas líquidos binários estudados neste projeto e muito menos envolvendo espectroscopia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção constam os seguintes temas pertinentes ao trabalho: biorrefinarias, gama-valerolactona, álcoois, termodinâmica de soluções e espectroscopia.

3.1 BIORREFINARIAS

As biorrefinarias têm sido consideradas um meio promissor (1) para a geração de produtos químicos de alto valor agregado a partir da biomassa, fonte renovável de carbono composta basicamente por lignina, celulose e hemicelulose; e (2) para a substituição parcial de produtos que advêm de fontes não renováveis como o petróleo, reduzindo, portanto, os problemas relacionados com o uso deste (STRAPPAVECCIA et al., 2015). As biorrefinarias, análogo ao conceito das tradicionais refinarias de petróleo, são facilidades que integram os processos de conversão de biomassa em vários produtos comerciáveis e energia, ao passo que otimizam o uso de fontes e minimizam perdas (KHATIWADA et al., 2016; IEA, 2014). Há anos atrás, a biomassa era usada essencialmente para comida humana e animal, produção de combustíveis e energia, porém ela pode ser usada em sua plenitude na produção sinérgica e sustentável de alimentos, bioenergia e bioprodutos, os quais variam desde compostos multifuncionais simples até de alto valor agregado (IEA, 2014; STRAPPAVECCIA et al., 2015). O bagaço de cana-de-açúcar, o qual é oriundo de fontes renováveis, é uma matéria prima abundante no Brasil devido ao processamento da cana-de-açúcar para a produção de etanol ou açúcar, gerando milhões de toneladas anuais do bagaço. Tomando-se a biomassa como a única fonte renovável de carbono, estima-se gerar de 25 a 30 % de commodities químicas até 2030 (STRAPPAVECCIA et al., 2015).

Os líquidos combustíveis baseados em biomassa, como biometanol, bioetanol, biobutanol e gama-valerolactona, têm sido pesquisados para substituir alguns combustíveis convencionais tais como gasolina, diesel e querosene, ou ainda misturá-los em proporções diferentes, conhecido como *drop-in* (BOEING; EMBRAER; FAPESP; UNICAMP, 2013). Para tanto, as propriedades físico-químicas dos biocombustíveis *drop-in* devem ser únicas e suficientes para haver uma mudança nos desenhos dos motores, alcançando seu uso em larga escala (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013). Neste sentido, não somente para esta finalidade, mas também para tantas outras é necessário fomentar o banco de dados tanto com as propriedades das substâncias puras bem como das suas misturas e soluções com outros solventes que ocorrem com muita frequência nos processos em geral. Há uma variedade

enorme de espécies químicas e dados experimentais que não estão disponíveis para todas, tampouco para todas as condições de temperatura, pressão e composição. Assim, torna-se muito útil as correlações generalizadas, as quais estimam as propriedades quando há carência de dados experimentais. Além disso, a partir dessas propriedades tanto físicas quanto químicas, propriedades termodinâmicas podem ser obtidas. Como toda solução líquida real apresenta, ao menos, um comportamento levemente diferente do ideal, as funções excesso se mostram importantes para mostrar o comportamento de tal desvio. Uma vez que a termodinâmica está baseada em propriedades macroscópicas, os mecanismos microscópicos ou moleculares não podem ser elucidados por ela, porém a espectroscopia pode ajudar a entender as interações entre as moléculas do sistema (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

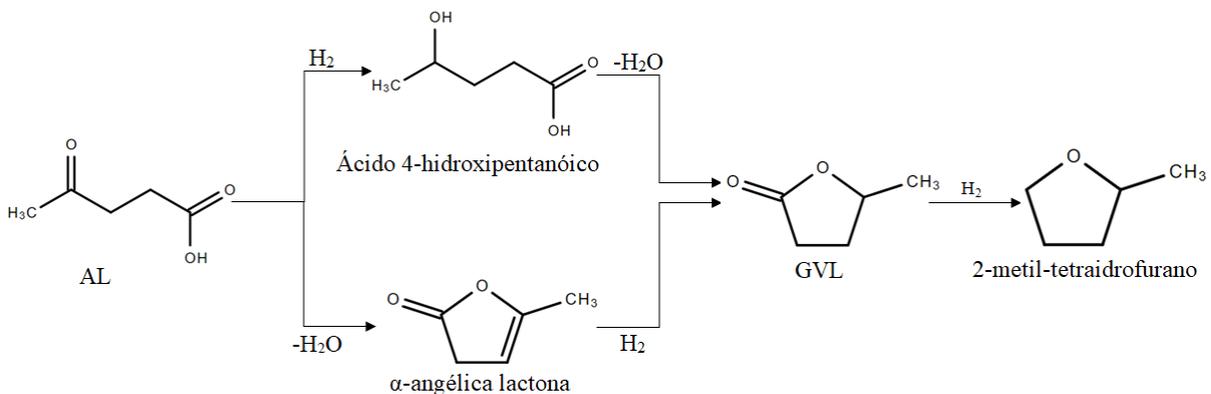
3.2 GAMA-VALEROLACTONA (GVL)

Através da hidrólise ácida da biomassa, a celulose é “desmembrada” gerando um líquido marrom escuro constituído, principalmente, pelo ácido levulínico (AL) e ácido fórmico (AF) em quantidades quase equimolares. O ácido levulínico é um reagente chave para a biorrefinaria, pois ele é a base para a produção de outros compostos químicos como, por exemplo, o gama-valerolactona (GVL), o qual é justamente qualificado pela expressão *building block* (STRAPPAVECCIA et al., 2015; METZKERA; BURTOLOSO, 2015). O GVL é um líquido incolor, altamente polar, reativo e estável o suficiente para ser armazenado em grandes quantidades, a altas temperaturas e não se decompõe com o tempo, mesmo na presença de água ou oxigênio; possui ponto de fusão $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$, ponto de ebulição $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tem odor doce e herbáceo (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013). Ademais, ele se faz um solvente sustentável bem como um precursor ideal para a cadeia produtiva devido aos seguintes fatos: (1) possui baixa pressão de vapor; (2) não forma peróxidos com o ar; (3) não corrói equipamentos e tubulações de aço; (4) apresenta viscosidade baixa semelhante aos álcoois; (5) não produz fuligem quando queimado; e (6) ao ser inflamado sua chama queima de forma constante e controlada (FÁBOS, 2009). O seu uso como aditivo de combustível em uma mistura de 10 % em volume com 90 % gasolina de 95-octano, se mostra semelhante às propriedades com uma mistura de 10 % etanol. Ressalta-se ainda que o GVL não forma azeótropo com água, ao contrário do etanol, demandando menos gasto energético para a destilação (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013). Outra área de aplicação e que tem sido estudada intensamente é a utilização do GVL como um meio para a conversão de pentoses e hexoses poliméricas em oligômeros e monômeros (BOND et al., 2010). Assim,

dentro da cadeia produtiva, pode-se gerar alcanos, buteno, ácido valérico, 5-nonanona, aditivos de combustíveis e alimentícios, perfumes e outros produtos, inclusive de alto valor agregado (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013; STRAPPAVECCIA et al., 2015; METZKERA; BURTOLOSO, 2015).

As lactonas são ésteres cíclicos oriundos da condensação de um composto constituído pelos grupos funcionais hidroxila e carboxila. O gama-valerolactona é uma lactona, portanto um éster cíclico, que totaliza cinco carbonos (valero-), sendo que o grupo metil se encontra no carbono quiral gama em relação à carbonila do anel (gama-lactona) (vide Figura 2). Sua produção é feita por meio da hidrogenação e lactonização do ácido levulínico ou de seus ésteres (ésteres levulínicos), catalisada por metais (Pt, Pd, Au, Ni, Ru, Co, Cu, Rh) (WANG et al., 2018; SHEN et al., 2019). Atualmente, é mais usual recorrer ao ácido fórmico (AF) ou algum álcool como a fonte de hidrogenação, porém há algumas desvantagens quanto ao AF: utilização de metais preciosos, de solventes corrosivos e mais danosos ao meio ambiente bem como o uso de condições menos brandas (ZHANG, 2016; WANG et al., 2018). Além do GVL, outros bioprodutos podem ser obtidos, por exemplo, α -angélica lactona e 2-metiltetraidrofurano como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Cadeia produtiva de substâncias químicas partindo do ácido levulínico



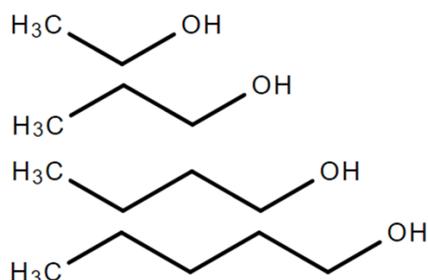
Fonte: Autor

3.3 ÁLCOOIS

Os álcoois são uma das substâncias mais importantes na química orgânica e suas misturas são utilizadas como solventes de reações, além de aplicações em muitos processos químicos e industriais tais como intermediários na produção de ésteres, diluentes de tintas, entre outros (NAIN, 2007; ULLMANN'S, 2011). As moléculas de álcool contêm pelo menos

um grupo funcional hidroxila (-OH) ligado a um átomo de carbono, definindo se o álcool é primário, secundário ou terciário. Os álcoois que possuem até dez carbonos são líquidos incolores a temperatura ambiente, anfílicos, voláteis com odor característico, polares e fortemente autoassociativos por ligações de hidrogênio, que dependem da temperatura, tamanho da cadeia carbônica e a posição da hidroxila. Ao misturar um álcool com alta capacidade de autoassociação com outra espécie química de alta polaridade, ocorre quebra dessas ligações de hidrogênio por causa de interações específicas entre as diferentes moléculas. Estudos envolvendo estes tipos de soluções são mais escassas quando comparadas com outras misturas, por exemplo álcoois com alcanos (ALAVIANMEHR; HEMMATI; GHODRATI, 2016). Nas subseções a seguir e na Figura 3 abaixo, encontram-se alguns dos álcoois mais importantes industrialmente (ULLMANN'S, 2011), desde o álcool de menor cadeia carbônica, etanol, até o de maior, 1-pentanol, neste trabalho.

Figura 3 - Os álcoois utilizados neste projeto na ordem de cima para baixo: etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-pentanol



Fonte: Autor

3.3.1 Etanol

Etanol (C₂H₆O), também conhecido como simplesmente álcool, álcool etílico ou álcool de cereais, é um líquido incolor, inflamável, higroscópico, de sabor ardente, sendo o principal ingrediente em bebidas alcoólicas como cerveja, vinho, destilados, etc. Seus pontos de fusão, ebulição e de fulgor, são, respectivamente, -114,2, 78,4 e 13 °C (ULLMANN'S, 2011). Devido a sua alta solubilidade em água e diversos outros compostos orgânicos, ele é matéria de partida desde cosméticos até combustíveis. Pode ser fabricado via fermentação de açúcares ou hidratação do etileno, neste, por sua vez, restringe suas aplicações, pois não pode ser destinado ao consumo humano. Por questão de segurança, adiciona-se ao etanol um

desnaturante que não o desqualifica, tornando-o apenas inapropriado para o consumo humano, desencorajando seu consumo quando o mesmo não se destina ao mercado de bebidas, mas sim para outros ramos, por exemplo de combustíveis (ZARPELON, 2002; ULLMANN'S, 2011).

3.3.2 1-Propanol

1-Propanol (C_3H_8O), também conhecido como *n*-propanol, álcool 1-propílico ou *n*-propílico, possui aspectos semelhantes ao etanol e é isômero estrutural do 2-propanol ou álcool isopropílico. Ambos os propanóis são encontrados, naturalmente, no petróleo e nos produtos de fermentação e decomposição de vários vegetais. Eles são usados principalmente como solventes para revestimento, em anticongelantes, produtos de higiene, domésticos e ainda como intermediários para produção de ésteres, aminas e outros derivados. O álcool 1-propílico possui pontos de fusão, ebulição e fulgor, respectivamente, $-126,1$, $97,2$ e 15 °C, e é obtido pela hidroformilação ou oxo síntese do etileno, ou seja, reação entre o eteno, monóxido de carbono e hidrogênio catalisada por algum metal (Co, Rh); seguida da hidrogenação do 1-propanal, que é um aldeído. Além deste processo, a isomerização seguida da hidrogenação do óxido de propileno, o gás de síntese e o metanol também podem gerar 1-propanol (ULLMANN'S, 2011).

3.3.3 1-Butanol

1-Butanol ($C_4H_{10}O$), chamado usualmente de álcool butílico, tem três isômeros, sendo um deles o álcool terciário 2-metil-2-propanol ou *terc*-butanol e os outros dois secundários, tais como 2-metil-1-propanol ou isobutanol e 2-butanol ou *sec*-butanol. Este último possui um carbono quiral, portanto dois estereoisômeros. Todos os butanóis são completamente solúveis em solventes orgânicos e apenas o *terc*-butanol é totalmente solúvel em água (ULLMANN'S, 2011). 1-Butanol tem pontos de fusão, ebulição e fulgor de $-89,3$, $117,7$ e 37 °C, respectivamente, e às vezes se acha em altas concentrações em óleos fúseis, os quais consistem em uma mistura de subprodutos alcoólicos da fermentação (AZANIA, 2007; ULLMANN'S, 2011). As rotas com maior importância industrial para gerar 1-butanol são a oxo síntese do propileno, a síntese de Reppe e a hidrogenação do crotonaldeído. Utiliza-se este álcool para revestimento de superfície, solvente para vernizes, dissolvente de tinta, etc. (ULLMANN'S, 2011).

3.3.4 1-Pentanol

1-Pentanol ($C_5H_{12}O$), também conhecido como álcool *n*-amílico, possui sete isômeros, que são: 3-pentanol, 3-metil-1-butanol ou álcool isoamílico, 2-metil-2-butanol ou álcool *terc*-amílico, 2,2-dimetil-1-propanol ou álcool neopentílico, 3-metil-2-butanol ou álcool *sec*-isoamílico, 2-metil-1-butanol ou álcool amílico ativo, 2-pentanol ou álcool *sec*-amílico. Estes três últimos contêm carbono assimétrico, conferindo-lhes atividade ótica. Os pentanóis se encontram, principalmente, em frutas, mel, chás, queijos e bebidas alcoólicas. São produzidos essencialmente pela hidroformilação de butenos, hidrólise de cloropentanos e hidratação de pentenos. 1-Pentanol possui pontos de fusão, ebulição e de fulgor, respectivamente, -78,5, 137,8 e 50 °C, e é usado como solvente, agente de extração, material de partida tanto para aditivos de lubrificantes quanto para auxiliares em flotação e sínteses de fármacos, entre outros. (ULLMANN'S, 2011).

3.4 TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES

Nas subseções abaixo, constam explicações das propriedades da matéria e das funções termodinâmicas excessos.

3.4.1 Propriedades físico-químicas

As propriedades da matéria são objetos de estudo em diversas áreas tanto da ciência quanto da indústria, uma vez que as mesmas precisam ser medidas e conhecidas para processar dados, dar continuidade a etapas de produção, comprovar a pureza da substância e até mesmo a sua própria identificação, entre outras finalidades. Assim, as propriedades físicas e químicas como dados de espectros, pH, densidade, viscosidade, velocidade do som, capacidade calorífica, índice de refração, tensão superficial, pressão de vapor, entalpia, etc., fornecem características particulares de cada produto químico, tornando possível o entendimento de certos comportamentos e transformações.

A densidade se define como a quantidade de massa que ocupa uma unidade de volume, dependendo fortemente das interações presentes entre as moléculas da própria substância química. Por exemplo, a densidade da água a 20°C é 0,9982 g/cm³ (Handbook of Chemistry and Physics, 2016) enquanto que a densidade do etanol a mesma temperatura é 0,7895 g/cm³. Em outras palavras, para a mesma quantidade de volume de ambos, a água

contém maior quantidade de matéria. Inclusive, um método utilizado na destilação para saber quão puro o álcool destilado está, é através da densidade deste (MAPA, 2019).

A vibração de corpos gera o som, o qual oscila na mesma direção da perturbação através de um meio, produzindo zonas de compressão e de rarefação devido ao movimento entre as moléculas. Esta facilidade ou dificuldade de se mover influi na velocidade do som, isto é, sua velocidade é dependente do meio onde se propaga. Nos sólidos, a velocidade alcança os maiores valores, pois as moléculas se arranjam de um modo mais organizado e, portanto, com menor disponibilidade de se movimentar; já nos gases, os menores valores são obtidos devido ao maior grau de liberdade das moléculas (ISEP, 2008).

A viscosidade representa a resistência de um líquido ao escoamento, ou seja, quanto maior sua magnitude, mais viscoso o fluido, pois suas forças intermoleculares se mostram mais fortes. A eletronegatividade dos átomos e, conseqüentemente, a formação de um dipolo em uma molécula polar ou apolar contribui na interação com as moléculas vizinhas assim como ramificações e tamanho da cadeia carbônica ou massa molecular. As interações podem ser dos seguintes tipos, em ordem decrescente de força: ligação de hidrogênio, forças eletrostáticas atrativas (dipolo-dipolo) e forças de van der Waals (dipolo-dipolo induzido) (BRUICE, 2006).

A energia de Gibbs é uma função de geração que depende da temperatura, pressão e composição, as quais são variáveis mais acessíveis de se medir e de serem controladas, comprovando a sua grande utilidade para gerar outras propriedades termodinâmicas. Além disso, a energia de Gibbs dispõe de informações completas sobre as propriedades do sistema (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

3.4.2 Propriedades excesso

A lei de Raoult gera resultados razoáveis para sistemas em equilíbrio líquido-vapor (ELV) assim como a equação do gás ideal de Clapeyron para soluções gasosas, ambos sob pressões baixas e moderadas, e para espécies químicas basicamente com similaridades química e estrutural. À medida que a pressão aumenta e/ou as moléculas dos diferentes reagentes se diferem mais em função da forma, natureza química, estrutura, etc., maior será o desvio desse sistema em relação à lei de Raoult e à equação de Clapeyron devido às interações moleculares que acontecem entre as espécies. Mesmo assim, esse desvio será muito maior para a solução líquida, pois as moléculas já se encontram mais próximas para as mesmas condições de pressão, temperatura e composição, ressaltando a complexidade que

estes sistemas podem atingir. Logo, percebe-se que se torna necessário uma modificação nas equações, e assim, inserem-se termos que representam, em forma de número, o desvio como o coeficiente de atividade (γ) para a fase líquida e o coeficiente de fugacidade (Φ) para a fase gasosa na lei de Raoult - expressão (1), e parâmetros dependentes da temperatura, das interações, das moléculas e/ou da composição na equação do gás, sejam modelos termodinâmicos de base molecular (NRTL), cúbico (Van der Waals) ou virial (Lee-Kesler).

$$\Phi_i y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \gamma \quad (1)$$

onde x_i e y_i são frações molares da espécie química i na fase líquida e gasosa, respectivamente; P é a pressão total do sistema e P_i^{sat} , pressão de saturação de i .

De modo análogo, o desvio das soluções líquidas reais é calculado através das propriedades excesso, cuja referência é a solução ideal, a qual não leva em conta tais interações. Em outras palavras, as peculiaridades das misturas líquidas são reveladas de modo mais nítido através das propriedades excesso, as quais são normalmente representadas pela expansão de Redlich-Kister, sendo também um modelo. As moléculas não possuem apenas energia individual, mas também energia compartilhada entre elas por meio das forças intermoleculares, e estas podem ser fortes ou fracas, refletindo na intensidade do desvio da idealidade (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

O volume molar excesso apresenta valores negativos quando, após a mistura, a solução final tem seu volume reduzido devido às diferenças de tamanho e volume dos reagentes, interações intermoleculares mais fortes entre as diferentes espécies químicas e/ou acomodação intersticial entre as moléculas. Por outro lado, quebra de ligações de hidrogênio de álcoois agregados, decréscimo de associação dipolo entre compostos polares, impedimento estérico e/ou interações mais fracas resultam em valores positivos (BAHADUR, 2008; VRANEŠ et al., 2015). Outros efeitos estruturais, químicos e físicos podem contribuir positiva ou negativamente para o volume molar excesso.

O desvio da compressibilidade isentrópica depende de influências estruturais similares ao volume molar excesso, isto é, a mudança no volume livre da mistura real, empacotamento das moléculas dentro da estrutura de cada componente, entre outros (BOODIDA et al., 2008).

O desvio da viscosidade depende fortemente de interações de hidrogênio, que contribuem para um comportamento menos negativo ou positivo, e interações de dipolo e dispersão, influenciando em um comportamento mais negativo (PROLONGO et al., 1984).

A energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso fornece um valor, o que a torna de maior utilidade prática frente à energia de Gibbs, pois, para esta, não há um método experimental estabelecido para se obter algum resultado numérico que a quantifique. Ademais, a propriedade excesso possibilita a obtenção do coeficiente de atividade (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). A energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso envolve todas as possíveis interações e fornece qual delas prevalece no sistema, como uma forma de balanço de forças moleculares.

3.5 ESPECTROSCOPIA

A função da espectroscopia é basicamente identificar substâncias químicas, o que é de extrema importância para o desenvolvimento de estudos e pesquisas. Ademais, esta técnica pode ser feita de modo rápido e necessitando de pouca quantidade de amostra, de microgramas a miligramas, colaborando para tais situações, quando a obtenção de um composto orgânico não é fácil. Dentre as técnicas instrumentais, encontram-se as espectroscopias na região do infravermelho (IR) e ultravioleta (UV), e ressonância magnética nuclear (RMN) (BRUICE, 2006; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

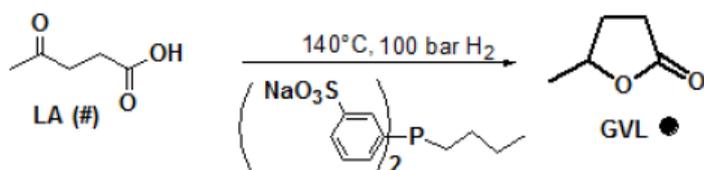
A espectroscopia no infravermelho possibilita determinar as funções dos grupos químicos que constituem a molécula de análise. Por outro lado, a ressonância magnética nuclear disponibiliza o esqueleto da substância, por exemplo, de hidrogênio, oxigênio e carbono. A espectroscopia recorre à radiação eletromagnética para perturbar as moléculas, resultando nos espectros (BRUICE, 2006; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

3.6 TRABALHOS ENVOLVENDO GVL E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Metzker e Burtoloso (2015) sintetizaram gama-valerolactona com 92% de rendimento por meio da reação entre o ácido levulínico, ácido fórmico, com o complexo de ferro $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ como precursor catalítico e o imidazol como base. Porém, ao usarem o caldo do bagaço de cana-de-açúcar hidrolisado via ácida, contendo 20% de ácido levulínico, representando como seria a produção em uma biorrefinaria, em larga escala, obteve-se um rendimento de 50% de GVL. Tukacs et al. (2013) alcançaram um rendimento máximo de 98,6% por meio da reação de hidrogenação do ácido levulínico catalisada por rutênio

suportado em carbono (Ru/C) e butil-bis(m-sulfonatofenil)fosfina (Bu-DPPDS), como esquematiza a Figura 4:

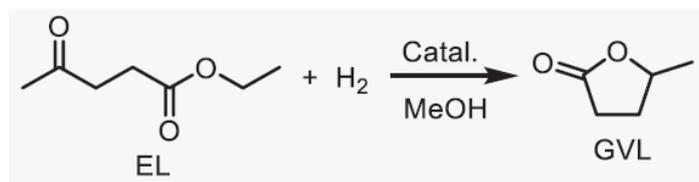
Figura 4 – Reação de síntese de GVL partindo do ácido levulínico



Fonte: TUKACS et al., 2013

Wang et al. (2018), por sua vez, já conseguiram um rendimento de 96,5% da lactona com 99% de conversão de levulinato de etila por meio do catalisador híbrido de zircônio, Zr-Pg, e o doador de próton, álcool iso-propílico. Shen et al. (2019) recorreram ao Ru enxertado em nanotubos de carbono como catalisador e metanol como solvente para realizar a reação de hidrogenação do levulinato de etila com rendimento superior a 99% de GVL (Figura 5).

Figura 5 – Reação de síntese de GVL partindo do levulinato de etila



Fonte: SHEN et al., 2019

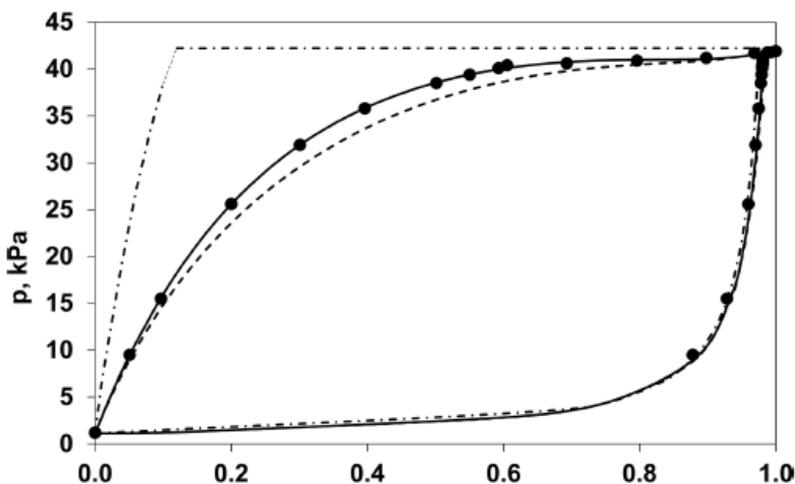
Kim et al. (2018) simularam e compararam os dois processos de obtenção de gama-valerolactona, ou seja, tendo como matéria-prima ácido levulínico (AL) ou levulinato de etila (LE). Os autores concluíram que o preço por kilo do GVL oriundo do último reagente (LE) é mais caro (\$ 1,64), pois os custos da matéria-prima e energia são maiores, embora haja maior produção da lactona no mesmo período de tempo (490 toneladas/dia).

Bond et al. (2010) construíram e analisaram uma estratégia para a produção de combustíveis a partir de gama-valerolactona, o qual é, primeiramente, submetido à descarboxilação catalisada por sílica/alumina a alta pressão (36 bar) gerando buteno e gás carbônico, seguido da oligomerização de buteno a uma temperatura menor com catalisador ácido (HZSM-5) para originar moléculas do tipo alcenos com uma cadeia carbônica maior.

Song, Yu e Wu (2018) estudaram o efeito do GVL na hidrólise de celulose pela mistura quente e comprimida de água com a lactona a 250 °C e 10 MPa. Os resultados experimentais mostraram que para a concentração de 5% de gama-valerolactona houve a maior recuperação de açúcar (93%). Xue et al. (2016) desenvolveram sistemas de solventes binários compostos por GVL e um cossolvente, água, líquido iônico (acetato de 1-butil-3-metil-imidazólio ou cloreto de 1-alil-3-metil-imidazólio), dimetilsulfóxido (DMSO) ou dimetilformamida (DMF), com o objetivo de dissolver os mais variados tipos de lignina existentes. Descobriu-se que o sistema água-GVL apresentou a maior solubilidade de lignina (54 g/g solvente), a qual pode ser facilmente recuperada por meio da adição de etanol.

Pokorný et al. (2017) determinaram propriedades como capacidade calorífica da fase líquida, entalpia de vaporização e pressão de vapor do GVL a várias temperaturas. Zaitseva et al. (2016) estudaram a densidade da lactona em função tanto da pressão quanto da temperatura bem como a pressão de vapor da mesma. Além disso, determinaram-se a entalpia molar excesso a 303,2 e 322,6 K e o equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura de gama-valerolactona com água a 350,2 K, o qual não apresentou nenhum ponto de azeótropo e desviou positivamente em relação à lei de Raoult (Figura 6):

Figura 6 – Equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema binário água-GVL a 350,2 K

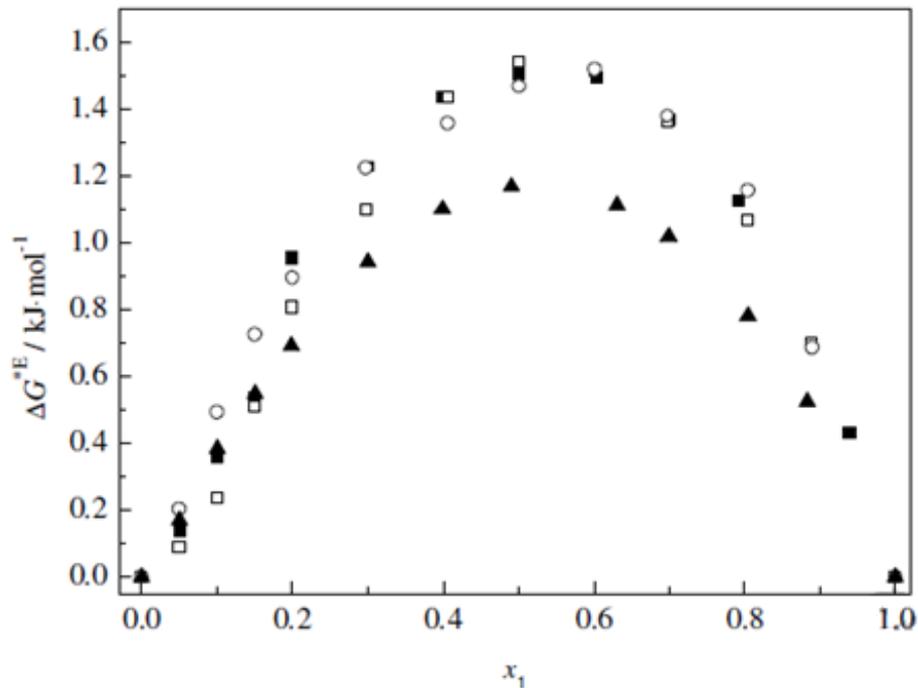


Fonte: ZAITSEVA et al., 2016

Boodida et al. (2008) obtiveram dados originais de densidade, viscosidade e velocidade do som de sistemas líquidos binários contendo três lactonas, inclusive o isômero estrutural do gama-valerolactona, delta-valerolactona, com N-metilacetamida entre 303,15 e 318,16 K. Todas as grandezas excesso tiveram valores negativos atribuídos à quebra de autoassociação da amida ao adicionar as lactonas, resultando em interação do tipo dipolo-dipolo entre as moléculas dissimilares.

Papović et al. (2017) determinaram a densidade e viscosidade de misturas líquidas binárias do líquido iônico 1-butil-metilimidazólio bis(trifluor-metil-sulfonil)imida, [bmim][NTf₂], com beta-butirolactona (BBL), gama-valerolactona (GVL), delta-valerolactona (DVL) ou epsilon-caprolactona (ECL) entre 293,15 e 323,15 K. Os valores das grandezas calculadas foram negativo para o volume molar excesso e o desvio da viscosidade, e positivo para a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (Figura 7). Esses comportamentos são decorrentes das quebras de interação dipolo-dipolo entre as moléculas iguais da lactona e do líquido iônico, resultando na interação dipolo-dipolo entre estas espécies químicas distintas.

Figura 7 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso dos sistemas binários [bmim][NTf₂] e lactonas a 298,15 K. BBL (■), GVL (□), DVL (○), ECL (▲)



Fonte: PAPOVIĆ et al., 2017

Vraneš et al. (2017) também trabalharam com os mesmos componentes químicos, porém mediram a condutividade elétrica e realizaram testes de flamabilidade das soluções binárias no mesmo intervalo de temperatura. Ao adicionar qualquer uma das lactonas, percebeu-se que a estabilidade eletroquímica aumentou e a condutividade alcançou números máximos na região de baixa concentração de líquido iônico.

Bjola et al. (2001) investigaram entalpia molar excesso de soluções líquidas binárias constituídas de benzeno, tolueno ou etilbenzeno com gama-valerolactona ou delta-valerolactona a 293,15 K. Para os sistemas contendo benzeno e lactonas, o comportamento foi predominantemente negativo (exotérmico), o qual foi justificado pela forma e tamanho das moléculas, contribuindo para interações atrativas. Em contrapartida, para os demais sistemas, o comportamento da entalpia molar excesso se apresentou positivo devido aos fatores estéricos, e consequentemente, interações mais fracas entre as diferentes moléculas.

4 FORMALISMO TERMODINÂMICO

Nesta seção, assuntos concernentes às propriedades parciais molares e de mistura líquida binária, às grandezas excesso e aos modelos de viscosidade, velocidade do som e densidade, são explanados e desenvolvidos.

4.1 PROPRIEDADES PARCIAIS E DE MISTURA

A energia de Gibbs total (nG) para um sistema fechado, onde não há entrada nem saída de massa no volume de controle, pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$d(nG) = (nV).(dP)_{n,T} - (nS).(dT)_{n,P} \quad (2)$$

onde P é a pressão, V é o volume, S é a entropia, n é o número de moles total e T , a temperatura absoluta.

Contudo, quando o sistema é aberto, acrescenta-se um termo à função:

$$d(nG) = (nV).(dP)_{n,T} - (nS).(dT)_{n,P} + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{n_j, T, P} dn_i \quad (3)$$

onde n_i é o número de mols da espécie i e n_j , número de mols de todas as espécies exceto de i .

Define-se então a propriedade parcial molar da espécie i na mistura como uma medida de resposta de qualquer propriedade (Y) à adição de uma quantidade da substância i em uma solução finita à pressão e temperatura constantes (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007):

$$\bar{Y}_i = \left[\frac{\partial(nY)}{\partial n_i} \right]_{n_j, T, P} \quad (4)$$

A relação de soma permite o cálculo de propriedades de mistura (Y) a partir de propriedades parciais, onde x_i é a composição molar da espécie i na mistura líquida:

$$Y = \sum_i \bar{Y}_i \cdot x_i \quad (5)$$

Para um sistema líquido binário (componentes 1 e 2), desenvolvendo a equação (5), por meio de derivadas e manipulações algébricas, obtêm-se as equações abaixo:

$$\bar{Y}_1 = Y + x_2 \cdot \frac{dY}{dx_1} \quad (6)$$

$$\bar{Y}_2 = Y - x_1 \cdot \frac{dY}{dx_1}$$

Para uma solução ideal (id), a energia de Gibbs parcial da espécie i é definida como:

$$\bar{G}_i^{\text{id}} = G_i + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (7)$$

onde G_i é a energia de Gibbs do componente i puro e R é a constante dos gases.

Para o volume parcial molar de i em uma solução ideal, seu valor é o próprio volume molar de i puro:

$$\bar{V}_i^{\text{id}} = V_i \quad (8)$$

Aplicando-se a relação de soma (equação (5)) para um sistema ideal, têm-se as seguintes propriedades da mistura:

$$G^{\text{id}} = \sum_i G_i \cdot x_i + R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad (9)$$

$$V^{\text{id}} = \sum_i V_i \cdot x_i \quad (10)$$

4.2 PROPRIEDADES EXCESSO

Considerando-se agora uma solução líquida real, define-se a propriedade excesso como a diferença entre o valor real da propriedade (Y) e o seu valor para uma situação ideal (Y^{id}), a qual foi abordada até então, na mesma temperatura, pressão e composição.

$$Y^{\text{E}} = Y - Y^{\text{id}} \quad (11)$$

Assim, para sistemas binários, obtêm-se as seguintes grandezas excesso e desvios de propriedades:

$$V_{\text{m}}^{\text{E}} = V - V^{\text{id}} = V - (V_1 \cdot x_1 + V_2 \cdot x_2) = \frac{M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2}{\rho} - \left(\frac{M_1 x_1}{\rho_1} + \frac{M_2 x_2}{\rho_2} \right) \quad (12)$$

onde M , V , ρ e V_{m}^{E} representam a massa molar, volume molar, densidade e volume molar excesso, respectivamente. Os subscritos i nas propriedades se referem às espécies 1 e 2 puras e as propriedades sem subscritos, à solução real.

Rearranjando a expressão (12), tem-se uma equação mais condensada de V_{m}^{E} :

$$V_{\text{m}}^{\text{E}} = M_1 \cdot x_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + M_2 \cdot x_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (13)$$

De forma análoga, determina-se o desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta \kappa_{\text{S}}$), a qual depende da velocidade do som (u) e da densidade (ρ):

$$\Delta \kappa_{\text{S}} = \frac{1}{u^2 \rho} - \left(\frac{x_1}{u^2 \rho_1} + \frac{x_2}{u^2 \rho_2} \right) \quad (14)$$

O desvio da viscosidade dinâmica ($\Delta \eta$) pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\Delta \eta = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (15)$$

Com dados de viscosidade (η) e densidade (ρ), pode-se determinar a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso. O volume molar (V) é calculado por meio da densidade (vide equação (12)):

$$\Delta G^{*E} = R.T \left[\ln \left(\frac{\eta V}{\eta_2 V_2} \right) - x_1 \ln \left(\frac{\eta_1 V_1}{\eta_2 V_2} \right) \right] \quad (16)$$

Os valores dessas quatro grandezas do tipo excesso e desvio (Y_m^E) são ajustados no polinômio de Redlich-Kister, onde A_j denota o(s) parâmetro(s) da expansão:

$$Y_m^E = x_2 (1-x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1-2x_2)^j \quad (17)$$

O desvio padrão do ajuste pode ser calculado pela fórmula abaixo (18), onde N é o número de dados experimentais, n é a ordem do polinômio (vide equação (17)) e os subscritos exp e cal significam valor experimental e calculado, respectivamente:

$$\sigma = \sqrt{\left[\frac{\sum (Y_{\text{exp}}^E - Y_{\text{cal}}^E)^2}{(N-n)} \right]} \quad (18)$$

Para obter outras propriedades volumétricas e baseando-se nas equações (6), (10) e (11), os volumes parciais molares dos componentes 1 e 2 na solução líquida binária correspondem a:

$$\begin{aligned} \bar{V}_1 &= V_m^E + V_1 + x_2 \left(\frac{dV_m^E}{dx_1} \right)_{P,T} \\ \bar{V}_2 &= V_m^E + V_2 - x_1 \left(\frac{dV_m^E}{dx_1} \right)_{P,T} \end{aligned} \quad (19)$$

onde a variação do volume molar excesso em função da fração molar da espécie i ocorre a pressão e temperatura constantes, e lembrando que $x_1 + x_2 = 1$.

Diferenciando a expressão (17) para V_m^E em relação a x_1 e combinando o resultado com a equação (19), os volumes parciais molares dos componentes do sistema binário são obtidos:

$$\begin{aligned}\bar{V}_1 &= V_1 + (1-x_1)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (2x_1-1)^j + 2x_1(1-x_1)^2 \sum_{j=0}^{j=n} jA_j (2x_1-1)^{j-1} \\ \bar{V}_2 &= V_2 + x_1^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (2x_1-1)^j - 2(1-x_1)x_1^2 \sum_{j=0}^{j=n} jA_j (2x_1-1)^{j-1}\end{aligned}\quad (20)$$

A partir da equação (20), podem-se determinar os volumes parciais molares à diluição infinita, quantificando a interação entre o álcool e o gama-valerolactona, independentemente de qualquer efeito de composição. Para tanto, a fração molar de um componente tende a zero ou ao valor máximo (um):

$$\begin{aligned}\bar{V}_1^\infty &= V_1 + \sum_{j=0}^{j=n} A_j (-1)^j \\ \bar{V}_2^\infty &= V_2 + \sum_{j=0}^{j=n} A_j\end{aligned}\quad (21)$$

Aplicando-se a definição de propriedade excesso para o volume parcial molar, tem-se o volume parcial molar excesso:

$$\begin{aligned}\bar{V}_1^E &= \bar{V}_1 - V_1 \\ \bar{V}_2^E &= \bar{V}_2 - V_2\end{aligned}\quad (22)$$

Além do volume parcial molar, há o volume molar aparente, cujo cálculo é mais simples quando comparado ao daquele (expressão (19)). O volume molar aparente de um soluto considera que a quantidade deste não afeta o volume do solvente, o qual, por sua vez, está em maior quantidade:

$$\begin{aligned}V_{\phi_1} &= \frac{V_m^E + x_1 V_1}{x_1} \\ V_{\phi_2} &= \frac{V_m^E + x_2 V_2}{x_2}\end{aligned}\quad (23)$$

4.3 MODELOS DE DENSIDADE, VELOCIDADE DO SOM E VISCOSIDADE

Os dados experimentais de viscosidade dinâmica (η) das soluções líquidas binárias foram correlacionados como uma função da composição para diferentes temperaturas. Essas equações também apresentam parâmetros, cujo significado se traduz na força da interação entre as moléculas dissimilares presentes nos sistemas. Encontram-se os modelos de viscosidade junto com seus parâmetros na seguinte ordem: Grünberg-Nissan (G_{12}), Heric-Brewer (Δ_{12}), Van der Wyk (η_{12}), Katti-Chaudhri (W_{12}) e Hind et al. (H_{12}):

$$\ln(\eta) = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + x_1 x_2 G_{12} \quad (24)$$

$$\ln(\eta) = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + x_1 \ln M_1 + x_2 \ln M_2 - \ln(x_1 M_1 + x_2 M_2) + x_1 x_2 \Delta_{12} \quad (25)$$

$$\ln(\eta) = x_1^2 \ln\left(\frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_{12}^2}\right) + 2x_1 \ln\left(\frac{\eta_{12}}{\eta_2}\right) + \ln(\eta_2) \quad (26)$$

$$\ln(\eta V) = \frac{x_1 x_2 W_{12}}{RT} + x_2 \ln(\eta_2 V_2) + x_1 \ln(\eta_1 V_1) \quad (27)$$

$$\eta = x_1^2 \eta_1 + x_2^2 \eta_2 + 2x_1 x_2 H_{12} \quad (28)$$

Além desses modelos, recorreu-se ao modelo de Jouyban-Acree (J&A) para correlacionar os dados de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade (η) a várias temperaturas (T):

$$\ln y = x_1 \ln y_1 + x_2 \ln y_2 + x_1 x_2 \sum_{j=0}^{j=n} \frac{A_j (x_1 - x_2)^j}{T} \quad (29)$$

onde y representa a propriedade em questão (ρ , u ou η) e A_j , o(s) parâmetro(s) do modelo.

Em seguida, calcula-se o desvio médio relativo (σ_m), averiguando a qualidade da correlação entre os N valores experimentais (exp) e calculados (cal):

$$\sigma_m = \frac{\sum \frac{|y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}}|}{y_{\text{exp}}}}{N} \quad (30)$$

5 METODOLOGIA

Nesta seção serão descritos os equipamentos utilizados para medir as propriedades físico-químicas, tais como densidade, viscosidade e velocidade do som, além dos aparelhos destinados às análises espectroscópicas. Para preparar as soluções binárias com concentrações diferentes ao passo de 5 % molar, as substâncias puras foram pesadas em uma balança analítica da marca SHIMADZU, modelo AUY220, cuja resolução é 0,0001 g e a faixa nominal igual a 220 g. Contudo, neste trabalho, o valor total não ultrapassou 30 g. A incerteza na medida da massa é 0,0004 g (vide apêndice C).

5.1 REAGENTES

Na Tabela 1, encontram-se as purezas, origens, número CAS e propriedades físico-químicas a 293,15 K dos reagentes que constituem os sistemas líquidos binários estudados neste projeto. O clorofórmio deuterado foi somente necessário para preparar as amostras de ressonância magnética nuclear (RMN).

Tabela 1 – Relação das substâncias químicas usadas neste trabalho

Reagente	Número CAS	Fonte	Pureza mássica	Fórmula	ρ (g/cm ³)	u (m/s)	η (mPa.s)
GVL	108-29-2	Aldrich	>0,9900	C ₅ H ₈ O ₂	1,053856	1447,79	2,0927
Etanol	64-17-5	Merck	>0,9990	C ₂ H ₆ O	0,789527	1160,72	1,2392
1-Propanol	71-23-8	Merck	>0,9950	C ₃ H ₈ O	0,803597	1222,95	2,2540
1-Butanol	71-36-3	Merck	>0,9950	C ₄ H ₁₀ O	0,809639	1257,08	3,0017
1-Pentanol	71-41-0	Aldrich	>0,9900	C ₅ H ₁₂ O	0,814650	1292,87	4,0741
Clorofórmio deuterado	865-49-6	Aldrich	>0,9996	CCl ₃ D	-	-	-

Fonte: Autor

5.2 ANALISADOR DE DENSIDADE E VELOCIDADE DO SOM

Com o objetivo de medir a densidade e a velocidade do som das soluções líquidas, estas foram injetadas com o auxílio de seringas de 3 mL no instrumento fabricado pela Anton

Paar, modelo DSA 5000M, cuja resolução é $0,000001 \text{ g/cm}^3$ para a densidade, $0,01 \text{ m/s}$ para a velocidade do som e $0,001 \text{ }^\circ\text{C}$ para a temperatura. A Figura 8 mostra o equipamento. A incerteza nas medidas é $0,000035 \text{ g/cm}^3$ e $0,14 \text{ m/s}$.

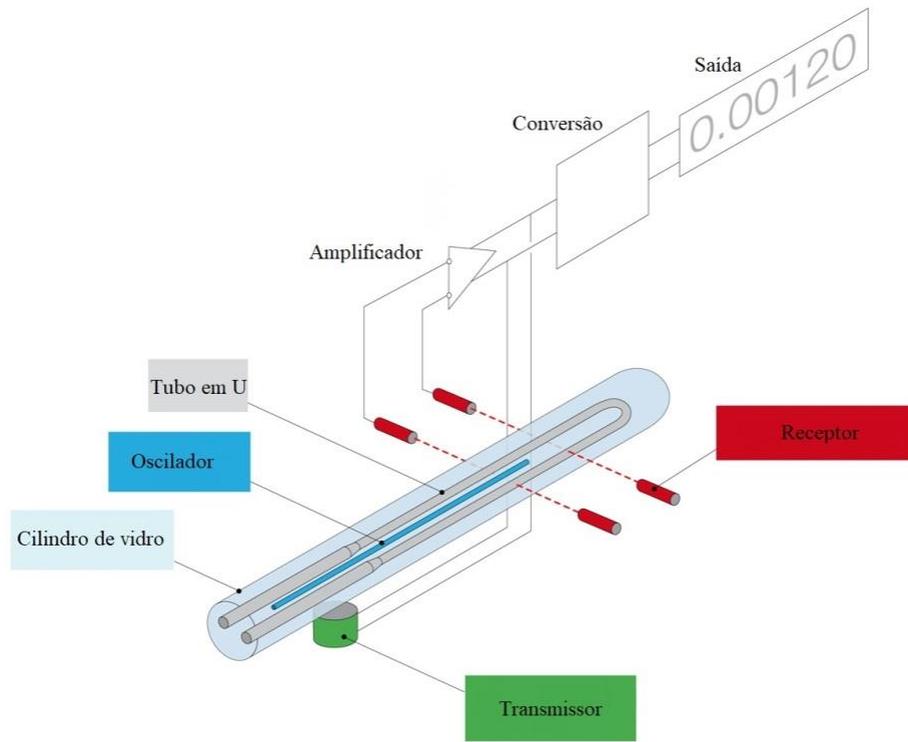
Figura 8 - Analisador de densidade e velocidade do som (DSA 5000M)



Fonte: Autor

As amostras são submetidas ao método do tubo em U oscilante, ou seja, sofrem uma oscilação contínua forçada, sendo que cada substância tem sua frequência característica, o que possibilita a obtenção da sua densidade por meio de uma conversão matemática. Por outro lado, para determinar a velocidade do som, um transmissor emite através da amostra ondas de som com um dado período, e um receptor, localizado a uma distância conhecida, detecta um período diferente, o qual também depende do meio no qual a onda se propaga. Além disso, tanto as células da densidade quanto da velocidade do som possuem um termostato com tecnologia Peltier embutido, garantindo o controle da temperatura com precisão de $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$. Em termos de especificações, a reprodutibilidade das medidas são $0,000005 \text{ g/cm}^3$ e $0,5 \text{ m/s}$. A Figura 9 mostra um esquema do sistema de medição descrito:

Figura 9 - Esquema do sistema de medição da densidade e velocidade do som

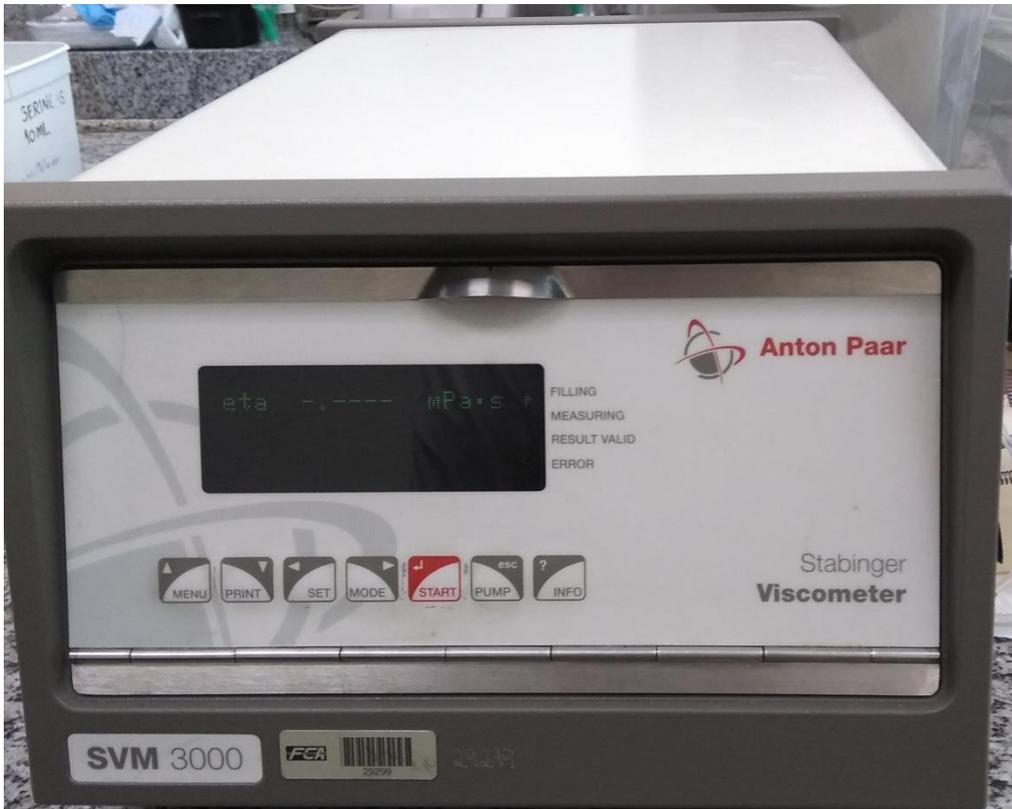


Fonte. Autor “adaptado de” Anton Paar, 2010.

5.3 VISCOSÍMETRO ROTATIVO

A viscosidade foi medida através da injeção de pelo menos 3 mL das substâncias puras e suas misturas no viscosímetro Stabinger SVM 3000 (Figura 10), fabricado pela Anton Paar, cuja resolução é cinco números significativos para a viscosidade dinâmica, sendo que nos sistemas estudados neste projeto se traduz em 0,0001 mPa.s, e 0,001 K para a temperatura. A incerteza nas medidas resultou em 0,006 mPa.s.

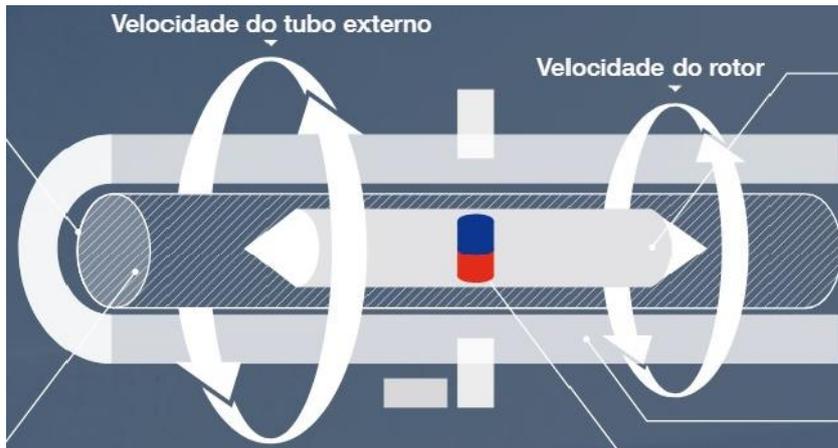
Figura 10 - Viscosímetro rotativo (SVM 3000)



Fonte: Autor

Seu método de medição se baseia no princípio de Couette modificado, ou seja, o tubo externo preenchido com a amostra gira a uma velocidade constante e um rotor de medição com um ímã acoplado flutua livremente na amostra, cuja velocidade de equilíbrio fornece a viscosidade da amostra, como mostra a Figura 11:

Figura 11 - Sistema de leitura de viscosidade dinâmica



Fonte: Autor “adaptado de” Anton Paar.

5.4 ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO (IV)

As soluções líquidas foram submetidas às análises espectroscópicas na região do infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) no equipamento Nicolet 6700 (Figura 12), fabricado pela Thermo Scientific.

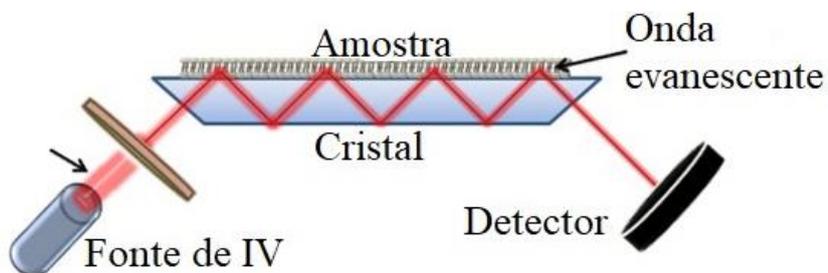
Figura 12 – Espectrômetro com refletância total atenuada na região do infravermelho



Fonte: Autor

A amostra é colocada em cima de um cristal com alto índice de refração, através do qual a radiação infravermelha se propaga e é refletida internamente, tornando-se atenuada, e assim, penetrando o analito como uma onda evanescente, até chegar ao detector, gerando o espectro, como esquematiza a Figura 13:

Figura 13 - Esquema do sistema de refletância total atenuada



Fonte: Autor "adaptado de" Ausili, Sánchez e Gómez-Fernández, 2015, p. 160

5.5 ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Antes de analisar as amostras, as mesmas foram preparadas, diluindo-as em clorofórmio deuterado (CDCl_3) na seguinte proporção em microlitros (10:750). O espectrômetro Avance III 600 HD (Figura 14), fabricado pela Bruker, operou a 600 MHz e realizou a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H^1) e carbono (C^{13}).

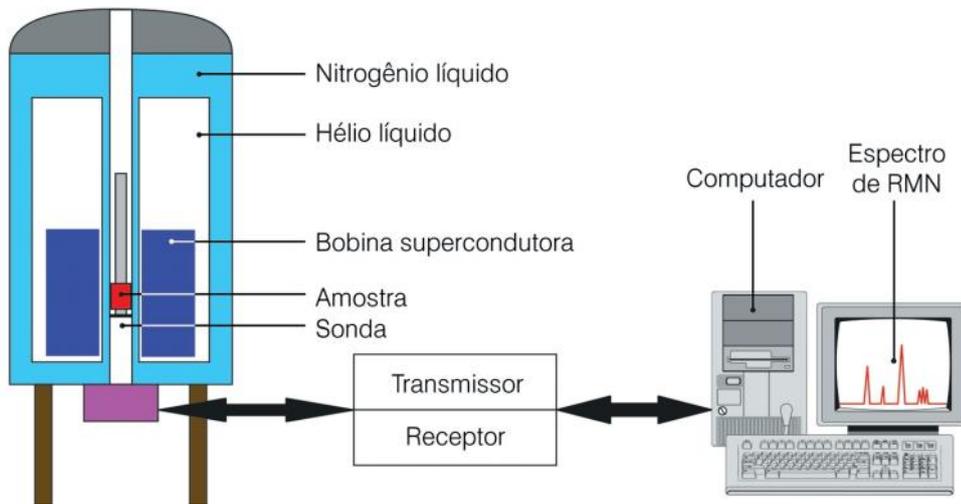
Figura 14 - Espectrômetro de ressonância magnética nuclear



Fonte: Autor

O analito, localizado no interior do equipamento, é submetido a um campo magnético intenso e à radiação de radiofrequência. Em seguida, o sinal da ressonância magnética nuclear dos átomos da amostra é processado como ilustra a Figura 15. A bobina só possui sua característica supercondutora a temperaturas muito baixas, o que justifica o uso de hélio e nitrogênio líquidos, este, por sua vez, evita que aquele evapore.

Figura 15 - Esquema da estrutura de funcionamento do espectrômetro de RMN



Fonte: Colnago, Almeida e Valente, 2002

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, encontram-se os resultados experimentais de densidade, velocidade do som e viscosidade, e das propriedades termodinâmicas derivadas destes dados, além de espectros na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio para os quatro sistemas líquidos binários propostos, isto é, gama-valerolactona (GVL) com etanol ou 1-propanol ou 1-butanol ou 1-pentanol. As tabelas com todos os valores e demais figuras podem ser consultadas nos apêndices B e A, respectivamente.

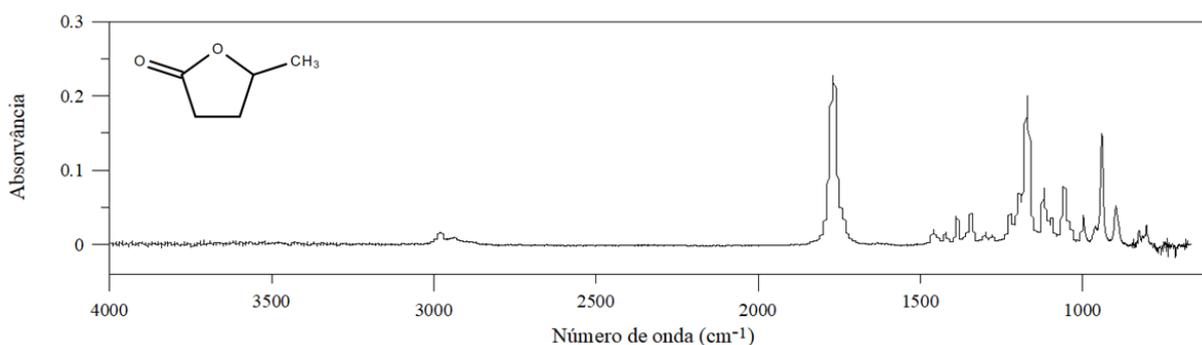
6.1 ESPECTROS DOS REAGENTES

Nesta subseção são apresentados os espectros de infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio e carbono do GVL e dos álcoois puros.

6.1.1 Caracterização do GVL

O espectro de infravermelho do solvente gama-valerolactona (GVL) e a sua molécula seguem na Figura 16. Observa-se que a banda em torno de 1750 cm^{-1} apresenta a maior intensidade devido à carbolina ($\text{C}=\text{O}$) no éster. Outra banda com quase a mesma intensidade e que se torna relevante é em torno de 1200 cm^{-1} , referente à ligação $\text{C}-\text{O}$ do éster saturado. Por outro lado, há uma banda de baixa intensidade próximo de 3000 cm^{-1} , justificada pela presença de ligações $\text{C}-\text{H}$ no ciclo.

Figura 16 - Espectro de infravermelho do gama-valerolactona (GVL)

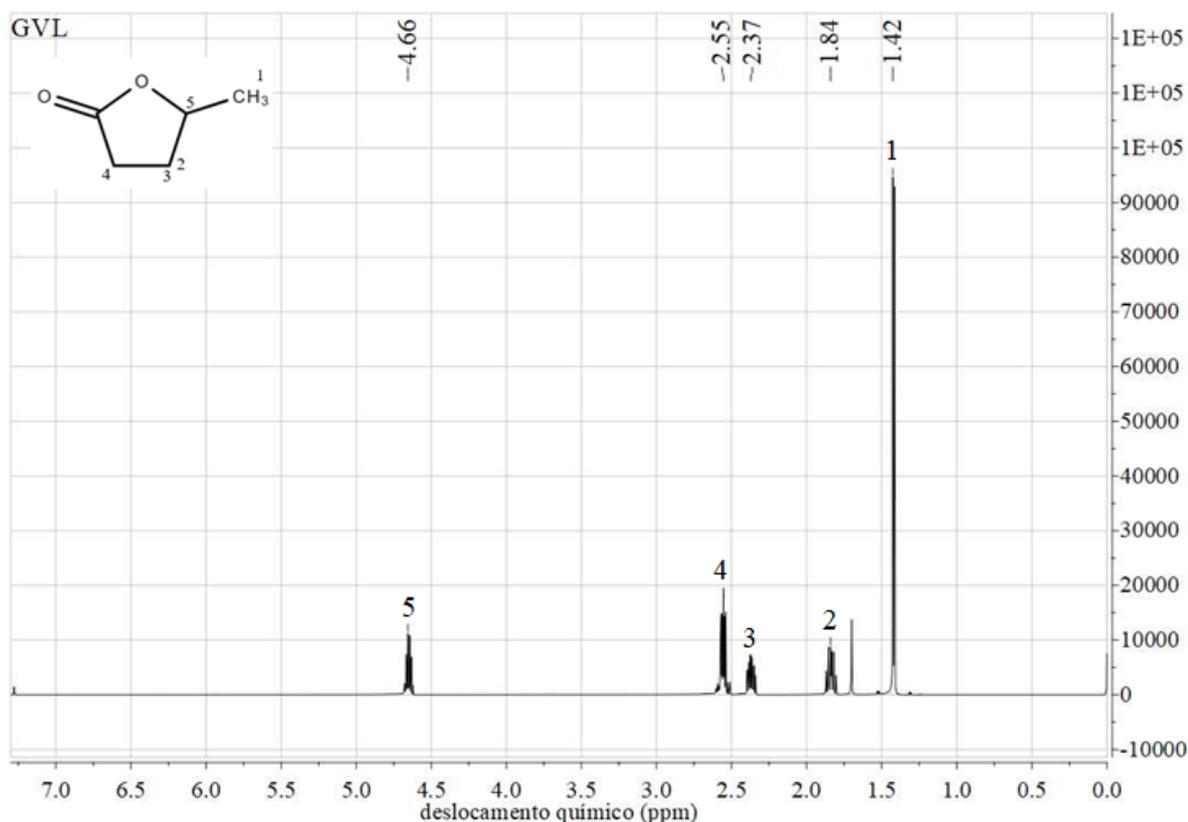


Fonte: Autor

Para analisar o espectro de RMN, primeiro, dividem-se as regiões em blindada (à direita), onde o pico acontece a baixos deslocamentos químicos, e não blindada (à esquerda), para maiores deslocamentos químicos. Esta nomenclatura se deve à exposição dos elétrons dos átomos das moléculas, ou seja, para aqueles ao lado de átomos mais eletronegativos, seu deslocamento químico acontece à esquerda, região não blindada (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

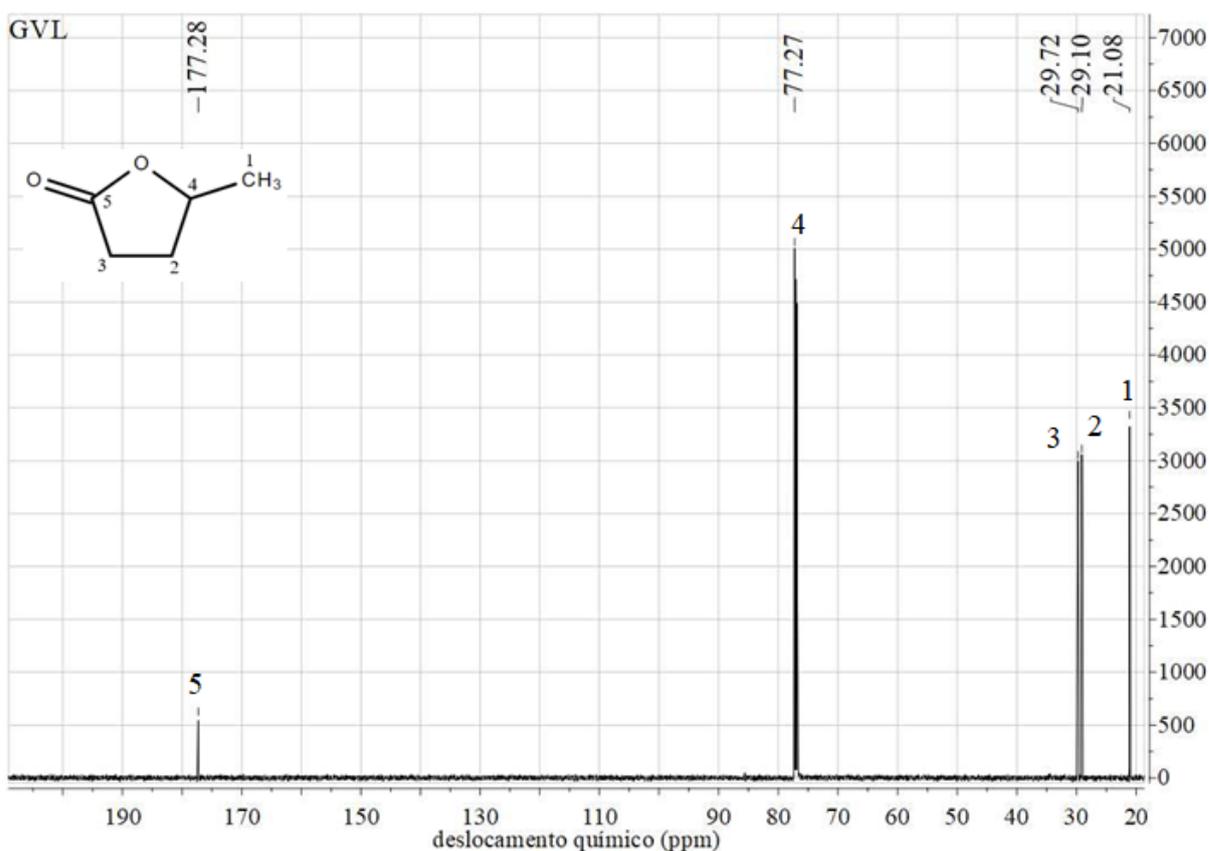
Como mostra a Figura 17 para RMN- H^1 , o gama-valerolactona é um éster cíclico composto por quatro carbonos e uma ramificação metila, cujo deslocamento é o primeiro, em 1,42 ppm. Tomando a carbonila como referência, o carbono ao lado é alfa, seguido pelo beta e, posteriormente, gama, no qual há o grupo metila (CH_3). Assim, no carbono beta, há dois picos referentes aos hidrogênios (2 e 3) que estão rodeados por diferentes vizinhanças, as quais afetam seu deslocamento químico, que são 1,84 e 2,37 ppm para os prótons 2 e 3, respectivamente. Em 2,55 ppm ocorre o deslocamento do hidrogênio ao lado da carbonila. Por fim, o pico do próton número 5 ao lado do oxigênio ocorre em 4,66 ppm, região não blindada.

Figura 17 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o GVL



Quanto ao espectro de RMN de C^{13} na Figura 18, percebe-se que há cinco deslocamentos, pois o GVL contém justamente cinco carbonos. Na região blindada, encontram-se os carbonos do grupo metila (21,08 ppm), beta (29,10 ppm) e alfa (29,72 ppm). Entretanto, o carbono gama (77,27 ppm) e o outro carbono pertencente ao grupo funcional éster (177,28 ppm) se localizam ao lado dos átomos mais eletronegativos da molécula (O), o que explica os deslocamentos químicos na região não blindada. Para tornar o entendimento mais fácil, os carbonos alfa, beta e gama estão enumerados como 3, 2 e 4 na Figura 18:

Figura 18 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o GVL



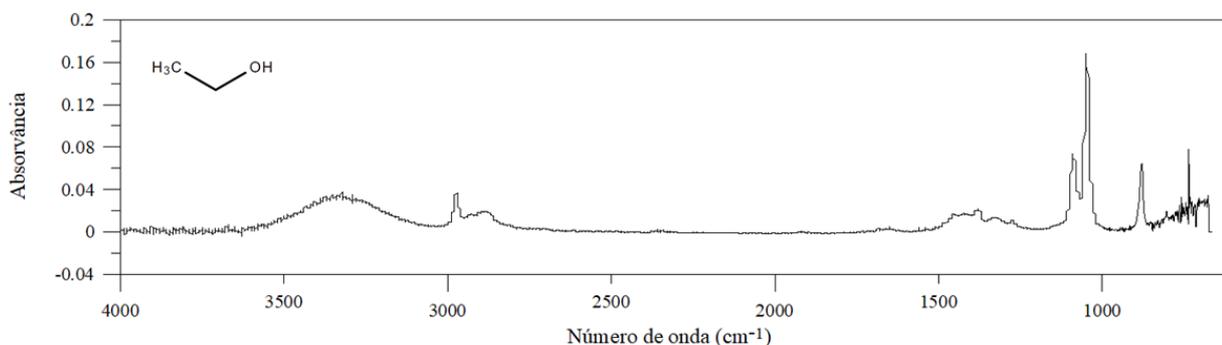
Fonte: Autor

6.1.2 Caracterização dos álcoois

Os espectros de infravermelho dos quatro tipos de n-álcoois utilizados neste trabalho se assemelham quanto à banda larga da ligação O-H em 3300 cm^{-1} com intensidade média, pois estas substâncias químicas são autoassociativas, isto é, formam cadeias poliméricas por

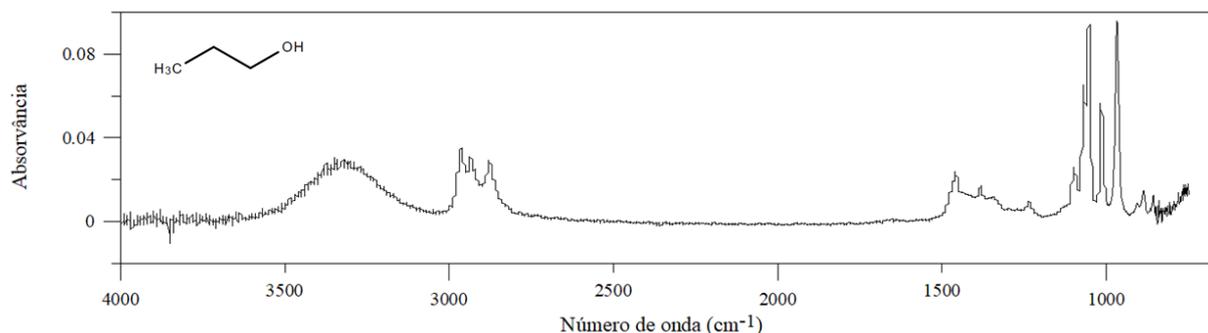
meio de ligações de hidrogênio, como mostram as Figuras 19-22. As ligações C-H localizadas entre 2960 e 2850 cm^{-1} possuem baixa intensidade para o etanol, e média para os demais, havendo maior diferença significativa para o menor álcool devido ao tamanho da sua cadeia carbônica. Em outras palavras, à medida que a quantidade de CH_2 aumenta, a intensidade da banda também segue a mesma tendência. As bandas entre 1500 e 1225 cm^{-1} decorrem das deformações dos grupos CH_2 e CH_3 existentes, cuja intensidade é fraca. A banda com a maior intensidade se encontra na região de impressão digital em 1050 cm^{-1} devido à ligação C-O dos álcoois primários, sendo que a sua intensidade diminui com o aumento da cadeia carbônica.

Figura 19 - Espectro de infravermelho do etanol



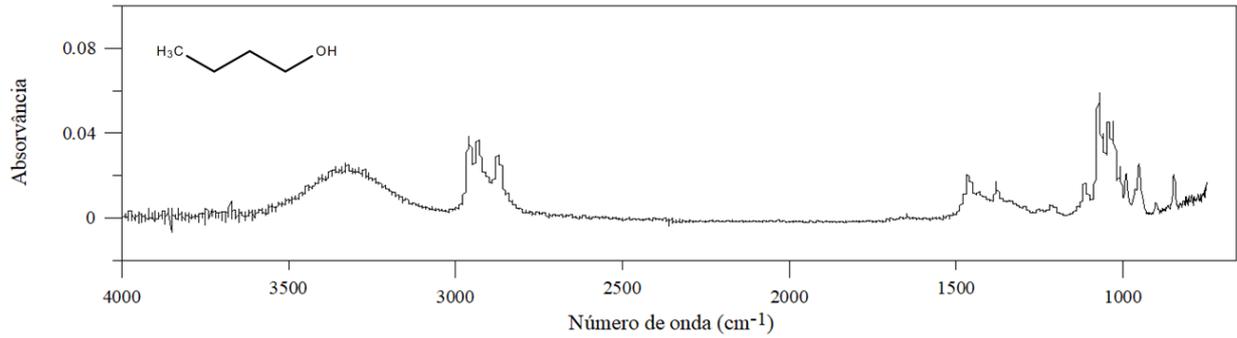
Fonte: Autor

Figura 20 - Espectro de infravermelho do 1-propanol



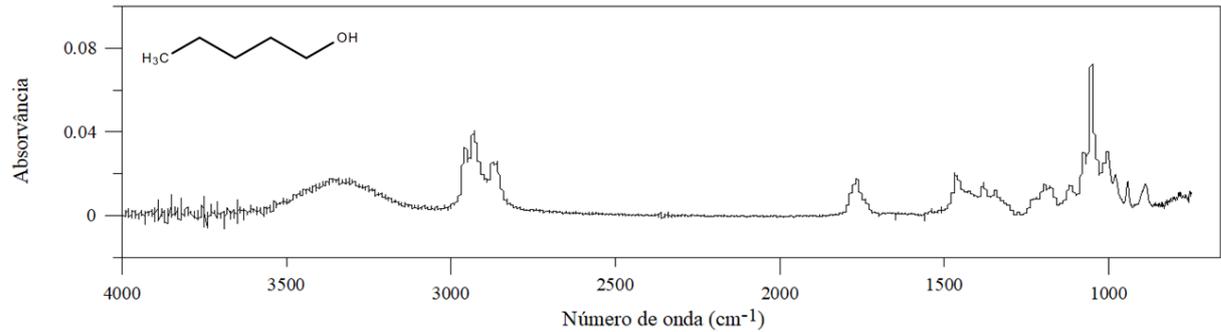
Fonte: Autor

Figura 21 - Espectro de infravermelho do 1-butanol



Fonte: Autor

Figura 22 - Espectro de infravermelho do 1-pentanol



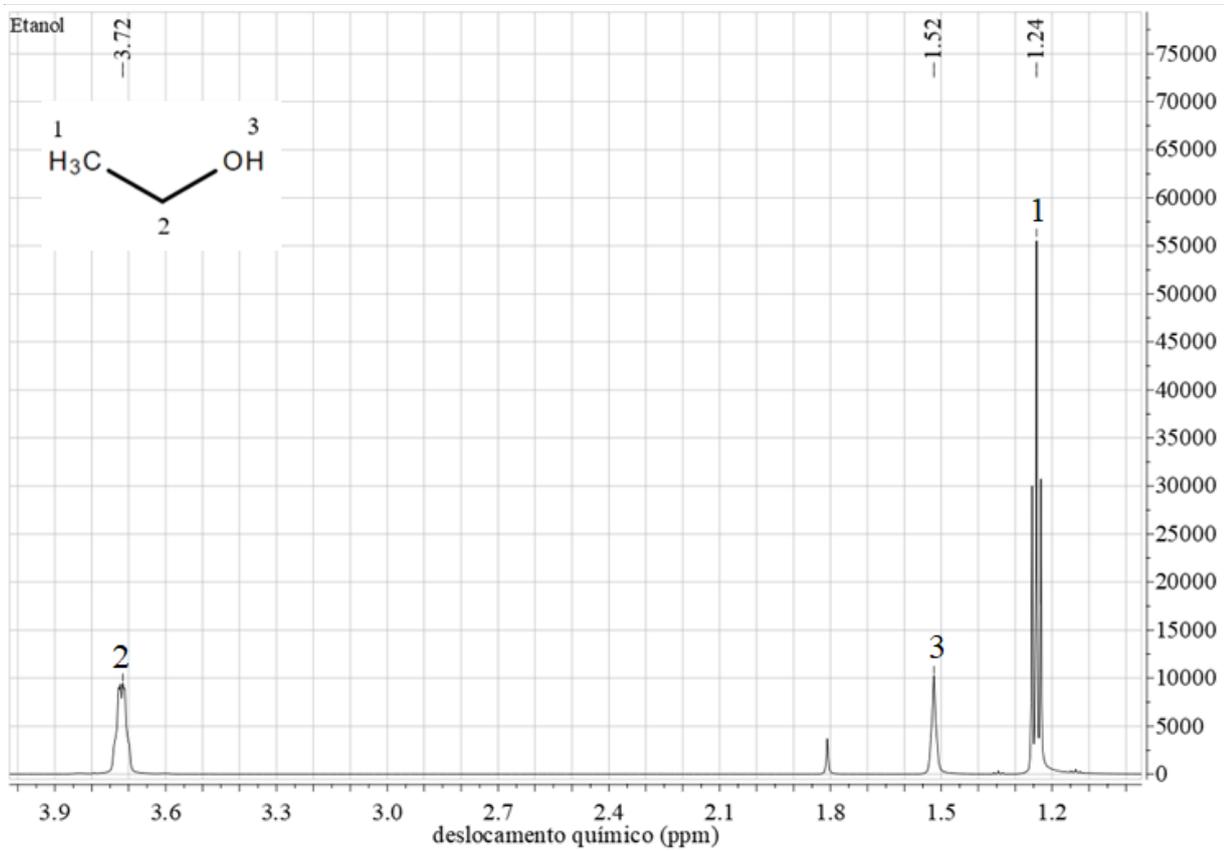
Fonte: Autor

A seguir, os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono (C^{13}) e hidrogênio (H^1) dos quatro álcoois primários estudados são apresentados e analisados. Os picos localizados em torno de 1,7 ppm, os quais não são discutidos nas próximas subseções, são referentes à água para o solvente cloroformio deuterado.

6.1.2.1 Etanol

O etanol possui três tipos de prótons, um pertencente ao grupo metila (1,24 ppm), outro à hidroxila (1,52 ppm) e o último, ao metileno (CH_2) em 3,72 ppm como pode ser visto na Figura 23

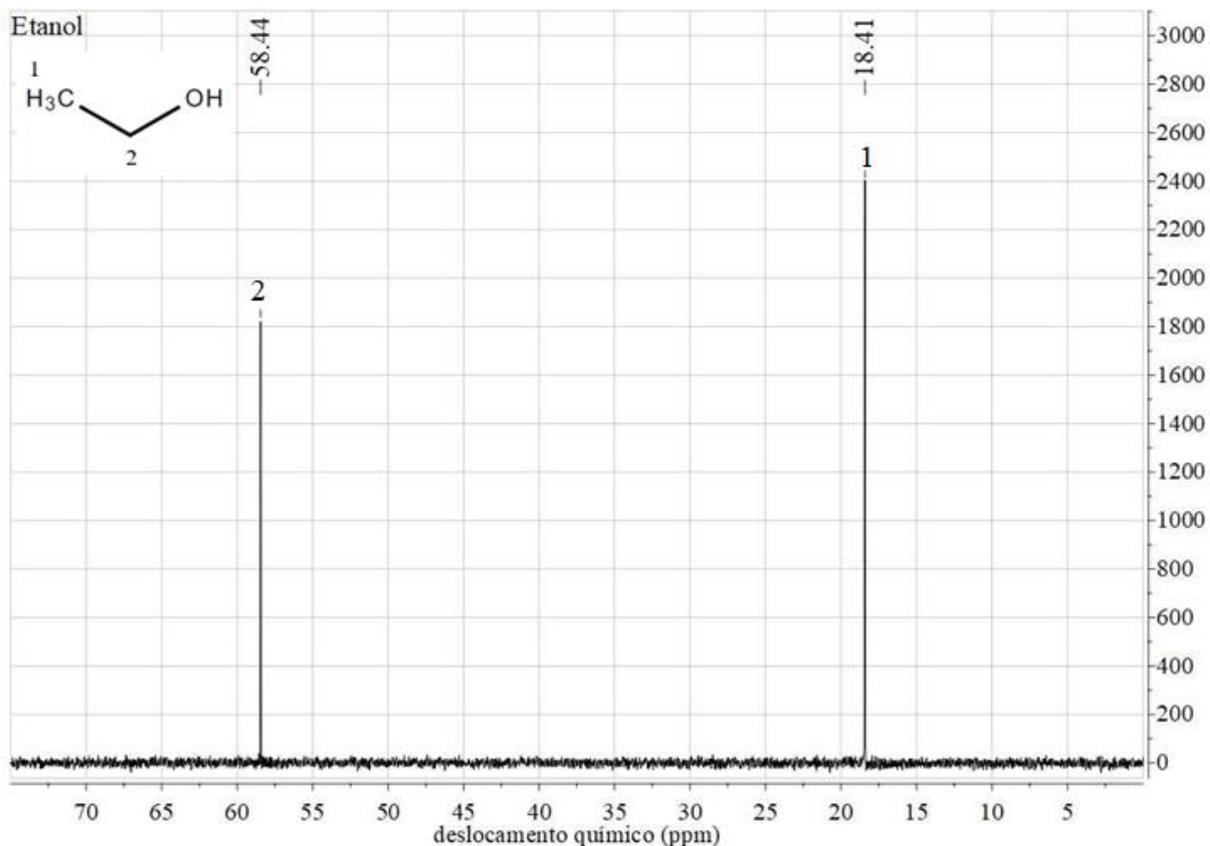
Figura 23 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o etanol



Fonte: Autor

Em relação ao espectro de carbono, Figura 24, o álcool etílico possui dois carbonos, sendo que para o grupo metílico (CH₃), o deslocamento é menor (18,41 ppm) comparado ao metileno (58,44 ppm), o qual se encontra ao lado da hidroxila.

Figura 24 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o etanol

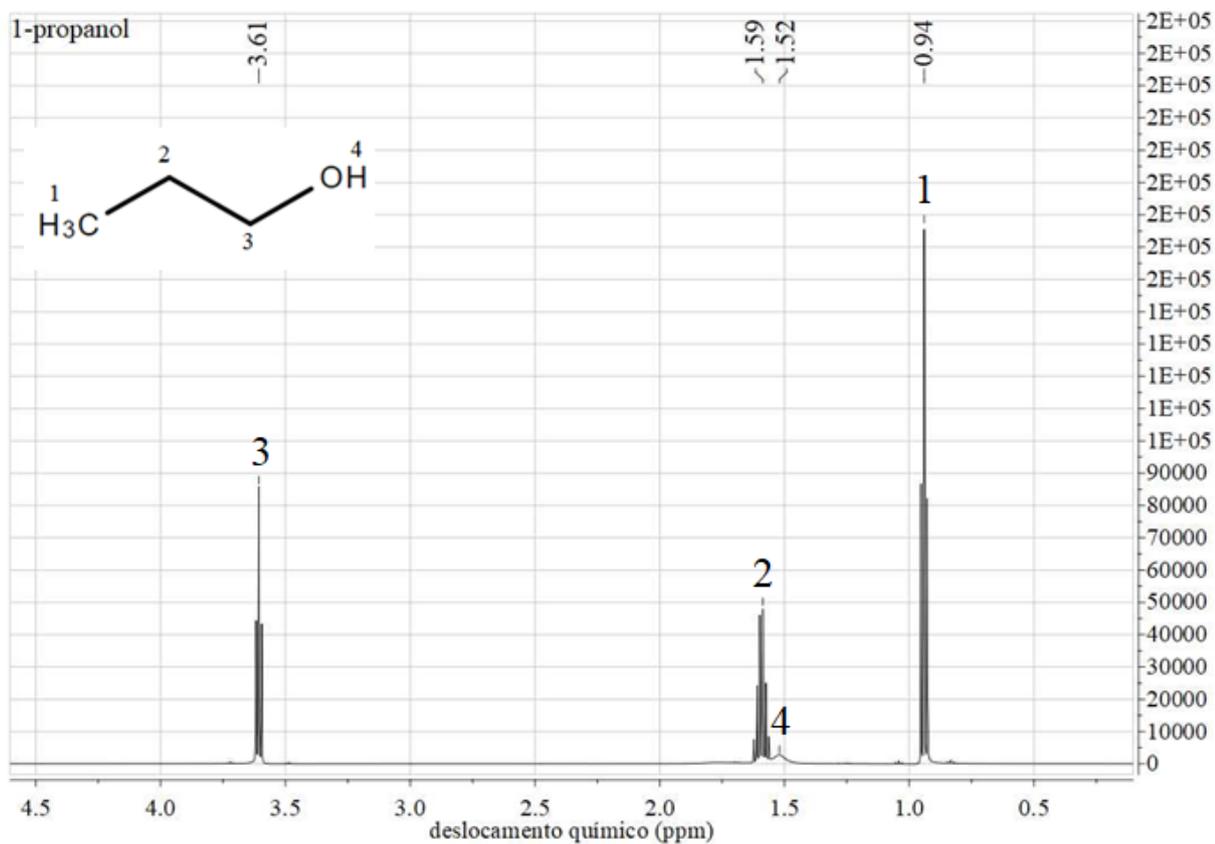


Fonte: Autor

6.1.2.2 1-Propanol

O álcool n-propílico possui quatro tipos de hidrogênios que fazem parte dos seguintes grupos: metila (0,94 ppm), hidroxila (1,52 ppm) e metileno (1,59 e 3,61 ppm). Neste caso, o metileno localizado ao lado do oxigênio é o qual apresenta o maior deslocamento químico. A Figura 25, um espectro de RMN-H, ilustra tal situação:

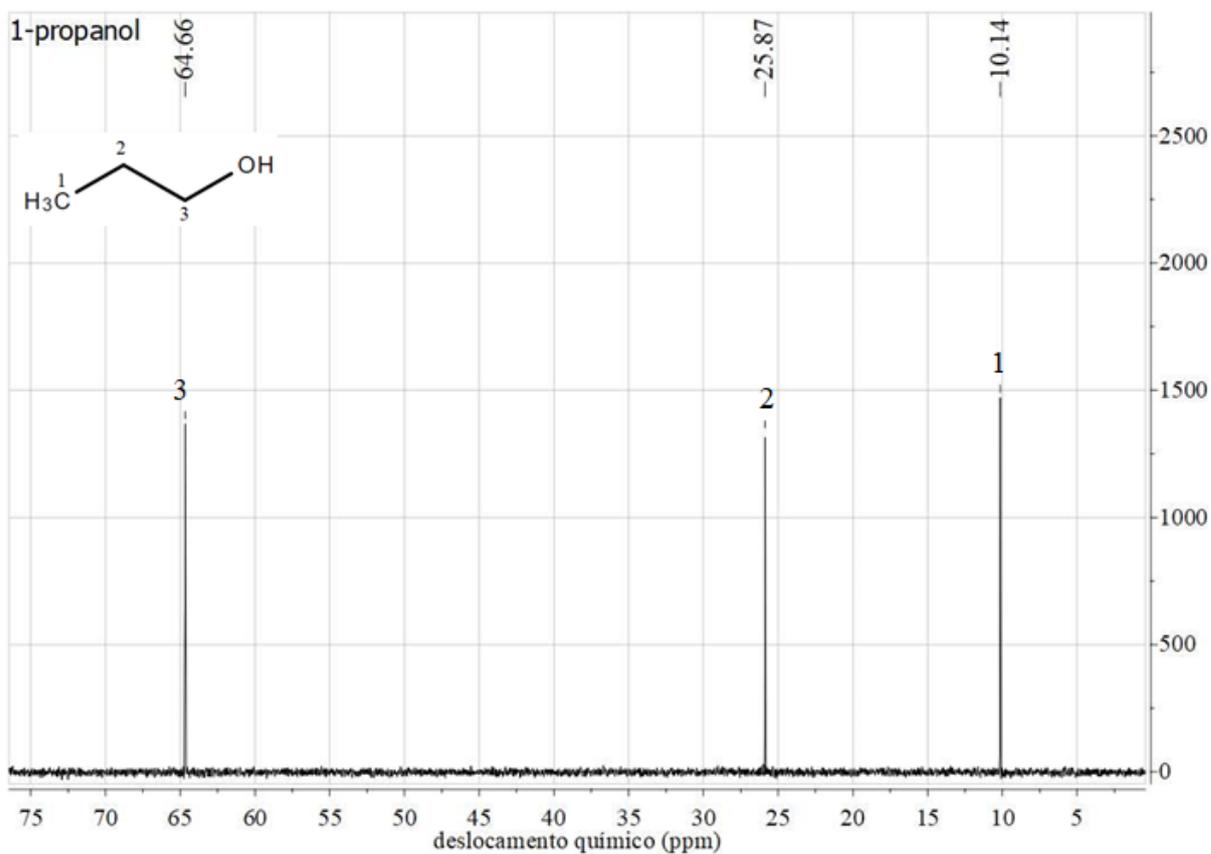
Figura 25 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o 1-propanol



Fonte: Autor

Como dito acima, há dois grupos metílenos e um grupo metila. Logo, como mostra a Figura 26, os deslocamentos químicos são 10,14 (CH₃), 25,87 (CH₂) e 64,66 ppm (CH₂).

Figura 26 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o 1-propanol

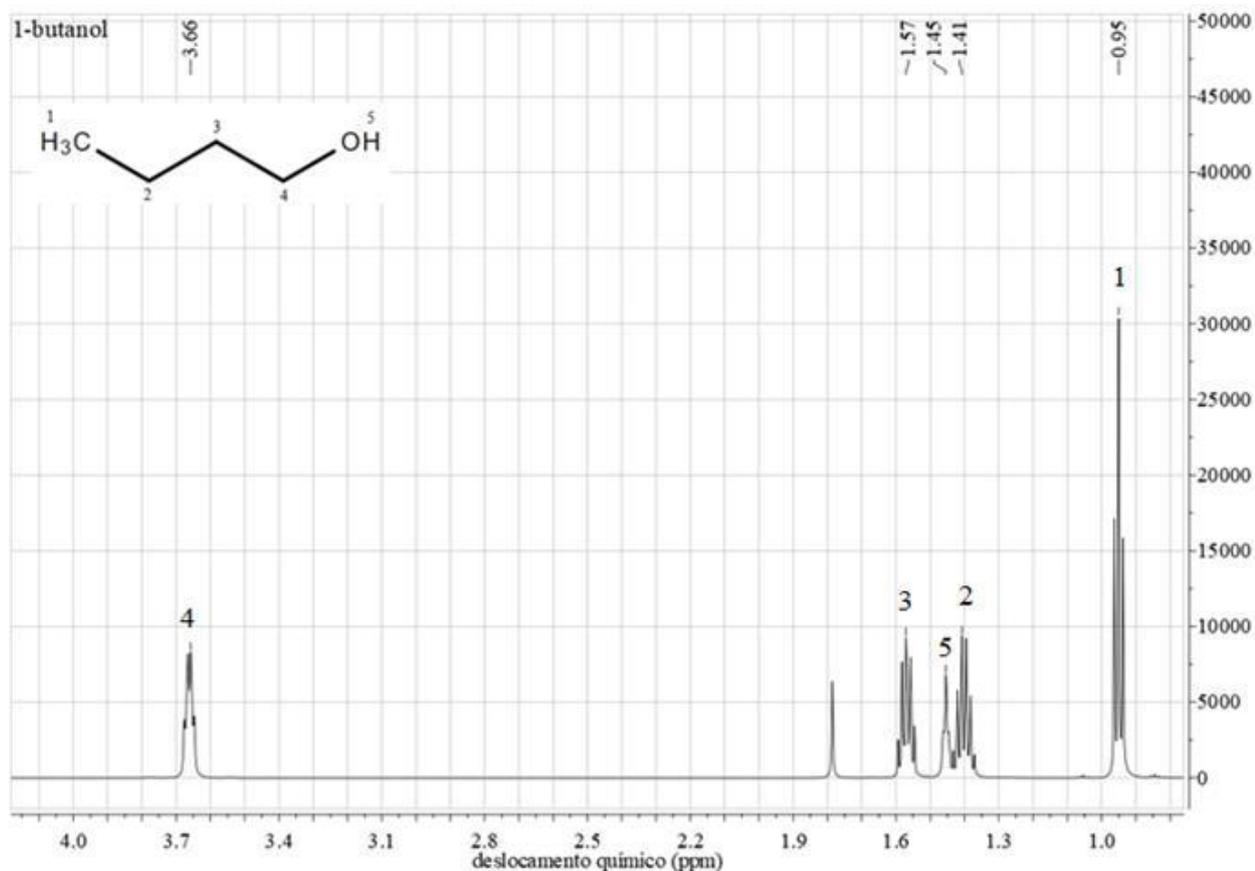


Fonte: Autor

6.1.2.3 1-Butanol

O espectro de RMN de hidrogênio do 1-butanol (Figura 27) apresenta cinco deslocamentos químicos, os quais são: 0,95 ppm (CH₃), 1,41 ppm (CH₂), 1,57 ppm (CH₂), 1,45 ppm (OH) e 3,66 ppm (CH₂). Uma vez que existem três metilenos, para distingui-los, os carbonos foram enumerados como mostra a Figura 27:

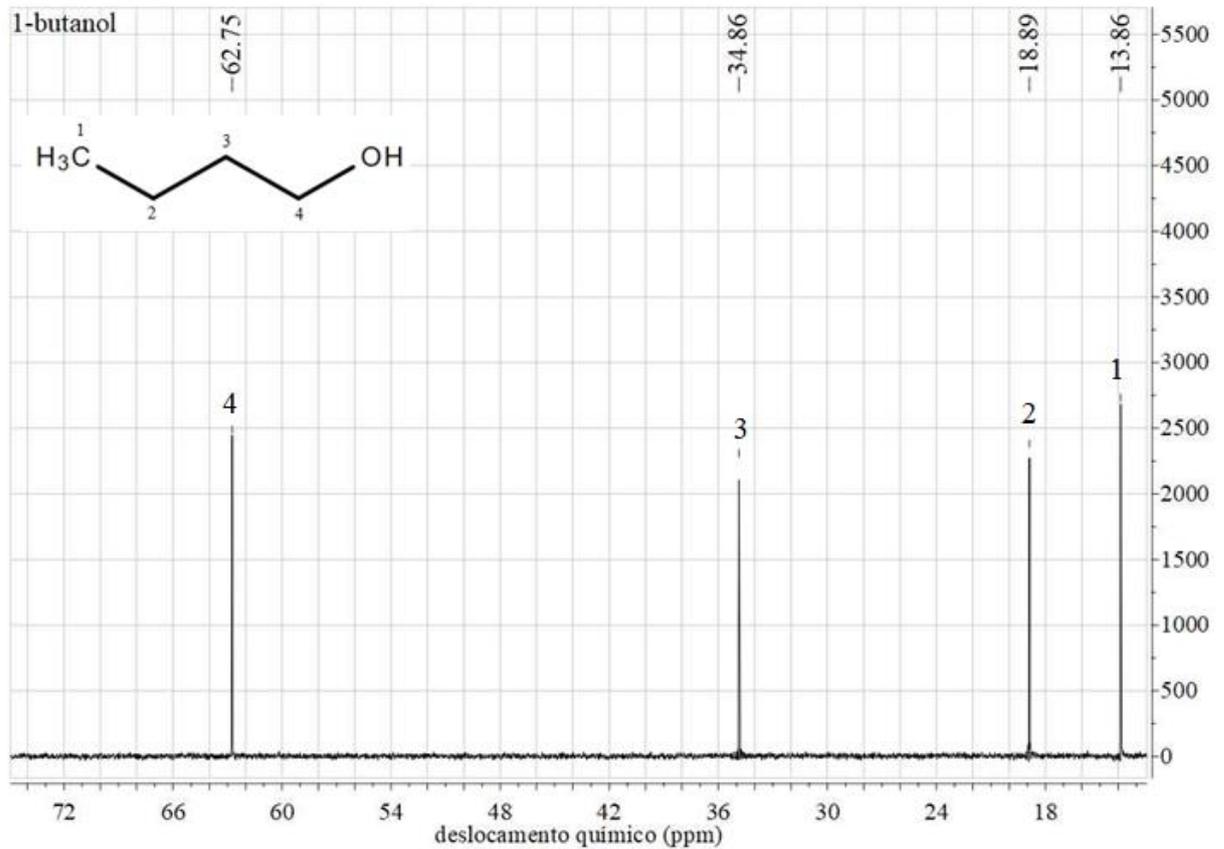
Figura 27 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o 1-butanol



Fonte: Autor

No espectro de carbono (Figura 28), a molécula do 1-butanol foi enumerada da mesma maneira que a imagem acima bem como os picos para facilitar a identificação e a análise. De forma análoga aos anteriores, o primeiro deslocamento químico (13,86 ppm) é referente ao carbono do grupo metila, seguido dos metilenos 2 (18,89 ppm) e 3 (34,86 ppm), e o carbono número 4 ao lado da hidroxila (62,75 ppm).

Figura 28 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o 1-butanol

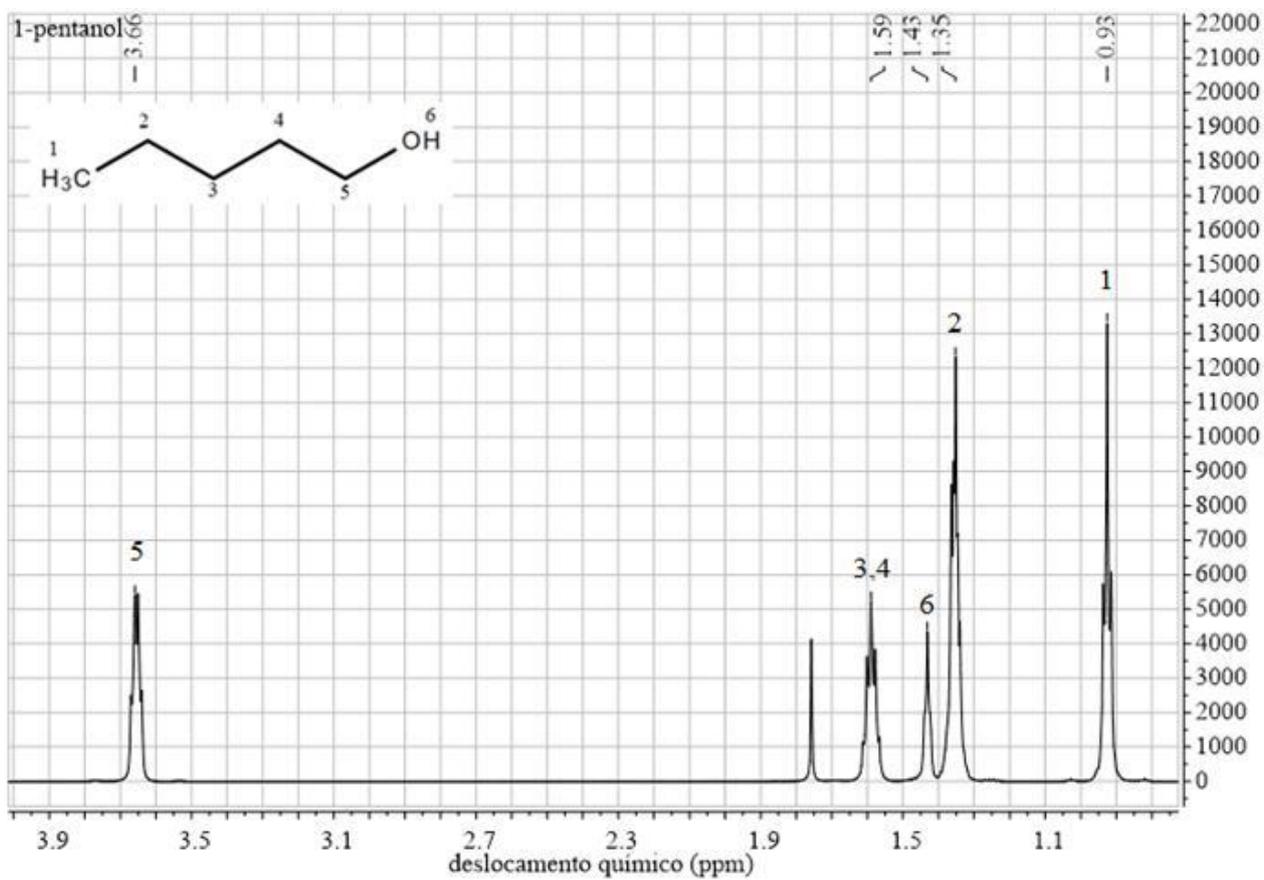


Fonte: Autor

6.1.2.4 1-Pentanol

Na Figura 29, pode-se ver o espectro de hidrogênio do 1-pentanol. Observa-se que os deslocamentos químicos acontecem em 0,93 ppm para o metil, seguido do metileno em 1,35 ppm. Os prótons dos carbonos 3 e 4 (vide Figura 29) são equivalentes, logo seus picos ocorrem no mesmo deslocamento, em 1,59 ppm. Para a hidroxila, o pico do seu hidrogênio acontece em 1,43 ppm e para o grupo metileno ao seu lado, em 3,66 ppm.

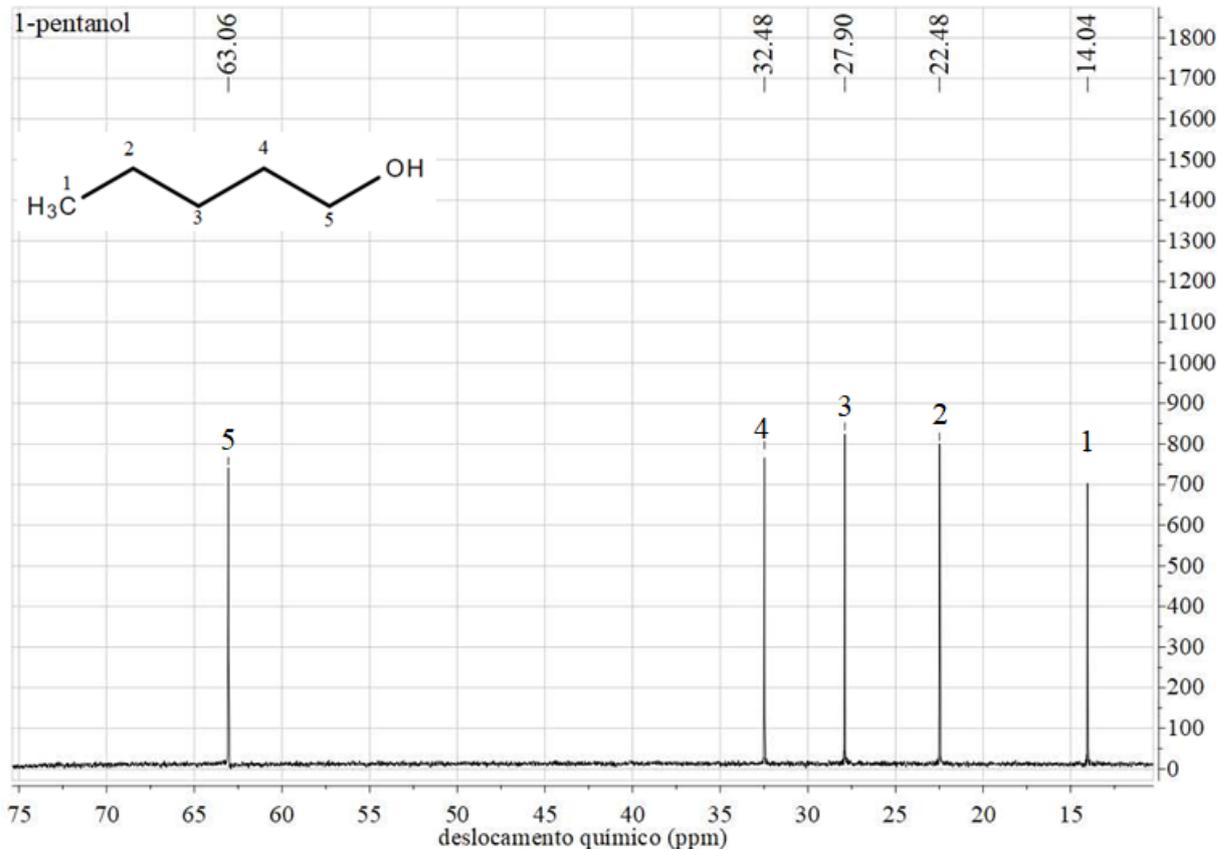
Figura 29 - Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o 1-pentanol



Fonte: Autor

No espectro de carbono, há cinco picos, os quais seguem em ordem crescente a enumeração dada aos carbonos do 1-pentanol, como mostra a Figura 30.

Figura 30 - Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono para o 1-pentanol



Fonte: Autor

6.2 COMPARAÇÃO DOS DADOS COM A LITERATURA

A seguir, encontram-se a Tabela 2 e as Figuras 31-33 comparando os dados experimentais de densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) do GVL e dos álcoois com os da literatura, os quais estão enumerados da seguinte maneira: PAPOVIĆ et al. (1), ZAITSEVA et al. (2), CORRÊA et al. (3), BITTENCOURT et al. (4), PALAIOLOGOU et al. (5), SALINAS et al. (6), MOUSAVI et al. (7), HASAN et al. (8), ALMASI et al. (9), AWWAD et al. (10), KIYOHARA et al. (11), AMINABHAVI et al. (12), KUMAR et al. (13), ROY et al. (14), MANUKONDA et al. (15), SASTRY et al. (16), PAN et al. (17), ALAVIANMEHR et al. (18), DOMAŃSKA et al. (19), ZOREBSKI et al. (20), TRONCOSO et al. (21), GINER et al. (22), CANO-GÓMEZ et al. (23), WEI et al. (24), GALVÃO (25), MAKOWSKA et al. (26), SRINIVASAREDDY et al. (27). A comparação gráfica foi feita por meio do desvio relativo de cada propriedade na sua respectiva temperatura.

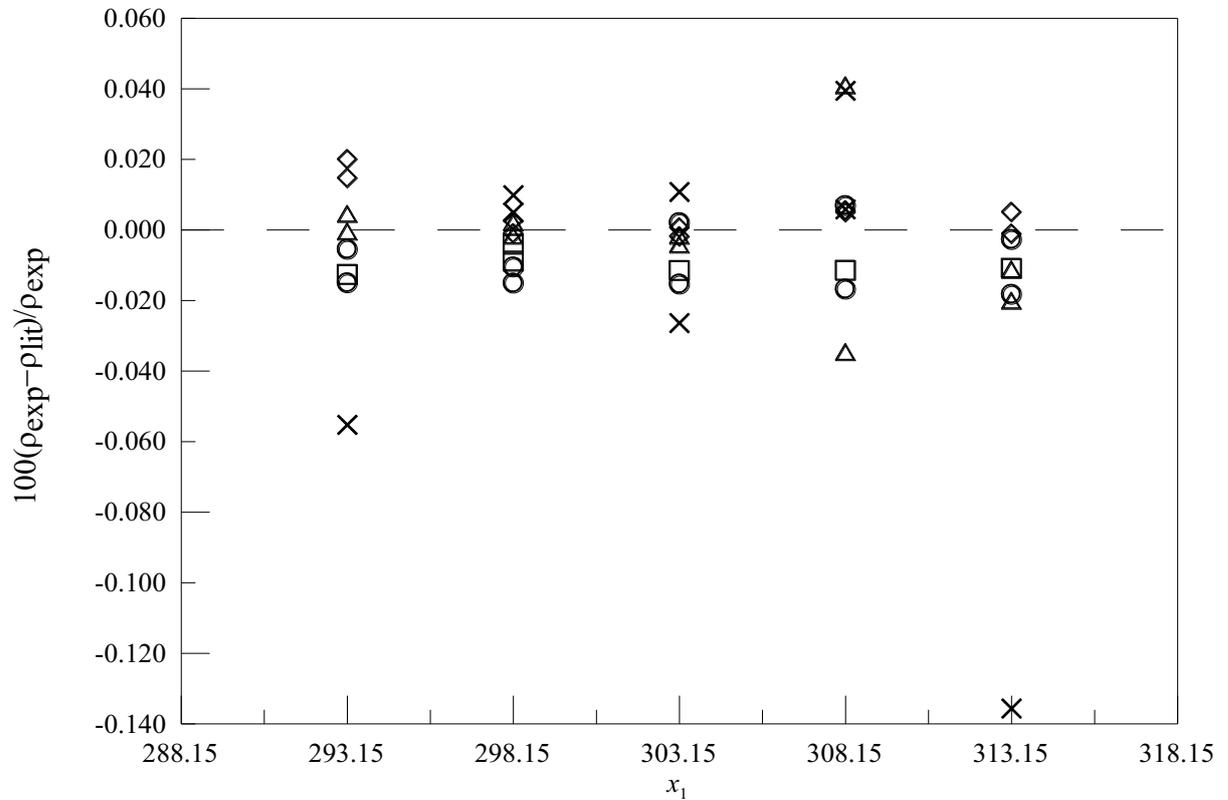
Tabela 2 - Comparação entre os dados da literatura (lit) e experimentais (exp) de densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹) e viscosidade dinâmica (η , mPa.s) dos reagentes puros a diferentes temperaturas

Componente	T / K	ρ_{exp}	ρ_{lit}	u_{exp}	u_{lit}	η_{exp}	η_{lit}
gama-Valerolactona (GVL)	293,15	1,053856	1,053989 ¹	1447,79	1447,3 ¹	2,0927	1,99 ¹
	298,15	1,049157	1,0492 ² ; 1,04925 ³	1429,80	1429,2 ¹	1,8724	1,82 ¹
	303,15	1,044455	1,044575 ¹	1411,85	1411,3 ¹	1,7194	1,67 ¹
	308,15	1,039750	1,039869 ¹	1393,92	1393,5 ¹	1,5856	1,53 ¹
	313,15	1,035047	1,035160 ¹	1376,34	1375,9 ¹	1,4690	1,42 ¹
Etanol	293,15	0,789527	0,789645 ⁴ ; 0,78957 ⁵	1160,72	1160,99 ⁴ ; 1159,6 ⁵	1,2392	1,2072 ⁴ ; 1,1988 ⁷
	298,15	0,785238	0,785356 ⁴ ; 0,78532 ⁶	1143,84	1143,84 ⁴ ; 1143,07 ⁶	1,0941	1,079 ⁸ ; 1,08 ⁶
	303,15	0,780916	0,781036 ⁴ ; 0,7809 ⁷	1126,87	1126,82 ⁴ ; 1125 ⁸	0,99838	1,0048 ⁴ ; 0,9897 ⁷
	308,15	0,776554	0,776684 ⁴ ; 0,7765 ⁸	1109,81	1109,92 ⁴ ; 1104 ⁸	0,91264	0,91867 ⁴ ; 0,897 ⁸
	313,15	0,772159	0,772300 ⁴ ; 0,77218 ⁵	1092,88	1093,16 ⁴ ; 1093 ⁸	0,83705	0,84223 ⁴ ; 0,815 ⁸
1-Propanol	293,15	0,803597	0,80360 ⁹ ; 0,80356 ¹⁰	1222,95	1222,5 ⁵	2,2540	2,194 ⁷
	298,15	0,799587	0,79960 ⁹ ; 0,79957 ¹¹	1205,68	1205,17 ¹¹ ; 1205,86 ¹³	1,9899	1,947 ¹⁵ ; 1,9690 ⁷
	303,15	0,795547	0,79556 ⁹ ; 0,79558 ¹⁰	1188,55	1182,6 ¹⁴	1,7518	1,735 ¹⁵ ; 1,7260 ⁷
	308,15	0,791426	0,79170 ⁹ ; 0,7911 ¹²	1171,57	1171,98 ¹³ ; 1163 ⁸	1,5593	1,5620 ¹⁶
	313,15	0,787312	0,7874 ⁸ ; 0,78747 ⁵	1154,78	1153,8 ⁵	1,3963	1,342 ⁸
1-Butanol	293,15	0,809639	0,80952 ¹⁰ ; 0,80948 ⁹	1257,08	1257,02 ²⁰ ; 1255,94 ²¹	3,0017	3,0656 ²³ ; 3,076 ²⁴
	298,15	0,805821	0,80583 ¹¹ ; 0,80580 ¹⁷	1240,07	1239,39 ²⁰ ; 1239,39 ¹¹	2,5898	2,585 ⁸ ; 2,6 ²⁰
	303,15	0,801975	0,801970 ¹⁸ ; 0,80199 ¹⁰	1223,19	1223 ⁸ ; 1222,08 ²¹	2,2797	2,274 ⁸ ; 2,306 ¹²
	308,15	0,798098	0,79806 ¹⁹ ; 0,798054 ²⁰	1206,44	1207 ⁸ ; 1205,79 ²¹	2,0171	2,012 ⁸ ; 2,02 ²⁰
	313,15	0,794186	0,794195 ¹⁸ ; 0,794146 ²⁰	1189,84	1189,5 ²² ; 1189,7 ¹⁸	1,7996	1,768 ⁸ ; 1,79 ²⁰
1-Pentanol	293,15	0,814650	0,8151 ²⁵ ; 0,81514 ⁹	1292,87	1290,7 ²⁶	4,0741	4,064 ²⁶
	298,15	0,810980	0,81094 ¹⁹ ; 0,8109 ⁸	1275,90	1275,33 ¹³ ; 1275,18 ¹¹	3,4975	3,471 ⁸ ; 3,5344 ²⁴
	303,15	0,807287	0,8072 ¹² ; 0,80750 ⁹	1259,05	1262 ⁸ ; 1245,2 ¹⁵	3,0316	3,017 ⁸ ; 3,086 ¹²
	308,15	0,803567	0,80352 ¹⁹ ; 0,80325 ⁹	1242,33	1241,95 ¹³ ; 1241,4 ²⁷	2,6629	2,639 ⁸ ; 2,689 ¹²
	313,15	0,799815	0,8009 ⁸	1225,77	1228 ⁸	2,3503	2,316 ⁸

PAPOVIĆ et al. (1), ZAITSEVA et al. (2), CORRÊA et al. (3), BITTENCOURT et al. (4), PALAIOLOGOU et al. (5), SALINAS et al. (6), MOUSAVI et al. (7), HASAN et al. (8), ALMASI et al. (9), AWWAD et al. (10), KIYOHARA et al. (11), AMINABHAVI et al. (12), KUMAR et al. (13), ROY et al. (14), MANUKONDA et al. (15), SASTRY et al. (16), PAN et al. (17), ALAVIANMEHR et al. (18), DOMAŃSKA et al. (19), ZOREBSKI et al. (20), TRONCOSO et al. (21), GINER et al. (22), CANO-GÓMEZ et al. (23), WEI et al. (24), GALVÃO (25), MAKOWSKA et al. (26), SRINIVASAREDDY et al. (27).

Figura 31 – Desvios relativos da densidade das substâncias químicas para diferentes temperaturas. GVL (\square), Etanol (\circ), 1-propanol (\triangle), 1-butanol (\diamond), 1-pentanol

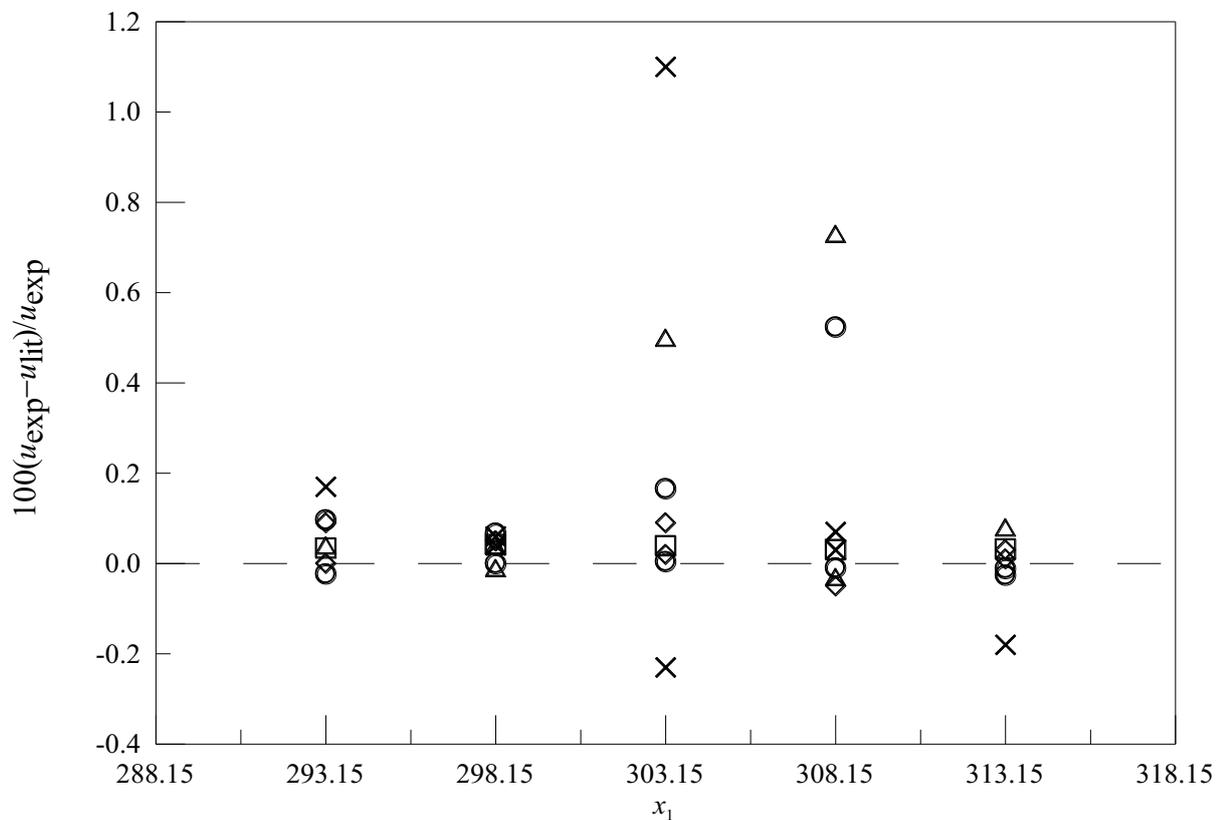
(\times)



Fonte: Autor

Percebe-se que para a densidade, o desvio não ultrapassa a faixa entre 0,040 e -0,060 %, exceto para um único ponto a 313,15 K do 1-pentanol de HASAN et al.. Estes autores utilizaram um picnômetro para obter as medidas de densidade com uma incerteza de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$.

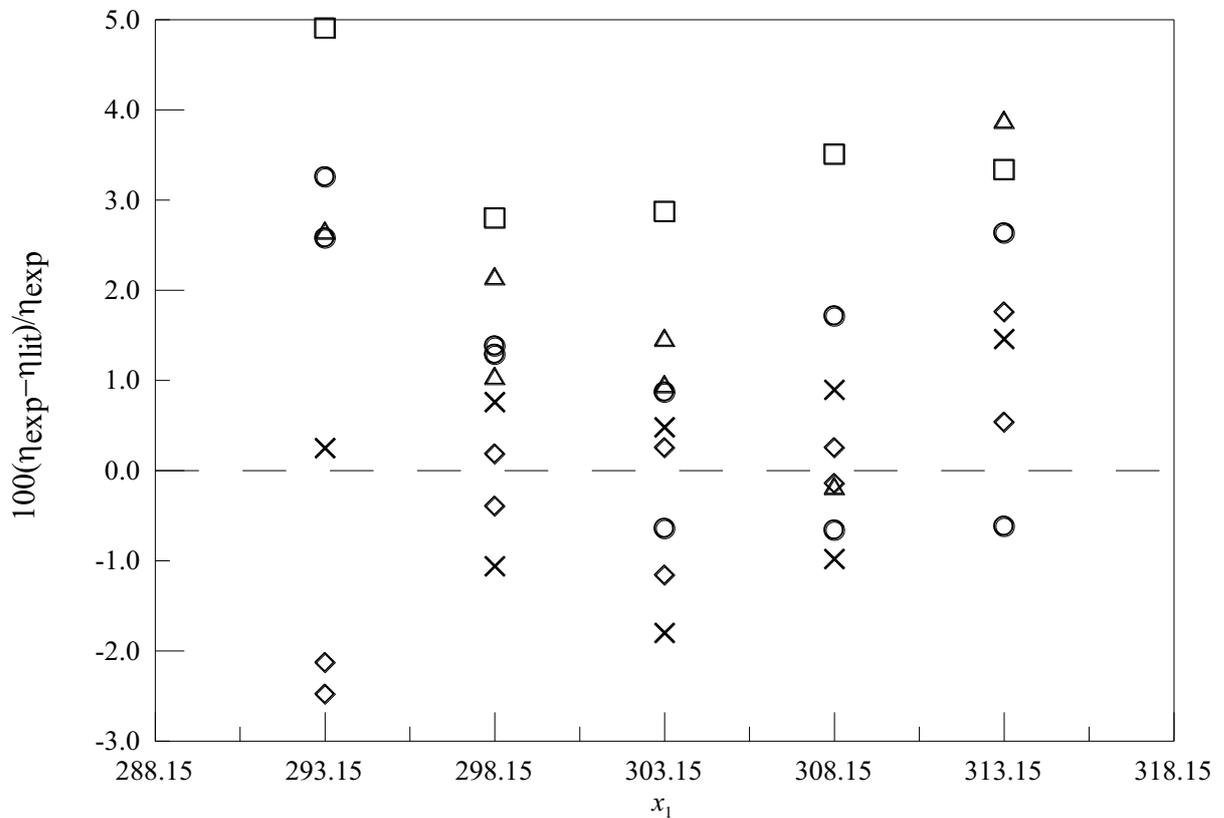
Figura 32 – Desvios relativos da velocidade do som das substâncias químicas para diferentes temperaturas. GVL (\square), Etanol (\circ), 1-propanol (\triangle), 1-butanol (\diamond), 1-pentanol (\times)



Fonte: Autor

Para a velocidade do som, a grande maioria dos valores resultou em desvios relativos dentro de $\pm 0,2\%$. Por outro lado, percebe-se que há um ponto aleatório com o maior desvio relativo de $1,1\%$, onde os autores utilizaram um interferômetro ultrassônico, o qual operou a 2 MHz e resultou em uma incerteza nos valores de $\pm 0,2\%$. A impureza dos reagentes e sua origem, a metodologia de como foi feita a medição e o equipamento definitivamente afetam o desvio.

Figura 33 – Desvios relativos da viscosidade das substâncias químicas para diferentes temperaturas. GVL (\square), Etanol (\circ), 1-propanol (\triangle), 1-butanol (\diamond), 1-pentanol (\times)



Fonte: Autor

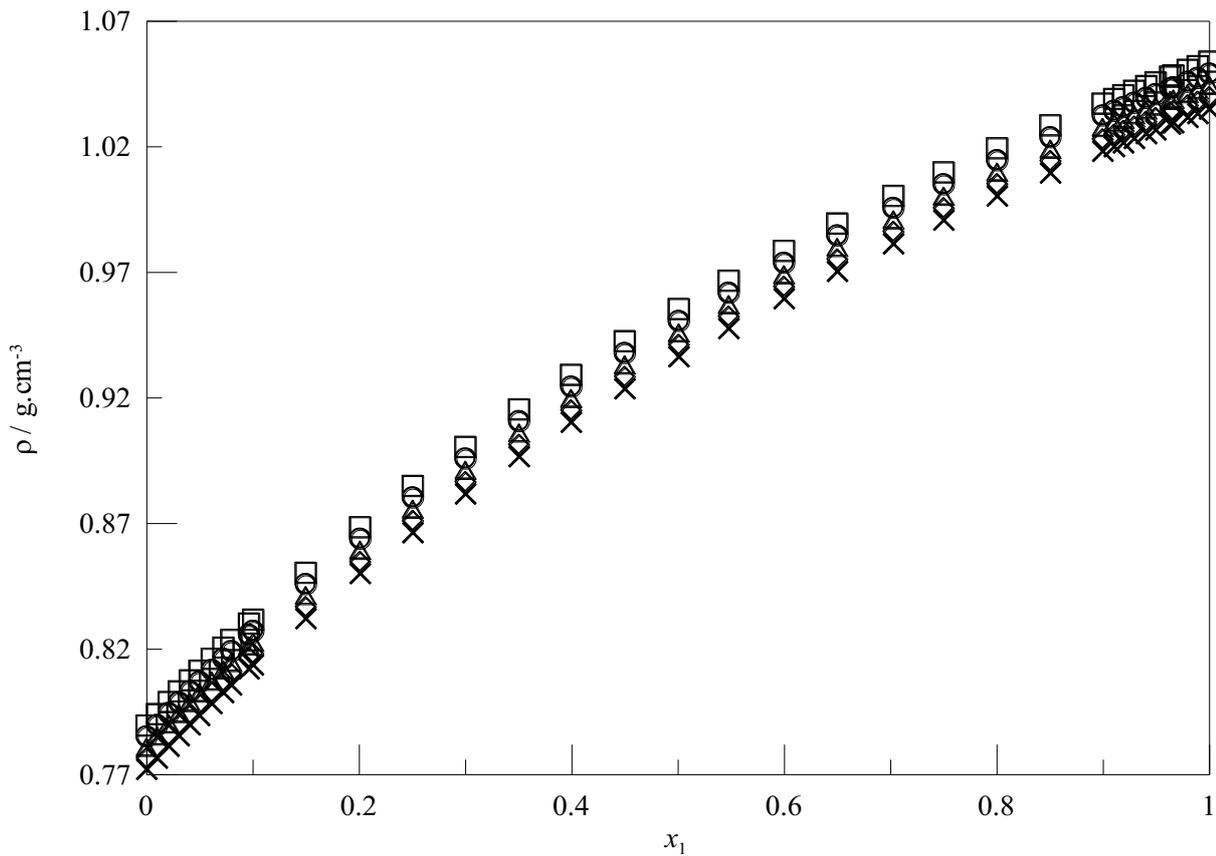
Em relação à viscosidade, os valores se encontram majoritariamente entre 4,0 e -2,0 %. Esses desvios são aceitáveis, uma vez que há uma diferença entre a medição das propriedades de um trabalho para outro, seja por causa de um equipamento diferente, por exemplo. Além disso, a pureza do reagente, condições do ambiente e umidade relativa também influenciam. Observa-se que a densidade dos álcoois aumenta ligeiramente após ter contanto com a atmosfera ambiente devido à umidade do ar.

6.3 GVL COM ETANOL

Para o sistema líquido gama-valerolactona (1) com etanol (2), as Figuras 34 e 35 mostram os comportamentos da densidade e velocidade do som, inclusive para diluições infinitas, ou seja, contendo uma maior quantidade de pontos nos extremos das curvas. Este sistema foi feito duas vezes e seus valores podem ser conferidos no apêndice B, Tabela B9,

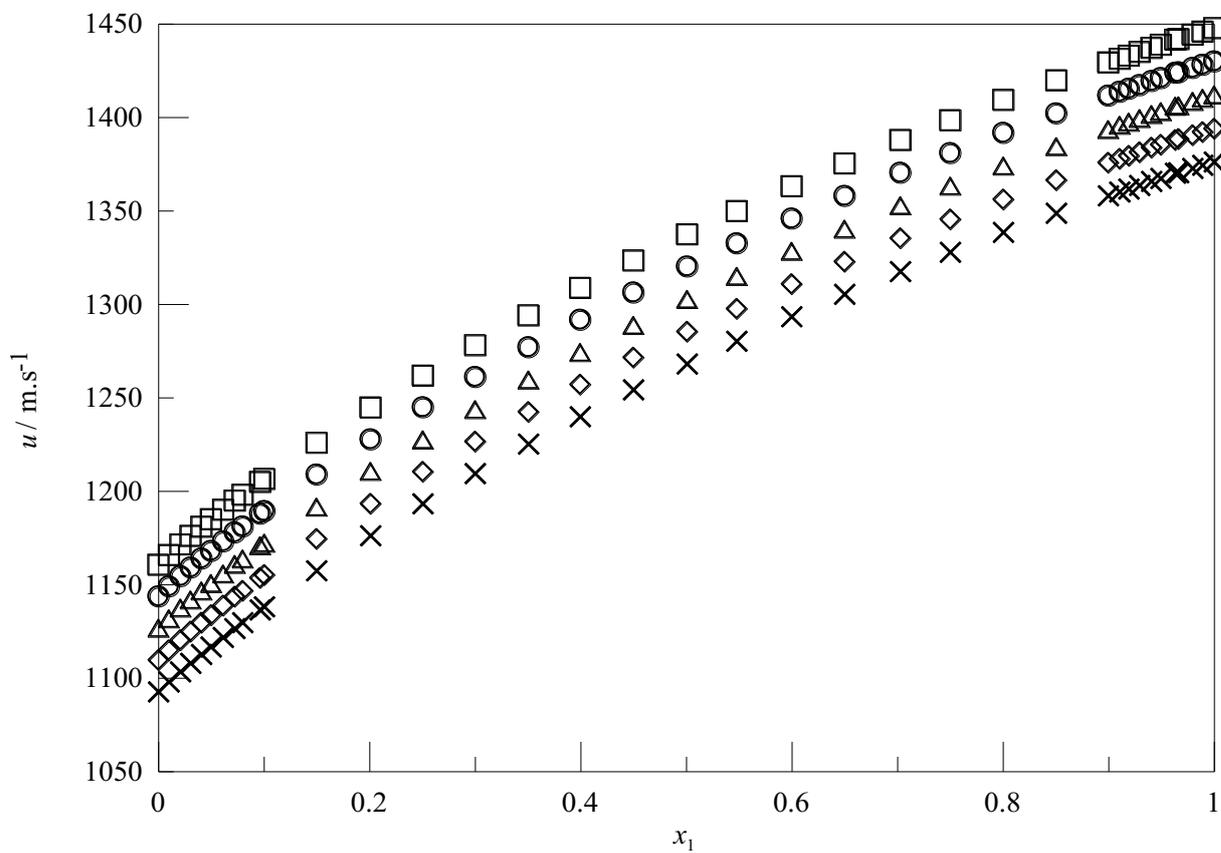
bem como na Tabela B1. Já a Figura 36 apresenta o comportamento da viscosidade (vide Tabela B1) para toda faixa de composição e para as cinco temperaturas de 293,15 a 313,15 K ao passo de 5 K.

Figura 34 – Densidade (ρ) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



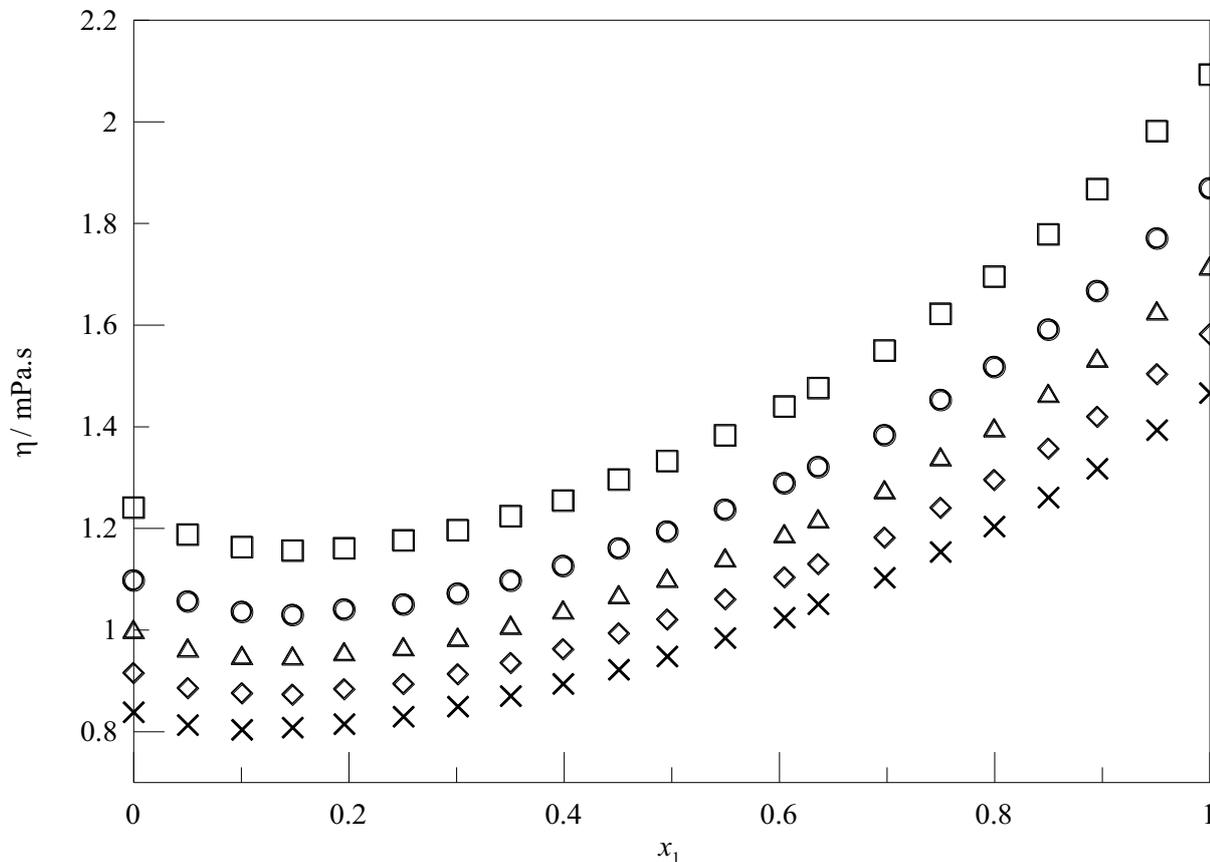
Fonte: Autor

Figura 35 – Velocidade do som (u) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



Fonte: Autor

Figura 36 – Viscosidade dinâmica (η) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).

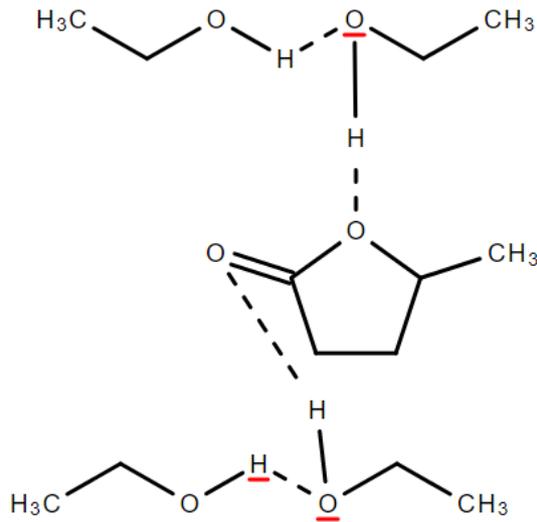


Fonte: Autor

Como esperado, o valor de todas as propriedades diminui à medida que a temperatura aumenta, pois o movimento das moléculas é diretamente proporcional à temperatura, enquanto que as forças intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio são inversamente proporcionais (BOODIDA et al., 2008). Em outras palavras, o efeito térmico não favorece as ligações de hidrogênio e amplifica a agitação molecular, e assim, a distância entre as moléculas, cujos volumes se tornam maiores. Ao analisar os gráficos, a propriedade menos sensível ao efeito térmico é a densidade e a mais afetada, a viscosidade. O comportamento desta, por sua vez, se mostra interessante devido à região de mínimo, logo no início, onde há uma concentração baixa de gama-valerolactona (GVL). Isto é, ao invés de aumentar, pois a viscosidade da lactona é maior que do etanol, pelo contrário, o comportamento inicial da viscosidade da solução é de decréscimo, análogo ao efeito de um plastificante ao ser adicionado em uma matriz de polímero. Neste cenário, o GVL deve se acomodar entre as

cadeias poliméricas do etanol, enfraquecendo a ligação entre estas e/ou aumentando a distância entre elas em face da grande estrutura da lactona. A Figura 37 ilustra tal fenômeno:

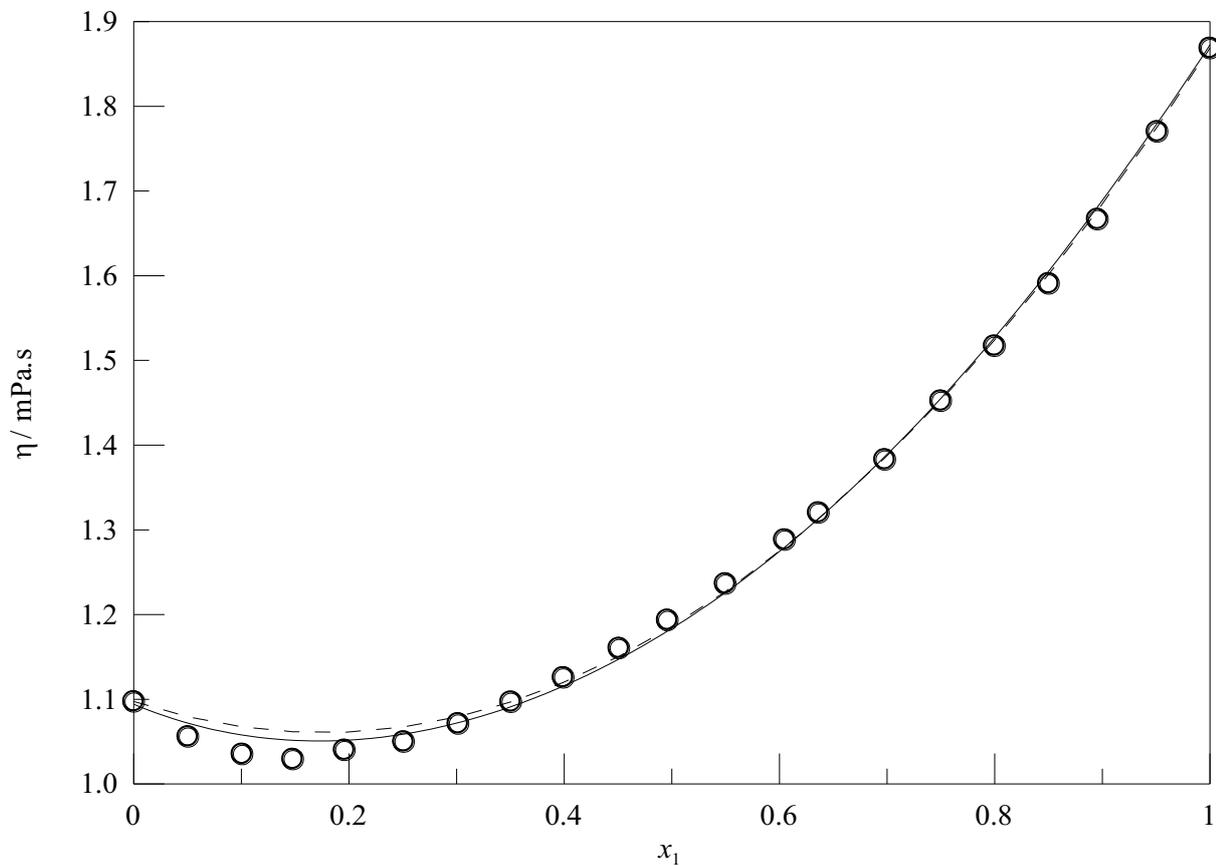
Figura 37 – Interações intermoleculares entre o etanol e o GVL, o qual se acomoda entre as cadeias poliméricas do álcool



Fonte: Autor

Os dados experimentais de densidade, velocidade do som e viscosidade dinâmica foram correlacionados no modelo de Jouyban-Acree (J&A). Ainda, as viscosidades foram ajustadas nos modelos de mistura, determinando-se os parâmetros de interação e a sua dependência com a temperatura, e podem ser encontrados nas Tabelas B14 e B17, respectivamente. Os desvios relativos para todos os modelos alcançaram valores baixos (< 2,1 %). Apesar do modelo de Hind et al. possuir apenas um parâmetro e apresentar um desvio maior dos dados experimentais para baixas concentrações de GVL, o mesmo se mostrou tão eficiente quanto o modelo de J&A, o qual demandou dois parâmetros para se adequar melhor como mostra a Figura 38:

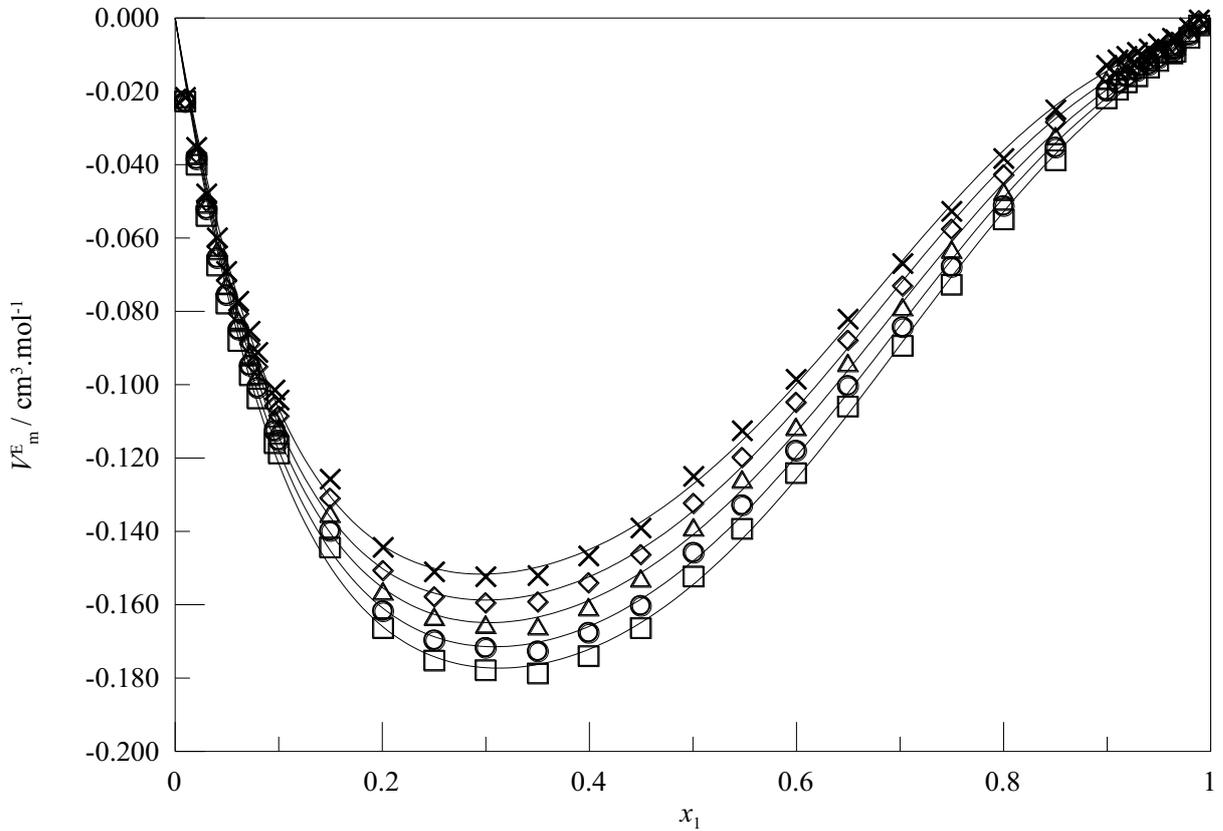
Figura 38 – Dados de viscosidade experimentais (○) e calculados pelos modelos de Jouyban-Acree (□) e Hind et al. (--) para o sistema GVL + etanol a 298,15 K



Fonte: Autor

A Figura 39 ilustra o comportamento do volume molar excesso em função da fração molar de GVL a cinco temperaturas, calculado pela equação (13) e ajustado na expansão de Redlich-Kister pela expressão (17), cujos valores dos parâmetros estão no apêndice B (Tabela B5). No apêndice A, Figura A21, os volumes molares excesso deste sistema feito duas vezes são confrontados, comprovando a reprodutibilidade do sistema, a precisão das medidas e a baixa incerteza dos valores ($\pm 0,003 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Figura 39 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

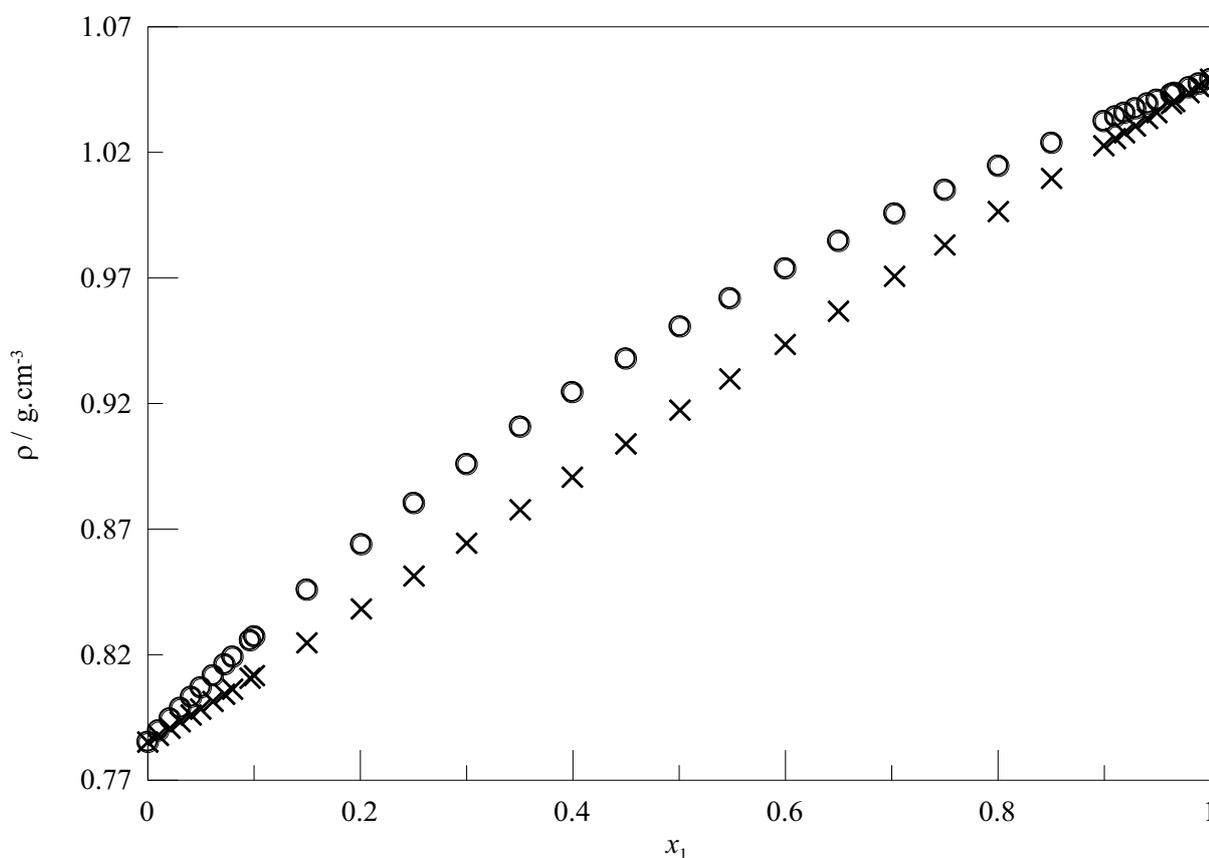


Fonte: Autor

O volume molar excesso apresenta uma curva assimétrica e totalmente negativa em todo o intervalo, o que significa que a solução real resultante da mistura de GVL com etanol apresenta um volume molar menor que o volume molar ideal do mesmo sistema. Esta contração do volume pode ser uma consequência de interações químicas, tais como (1) ligação de hidrogênio entre o hidrogênio da hidroxila do etanol e o oxigênio do GVL e (2) dipolo-dipolo, pois ambas as moléculas são polares (NAGY, 2014). Além dos efeitos químicos, também há interações estruturais devido às diferenças significativas de volume e de forma entre o álcool e a lactona (NAIN, 2007), e ainda interações físicas, as quais ocorrem entre as cadeias carbônicas das substâncias (BAHADUR, 2008). À medida que a temperatura aumenta, a energia cinética das moléculas também aumenta, porém a propriedade excesso tem seu valor absoluto reduzido, levando a uma contração menor do volume na mesma composição. Este efeito térmico no volume também acontece no trabalho de BOODIDA et al.

(2008), onde gama-butirolactona é misturado com N-metilacetamida, predominando as interações dipolo-dipolo; enquanto que o oposto ocorre no estudo de IGLESIAS-SILVA et al. (2019) com misturas de 1-pentanol + 2-pentanol e 2-pentanol + 2-metil-1-butanol. A Figura 40 compara as densidades real e ideal, esta calculada pela equação (5) – relação da soma. A diferença entre elas reitera que a solução resultante da mistura das duas espécies químicas distintas tem uma maior quantidade de matéria para o mesmo volume frente ao cenário ideal:

Figura 40 – Densidades real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K

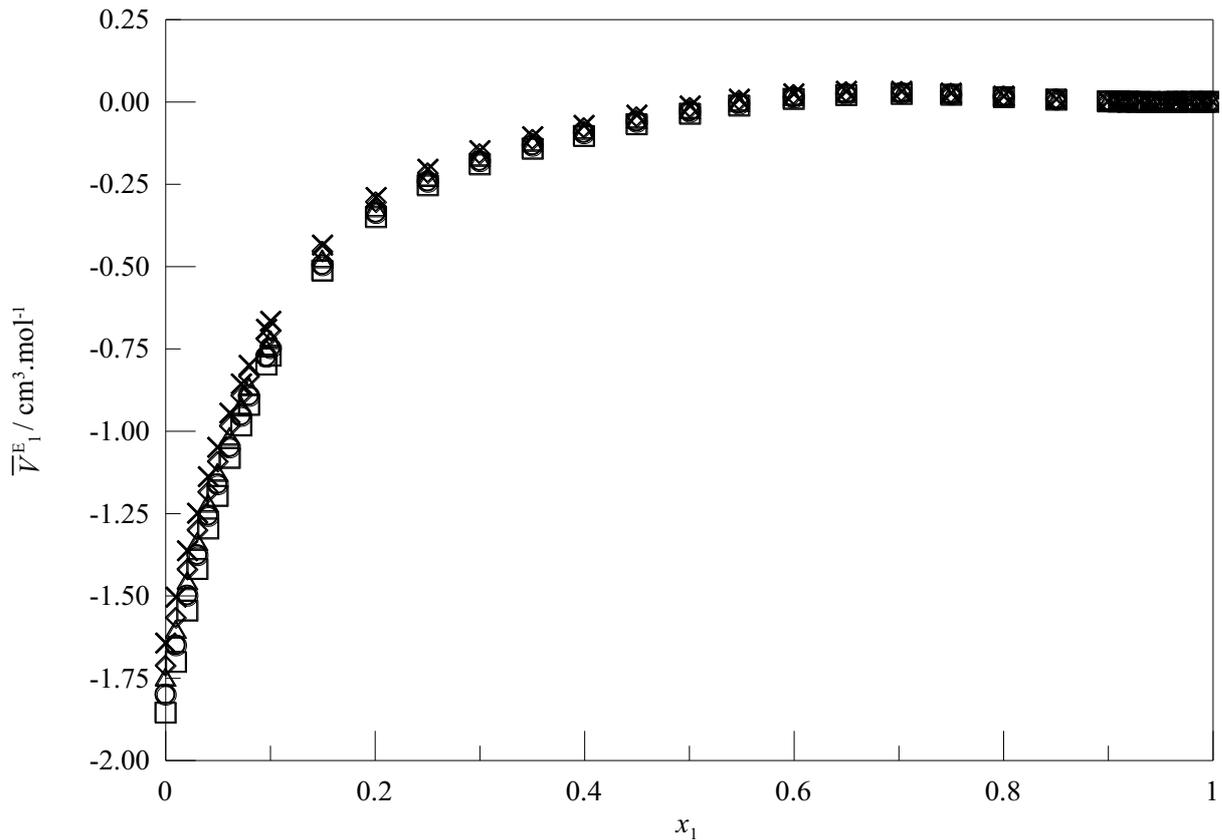


Fonte: Autor

A partir do volume molar excesso, geram-se propriedades volumétricas como os volumes molar aparente, parcial molar, parcial molar excesso e parcial molar à diluição infinita, segundo as equações (20)-(23). Ressalta-se que os volumes parciais molar, e consequentemente, os volumes parciais molar excesso foram calculados através de Redlich-Kister, inclusive à diluição infinita. As Figuras 41-42 revelam o comportamento dos volumes parciais molar excesso da lactona e do álcool, cuja Tabela B9 contém os seus valores

numéricos. Para as demais propriedades volumétricas supracitadas, seus gráficos e valores se encontram nas Figuras A1-A4 e Tabela B9.

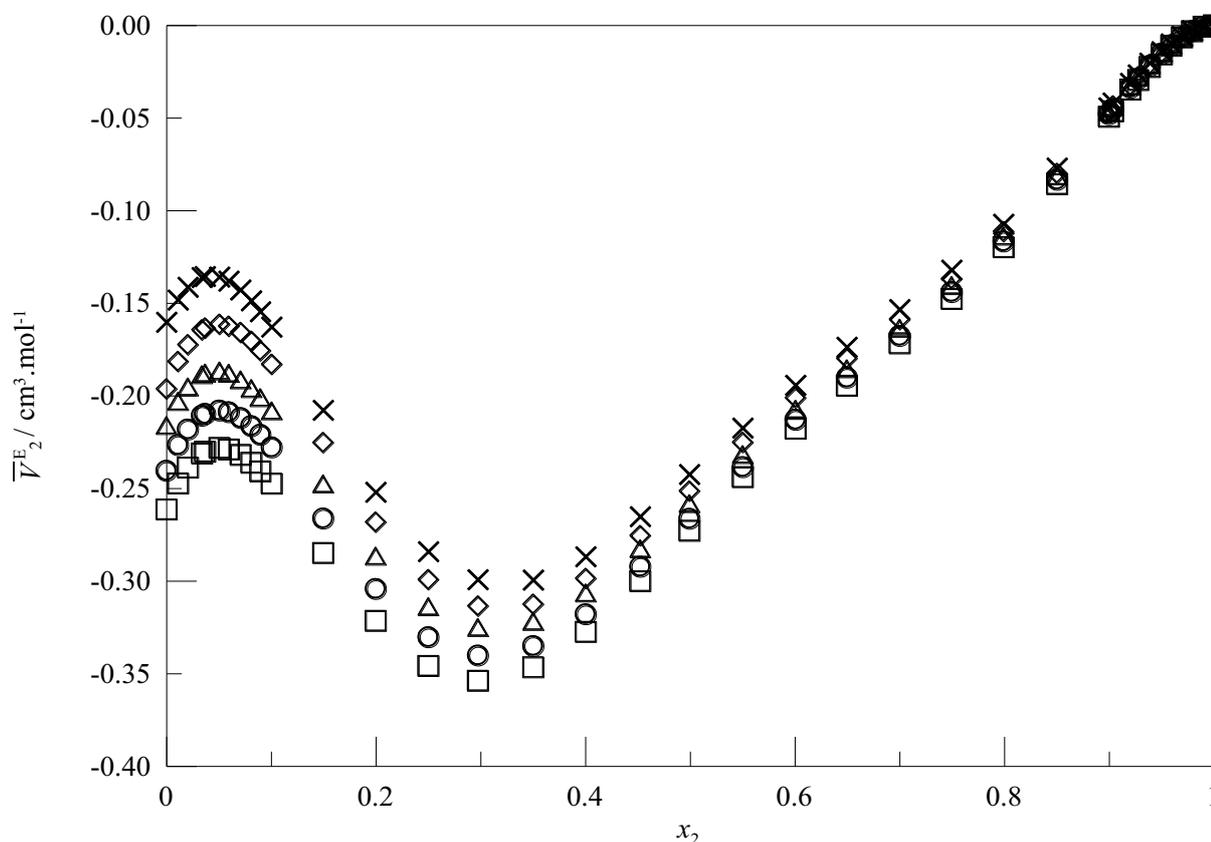
Figura 41 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



Fonte: Autor

De acordo com o gráfico do volume parcial molar excesso da lactona em função da sua composição para as cinco temperaturas estudadas, o comportamento é crescente até atingir um valor praticamente constante a partir de $x_1 = 0,4$. O seu volume parcial molar excesso, porém, não sofre praticamente nenhuma modificação com o efeito térmico.

Figura 42 – Volume parcial molar excesso do etanol (\bar{V}_2^E) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de etanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×)



Fonte: Autor

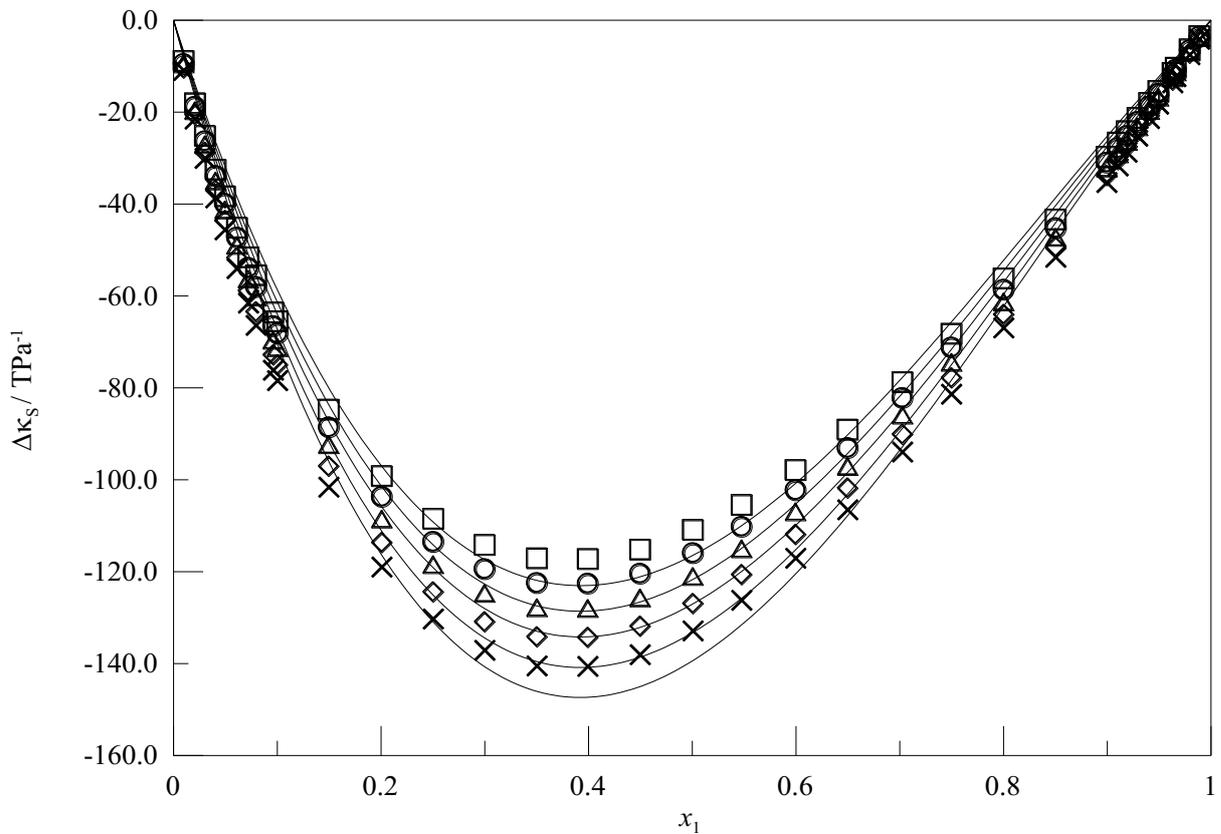
Para o etanol, percebe-se que logo no início seu valor aumenta até x_2 ser igual a 0,05, devido a uma certa quebra de autoassociações do álcool; depois volta a decair até $x_2 = 0,3$ e por fim, cresce novamente de forma permanente. Quanto ao efeito da temperatura no seu volume parcial molar excesso, há um leve deslocamento das curvas para cima, isto é, menores valores absolutos para concentrações maiores que 60 % de GVL ($x_2 < 0,4$), pois justamente o aumento da temperatura quebra uma maior quantidade de ligações de hidrogênio do etanol autoassociado, expandindo seu volume molar.

Em outras palavras, comparando com o comportamento do volume molar excesso (Figura 39), quando o volume parcial da lactona não sofre mais nenhuma mudança ($x_1 > 0,4$) e o volume parcial do etanol começa a aumentar após atingir seu menor valor ($x_2 < 0,35$), o volume da solução já atingiu sua máxima contração, portanto o volume molar excesso começa a aumentar. Mesmo assim, a magnitude da grandeza excesso ainda é negativa, o que significa

que há uma interação mais forte entre as espécies químicas diferentes frente às similares (NAESSEMS; CLARÁ; MARIGLIANO, 2017). Nota-se que o volume parcial do etanol é o que tem uma maior variação de comportamento – regiões de máximo e mínimo - em função da composição, ressaltando tanto a sua grande participação no volume total da mistura bem como a mudança de intensidade das forças intermoleculares (SIBIYA et al., 2009). Todavia, em termos numéricos, o volume parcial molar do GVL apresenta a maior variação.

A partir dos dados de densidade e velocidade do som, o desvio da compressibilidade isentrópica é apresentado em função da fração molar de GVL na Figura 43. Os valores dos parâmetros da expansão de Redlich-Kister para esta grandeza se encontram na Tabela B6.

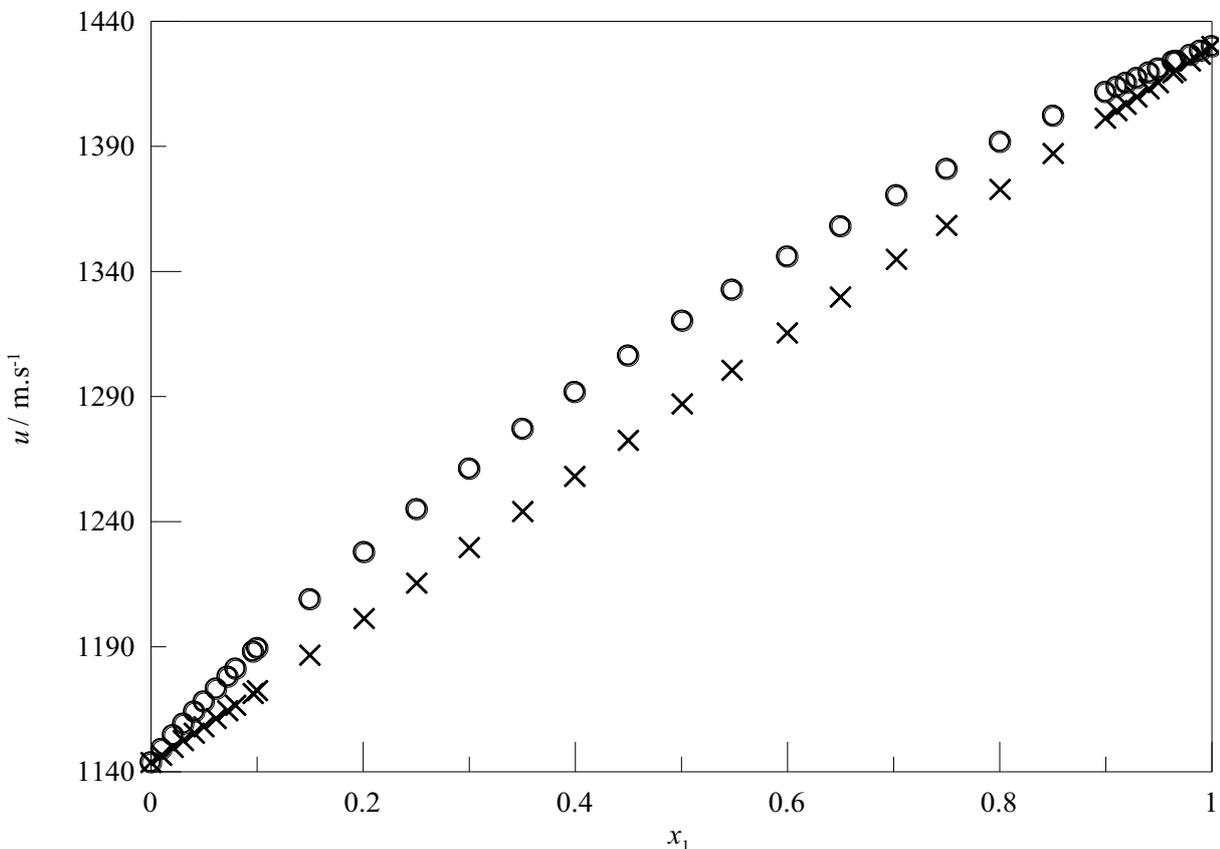
Figura 43 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister



Fonte: Autor

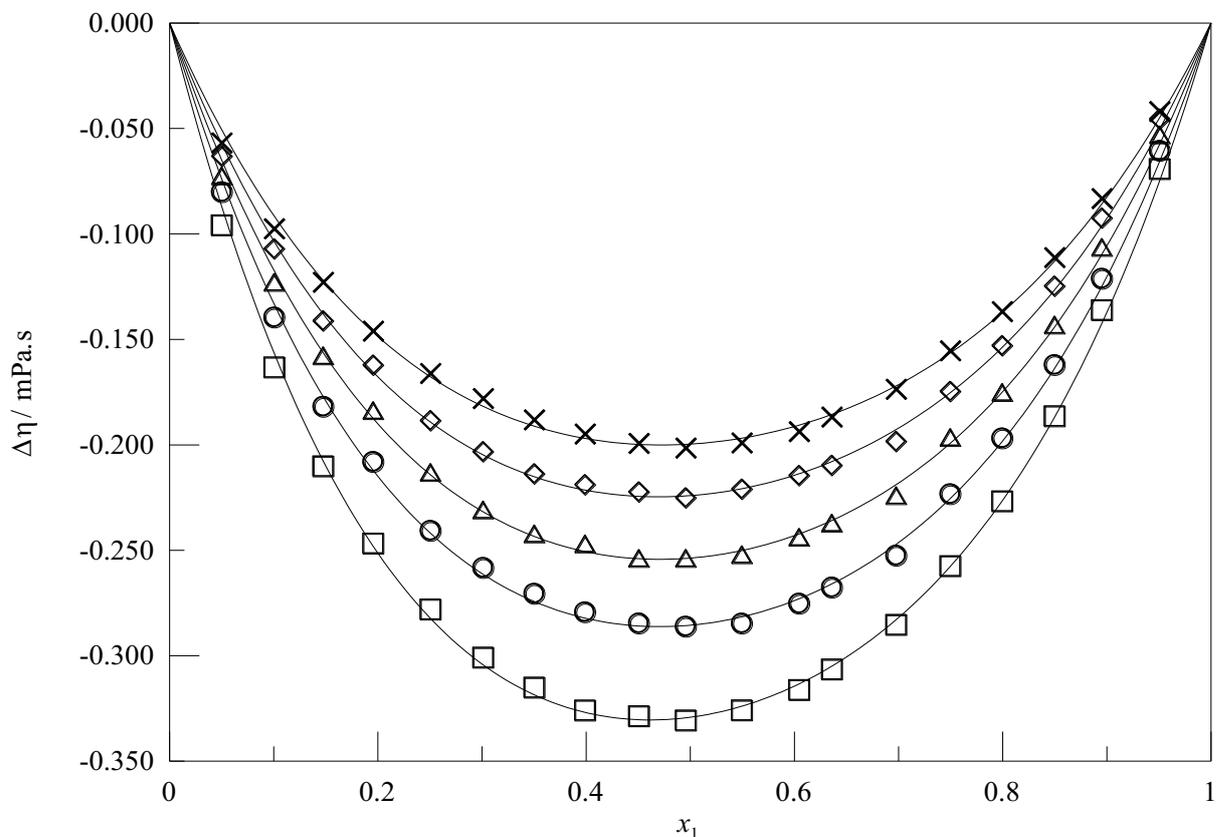
O desvio da compressibilidade isentrópica corresponde a uma curva levemente assimétrica, com ponto de mínimo próximo de $x_1 = 0,4$, e completamente negativa para toda a faixa de composição bem como para todas as temperaturas. De forma análoga ao volume molar excesso, as diferenças entre os volumes livres, natureza química e forma das moléculas tanto do etanol quanto do gama-valerolactona contribuem para que o desvio seja negativo, pois o empacotamento entre as moléculas acontece de forma mais eficiente quando comparado com os componentes puros (SRINIVASAREDDY et al. 2018). À medida que a temperatura aumenta, a acomodação entre as moléculas se torna ainda mais significativa, uma vez que o volume livre entre as mesmas também aumenta. Neste sentido, o desvio da propriedade resulta em valores mais negativos para temperaturas maiores. A Figura 44 traz uma comparação entre a velocidade do som na solução real e ideal, sendo que a propriedade é maior no cenário real, onde as interações intermoleculares acontecem de tal forma que o arranjo das moléculas reduz o movimento das mesmas:

Figura 44 – Velocidades do som real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Com os dados de viscosidade dinâmica, o desvio da viscosidade segue na Figura 45. Os valores dos parâmetros de Redlich-Kister para esta propriedade podem ser conferidos na Tabela B7:

Figura 45 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

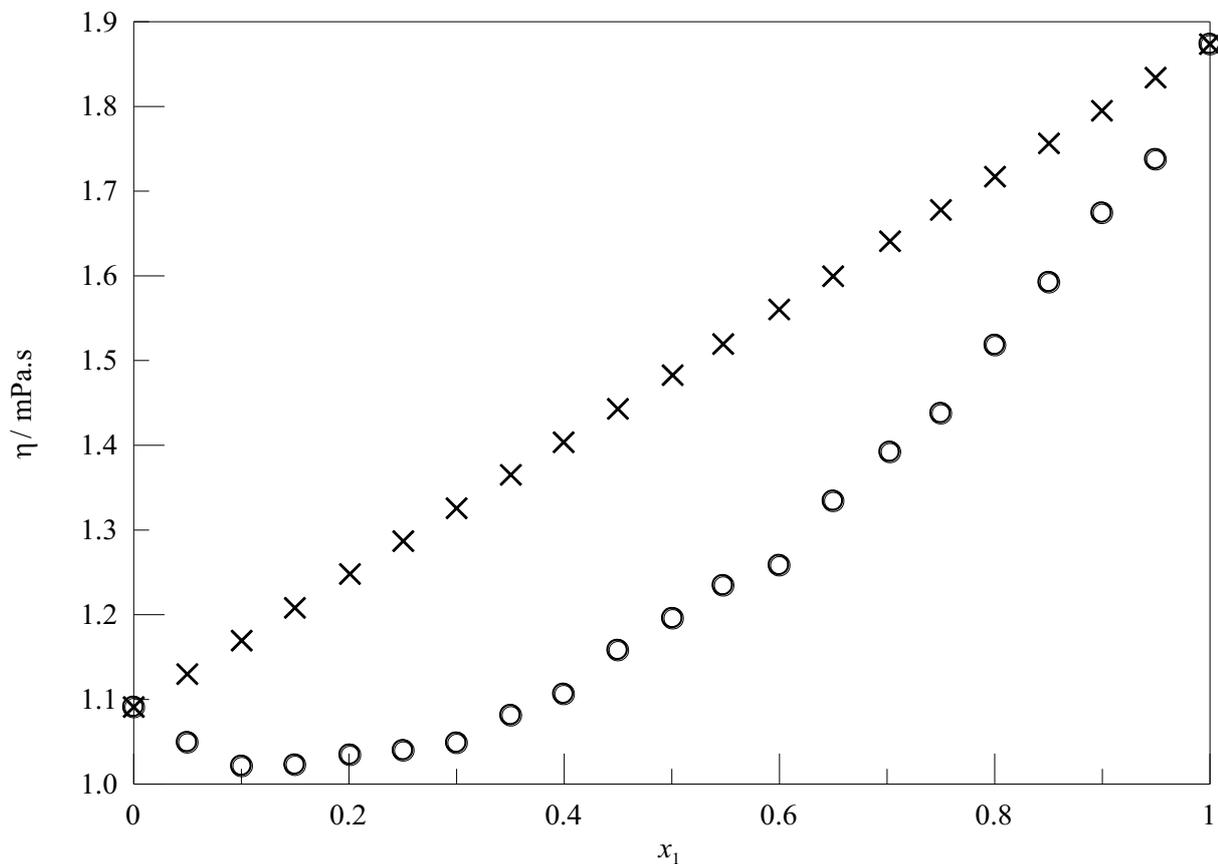


Fonte: Autor

O comportamento do desvio da viscosidade se mostra totalmente negativo para toda faixa de composição e simétrico devido aos valores próximos das viscosidades de ambos os reagentes. Valores negativos para o desvio da propriedade significam que a viscosidade da solução real é menor do que a viscosidade dos componentes da solução, como pode ser visto na Figura 46. Este desvio se deve às diferenças não favoráveis entre o tamanho e formato das cadeias carbônicas, e ligações de hidrogênio fracas bem como poucas interações dipolo-

dipolo entre as diferentes substâncias químicas. O acréscimo de temperatura torna o desvio significativamente menor devido à redução da viscosidade da solução.

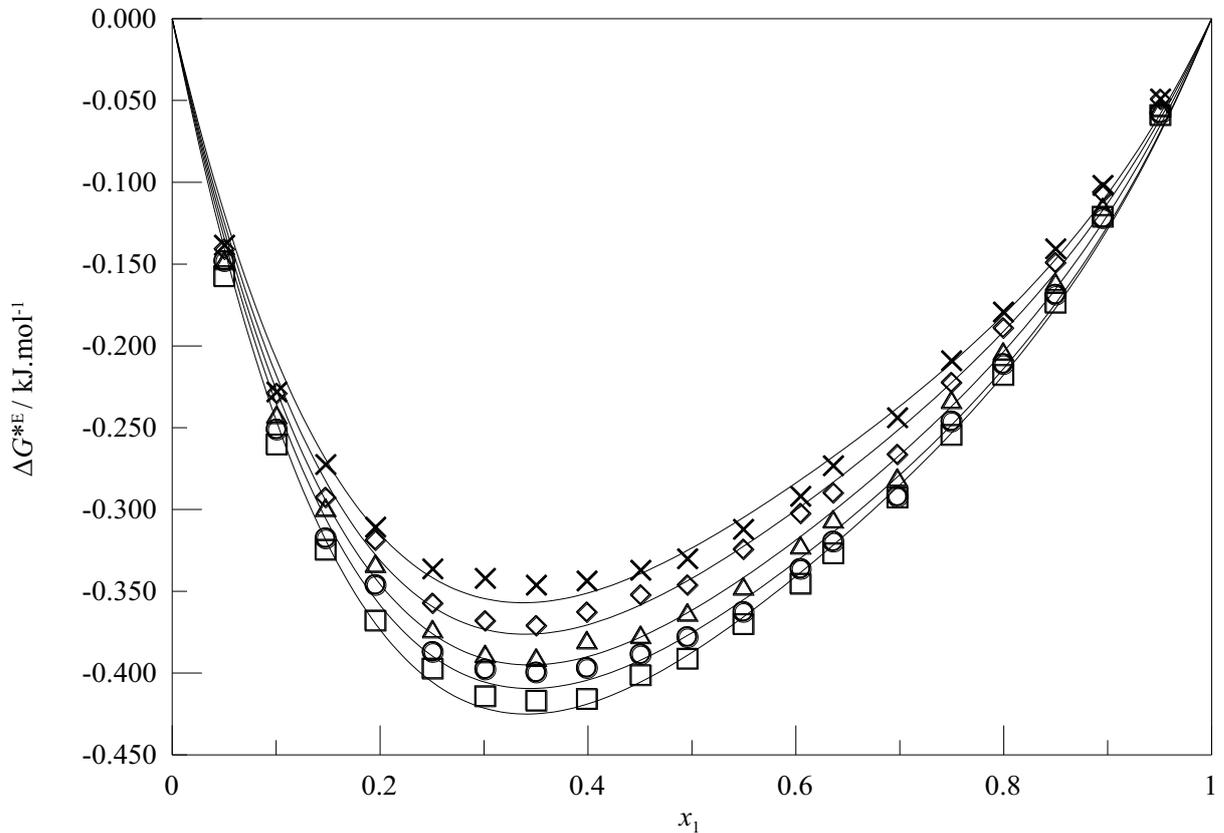
Figura 46 – Viscosidades real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

Os dados experimentais de densidade e viscosidade levam a obtenção da energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso, indicada na Figura 47. Os valores dos parâmetros da equação de Redlich-Kister estão disponíveis na Tabela B8.

Figura 47 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

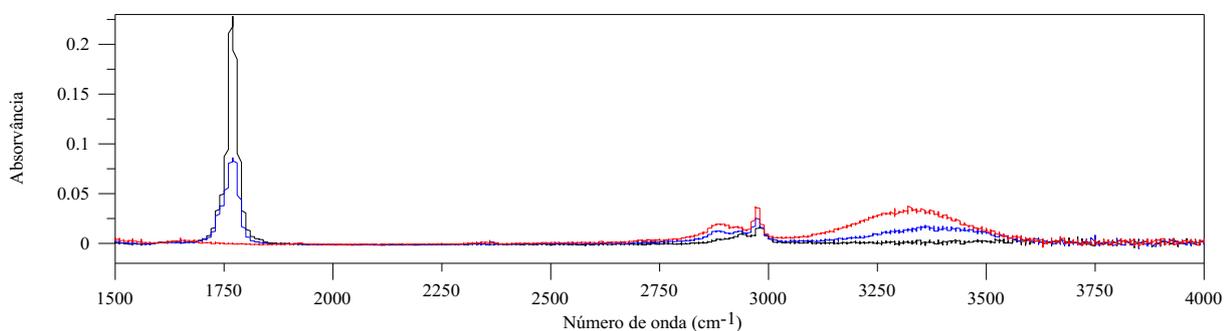


Fonte: Autor

A energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso segue um comportamento inteiramente negativo, indicando que as interações fracas se sobressaem frente às interações fortes, embora o etanol, doador de próton, e o GVL, receptor de elétrons, sejam polares (ALAVIANMEHR; HEMMATI; GHODRATI, 2016). As suas curvas apresentam uma leve assimetria, similar ao volume molar excesso e ao desvio da compressibilidade isentrópica. Quanto maior a temperatura do sistema, menor será o desvio. Este efeito térmico pode ser o resultado das interações estruturais devido à diferença da estrutura e volume molar da lactona e etanol, físicas como forças de van der Waals entre ambos e ligações de hidrogênio fracas.

Para investigar mais a fundo os fenômenos existentes a nível microscópico, as soluções de etanol com GVL a diferentes concentrações foram analisadas através de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN), e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Seguem os espectros nas Figuras 48-50:

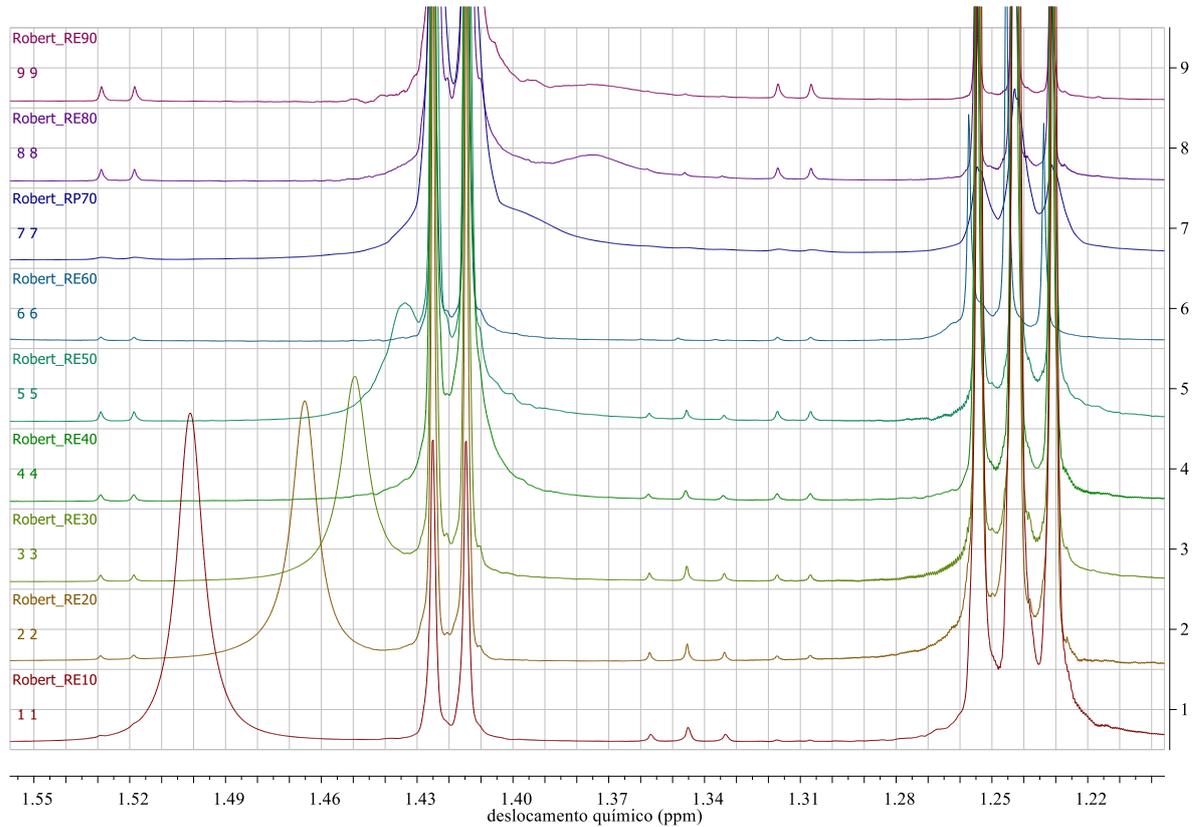
Figura 48 – Espectros da solução composta por GVL e etanol na região do infravermelho para diferentes frações molares de GVL (x_1). Etanol (vermelho), $x_1 = 30\%$ (azul), GVL (preto)



Fonte: Autor

De acordo com o espectro de FTIR, a banda referente à hidroxila do etanol localizada em 3.300 cm^{-1} se desloca para a direita, região de maior número de onda, ou melhor, de maior frequência, com o acréscimo de GVL. Ou seja, este deslocamento é indício de ligações de hidrogênio entre o etanol e a lactona, e o sentido do movimento da banda para maiores frequências sugere que a força destas ligações é relativamente grande.

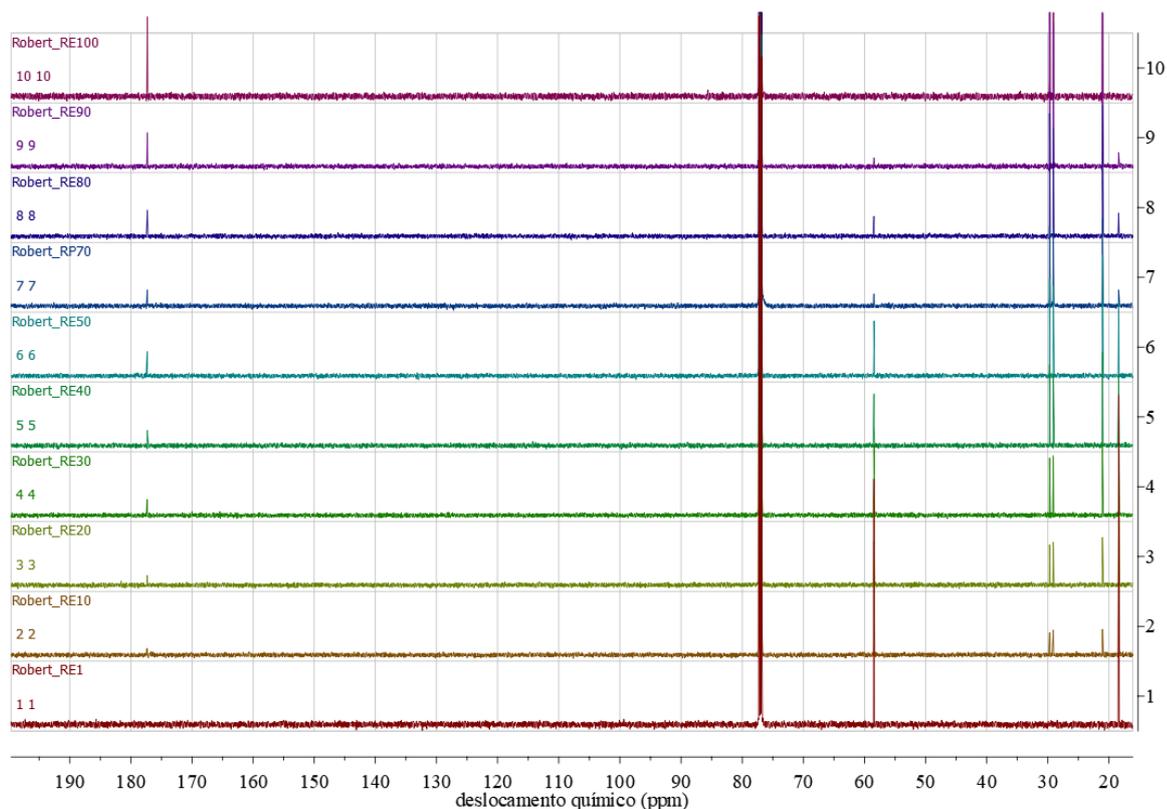
Figura 49 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) da solução composta por GVL e etanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). $x_1 = 10\%$ (primeiro de baixo – RE10) até $x_1 = 90\%$ (primeiro de cima – RE90)



Fonte: Autor

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio também apresenta um movimento, porém para menores deslocamentos químicos, e conseqüentemente, menores frequências. Enquanto que no FTIR, o aumento de GVL levou a banda da hidroxila a maiores frequências, no RMN-H, levou o deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila a menores frequências. Esta contradição é um fenômeno conhecido como *blue shift*, também ocorrido no estudo de YAGHINI et al. (2018).

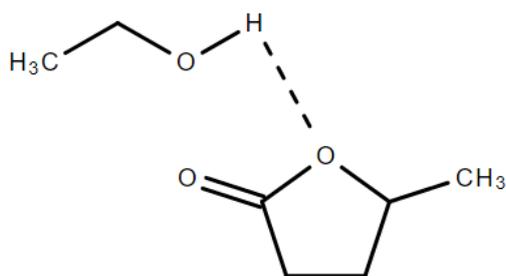
Figura 50 – Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) da solução composta por GVL e etanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Etanol (primeiro de baixo – RE1) até GVL (primeiro de cima – RE100)



Fonte: Autor

Já na ressonância magnética nuclear de carbono, não há nenhum movimento dos deslocamentos químicos, inclusive da carbonila do GVL (em torno de 180 ppm). Portanto, provavelmente a ligação de hidrogênio ocorre entre o oxigênio pertencente ao ciclo do gama-valerolactona e o hidrogênio da hidroxila do etanol como mostra a Figura 51:

Figura 51 – Ligação de hidrogênio entre uma molécula de etanol e uma molécula de gama-valerolactona (GVL)

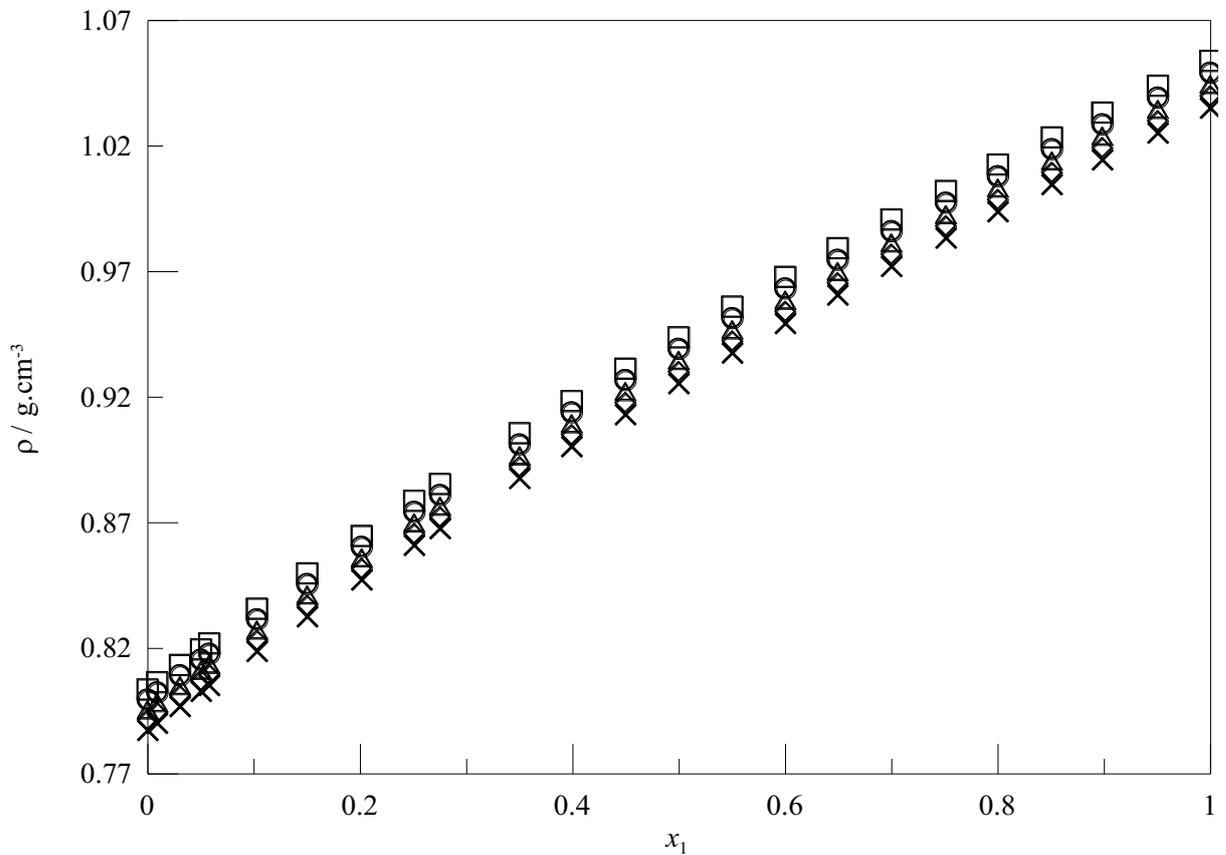


Fonte: Autor.

6.4 GVL COM 1-PROPANOL

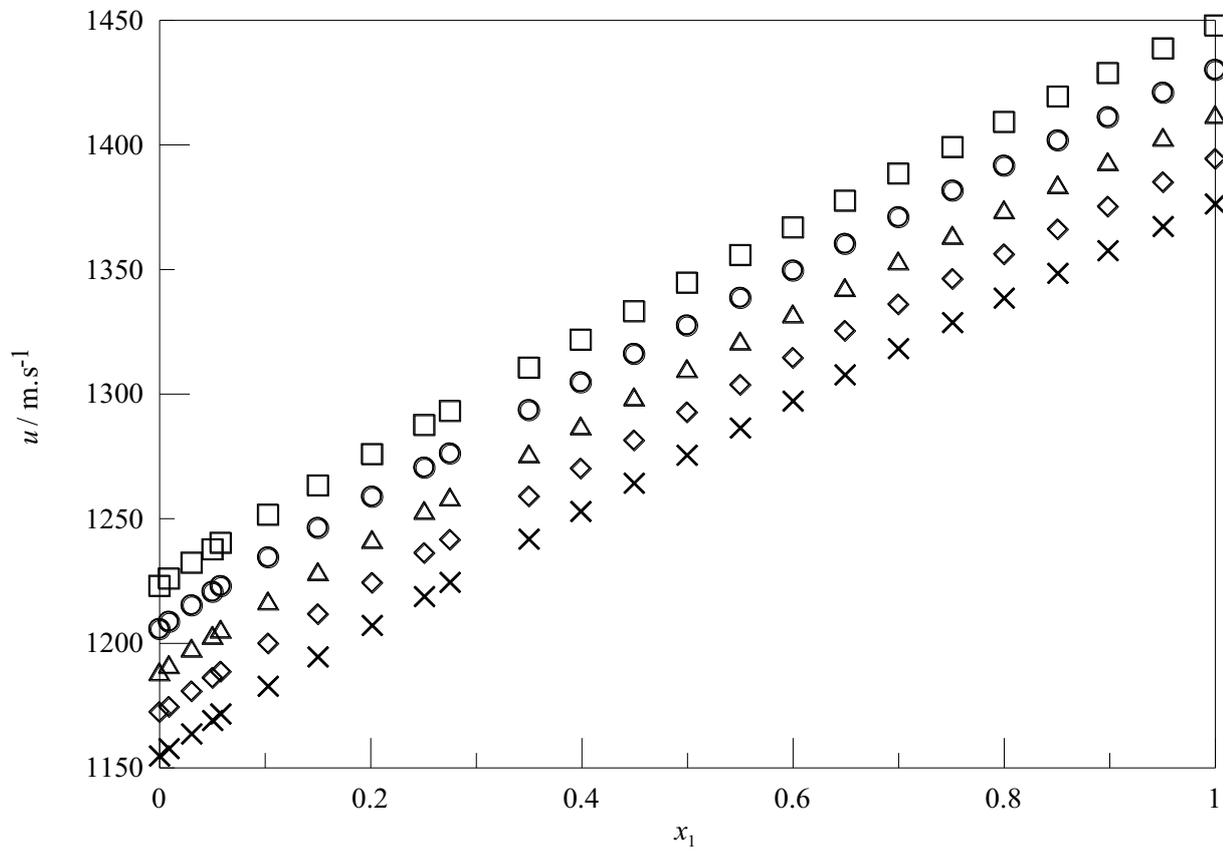
Para o sistema líquido gama-valerolactona (1) com propanol (2), as Figuras 52-54 mostram os comportamentos de densidade, velocidade do som e viscosidade para toda faixa de composição e para as cinco temperaturas de 293,15 a 313,15 K ao passo de 5 K, cujos dados numéricos estão na Tabela B2.

Figura 52 – Densidade (ρ) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



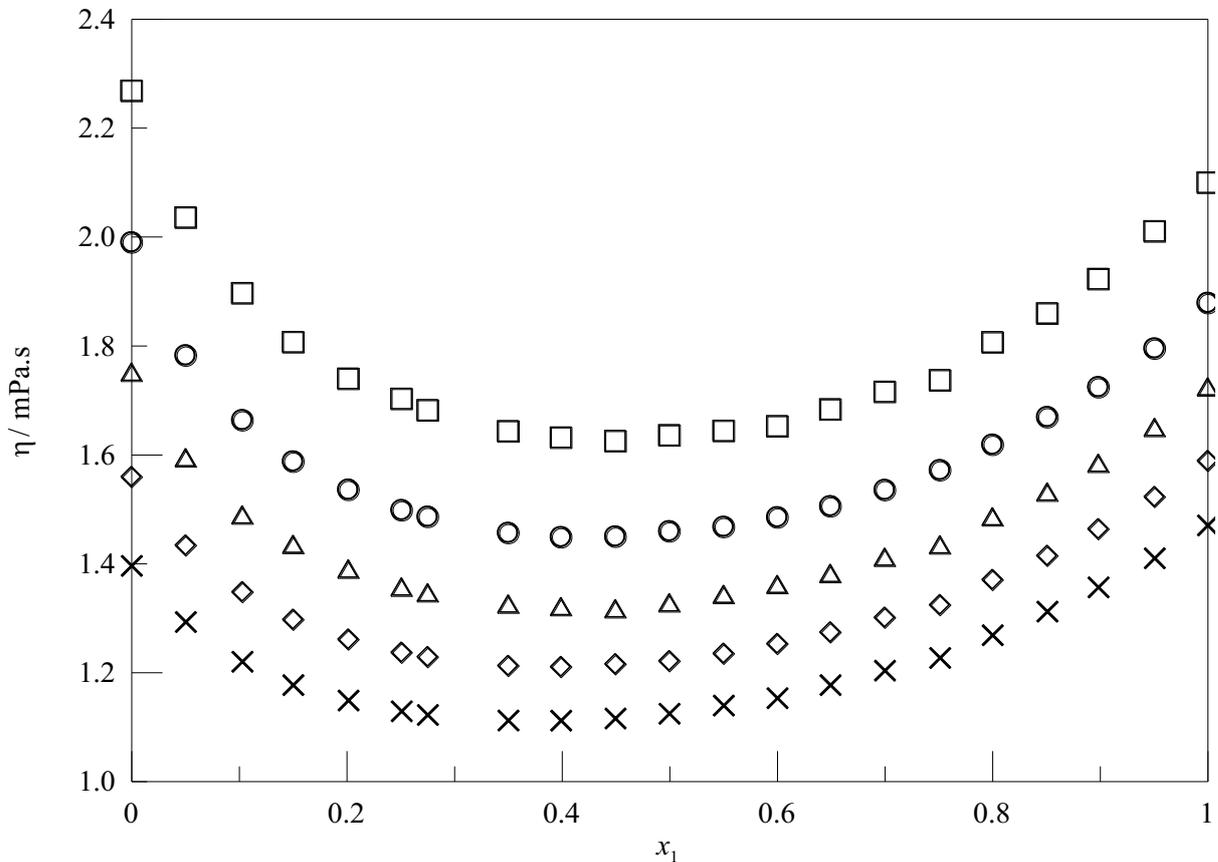
Fonte: Autor

Figura 53 – Velocidade do som (u) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



Fonte: Autor

Figura 54 – Viscosidade dinâmica (η) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



Fonte: Autor

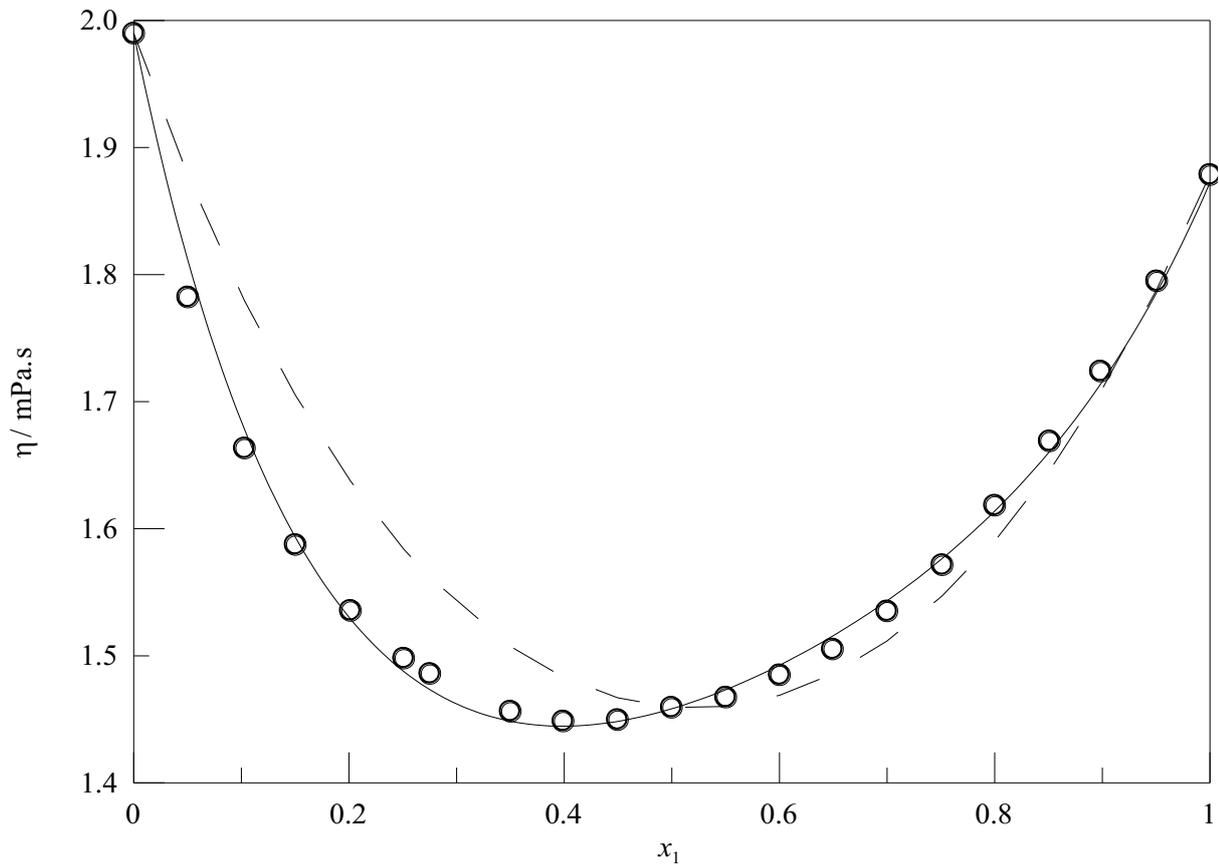
Ao passo que a temperatura aumenta, os valores das propriedades diminuem apesar do efeito ser mais pronunciado na viscosidade. Além disso, a densidade e velocidade do som aumentam com o acréscimo de GVL na solução enquanto que a viscosidade, todavia, diminui até atingir uma região de mínimo, localizada em torno de $x_1 = 0,4$.

O efeito plastificante do GVL no 1-propanol se mostra mais intenso frente ao sistema anterior GVL-etanol, como pode ser visto na região de mínimo da viscosidade (Figura 54). O GVL é uma molécula maior que o 1-propanol, portanto a acomodação da lactona entre as autoassociações do álcool gera uma dispersão no sistema, e assim, a viscosidade decai.

Essas três propriedades foram ajustadas no modelo de Jouyban-Acree (J&A) e apenas os dados de viscosidade dinâmica foram correlacionados nos modelos de viscosidade, os quais apresentaram ótimos resultados (vide Tabelas B14 e B17), sendo que o melhor foi de Heric-Brewer como pode ser visto na Figura 55. Porém, para a região decrescente, observa-se

que apenas o modelo de J&A foi totalmente fiel aos dados experimentais, revelando, inclusive, a mesma localização do mínimo da curva.

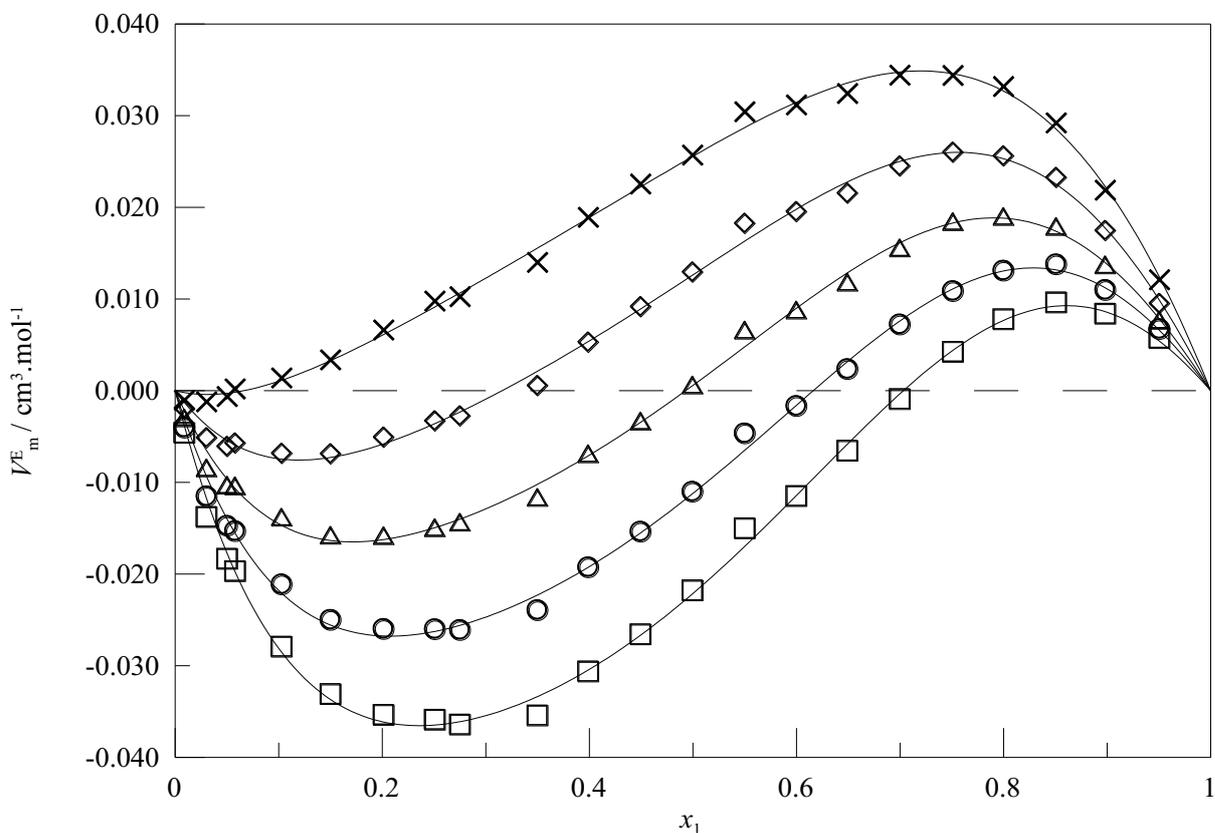
Figura 55 - Dados de viscosidade experimentais (\circ) e calculados pelos modelos de Jouyban-Acree (\square) e Heric-Brewer ($--$) para o sistema GVL + 1-propanol a 298,15 K



Fonte: Autor

O volume molar excesso é ilustrado na Figura 56 e na Tabela B5 se encontram os dados dos parâmetros da expansão de Redlich-Kister para o ajuste da grandeza excesso desse sistema líquido binário:

Figura 56 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister



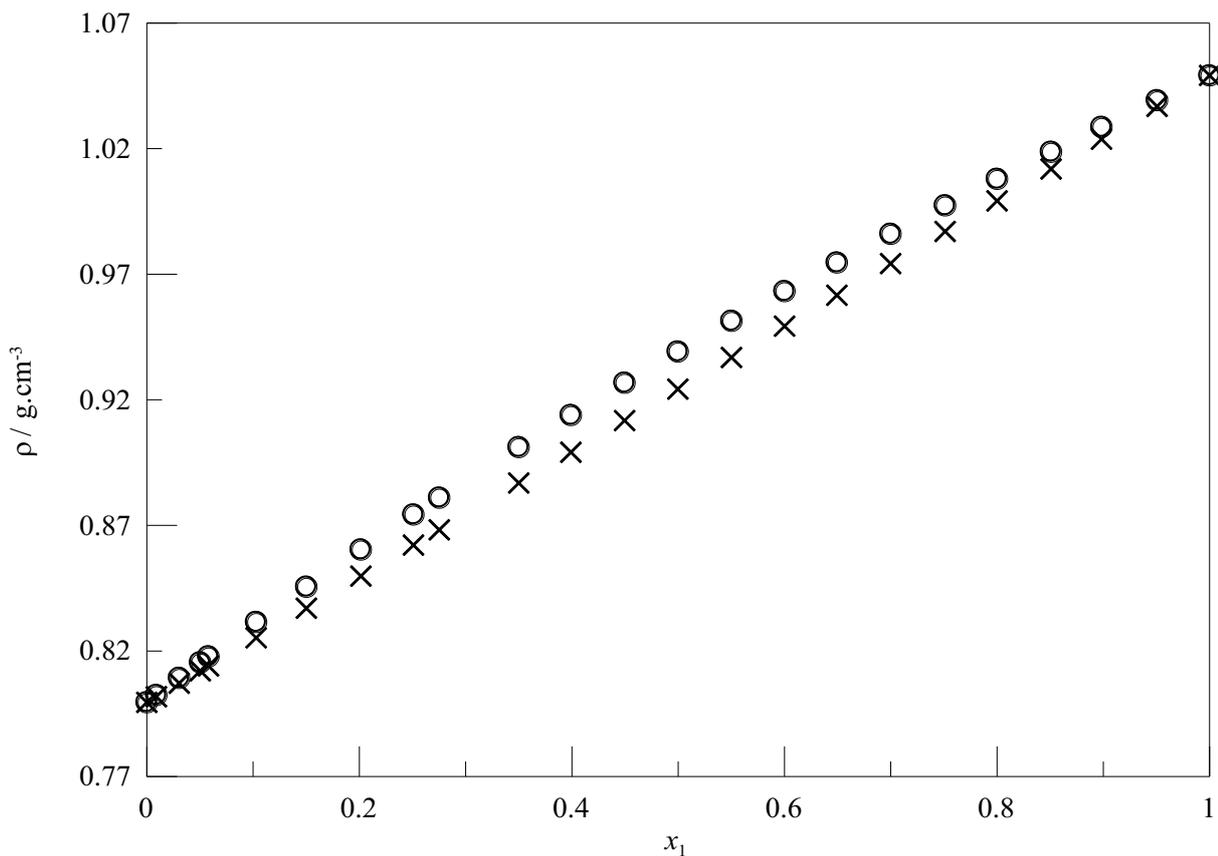
Fonte: Autor

O comportamento do volume molar excesso apresenta uma curva sigmoidal para todas as temperaturas, exceto 313,15 K. Na região de baixa concentração de GVL seus valores são negativos e na região de alta concentração da lactona, valores positivos. Em relação aos pontos de mínimo e máximo, suas posições se deslocam da direita para esquerda com o aumento da temperatura. Os valores negativos são decorrentes das dissimilaridades nos volumes, formas, cadeias de carbono, natureza química das moléculas bem como a presença de doador de elétrons no 1-propanol como a hidroxila e receptor de elétrons na lactona como o oxigênio. Ou seja, para baixas concentrações da lactona, esta desempenha uma boa interação molecular com o propanol, porém ao crescer tanto a temperatura quanto a fração molar de GVL, o impedimento estereo deve sobressair tal interação, levando a expansão do volume da solução. Ao analisar a parte negativa das curvas, o efeito da temperatura tanto diminui o pico como o desloca para a esquerda ($x_1 < 0,3$), pois para altas temperaturas, há

uma maior quebra das ligações de hidrogênio entre as moléculas distintas e/ou similares (1-propanol), refletindo em menores quantidades de GVL para atingir a maior contração possível do volume (NAIN, 2007). Ademais, para 313,15 K, o volume molar excesso apresenta um comportamento praticamente positivo para todas as composições, caracterizado pela expansão do volume devido à prevalência de interações fracas entre os reagentes.

A Figura 57 revela o comportamento da densidade nas situações real e ideal, onde a mudança de comportamento não é tão perceptível quanto no gráfico acima do volume molar excesso. Isso comprova que as grandezas excesso são mais úteis para mostrar os desvios gerados pelas interações, principalmente em situações peculiares e com desvios pouco intensos.

Figura 57 – Densidades real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K

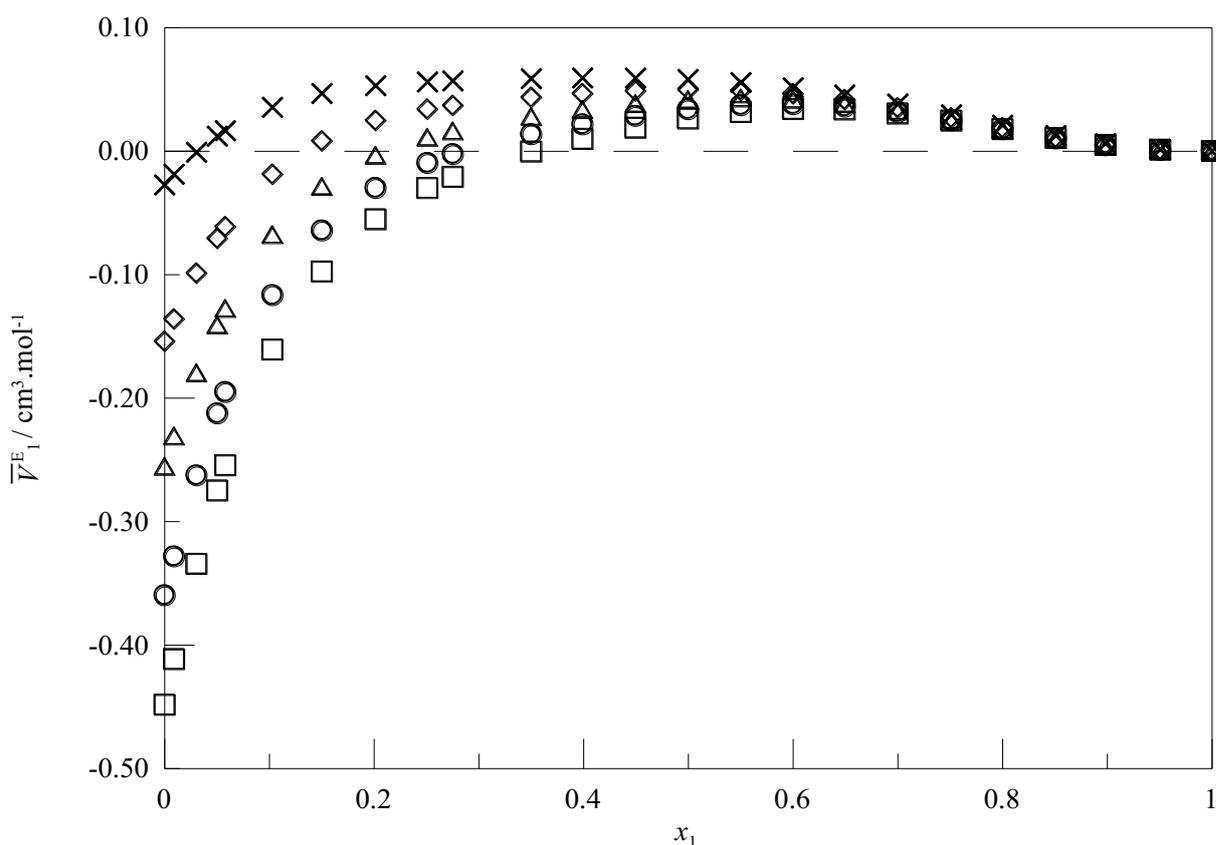


Fonte: Autor

A fim de explorar mais as propriedades volumétricas pertinentes, seguem as Figuras 58 e 59 com os volumes parciais molar excesso do álcool 1-propanol e do GVL. Escolheu-se apresentar somente os volumes parciais molar excesso, pois sua visualização é mais nítida e

sucinta. Os gráficos e tabelas dos volumes parcial molar e molar aparente estão nas Figuras A5-A8 e Tabela B10.

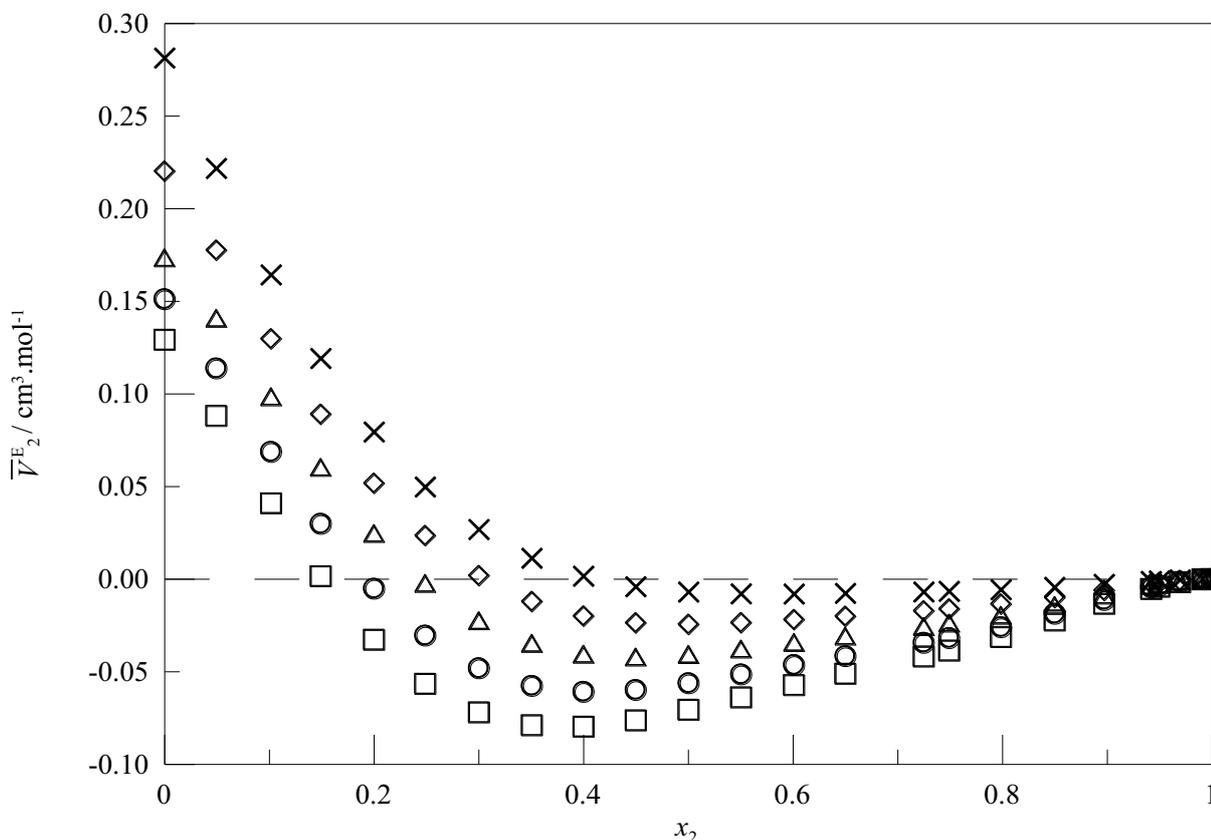
Figura 58 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×)



Fonte: Autor

De acordo com o gráfico acima, percebe-se que o volume parcial da lactona na solução inicia com valores abaixo de uma solução 100 % GVL, mas com um comportamento crescente até certa quantidade de GVL, dependendo da temperatura. À medida que a agitação molecular aumenta, o volume molar da lactona começa a expandir em uma composição menor de GVL, um comportamento muito parecido com do volume molar excesso.

Figura 59 – Volume parcial molar excesso do 1-propanol (\bar{V}_2^E) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de 1-propanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×)

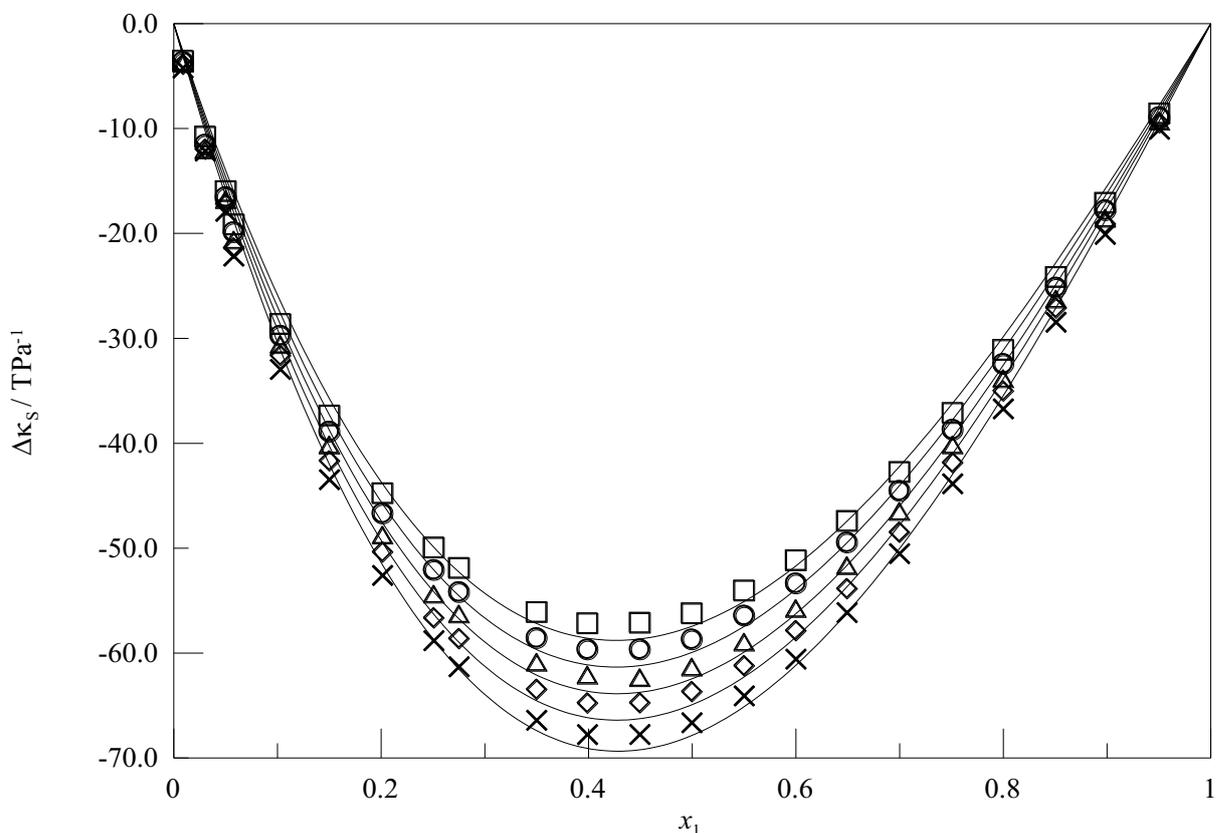


Fonte: Autor

O volume parcial molar excesso do álcool começa com um comportamento decrescente ($x_2 < 1$), que volta a crescer após $x_2 < 0,5$, dependendo da temperatura. Como discutido anteriormente, o efeito térmico prejudica os fenômenos volumétricos, e assim, os volumes parciais molar excesso de ao menos uma das espécies químicas resultam em valores positivos. Para $x_1 > 40\%$, a propriedade parcial excesso do GVL não sofre praticamente mais nenhuma variação proeminente e para o álcool, o seu volume apenas se expande cada vez mais. O volume parcial do GVL é aquele que mais se altera até 303,15 K.

Na Figura 60, observa-se o desvio da compressibilidade isentrópica em função da fração molar de GVL. As curvas compostas por linhas sólidas contínuas são os ajustes de Redlich-Kister, cujos valores dos parâmetros estão no apêndice B (Tabela B6).

Figura 60 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

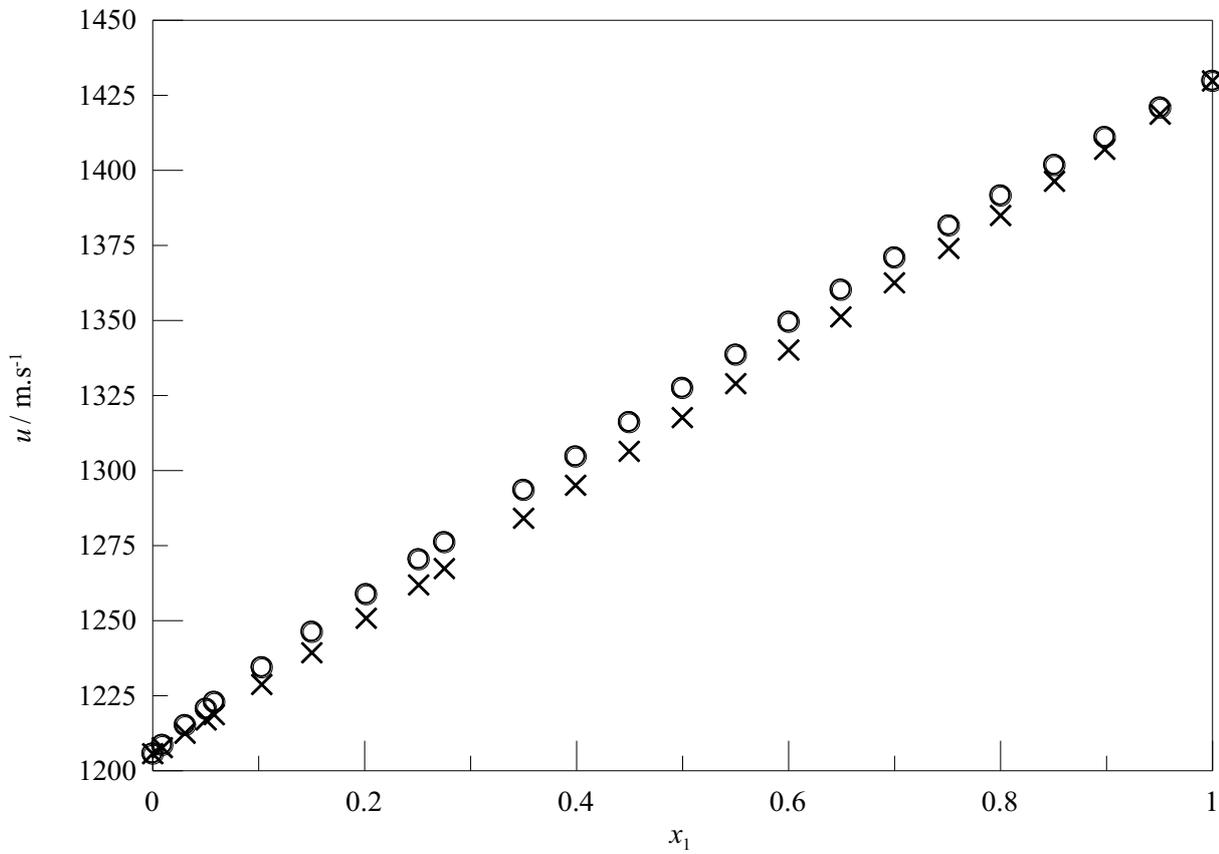


Fonte: Autor

O desvio da compressibilidade isentrópica apresenta um comportamento quase simétrico e totalmente negativo em todos os cenários estudados. O acréscimo de temperatura torna a grandeza mais negativa, favorecendo os efeitos estruturais. Conseqüentemente, a solução real é menos compressível, pois as moléculas já se acomodaram de uma forma mais compacta e o aumento da temperatura possibilita uma compressão maior ainda do sistema.

A comparação entre a velocidade do som real e ideal pode ser verificada abaixo (Figuras 61). Nota-se que a velocidade do som na solução real é mais rápida, pois como constatado acima, na discussão da compressibilidade isentrópica, as moléculas estão mais empacotadas, facilitando a propagação do som no líquido.

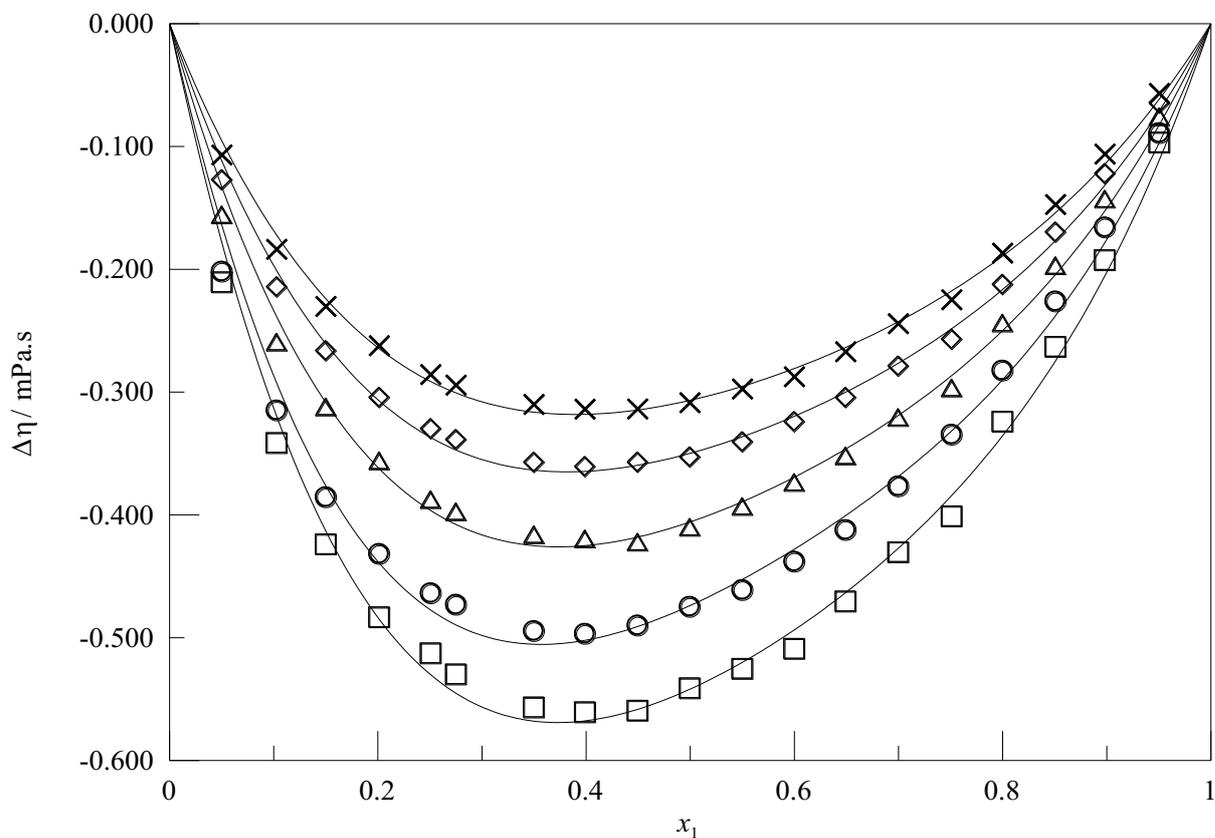
Figura 61 - Velocidades do som real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

A divergência entre a viscosidade real e dos seus componentes puros, que deram origem à solução, se observa no desvio da viscosidade, indicado na Figura 62. Os dados dos parâmetros de Redlich-Kister dessa grandeza desvio estão na Tabela B7.

Figura 62 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister



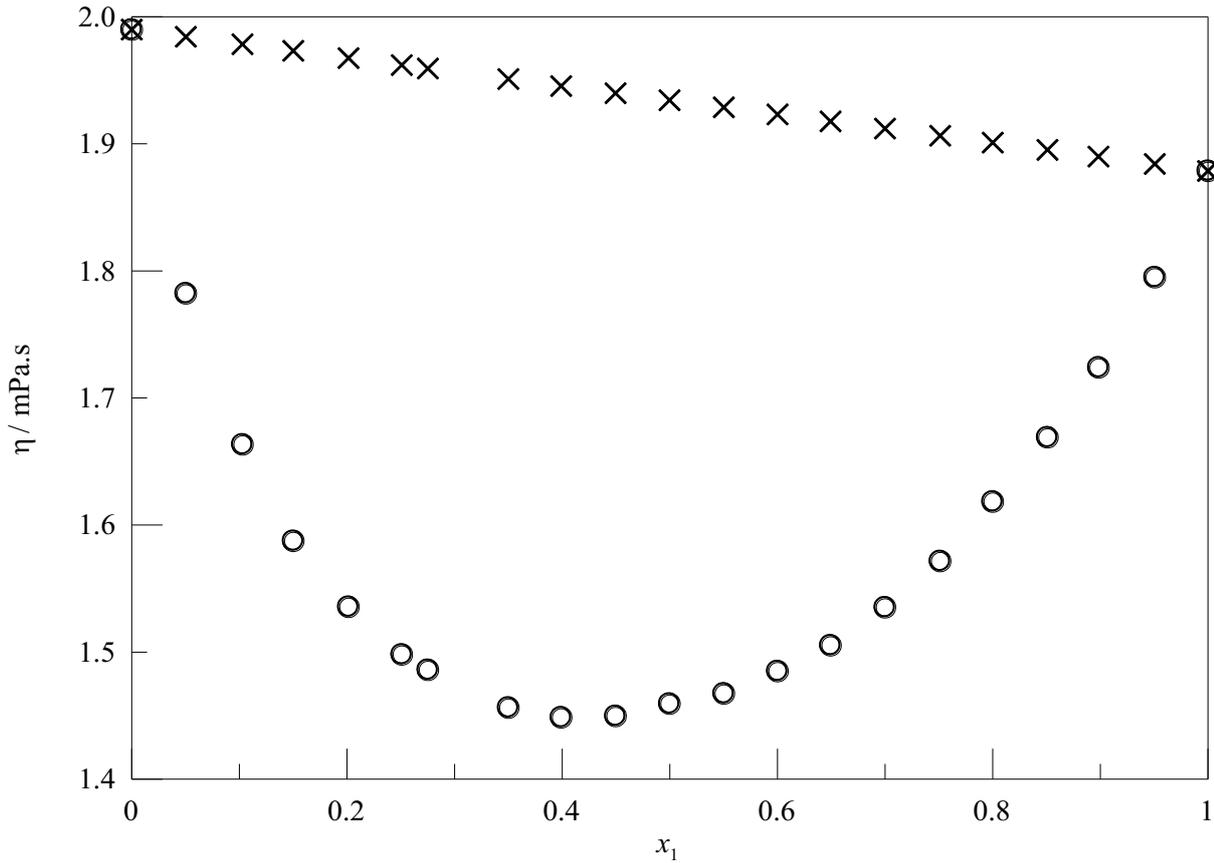
Fonte: Autor

Para todas as temperaturas e frações molares, o desvio da viscosidade foi negativo com curvas levemente assimétricas com mínimo em, aproximadamente, 40 % molar de GVL, onde a viscosidade da solução teve seu menor valor (vide Figura 63). A magnitude da grandeza é inversamente proporcional à temperatura, cujo efeito é significativo. Logo, a viscosidade do sistema diminui com o aumento da temperatura, reduzindo o número de ligações de hidrogênio em solução, isto é, tanto entre moléculas similares quanto dissimilares (MOUSAVI et al., 2020).

A diferença entre a viscosidade real e ideal pode ser analisada na Figura 63, onde a propriedade tem um comportamento decrescente na região rica em 1-propanol. Ademais, a viscosidade do sistema real é majoritariamente menor do que o valor da propriedade para o GVL, o qual é um pouco menos viscoso que o 1-propanol. Esse comportamento reforça a discussão sobre o efeito plastificante da lactona no 1-propanol. Justamente em $x_1 = 0,4$, onde

o desvio da viscosidade foi o mais negativo (Figura 62), o valor da propriedade na solução é o menor possível. Se as interações entre o 1-propanol e GVL fossem fortes, seria esperado uma tendência oposta: valores de viscosidade maiores que dos reagentes.

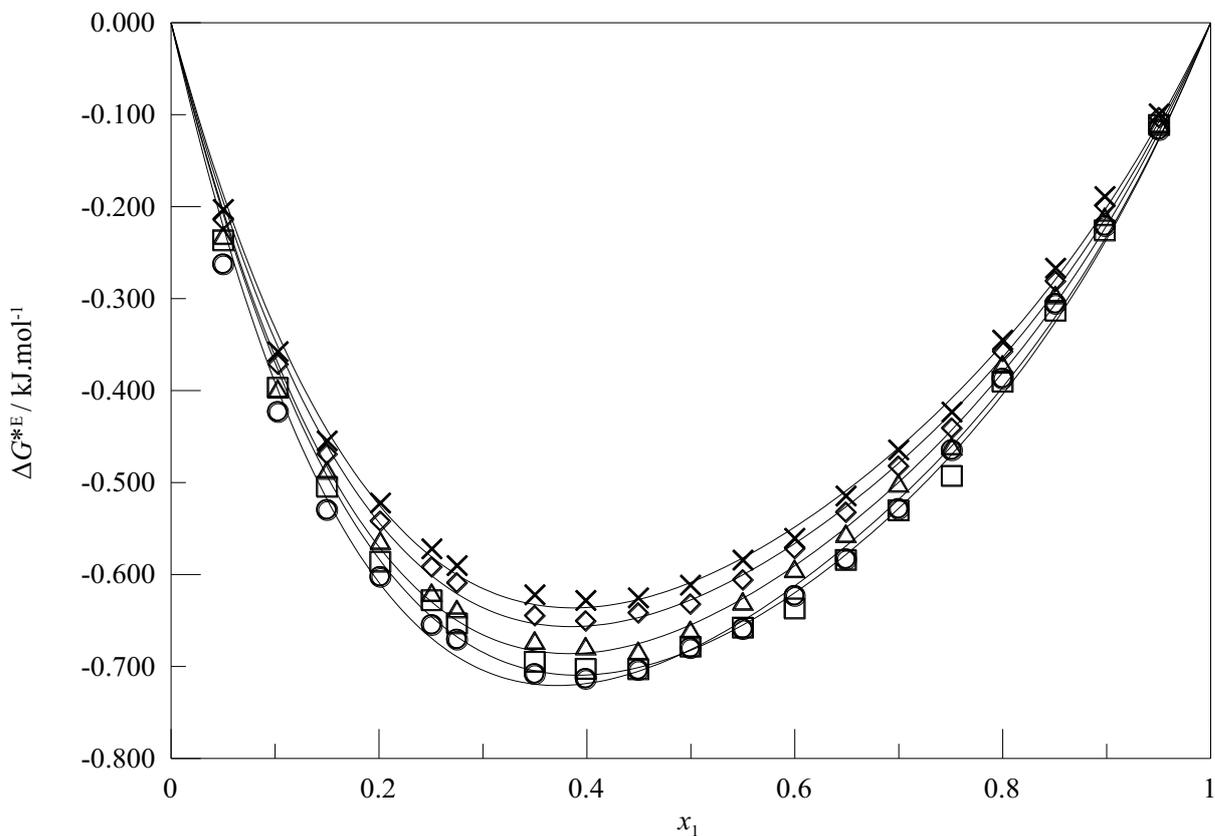
Figura 63 - Viscosidades real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

A Figura 64 expressa a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso para a solução binária, cujos dados dos parâmetros de Redlich-Kister se encontram na Tabela B8:

Figura 64 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) da solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister.

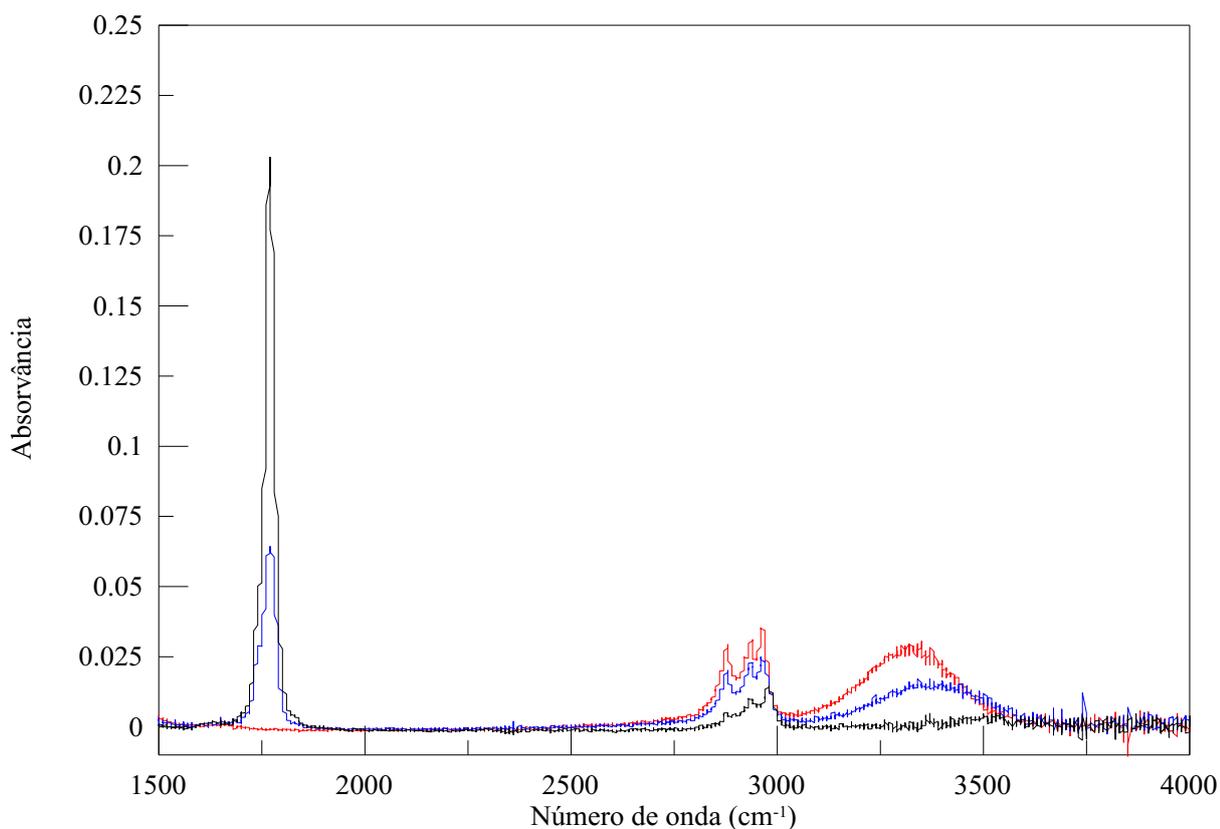


Fonte: Autor

O comportamento da propriedade excesso se mostra completamente negativo, atingindo o valor mais baixo quando a fração molar de GVL equivale a 0,4, onde todas as demais grandezas termodinâmicas também alcançaram o maior desvio. A sua dependência com a temperatura segue a mesma tendência que no volume molar excesso e no desvio da viscosidade, isto é, ao aumentá-la, os efeitos químicos tais como ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo, e os efeitos físicos como forças de van der Waals diminuem, gerando uma interação mais fraca entre o 1-propanol e o gama-valerolactona, além da dispersão entre eles. Para o sistema ideal, não há interações entre as diferentes espécies químicas, logo o aumento do movimento molecular afasta mais as moléculas, aproximando a solução real da ideal.

Em relação ao estudo espectroscópico, os espectros de RMN e FTIR para algumas soluções contendo 1-propanol e GVL a diferentes composições se encontram nas Figuras 65-67:

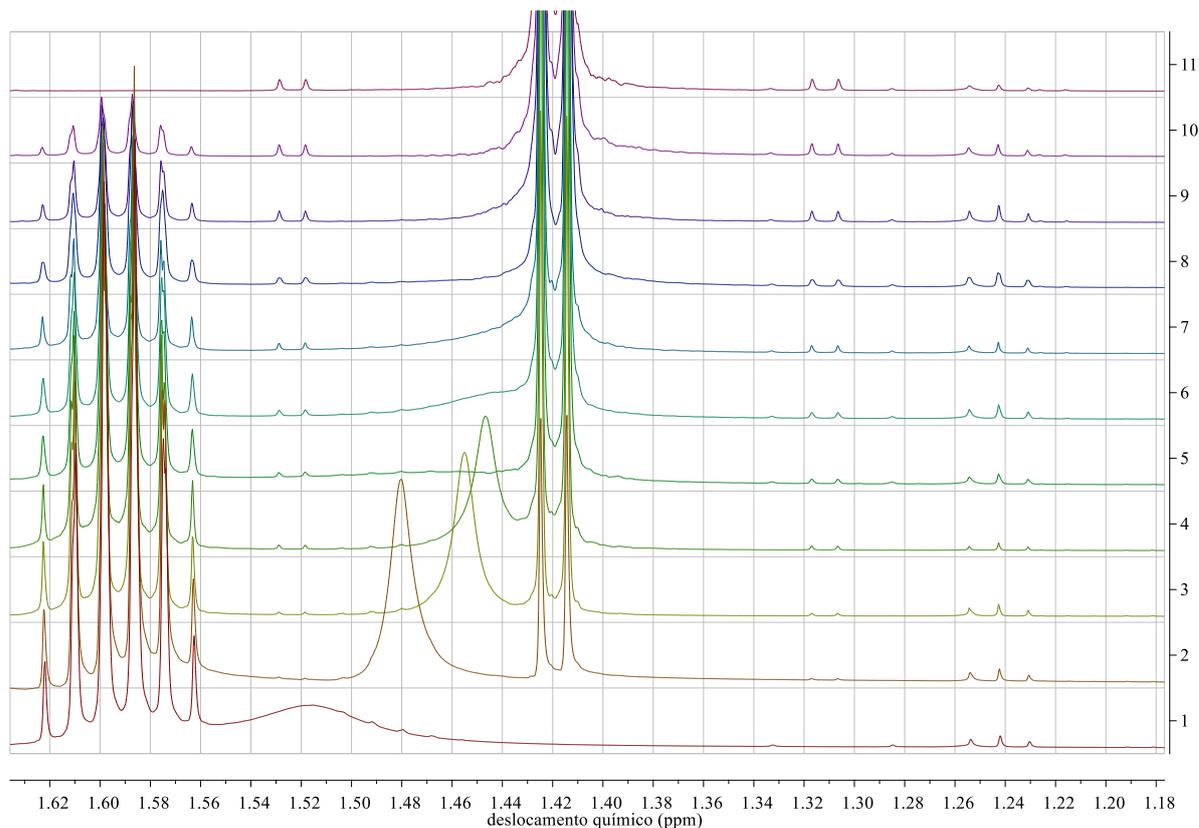
Figura 65 – Espectros da solução composta por GVL e 1-propanol na região do infravermelho para diferentes frações molares de GVL (x_1). 1-propanol (vermelho), $x_1 = 30\%$ (azul), $x_1 = 90\%$ (preto)



Fonte: Autor

Para a espectroscopia no infravermelho, nota-se o movimento da banda da hidroxila do 1-propanol no sentido de maior frequência ($> 3.300\text{ cm}^{-1}$), cuja intensidade tende a zero quando a solução constitui 100 % GVL, o qual não possui hidroxila.

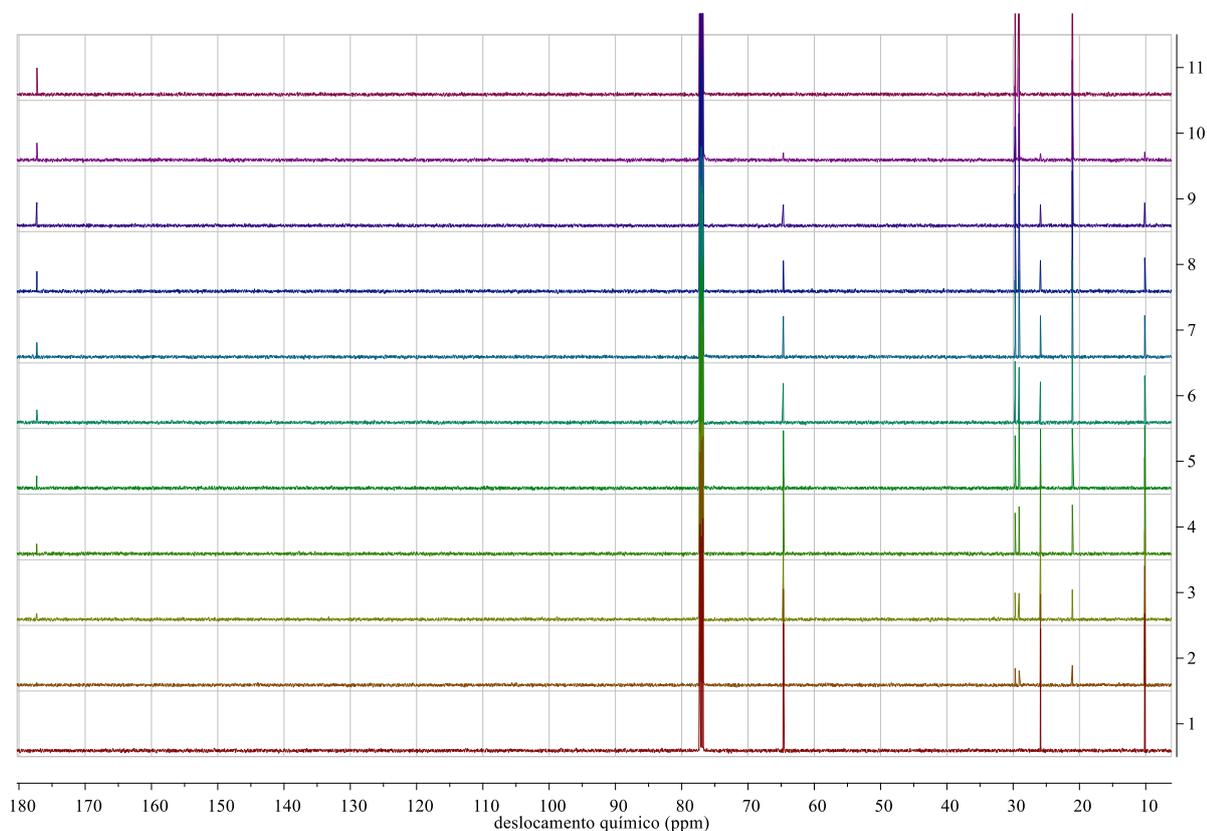
Figura 66 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) da solução composta por GVL e 1-propanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-propanol (primeiro de baixo) até GVL (primeiro de cima)



Fonte: Autor

Todavia, na ressonância magnética nuclear de hidrogênio, ocorre uma alteração do deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila para menores frequências à medida que a concentração da lactona aumenta na solução, mesma contradição constatada no sistema etanol-GVL, conhecido como *blue shift*. Isto é, enquanto o enriquecimento de lactona na solução aumenta a frequência da banda da hidroxila no FTIR, a frequência do hidrogênio da hidroxila diminui no RMN-H.

Figura 67 – Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) da solução composta por GVL e 1-propanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-propanol (primeiro de baixo) até GVL (primeiro de cima)



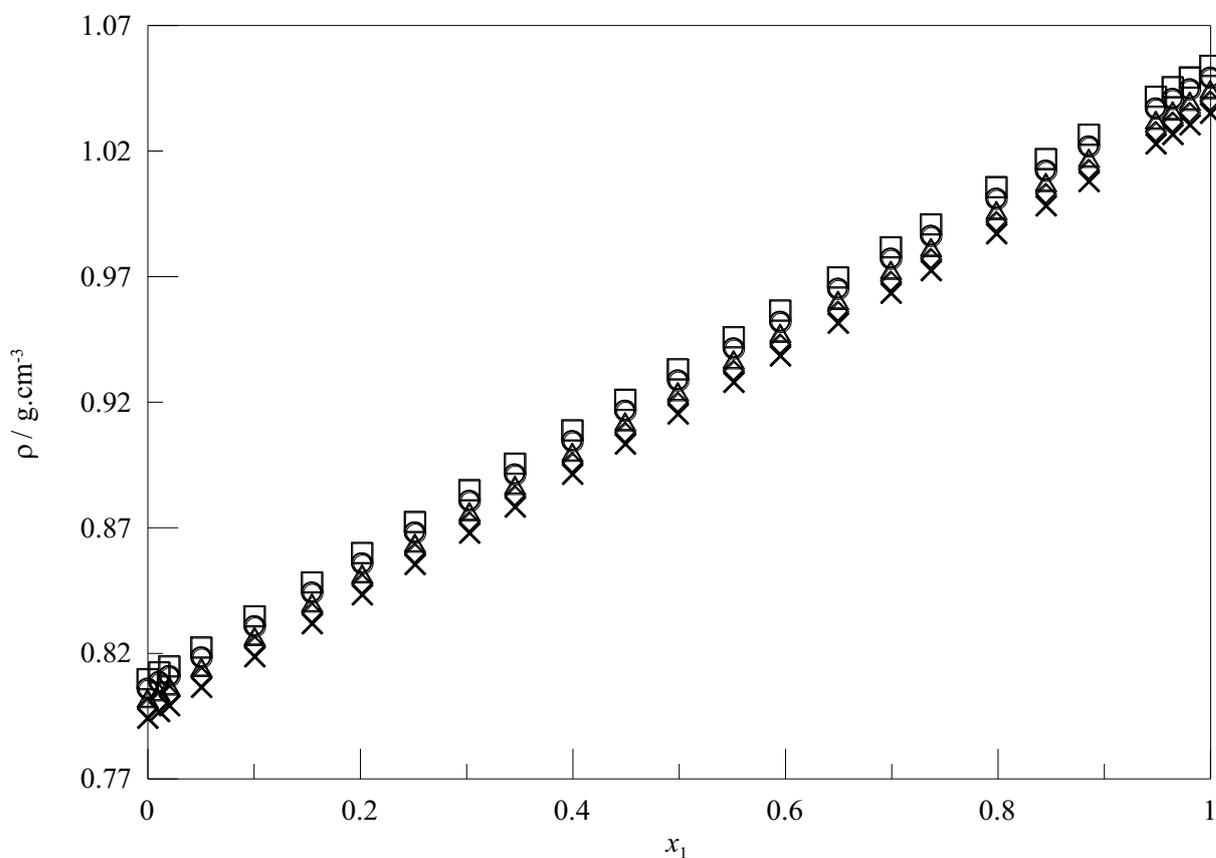
Fonte: Autor

No RMN de carbono, porém, não há nenhum movimento dos deslocamentos químicos, principalmente da carbonila do GVL em 177 ppm, a qual seria mais propensa à ligação de hidrogênio com o 1-propanol.

6.5 GVL COM 1-BUTANOL

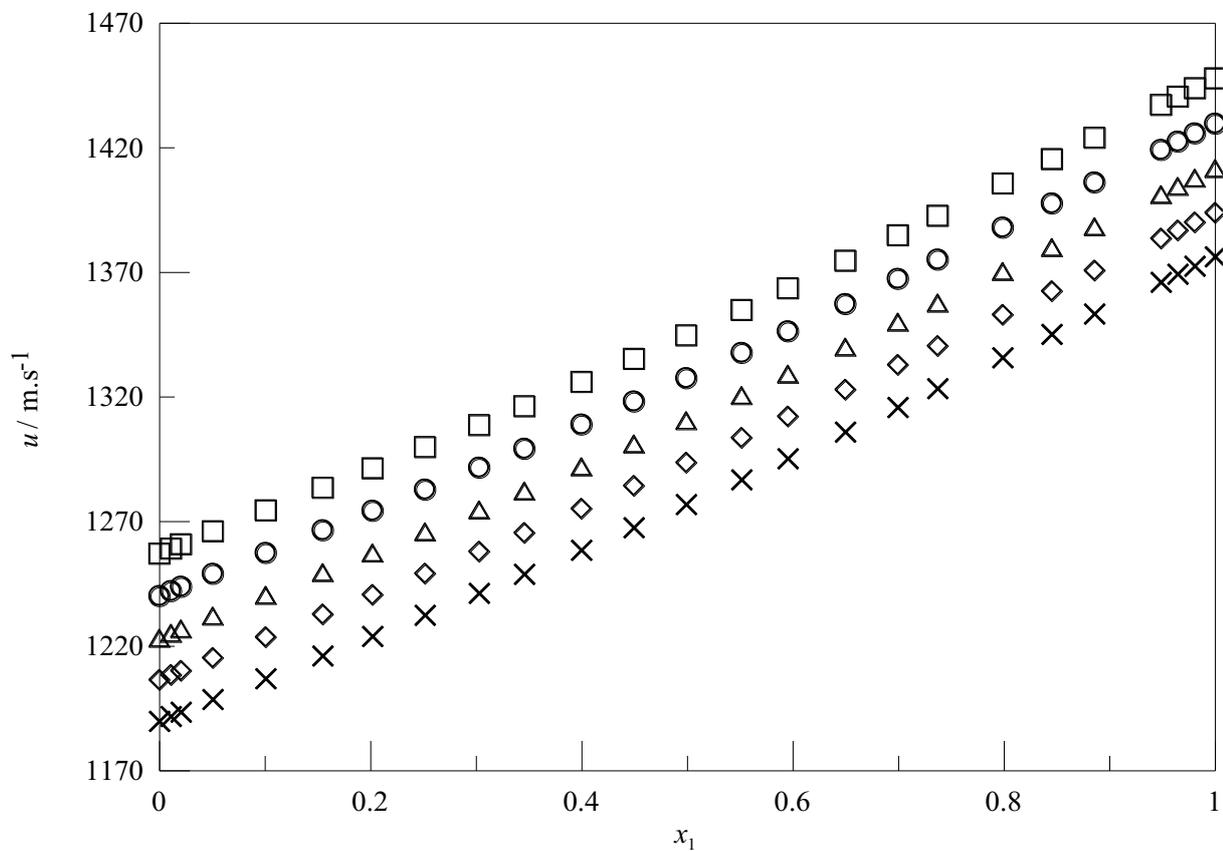
Para a mistura líquida binária composta por gama-valerolactona (1) e 1-butanol (2), os gráficos da densidade, velocidade do som e viscosidade dinâmica são apresentados nas Figuras 68-70, respectivamente, para as cinco temperaturas investigadas (293,15 - 313,15) K, em incrementos de 5 K. Seus valores se encontram na Tabela B3.

Figura 68 – Densidade (ρ) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



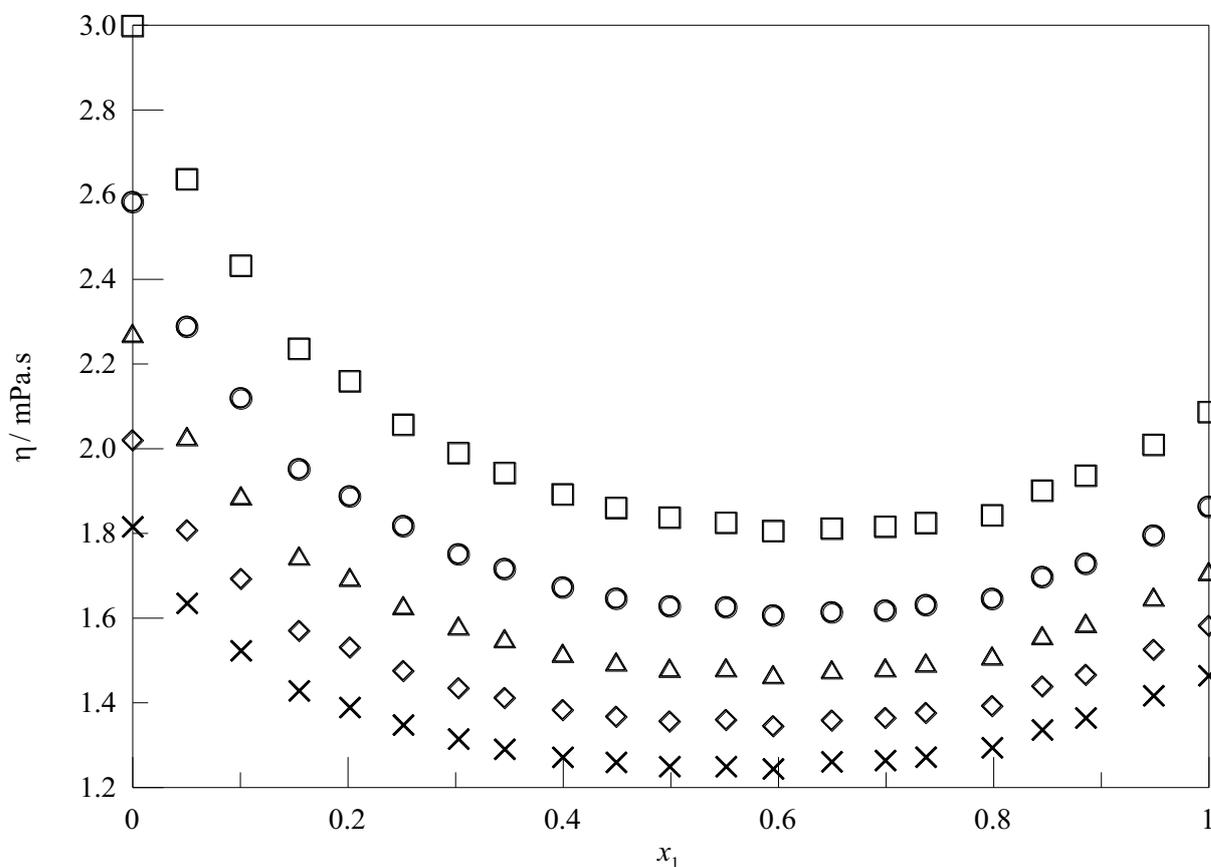
Fonte: Autor

Figura 69 – Velocidade do som (u) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



Fonte: Autor

Figura 70 – Viscosidade dinâmica (η) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)

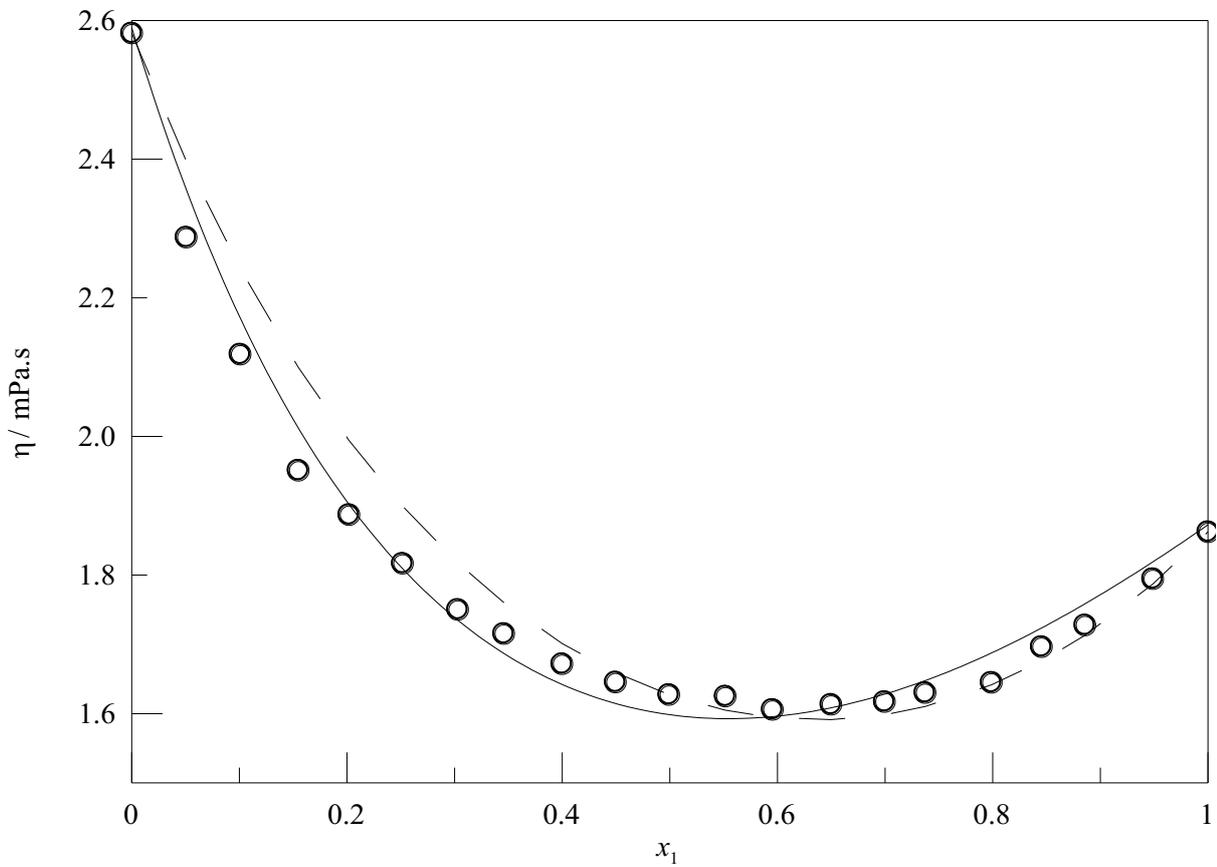


Fonte: Autor

Ao adicionar gradativamente GVL no 1-butanol, tanto a densidade quanto a velocidade do som da solução resultante apresentam uma curva crescente. Contudo, a viscosidade decai com a adição da lactona até haver 60 % molar da mesma, ou seja, o GVL causa dispersão no 1-butanol, resultando em uma solução menos viscosa. A temperatura reduz todas as propriedades com maior intensidade para a viscosidade.

O modelo de J&A foi utilizado para ajustar os dados experimentais das propriedades supracitadas. As viscosidades dinâmicas foram correlacionadas nos modelos de mistura, sendo que o de Grünberg-Nissan revelou o melhor ajuste, como mostra a Figura 71 e as Tabelas B14 e B17 no apêndice B.

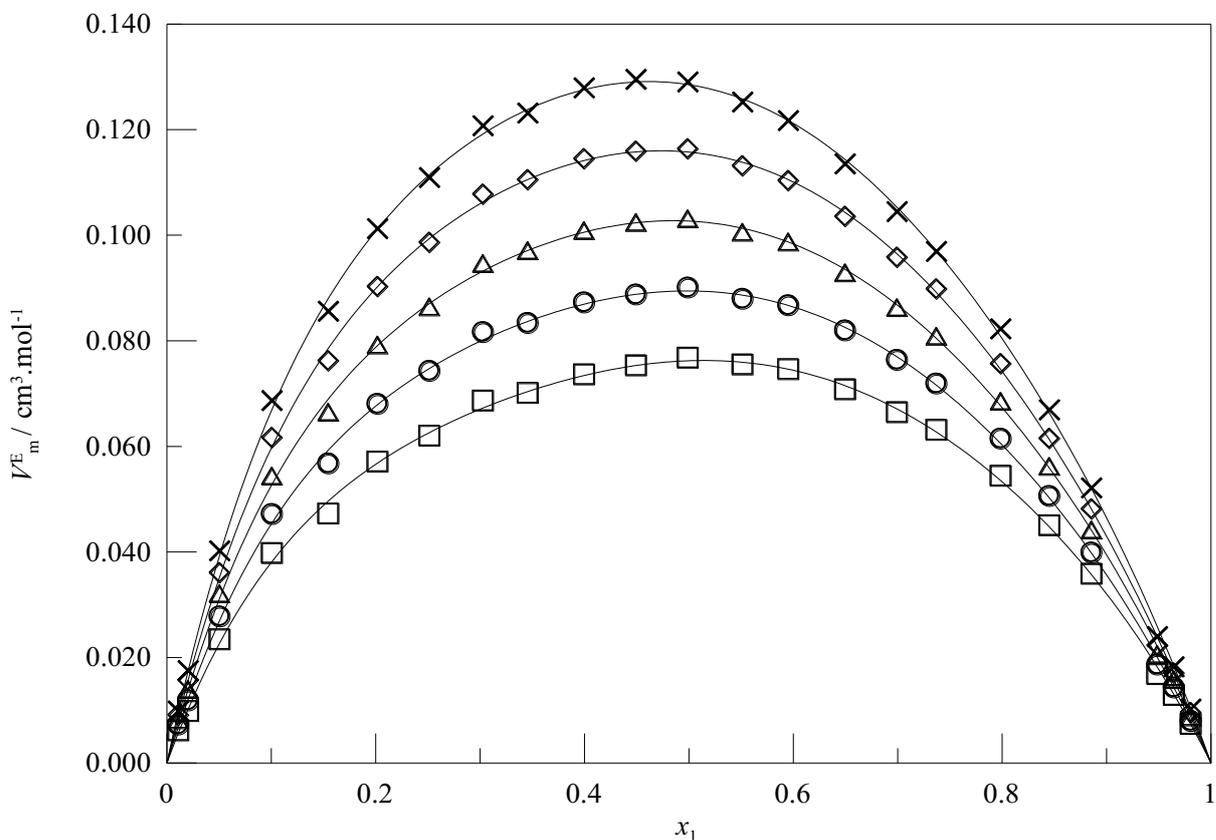
Figura 71 - Dados de viscosidade experimentais (○) e calculados pelos modelos de Jouyban-Acree (□) e Grünberg-Nissan (--) para o sistema GVL + 1-butanol a 298,15 K



Fonte: Autor

Uma vez coletados os dados de densidade, determina-se o volume molar excesso como mostra a Figura 72. Esta propriedade excesso foi ajustada na expansão de Redlich-Kister, cujos parâmetros podem ser consultados na Tabela B5.

Figura 72 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

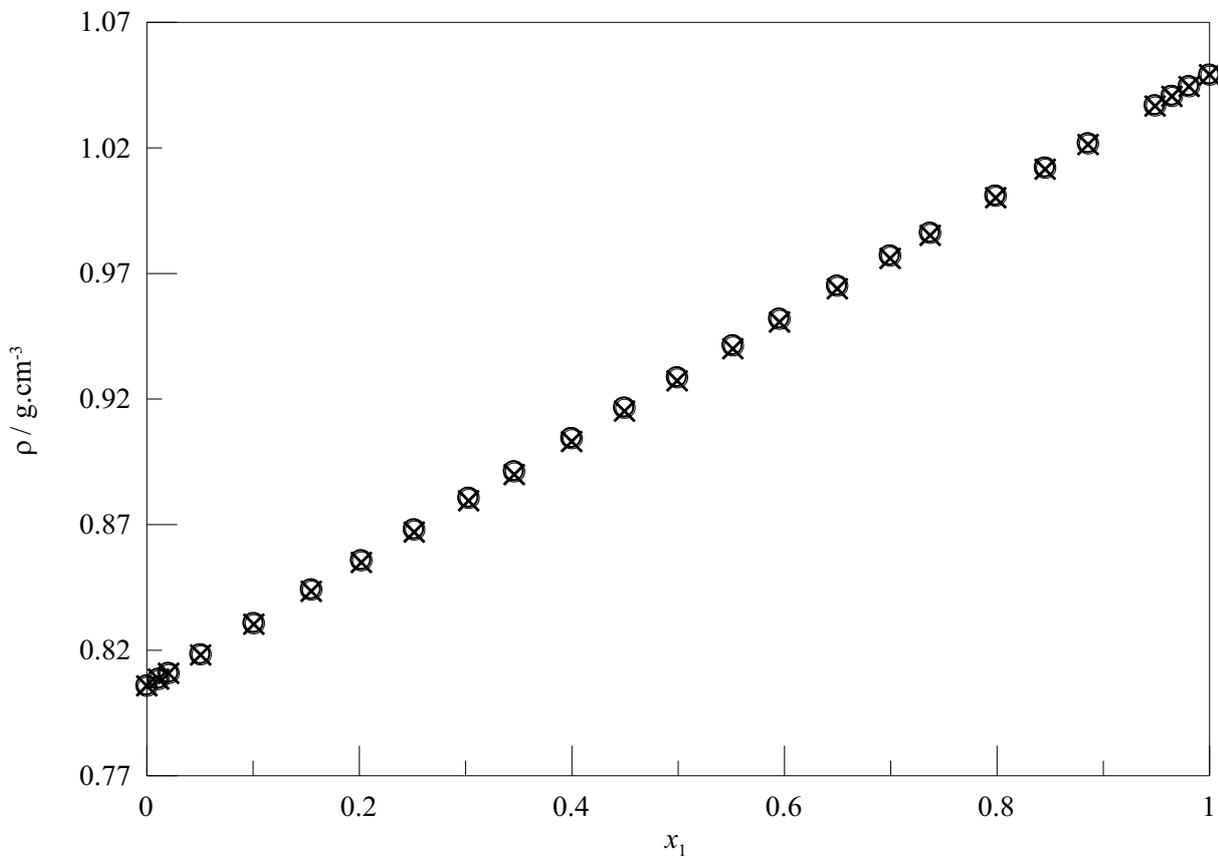


Fonte: Autor

O volume molar excesso tem um comportamento praticamente simétrico, pois o volume molar do álcool é próximo ao do GVL, e valores inteiramente positivos para todas as temperaturas e composições. Valores positivos advêm de interações não favoráveis e/ou interações relativamente fracas como forças de van der Waals entre as cadeias apolares, forças dispersivas e impedimento estérico entre o GVL e o 1-butanol (PAL; KUMAR, 2001). Além disso, os volumes molares mais próximos e o tamanho relativamente maior de ambas as espécies químicas geram a expansão do volume do sistema. O acréscimo de temperatura resulta em volumes molares excesso maiores, confirmando que a dispersão aumenta e que efeitos químicos não regem o sistema (IGLESIAS-SILVA et al., 2019; PAL; KUMAR, 2001).

A densidade em cenários real e ideal é confrontada na Figura 73. Percebe-se que as densidades convergem, ou seja, um comportamento praticamente ideal da propriedade, gerando a expansão do volume da mistura como mostra o volume molar excesso acima.

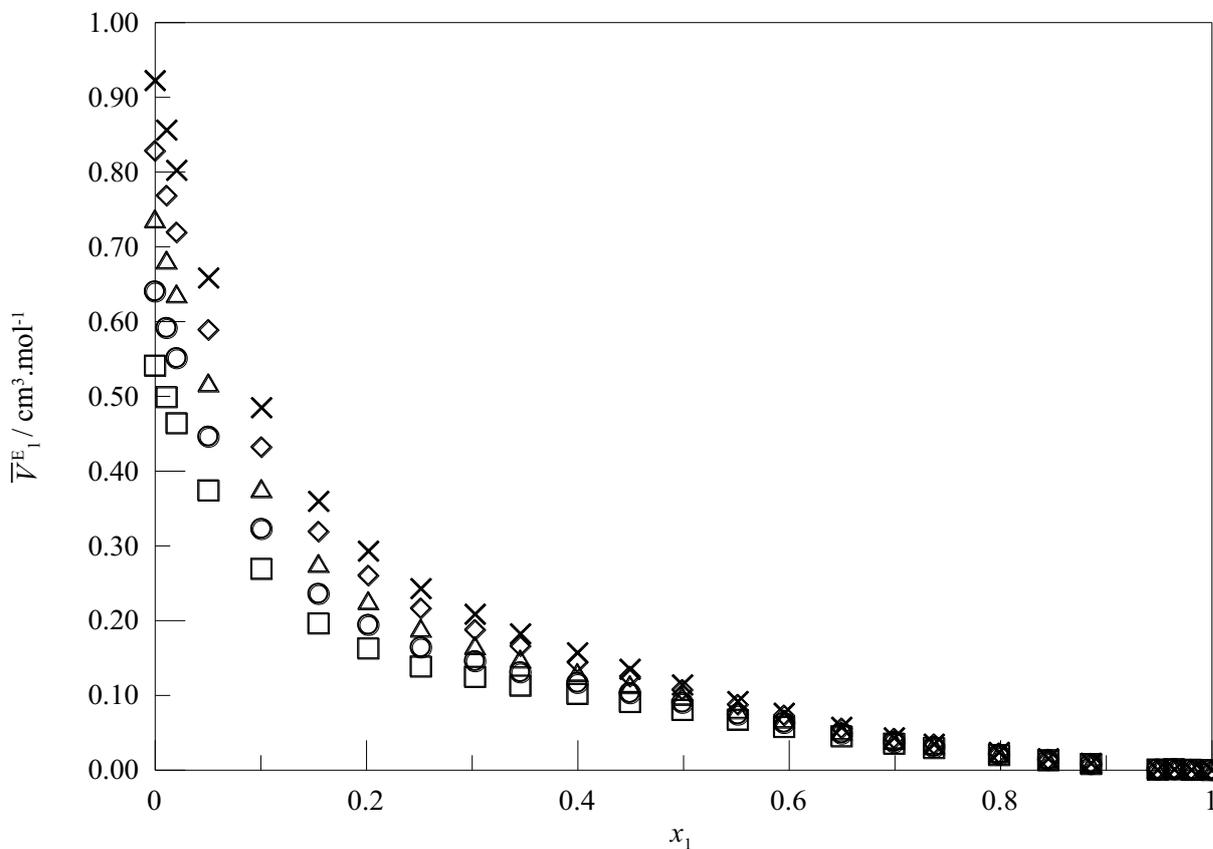
Figura 73 - Densidades real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

Dando continuidade à discussão volumétrica, seguem os volumes parciais molar excesso do GVL (1) e do 1-butanol (2) nas Figuras 74-75:

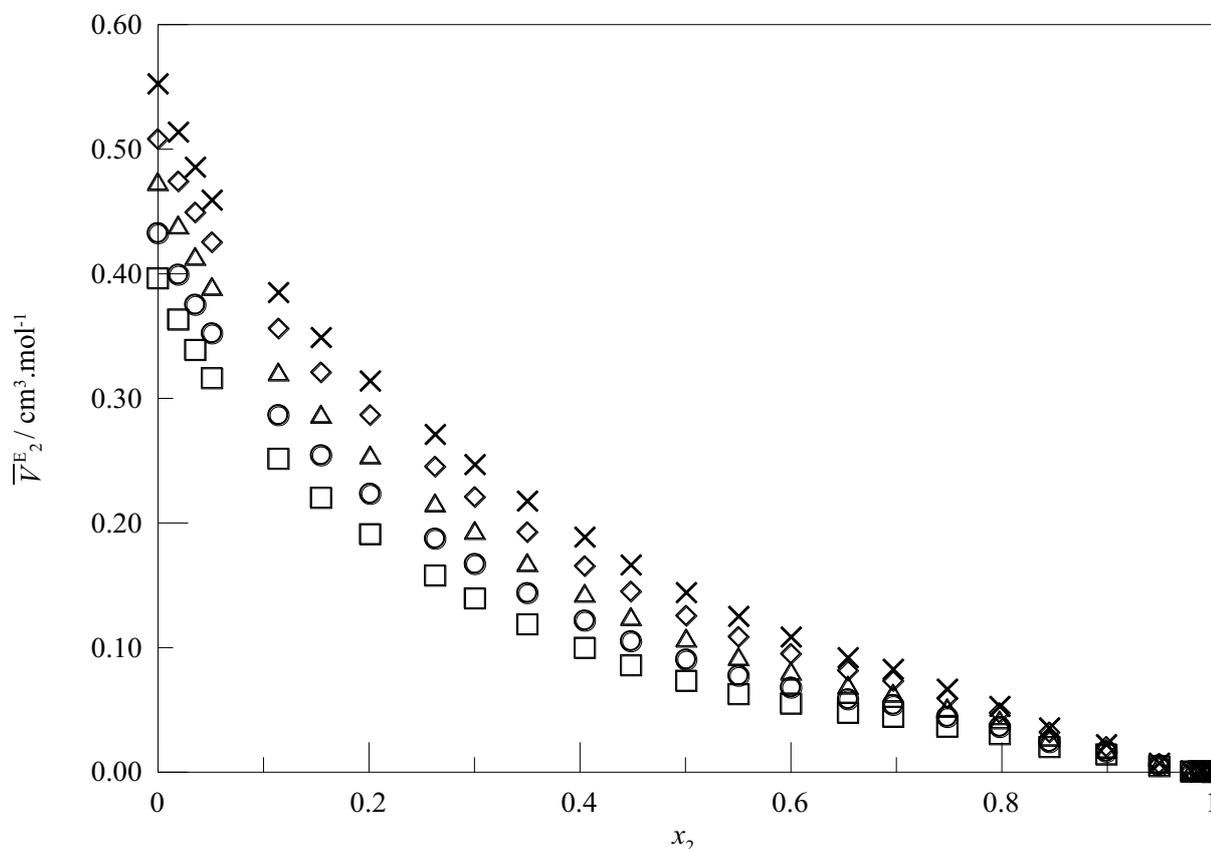
Figura 74 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



Fonte: Autor

O volume parcial molar do GVL apresentou apenas valores positivos, isto é, a molécula da lactona sofreu expansão decorrente de interações não favoráveis entre ela e o 1-butanol, principalmente na diluição infinita ($x_1 \rightarrow 0$). Porém, ao enriquecer a solução de GVL, seu volume se aproxima mais do ideal, uma solução 100 % GVL, onde o excesso é nulo. A temperatura faz com que a expansão se intensifique na região rica em álcool.

Figura 75 – Volume parcial molar excesso do 1-butanol (\bar{V}_2^E) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de 1-butanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×)

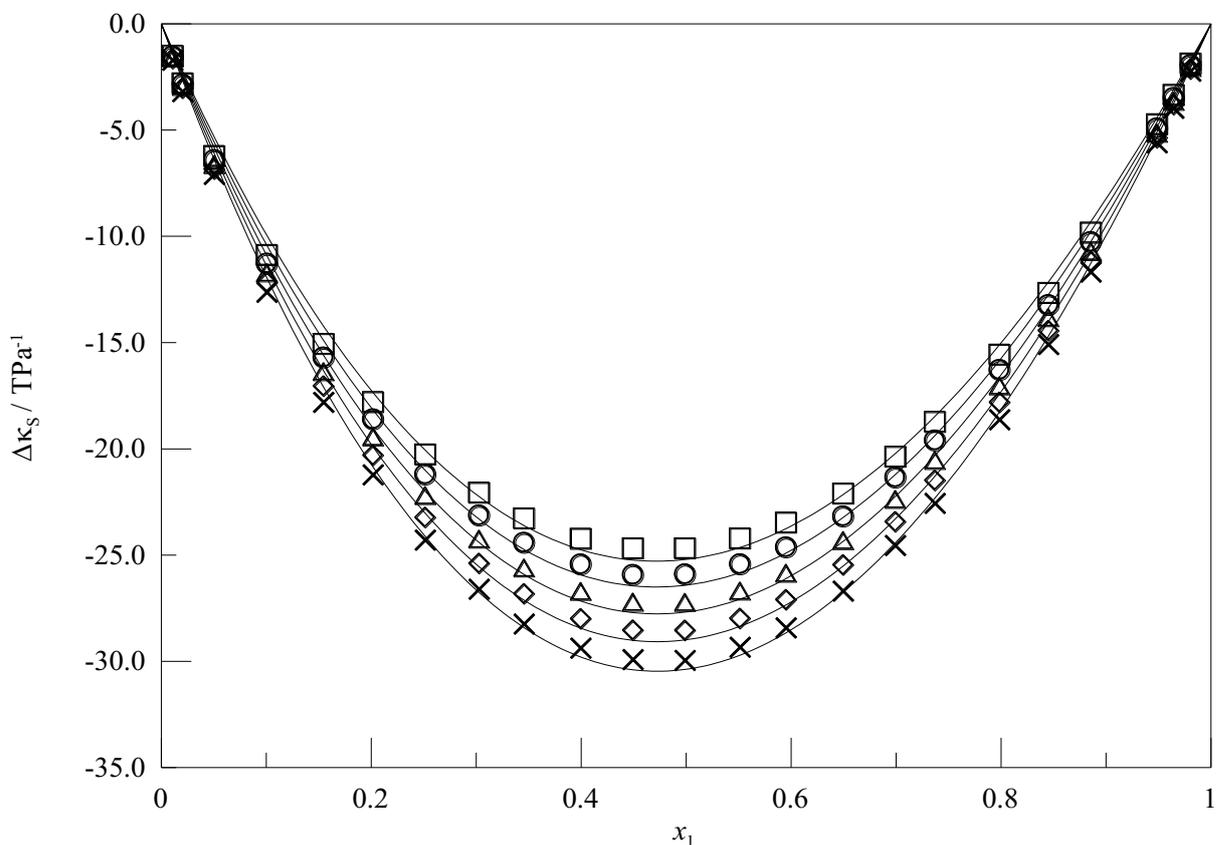


Fonte: Autor

Ao adicionar gradativamente 1-butanol no GVL, o volume do álcool diminui, porém ainda possui um valor maior do que no estado puro. O aumento da temperatura torna o volume parcial molar do 1-butanol maior ainda em toda faixa de concentração devido a maior quebra de autoassociações do 1-butanol. Contudo, o volume da lactona sofreu uma maior expansão. Portanto, o volume parcial molar excesso de ambos os reagentes foi positivo para todas as condições, e assim, a discussão do volume molar excesso se reitera: expansão do volume da mistura para todas as composições e temperaturas. Os gráficos e os valores das demais propriedades volumétricas podem ser consultados nas Figuras A9-A12 e Tabela B11.

Com dados de densidade e velocidade do som, torna-se possível o cálculo do desvio da compressibilidade isentrópica, indicado na Figura 76. Os dados dos parâmetros de Redlich-Kister que ajustaram a propriedade se encontram na Tabela B6.

Figura 76 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

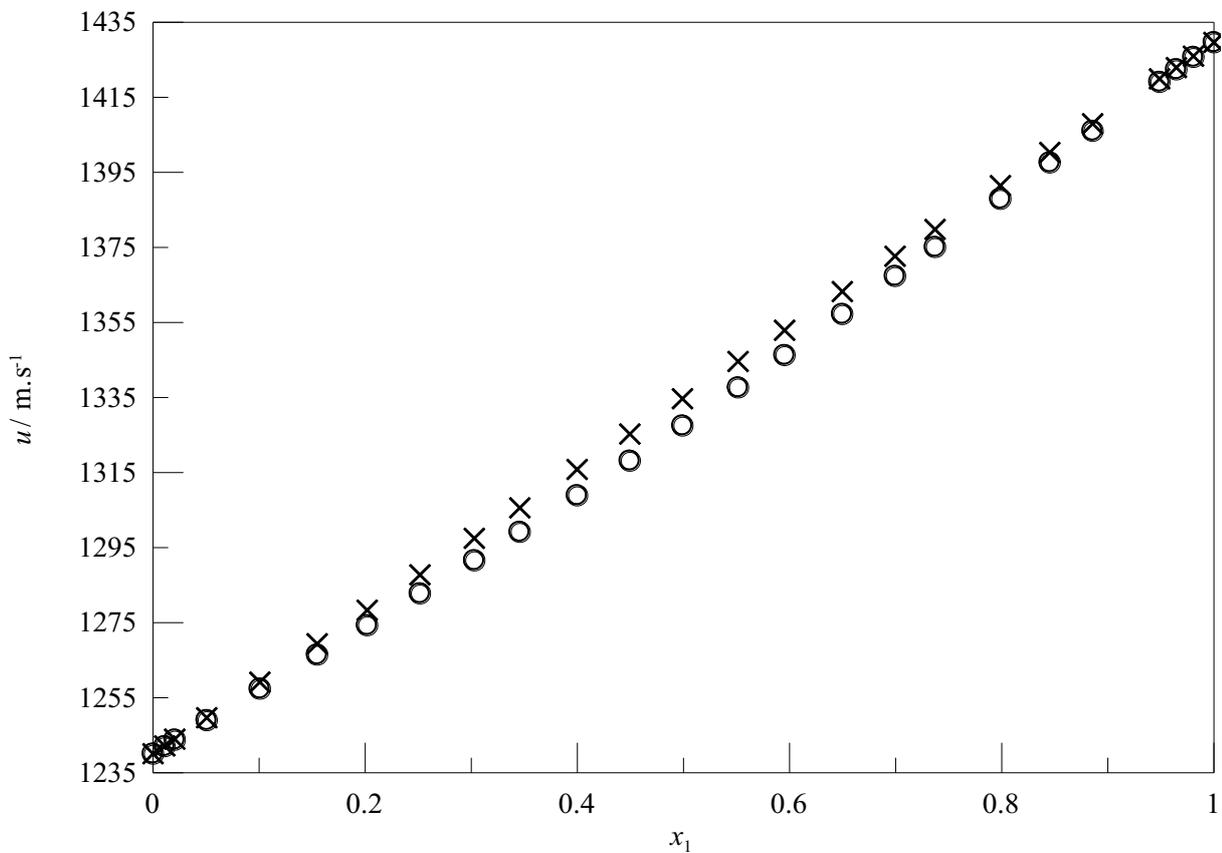


Fonte: Autor

A grandeza desvio apresenta valores negativos com mínimo em $x_1 = 0,5$ – um comportamento simétrico. Apesar do volume molar da solução expandir, a adição de GVL torna o sistema mais compacto, e assim, menos compressível, devido ao empacotamento mais eficiente das moléculas na solução real. Ao passo que o efeito térmico aumenta, o volume livre também aumenta, e assim, o empacotamento entre as moléculas é favorecido.

As curvas da velocidade do som para os sistemas real e ideal se encontram na Figura 77. A propriedade resulta em um valor ligeiramente menor no cenário real, pois o tamanho das moléculas é relativamente grande, reduzindo a velocidade do som na solução.

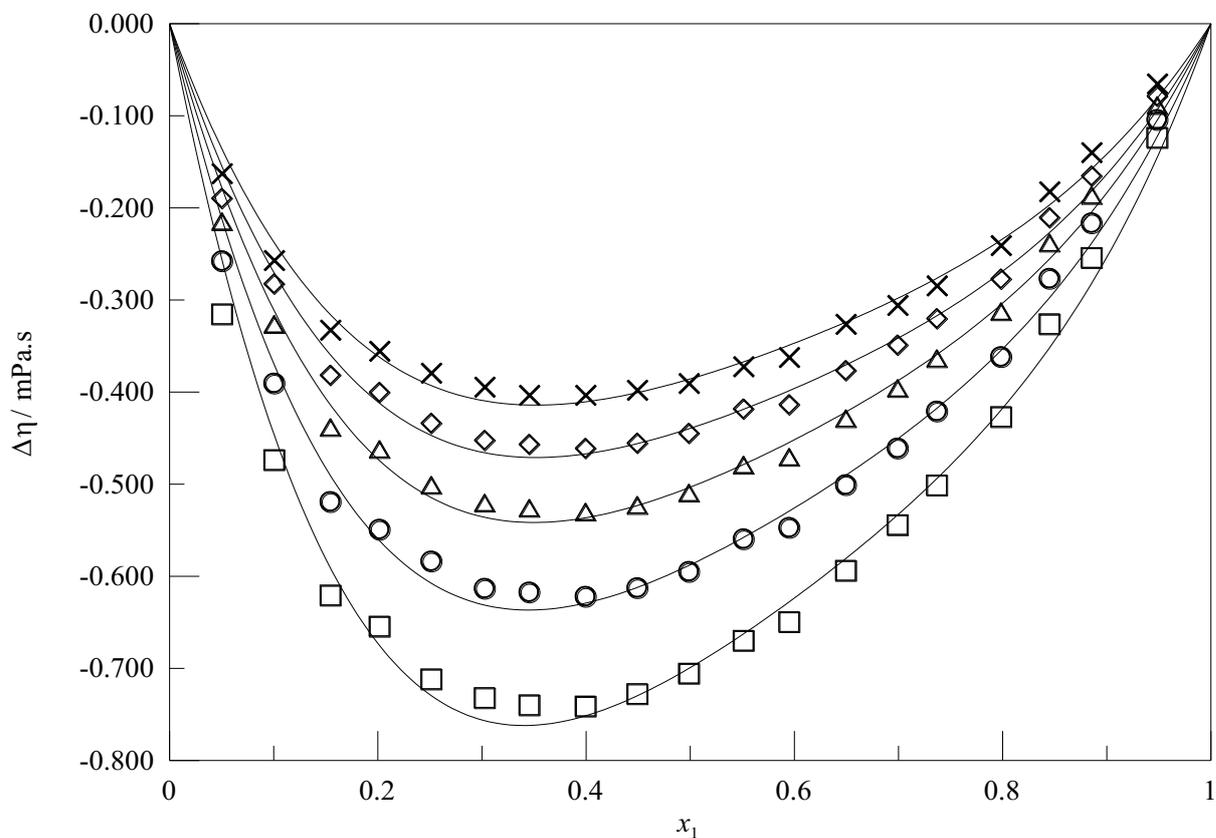
Figura 77 - Velocidades do som real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

Uma vez coletadas as viscosidades dinâmicas, seus desvios seguem como ilustra a Figura 78. Na Tabela B7 estão disponíveis os valores dos parâmetros da expansão de Redlich-Kister, a qual ajustou a grandeza desvio.

Figura 78 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

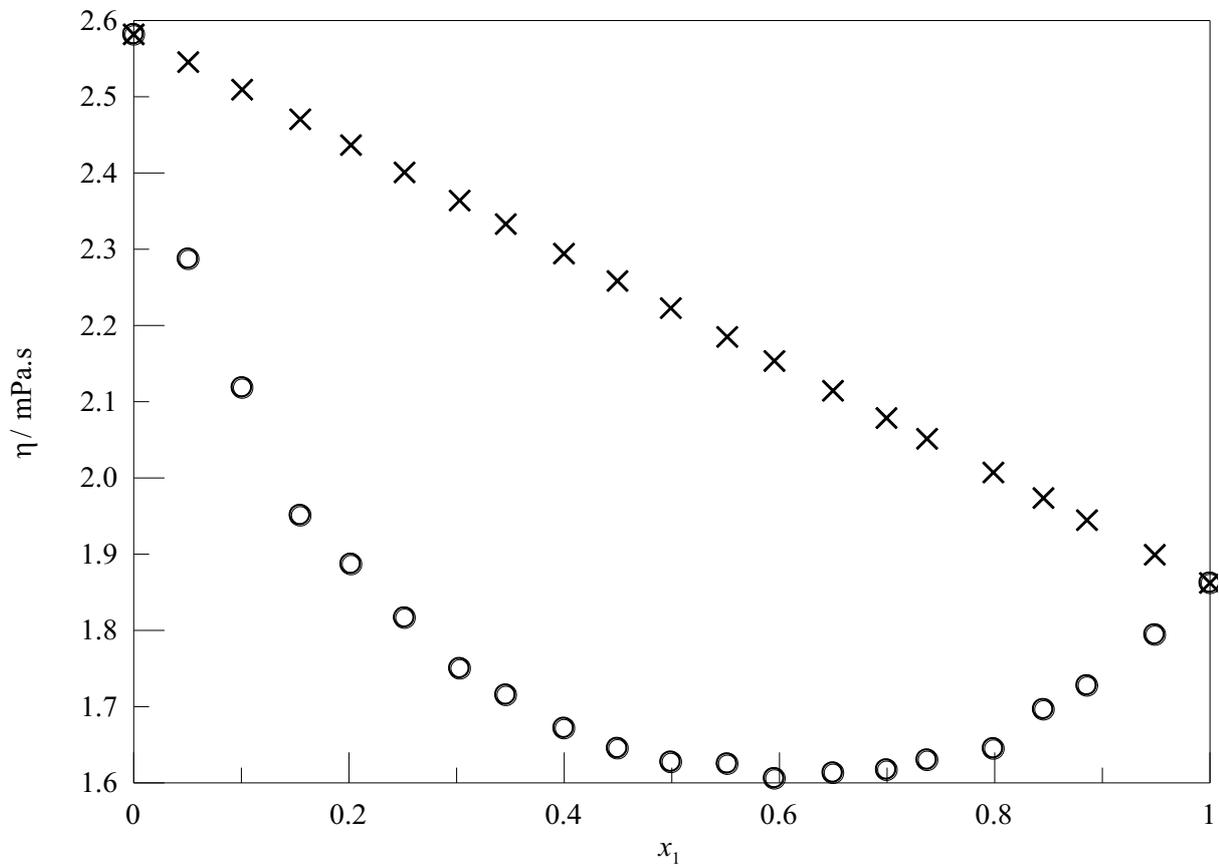


Fonte: Autor

A grandeza teve um comportamento completamente negativo para as cinco temperaturas e todas as composições, cujo maior desvio ocorreu em cerca de $x_1 = 0,35$. Baseado no comportamento da viscosidade da solução (Figura 79) e no seu desvio, justamente a maior variação da propriedade aconteceu até aquele ponto de mínimo supracitado, após o qual alcançou valores levemente menores do que a viscosidade do GVL. Comparando o acréscimo de temperatura de 293,15 K para 313,15 K, a propriedade teve um decréscimo de, aproximadamente, 50 %, atestando a sua grande dependência térmica.

A viscosidade da solução apresenta um comportamento decrescente até $x_1 = 0,6$, resultado das dispersões entre as moléculas de 1-butanol e GVL no sistema. Porém, a maior diferença dos valores da propriedade para a solução real e para os componentes puros ocorre em $x_1 = 0,35$ como mostra a Figura 79.

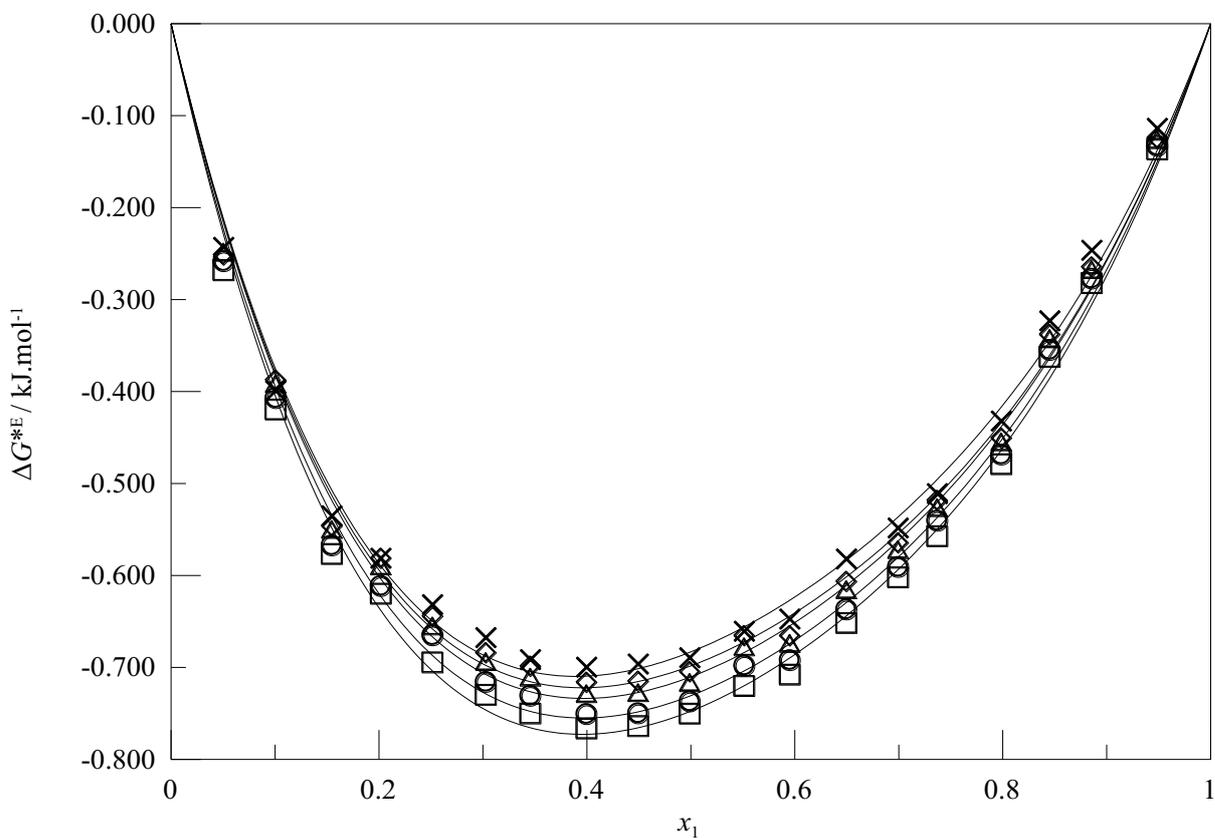
Figura 79 - Viscosidades real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

A energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso a partir do volume molar e da viscosidade dinâmica segue na Figura 80 e os parâmetros de Redlich-Kister, na Tabela B8:

Figura 80 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) da solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

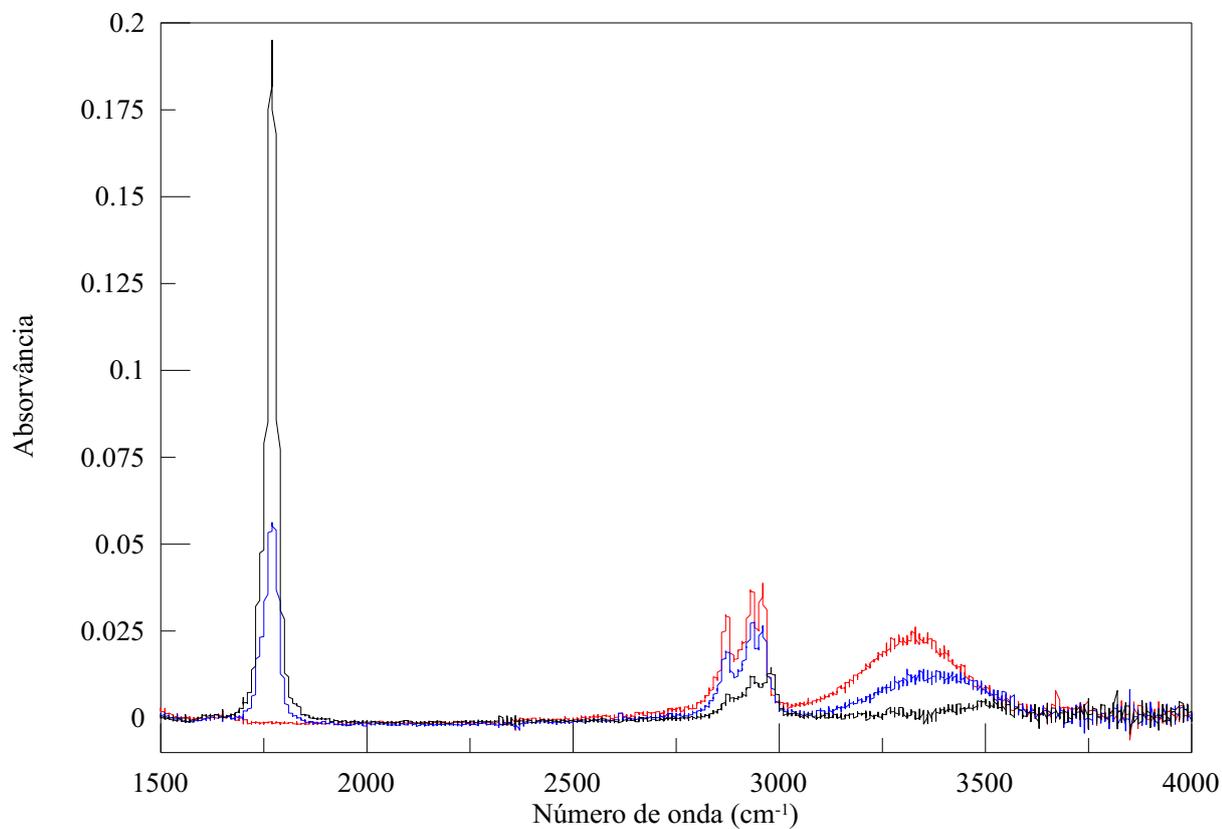


Fonte: Autor

Com um comportamento negativo para toda a faixa de composição e intervalo de temperatura analisado, a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso atingiu seu maior valor quando a solução constitui 40 % molar de lactona, onde o volume molar excesso, os desvios da compressibilidade isentrópica e da viscosidade têm seus maiores valores. À medida que a temperatura aumenta, o excesso da energia é reduzido, resultado do afastamento entre as moléculas distintas devido ao maior grau de liberdade das mesmas.

Além da abordagem termodinâmica, as análises espectroscópicas de RMN e FTIR seguem nos espectros abaixo, Figuras 81-83:

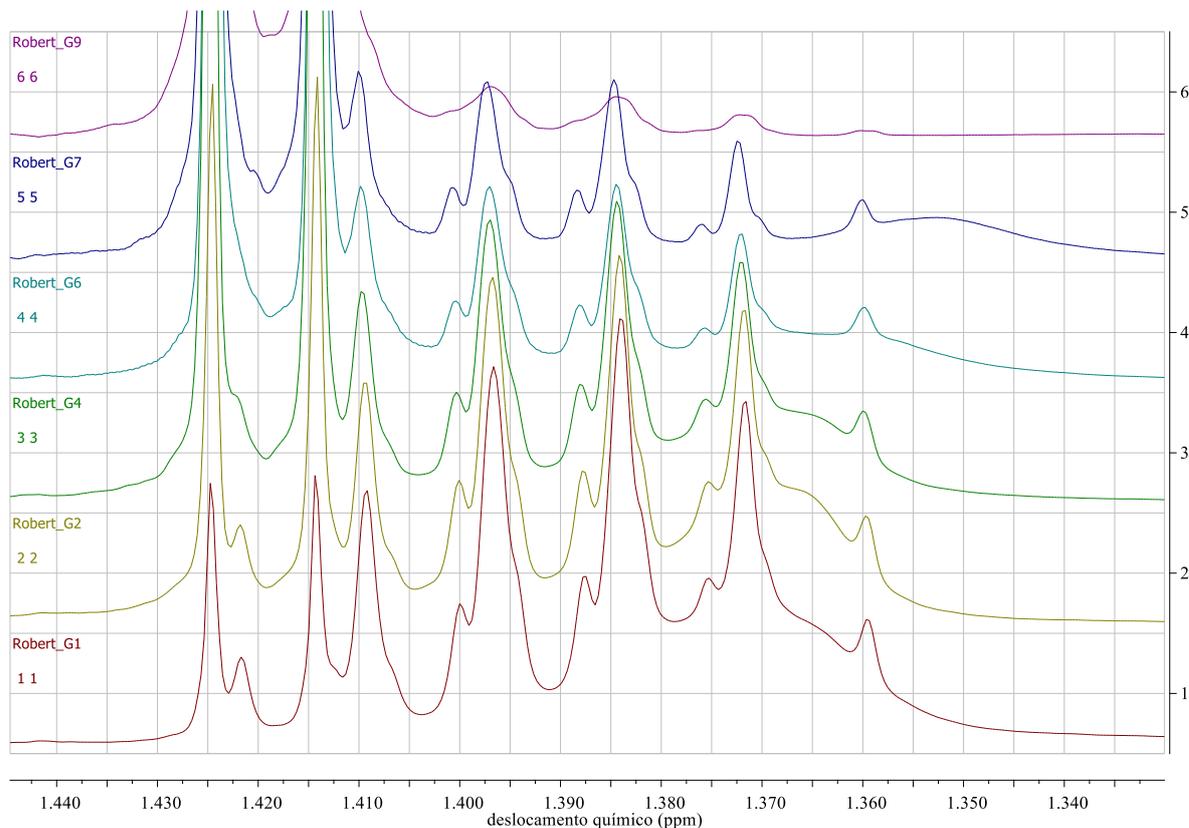
Figura 81 – Espectros da solução composta por GVL e 1-butanol na região do infravermelho para diferentes frações molares de GVL (x_1). 1-butanol (vermelho), $x_1 = 30\%$ (azul), $x_1 = 90\%$ (preto)



Fonte: Autor

No espectro de infravermelho, a banda da hidroxila do 1-butanol se movimenta no sentido de maior frequência ($> 3.300\text{ cm}^{-1}$), cuja intensidade tende a zero à medida que a composição de GVL aumenta na solução, pois a lactona não possui hidroxila.

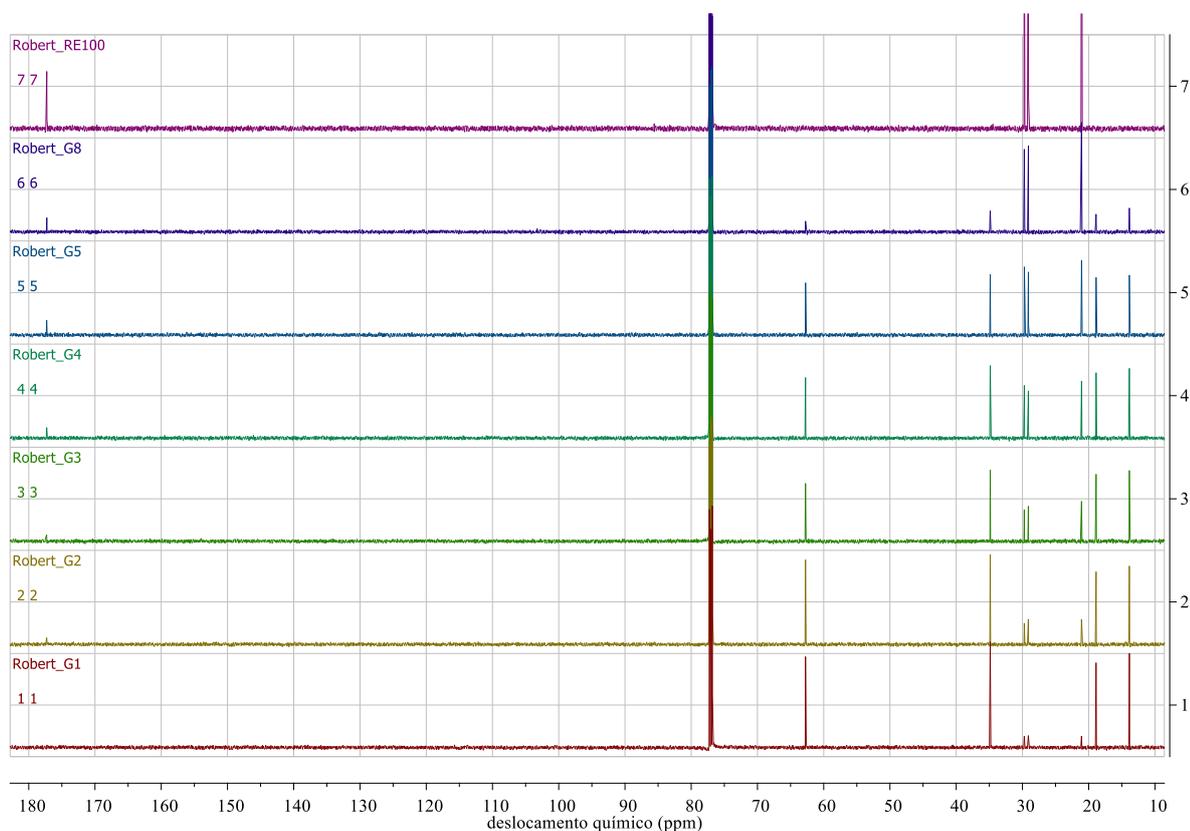
Figura 82 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) da solução composta por GVL e 1-butanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-butanol (primeiro debaixo) até GVL (primeiro de cima)



Fonte: Autor

No espectro de RMN- H , ao aumentar a concentração de GVL, percebe-se um movimento considerável à direita (menores frequências), de um pico discreto dentre os vários deslocamentos químicos já existentes do próprio 1-butanol. Ou seja, apesar das soluções possuírem um volume expandido, por exemplo, não impede que haja ligações químicas como de hidrogênio entre o álcool e a lactona, embora seja pouco intenso. A expansão do volume é um fenômeno macroscópico decorrente de outros fenômenos microscópicos.

Figura 83 – Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) da solução composta por GVL e 1-butanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). De $x_1 = 10\%$ (primeiro de baixo – G1) até GVL (primeiro de cima – RE100)



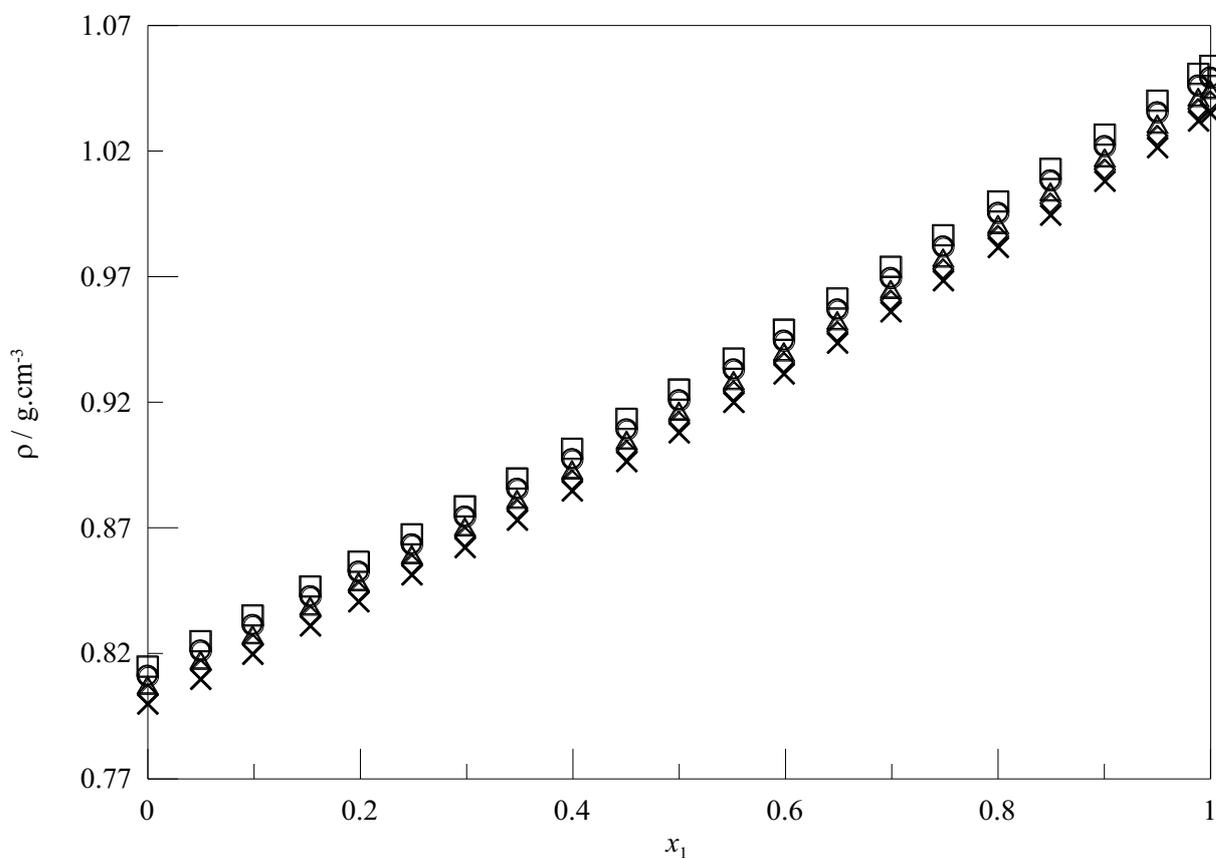
Fonte: Autor

De acordo com o espectro de RMN-C, para nenhuma composição há mudança nos deslocamentos químicos dos carbonos, em especial, o deslocamento químico do carbono do grupo carbonila, o qual é receptor de elétrons, logo, poderia realizar ligação de hidrogênio com o hidrogênio da hidroxila do 1-butanol.

6.6 GVL COM 1-PENTANOL

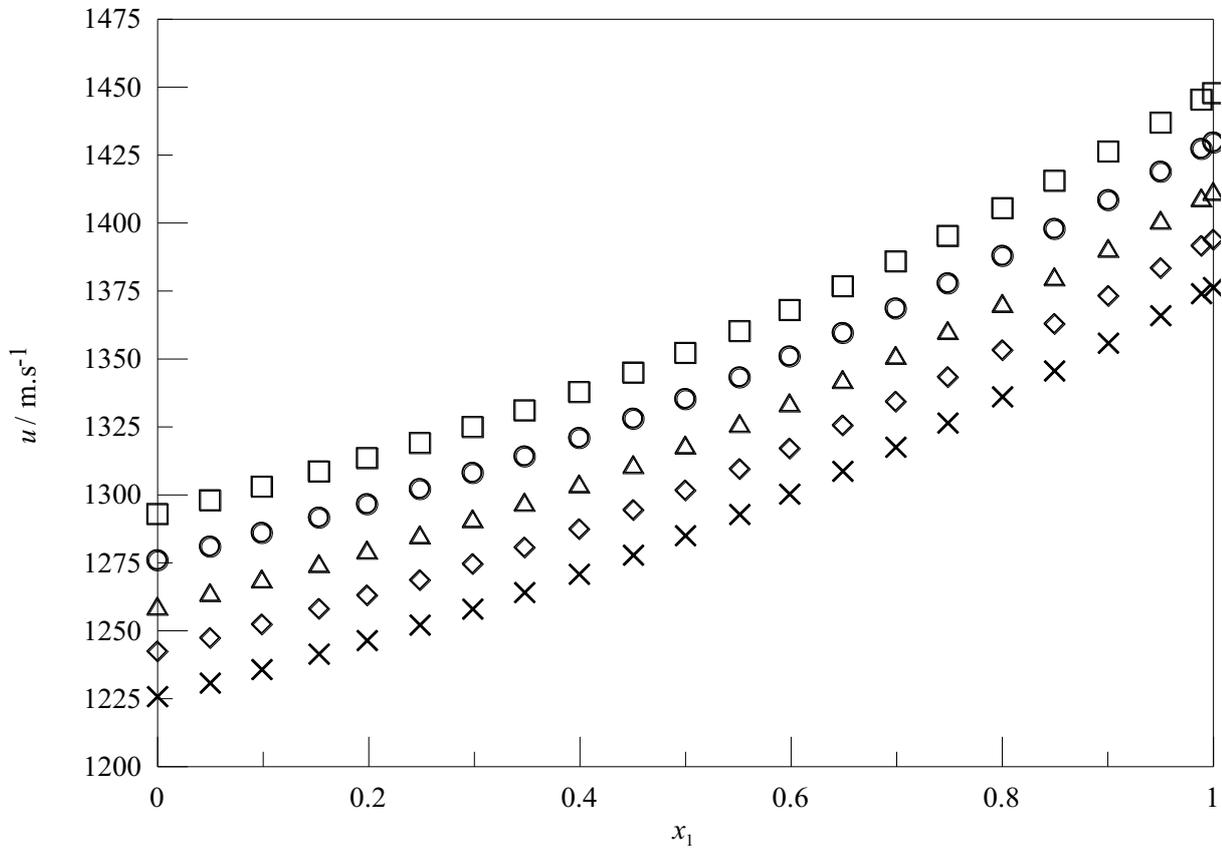
Nas Figuras 84 a 86 são apresentadas a densidade, velocidade do som e viscosidade dinâmica para a solução líquida binária composta por gama-valerolactona (1) e 1-pentanol (2) a cinco temperaturas. Seus valores estão disponíveis na Tabela B4 (apêndice B).

Figura 84 – Densidade (ρ) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



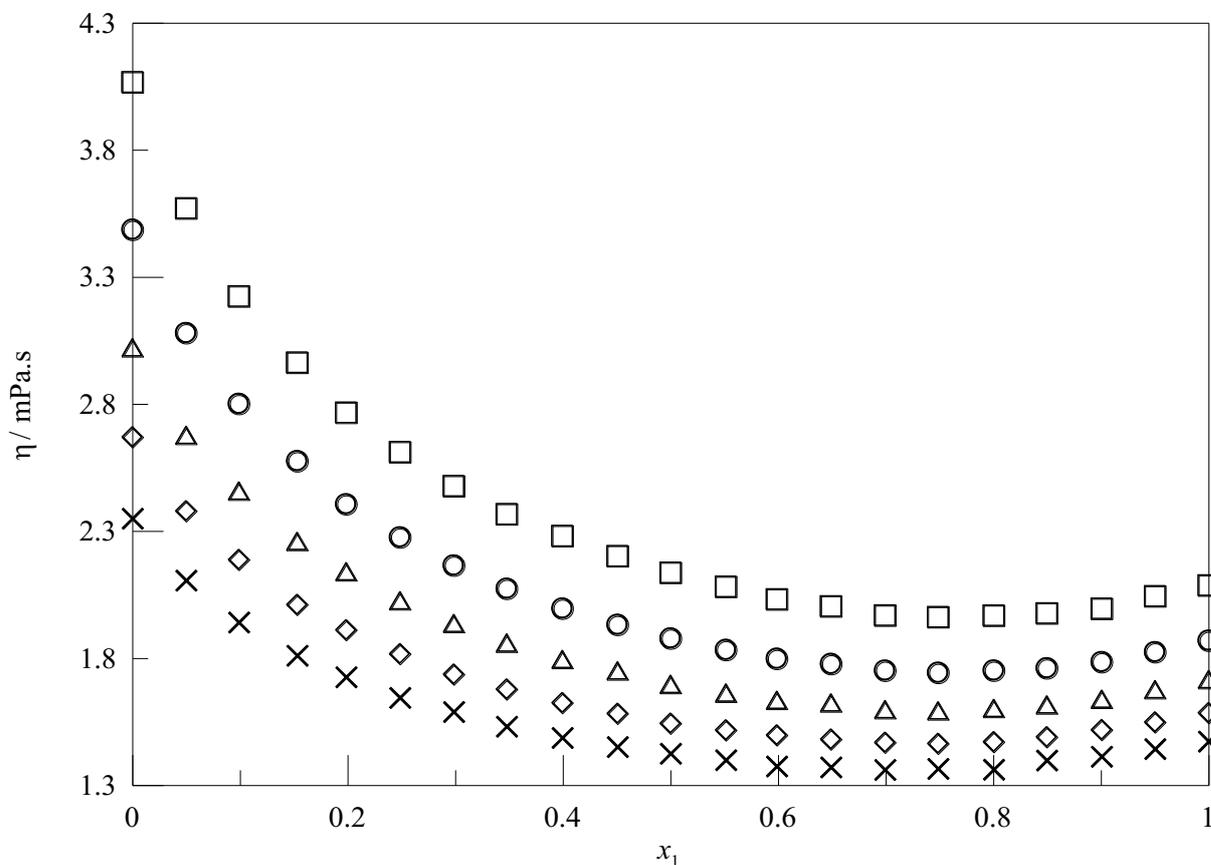
Fonte: Autor

Figura 85 – Velocidade do som (u) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



Fonte: Autor

Figura 86 – Viscosidade dinâmica (η) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)

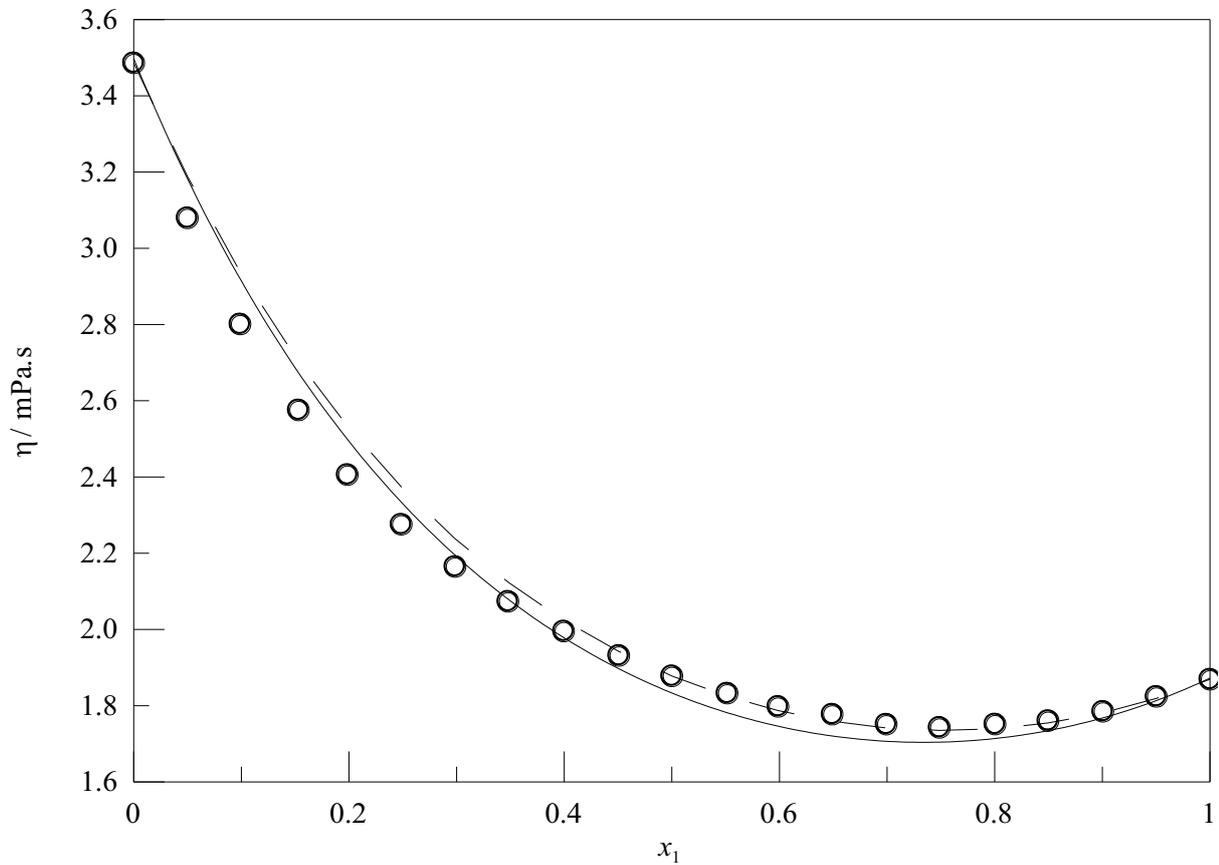


Fonte: Autor

De acordo com os gráficos acima, enquanto a velocidade do som e a densidade aumentam com a adição de GVL no sistema, a viscosidade diminui, uma vez que o 1-pentanol é mais viscoso e menos denso do que a lactona. O efeito térmico é mais pronunciado na viscosidade e na velocidade som.

Para as três propriedades apresentadas acima, recorreu-se ao modelo de Jouyban-Acree (J&A) para ajustá-las, além dos modelos de viscosidade usados para correlacionar a esta. O modelo de van der Wyk resultou no menor desvio relativo (1,7 %) entre os valores experimental e calculado como mostra a Figura 87 e as Tabelas B14 e B17.

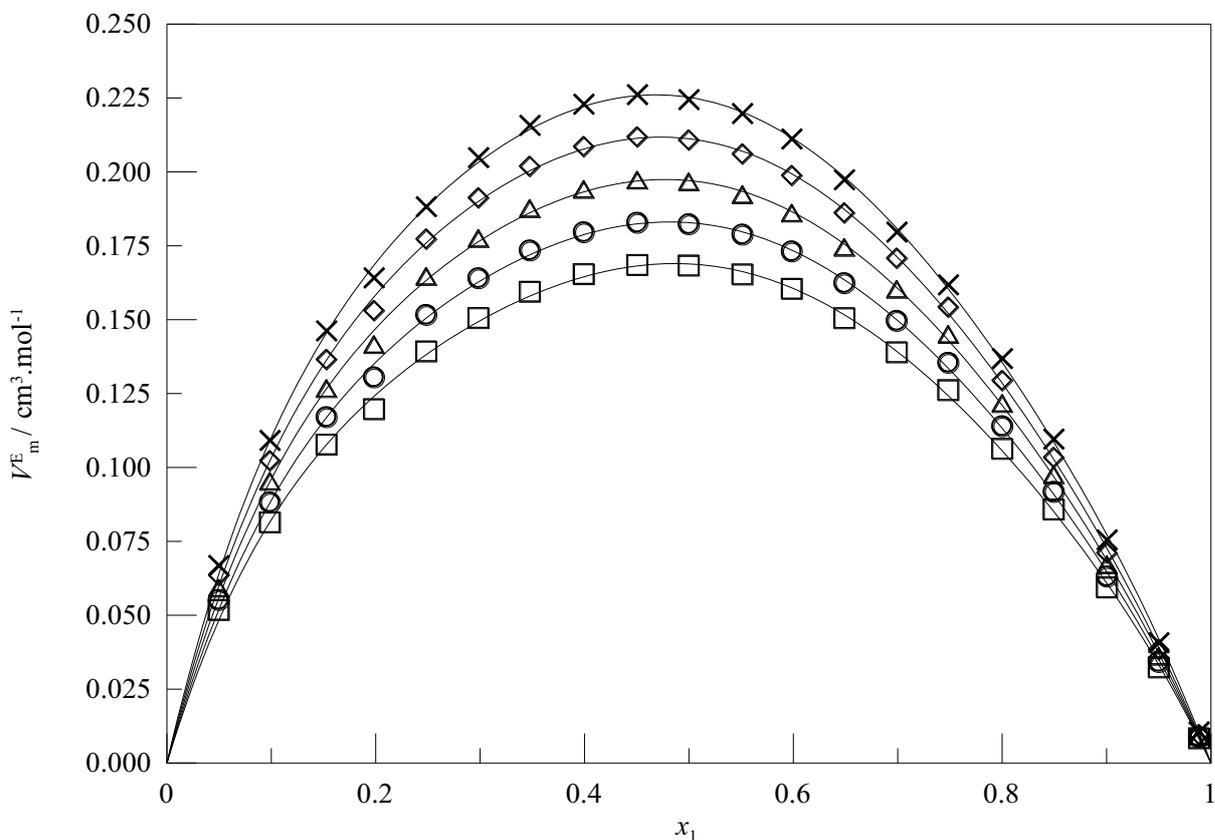
Figura 87 - Dados de viscosidade experimentais (○) e calculados pelos modelos de Jouyban-Acree (□) e van der Wyk (--) para o sistema GVL + 1-pentanol a 298,15 K



Fonte: Autor

A Figura 88 mostra o comportamento do volume molar excesso em função da fração molar a diferentes temperaturas. Os parâmetros da equação de Redlich-Kister se encontram na Tabela B5 para as cinco temperaturas.

Figura 88 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

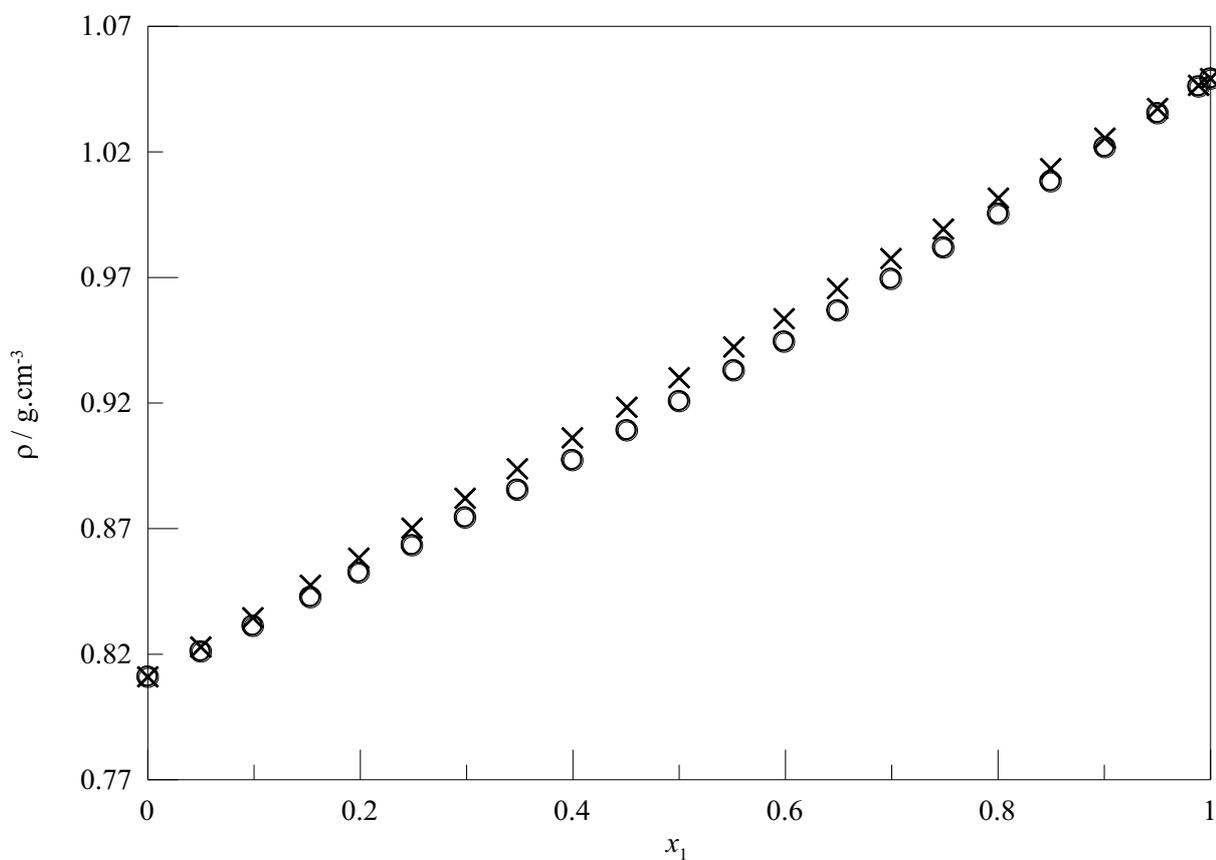


Fonte: Autor

As curvas são simétricas para todas as temperaturas devido aos valores próximos dos volumes molares dos reagentes, e totalmente positivas em todas as frações molares, uma vez que o volume molar do 1-pentanol é maior. A elevação no movimento das moléculas intensifica a expansão do volume da solução, sugerindo que o efeito térmico desestimula as interações entre o GVL e 1-pentanol, aumentando as forças dispersivas no sistema.

Considerando a densidade, seus valores real e ideal são confrontados na Figura 89. Observa-se que o seu valor no cenário real é menor, o que justifica a expansão do sistema.

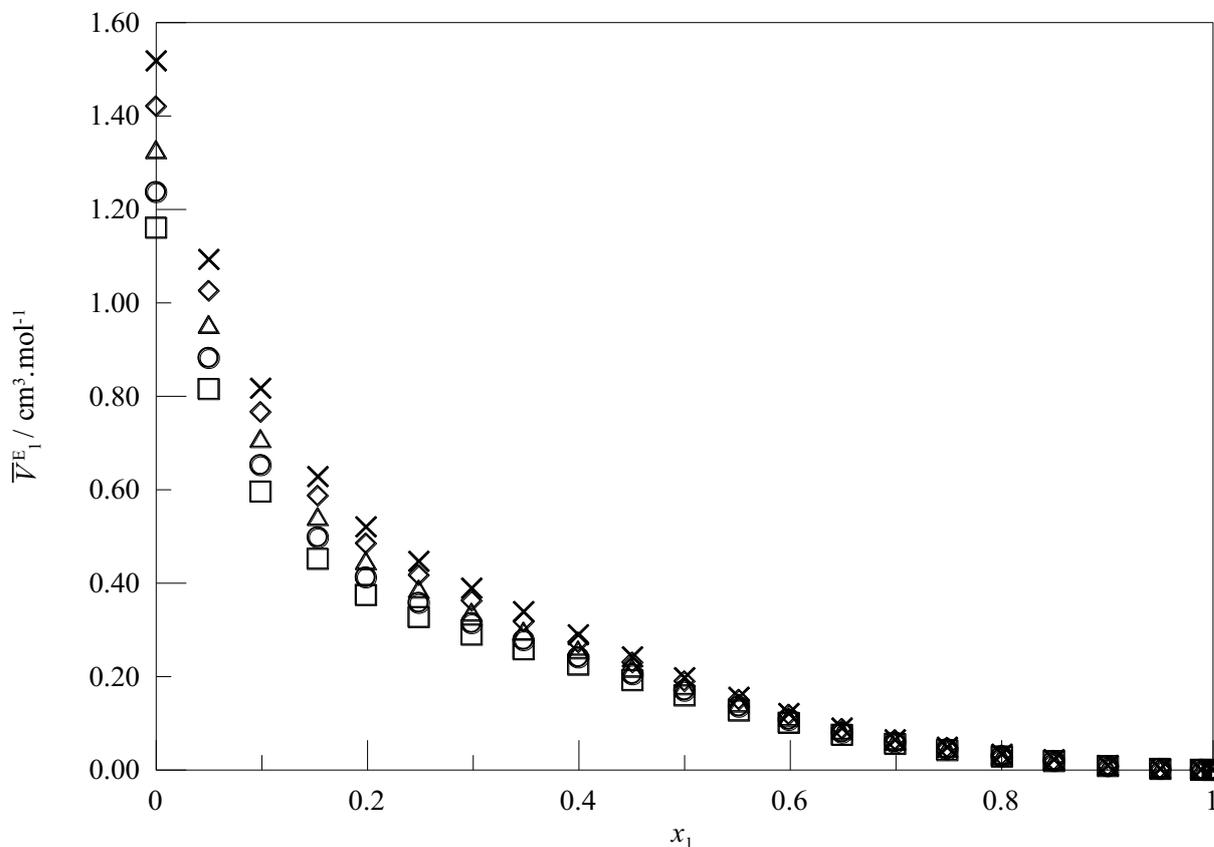
Figura 89 - Densidades real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

Os volumes parciais molar excesso tanto do GVL quanto do 1-pentanol estão indicados nas Figuras 90-91 e seus valores podem ser consultados na Tabela B12. As demais propriedades volumétricas se encontram nos apêndices A e B (Figuras A13-16 e Tabela B12).

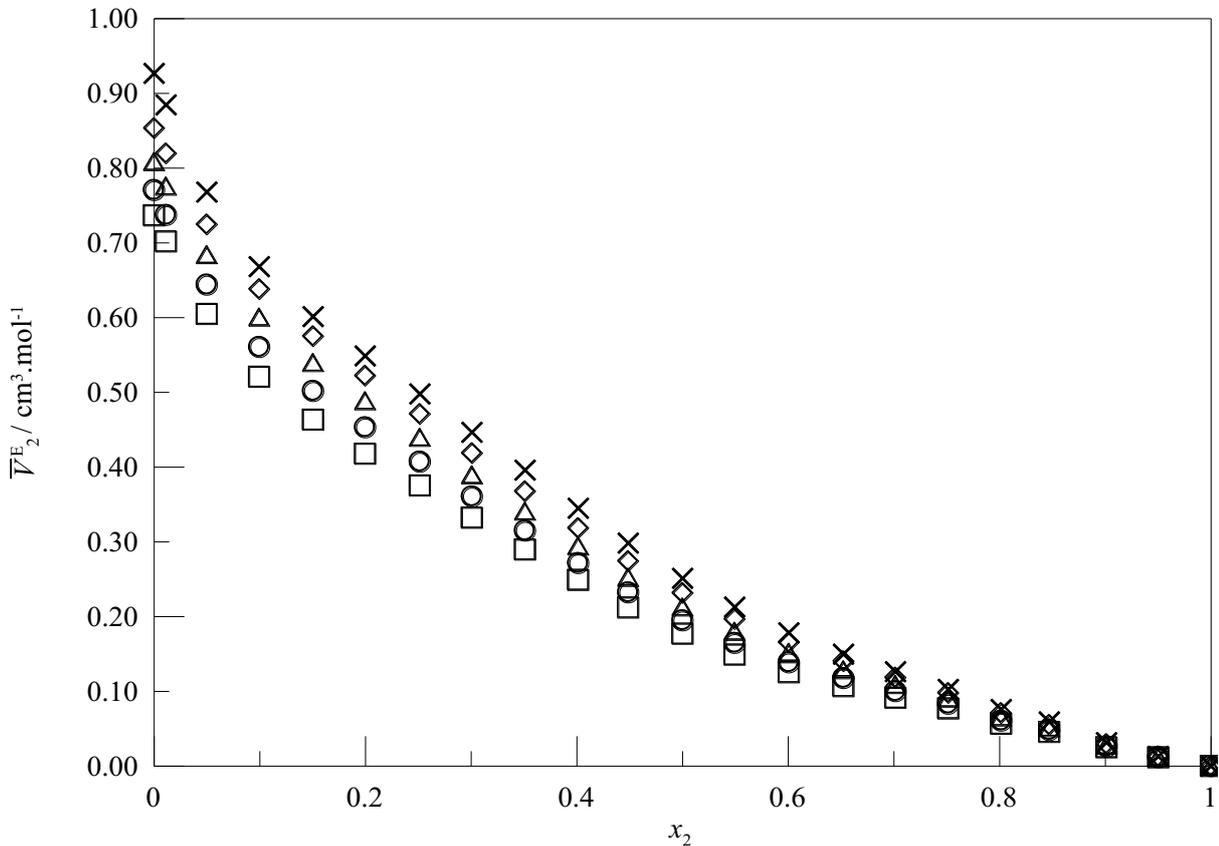
Figura 90 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×)



Fonte: Autor

O volume parcial molar da lactona sofreu expansão ao ser misturada com o álcool, ou seja, interações não favoráveis estão presentes no sistema. Ao adicionar mais GVL no sistema, seu volume se aproxima mais do valor ideal, pois as interações entre as moléculas iguais são mais fortes. O efeito da temperatura se torna importante na região rica em 1-pentanol, onde o aumento da agitação molecular leva a uma maior expansão da solução.

Figura 91 – Volume parcial molar excesso do 1-pentanol (\bar{V}_2^E) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de 1-pentanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)

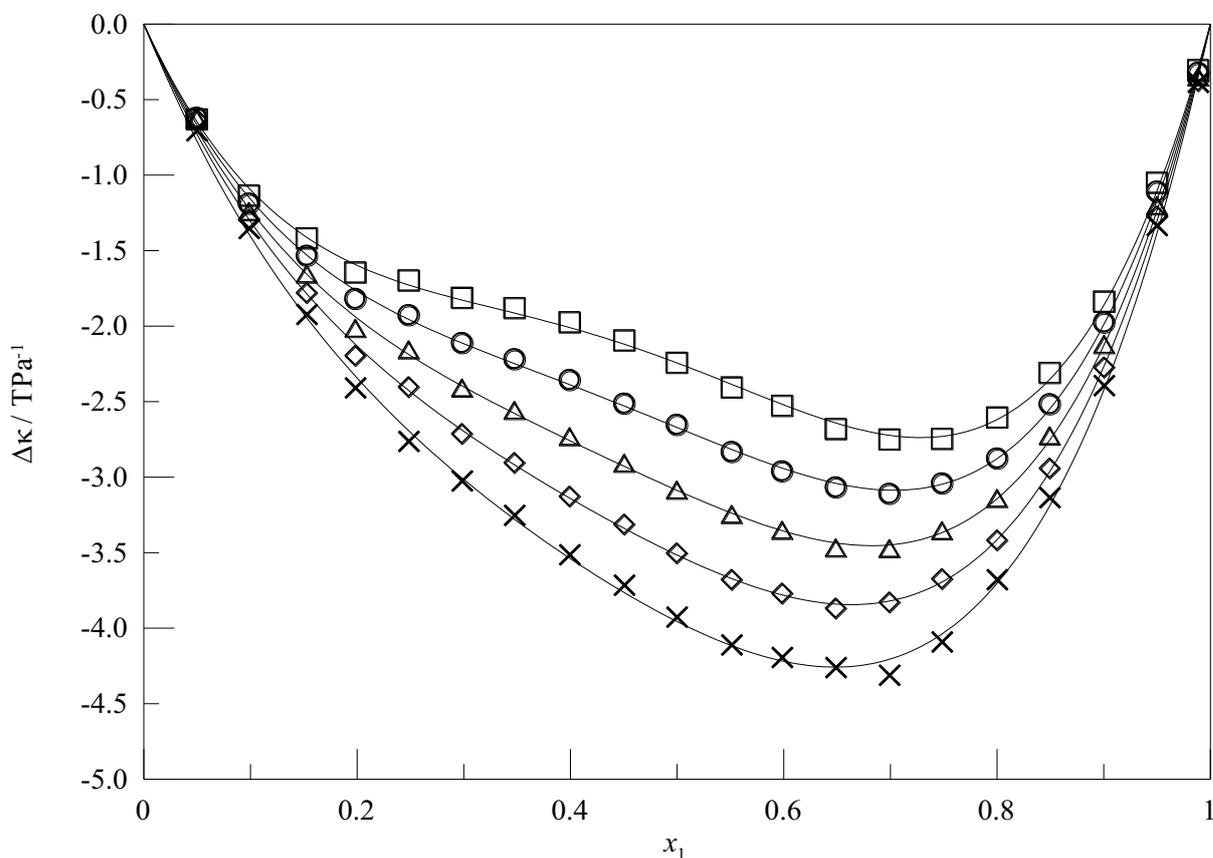


Fonte: Autor

O volume parcial molar excesso do 1-pentanol apresentou um comportamento totalmente positivo em todas as condições, similar ao GVL. O aumento da temperatura também intensifica consideravelmente a expansão do volume do álcool para praticamente todas as composições devido à quebra de autoassociações, gerando uma maior dispersão no sistema. O volume do GVL é o que sofre a maior expansão mesmo que o volume molar do 1-pentanol puro seja maior.

A Figura 92 apresenta o desvio da compressibilidade isentrópica, obtido por meio da densidade e velocidade do som. Os valores dos parâmetros de Redlich-Kister podem ser consultados na Tabela B6.

Figura 92 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (□), 298,15 (○), 303,15 (△), 308,15 (◇) e 313,15 K (×). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

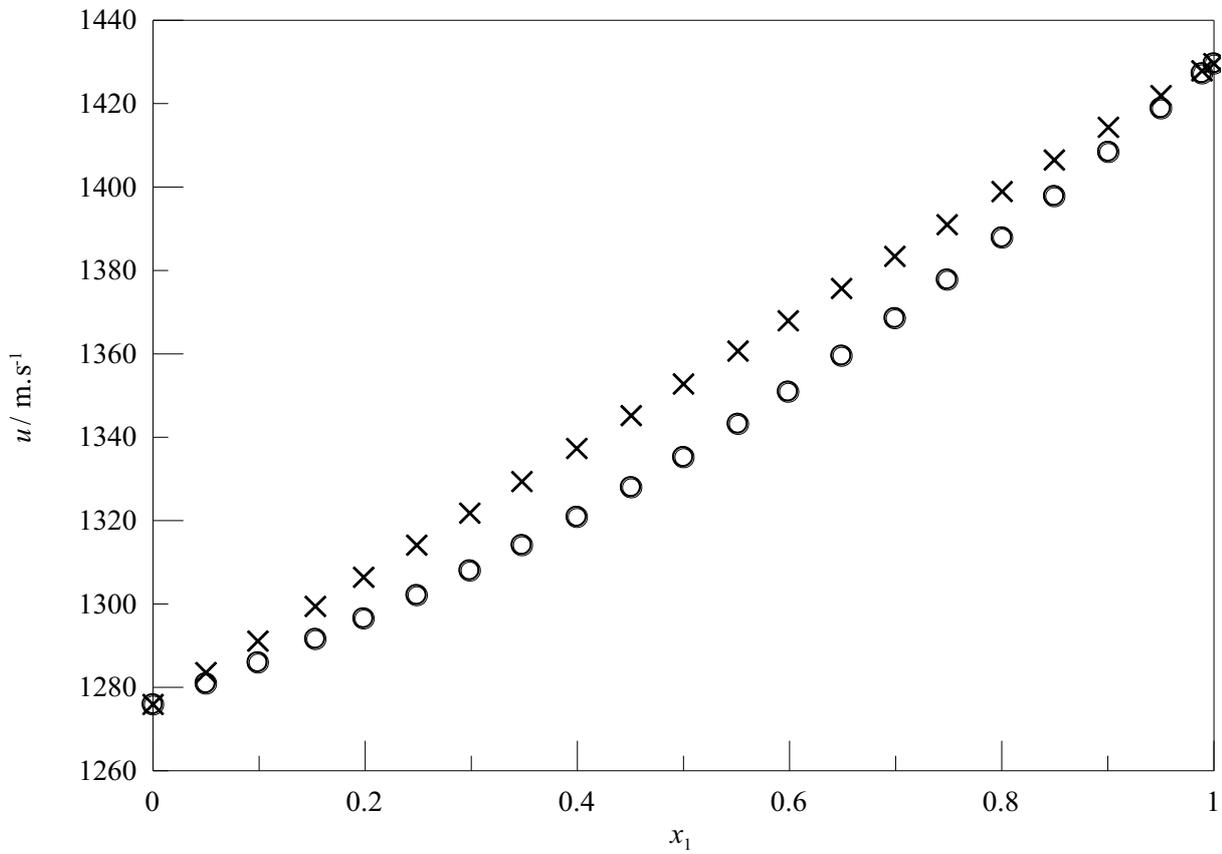


Fonte: Autor

A propriedade manifesta um comportamento negativo para todos os cenários estudados com mínimos variando ligeiramente entre 65 e 75 % em função da temperatura. Para maiores temperaturas, o desvio também cresce, porém a solução admite uma menor quantidade de GVL para haver a maior compressão da mistura, deslocando a curva à esquerda.

Os dados da velocidade do som nos cenários real e ideal são apresentados na Figura 93. Tanto a densidade quanto a velocidade do som da solução real são menores, uma vez que o volume das moléculas está expandido, tornando a solução menos compacta.

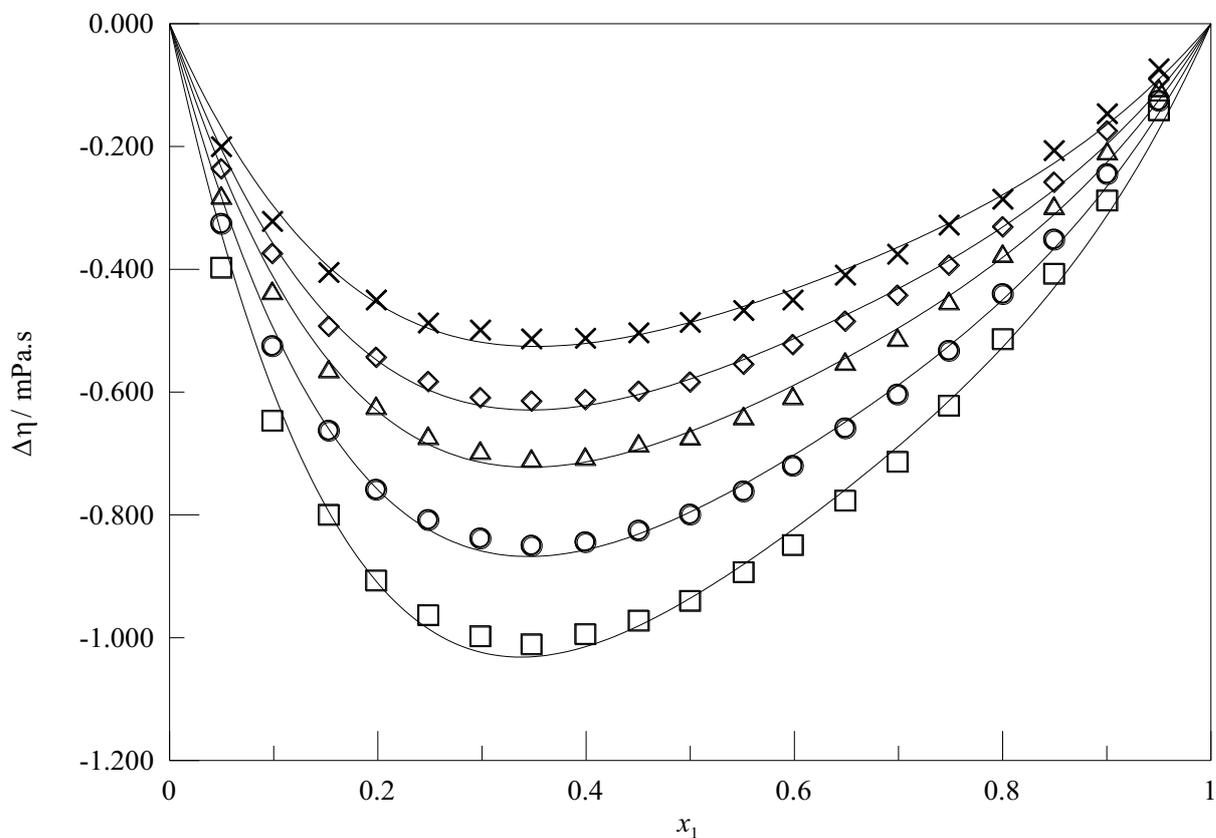
Figura 93 - Velocidades do som real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

A divergência entre o valor da viscosidade da solução e dos componentes puros é ilustrada pelo desvio da viscosidade na Figura 94. Os parâmetros de Redlich-Kister se encontram na Tabela B7.

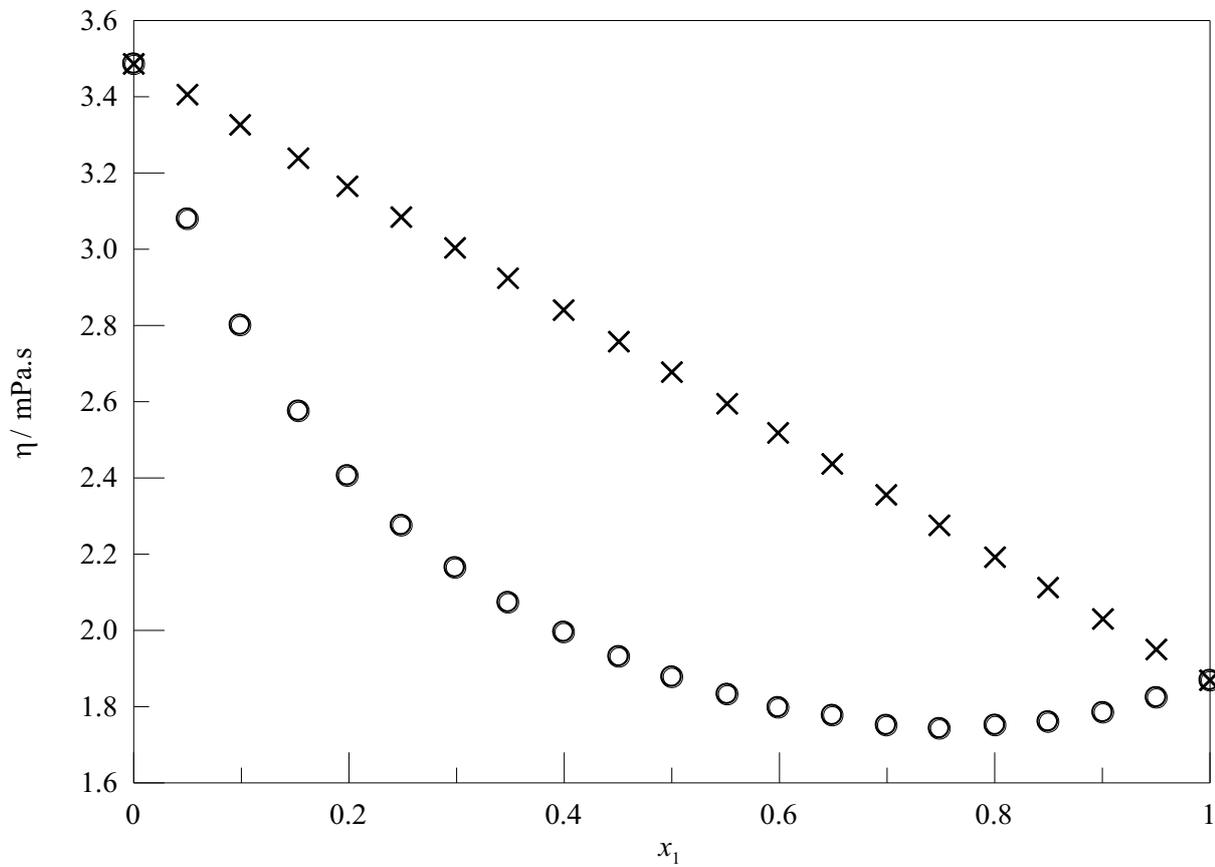
Figura 94 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister



Fonte: Autor

A propriedade exibe desvios somente negativos para todas as composições e temperaturas investigadas, ou seja, interações fracas predominam no sistema como forças dispersivas. No comportamento da viscosidade do sistema (Figura 95), para a região rica em 1-pentanol tem-se a maior variação negativa, refletindo no maior desvio da propriedade em x_1 igual a 0,35 (Figura 94). Contudo, a solução alcança seu menor valor somente em x_1 igual a 0,70, ou seja, a adição gradativa de GVL no 1-pentanol causa uma maior dispersão entre as moléculas, mesmo que o álcool seja uma molécula maior do que a lactona. Ao passo que a temperatura aumenta, o desvio da viscosidade se torna consideravelmente menor.

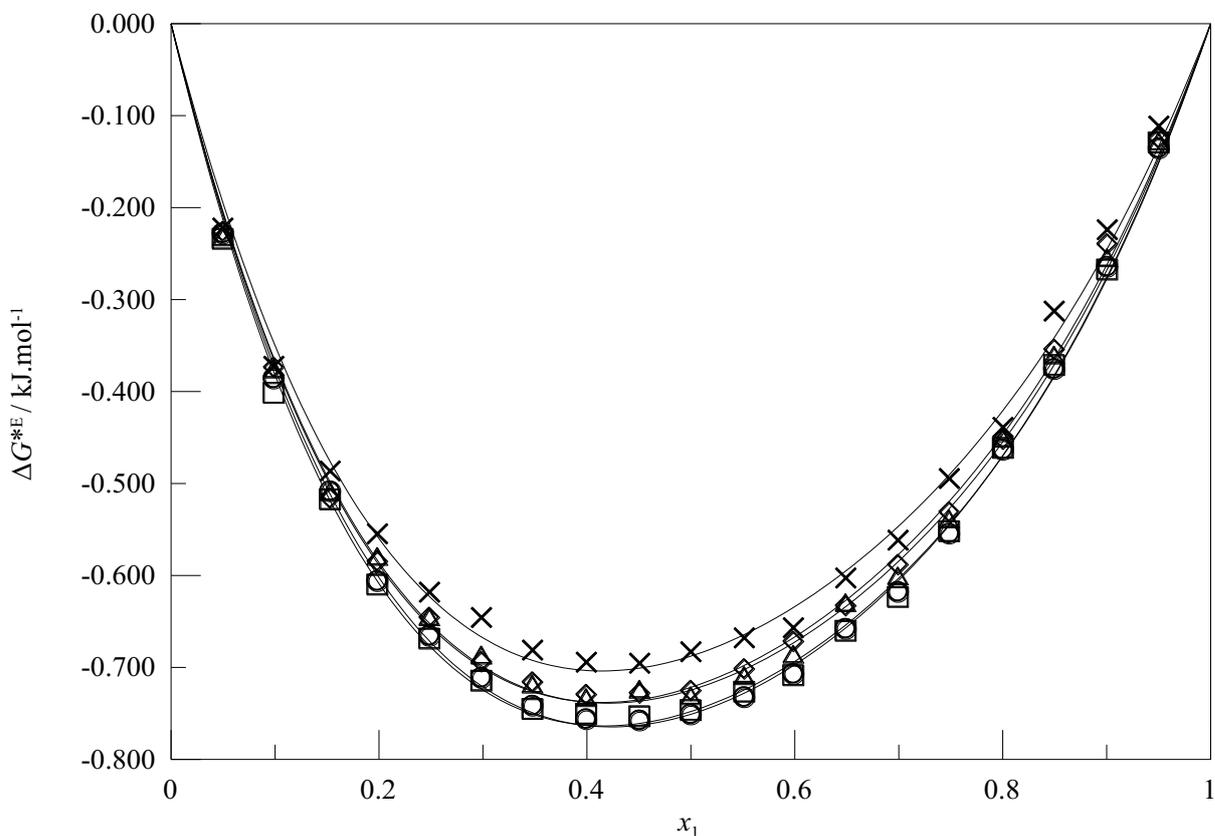
Figura 95 - Viscosidades real (○) e ideal (×) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K



Fonte: Autor

A Figura 96 revela o comportamento da energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso em função da fração molar da lactona a diferentes temperaturas. Na Tabela B8, encontram-se os valores dos parâmetros da expansão de Redlich-Kister.

Figura 96 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) da solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

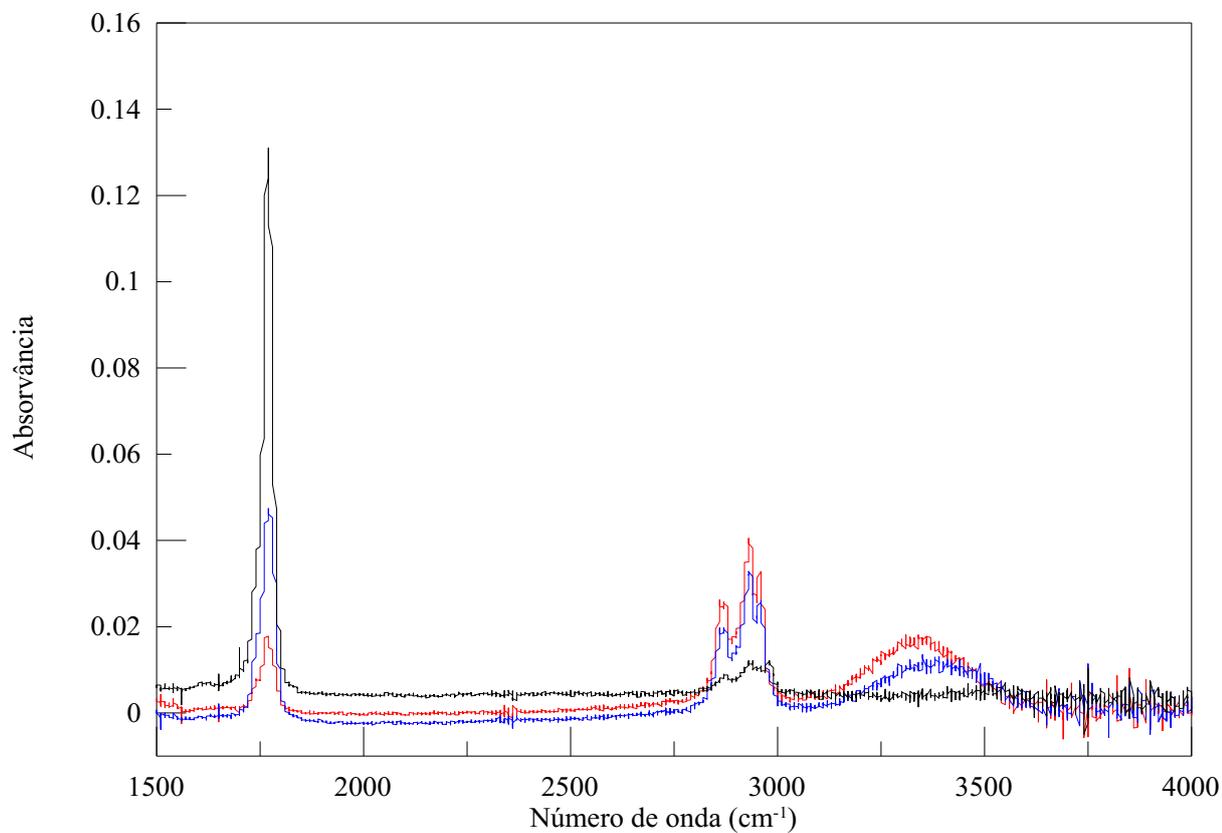


Fonte: Autor

A energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso mostra um desvio negativo para todas as condições, resultado das interações fracas, pois as interações entre o álcool e a lactona são mais fracas frente às interações entre as moléculas similares. Quando a fração molar de GVL ultrapassa 40 %, o excesso da energia do sistema para de aumentar, aproximando-se mais do seu valor ideal. Ao aumentar a temperatura, a propriedade excesso tem sua magnitude ligeiramente reduzida.

Para caracterizar os sistemas estudados foram realizadas análises de espectros no infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN). As Figuras 97-99 mostram os espectros a diferentes frações molares de GVL:

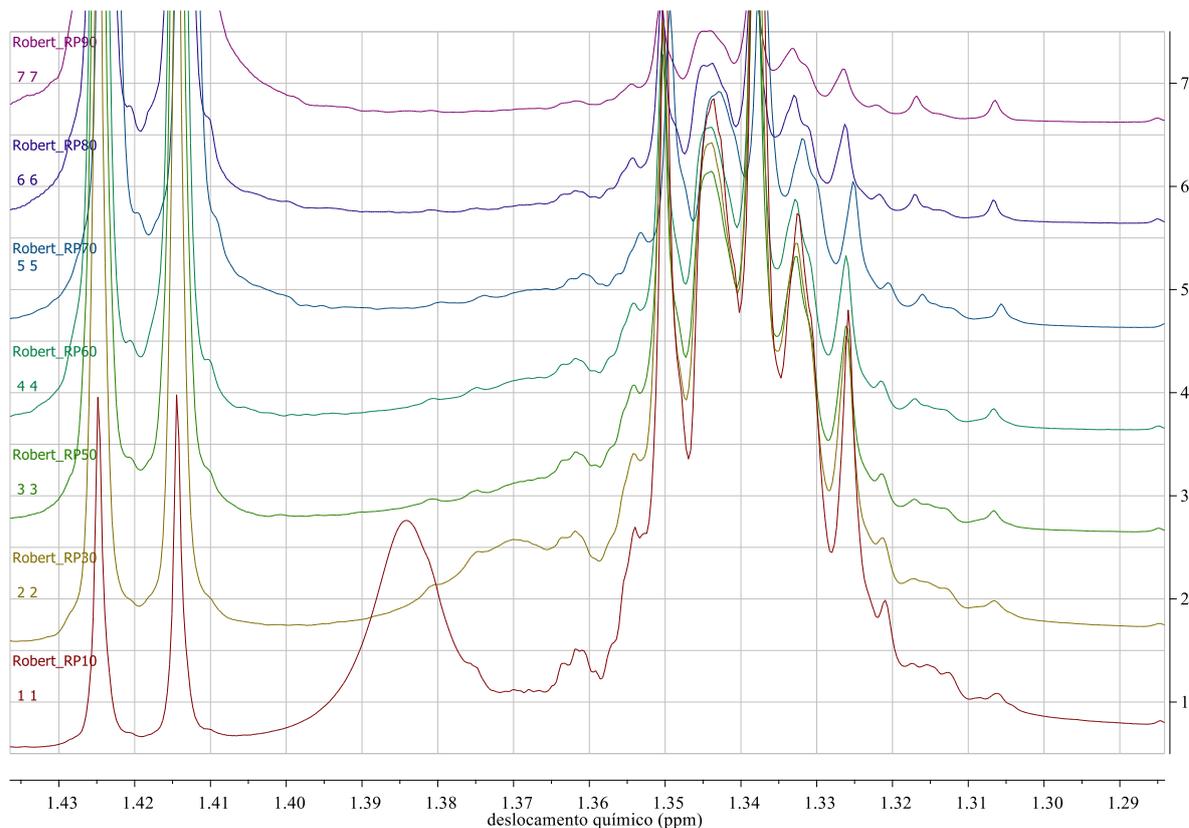
Figura 97 – Espectros da solução composta por GVL e 1-pentanol na região do infravermelho para diferentes frações molares de GVL (x_1). $x_1 = 10\%$ (vermelho), $x_1 = 30\%$ (azul), $x_1 = 90\%$ (preto).



Fonte: Autor

No espectro de FTIR, a movimentação da banda referente à hidroxila do 1-pentanol (3.300 cm^{-1}) ocorre nitidamente para maiores frequências ou números de onda maiores.

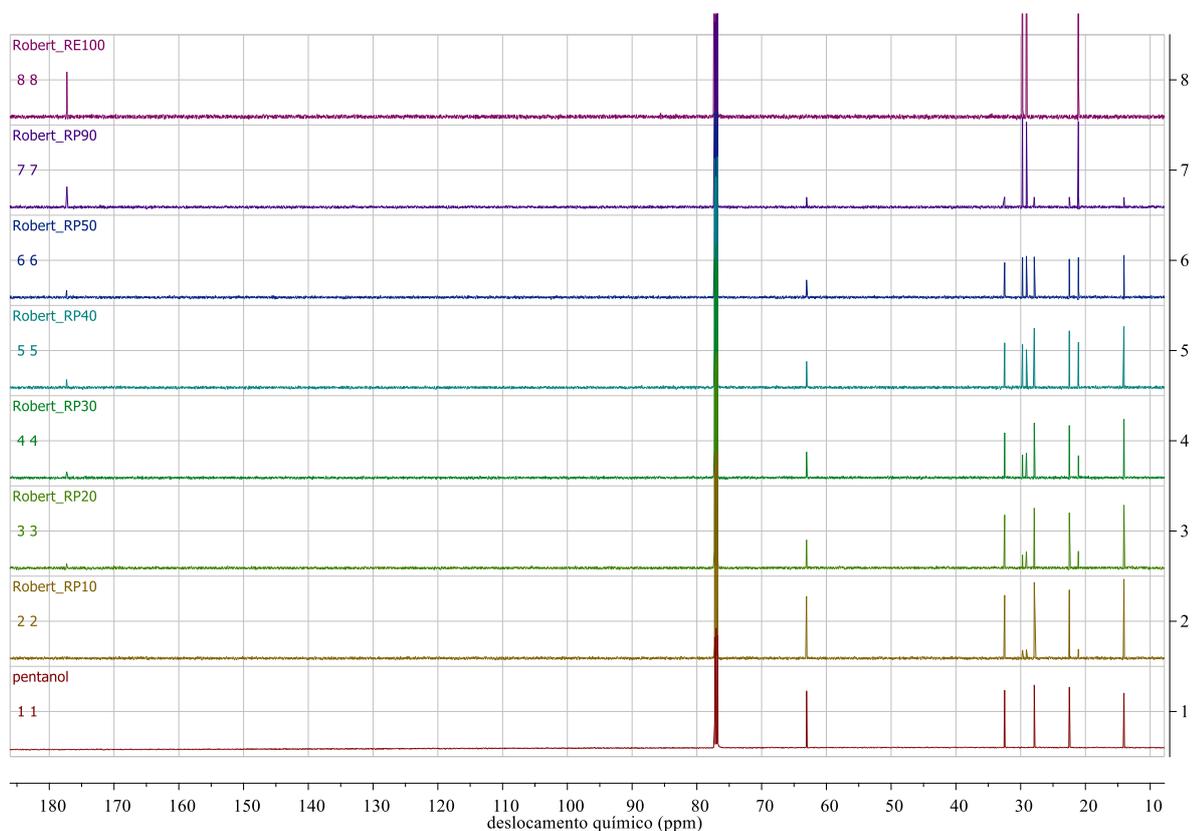
Figura 98 – Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) da solução composta por GVL e 1-pentanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-pentanol (primeiro de baixo) até GVL (primeiro de cima)



Fonte: Autor

No RMN- H , por sua vez, nota-se também o movimento sutil de um deslocamento químico à direita (menores frequências) em função da composição de GVL na solução, cuja intensidade é baixa. Esse comportamento se deve às ligações de hidrogênio fracas e/ou pouco presentes.

Figura 99 – Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- C^{13}) da solução composta por GVL e 1-pentanol para diferentes frações molares de GVL (x_1). Do 1-pentanol (primeiro de baixo) até GVL (primeiro de cima)



Fonte: Autor

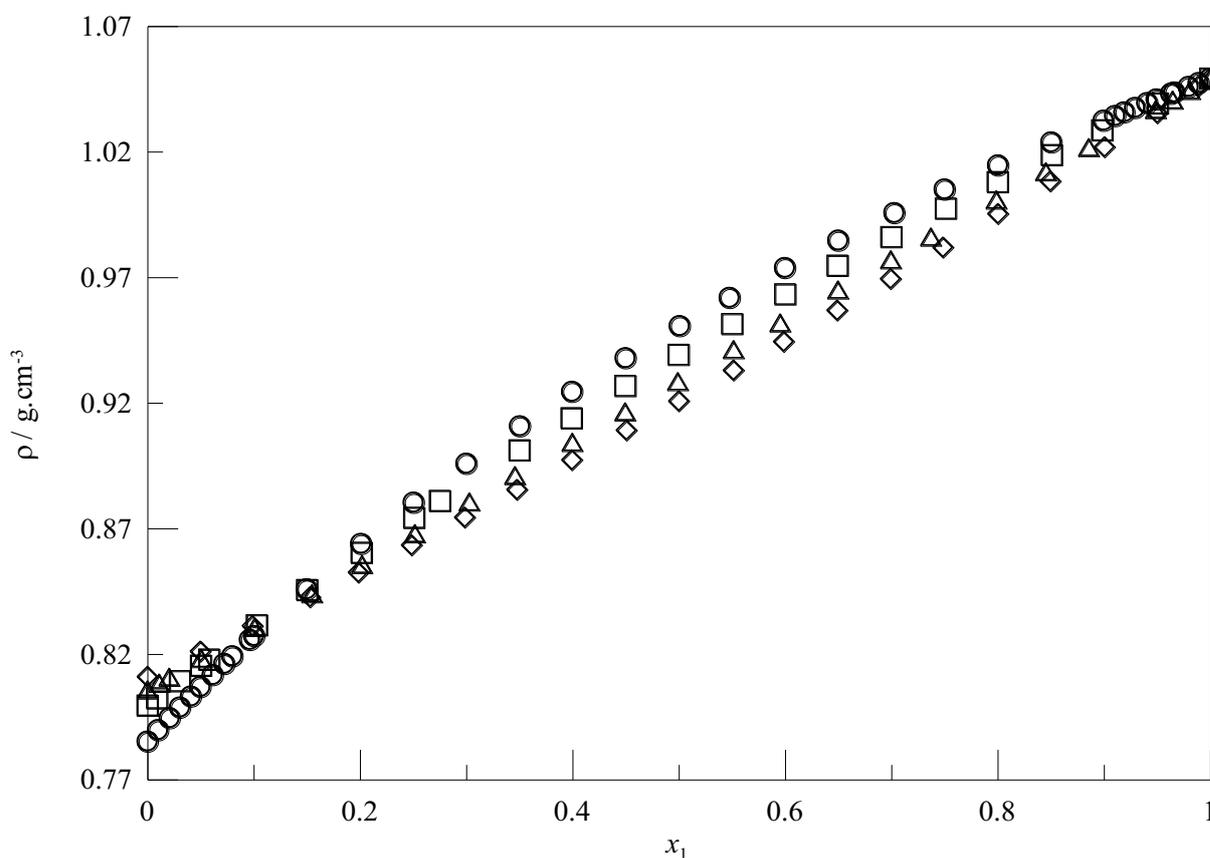
Por outro lado, no RMN-C, nenhum dos picos sofre alteração, principalmente aquele referente à carbonila do GVL. A única diferença nos deslocamentos químicos a diversas concentrações ocorre devido às diluições, e assim, as intensidades dos picos mudam, porém o deslocamento permanece o mesmo.

6.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS

Todos os sistemas compostos por gama-valerolactona (1) e álcoois (2) foram discutidos individualmente até então. Agora, convém compará-los a fim de evidenciar semelhanças ou não entre eles, e principalmente, concluir quais fenômenos regem as soluções líquidas.

A Figura 100 apresenta as densidades dos quatro sistemas a 298,15 K:

Figura 100 – Densidade (ρ) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)

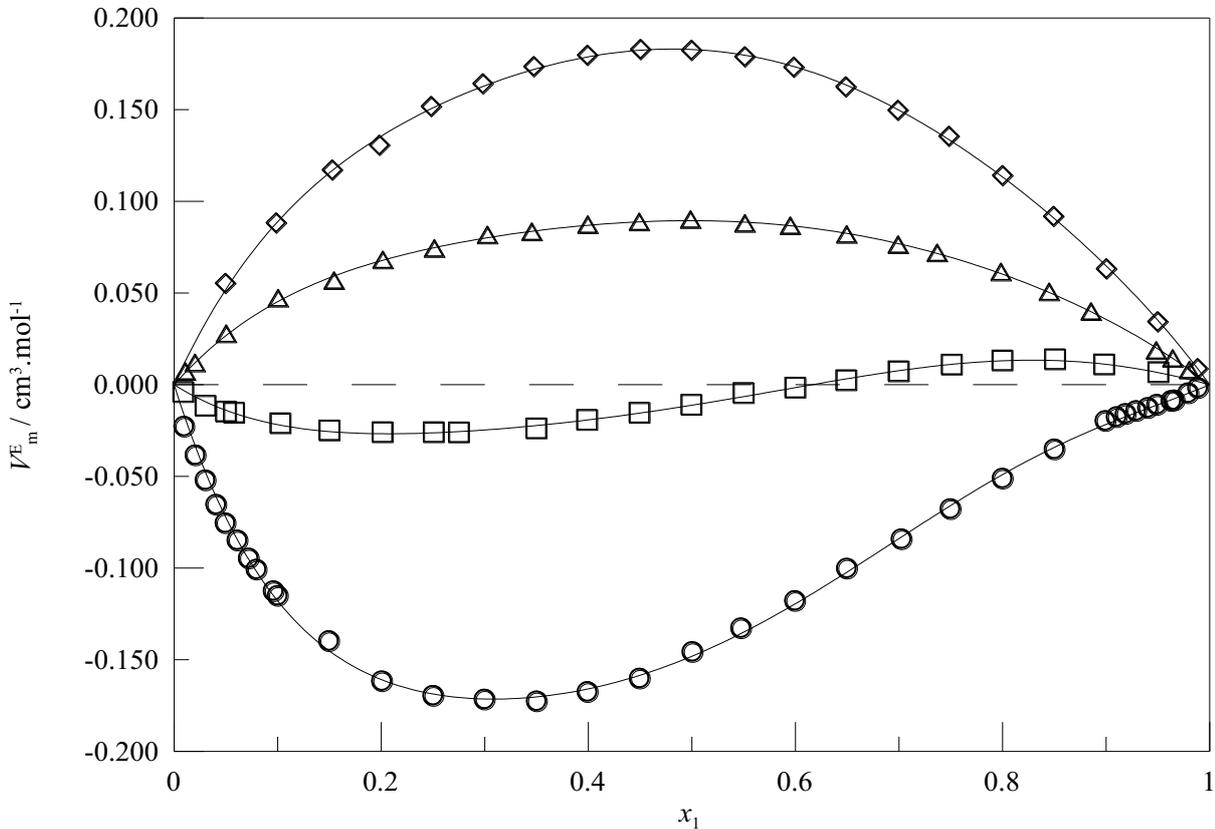


Fonte: Autor

Ao analisar a densidade de cada sistema binário, conclui-se que a solução contendo etanol e GVL possui os maiores valores e a solução de 1-pentanol e GVL, os menores valores, apesar do 1-pentanol puro ser mais denso que o etanol puro ($x_1 = 0$).

A Figura 101 compara os volumes molares excesso dos sistemas a 298,15 K:

Figura 101 – Volume molar excesso (V_m^E) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister



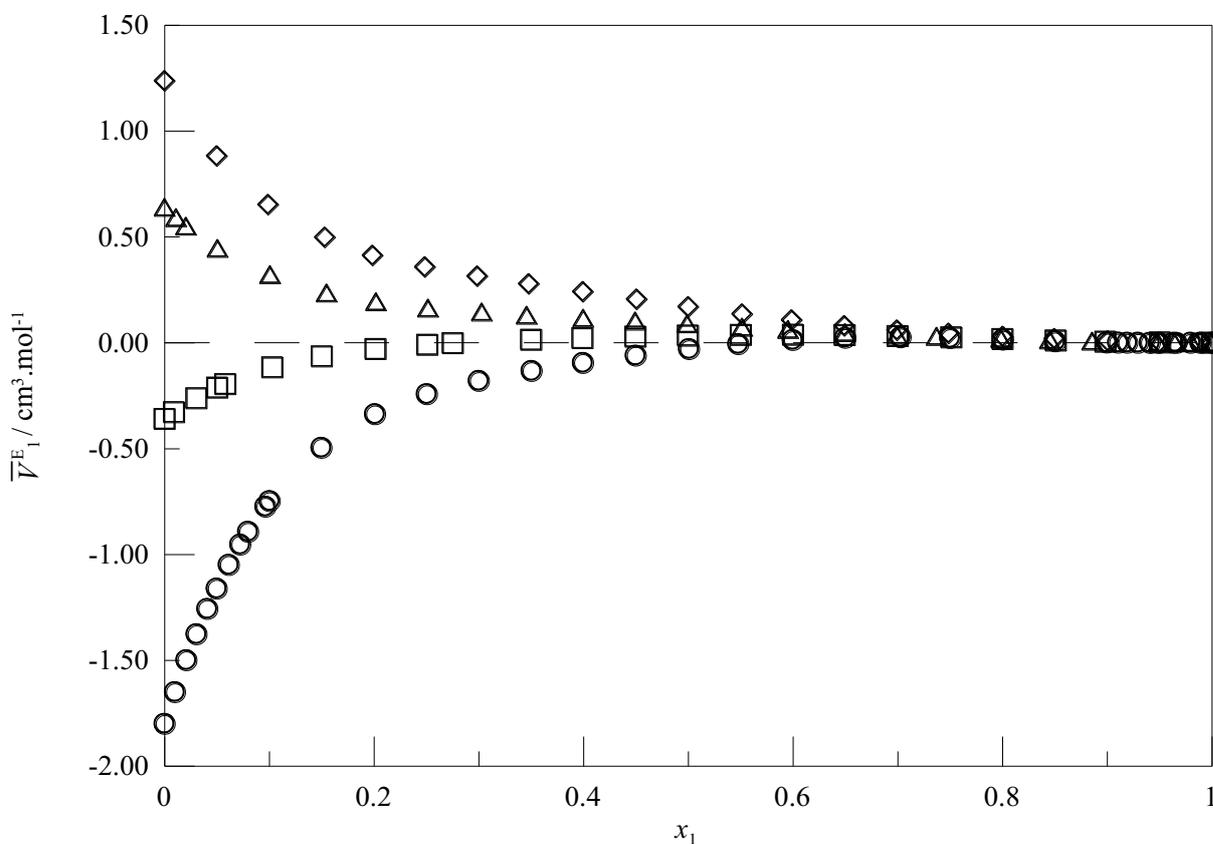
Fonte: Autor

O comportamento de cada volume molar excesso para cada sistema binário estende a discussão iniciada na densidade. A solução com etanol foi o sistema mais denso, ou seja, a mistura com o menor volume molar, apresentando a maior contração em $x_1 = 0,3$. Nesta comparação, o sistema composto por 1-propanol revela por pouco um comportamento ideal frente aos outros. Ademais, este sistema se caracteriza como uma transição de valores negativos para somente positivos. Assim, as soluções de 1-butanol bem como 1-pentanol sofrem somente expansão, resultando nos seus valores mais baixos de densidade. Percebe-se que o tamanho da cadeia carbônica, e conseqüentemente, o tamanho da molécula de álcool influencia totalmente as interações entre os álcoois e a lactona, e assim, a propriedade volumétrica. O GVL é um ciclo relativamente grande, mas também polar e com dois polos eletronegativos, os quais são receptores de elétrons. Por outro lado, os álcoois contêm uma hidroxila, a qual pode doar elétrons por meio da ligação de hidrogênio. Em relação à cadeia

apolar dos álcoois, quanto maior, menor a polaridade da molécula, o que afeta consideravelmente as interações químicas (HASAN et al., 2006), diminuindo a força das ligações de hidrogênio (NAIN, 2007), além do impedimento estéreo pertinente aos efeitos estruturais e o aumento das interações físicas entre as cadeias carbônicas. Portanto, o volume molar excesso segue a sequência, em ordem decrescente, da força de interação intermolecular: etanol > 1-propanol > 1-butanol > 1-pentanol. Tais resultados também foram constatados em outros trabalhos: SIBIYA et al. (2009), AMINABHAVI e BANERJEE (1998), GILANI e RAMEZANI (2018), PAL e KUMAR (2001).

Explorando mais as propriedades volumétricas, os volumes parciais molar excesso estão nas Figuras 102 e 103, retificando o excesso do volume molar das soluções. Para as demais propriedades volumétricas, seus comportamentos e dados numéricos se encontram nas Figuras A17-A20 e Tabelas B9-B12.

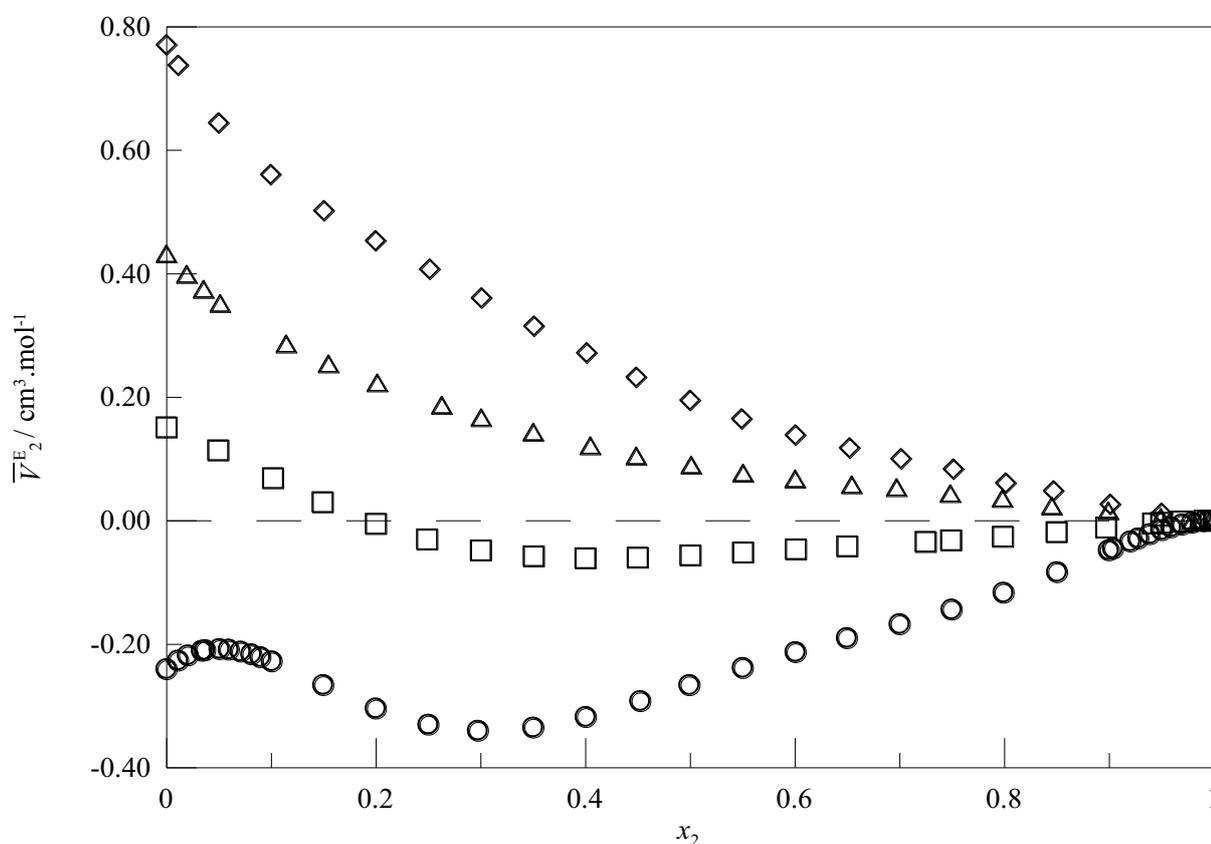
Figura 102 – Volume parcial molar excesso do GVL (\bar{V}_1^E) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)



Fonte: Autor

Ao analisar o comportamento do volume parcial molar excesso do GVL, seus valores foram negativos para os sistemas constituídos por etanol e 1-propanol, e positivos para os dois restantes. Ou seja, ao aumentar a cadeia apolar do álcool, o volume molar da lactona tende a expandir, sendo que para o excesso negativo, a solução com etanol admite uma maior quantidade de GVL do que o sistema com 1-propanol.

Figura 103 – Volume parcial molar excesso do álcool (\bar{V}_2^E) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de álcool (x_2) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)



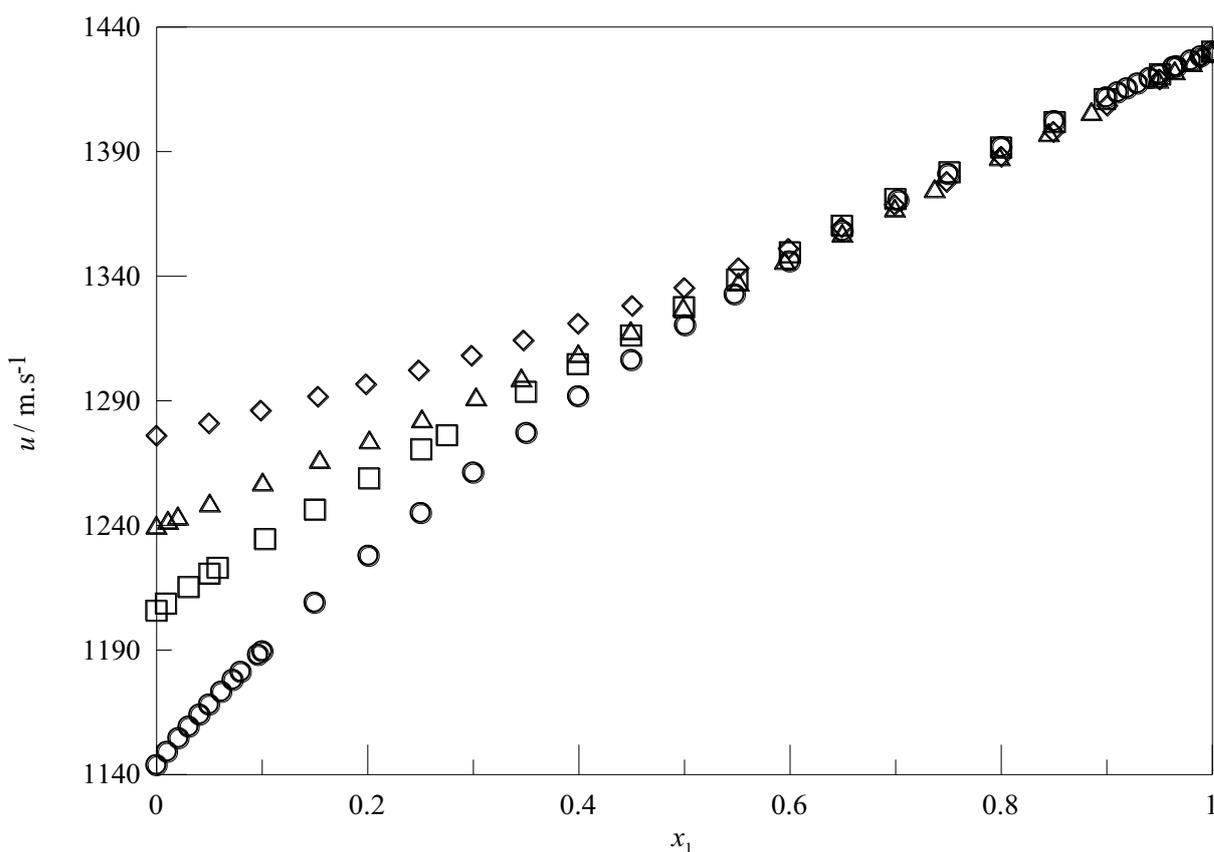
Fonte: Autor

Em relação ao volume parcial molar excesso dos álcoois, somente o etanol apresentou um comportamento dinâmico e totalmente negativo, com inflexões no início ($x_2 = 0,05$ e $x_2 = 0,3$), demonstrando a contribuição do álcool com a lactona na contração do volume resultante da mistura. Com o aumento do tamanho das cadeias carbônicas dos álcoois, os volumes parciais molar excesso também aumentam, desde valores negativos devido à boa interação química, física e estrutural entre o álcool e a lactona, até valores positivos, decorrentes de

interações dispersivas (PAL; KUMAR, 2001). Em relação aos volumes parciais molar excesso à diluição infinita (Tabela B13) para os sistemas GVL + etanol ou 1-propanol, o valor para a lactona é mais negativo, indicando que nem todas as ligações de hidrogênio entre as mesmas moléculas de álcool foram rompidas (SIBIYA et al., 2009). Por outro lado, para os demais sistemas, o volume parcial molar excesso à diluição infinita é somente positivo, e o seu valor para o 1-butanol ou 1-pentanol é menor que do GVL, sugerindo que há uma maior ruptura de ligações de hidrogênio nos álcoois, o que gera justamente expansão do volume da solução (WEI et al., 2010).

De modo análogo ao gráfico da densidade, a velocidade do som de cada sistema é contraposta a 298,15 K na Figura 104:

Figura 104 – Velocidade do som (u) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)



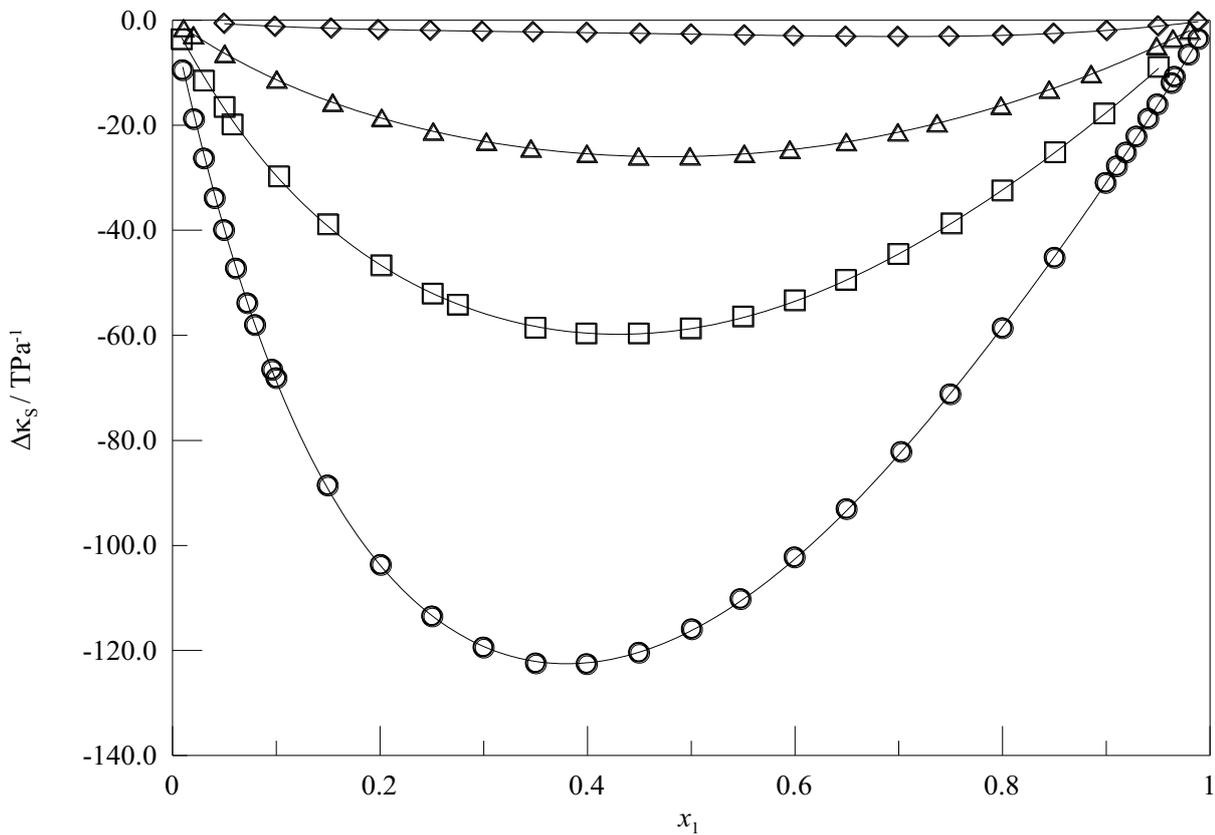
Fonte: Autor

O comportamento da velocidade do som se mostra interessante, pois ao atingir 60 % molar de GVL nas soluções, todos os sistemas convergem, ou seja, o arranjo molecular desses

sistemas se assemelha. Porém, na região rica em álcool, a solução contendo etanol exibe uma maior variação de seus valores, enquanto que a solução do 1-pentanol com GVL, uma menor inclinação. Todavia, a velocidade do som aumenta à medida que a cadeia apolar do álcool cresce, pois o tamanho da molécula dificulta de certa forma a movimentação da estrutura resultante, colaborando mais com a passagem das ondas sonoras no meio.

Dando continuidade à discussão da propriedade acústica, segue a Figura 105 do desvio da compressibilidade isentrópica a 298,15 K:

Figura 105 – Desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister



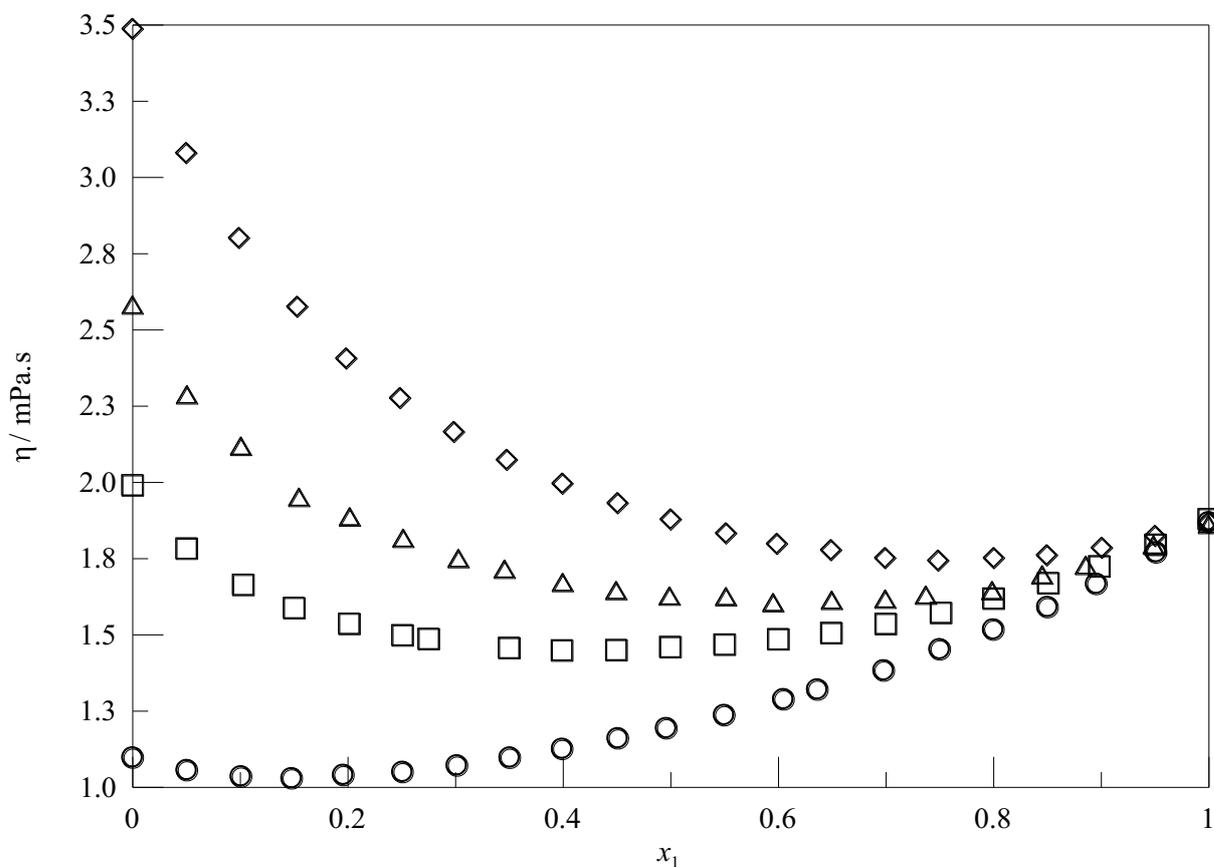
Fonte: Autor

A partir da velocidade do som e da densidade, verificou-se que essas propriedades obtiveram maiores variações para o sistema formado pelo etanol e GVL, contribuindo para o maior desvio da compressibilidade isentrópica. A solução constituída por 1-propanol tem seu mínimo reduzido pela metade comparado com o valor do etanol. Por sua vez, a solução de 1-

butanol é quase a metade daquela composta por 1-propanol. Por fim, para o sistema com 1-pentanol, seu comportamento é por pouco ideal comparado aos demais. Nota-se, de forma sutil, que a localização do mínimo se desloca para a direita, maior quantidade de GVL, resultando em uma curva mais simétrica, pois os valores das velocidades do som e densidades tanto do álcool quanto da lactona se aproximam mais. Logo, o desvio da compressibilidade isentrópica decresce na ordem: etanol > 1-propanol > 1-butanol > 1-pentanol. Os efeitos estruturais regem a propriedade e o aumento do tamanho da molécula de álcool dificulta mais o empacotamento delas, gerando soluções menos densas, e assim, desvios menores em valor absoluto (ALI; HYDER; NAIN, 2000). Considerando a estrutura do 1-pentanol, este se assemelha mais com a estrutura do GVL, o que justifica a quase idealidade do sistema binário.

As viscosidades dinâmicas dos sistemas são ilustradas na Figura 106:

Figura 106 – Viscosidade dinâmica (η) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond)

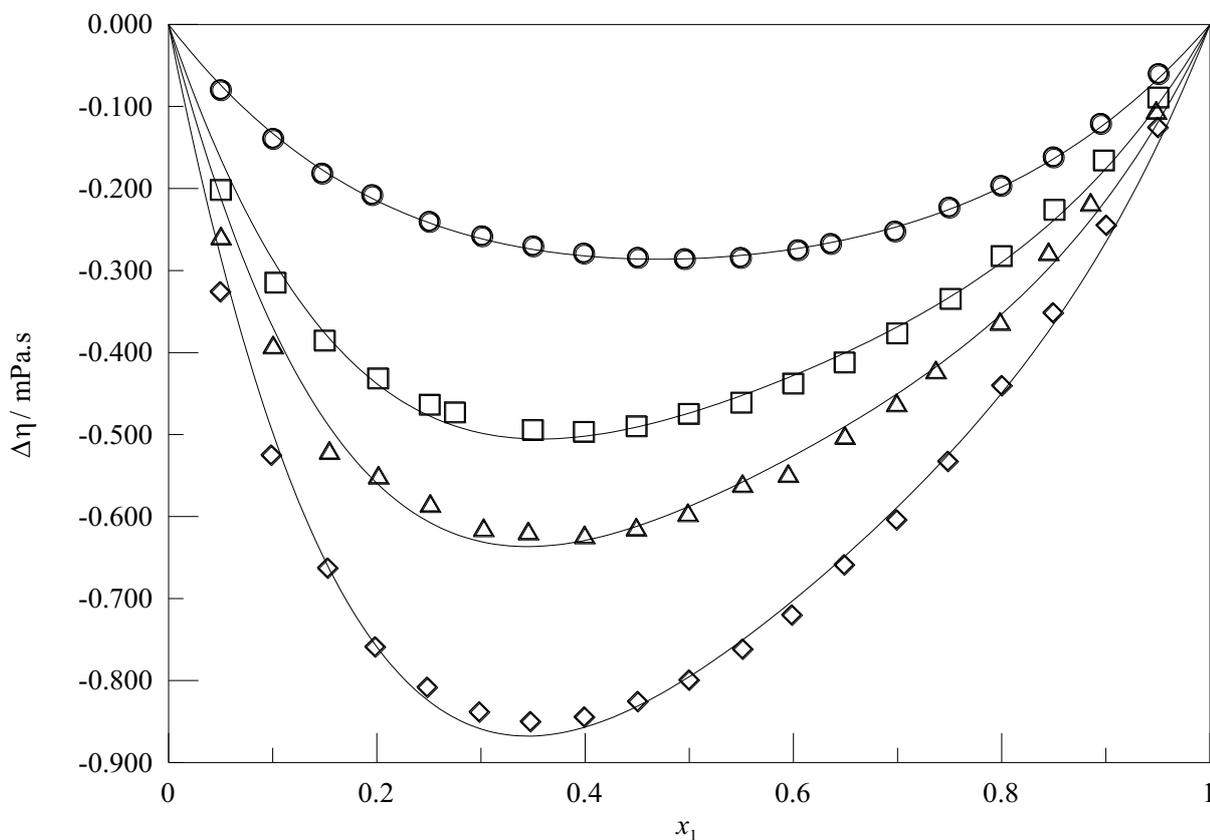


Fonte: Autor

As curvas para os quatro sistemas mostram uma peculiaridade, que é a região de mínimo, a qual é menos acentuada para o sistema constituído por GVL e etanol. Esta região se desloca da esquerda para a direita (maiores concentrações de GVL) à medida que a cadeia apolar do álcool aumenta. Além disso, como a viscosidade do etanol é menor que a do GVL, ao enriquecer a solução com lactona, a viscosidade do sistema cresce quando $x_1 > 0,20$. Para os demais sistemas, o álcool possui uma viscosidade maior, logo a viscosidade decai em função da fração molar de GVL até a área de mínimo, depois da qual a propriedade mostra uma tendência crescente.

Abaixo, segue a Figura 107 do desvio da viscosidade a 298,15 K para todos os sistemas:

Figura 107 – Desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (\circ), 1-propanol (\square), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister

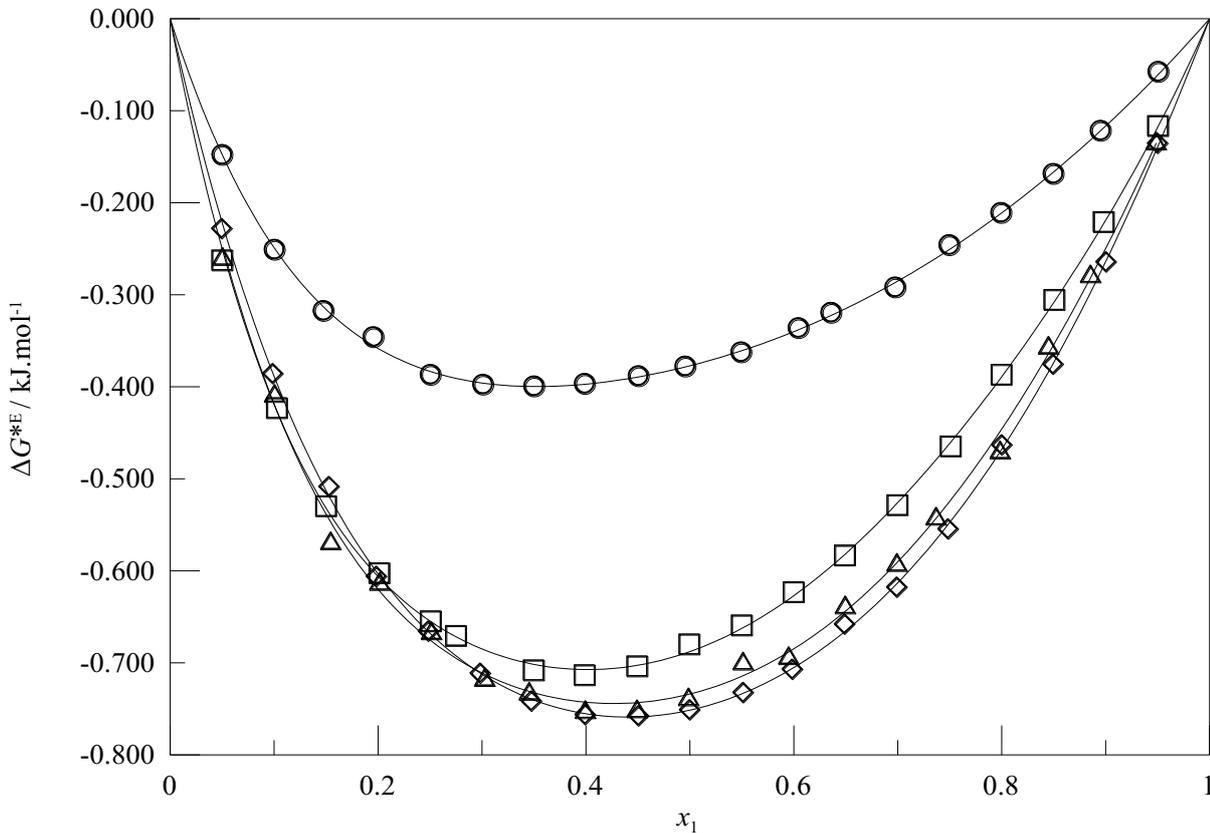


Fonte: Autor

Uma vez analisado o comportamento da viscosidade das soluções e da sua região de mínimo, o sistema composto por 1-pentanol e GVL exibe o maior desvio da viscosidade para a região rica em álcool. Quanto à composição, nota-se um movimento dos picos no sentido de maiores concentrações da lactona ao mesmo tempo em que a viscosidade do álcool diminui. Portanto, a sequência decrescente do desvio da viscosidade é 1-pentanol > 1-butanol > 1-propanol > 1-etanol. Esta propriedade é fortemente dependente da temperatura assim como do tamanho molecular, da sua forma e das forças intermoleculares, principalmente ligações de hidrogênio. Se o desvio da viscosidade é positivo, ligações de hidrogênio fortes estão presentes, enquanto que desvios negativos sugerem que interações específicas entre espécies similares se sobressaem juntamente com forças de dispersão (MANUKONDA et al., 2013). Neste sentido, o sistema com 1-pentanol realiza as interações mais fracas como forças de van der Waals devido a sua maior cadeia carbônica, embora ainda haja ligações de hidrogênio com a lactona. No entanto, a solução formada por etanol e GVL realiza as ligações de hidrogênio mais fortes entre as espécies dissimilares devido ao tamanho do álcool notavelmente menor (ALI; HYDER; NAIN, 2000).

Considerando o comportamento do volume e da viscosidade, a Figura 108 compara as energias de Gibbs de ativação de fluxo excesso a 298,15 K:

Figura 108 – Energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇). Linhas sólidas (—) são os polinômios de Redlich-Kister



Fonte: Autor

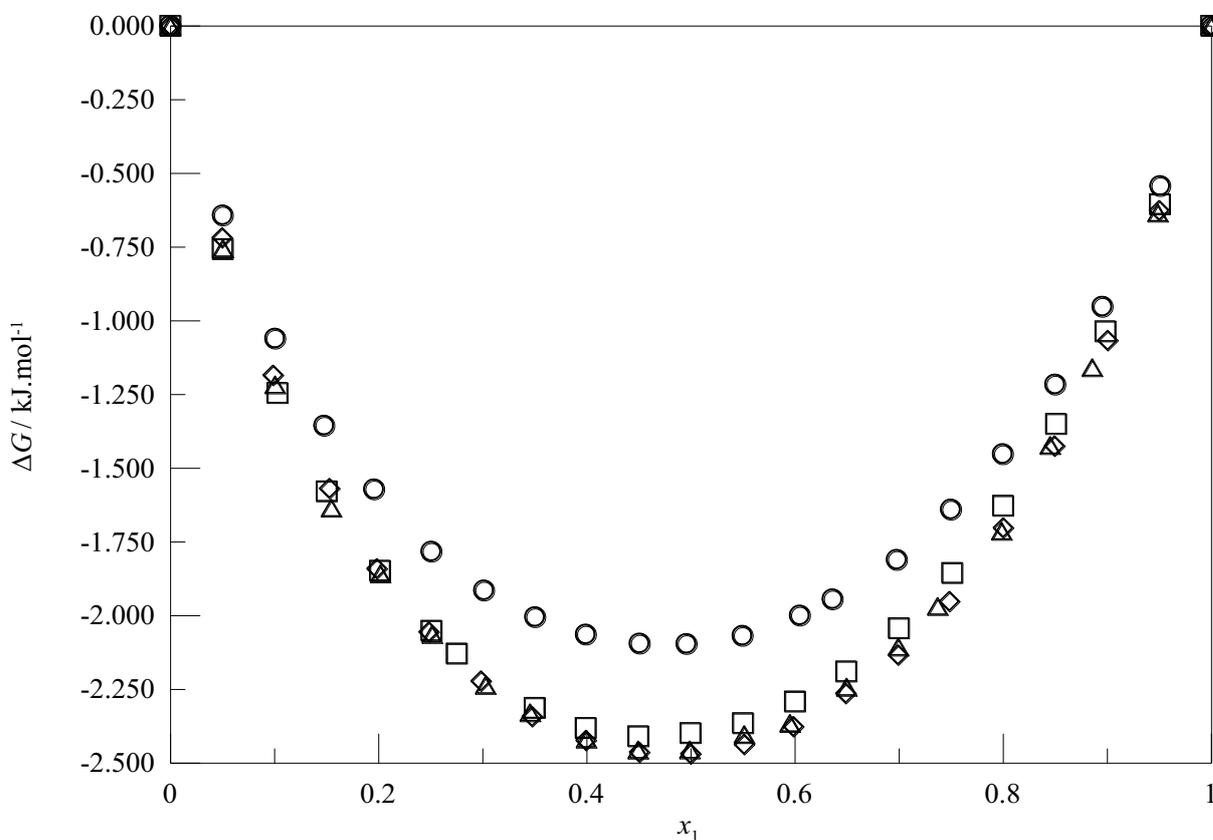
A propriedade excesso manteve o mesmo sinal negativo para os quatro sistemas, porém é perceptível que os mínimos das curvas se deslocam para a direita à medida que a cadeia carbônica do álcool aumenta, isto é, do etanol ($x_1 = 0,30$) para o 1-pentanol ($x_1 = 0,45$). Ademais, o valor da propriedade excesso entre o etanol e os demais álcoois difere bastante. Por isso, a grandeza excesso respeita a ordem decrescente: 1-pentanol > 1-butanol > 1-propanol > etanol. Como a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso resulta das interações intermoleculares específicas, por meio das análises feitas até então para o volume, compressibilidade isentrópica e viscosidade das soluções, o sistema de etanol com GVL possui a maior diferença em relação ao volume das moléculas, o que explica a curva mais assimétrica, mas suas viscosidades são as mais semelhantes, o que, por sua vez, reduz os desvios da viscosidade e da energia de Gibbs de ativação de fluxo. Em vista disso, a mistura de GVL com 1-pentanol é a que diverge mais na viscosidade e menos no volume, gerando

uma curva mais simétrica e com maior magnitude. Os valores negativos da grandeza excesso também são decorrentes de interações fracas, por exemplo, dispersão entre as moléculas dissimilares, as quais, neste caso, porém, são polares e têm tanto doador como receptor de elétrons. Contudo, comportamentos positivos são decorrentes de ligações de hidrogênio do tipo forte e/ou dipolo-dipolo (ALI; HYDER; NAIN, 2000), como ocorre no trabalho de PAPOVIĆ et al. (2017), onde predominam as interações dipolo-dipolo entre as espécies distintas: líquido iônico e lactonas. Ou seja, a solução com o maior desvio negativo da energia e da viscosidade resulta na maior expansão de volume e interações mais fracas, justamente pelo maior tamanho da molécula de álcool.

Baseado na energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (16) e na definição de propriedade excesso (11), pode-se obter a energia de Gibbs de mistura (31), Figura 109:

$$\Delta G = \Delta G^{*E} + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (31)$$

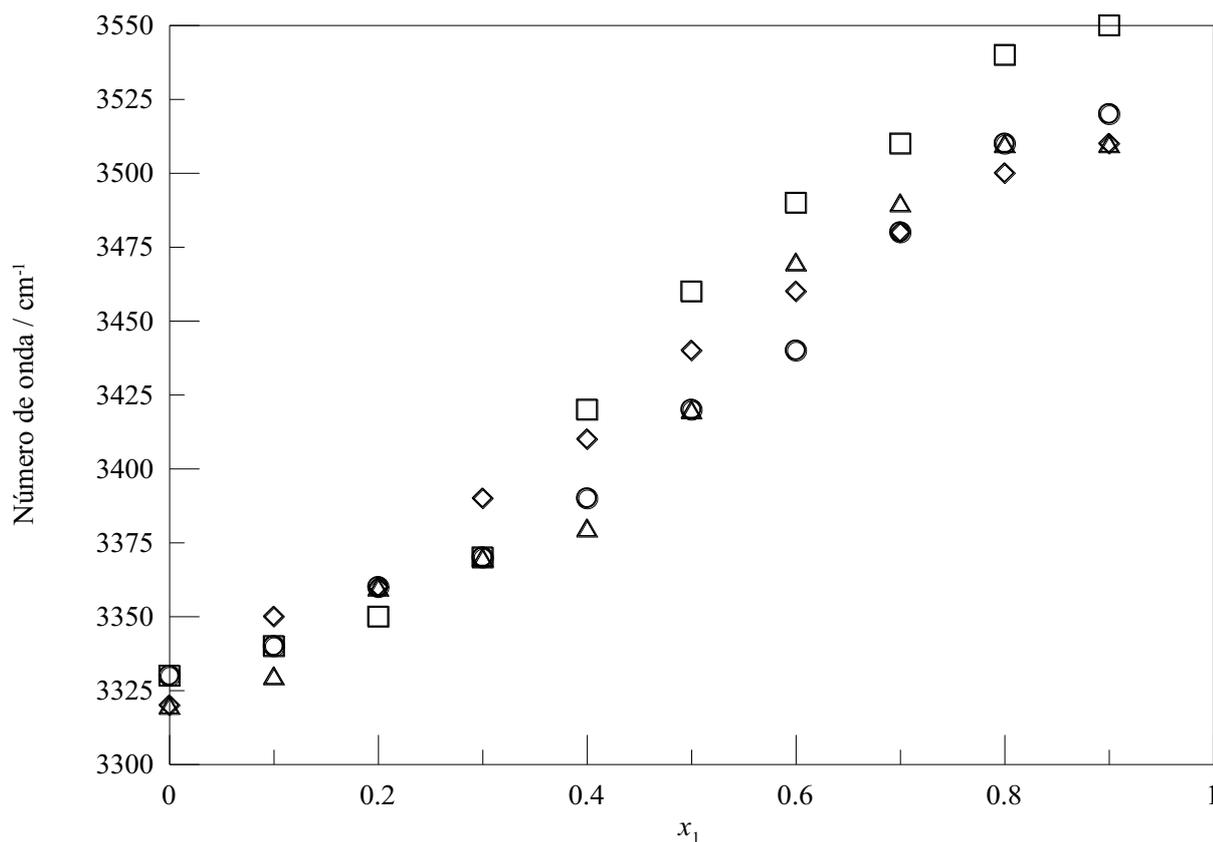
Figura 109 – Variação da energia de Gibbs (ΔG) das soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)



A energia de Gibbs das misturas resulta em um sinal negativo com mínimo em quantidades equimolares de gama-valerolactona e álcool. Em outras palavras, a energia dos sistemas binários formados é menor comparada à energia de cada reagente em seu estado puro, ou seja, a mistura, e conseqüentemente, a interação entre os reagentes é espontânea. A solução contendo etanol e GVL possui o menor valor absoluto enquanto que as demais soluções possuem um valor maior e praticamente coincidente.

Com o propósito de comparar os deslocamentos químicos de hidrogênio e o movimento das bandas de hidroxila dos álcoois para diferentes composições, as Figuras 110 e 111 mostram tais fenômenos:

Figura 110 – Número de onda das soluções compostas por GVL e álcool na região do infravermelho em função das frações molares de GVL (x_1). Etanol (\square), 1-propanol (\circ), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond)

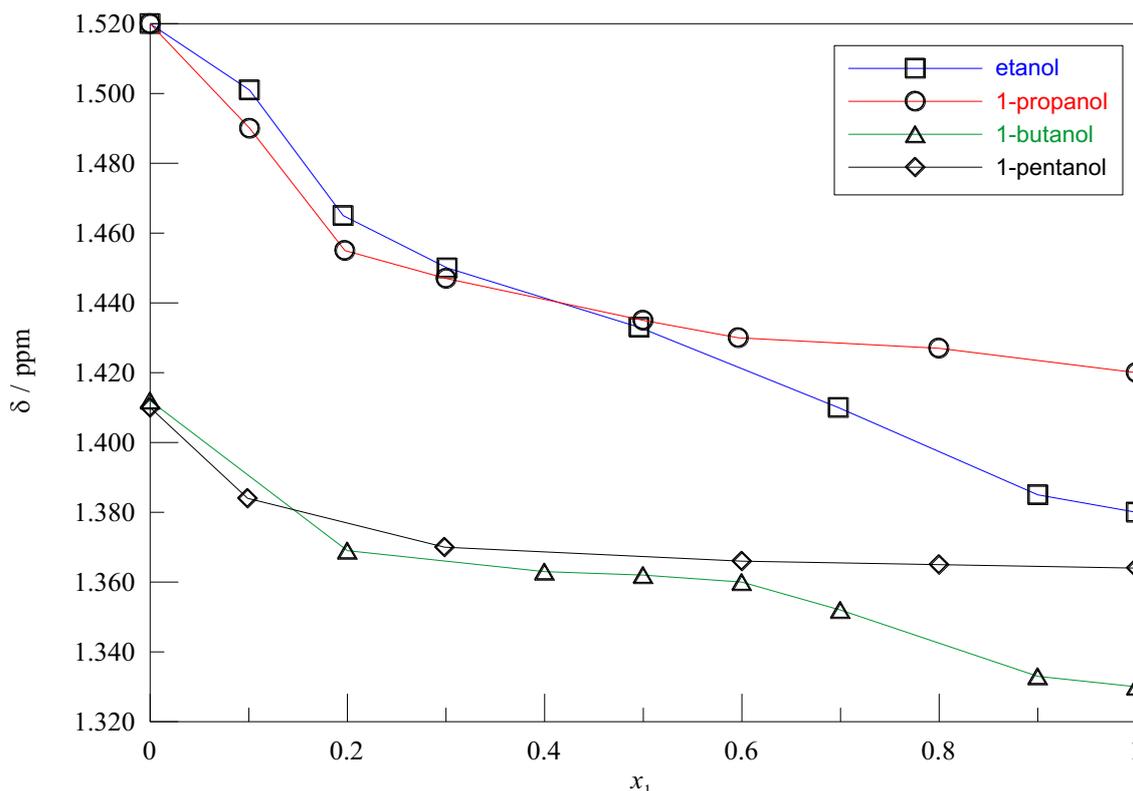


Fonte: Autor

O movimento das bandas da hidroxila no FTIR, e assim, o comportamento do seu número de onda em função da fração molar de GVL resulta em curvas muito similares para todos os sistemas. À medida que a concentração da lactona aumenta, as frequências das

bandas de hidroxila também aumentam, sugerindo que as ligações de hidrogênio no sistema ganham intensidade.

Figura 111 – Deslocamento químico de hidrogênio da hidroxila (δ) das soluções compostas por GVL e álcool em função das frações molares de GVL (x_1). Etanol (\square), 1-propanol (\circ), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond)



Fonte: Autor

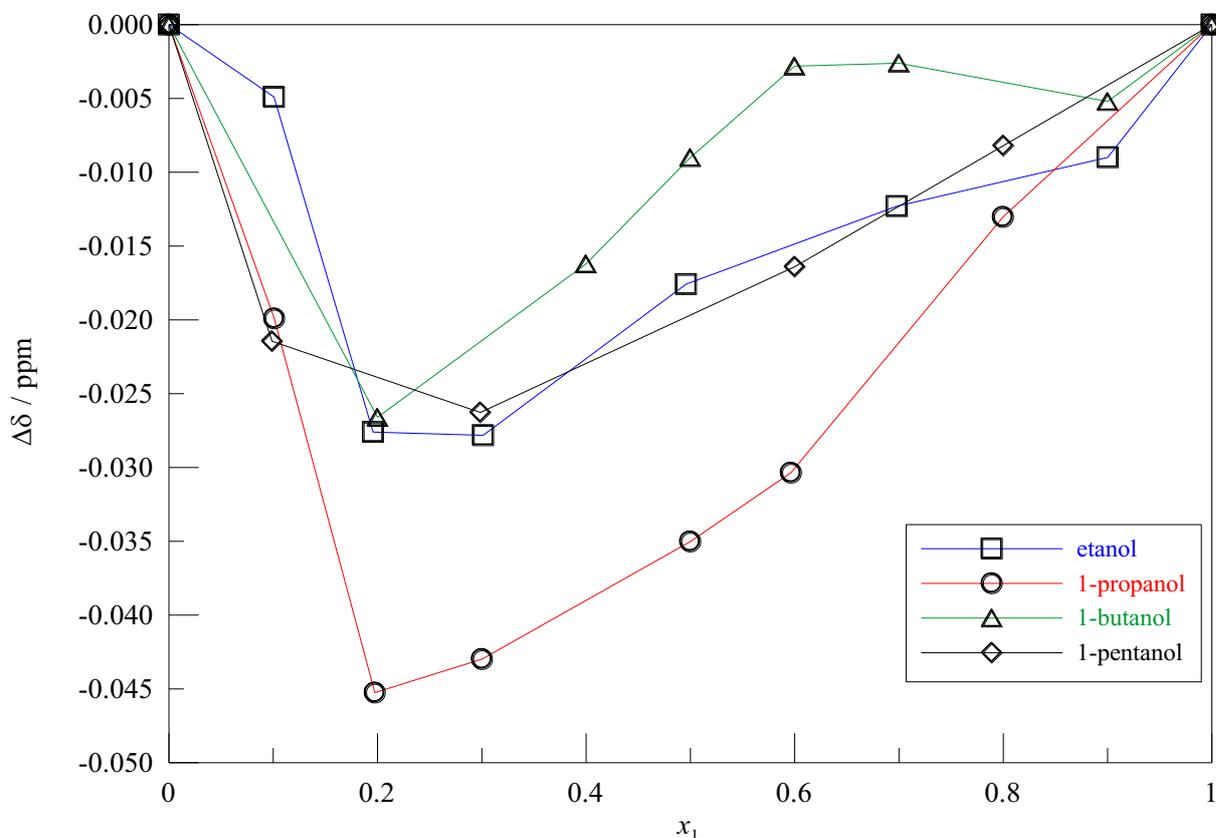
Para os sistemas que apresentaram volumes molares excesso positivos, prova-se pelas análises espectroscópicas que ligações de hidrogênio de fato acontecem no nível microscópico, porém outros fenômenos se sobressaem nestas soluções como forças de dispersão, interações hidrofóbicas e/ou impedimento estérico, resultando em arranjos moleculares menos compactos e menos favoráveis. Ao diluir os álcoois, o deslocamento químico do seu próton da hidroxila se torna menor devido às ligações intermoleculares de hidrogênio mais fracas soluto-solvente (HASAN et al., 2011). A ressonância magnética nuclear de hidrogênio mostrou movimentos para menores frequências enquanto que a espectroscopia no infravermelho revelou um comportamento oposto, maiores frequências com a adição de GVL nos álcoois. Esta contradição na frequência das ligações de hidrogênio é um fenômeno conhecido como *blue shift*, também presente no estudo de YAGHINI et al. (2018).

A fim de explorar mais a fundo as análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear e compreender melhor as interações específicas das moléculas, utilizou-se a expressão a seguir (32), determinando o desvio dos deslocamentos químicos ($\Delta\delta$) do hidrogênio pertencente ao grupo hidroxila do álcool (Figura 112):

$$\Delta\delta = \delta - x_1 \delta_1^\infty - x_2 \delta_2^\infty \quad (32)$$

onde δ denota o deslocamento químico de hidrogênio da hidroxila do álcool (componente 2) na mistura e δ_1^∞ , δ_2^∞ , os deslocamentos químicos do próton que constitui o grupamento hidroxila do álcool à diluição infinita e para o álcool puro, respectivamente. Ou seja, o valor de δ_1^∞ foi determinado pela extrapolação de x_1 tendendo a um ou x_2 tendendo a zero.

Figura 112 – Desvio do deslocamento químico de hidrogênio da hidroxila ($\Delta\delta$) das soluções compostas por GVL e álcool em função das frações molares de GVL (x_1). Etanol (\square), 1-propanol (\circ), 1-butanol (\triangle), 1-pentanol (\diamond)



Fonte: Autor

O desvio se revelou totalmente negativo e com mínimo em $x_1 = 0,25$ para todos os álcoois, ou seja, interações como ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo estão bastante presentes microscopicamente. O comportamento destes sistemas segue uma tendência oposta ao que acontece no trabalho de PAL e KUMAR (2011), onde o desvio se mostra positivo e é justificado pelo domínio de interações de dispersão entre o líquido iônico [bmim][PF₆] e derivados do etileno glicol. Portanto, apesar do desvio do deslocamento químico ser negativo, a maior parte das interações químicas como ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo acontecem entre moléculas iguais de álcool e GVL, respectivamente. Porém, as ligações de hidrogênio realizadas entre o álcool e a lactona são fracas, pois o seu deslocamento químico é menor comparado àquele dos componentes puros.

7 CONCLUSÕES

A densidade, velocidade do som e viscosidade dinâmica das soluções líquidas binárias constituídas por gama-valerolactona (GVL) e etanol, 1-propanol, 1-butanol ou 1-pentanol desde 293,15 até 313,15 K a pressão atmosférica (92,3 kPa) foram medidas. Com estas propriedades, geraram-se grandezas excesso como volume molar excesso e a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso, e grandezas desvio como desvios da compressibilidade isentrópica e da viscosidade. Todas estas grandezas foram ajustadas no polinômio de Redlich-Kister, resultando em ótimos ajustes com desvios padrão relativamente baixos. Além do volume molar excesso, outras propriedades volumétricas foram geradas, tais como volume molar aparente, volume parcial molar, volume parcial molar excesso e volume parcial molar à diluição infinita.

Para todos os sistemas, as grandezas excesso e desvio obtiveram comportamentos negativos, exceto o volume molar excesso, o qual resultou desde valores totalmente negativos para o sistema GVL e etanol até desvios completamente positivos para 1-butanol ou 1-pentanol com GVL em toda a faixa de composição e para todas as temperaturas estudadas.

Observando o sinal negativo e a magnitude do parâmetro do modelo de viscosidade de Grünberg-Nissan, infere-se que todos os sistemas desviam positivamente em relação à lei de Raoult, sendo que a solução composta por GVL e 1-pentanol apresenta o maior valor negativo dentre os demais, ou seja, este sistema apresenta as interações mais fracas.

As análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio, e de infravermelho revelaram que ligações de hidrogênio de fato ocorrem, ocasionando as movimentações dos deslocamentos químicos de próton do grupo hidroxila dos álcoois e das bandas de hidroxila acima de 3.300 cm^{-1} . Porém, ao aumentar a concentração de GVL nas soluções, o deslocamento químico no RMN-H tende a frequências menores e sua intensidade diminui, enquanto que a banda de hidroxila no FTIR tende a frequências maiores. Este comportamento contraditório também foi constatado em outros trabalhos e tal fenômeno se chama *blue shift*.

Ao analisar todas as propriedades estudadas, o sistema GVL-etanol teve a maior contração do volume da mistura, uma vez que tanto o volume parcial molar da lactona quanto do etanol também apresentaram valores menores do que no estado puro para todas as composições e temperaturas. Quanto ao efeito térmico, o aumento da temperatura diminuiu a contração dos sistemas que apresentaram um excesso negativo do volume molar e aumentou a expansão das misturas que tiveram um excesso positivo do volume molar. Esse

comportamento se deve a uma combinação de fatores: quebra de ligações de hidrogênio tanto entre moléculas dissimilares quanto nas autoassociações do álcool; forças dispersivas entre álcool e GVL e arranjos estruturais não favoráveis.

A viscosidade das misturas se mostrou menor do que a viscosidade dos seus componentes puros, o que resultou em desvios negativos da propriedade. Assim, interações relativamente fracas prevalecem nos sistemas. Ao aumentar a temperatura, estes desvios se tornaram menores, se aproximando mais do cenário ideal.

Tanto os álcoois quanto a lactona são polares e dispõem de receptor e doador elétrons, e assim, realizam interações do tipo dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio fracas como comprova a espectroscopia. Porém, o desvio negativo da energia de Gibbs de ativação de fluxo confirma o domínio de interações relativamente fracas macroscopicamente como efeitos físicos e/ou estruturais. Além disso, de modo geral, as interações entre as moléculas iguais são mais fortes do que as interações entre GVL-álcool. O sistema composto por GVL e etanol apresenta as interações mais fortes, ou seja, o menor excesso negativo da energia, devido a maior contração deste sistema e a melhor eficiência no empacotamento das moléculas. Por outro lado, à medida que a cadeia apolar do álcool aumenta, o excesso da energia foi muito mais negativo, e assim, interações muito mais fracas estão presentes nos sistemas. Esse comportamento se deve principalmente à dispersão e impedimento estéreo, pois o GVL é um ciclo composto por quatro carbonos e um radical metila, o que já atrapalha na acomodação das moléculas. Portanto, a força das interações nas soluções decresce na seguinte ordem: etanol >>> 1-propanol > 1-butanol > 1-pentanol.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para futuros trabalhos, a energia da mistura entre GVL e os álcoois se mostra decisiva para saber qual propriedade termodinâmica rege o sistema: entalpia ou entropia. Além disso, estudar sistemas binários contendo GVL e outros álcoois, inclusive isômeros daqueles investigados neste projeto bem como o metanol. Obter a densidade, velocidade do som, viscosidade dinâmica e até demais propriedades como tensão superficial, condutividade elétrica, pressão de vapor e índice de refração das soluções a diferentes temperaturas e pressões. E por fim, para comprovar que o desvio em relação à Lei de Raoult é positivo das misturas de GVL e álcool, o estudo do equilíbrio líquido-vapor (ELV).

REFERÊNCIAS

- ALAVIANMEHR, M. M.; HEMMATI, N.; GHODRATI, H. Excess molar volumes, excess thermal expansion coefficients and isentropic compressibility deviations for binary mixtures of benzyl alcohol + (1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-butanol and tert-butanol) at T = (298.15-328.15) K and ambient pressure. **Journal of Physics and Chemistry of Liquids**, v. 55, p. 85-99, 2016. DOI: 10.1080/00319104.2016.1166361. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00319104.2016.1166361?journalCode=gpch20>. Acesso em: 2 abr. 2019.
- ALI, A.; HYDER, S.; NAIN, A.K. Intermolecular interactions in ternary liquid mixtures by ultrasonic velocity measurements. **Indian Journal of Physics**, v. 74B, p. 63-67, 2000. Disponível em: http://arxiv.iacs.res.in:8080/jspui/bitstream/10821/5459/1/Intermolecular%20Interactions%20in%20Ternary_By%20A%20K%20Nain.pdf. Acesso em: 21 mar. 2019.
- ALMASI, M.; KHOSRAVI, L. Excess molar volumes of 1,3-propanediol + (C1-C5) alkan-1-ols: application of a cubic equation of state. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 77, p. 363-370, 2012. DOI: 10.2298/JSC110616194A. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/274825188_Excess_molar_volumes_of_13_propanediol_C1-C5_alkan-1-ols_Application_of_cubic_EOS. Acesso em: 15 abr. 2019.
- ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 15, p. 584-595, 2013. DOI: 10.1039/C3GC37065H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/gc/c3gc37065h#!divAbstract>. Acesso em: 1 mai. 2019.
- AL-JIMAZ, A.S.; AL-KANDARY, J.A.; ABDUL-LATIF, ABDUL-HAQ M. Densities and viscosities for binary mixtures of phenetole with 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, and 1-decanol at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 218, p. 247-260, 2004. DOI: 10.1016/j.fluid.2003.12.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037838120300548X>. Acesso em: 18 mar. 2019.
- AMINABHAVI, T.M.; BANERJEE, K. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of 2-chloroethanol with alkanols (C₁-C₆) at 298.15, 303.15, and 308.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 43, p. 509-513, 1998. DOI: 10.1021/je9702596. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je9702596>. Acesso em: 7 fev. 2019.
- AMORIM, Josinira Antunes de. **Obtenção de propriedades físico-químicas de misturas de hidrocarbonetos em baixa e alta pressão visando a caracterização e a modelagem**. 2007. 165 f. Tese (Doutorado em engenharia química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15872>. Acesso em: 23 nov. 2019.

ANTON PAAR. **Density and density measurement**. 2010. Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/us-en/density-and-density-measurement/>. Acesso em: 1 mar. 2019.

ANTON PAAR. **Engine oil viscosity in Formula 1**. Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/cn-cn/engine-oil-viscosity-in-formula-1/###data-imagegroup-47839>. Acesso em: 1 mar. 2019.

AUSILI, A.; SÁNCHEZ, M.; GÓMEZ-FERNÁNDEZ, J.C. Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins. **Biomedical Spectroscopy and Imaging**, v. 4, p. 159-170, 2015. DOI: 10.3233/BSI-150104. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/275021699_Atenuated_total_reflectance_infrared_spectroscopy_A_powerful_method_for_the_simultaneous_study_of_structure_and_spatial_orientation_of_lipids_and_membrane_proteins. Acesso em: 27 fev. 2019.

AWWAD, Akl et al. Densities and volumetric properties of (N-(2-hydroxyethyl)morpholine + ethanol, + 1-propanol, + 2-propanol, + 1-butanol, and + 2-butanol) at (293.15, 298.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, p.592-598, 2008. DOI: 10.1016/j.jct.2007.11.010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961407002315>. Acesso em: 9 fev. 2019.

AZANIA, A.A. de P.M. **Potencialidade herbicídica do óleo fúsel**. 2007. 81 f. Tese (Doutorado em agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias (UNESP), Jaboticabal, 2007. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/105191>. Acesso em: 7 abr. 2019.

BAHADUR, Indra. **Excess molar volume and isentropic compressibility for binary or ternary ionic liquid systems**. 2008. 277 f. Tese (Doutorado em tecnologia: química, ciências aplicadas) – Universidade de Tecnologia de Durban, Durban, 2008. Disponível em: https://ir.dut.ac.za/bitstream/10321/559/1/Bahadur_2010.pdf. Acesso em: 13 ago. 2019.

BITTENCOURT, Samara et al. Thermodynamic properties of binary mixtures of n-butylammonium-based ionic liquids with ethanol at T = (293.15–313.15) K. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, p. 2519-2539, 2019. DOI: 10.1007/s10973-018-7399-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-018-7399-0>. Acesso em: 1 mar. 2020.

BJOLA, B. S.; SIDDIQI, M. A.; SVEJDA, P. Excess enthalpies of binary liquid mixtures of γ -butyrolactone + benzene, + toluene, + ethylbenzene, and + carbon tetrachloride, and excess volume of the γ -butyrolactone + carbon tetrachloride liquid mixture. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 46, p. 1167-1171, 2001. DOI: 10.1021/je010091v. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je010091v>. Acesso em: 29 abr. 2019.

BJOLA, B. S.; SIDDIQI, M. A.; SVEJDA, P. Molar excess enthalpies of binary liquid mixtures of γ -valerolactone or δ -valerolactone + benzene, + toluene, or + ethylbenzene at 293.15 K and atmospheric pressure. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 47, p. 254-257, 2002. DOI: 10.1021/je010244e. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je010244e>. Acesso em: 15 out. 2019.

BOEING; EMBRAER; FAPESP; UNICAMP. **Plano de voo para biocombustíveis de aviação no Brasil: plano de ação**. 2013. Disponível em: <http://www.fapesp.br/publicacoes/>. Acesso em: 7 jun. 2019.

BOND, Jesse et al. Integrated catalytic conversion of gamma-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels. **Science**, v. 327, p. 1110-1114, 2010. DOI: 10.1126/science.1184362. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/327/5969/1110>. Acesso em: 1 mai. 2019.

BOODIDA, Sathyanarayana et al. Volumetric and transport properties of binary liquid mixtures of N-methylacetamide with lactones at temperatures (303.15 to 318.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, p. 1422-1427, 2008. DOI: 10.1016/j.jct.2008.05.004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961408001109>. Acesso em: 29 abr. 2019.

BRUICE, P.Y. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, v. 1, 2006.

BUI, Linh et al. Domino reaction catalyzed by zeolites with brønsted and lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, p. 1-5, 2013. DOI: 10.1002/anie.201302575. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201302575>. Acesso em: 10 dez. 2019.

CANO-GOMEZ, J.J.; IGLESIAS-SILVA, G.A. Densities and viscosities for binary liquid mixtures of ethanol + 1-propanol, 1-butanol, and 1-pentanol from (293.15 to 328.15) K at 0.1 MPa. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 57, p. 2560-2567, 2012. DOI: 10.1021/je300632p. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je300632p>. Acesso em: 19 mar. 2019.

COLNAGO, L.A.; ALMEIDA, F.C.L.; VALENTE, A.P. Espectrometria de massa e RMN no estudo de macromoléculas biológicas. **Química Nova na Escola**, n. 16, 2002. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc16/v16_A04.pdf. Acesso em 17 jul. 2019.

CORRÊA, L.F.F.; SOARES, R. de P.; CERIANI, R. Solubility behavior of γ -valerolactone + n-tetradecane or diesel mixtures at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 484, p. 239-244, 2019. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.11.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381218304710>. Acesso em: 10 dez. 2019.

DIEGUEZ, Celia et al. Os fundamentos quânticos da ressonância magnética nuclear. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, p. 1310, 2018. DOI: 10.1590/1806-9126-rbef-2017-0093. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1806-11172018000100410&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em. 30 out. 2019.

DOMAŃSKA, U.; LASKOWSKA, M. Effect of temperature and composition on the density and viscosity of binary mixtures of ionic liquid with alcohols. **Journal of Solution Chemistry**, v. 38, p. 779-799, 2009. DOI: 10.1007/s10953-009-9410-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10953-009-9410-7>. Acesso em: 1 mar. 2019.

ESTRADA-ALEXANDERS, A.F.; TRUSLER, J. P. M.; ZARARI, M. P. Determination of thermodynamic properties from the speed of sound. **International Journal of Thermophysics**, v. 16, p. 663–673, 1995. DOI: 10.1007/BF01438851. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01438851>. Acesso em 18 mar. 2019.

FÁBOS, Viktória. **Gamma-valerolactone, and its synthesis by catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid**. 2009. Tese (Doutorado em química sintética, biomolecular e ciência dos materiais) – Universidade Eötvös Loránd, Budapeste, 2009. Disponível em: http://teo.elte.hu/minosites/tezis2009_angol/v_fabos.pdf. Acesso em: 25 mar. 2019.

GALVÃO, A. C. **Estudo experimental da entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-pentanol ou 1-hexanol e acetonitrila a diferentes temperaturas e pressão atmosférica e correlação através dos modelos PFP e ERAS**. 2005. 176 p. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – UNICAMP, Campinas, 2005. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/267152>. Acesso em: 10 abr. 2019.

GILANI, A. G.; RAMEZANI, S. Permittivities, refractive indices, densities, and excess properties for binary systems containing 1-alkanols and cyclopentanone. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 63, p. 2888-2903, 2018. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00217. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jced.8b00217>. Acesso em: 1 abr. 2019.

GINER, B. et al. Excess thermodynamic properties of isomeric butanols with 2-methyl-tetrahydrofuran. **Journal of Molecular Liquids**, v. 108, p. 303-311, 2003. DOI: 10.1016/S0167-7322(03)00188-0. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732203001880>. Acesso em: 7 fev. 2019.

GRÜNBERG, L.; NISSAN, A.H. Mixture law for viscosity. **Nature**, v. 164, p. 799-800, 1949. DOI: 10.1038/164799b0. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/164799b0>. Acesso em 13 jan. 2019.

HAN, Guoqiang et al. Solubilities and thermodynamic properties of SO₂ in five biobased solvents. **Journal of Thermodynamics**, v. 92, p. 207-213, 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2015.09.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002196141500347X>. Acesso em: 7 fev. 2020.

HANDBOOK of Chemistry & Physics, 97. ed., CRC, 2016.

HASAN, Mehdi et al. Densities, viscosities, and ultrasonic velocity studies of binary mixtures of chloroform with pentan-1-ol, hexan-1-ol, and heptan-1-ol at (303.15 and 313.15) K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 51, p. 671-675, 2006. DOI: 10.1021/jc0504459. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jc0504459>. Acesso em: 1 mar. 2020.

HASAN, Mehdi et al. Densities, viscosities, speeds of sound, FT-IR and ¹H-NMR studies of binary mixtures of n-butyl acetate with ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol and pentan-1-ol at 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 40, p. 415-429, 2011. DOI: 10.1007/s10953-011-9657-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10953-011-9657-7>. Acesso em: 13 ago. 2019.

HASAN, Mehdi et al. Densities, viscosities, speed of sound, and IR spectroscopic studies of binary mixtures of tert-butyl acetate with benzene, methylbenzene, and ethylbenzene at T = (298.15 and 308.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, p. 1389-1394, 2011. DOI: 10.1016/j.jct.2011.04.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961411001194>. Acesso em: 26 mar. 2019.

HERIC, E.L.; BREWER, J.G. Viscosity of some binary liquid nonelectrolyte mixtures. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 12, p. 574-583, 1967. DOI: 10.1021/je60035a028. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je60035a028>. Acesso em: 15 jan. 2019.

HIND, R.K.; MCLAUGHLIN, E.; UBBELOHDE, A.R. Structure and viscosity of liquids. Camphor + pyrene mixtures. **Transactions of the Faraday Society**, v. 56, p. 328-330, 1960. DOI: 10.1039/TF9605600328. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1960/tf/tf9605600328#!divAbstract>. Acesso em: 22 mai. 2019.

HORVÁTH, István et al. γ -valerolactone - a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. **Green Chemistry**, v. 10, p. 238-242, 2008. DOI: 10.1039/B712863K. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/gc/b712863k#!divAbstract>. Acesso em: 10 dez. 2019.

IGLESIAS-SILVA, Gustavo et al. Densities and Viscosities for Binary Liquid Mixtures of Pentanol Isomers from (288.15 to 328.15) K at 0.1 MPa. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 64, p. 1922-1936, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00979. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jced.8b00979>. Acesso em: 19 mar. 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Sustainable and synergetic processing of biomass into marketable food & feed ingredients, chemicals, materials and energy (fuels, power, heat)**. 2014. Disponível em: <https://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com>. Acesso em: 14 ago. 2019.

ISEP. **Propagação de ondas em líquidos**. 2008. Disponível em: <https://www.dfi.isep.ipp.pt/uploads/ficheiros/3008.pdf>. Acesso em: 22 out. 2019.

JIMÉNEZ, E. et al. Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 180, p. 151-164, 2001. DOI: 10.1016/S0378-3812(00)00519-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381200005197>. Acesso em: 7 fev. 2020.

JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY (JCGM) - GUM: **Guide to the expression of uncertainty measurement**. 2008. Disponível em: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>. Acesso em 3 jul. 2019.

JOUYBAN, A. et al. Mathematical representation of the density of liquid mixtures at various temperatures using Jouyban-Acree model. **Indian Journal of Chemistry**, v. 44, p. 1553-1560, 2005. Disponível em:

<http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/18069/1/IJCA%2044A%288%29%201553-1560.pdf>. Acesso em: 28 mai. 2019.

KATTI, P. K.; CHAUDHRI, M. M. Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and m-cresol. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 9, p. 442-443, 1964. DOI: 10.1021/je60022a047. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je60022a047>. Acesso em: 13 mar. 2019.

KHATIWADA, Dilip et al. Optimizing ethanol and bioelectricity production in sugarcane biorefineries in Brazil. **Renewable Energy**, v. 85, p. 371-386, 2016. DOI: 10.1016/j.renene.2015.06.009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096014811530032X>. Acesso em: 1 mai. 2019.

KIM, Juyeon et al. Catalytic production of gamma-valerolactone from two different feedstocks. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 44, p. 295-300, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-444-64241-7.50044-6. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444642417500446>. Acesso em: 18 out. 2019.

KIYOHARA, O.; BENSON, G.C. Ultrasonic speeds and isentropic compressibilities of n-alkanol + n-heptane mixtures at 298.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 11, p. 861-873, 1979. DOI: 10.1016/0021-9614(79)90067-3. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021961479900673>. Acesso em: 9 fev. 2020.

KLAJMON, Martin et al. Binary liquid-liquid equilibria of γ -valerolactone with some hydrocarbons. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, p. 1362-1370, 2015. DOI: 10.1021/je501074b. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je501074b>. Acesso em: 7 fev. 2020.

KRUBER, Kai et al. A hierarchical approach for solvent selection based on successive model refinement. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 43, p. 325-330, 2018. DOI: B978-0-444-64235-6.50060-7. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/326183243_A_hierarchical_approach_for_solvent_selection_based_on_successive_model_refinement. Acesso em: 18 out. 2019.

KUMAR, H.; SHARMA, S. Acoustical studies of binary liquid mixtures of cyclopentane with 1-alkanol at different temperatures and different approaches for ideal mixing laws. **Journal of Solution Chemistry**, v. 39, p. 967-986, 2010. DOI: 10.1007/s10953-010-9560-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10953-010-9560-7>. Acesso em: 1 mar. 2019.

KURNIA, K. A.; COUTINHO, J. A. P. Overview of the excess enthalpies of the binary mixtures composed of molecular solvents and ionic liquids and their modeling using COSMO-RS. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 13862-13874, 2013. DOI: 10.1021/ie4017682. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie4017682>. Acesso em: 29 abr. 2019.

LI, Chuang et al. Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts. **Fuel**, v. 203, p. 23-31, 2017. DOI:

10.1016/j.fuel.2017.04.082. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236117305082>. Acesso em: 18 out. 2019.

LUTERBACHER, Jeremy et al. Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived γ -valerolactone. **Science**, v. 343, p. 277-280, 2014. DOI: 10.1126/science.1246748. Disponível em:
<https://science.sciencemag.org/content/343/6168/277.abstract>. Acesso em: 3 mai. 2019.

MAKOWSKA, A.; SZYDŁOWSKI, J. Densities, viscosities, and speeds of sound of the nitromethane + 1-pentanol system near the critical demixing temperature: effect of deuterium substitution. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 50, p. 1365-1369, 2005. DOI: 10.1021/je0500734. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je0500734>. Acesso em: 1 mar. 2020.

MANUKONDA, Gowrisankar et al. Density, ultrasonic velocity, viscosity and their excess parameters of the binary mixtures of N,N-dimethylaniline+1-alkanols (C3-C5), +2-alkanols (C3-C4), +2-methyl-1-propanol, +2-methyl-2-propanol at 303.15 K. **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 30, p. 1131-1141, 2013. DOI: 10.1007/s11814-013-0014-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-013-0014-y>. Acesso em: 1 mar. 2020.

MCGLASHAN, M. L. Phase equilibria in fluid mixtures. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, p. 89-103, 1985. DOI: 10.1351/pac198557010089. Disponível em:
<https://www.degruyter.com/view/journals/pac/57/1/article-p89.xml>. Acesso em: 27 fev. 2019.

MCGLASHAN, M. L. Phase equilibria in fluid mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 17, p. 301-319, 1985. DOI: 10.1016/0021-9614(85)90127-2. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021961485901272>. Acesso em: 27 fev. 2019.

MESQUITA, F. et al. Viscosities and viscosity deviations of binary mixtures of biodiesel + petrodiesel (or n-hexadecane) at different temperatures. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 653-664, 2012. DOI: 10.1590/S0104-66322012000300021. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322012000300021&script=sci_arttext. Acesso em: 19 out. 2019.

METZKER, G.; BURTOLOSO, A. C. B. Conversion of levulinic acid into γ -valerolactone using $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: mimicking a biorefinery setting by exploiting crude liquors from biomass acid hydrolysis. **Royal Society of Chemistry**, v. 51, p. 14199-14202, 2015. DOI: 10.1039/C5CC02993G. Disponível em:
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cc/c5cc02993g#!divAbstract>. Acesso em: 1 mai. 2019.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Manual de métodos de análises de bebidas e vinagres**. Disponível em:
<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/legislacoes-e-metodos/arquivos-metodos-da-area-bev-iqa/destilados-03-grau-alcoolico-real.pdf>. Acesso em: 6 set. 2019.

MOUSAVI, Zohre et al. Thermophysical properties analysis of poly (ethylene glycol) 600 + methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol binary liquid mixtures. **International Journal of Thermophysics**, v. 41, p.1-19, 2020. DOI: 10.1007/s10765-019-2600-7. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/338516564_Thermophysical_Properties_Analysis_of_Poly_Ethylene_Glycol_600_Methanol_Ethanol_1-Propanol_and_2-Propanol_Binary_Liquid_Mixtures. Acesso em: 1 mar. 2020.

NAESSEMS, R.M.; CLARÁ, R.A.; MARIGLIANO, A.C.G. Density, viscosity, excess molar volume and viscosity deviation for [chloroform (1) + methanol (3)] binary system and [chloroform (1) + di-isopropylether (2) + methanol (3)] ternary system at 298.15 K. **Chemical Data Collections**, v. 7-8, p. 68-79, 2017. DOI: 10.1016/j.cdc.2017.01.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2405830017300034>. Acesso em: 19 out. 2019.

NAGY, P.I. Competing intramolecular vs. intermolecular hydrogen bonds in solution. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, p. 19562-19633, 2014. DOI: 10.3390/ijms151119562. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25353178/>. Acesso em: 9 jun. 2019.

NAIN, Anil Kumar. Densities and volumetric properties of binary mixtures of formamide with 1-butanol, 2-butanol, 1,3-butanediol and 1,4-butanediol at temperatures between 293.15 and 318.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, p. 497-516, 2007. DOI: 10.1007/s10953-007-9122-9. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10953-007-9122-9>. Acesso em: 2 mai. 2019.

PAL, A.; KUMAR, B. Volumetric, acoustic and spectroscopic studies for binary mixtures of ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) with alkoxyalkanols at T = (288.15 to 318.15) K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 163, p. 128-134, 2011. DOI: 10.1016/j.molliq.2011.08.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732211002789>. Acesso em: 18 mar. 2020.

PAL, A; KUMAR, H. Excess molar volumes and partial molar volumes of dipropylene glycol monomethyl ether + n-alkanol mixtures at 25 °C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 30, 2001. DOI: 10.1023/A:1010344414009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1010344414009>. Acesso em: 19 mar. 2020.

PALAIOLOGOU, M.M.; ARIANAS, G.K.; TSIERKEZOS, N.G. Thermodynamic investigation of dimethyl sulfoxide binary mixtures at 293.15 and 313.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 35, p. 1551-1565, 2006. DOI: 10.1007/s10953-006-9082-5. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10953-006-9082-5>. Acesso em: 1 mar. 2020.

PAN, Chuanrong et al. Excess molar volumes and surface tensions of 1,2,4-trimethylbenzene and 1,3,5-trimethylbenzene with 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-butanol, and 2-methyl-2-propanol at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 49, p. 1744-1747, 2004. DOI: 10.1021/je049807n. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je049807n>. Acesso em: 9 fev. 2020.

PAPOVIĆ, Snežana. et al. Physicochemical and electrochemical characterisation of imidazolium based IL + GBL mixtures as electrolytes for lithium-ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 28139-28152, 2017. DOI: 10.1039/C7CP04478J. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cp/c7cp04478j#!divAbstract>. Acesso em: 29 abr. 2019.

PAPOVIĆ, Snežana. et al. The effect of the alkyl chain length on physicochemical features of (ionic liquids + γ -butyrolactone) binary mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 99, p. 1-10, 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2016.03.034. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961416300179>. Acesso em: 29 abr. 2019

PAPOVIĆ, Snežana. et al. A comparative study on the interactions of [bmim][NTf₂] ionic liquid with selected four- to seven-membered-ring lactones. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 107, p. 170-181, 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2016.12.032. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961416304360>. Acesso em: 15 out. 2019

PAPOVIĆ, S.; VRANEŠ, M.; GADŽURIC, S. A comprehensive study of { γ -butyrolactone + 1-methyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} binary mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 91, p. 360-368, 2015. DOI: 10.1016/j.jct.2015.07.048. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961415002918>. Acesso em: 15 out. 2019.

POKORNY, Vaclav et al. Vapor pressures and thermophysical properties of ethylene carbonate, propylene carbonate, γ -valerolactone, and γ -butyrolactone. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 62, p. 4174-4186, 2017. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00578. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.7b00578>. Acesso em: 14 dez. 2018.

PROLONGO, M. et al. Viscosities and excess volumes of binary mixtures formed by the liquids acetonitrile, pentyl acetate, 1-chlorobutane, and carbon tetrachloride at 25 °C. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 2163-2167, 1984. DOI: 10.1021/j150654a044. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150654a044>. Acesso em: 24 set. 2019.

QUIROZ, J.; Mai, E.F.; Silva, V.T. da. Synthesis of nanostructured molybdenum carbide as catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. **Topics in Catalysis**, v. 59, 148-158, 2016. DOI: 10.1007/s11244-015-0433-6. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11244-015-0433-6>. Acesso em: 18 out. 2019.

REDLICH, O.; KISTER, T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 40, p. 345-348, 1948. DOI: 10.1021/ie50458a036. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie50458a036>. Acesso em: 9 dez. 2018.

ROWLINSON, J. S.; SWINTON, F. L. The thermodynamics of liquid mixtures. **Liquids and Liquid Mixtures**, 3. ed., p. 86-131, 1982. DOI: 10.1016/B978-0-408-24193-9.50008-4. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780408241939500084?via%3DIhub>. Acesso em: 28 mar. 2019.

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 303.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 34, p. 1311-1324, 2005. DOI: 10.1007/s10953-005-8022-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10953-005-8022-0>. Acesso em: 1 mar. 2020.

SALINAS, Rocio et al. Density, speed of sound, viscosity, and excess properties of binary mixtures formed by ethanol and bis(trifluorosulfonyl)imide-based ionic liquids. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 60, p. 525-540, 2015. DOI: 10.1021/je500594z. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je500594z>. Acesso em: 1 mar. 2020.

SASTRY, N.V.; VALAND, M.K. Densities, speeds of sound, viscosities, and relative permittivities for 1-propanol + and 1-butanol + heptane at 298.15 K and 308.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 41, p. 1421-1425, 1996. DOI: 10.1021/je960135d. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je960135d?src=recsys>. Acesso em: 9 fev. 2020.

SHARMA, V.K.; KUMAR, S. Isentropic compressibility changes of mixing for 1,3-dioxolane or 1,4-dioxane + water + propanol ternary mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, v. 34, p. 387-404, 2005. DOI: 10.1007/s10953-005-5190-X. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10953-005-5190-X>. Acesso em: 1 mar. 2020.

SHEN, Qiujuan et al. Transformations of biomass-based levulinate ester into γ -valerolactone and pyrrolidones using carbon nanotubes-grafted N-heterocyclic carbene ruthenium complexes. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 29-38, 2019. DOI: 10.1016/j.jechem.2019.01.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2095495618309239>. Acesso em: 10 dez. 2019.

SHEN, XianRong et al. γ -valerolactone (GVL) as a bio-based green solvent and ligand for iron-mediated AGET ATRP. **e-Polymers**, v. 19, p.323-329, 2019. DOI: 10.1515/epoly-2019-0033. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/journals/epoly/19/1/article-p323.xml?language=en>. Acesso em: 10 dez. 2019.

SIBIYA, P.N.; DEENADAYALU, N. Excess molar volumes and partial molar volumes of binary systems (ionic liquid + methanol or ethanol or 1-propanol) at T = (298.15, 303.15 and 313.15) K. **South African Journal of Chemistry**, v. 62, p. 20-25, 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/279545808_Excess_molar_volumes_and_partial_molar_volumes_of_binary_systems_ionic_liquid_methanol_or_ethanol_or_1-propanol_at_T_29815_30315_and_31315_K. Acesso em: 7 fev. 2020.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed., LTC, 2006.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SONG, B.; YU, Y.; WU, H. Solvent effect of gamma-valerolactone (GVL) on cellulose and biomass hydrolysis in hot-compressed GVL/water mixtures. **Fuel**, v. 232, p. 317-322, 2018.

DOI: 10.1016/j.fuel.2018.05.154. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118309992>. Acesso em: 18 out. 2019.

SRINIVASAREDDY, M. et al. Thermophysical investigations and prediction of calorimetric potentials in binary mixture of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate with 1-pentanol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, p. 725–739, 2018. DOI: 10.1007/s10973-017-6887-y. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-017-6887-y>. Acesso em: 1 mar. 2020.

STRAPPAVECCIA, Giacomo et al. γ -valerolactone as an alternative biomass-derived medium for the Sonogashira reaction. **Green Chemistry**, v. 17, p. 1071-1076, 2015. DOI: 10.1039/C4GC01728E. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c4gc01728e#!divAbstract>. Acesso em: 18 mar. 2019.

TRINDADE JÚNIOR, V. N. **Análise dos Processos de Separação na Produção de Etanol Celulósico a Partir de Biomassa por Rota não Enzimática**. 2015. Tese (Doutorado em engenharia química) – UNICAMP, Campinas, 2015. Disponível em:

http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/321463/1/TrindadeJunior_ValterNunes_D.pdf. Acesso em: 25 mar. 2019.

TRONCOSO, Jacobo et al. Temperature dependence of densities and speeds of sound of nitromethane + butanol isomers in the range (288.15-308.15) K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 46, p. 312-316, 2001. DOI: 10.1021/je0002641. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je0002641>. Acesso em: 9 fev. 2020.

TRUSLER, J.P.M.; ZARARI, M. The speed of sound and derived thermodynamic properties of methane at temperatures between 275 K and 375 K and pressures up to 10 MPa. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 24, p. 973-991, 1992. DOI: 10.1016/S0021-9614(05)80008-4.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961405800084>. Acesso em: 18 mar. 2019.

TUKACS, József et al. Synthesis of γ -valerolactone using a continuous-flow reactor. **Royal Society of Chemistry**, v. 3, p. 16283-16287, 2013. DOI: 10.1039/C3RA43032D. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ra/c3ra43032d#!divAbstract>. Acesso em: 26 abr. 2019.

ULLMANN'S **Encyclopedia of industrial chemistry**. 7. ed., Weinheim: Wiley-VCH, v. 7, p. 45-72, 2011.

ULLMANN'S **Encyclopedia of industrial chemistry**. 7. ed., Weinheim: Wiley-VCH, v. 13, p. 333-403, 2011.

ULLMANN'S **Encyclopedia of industrial chemistry**. 7. ed., Weinheim: Wiley-VCH, v. 23, p. 25-48, 2011.

ULLMANN'S **Encyclopedia of industrial chemistry**. 7. ed., Weinheim: Wiley-VCH, v. 30, p. 243-254, 2011.

VAN DER WYK, A.J.A. The viscosity of binary mixtures. **Nature**, v. 138, p. 845, 1936. DOI: 10.1038/138845b0. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/138845b0>. Acesso em: 21 dez. 2018.

VRANEŠ, Milan et al. Volumetric and viscosimetric properties of N-methyl-2-pyrrolidone with γ -butyrolactone and propylene carbonate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 91, p. 301–312, 2015. DOI: 10.1016/j.jct.2015.08.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961415002955>. Acesso em: 29 abr. 2019.

VRANEŠ, Milan et al. Electrical, electrochemical and thermal properties of the ionic liquid + lactone binary mixtures as the potential electrolytes for lithium-ion batteries. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 52-60, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.129. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732217318676>. Acesso em: 15 out. 2019.

XUE, Zhimin et al. Biomass-derived γ -valerolactone-based solvent systems for highly efficient dissolution of various lignins: dissolution behavior and mechanism study. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 3864-3870, 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00639. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.6b00639>. Acesso em: 3 mai. 2019.

WANG, Ruiying et al. Conversion of ethyl levulinate to γ -valerolactone catalyzed by the new Zr-containing organic–inorganic hybrid catalysts. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 65, p. 1398–1406, 2018. DOI: 10.1002/jccs.201800020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jccs.201800020>. Acesso em: 26 abr. 2019.

WEI, Hui et al. Densities and viscosities of exo-tetrahydrodicyclopentadiene + n-butanol and exo-tetrahydrodicyclopentadiene + n-pentanol at temperatures of (293.15 to 313.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, p. 1049–1052, 2010. DOI: 10.1021/je9005129. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je9005129>. Acesso em: 1 mar. 2020.

YAGHINI, Negin et al. Transport properties and intermolecular interactions in binary mixtures based on the protic ionic liquid ethylimidazolium triflate and ethylene glycol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 22980-22986, 2018. DOI: 10.1039/C8CP03093F. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/cp/c8cp03093f#!divAbstract>. Acesso em: 29 abr. 2019.

ZAITSEVA, Anna et al. Vapor–liquid equilibria, excess enthalpy, and density of aqueous γ -valerolactone solutions. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 61, p. 881-890, 2016. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00724. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.5b00724>. Acesso em: 29 abr. 2019.

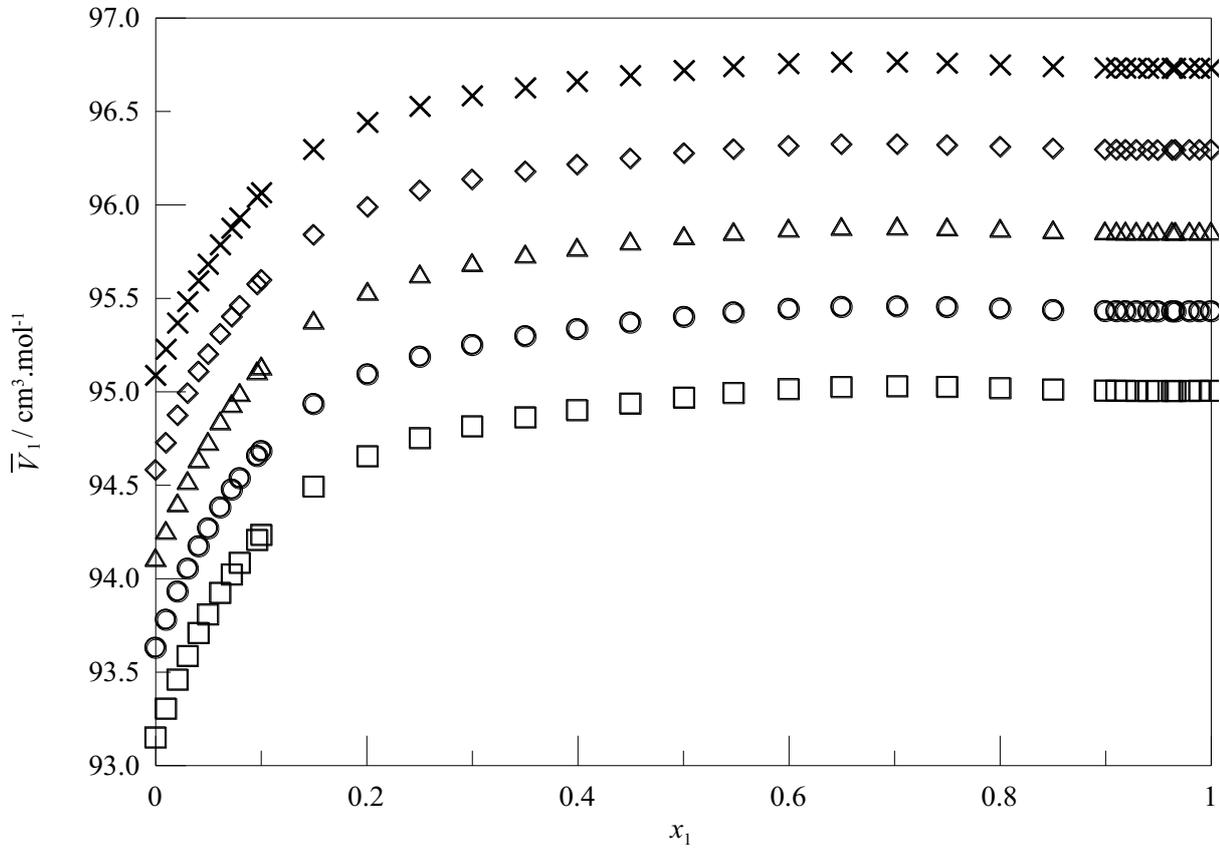
ZARPELON, Florenal. **As especificações do álcool focadas para o mercado mundial**. 2002. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes_do-Alcool_Focado_para_Mercado_Mundial_000fxgfcrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf. Acesso em: 2 mai. 2019.

ZHANG, Zehui. Synthesis of γ -valerolactone from carbohydrates and its applications. **ChemSusChem**, v. 9, p. 156-171, 2016. DOI: 10.1002/cssc.201501089. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201501089>. Acesso em: 25 mar. 2019.

ZOREBSKI, E.; GEPPERT-RYBCZYŃSKA, M. Thermodynamic and transport properties of (1-butanol + 1,4-butanediol) at temperatures from (298.15 to 318.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, p. 409-418, 2010. DOI: 10.1016/j.jct.2009.09.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961409002560>. Acesso em: 9 fev. 2020.

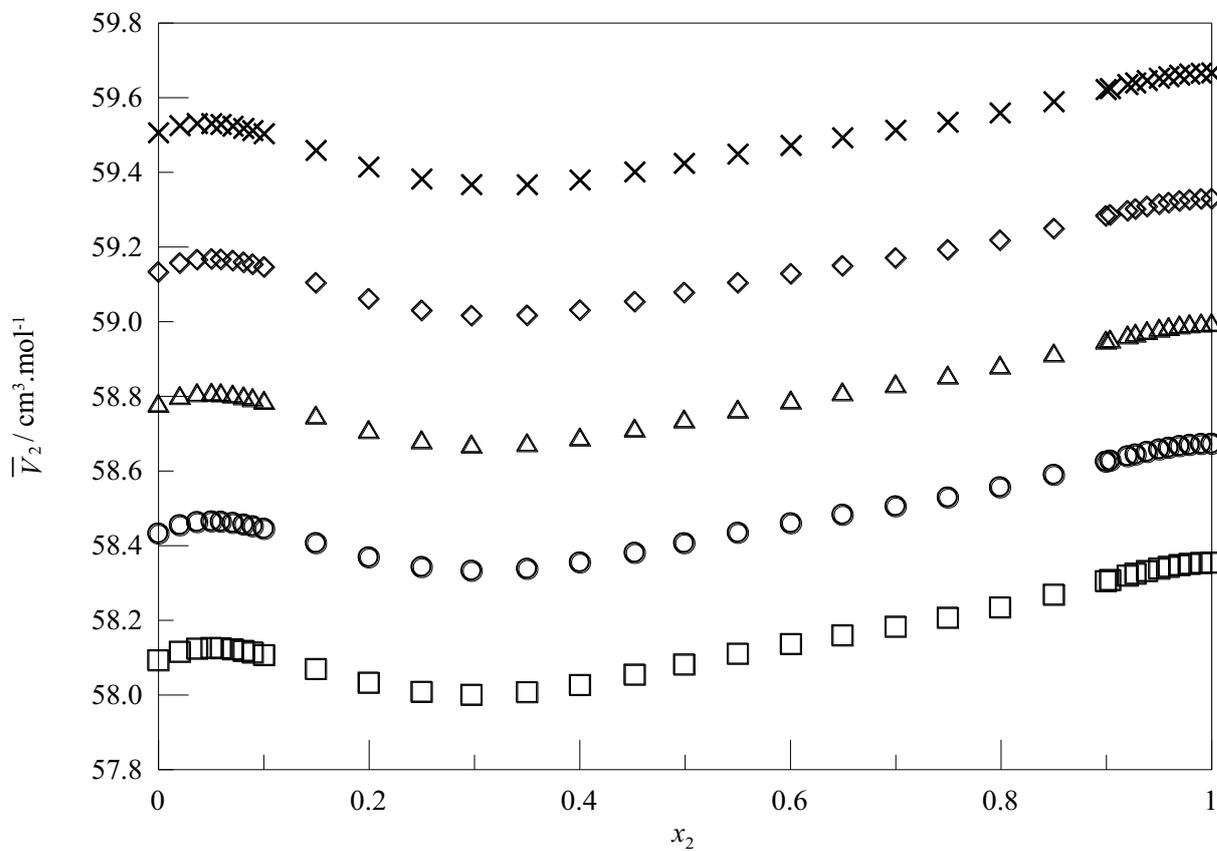
APÊNDICE A - FIGURAS

Figura A1 – Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



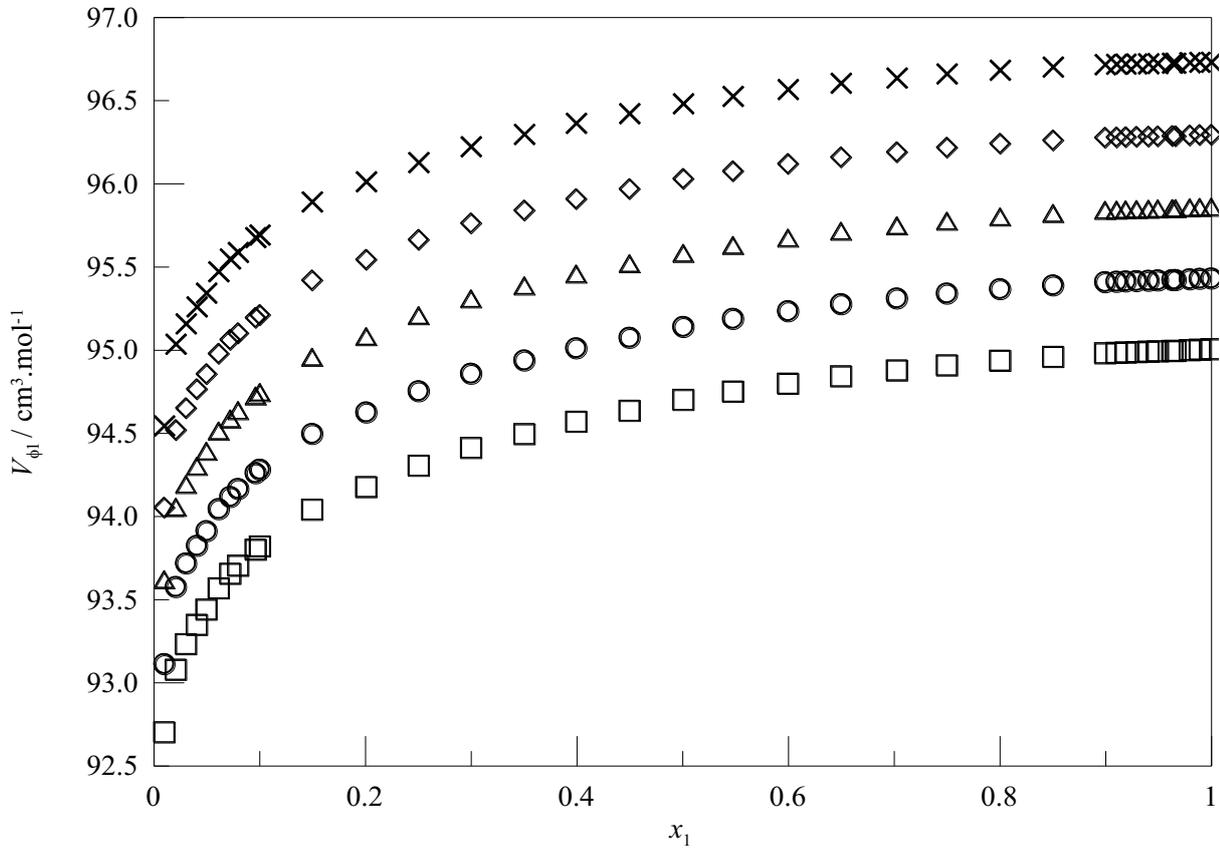
Fonte: Autor

Figura A2 – Volume parcial molar do etanol (\bar{V}_2) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de etanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



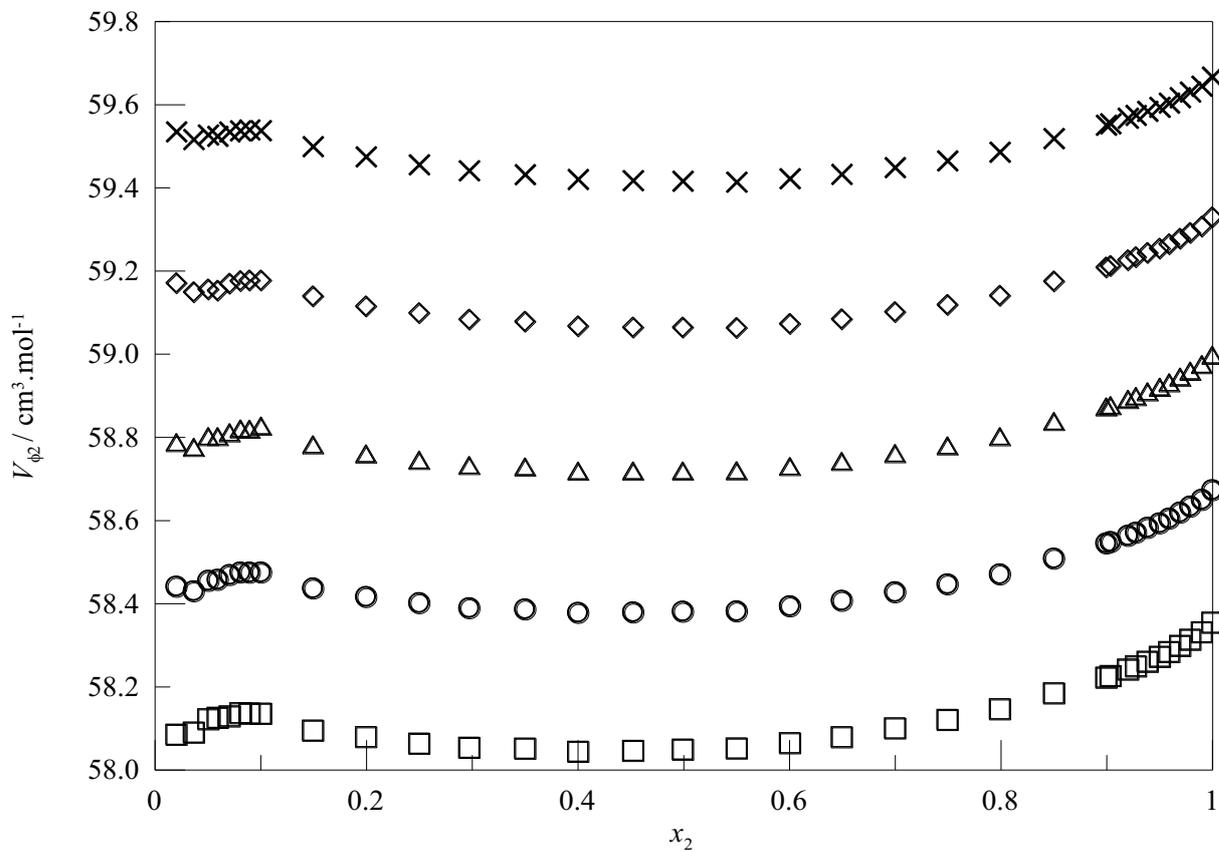
Fonte: Autor

Figura A3 – Volume molar aparente do GVL ($V_{\phi 1}$) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



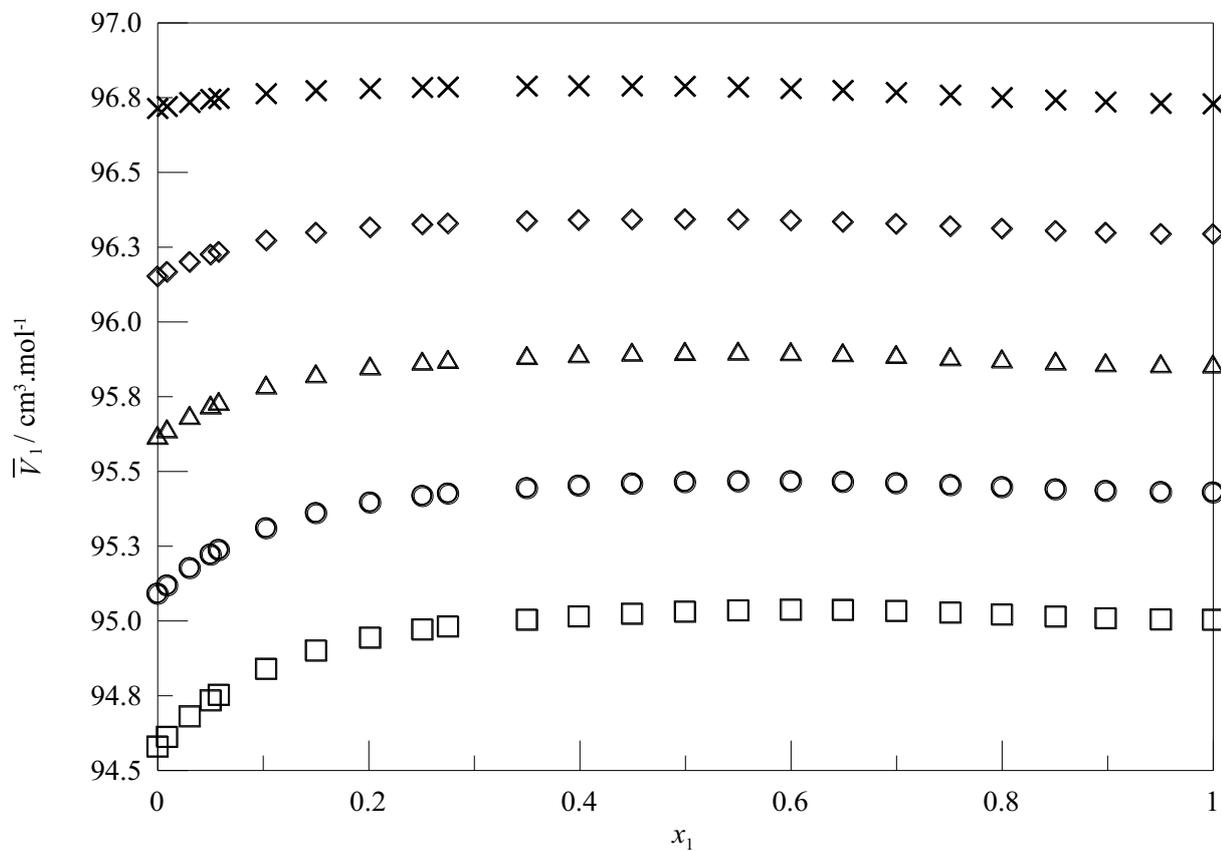
Fonte: Autor

Figura A4 – Volume molar aparente do etanol (V_{ϕ_2}) na solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de etanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



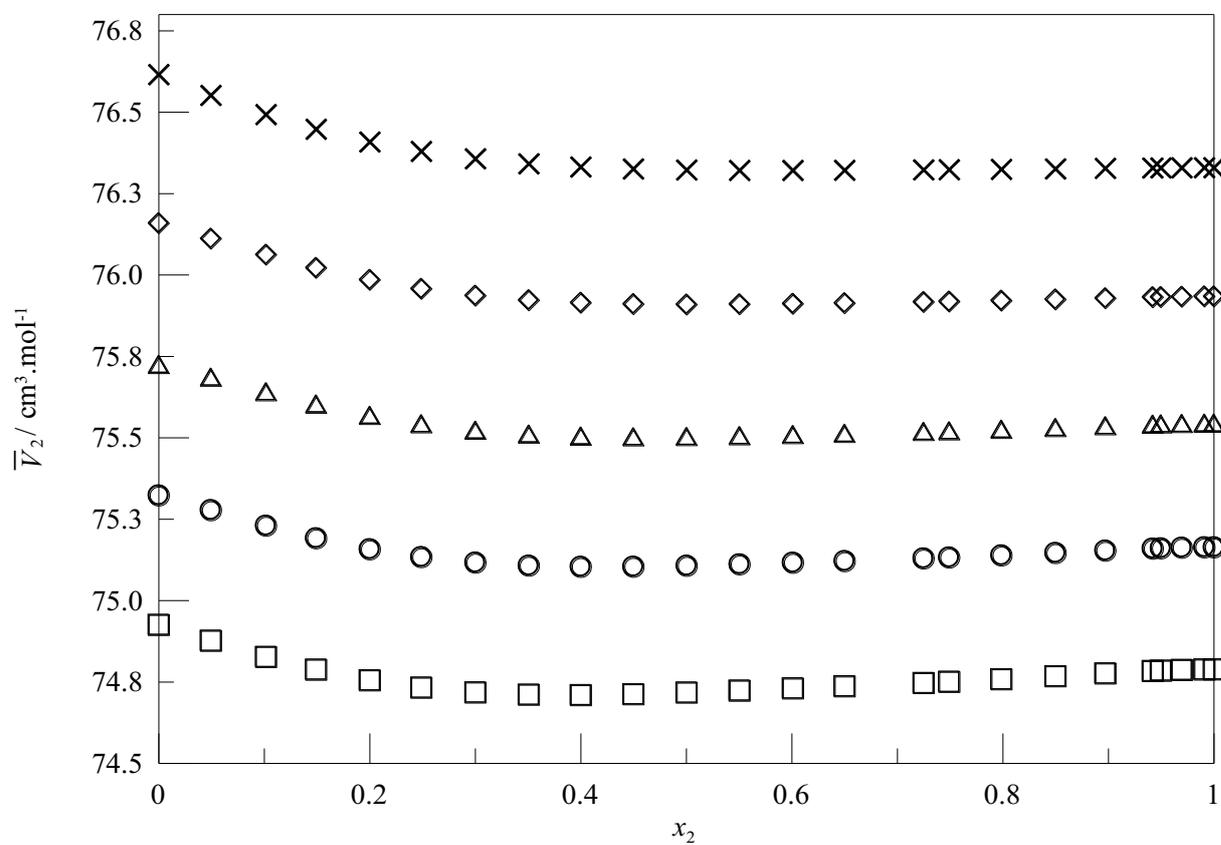
Fonte: Autor

Figura A5 - Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



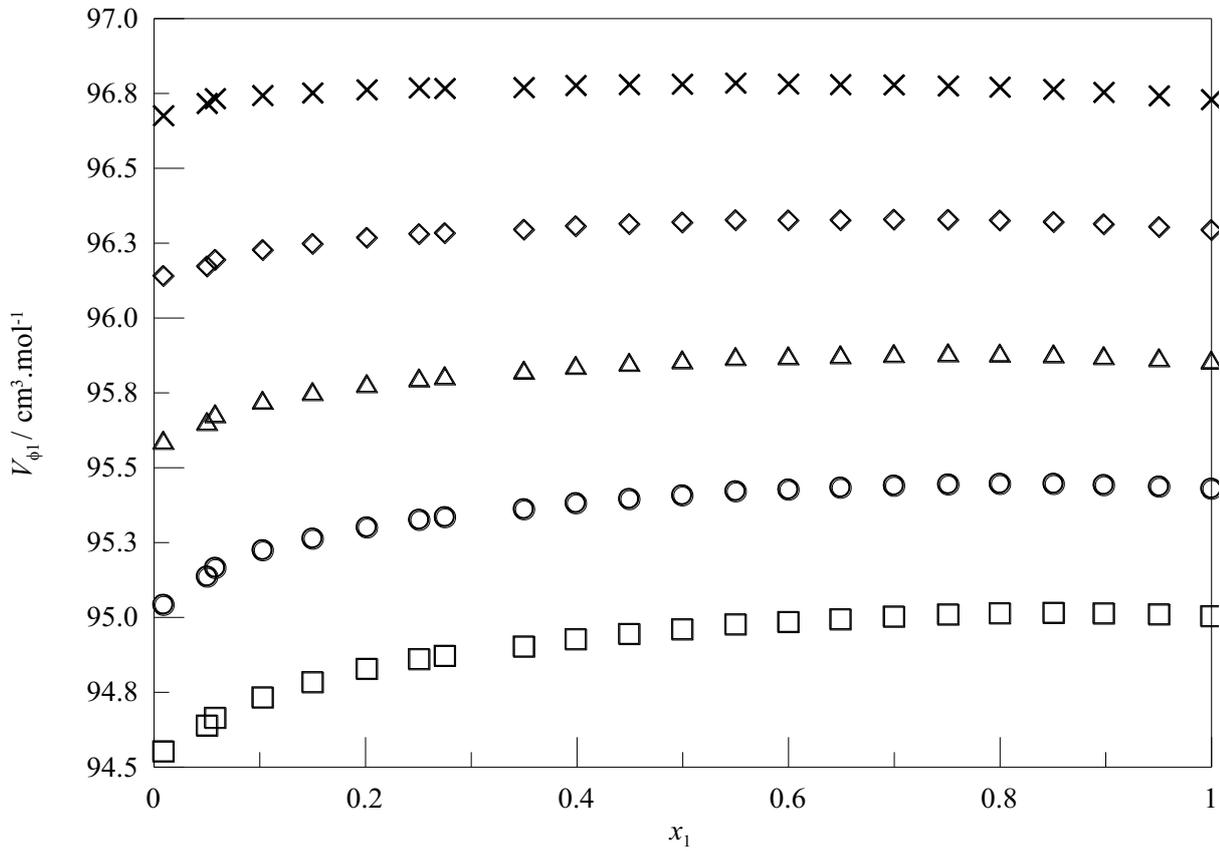
Fonte: Autor

Figura A6 - Volume parcial molar do 1-propanol (\bar{V}_2) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de 1-propanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



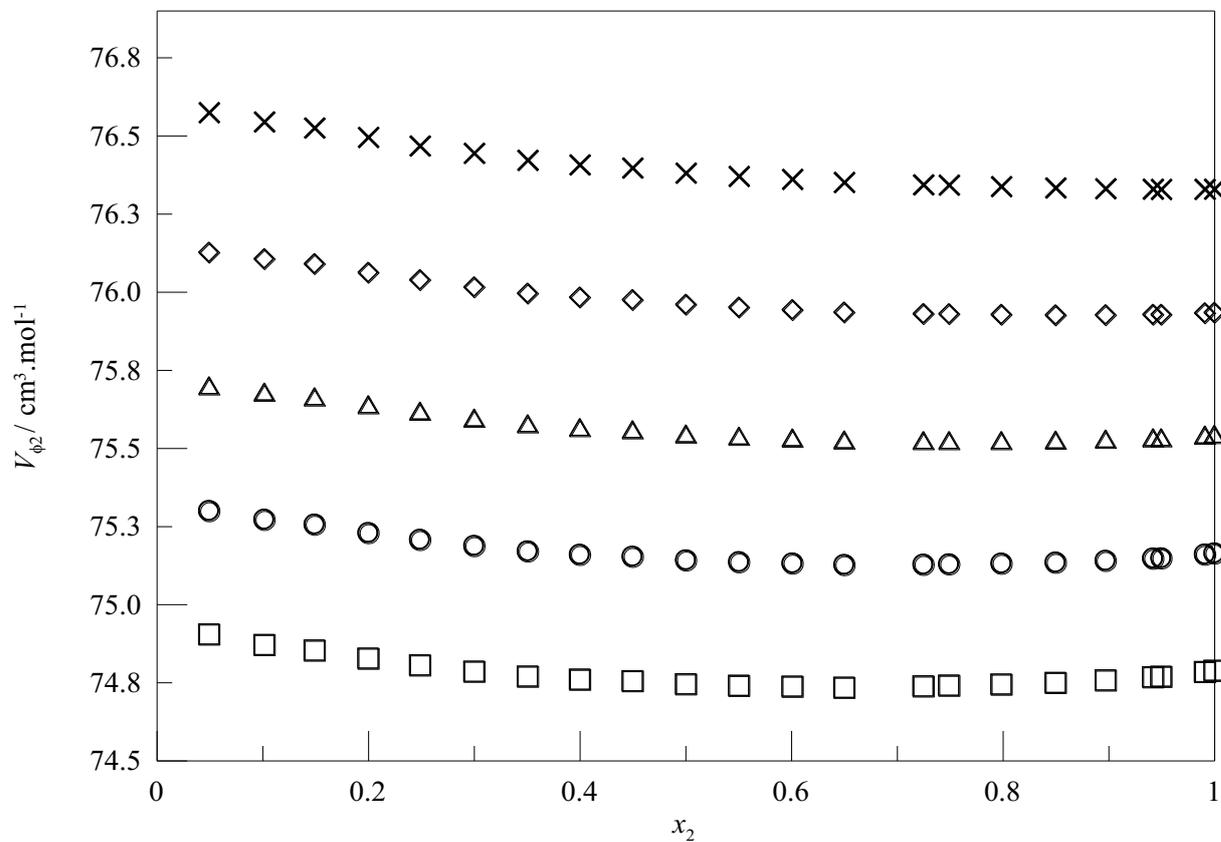
Fonte: Autor

Figura A7 - Volume molar aparente do GVL ($V_{\phi 1}$) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times).



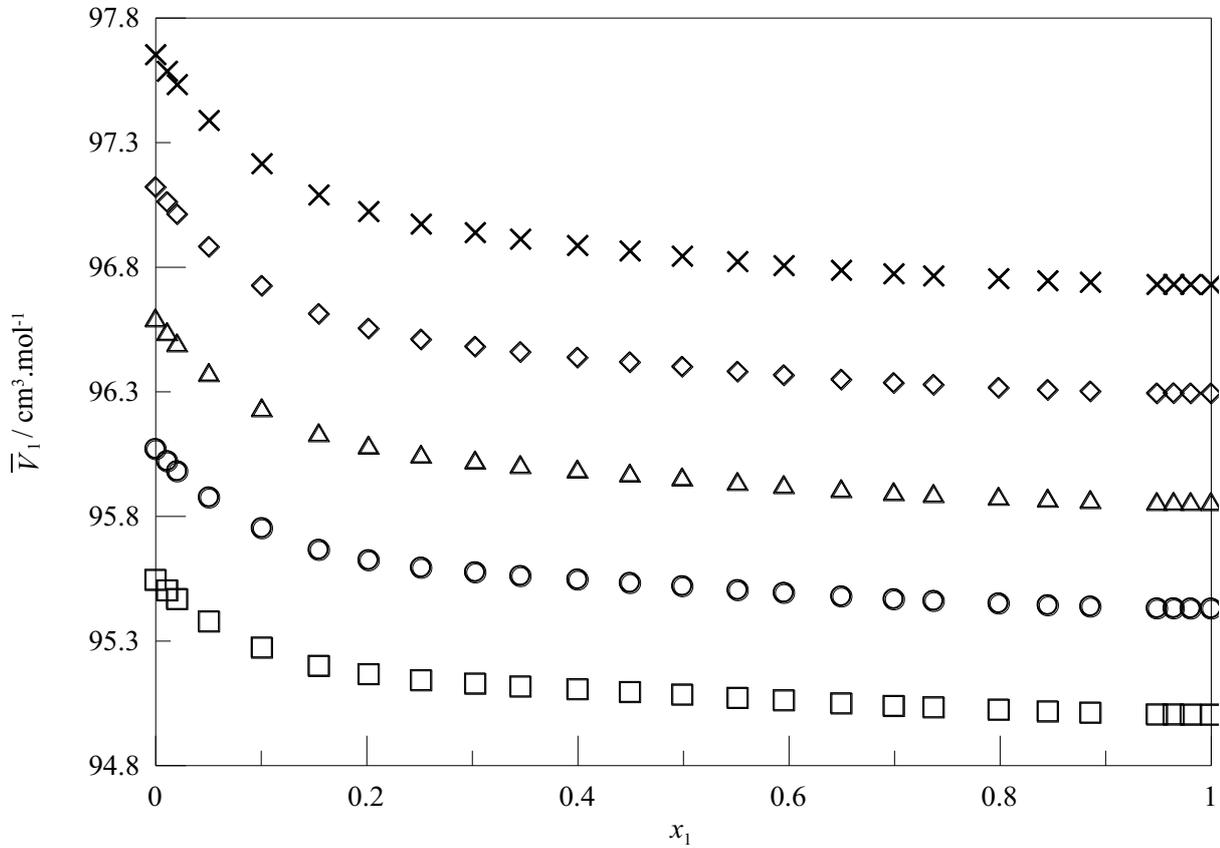
Fonte: Autor

Figura A8 - Volume molar aparente do 1-propanol (V_{ϕ_2}) na solução composta por GVL e 1-propanol em função da fração molar de 1-propanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



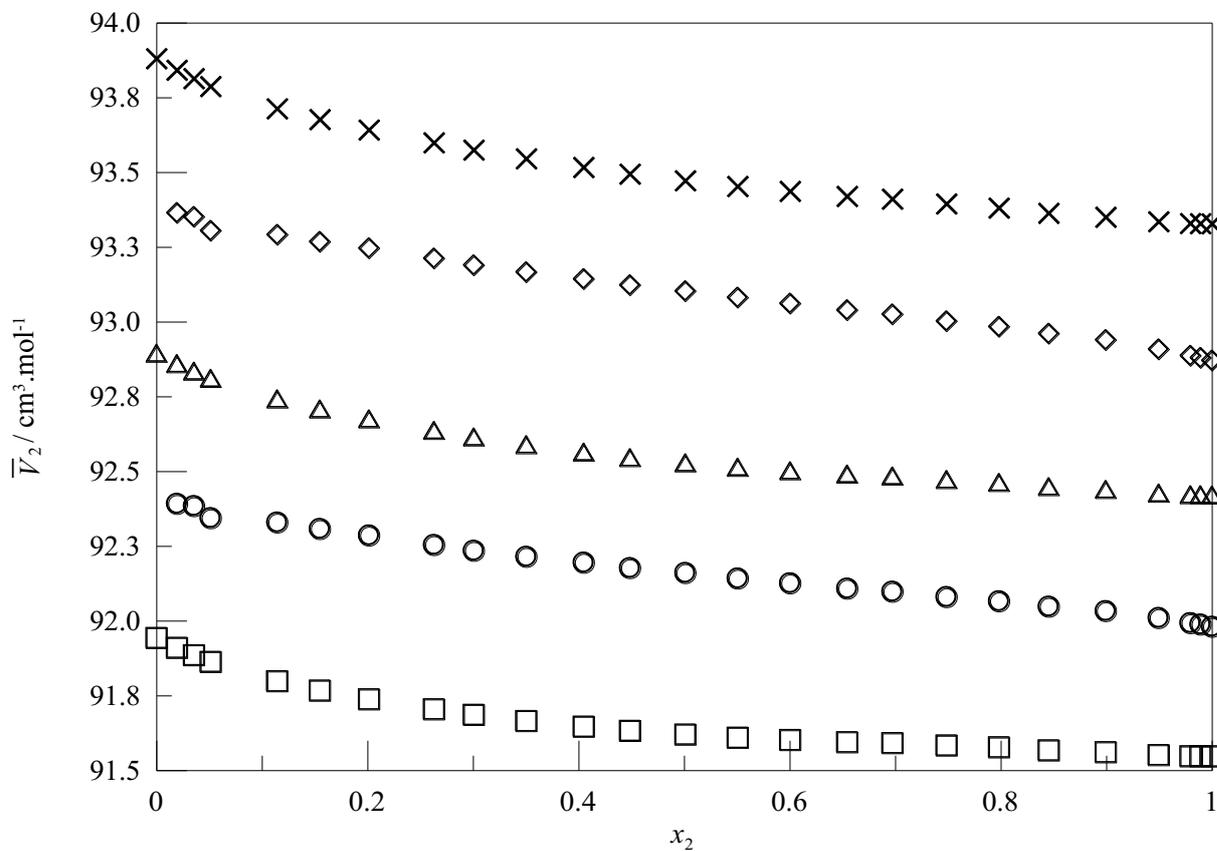
Fonte: Autor

Figura A9 - Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



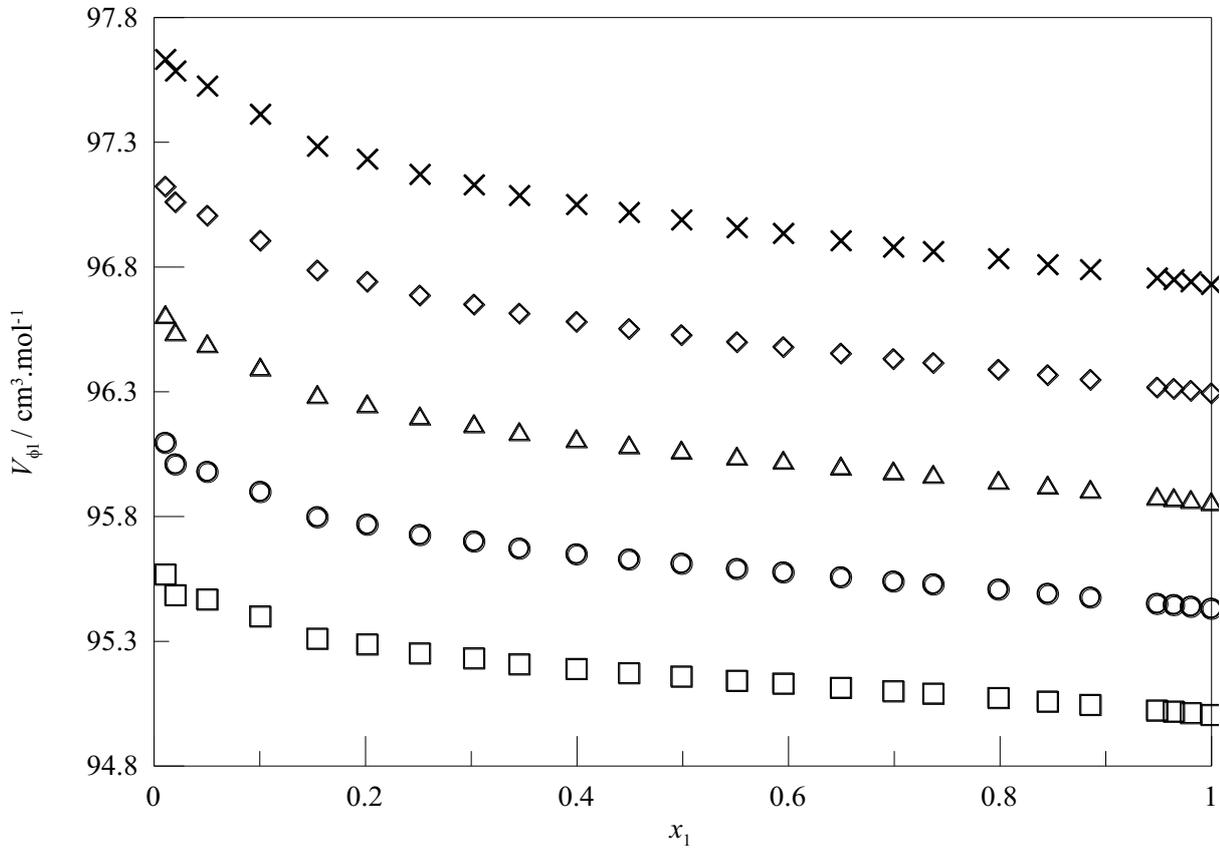
Fonte: Autor

Figura A10 - Volume parcial molar do 1-butanol (\bar{V}_2) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de 1-butanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



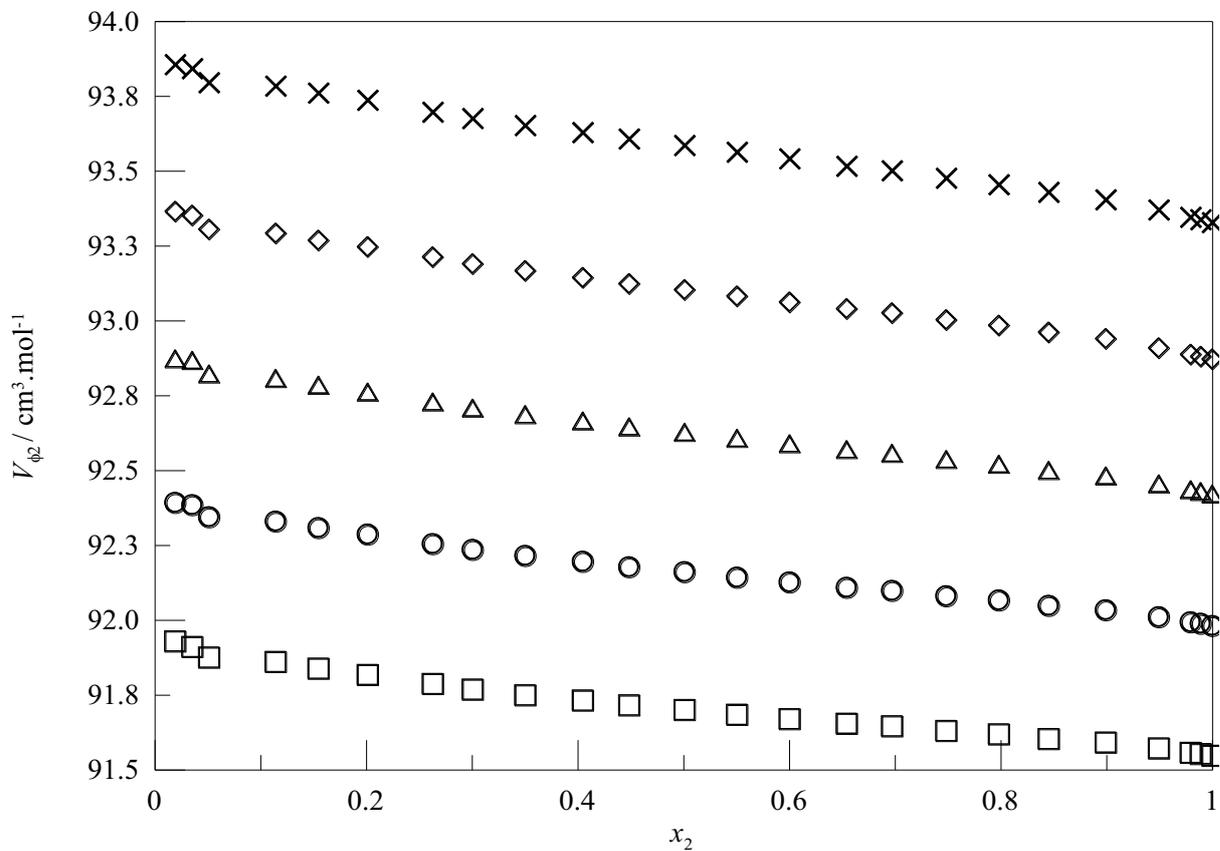
Fonte: Autor

Figura A11 - Volume molar aparente do GVL ($V_{\phi 1}$) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



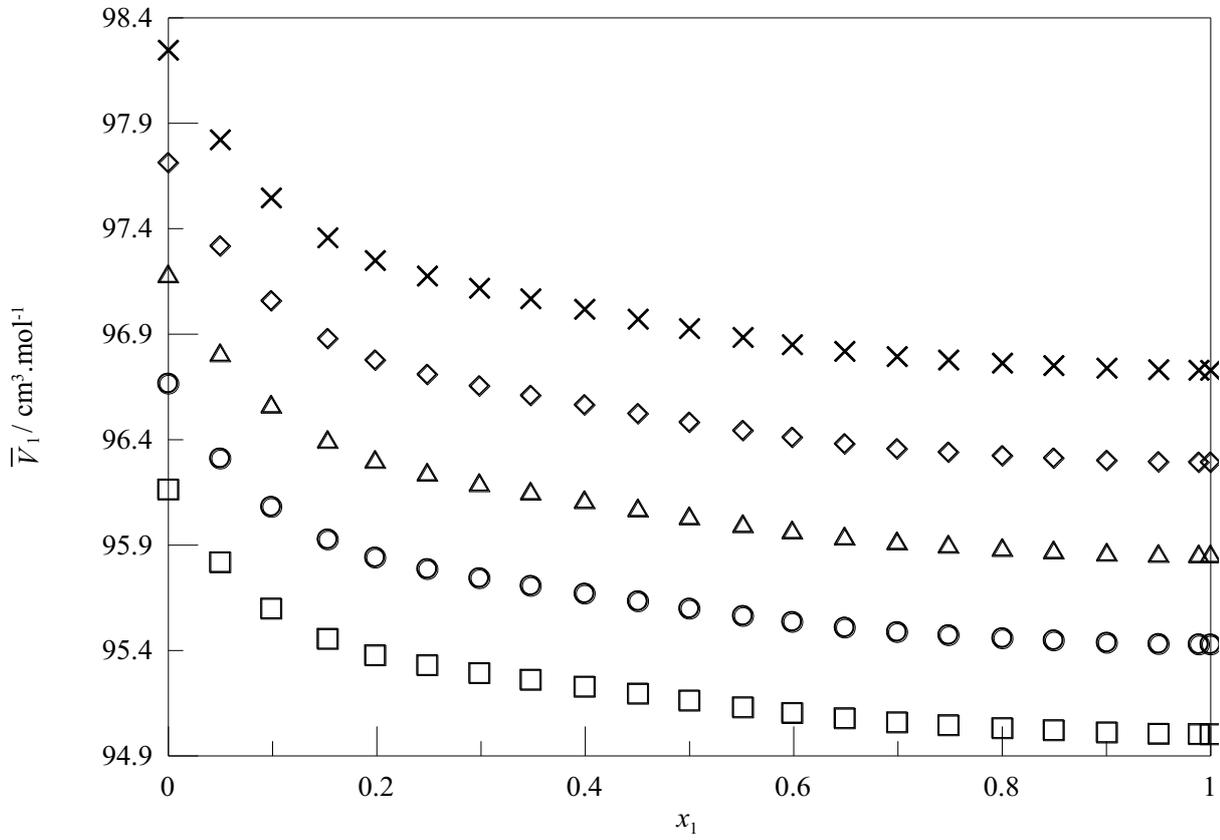
Fonte: Autor

Figura A12 - Volume molar aparente do 1-butanol (V_{ϕ_2}) na solução composta por GVL e 1-butanol em função da fração molar de 1-butanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



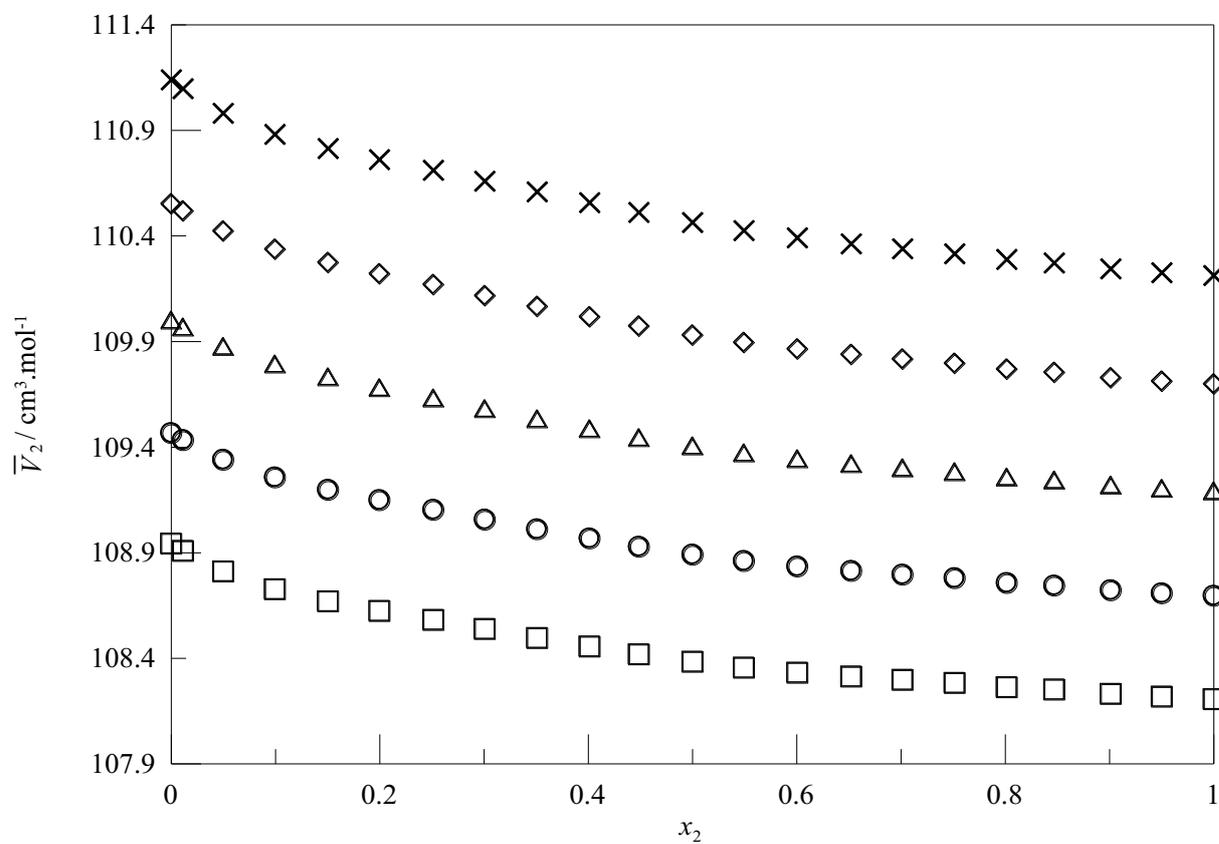
Fonte: Autor

Figura A13 - Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



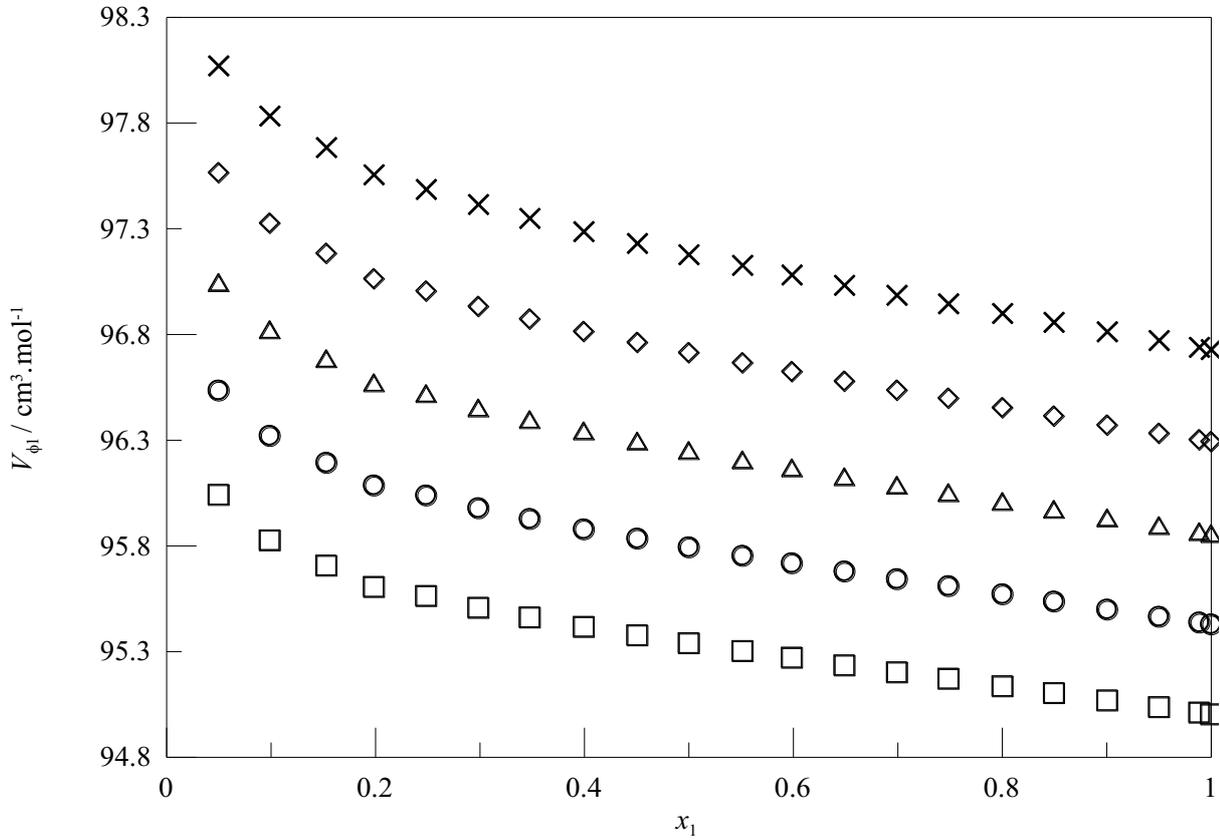
Fonte: Autor

Figura A14 - Volume parcial molar do 1-pentanol (\bar{V}_2) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de 1-pentanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



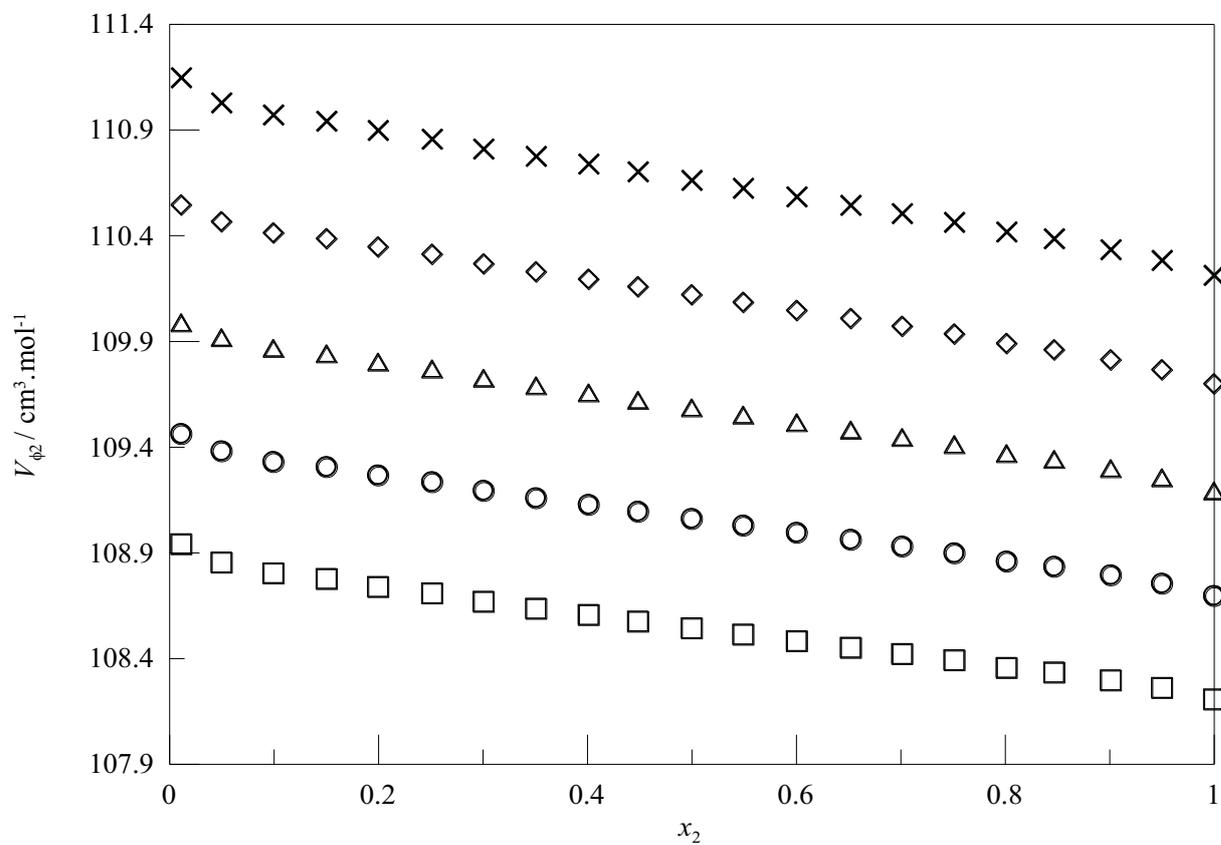
Fonte: Autor

Figura A15 - Volume molar aparente do GVL ($V_{\phi 1}$) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



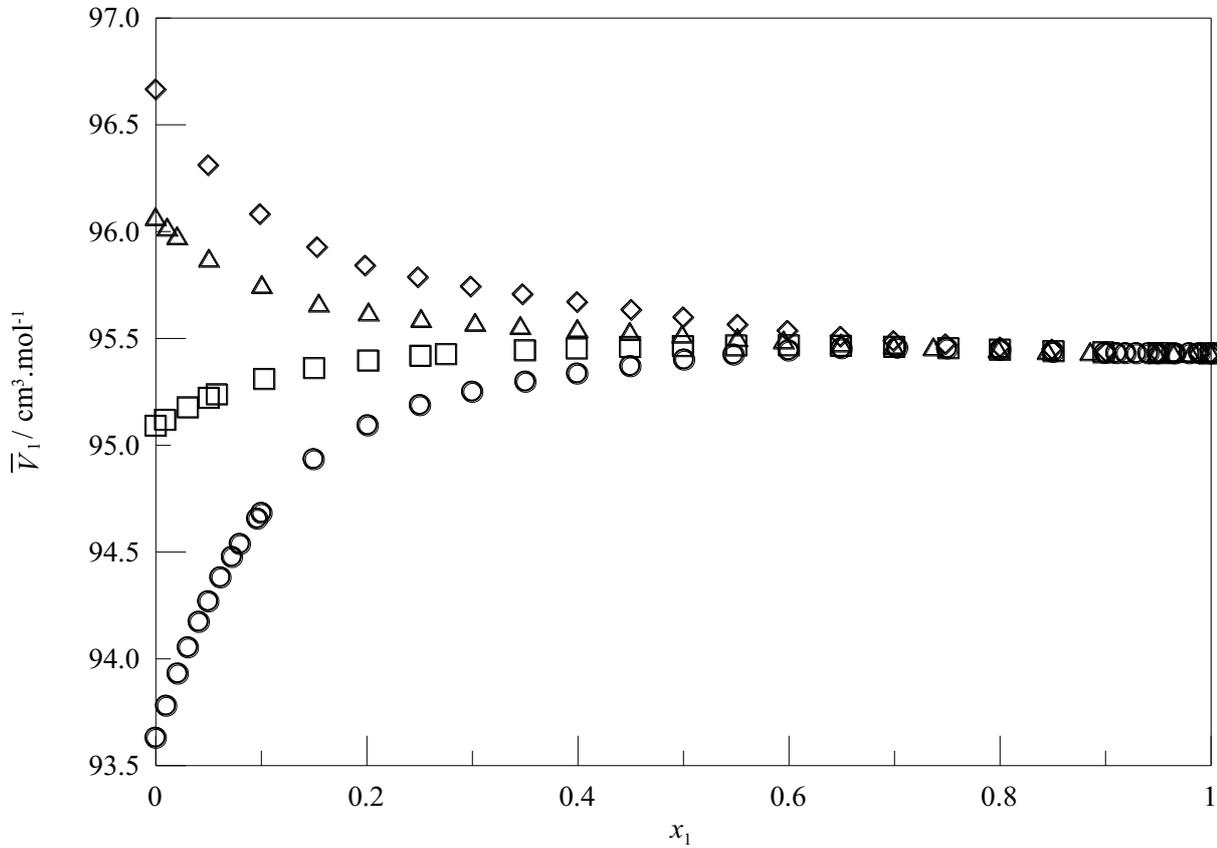
Fonte: Autor

Figura A16 - Volume molar aparente do 1-pentanol ($V_{\phi 2}$) na solução composta por GVL e 1-pentanol em função da fração molar de 1-pentanol (x_2) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times)



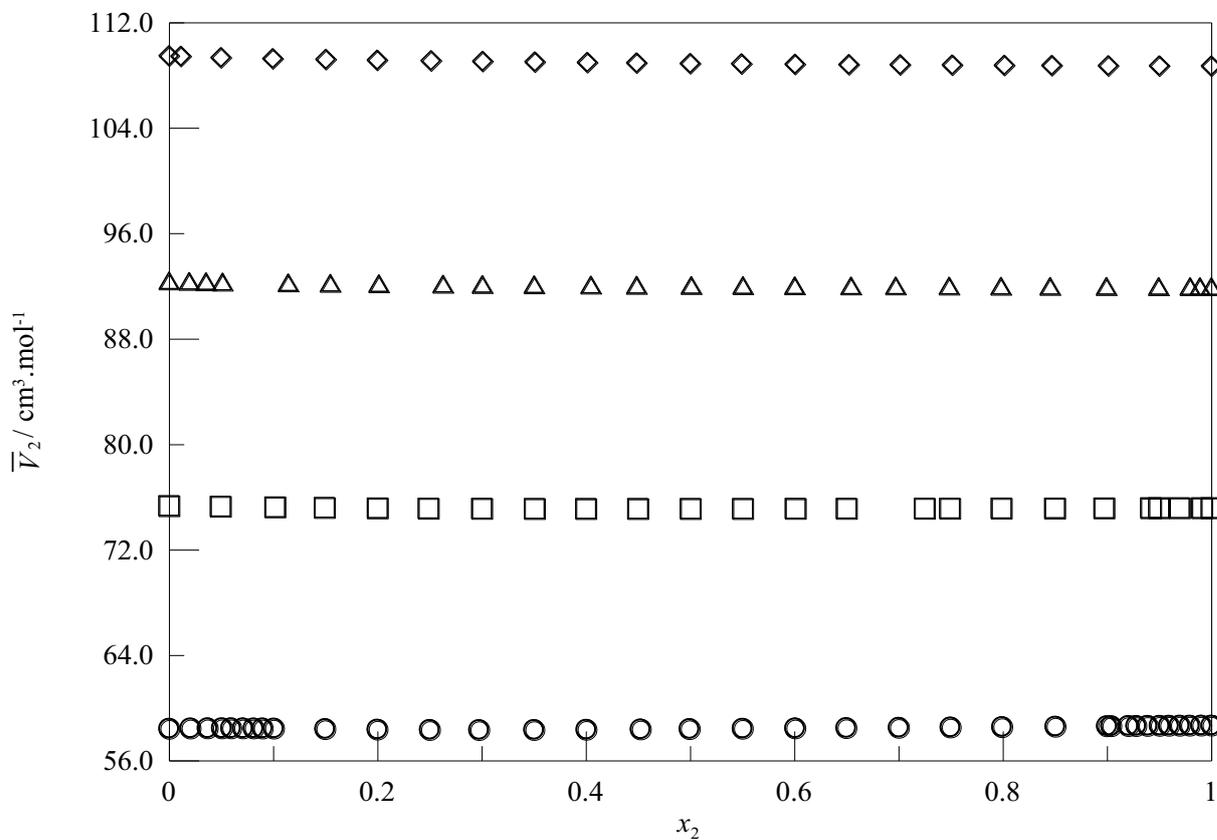
Fonte: Autor

Figura A17 - Volume parcial molar do GVL (\bar{V}_1) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)



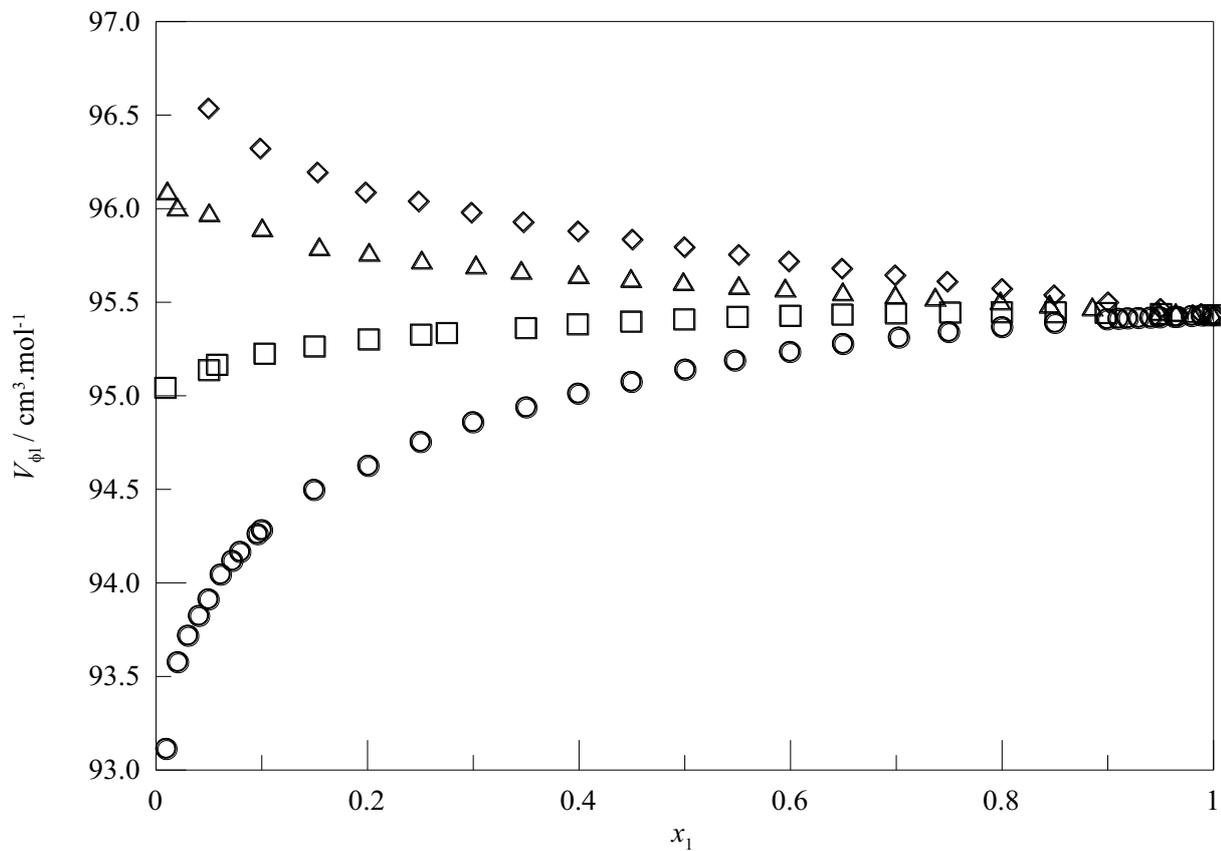
Fonte: Autor

Figura A18 - Volume parcial molar do álcool (\bar{V}_2) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de álcool (x_2) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)



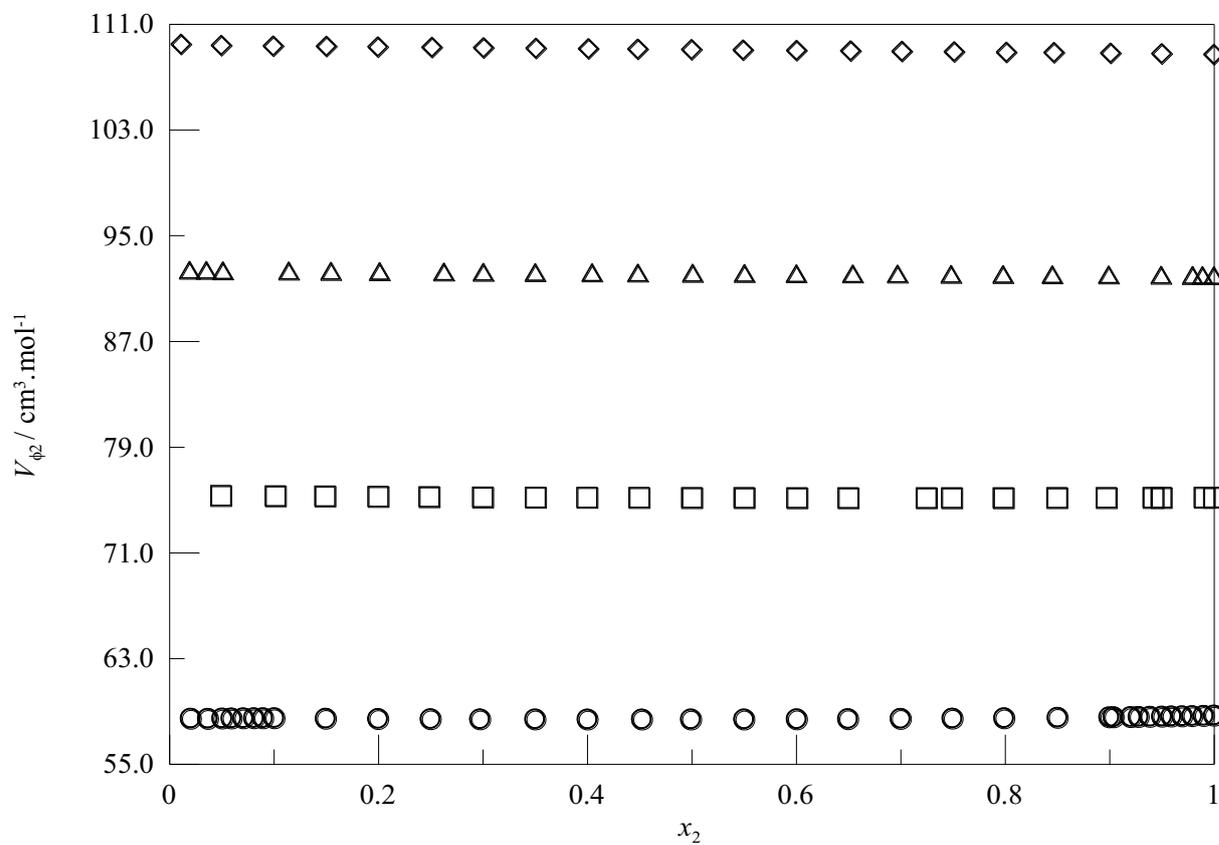
Fonte: Autor

Figura A19 - Volume molar aparente do GVL ($V_{\phi 1}$) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de GVL (x_1) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)



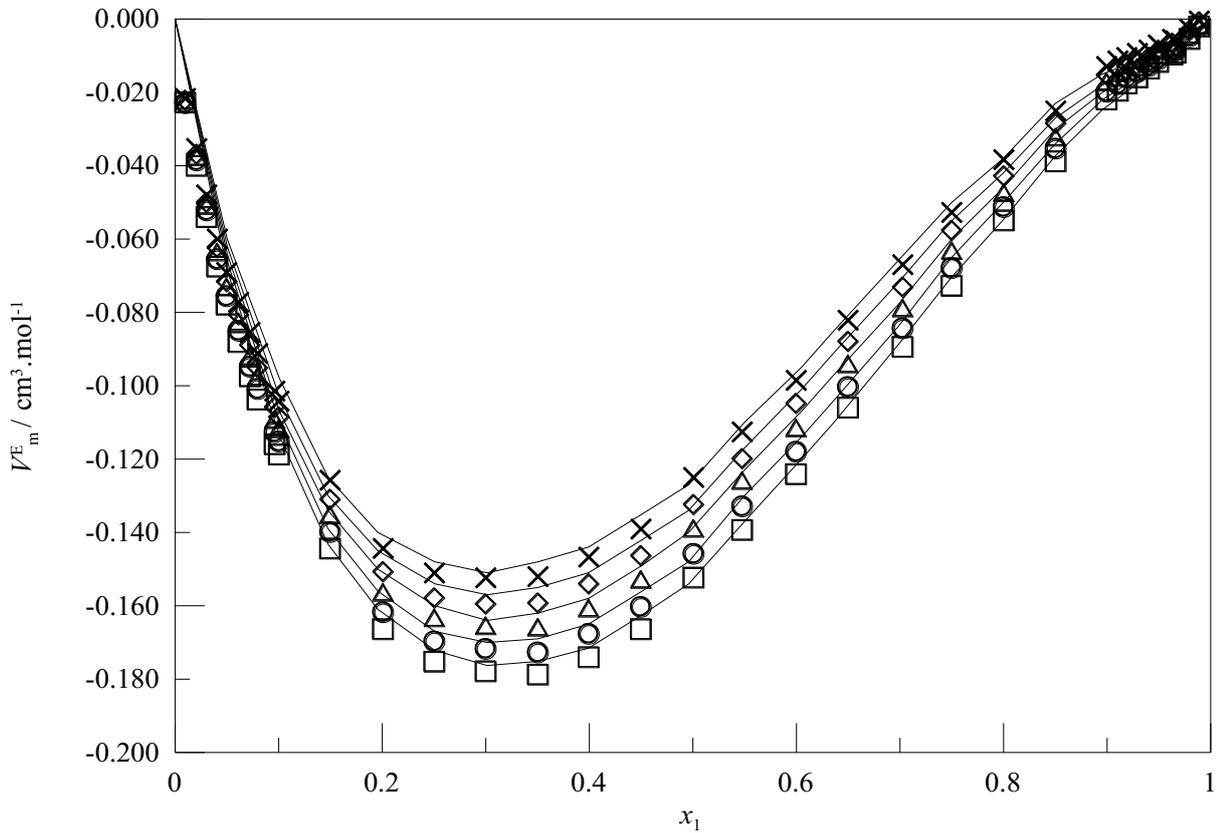
Fonte: Autor

Figura A20 - Volume molar aparente do álcool ($V_{\phi 2}$) nas soluções compostas por GVL e álcool em função da fração molar de álcool (x_2) a 298,15 K. Etanol (○), 1-propanol (□), 1-butanol (△), 1-pentanol (◇)



Fonte: Autor

Figura A21 – Volume molar excesso (V_m^E) da solução composta por GVL e etanol em função da fração molar de GVL (x_1) para cinco temperaturas (T): 293,15 (\square), 298,15 (\circ), 303,15 (\triangle), 308,15 (\diamond) e 313,15 K (\times). Os símbolos representam um ensaio com mais pontos e as linhas sólidas, outro ensaio com uma menor quantidade de pontos experimentais



Fonte: Autor

APÊNDICE B - TABELAS

Tabela B1 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + etanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continua)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol							
$T = 293,15$ K							
0,0000	0,789560	1160,82	1,2405	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0504	0,811487	1185,24	1,1874	-0,068	-38,2	-0,096	-0,157
0,1007	0,831833	1206,90	1,1629	-0,114	-65,5	-0,163	-0,260
0,1478	0,849659	1225,32	1,1561	-0,143	-84,0	-0,210	-0,325
0,1957	0,866696	1242,92	1,1604	-0,161	-97,7	-0,247	-0,368
0,2508	0,885042	1261,99	1,1760	-0,172	-108,3	-0,278	-0,397
0,3013	0,900876	1278,63	1,1962	-0,176	-114,1	-0,301	-0,414
0,3504	0,915389	1294,05	1,2238	-0,175	-116,8	-0,315	-0,417
0,3991	0,929060	1308,75	1,2545	-0,172	-117,1	-0,326	-0,416
0,4508	0,942788	1323,69	1,2958	-0,162	-114,9	-0,329	-0,401
0,4958	0,954174	1336,14	1,3321	-0,154	-111,3	-0,331	-0,391
0,5497	0,967069	1350,41	1,3828	-0,137	-105,1	-0,326	-0,370
0,6047	0,979606	1364,44	1,4394	-0,120	-97,0	-0,316	-0,345
0,6362	0,986485	1372,19	1,4759	-0,110	-91,6	-0,307	-0,327
0,6979	0,999397	1386,84	1,5496	-0,089	-79,7	-0,285	-0,293
0,7499	1,009745	1398,44	1,6218	-0,070	-68,2	-0,258	-0,255
0,7997	1,019260	1409,17	1,6950	-0,055	-56,2	-0,227	-0,218
0,8500	1,028445	1419,66	1,7782	-0,037	-43,3	-0,187	-0,174
0,8954	1,036444	1428,59	1,8672	-0,025	-30,9	-0,136	-0,121
0,9509	1,045882	1439,04	1,9814	-0,013	-14,9	-0,069	-0,059
1,0000	1,053854	1447,78	2,0925	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B1 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + etanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol							
$T = 298,15$ K							
0,0000	0,785271	1143,93	1,0973	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0504	0,807103	1168,29	1,0559	-0,066	-39,9	-0,080	-0,148
0,1007	0,827385	1189,89	1,0353	-0,110	-68,5	-0,140	-0,251
0,1478	0,845158	1208,35	1,0293	-0,139	-87,9	-0,182	-0,318
0,1957	0,862153	1225,96	1,0401	-0,156	-102,2	-0,208	-0,346
0,2508	0,880454	1245,02	1,0499	-0,167	-113,3	-0,241	-0,387
0,3013	0,896255	1261,63	1,0713	-0,170	-119,4	-0,258	-0,398
0,3504	0,910741	1277,03	1,0969	-0,169	-122,2	-0,271	-0,400
0,3991	0,924389	1291,67	1,1257	-0,165	-122,4	-0,279	-0,397
0,4508	0,938101	1306,55	1,1603	-0,156	-120,1	-0,285	-0,389
0,4958	0,949474	1318,99	1,1935	-0,148	-116,4	-0,286	-0,378
0,5497	0,962353	1333,17	1,2365	-0,130	-109,8	-0,285	-0,363
0,6047	0,974883	1347,11	1,2884	-0,114	-101,3	-0,275	-0,336
0,6362	0,981759	1354,81	1,3203	-0,104	-95,7	-0,268	-0,320
0,6979	0,994670	1369,37	1,3830	-0,084	-83,2	-0,253	-0,292
0,7499	1,005016	1380,92	1,4523	-0,065	-71,2	-0,223	-0,246
0,7997	1,014532	1391,59	1,5172	-0,050	-58,7	-0,197	-0,211
0,8500	1,023720	1401,99	1,5908	-0,034	-45,2	-0,162	-0,169
0,8954	1,031726	1410,85	1,6667	-0,022	-32,2	-0,121	-0,122
0,9509	1,041176	1421,27	1,7702	-0,012	-15,5	-0,061	-0,058
1,0000	1,049158	1429,97	1,8687	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B1 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + etanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol							
$T = 303,15$ K							
0,0000	0,780950	1126,97	1,0014	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0504	0,802693	1150,97	0,96491	-0,064	-41,2	-0,072	-0,148
0,1007	0,822908	1172,80	0,95041	-0,107	-71,6	-0,123	-0,242
0,1478	0,840622	1190,97	0,94925	-0,134	-91,5	-0,158	-0,299
0,1957	0,857575	1208,60	0,95751	-0,150	-106,6	-0,184	-0,333
0,2508	0,875835	1227,63	0,96753	-0,160	-118,2	-0,213	-0,373
0,3013	0,891608	1244,47	0,98587	-0,164	-124,9	-0,231	-0,388
0,3504	0,906067	1259,60	1,0096	-0,162	-127,6	-0,242	-0,391
0,3991	0,919695	1274,47	1,0397	-0,158	-128,0	-0,247	-0,380
0,4508	0,933393	1289,30	1,0698	-0,149	-125,7	-0,254	-0,377
0,4958	0,944748	1301,39	1,1020	-0,140	-121,4	-0,254	-0,363
0,5497	0,957622	1315,81	1,1422	-0,123	-114,8	-0,252	-0,347
0,6047	0,970146	1329,69	1,1898	-0,107	-105,9	-0,244	-0,322
0,6362	0,977018	1337,33	1,2190	-0,097	-100,0	-0,237	-0,306
0,6979	0,989927	1351,80	1,2761	-0,078	-86,9	-0,224	-0,281
0,7499	1,000276	1363,29	1,3409	-0,060	-74,3	-0,197	-0,233
0,7997	1,009799	1373,90	1,3979	-0,046	-61,3	-0,175	-0,203
0,8500	1,018992	1384,24	1,4658	-0,030	-47,2	-0,143	-0,161
0,8954	1,027007	1393,04	1,5351	-0,020	-33,6	-0,106	-0,115
0,9509	1,036469	1403,40	1,6281	-0,011	-16,2	-0,053	-0,054
1,0000	1,044458	1412,08	1,7162	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B1 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + etanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol							
$T = 308,15$ K							
0,0000	0,776589	1110,05	0,91526	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0504	0,798252	1133,95	0,88554	-0,062	-43,1	-0,063	-0,141
0,1007	0,818388	1155,45	0,87514	-0,103	-74,4	-0,107	-0,229
0,1478	0,836062	1173,89	0,87239	-0,130	-95,8	-0,141	-0,293
0,1957	0,852971	1191,52	0,88334	-0,145	-111,6	-0,162	-0,319
0,2508	0,871191	1210,52	0,89366	-0,154	-123,8	-0,189	-0,358
0,3013	0,886931	1227,08	0,91267	-0,157	-130,5	-0,203	-0,368
0,3504	0,901370	1242,42	0,93480	-0,155	-133,6	-0,214	-0,371
0,3991	0,914979	1256,98	0,96206	-0,151	-133,8	-0,219	-0,363
0,4508	0,928662	1272,07	0,99313	-0,142	-131,6	-0,222	-0,352
0,4958	0,940013	1284,10	1,0203	-0,134	-127,1	-0,225	-0,346
0,5497	0,952873	1298,17	1,0603	-0,117	-119,9	-0,221	-0,324
0,6047	0,965389	1311,98	1,1034	-0,101	-110,6	-0,215	-0,303
0,6362	0,972257	1319,58	1,1292	-0,091	-104,4	-0,210	-0,290
0,6979	0,985170	1334,29	1,1816	-0,072	-91,0	-0,199	-0,266
0,7499	0,995522	1345,40	1,2400	-0,055	-77,6	-0,175	-0,223
0,7997	1,005053	1355,95	1,2949	-0,042	-64,0	-0,153	-0,189
0,8500	1,014251	1366,23	1,3566	-0,027	-49,2	-0,125	-0,149
0,8954	1,022277	1374,98	1,4192	-0,018	-35,1	-0,093	-0,106
0,9509	1,031748	1385,29	1,5031	-0,010	-16,9	-0,046	-0,049
1,0000	1,039749	1393,95	1,5814	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B1 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + etanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (conclusão)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol							
$T = 313,15$ K							
0,0000	0,772191	1093,01	0,83818	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0504	0,793770	1117,04	0,81299	-0,060	-45,5	-0,057	-0,138
0,1007	0,813836	1138,45	0,80387	-0,098	-78,2	-0,098	-0,228
0,1478	0,831466	1156,90	0,80810	-0,125	-100,6	-0,123	-0,273
0,1957	0,848336	1174,51	0,81504	-0,140	-117,1	-0,146	-0,311
0,2508	0,866516	1193,49	0,82951	-0,148	-129,9	-0,166	-0,336
0,3013	0,882229	1210,01	0,84936	-0,151	-136,9	-0,178	-0,342
0,3504	0,896648	1225,32	0,87008	-0,148	-140,1	-0,188	-0,346
0,3991	0,910237	1239,84	0,89397	-0,144	-140,3	-0,195	-0,344
0,4508	0,923903	1254,59	0,92197	-0,135	-137,6	-0,199	-0,337
0,4958	0,935252	1266,88	0,94803	-0,127	-133,2	-0,202	-0,330
0,5497	0,948109	1280,88	0,98428	-0,110	-125,7	-0,199	-0,312
0,6047	0,960626	1294,63	1,0242	-0,095	-115,9	-0,194	-0,292
0,6362	0,967496	1302,20	1,0509	-0,085	-109,4	-0,187	-0,273
0,6979	0,980406	1316,88	1,1028	-0,066	-95,3	-0,174	-0,244
0,7499	0,990765	1327,90	1,1537	-0,050	-81,2	-0,155	-0,209
0,7997	1,000299	1338,40	1,2036	-0,038	-67,0	-0,137	-0,179
0,8500	1,009507	1348,62	1,2608	-0,023	-51,5	-0,111	-0,141
0,8954	1,017545	1357,33	1,3173	-0,015	-36,7	-0,083	-0,102
0,9509	1,027032	1367,60	1,3934	-0,009	-17,7	-0,042	-0,049
1,0000	1,035042	1376,23	1,4662	0,000	0,0	0,000	0,000

Fonte: Autor

Tabela B2 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-propanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continua)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol							
$T = 293,15$ K							
0,0000	0,803549	1222,95	2,2682	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0090	0,806455	1225,89	-	-0,005	-3,6	-	-
0,0305	0,813306	1232,25	-	-0,014	-10,8	-	-
0,0503	0,819512	1237,66	2,0355	-0,018	-16,0	-0,211	-0,237
0,0580	0,821918	1240,27	-	-0,020	-19,2	-	-
0,1029	0,835694	1251,52	1,8965	-0,028	-28,6	-0,342	-0,397
0,1501	0,849784	1263,30	1,8067	-0,033	-37,4	-0,424	-0,505
0,2014	0,864667	1275,81	1,7394	-0,035	-44,8	-0,484	-0,586
0,2509	0,878660	1287,50	1,7024	-0,036	-50,0	-0,513	-0,628
0,2752	0,885390	1293,13	1,6815	-0,036	-51,9	-0,530	-0,653
0,3499	0,905595	1310,57	1,6430	-0,035	-56,1	-0,557	-0,695
0,3990	0,918406	1321,77	1,6315	-0,031	-57,2	-0,561	-0,703
0,4495	0,931293	1333,18	1,6250	-0,027	-57,1	-0,560	-0,703
0,4997	0,943761	1344,64	1,6355	-0,022	-56,2	-0,541	-0,679
0,5502	0,956001	1355,77	1,6436	-0,015	-54,1	-0,525	-0,658
0,6000	0,967846	1366,82	1,6522	-0,012	-51,2	-0,509	-0,637
0,6493	0,979257	1377,55	1,6831	-0,007	-47,4	-0,471	-0,584
0,6999	0,990702	1388,41	1,7154	-0,001	-42,8	-0,431	-0,530
0,7512	1,002035	1399,09	1,7367	0,004	-37,1	-0,401	-0,493
0,8000	1,012605	1409,13	1,8063	0,008	-31,1	-0,324	-0,390
0,8508	1,023395	1419,37	1,8594	0,010	-24,2	-0,263	-0,313
0,8983	1,033288	1428,75	1,9226	0,008	-17,1	-0,193	-0,226
0,9506	1,043948	1438,63	2,0103	0,006	-8,6	-0,097	-0,111
1,0000	1,053858	1447,90	2,0996	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B2 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-propanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol							
$T = 298,15$ K							
0,0000	0,799538	1205,68	1,9899	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0090	0,802428	1208,58	-	-0,004	-3,7	-	-
0,0305	0,809238	1215,18	-	-0,012	-11,5	-	-
0,0503	0,815409	1220,61	1,7823	-0,015	-16,5	-0,202	-0,263
0,0580	0,817799	1222,91	-	-0,015	-19,9	-	-
0,1029	0,831504	1234,45	1,6634	-0,021	-29,8	-0,315	-0,423
0,1501	0,845535	1246,24	1,5875	-0,025	-38,9	-0,386	-0,530
0,2014	0,860358	1258,79	1,5356	-0,026	-46,7	-0,432	-0,603
0,2509	0,874303	1270,43	1,4981	-0,026	-52,1	-0,464	-0,655
0,2752	0,881008	1276,12	1,4860	-0,026	-54,2	-0,473	-0,671
0,3499	0,901141	1293,53	1,4563	-0,024	-58,6	-0,495	-0,708
0,3990	0,913917	1304,66	1,4486	-0,019	-59,7	-0,497	-0,714
0,4495	0,926770	1316,09	1,4497	-0,015	-59,7	-0,490	-0,704
0,4997	0,939209	1327,49	1,4594	-0,011	-58,7	-0,475	-0,680
0,5502	0,951421	1338,58	1,4674	-0,005	-56,4	-0,461	-0,659
0,6000	0,963241	1349,52	1,4850	-0,002	-53,4	-0,438	-0,623
0,6493	0,974633	1360,21	1,5053	0,002	-49,5	-0,412	-0,584
0,6999	0,986058	1370,95	1,5352	0,007	-44,5	-0,377	-0,529
0,7512	0,997380	1381,62	1,5716	0,011	-38,7	-0,335	-0,465
0,8000	1,007939	1391,60	1,6184	0,013	-32,4	-0,283	-0,387
0,8508	1,018716	1401,75	1,6690	0,014	-25,2	-0,226	-0,306
0,8983	1,028603	1411,05	1,7240	0,011	-17,8	-0,166	-0,221
0,9506	1,039256	1420,89	1,7950	0,007	-8,9	-0,089	-0,117
1,0000	1,049154	1429,78	1,8787	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B2 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-propanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol							
$T = 303,15$ K							
0,0000	0,795500	1188,55	1,7518	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0090	0,798369	1191,42	-	-0,003	-3,8	-	-
0,0305	0,805135	1198,04	-	-0,008	-12,0	-	-
0,0503	0,811272	1203,17	1,5947	-0,010	-16,8	-0,156	-0,232
0,0580	0,813649	1205,67	-	-0,010	-20,6	-	-
0,1029	0,827285	1216,99	1,4896	-0,014	-30,6	-0,259	-0,398
0,1501	0,841252	1228,77	1,4356	-0,016	-40,2	-0,312	-0,487
0,2014	0,856020	1241,64	1,3903	-0,016	-48,8	-0,356	-0,563
0,2509	0,869914	1253,27	1,3573	-0,015	-54,4	-0,388	-0,620
0,2752	0,876592	1258,67	1,3468	-0,014	-56,3	-0,398	-0,638
0,3499	0,896662	1276,05	1,3261	-0,012	-60,9	-0,416	-0,672
0,3990	0,909402	1287,23	1,3214	-0,007	-62,1	-0,420	-0,678
0,4495	0,922224	1298,86	1,3174	-0,003	-62,3	-0,422	-0,683
0,4997	0,934635	1310,21	1,3282	0,001	-61,3	-0,410	-0,660
0,5502	0,946820	1321,26	1,3437	0,007	-59,0	-0,393	-0,629
0,6000	0,958619	1332,16	1,3619	0,009	-55,8	-0,374	-0,594
0,6493	0,969994	1342,77	1,3822	0,012	-51,7	-0,352	-0,556
0,6999	0,981404	1353,43	1,4121	0,016	-46,5	-0,321	-0,501
0,7512	0,992708	1363,72	1,4347	0,018	-40,2	-0,297	-0,460
0,8000	1,003261	1373,94	1,4863	0,019	-33,8	-0,244	-0,371
0,8508	1,014033	1384,03	1,5316	0,018	-26,3	-0,197	-0,296
0,8983	1,023913	1393,26	1,5846	0,014	-18,6	-0,143	-0,211
0,9506	1,034562	1403,03	1,6502	0,008	-9,3	-0,076	-0,110
1,0000	1,044449	1411,80	1,7247	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B2 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-propanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol							
$T = 308,15$ K							
0,0000	0,791426	1172,35	1,5593	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0090	0,794275	1174,40	-	-0,002	-3,9	-	-
0,0305	0,800996	1180,66	-	-0,005	-12,0	-	-
0,0503	0,807104	1186,05	1,4334	-0,006	-17,2	-0,127	-0,215
0,0580	0,809469	1188,58	-	-0,006	-21,4	-	-
0,1029	0,823039	1199,84	1,3478	-0,007	-31,7	-0,215	-0,371
0,1501	0,836944	1211,62	1,2972	-0,007	-41,7	-0,266	-0,469
0,2014	0,851649	1224,23	1,2607	-0,005	-50,4	-0,305	-0,542
0,2509	0,865494	1236,14	1,2366	-0,003	-56,7	-0,330	-0,592
0,2752	0,872154	1241,53	1,2285	-0,003	-58,6	-0,339	-0,609
0,3499	0,892163	1258,89	1,2122	0,001	-63,5	-0,357	-0,645
0,3990	0,904870	1270,04	1,2102	0,005	-64,8	-0,361	-0,651
0,4495	0,917656	1281,36	1,2152	0,009	-64,7	-0,357	-0,642
0,4997	0,930038	1292,65	1,2209	0,013	-63,7	-0,353	-0,632
0,5502	0,942201	1303,65	1,2347	0,018	-61,2	-0,341	-0,606
0,6000	0,953982	1314,49	1,2527	0,020	-57,9	-0,324	-0,572
0,6493	0,965342	1325,34	1,2738	0,022	-53,9	-0,305	-0,532
0,6999	0,976735	1335,95	1,3008	0,024	-48,5	-0,279	-0,482
0,7512	0,988029	1346,16	1,3241	0,026	-41,9	-0,257	-0,441
0,8000	0,998570	1356,02	1,3702	0,026	-35,0	-0,213	-0,358
0,8508	1,009333	1366,04	1,4143	0,023	-27,1	-0,170	-0,281
0,8983	1,019210	1375,21	1,4633	0,017	-19,1	-0,122	-0,199
0,9506	1,029858	1384,95	1,5224	0,010	-9,5	-0,065	-0,103
1,0000	1,039745	1394,32	1,5886	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B2 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-propanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (conclusão)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol							
$T = 313,15$ K							
0,0000	0,787322	1154,78	1,3963	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0090	0,790153	1157,71	-	-0,001	-4,2	-	-
0,0305	0,796822	1163,64	-	-0,001	-12,1	-	-
0,0503	0,802896	1169,01	1,2931	-0,001	-17,9	-0,107	-0,203
0,0580	0,805249	1171,65	-	0,000	-22,2	-	-
0,1029	0,818755	1182,77	1,2202	0,001	-33,0	-0,184	-0,358
0,1501	0,832599	1194,53	1,1772	0,003	-43,5	-0,230	-0,455
0,2014	0,847248	1207,15	1,1490	0,007	-52,6	-0,262	-0,522
0,2509	0,861041	1218,76	1,1292	0,010	-58,8	-0,286	-0,572
0,2752	0,867684	1224,46	1,1224	0,010	-61,3	-0,294	-0,590
0,3499	0,887637	1241,79	1,1122	0,014	-66,4	-0,310	-0,622
0,3990	0,900311	1252,91	1,1120	0,019	-67,8	-0,314	-0,628
0,4495	0,913069	1264,21	1,1159	0,023	-67,8	-0,314	-0,625
0,4997	0,925429	1275,44	1,1247	0,026	-66,6	-0,309	-0,612
0,5502	0,937571	1286,40	1,1396	0,030	-64,1	-0,298	-0,584
0,6000	0,949332	1297,18	1,1533	0,031	-60,6	-0,288	-0,561
0,6493	0,960676	1307,71	1,1773	0,032	-56,1	-0,267	-0,515
0,6999	0,972056	1318,25	1,2039	0,034	-50,5	-0,244	-0,465
0,7512	0,983344	1328,70	1,2272	0,034	-43,9	-0,225	-0,423
0,8000	0,993873	1338,49	1,2688	0,033	-36,7	-0,187	-0,345
0,8508	1,004633	1348,45	1,3122	0,029	-28,5	-0,147	-0,267
0,8983	1,014508	1357,57	1,3568	0,022	-20,1	-0,106	-0,189
0,9506	1,025156	1367,27	1,4101	0,012	-10,1	-0,057	-0,099
1,0000	1,035053	1376,64	1,4705	0,000	0,0	0,000	0,000

Fonte: Autor

Tabela B3 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-butanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continua)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol							
$T = 293,15$ K							
0,0000	0,809639	1257,08	2,9975	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0109	0,812354	1259,10	-	0,006	-1,5	-	-
0,0205	0,814736	1260,86	-	0,010	-2,8	-	-
0,0506	0,822232	1266,08	2,6355	0,023	-6,2	-0,316	-0,268
0,1007	0,834709	1274,46	2,4316	0,040	-10,9	-0,474	-0,420
0,1547	0,848182	1283,53	2,2354	0,047	-15,1	-0,621	-0,577
0,2018	0,859873	1291,34	2,1587	0,057	-17,8	-0,655	-0,620
0,2516	0,872212	1299,83	2,0560	0,062	-20,3	-0,712	-0,695
0,3029	0,884873	1308,63	1,9890	0,069	-22,1	-0,732	-0,730
0,3457	0,895440	1316,22	1,9421	0,070	-23,3	-0,740	-0,750
0,3997	0,908722	1325,98	1,8915	0,074	-24,2	-0,742	-0,767
0,4494	0,920894	1335,22	1,8597	0,075	-24,7	-0,728	-0,764
0,4991	0,933011	1344,66	1,8367	0,077	-24,7	-0,706	-0,750
0,5515	0,945790	1354,86	1,8246	0,076	-24,2	-0,670	-0,720
0,5953	0,956424	1363,57	1,8050	0,075	-23,5	-0,650	-0,708
0,6497	0,969616	1374,61	1,8111	0,071	-22,1	-0,594	-0,652
0,6994	0,981636	1384,84	1,8154	0,066	-20,4	-0,545	-0,602
0,7371	0,990727	1392,66	1,8240	0,063	-18,7	-0,502	-0,557
0,7987	1,005549	1405,62	1,8422	0,054	-15,6	-0,427	-0,479
0,8453	1,016749	1415,42	1,9004	0,045	-12,7	-0,327	-0,362
0,8856	1,026440	1423,95	1,9357	0,036	-9,8	-0,255	-0,282
0,9487	1,041572	1437,15	2,0086	0,017	-4,7	-0,124	-0,137
0,9646	1,045362	1440,50	-	0,013	-3,4	-	-
0,9806	1,049213	1443,84	-	0,007	-1,9	-	-
1,0000	1,053852	1447,78	2,0860	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B3 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-butanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol							
$T = 298,15$ K							
0,0000	0,805821	1240,07	2,5818	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0109	0,808516	1242,06	-	0,007	-1,5	-	-
0,0205	0,810881	1243,80	-	0,012	-2,9	-	-
0,0506	0,818328	1249,00	2,2873	0,028	-6,4	-0,258	-0,258
0,1007	0,830730	1257,38	2,1185	0,047	-11,3	-0,391	-0,407
0,1547	0,844132	1266,47	1,9510	0,057	-15,7	-0,519	-0,567
0,2018	0,855765	1274,30	1,8870	0,068	-18,6	-0,550	-0,612
0,2516	0,868044	1282,79	1,8167	0,074	-21,2	-0,584	-0,665
0,3029	0,880650	1291,60	1,7502	0,082	-23,1	-0,614	-0,716
0,3457	0,891174	1299,18	1,7154	0,083	-24,4	-0,618	-0,731
0,3997	0,904402	1308,92	1,6718	0,087	-25,4	-0,622	-0,751
0,4494	0,916530	1318,14	1,6454	0,089	-25,9	-0,613	-0,750
0,4991	0,928603	1327,51	1,6274	0,090	-25,9	-0,595	-0,737
0,5515	0,941343	1337,66	1,6251	0,088	-25,4	-0,560	-0,698
0,5953	0,951941	1346,30	1,6059	0,087	-24,6	-0,548	-0,692
0,6497	0,965094	1357,24	1,6132	0,082	-23,2	-0,501	-0,637
0,6994	0,977083	1367,37	1,6172	0,076	-21,4	-0,461	-0,591
0,7371	0,986153	1375,09	1,6302	0,072	-19,6	-0,421	-0,541
0,7987	1,000940	1387,93	1,6450	0,061	-16,3	-0,362	-0,469
0,8453	1,012116	1397,62	1,6965	0,051	-13,2	-0,277	-0,355
0,8856	1,021789	1406,06	1,7277	0,040	-10,3	-0,217	-0,277
0,9487	1,036892	1419,10	1,7945	0,019	-4,9	-0,105	-0,133
0,9646	1,040673	1422,44	-	0,014	-3,5	-	-
0,9806	1,044520	1425,74	-	0,008	-2,0	-	-
1,0000	1,049149	1429,64	1,8623	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B3 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-butanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol							
$T = 303,15$ K							
0,0000	0,801975	1223,19	2,2721	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0109	0,804652	1225,17	-	0,008	-1,6	-	-
0,0205	0,806998	1226,89	-	0,014	-2,9	-	-
0,0506	0,814398	1232,06	2,0287	0,032	-6,6	-0,215	-0,248
0,1007	0,826728	1240,43	1,8889	0,054	-11,7	-0,327	-0,392
0,1547	0,840057	1249,53	1,7467	0,066	-16,4	-0,438	-0,550
0,2018	0,851633	1257,37	1,6963	0,079	-19,4	-0,462	-0,590
0,2516	0,863857	1265,87	1,6295	0,086	-22,2	-0,501	-0,655
0,3029	0,876408	1274,68	1,5813	0,095	-24,3	-0,521	-0,694
0,3457	0,886886	1282,25	1,5516	0,097	-25,6	-0,526	-0,711
0,3997	0,900066	1291,98	1,5171	0,101	-26,7	-0,530	-0,729
0,4494	0,912149	1301,15	1,4964	0,102	-27,2	-0,523	-0,727
0,4991	0,924184	1310,51	1,4819	0,103	-27,2	-0,510	-0,716
0,5515	0,936882	1320,57	1,4827	0,101	-26,7	-0,479	-0,678
0,5953	0,947448	1329,15	1,4666	0,099	-25,9	-0,471	-0,674
0,6497	0,960565	1340,00	1,4780	0,093	-24,3	-0,429	-0,616
0,6994	0,972522	1350,04	1,4828	0,086	-22,4	-0,396	-0,572
0,7371	0,981570	1357,68	1,4939	0,081	-20,5	-0,364	-0,526
0,7987	0,996325	1370,38	1,5104	0,069	-17,0	-0,313	-0,455
0,8453	1,007478	1379,95	1,5588	0,056	-13,8	-0,238	-0,342
0,8856	1,017132	1388,30	1,5877	0,044	-10,7	-0,186	-0,267
0,9487	1,032209	1401,23	1,6499	0,021	-5,1	-0,089	-0,126
0,9646	1,035982	1404,53	-	0,016	-3,6	-	-
0,9806	1,039824	1407,81	-	0,009	-2,1	-	-
1,0000	1,044446	1411,66	1,7099	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B3 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-butanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol							
$T = 308,15$ K							
0,0000	0,798098	1206,44	2,0193	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0109	0,800758	1208,40	-	0,009	-1,6	-	-
0,0205	0,803088	1210,11	-	0,016	-3,0	-	-
0,0506	0,810442	1215,25	1,8071	0,036	-6,8	-0,190	-0,252
0,1007	0,822698	1223,61	1,6923	0,062	-12,2	-0,283	-0,388
0,1547	0,835956	1232,72	1,5694	0,076	-17,1	-0,382	-0,547
0,2018	0,847478	1240,57	1,5302	0,090	-20,3	-0,401	-0,581
0,2516	0,859647	1249,08	1,4748	0,099	-23,2	-0,434	-0,644
0,3029	0,872144	1257,88	1,4339	0,108	-25,4	-0,453	-0,684
0,3457	0,882581	1265,43	1,4108	0,111	-26,8	-0,457	-0,699
0,3997	0,895712	1275,14	1,3827	0,114	-28,0	-0,462	-0,716
0,4494	0,907753	1284,28	1,3666	0,116	-28,5	-0,456	-0,715
0,4991	0,919748	1293,59	1,3556	0,116	-28,6	-0,445	-0,705
0,5515	0,932408	1303,59	1,3590	0,113	-28,0	-0,419	-0,666
0,5953	0,942947	1312,12	1,3445	0,110	-27,1	-0,414	-0,666
0,6497	0,956028	1322,87	1,3578	0,104	-25,5	-0,377	-0,607
0,6994	0,967956	1332,83	1,3637	0,096	-23,4	-0,349	-0,565
0,7371	0,976979	1340,39	1,3758	0,090	-21,5	-0,321	-0,519
0,7987	0,991704	1352,97	1,3919	0,076	-17,8	-0,278	-0,451
0,8453	1,002839	1362,45	1,4382	0,061	-14,4	-0,211	-0,338
0,8856	1,012475	1370,72	1,4656	0,048	-11,2	-0,166	-0,265
0,9487	1,027527	1383,52	1,5247	0,022	-5,4	-0,079	-0,125
0,9646	1,031293	1386,80	-	0,017	-3,8	-	-
0,9806	1,035127	1390,04	-	0,010	-2,1	-	-
1,0000	1,039743	1393,86	1,5813	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B3 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-butanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (conclusão)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol							
$T = 313,15$ K							
0,0000	0,794186	1189,84	1,8155	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0109	0,796830	1191,80	-	0,010	-1,7	-	-
0,0205	0,799143	1193,52	-	0,018	-3,2	-	-
0,0506	0,806451	1198,60	1,6349	0,040	-7,1	-0,163	-0,243
0,1007	0,818639	1206,94	1,5229	0,069	-12,6	-0,257	-0,399
0,1547	0,831829	1216,08	1,4284	0,086	-17,8	-0,333	-0,535
0,2018	0,843296	1223,92	1,3889	0,101	-21,2	-0,356	-0,581
0,2516	0,855410	1232,42	1,3476	0,111	-24,3	-0,379	-0,632
0,3029	0,867857	1241,23	1,3144	0,121	-26,6	-0,395	-0,668
0,3457	0,878261	1248,87	1,2904	0,123	-28,2	-0,404	-0,691
0,3997	0,891339	1258,47	1,2714	0,128	-29,4	-0,404	-0,700
0,4494	0,903337	1267,55	1,2595	0,130	-29,9	-0,398	-0,696
0,4991	0,915300	1276,84	1,2494	0,129	-30,0	-0,391	-0,689
0,5515	0,927923	1286,76	1,2492	0,125	-29,3	-0,372	-0,661
0,5953	0,938434	1295,25	1,2438	0,122	-28,4	-0,362	-0,647
0,6497	0,951486	1305,92	1,2607	0,114	-26,7	-0,326	-0,582
0,6994	0,963388	1315,79	1,2637	0,104	-24,5	-0,306	-0,548
0,7371	0,972398	1323,36	1,2717	0,097	-22,6	-0,285	-0,511
0,7987	0,987081	1335,75	1,2938	0,082	-18,6	-0,241	-0,432
0,8453	0,998193	1345,14	1,3359	0,067	-15,1	-0,182	-0,323
0,8856	1,007814	1353,33	1,3642	0,052	-11,7	-0,140	-0,246
0,9487	1,022844	1366,03	1,4166	0,024	-5,6	-0,065	-0,114
0,9646	1,026604	1369,28	-	0,018	-4,0	-	-
0,9806	1,030432	1372,50	-	0,010	-2,2	-	-
1,0000	1,035041	1376,28	1,4640	0,000	0,0	0,000	0,000

Fonte: Autor

Tabela B4 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-pentanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continua)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol							
$T = 293,15$ K							
0,0000	0,814650	1292,87	4,0667	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0498	0,824783	1297,93	3,5704	0,052	-0,6	-0,398	-0,234
0,0988	0,835024	1302,96	3,2240	0,081	-1,1	-0,647	-0,402
0,1531	0,846549	1308,57	2,9634	0,108	-1,4	-0,800	-0,517
0,1985	0,856408	1313,48	2,7665	0,120	-1,6	-0,907	-0,610
0,2486	0,867340	1319,04	2,6109	0,139	-1,7	-0,964	-0,669
0,2985	0,878455	1324,93	2,4775	0,151	-1,8	-0,998	-0,715
0,3478	0,889559	1331,01	2,3668	0,159	-1,9	-1,011	-0,745
0,3995	0,901405	1337,78	2,2811	0,165	-2,0	-0,994	-0,751
0,4507	0,913312	1344,90	2,2017	0,168	-2,1	-0,972	-0,753
0,5000	0,924962	1352,18	2,1363	0,168	-2,2	-0,940	-0,747
0,5514	0,937276	1360,20	2,0813	0,165	-2,4	-0,893	-0,727
0,5986	0,948775	1367,96	2,0318	0,160	-2,5	-0,849	-0,709
0,6491	0,961244	1376,71	2,0043	0,150	-2,7	-0,777	-0,660
0,6992	0,973838	1385,82	1,9682	0,139	-2,8	-0,714	-0,624
0,7486	0,986412	1395,21	1,9618	0,126	-2,7	-0,622	-0,552
0,8003	0,999835	1405,41	1,9678	0,106	-2,6	-0,514	-0,461
0,8496	1,012830	1415,49	1,9768	0,086	-2,3	-0,407	-0,371
0,9005	1,026497	1426,25	1,9951	0,059	-1,8	-0,288	-0,267
0,9501	1,040024	1436,87	2,0439	0,032	-1,1	-0,141	-0,129
0,9887	1,050710	1445,34	-	0,008	-0,3	-	-
1,0000	1,053869	1447,74	2,0864	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B4 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-pentanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol							
$T = 298,15$ K							
0,0000	0,810980	1275,90	3,4863	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0498	0,821045	1280,91	3,0796	0,055	-0,6	-0,326	-0,228
0,0988	0,831216	1285,96	2,8011	0,088	-1,2	-0,525	-0,386
0,1531	0,842671	1291,59	2,5757	0,117	-1,5	-0,663	-0,509
0,1985	0,852474	1296,52	2,4061	0,130	-1,8	-0,759	-0,606
0,2486	0,863345	1302,10	2,2758	0,152	-1,9	-0,809	-0,666
0,2985	0,874401	1308,02	2,1650	0,164	-2,1	-0,839	-0,712
0,3478	0,885451	1314,10	2,0736	0,173	-2,2	-0,850	-0,742
0,3995	0,897242	1320,87	1,9956	0,180	-2,4	-0,845	-0,756
0,4507	0,909094	1327,98	1,9316	0,183	-2,5	-0,826	-0,758
0,5000	0,920694	1335,20	1,8780	0,182	-2,7	-0,800	-0,751
0,5514	0,932957	1343,18	1,8327	0,179	-2,8	-0,762	-0,733
0,5986	0,944412	1350,89	1,7979	0,173	-3,0	-0,720	-0,707
0,6491	0,956832	1359,52	1,7775	0,162	-3,1	-0,659	-0,658
0,6992	0,969381	1368,53	1,7514	0,150	-3,1	-0,604	-0,618
0,7486	0,981912	1377,77	1,7428	0,135	-3,0	-0,533	-0,555
0,8003	0,995291	1387,87	1,7516	0,114	-2,9	-0,441	-0,463
0,8496	1,008245	1397,80	1,7606	0,092	-2,5	-0,352	-0,376
0,9005	1,021875	1408,40	1,7850	0,063	-2,0	-0,245	-0,264
0,9501	1,035362	1418,86	1,8241	0,034	-1,1	-0,126	-0,136
0,9887	1,046017	1427,24	-	0,009	-0,3	-	-
1,0000	1,049166	1429,61	1,8692	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B4 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-pentanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol							
$T = 303,15$ K							
0,0000	0,807287	1259,05	3,0226	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0498	0,817280	1264,03	2,6778	0,059	-0,6	-0,280	-0,232
0,0988	0,827384	1269,08	2,4586	0,095	-1,2	-0,435	-0,376
0,1531	0,838770	1274,73	2,2603	0,127	-1,7	-0,562	-0,509
0,1985	0,848519	1279,69	2,1412	0,142	-2,0	-0,622	-0,579
0,2486	0,859327	1285,27	2,0270	0,165	-2,2	-0,671	-0,645
0,2985	0,870331	1291,21	1,9376	0,177	-2,4	-0,695	-0,687
0,3478	0,881326	1297,29	1,8604	0,188	-2,6	-0,708	-0,718
0,3995	0,893062	1304,05	1,7959	0,194	-2,7	-0,705	-0,733
0,4507	0,904862	1311,13	1,7508	0,197	-2,9	-0,683	-0,724
0,5000	0,916411	1318,34	1,6978	0,197	-3,1	-0,672	-0,731
0,5514	0,928627	1326,24	1,6636	0,192	-3,2	-0,639	-0,709
0,5986	0,940036	1333,87	1,6349	0,186	-3,4	-0,606	-0,686
0,6491	0,952409	1342,45	1,6250	0,174	-3,5	-0,550	-0,630
0,6992	0,964916	1351,35	1,5983	0,160	-3,5	-0,511	-0,601
0,7486	0,977402	1360,47	1,5936	0,145	-3,4	-0,452	-0,538
0,8003	0,990741	1370,44	1,6032	0,122	-3,1	-0,374	-0,451
0,8496	1,003658	1380,24	1,6169	0,098	-2,7	-0,296	-0,360
0,9005	1,017247	1390,70	1,6394	0,067	-2,1	-0,207	-0,255
0,9501	1,030697	1401,05	1,6773	0,036	-1,2	-0,105	-0,128
0,9887	1,041324	1409,31	-	0,009	-0,4	-	-
1,0000	1,044463	1411,64	1,7169	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B4 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-pentanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (continuação)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol							
$T = 308,15$ K							
0,0000	0,803567	1242,33	2,6696	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0498	0,813488	1247,28	2,3790	0,063	-0,6	-0,237	-0,226
0,0988	0,823530	1252,33	2,1877	0,102	-1,3	-0,375	-0,374
0,1531	0,834846	1258,00	2,0103	0,136	-1,8	-0,493	-0,516
0,1985	0,844540	1262,97	1,9106	0,153	-2,2	-0,544	-0,585
0,2486	0,855293	1268,57	1,8167	0,177	-2,4	-0,583	-0,646
0,2985	0,866240	1274,52	1,7364	0,191	-2,7	-0,609	-0,694
0,3478	0,877183	1280,60	1,6774	0,202	-2,9	-0,615	-0,716
0,3995	0,888866	1287,36	1,6238	0,209	-3,1	-0,612	-0,730
0,4507	0,900614	1294,40	1,5818	0,212	-3,3	-0,599	-0,728
0,5000	0,912117	1301,57	1,5432	0,211	-3,5	-0,584	-0,725
0,5514	0,924283	1309,43	1,5164	0,206	-3,7	-0,555	-0,702
0,5986	0,935652	1316,99	1,4970	0,199	-3,8	-0,523	-0,672
0,6491	0,947981	1325,49	1,4807	0,186	-3,9	-0,485	-0,633
0,6992	0,960445	1334,28	1,4683	0,171	-3,8	-0,443	-0,588
0,7486	0,972890	1343,30	1,4638	0,154	-3,7	-0,394	-0,531
0,8003	0,986186	1353,16	1,4702	0,129	-3,4	-0,331	-0,452
0,8496	0,999067	1362,83	1,4894	0,103	-2,9	-0,258	-0,354
0,9005	1,012617	1373,16	1,5177	0,071	-2,3	-0,175	-0,240
0,9501	1,026029	1383,37	1,5478	0,038	-1,3	-0,091	-0,125
0,9887	1,036628	1391,55	-	0,010	-0,4	-	-
1,0000	1,039760	1393,84	1,5846	0,000	0,0	0,000	0,000

Tabela B4 - Fração molar do gama-valerolactona (GVL) (x_1), densidade (ρ , g.cm⁻³), velocidade do som (u , m.s⁻¹), viscosidade dinâmica (η , mPa.s), volume molar excesso (V_m^E , cm³.mol⁻¹), desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_S$, TPa⁻¹), desvio da viscosidade ($\Delta\eta$, mPa.s) e energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E} , kJ.mol⁻¹) para a mistura líquida binária {GVL (1) + 1-pentanol (2)} a cinco diferentes temperaturas (T , K) (conclusão)

x_1	ρ	u	η	V_m^E	$\Delta\kappa_S$	$\Delta\eta$	ΔG^{*E}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol							
$T = 313,15$ K							
0,0000	0,799815	1225,77	2,3503	0,000	0,0	0,000	0,000
0,0498	0,809672	1230,74	2,1063	0,067	-0,7	-0,200	-0,222
0,0988	0,819647	1235,74	1,9417	0,109	-1,4	-0,322	-0,373
0,1531	0,830895	1241,44	1,8108	0,146	-1,9	-0,405	-0,486
0,1985	0,840538	1246,43	1,7262	0,164	-2,4	-0,450	-0,555
0,2486	0,851247	1252,11	1,6449	0,188	-2,8	-0,487	-0,618
0,2985	0,862127	1257,99	1,5895	0,205	-3,0	-0,499	-0,646
0,3478	0,873022	1264,06	1,5319	0,216	-3,3	-0,513	-0,681
0,3995	0,884652	1270,81	1,4875	0,223	-3,5	-0,512	-0,694
0,4507	0,896350	1277,82	1,4515	0,226	-3,7	-0,503	-0,695
0,5000	0,907810	1284,96	1,4252	0,224	-3,9	-0,486	-0,683
0,5514	0,919925	1292,78	1,3996	0,220	-4,1	-0,467	-0,668
0,5986	0,931258	1300,28	1,3750	0,211	-4,2	-0,450	-0,657
0,6491	0,943546	1308,69	1,3715	0,197	-4,3	-0,409	-0,603
0,6992	0,955980	1317,52	1,3614	0,180	-4,3	-0,375	-0,562
0,7486	0,968386	1326,42	1,3656	0,162	-4,1	-0,328	-0,495
0,8003	0,981628	1336,06	1,3624	0,137	-3,7	-0,286	-0,439
0,8496	0,994468	1345,61	1,3984	0,110	-3,1	-0,207	-0,312
0,9005	1,007981	1355,81	1,4137	0,075	-2,4	-0,147	-0,224
0,9501	1,021360	1365,92	1,4434	0,041	-1,3	-0,073	-0,111
0,9887	1,031931	1374,02	-	0,011	-0,4	-	-
1,0000	1,035061	1376,30	1,4730	0,000	0,0	0,000	0,000

Fonte: Autor

Tabela B5 - Parâmetros A_j da equação de Redlich-Kister (17), coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrão (σ) para o volume molar excesso (V_m^E) em função da temperatura

T/K	$A_0/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_1/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_2/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_3/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_4/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2	$\sigma/$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol							
293,15	-0,618	0,472	-0,036	0,325	-0,404	0,9985	0,003
298,15	-0,592	0,471	-0,034	0,309	-0,394	0,9985	0,003
303,15	-0,564	0,467	-0,035	0,298	-0,382	0,9984	0,002
308,15	-0,538	0,466	-0,015	0,292	-0,402	0,9982	0,003
313,15	-0,509	0,459	-0,011	0,282	-0,382	0,9982	0,002
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol							
293,15	-0,089	0,194	0,039	0,095	-0,110	0,9973	0,001
298,15	-0,045	0,180	0,042	0,075	-0,102	0,9964	0,001
303,15	0,002	0,165	0,049	0,049	-0,092	0,9961	0,001
308,15	0,050	0,148	0,055	0,039	-0,072	0,9961	0,001
313,15	0,102	0,130	0,067	0,024	-0,042	0,9975	0,001
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol							
293,15	0,305	0,014	0,075	-0,086	0,089	0,9991	0,001
298,15	0,358	-0,002	0,081	-0,102	0,097	0,9993	0,001
303,15	0,411	-0,019	0,089	-0,113	0,106	0,9995	0,001
308,15	0,463	-0,038	0,100	-0,122	0,105	0,9996	0,001
313,15	0,514	-0,062	0,101	-0,123	0,123	0,9996	0,001
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol							
293,15	0,675	-0,035	0,037	-0,177	0,236	0,9993	0,002
298,15	0,731	-0,050	0,048	-0,183	0,224	0,9994	0,002
303,15	0,788	-0,065	0,057	-0,194	0,223	0,9994	0,002
308,15	0,845	-0,083	0,061	-0,200	0,231	0,9995	0,002
313,15	0,901	-0,107	0,042	-0,188	0,280	0,9996	0,002

Fonte: Autor

Tabela B6 - Parâmetros A_j da equação de Redlich-Kister (17), coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrão (σ) para o desvio da compressibilidade isentrópica ($\Delta\kappa_s$) em função da temperatura

T/K	A_0 / TPa^{-1}	A_1 / TPa^{-1}	A_2 / TPa^{-1}	R^2	σ / TPa^{-1}
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol					
293,15	-466,0	232,4	-	0,9878	4,5
298,15	-487,0	243,4	-	0,9880	4,6
303,15	-508,3	253,6	-	0,9884	4,8
308,15	-533,2	267,4	-	0,9882	5,0
313,15	-557,7	280,6	-	0,9885	5,2
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol					
293,15	-229,8	72,1	-	0,9954	1,4
298,15	-239,7	75,3	-	0,9956	1,4
303,15	-249,8	77,3	-	0,9961	1,4
308,15	-259,6	80,3	-	0,9967	1,3
313,15	-271,4	82,9	-	0,9970	1,3
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol					
293,15	-101,56	11,71	-	0,9973	0,50
298,15	-105,66	12,08	-	0,9978	0,45
303,15	-110,72	12,48	-	0,9983	0,43
308,15	-115,95	12,93	-	0,9986	0,41
313,15	-121,49	13,45	-	0,9988	0,39
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol					
293,15	-8,98	-5,32	-11,66	0,9989	0,03
298,15	-10,68	-5,77	-10,65	0,9992	0,03
303,15	-12,35	-6,23	-9,88	0,9993	0,03
308,15	-14,06	-6,68	-9,06	0,9994	0,03
313,15	-15,83	-7,08	-8,52	0,9990	0,05

Fonte: Autor

Tabela B7 - Parâmetros A_j da equação de Redlich-Kister (17), coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrão (σ) para o desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) em função da temperatura

T/K	$A_0 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_1 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_2 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	R^2	$\sigma / \text{mPa s}$
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol					
293,15	-1,317	0,131	-0,487	0,9989	0,004
298,15	-1,142	0,088	-0,413	0,9987	0,004
303,15	-1,015	0,080	-0,347	0,9987	0,003
308,15	-0,896	0,074	-0,299	0,9986	0,003
313,15	-0,799	0,060	-0,261	0,9984	0,003
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol					
293,15	-2,167	0,771	-1,089	0,9947	0,014
298,15	-1,895	0,771	-1,054	0,9934	0,014
303,15	-1,623	0,580	-0,797	0,9955	0,010
308,15	-1,399	0,468	-0,649	0,9966	0,007
313,15	-1,227	0,389	-0,525	0,9968	0,006
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol					
293,15	-2,797	1,330	-1,696	0,9918	0,023
298,15	-2,350	1,075	-1,391	0,9922	0,019
303,15	-2,013	0,882	-1,146	0,9929	0,015
308,15	-1,757	0,739	-1,016	0,9920	0,014
313,15	-1,543	0,662	-0,876	0,9913	0,013
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol					
293,15	-3,743	2,002	-2,085	0,9948	0,025
298,15	-3,181	1,613	-1,653	0,9963	0,018
303,15	-2,657	1,306	-1,405	0,9950	0,017
308,15	-2,315	1,137	-1,212	0,9958	0,014
313,15	-1,946	0,925	-0,973	0,9930	0,015

Fonte: Autor

Tabela B8 - Parâmetros A_j da equação de Redlich-Kister (17), coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrão (σ) para a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso (ΔG^{*E}) em função da temperatura

T/K	$A_0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_1 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_2 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2	$\sigma / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol					
293.15	-1,550	0,812	-0,826	0,9971	0,008
298.15	-1,502	0,754	-0,796	0,9961	0,009
303.15	-1,446	0,741	-0,749	0,9962	0,008
308.15	-1,368	0,730	-0,731	0,9958	0,008
313.15	-1,294	0,700	-0,710	0,9942	0,009
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol					
293.15	-2,729	0,932	-0,987	0,9966	0,014
298.15	-2,726	1,106	-1,150	0,9961	0,015
303.15	-2,619	0,988	-0,973	0,9972	0,013
308.15	-2,510	0,936	-0,902	0,9978	0,011
313.15	-2,434	0,912	-0,818	0,9977	0,010
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol					
293.15	-2,990	0,904	-1,215	0,9956	0,018
298.15	-2,923	0,879	-1,176	0,9955	0,017
303.15	-2,841	0,859	-1,113	0,9957	0,017
308.15	-2,793	0,847	-1,144	0,9948	0,018
313.15	-2,732	0,897	-1,108	0,9942	0,019
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol					
293.15	-2,992	0,724	-1,055	0,9977	0,013
298.15	-3,004	0,690	-0,963	0,9988	0,009
303.15	-2,899	0,683	-0,983	0,9977	0,012
308.15	-2,887	0,739	-0,973	0,9981	0,011
313.15	-2,751	0,724	-0,873	0,9952	0,017

Fonte: Autor

Tabela B9 - Fração molar de GVL (x_1), densidade (ρ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volume molar excesso (V_m^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + etanol (2)} em função da temperatura (continua)

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol $T = 293,15 \text{ K}$								
0,0000	0,789493	0,000	-	-	-	-	-	-
0,0099	0,794037	-0,023	92,701	93,304	-1,701	58,331	58,353	-0,001
0,0208	0,798873	-0,040	93,078	93,459	-1,545	58,313	58,351	-0,003
0,0305	0,803097	-0,054	93,232	93,586	-1,419	58,298	58,347	-0,006
0,0408	0,807514	-0,068	93,348	93,709	-1,296	58,283	58,343	-0,011
0,0498	0,811319	-0,078	93,439	93,808	-1,197	58,272	58,338	-0,016
0,0613	0,816090	-0,088	93,567	93,923	-1,081	58,260	58,331	-0,022
0,0722	0,820542	-0,097	93,655	94,022	-0,983	58,249	58,324	-0,030
0,0797	0,823572	-0,104	93,703	94,084	-0,920	58,241	58,319	-0,035
0,0962	0,830112	-0,116	93,799	94,206	-0,798	58,226	58,307	-0,046
0,1003	0,831685	-0,119	93,820	94,233	-0,771	58,222	58,305	-0,049
0,1498	0,850333	-0,144	94,040	94,492	-0,513	58,184	58,268	-0,086
0,2009	0,868467	-0,166	94,176	94,654	-0,350	58,146	58,234	-0,120
0,2504	0,884915	-0,175	94,305	94,751	-0,254	58,120	58,206	-0,148
0,3000	0,900448	-0,178	94,411	94,815	-0,190	58,100	58,182	-0,172
0,3504	0,915386	-0,179	94,494	94,862	-0,142	58,079	58,159	-0,195
0,3994	0,929142	-0,174	94,569	94,901	-0,104	58,064	58,136	-0,218
0,4498	0,942538	-0,166	94,634	94,936	-0,068	58,051	58,110	-0,244
0,5007	0,955340	-0,152	94,700	94,968	-0,036	58,049	58,081	-0,273
0,5477	0,966591	-0,139	94,750	94,993	-0,011	58,046	58,054	-0,300
0,5998	0,978503	-0,124	94,797	95,013	0,009	58,044	58,026	-0,327
0,6499	0,989396	-0,106	94,841	95,025	0,021	58,051	58,007	-0,347
0,7026	1,000371	-0,089	94,877	95,029	0,024	58,053	58,000	-0,354
0,7499	1,009765	-0,073	94,907	95,026	0,021	58,063	58,008	-0,346
0,8002	1,019338	-0,055	94,936	95,019	0,014	58,079	58,032	-0,321
0,8504	1,028508	-0,039	94,959	95,011	0,007	58,094	58,069	-0,285
0,8996	1,037140	-0,022	94,980	95,006	0,001	58,135	58,106	-0,247
0,9104	1,038995	-0,020	94,983	95,005	0,001	58,135	58,113	-0,241
0,9191	1,040480	-0,018	94,985	95,005	0,000	58,136	58,118	-0,236
0,9292	1,042214	-0,016	94,987	95,004	0,000	58,129	58,122	-0,232
0,9406	1,044128	-0,014	94,990	95,004	0,000	58,125	58,125	-0,229
0,9494	1,045602	-0,012	94,992	95,004	-0,001	58,122	58,126	-0,228
0,9632	1,047890	-0,010	94,994	95,004	0,000	58,090	58,124	-0,230
0,9662	1,048396	-0,009	94,995	95,004	0,000	58,052	58,095	-0,231
0,9796	1,050569	-0,005	94,999	95,004	0,000	58,084	58,115	-0,239
0,9890	1,052071	-0,002	95,002	95,004	0,000	58,166	58,107	-0,247
1,0000	1,053845	0,000	-	-	-	-	-	-

Tabela B9 - Fração molar de GVL (x_1), densidade (ρ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volume molar excesso (V_m^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + etanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol								
$T = 298,15 \text{ K}$								
0,0000	0,785204	0,000	-	-	-	-	-	-
0,0099	0,789736	-0,023	93,112	93,780	-1,651	58,649	58,672	-0,001
0,0208	0,794536	-0,039	93,575	93,931	-1,500	58,633	58,670	-0,003
0,0305	0,798744	-0,052	93,717	94,053	-1,377	58,619	58,666	-0,006
0,0408	0,803146	-0,066	93,823	94,173	-1,257	58,604	58,662	-0,011
0,0498	0,806937	-0,076	93,911	94,269	-1,161	58,593	58,657	-0,015
0,0613	0,811685	-0,085	94,043	94,381	-1,049	58,582	58,651	-0,022
0,0722	0,816132	-0,095	94,117	94,477	-0,954	58,570	58,644	-0,029
0,0797	0,819151	-0,101	94,165	94,537	-0,893	58,563	58,639	-0,034
0,0962	0,825669	-0,113	94,259	94,656	-0,774	58,548	58,628	-0,045
0,1003	0,827235	-0,115	94,281	94,682	-0,748	58,545	58,625	-0,048
0,1498	0,845828	-0,140	94,496	94,934	-0,496	58,508	58,589	-0,083
0,2009	0,863922	-0,162	94,625	95,093	-0,338	58,470	58,556	-0,117
0,2504	0,880327	-0,170	94,752	95,187	-0,243	58,446	58,529	-0,144
0,3000	0,895825	-0,172	94,858	95,250	-0,180	58,427	58,505	-0,168
0,3504	0,910740	-0,173	94,937	95,297	-0,133	58,407	58,482	-0,190
0,3994	0,924472	-0,168	95,010	95,335	-0,095	58,393	58,460	-0,213
0,4498	0,937854	-0,160	95,074	95,370	-0,061	58,381	58,434	-0,238
0,5007	0,950636	-0,146	95,139	95,400	-0,030	58,380	58,406	-0,266
0,5477	0,961876	-0,133	95,187	95,424	-0,006	58,379	58,380	-0,292
0,5998	0,973780	-0,118	95,233	95,443	0,013	58,378	58,355	-0,318
0,6499	0,984670	-0,100	95,276	95,453	0,023	58,386	58,338	-0,335
0,7026	0,995643	-0,084	95,310	95,456	0,026	58,389	58,332	-0,340
0,7499	1,005033	-0,068	95,340	95,452	0,022	58,401	58,342	-0,330
0,8002	1,014614	-0,051	95,366	95,445	0,015	58,416	58,368	-0,304
0,8504	1,023781	-0,035	95,389	95,437	0,007	58,436	58,406	-0,266
0,8996	1,032424	-0,020	95,408	95,431	0,001	58,475	58,445	-0,228
0,9104	1,034281	-0,018	95,411	95,431	0,001	58,474	58,452	-0,221
0,9191	1,035768	-0,016	95,413	95,430	0,000	58,475	58,456	-0,216
0,9292	1,037502	-0,014	95,415	95,430	0,000	58,469	58,461	-0,212
0,9406	1,039423	-0,013	95,417	95,430	0,000	58,457	58,464	-0,209
0,9494	1,040897	-0,011	95,419	95,430	-0,001	58,455	58,465	-0,208
0,9632	1,043183	-0,009	95,421	95,430	0,000	58,430	58,463	-0,210
0,9662	1,043689	-0,009	95,421	95,429	0,000	58,391	58,434	-0,211
0,9796	1,045861	-0,005	95,425	95,430	0,000	58,441	58,454	-0,218
0,9890	1,047369	-0,002	95,428	95,430	0,000	58,500	58,446	-0,227
1,0000	1,049144	0,000	-	-	-	-	-	-

Tabela B9 - Fração molar de GVL (x_1), densidade (ρ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volume molar excesso (V_m^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + etanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol $T = 303,15 \text{ K}$								
0,0000	0,780882	0,000	-	-	-	-	-	-
0,0099	0,785390	-0,022	93,620	94,259	-1,601	58,975	58,997	-0,001
0,0208	0,790173	-0,038	94,056	94,406	-1,454	58,959	58,994	-0,003
0,0305	0,794365	-0,051	94,192	94,525	-1,335	58,945	58,991	-0,006
0,0408	0,798747	-0,064	94,302	94,641	-1,218	58,931	58,987	-0,010
0,0498	0,802521	-0,073	94,392	94,735	-1,125	58,920	58,983	-0,015
0,0613	0,807258	-0,083	94,514	94,844	-1,016	58,909	58,976	-0,021
0,0722	0,811689	-0,092	94,586	94,937	-0,922	58,898	58,969	-0,028
0,0797	0,814694	-0,098	94,637	94,996	-0,863	58,891	58,965	-0,033
0,0962	0,821196	-0,109	94,725	95,112	-0,748	58,876	58,953	-0,044
0,1003	0,822757	-0,112	94,746	95,138	-0,722	58,873	58,951	-0,047
0,1498	0,841293	-0,135	94,957	95,383	-0,476	58,838	58,916	-0,081
0,2009	0,859341	-0,156	95,082	95,538	-0,322	58,802	58,884	-0,114
0,2504	0,875704	-0,163	95,208	95,631	-0,229	58,780	58,857	-0,140
0,3000	0,891178	-0,165	95,308	95,692	-0,168	58,761	58,834	-0,163
0,3504	0,906064	-0,166	95,386	95,737	-0,123	58,742	58,812	-0,185
0,3994	0,919776	-0,161	95,458	95,774	-0,086	58,730	58,790	-0,207
0,4498	0,933136	-0,153	95,520	95,807	-0,053	58,720	58,766	-0,232
0,5007	0,945912	-0,139	95,582	95,836	-0,024	58,719	58,739	-0,258
0,5477	0,957140	-0,126	95,630	95,858	-0,002	58,719	58,715	-0,283
0,5998	0,969041	-0,112	95,674	95,876	0,016	58,719	58,691	-0,306
0,6499	0,979926	-0,094	95,715	95,885	0,026	58,729	58,676	-0,322
0,7026	0,990901	-0,079	95,748	95,887	0,027	58,732	58,672	-0,325
0,7499	1,000295	-0,063	95,776	95,883	0,023	58,745	58,684	-0,314
0,8002	1,009881	-0,047	95,801	95,875	0,015	58,760	58,711	-0,286
0,8504	1,019053	-0,032	95,822	95,867	0,007	58,782	58,750	-0,247
0,8996	1,027697	-0,017	95,841	95,861	0,001	58,827	58,789	-0,208
0,9104	1,029564	-0,016	95,842	95,861	0,001	58,820	58,796	-0,201
0,9191	1,031052	-0,014	95,844	95,860	0,000	58,820	58,801	-0,196
0,9292	1,032790	-0,013	95,846	95,860	0,000	58,811	58,806	-0,191
0,9406	1,034711	-0,012	95,847	95,859	0,000	58,802	58,810	-0,188
0,9494	1,036185	-0,010	95,849	95,859	0,000	58,802	58,811	-0,187
0,9632	1,038474	-0,008	95,851	95,859	0,000	58,776	58,810	-0,188
0,9662	1,038980	-0,008	95,851	95,859	0,000	58,744	58,780	-0,189
0,9796	1,041155	-0,004	95,855	95,860	0,000	58,788	58,802	-0,195
0,9890	1,042665	-0,002	95,858	95,860	0,000	58,846	58,794	-0,203
1,0000	1,044442	0,000	-	-	-	-	-	-

Tabela B9 - Fração molar de GVL (x_1), densidade (ρ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volume molar excesso (V_m^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + etanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol								
$T = 308,15 \text{ K}$								
0,0000	0,776518	0,000	-	-	-	-	-	-
0,0099	0,781013	-0,022	94,052	94,727	-1,567	59,307	59,328	-0,001
0,0208	0,785775	-0,037	94,518	94,873	-1,420	59,291	59,326	-0,003
0,0305	0,789954	-0,050	94,651	94,992	-1,301	59,277	59,323	-0,006
0,0408	0,794319	-0,062	94,764	95,108	-1,186	59,264	59,319	-0,010
0,0498	0,798080	-0,072	94,855	95,201	-1,093	59,254	59,314	-0,015
0,0613	0,802800	-0,081	94,978	95,309	-0,985	59,243	59,308	-0,021
0,0722	0,807206	-0,089	95,061	95,401	-0,892	59,233	59,301	-0,028
0,0797	0,810211	-0,095	95,101	95,459	-0,834	59,226	59,296	-0,033
0,0962	0,816686	-0,106	95,194	95,574	-0,720	59,212	59,285	-0,043
0,1003	0,818247	-0,109	95,211	95,599	-0,695	59,208	59,283	-0,046
0,1498	0,836731	-0,131	95,419	95,839	-0,455	59,175	59,249	-0,080
0,2009	0,854726	-0,151	95,543	95,989	-0,305	59,140	59,218	-0,111
0,2504	0,871064	-0,158	95,663	96,077	-0,217	59,118	59,192	-0,137
0,3000	0,886509	-0,160	95,762	96,135	-0,158	59,101	59,170	-0,159
0,3504	0,901366	-0,159	95,839	96,179	-0,115	59,084	59,149	-0,180
0,3994	0,915062	-0,154	95,908	96,214	-0,079	59,072	59,128	-0,201
0,4498	0,928410	-0,146	95,968	96,247	-0,047	59,063	59,104	-0,225
0,5007	0,941174	-0,132	96,029	96,276	-0,018	59,064	59,078	-0,251
0,5477	0,952400	-0,120	96,075	96,298	0,004	59,064	59,053	-0,276
0,5998	0,964285	-0,105	96,119	96,315	0,022	59,067	59,030	-0,299
0,6499	0,975170	-0,088	96,158	96,324	0,030	59,078	59,016	-0,313
0,7026	0,986145	-0,073	96,189	96,324	0,031	59,083	59,015	-0,314
0,7499	0,995538	-0,058	96,217	96,319	0,025	59,098	59,030	-0,299
0,8002	1,005132	-0,043	96,240	96,310	0,017	59,114	59,061	-0,268
0,8504	1,014311	-0,028	96,260	96,301	0,007	59,139	59,104	-0,225
0,8996	1,022975	-0,015	96,277	96,295	0,001	59,177	59,146	-0,183
0,9104	1,024836	-0,014	96,279	96,294	0,001	59,177	59,153	-0,176
0,9191	1,026328	-0,012	96,280	96,294	0,000	59,176	59,158	-0,171
0,9292	1,028066	-0,011	96,281	96,293	0,000	59,169	59,163	-0,166
0,9406	1,029995	-0,010	96,282	96,293	-0,001	59,152	59,167	-0,162
0,9494	1,031469	-0,009	96,284	96,293	-0,001	59,155	59,167	-0,161
0,9632	1,033753	-0,007	96,287	96,293	0,000	59,149	59,166	-0,163
0,9662	1,034269	-0,008	96,286	96,293	0,000	59,077	59,136	-0,164
0,9796	1,036439	-0,003	96,290	96,293	0,000	59,170	59,156	-0,172
0,9890	1,037951	-0,001	96,293	96,294	0,000	59,255	59,147	-0,182
1,0000	1,039737	0,000	-	-	-	-	-	-

Tabela B9 - Fração molar de GVL (x_1), densidade (ρ , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volume molar excesso (V_m^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + etanol (2)} em função da temperatura (conclusão)

x_1	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol $T = 313,15 \text{ K}$								
0,0000	0,772127	0,000	-	-	-	-	-	-
0,0099	0,776602	-0,022	94,545	95,228	-1,504	59,644	59,666	-0,001
0,0208	0,781337	-0,035	95,036	95,368	-1,363	59,630	59,663	-0,003
0,0305	0,785499	-0,048	95,158	95,482	-1,249	59,617	59,660	-0,006
0,0408	0,789850	-0,060	95,260	95,594	-1,138	59,604	59,656	-0,010
0,0498	0,793600	-0,069	95,343	95,683	-1,049	59,594	59,652	-0,014
0,0613	0,798297	-0,077	95,472	95,787	-0,945	59,584	59,646	-0,020
0,0722	0,802691	-0,085	95,549	95,875	-0,856	59,574	59,640	-0,027
0,0797	0,805685	-0,091	95,588	95,931	-0,800	59,567	59,635	-0,031
0,0962	0,812139	-0,101	95,677	96,041	-0,690	59,554	59,625	-0,042
0,1003	0,813697	-0,104	95,692	96,065	-0,666	59,551	59,622	-0,044
0,1498	0,832133	-0,126	95,892	96,297	-0,434	59,518	59,589	-0,077
0,2009	0,850081	-0,144	96,013	96,442	-0,290	59,486	59,559	-0,107
0,2504	0,866387	-0,151	96,128	96,527	-0,204	59,465	59,534	-0,132
0,3000	0,881806	-0,152	96,223	96,584	-0,148	59,449	59,513	-0,153
0,3504	0,896644	-0,152	96,297	96,626	-0,105	59,432	59,493	-0,174
0,3994	0,910324	-0,147	96,364	96,660	-0,071	59,422	59,472	-0,194
0,4498	0,923660	-0,139	96,422	96,692	-0,040	59,414	59,449	-0,217
0,5007	0,936413	-0,125	96,482	96,719	-0,012	59,416	59,424	-0,242
0,5477	0,947633	-0,113	96,526	96,740	0,009	59,417	59,401	-0,265
0,5998	0,959523	-0,099	96,567	96,756	0,025	59,420	59,380	-0,287
0,6499	0,970410	-0,082	96,605	96,764	0,033	59,432	59,367	-0,299
0,7026	0,981377	-0,067	96,636	96,764	0,033	59,441	59,367	-0,299
0,7499	0,990782	-0,053	96,661	96,758	0,027	59,455	59,382	-0,284
0,8002	1,000379	-0,038	96,683	96,749	0,018	59,475	59,414	-0,252
0,8504	1,009569	-0,025	96,702	96,740	0,009	59,499	59,459	-0,208
0,8996	1,018245	-0,013	96,717	96,733	0,002	59,538	59,504	-0,163
0,9104	1,020107	-0,011	96,719	96,732	0,001	59,539	59,512	-0,155
0,9191	1,021602	-0,010	96,720	96,732	0,001	59,537	59,518	-0,149
0,9292	1,023340	-0,009	96,721	96,731	0,000	59,534	59,524	-0,143
0,9406	1,025268	-0,008	96,722	96,731	0,000	59,524	59,528	-0,138
0,9494	1,026745	-0,007	96,724	96,731	0,000	59,527	59,531	-0,136
0,9632	1,029036	-0,006	96,726	96,731	0,000	59,516	59,531	-0,136
0,9662	1,029546	-0,006	96,725	96,731	0,000	59,462	59,501	-0,136
0,9796	1,031728	-0,003	96,729	96,731	0,000	59,535	59,525	-0,141
0,9890	1,033243	-0,001	96,731	96,731	0,000	59,618	59,518	-0,148
1,0000	1,035032	0,000	-	-	-	-	-	-

Tabela B10 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-propanol (2)} em função da temperatura (continua)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol						
$T = 293,15 \text{ K}$						
0,0090	94,491	94,592	-0,411	74,784	74,788	0,000
0,0305	94,551	94,669	-0,334	74,774	74,787	-0,002
0,0503	94,638	94,728	-0,275	74,769	74,784	-0,004
0,0580	94,664	94,749	-0,254	74,767	74,783	-0,005
0,1029	94,732	94,843	-0,161	74,757	74,775	-0,013
0,1501	94,783	94,906	-0,098	74,749	74,766	-0,022
0,2014	94,828	94,948	-0,055	74,744	74,757	-0,031
0,2509	94,860	94,973	-0,030	74,740	74,750	-0,039
0,2752	94,871	94,982	-0,021	74,738	74,746	-0,042
0,3499	94,902	95,003	0,000	74,734	74,737	-0,051
0,3990	94,927	95,013	0,010	74,737	74,731	-0,057
0,4495	94,944	95,022	0,019	74,740	74,724	-0,064
0,4997	94,960	95,030	0,026	74,745	74,718	-0,071
0,5502	94,976	95,035	0,032	74,755	74,712	-0,076
0,6000	94,984	95,037	0,034	74,759	74,709	-0,080
0,6493	94,993	95,037	0,034	74,769	74,709	-0,079
0,6999	95,002	95,034	0,030	74,785	74,716	-0,072
0,7512	95,009	95,028	0,025	74,805	74,732	-0,057
0,8000	95,013	95,021	0,018	74,827	74,755	-0,033
0,8508	95,015	95,014	0,011	74,853	74,790	0,002
0,8983	95,013	95,008	0,005	74,871	74,829	0,041
0,9506	95,009	95,004	0,001	74,904	74,876	0,088

Tabela B10 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-propanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol						
$T = 298,15 \text{ K}$						
0,0090	94,980	95,101	-0,328	75,159	75,163	0,000
0,0305	95,051	95,167	-0,263	75,152	75,162	-0,001
0,0503	95,136	95,217	-0,212	75,148	75,160	-0,004
0,0580	95,165	95,234	-0,195	75,147	75,159	-0,005
0,1029	95,224	95,313	-0,117	75,140	75,152	-0,011
0,1501	95,263	95,365	-0,064	75,134	75,145	-0,019
0,2014	95,300	95,399	-0,030	75,131	75,137	-0,026
0,2509	95,326	95,420	-0,010	75,129	75,132	-0,032
0,2752	95,334	95,427	-0,002	75,127	75,129	-0,034
0,3499	95,361	95,443	0,014	75,127	75,122	-0,042
0,3990	95,381	95,451	0,022	75,131	75,117	-0,046
0,4495	95,395	95,458	0,029	75,135	75,112	-0,051
0,4997	95,407	95,463	0,034	75,141	75,107	-0,056
0,5502	95,421	95,466	0,037	75,153	75,104	-0,060
0,6000	95,426	95,467	0,038	75,159	75,103	-0,061
0,6493	95,433	95,465	0,036	75,170	75,106	-0,058
0,6999	95,440	95,461	0,032	75,187	75,115	-0,048
0,7512	95,444	95,454	0,025	75,207	75,133	-0,031
0,8000	95,446	95,447	0,018	75,229	75,158	-0,005
0,8508	95,445	95,440	0,010	75,256	75,193	0,030
0,8983	95,441	95,434	0,005	75,271	75,232	0,069
0,9506	95,436	95,430	0,001	75,299	75,277	0,114

Tabela B10 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-propanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol						
$T = 303,15 \text{ K}$						
0,0090	95,530	95,629	-0,231	75,542	75,545	0,000
0,0305	95,583	95,680	-0,179	75,536	75,544	-0,001
0,0503	95,654	95,718	-0,141	75,534	75,542	-0,003
0,0580	95,680	95,732	-0,127	75,534	75,541	-0,004
0,1029	95,725	95,792	-0,068	75,530	75,536	-0,009
0,1501	95,754	95,831	-0,029	75,526	75,531	-0,014
0,2014	95,781	95,856	-0,003	75,525	75,525	-0,019
0,2509	95,800	95,870	0,011	75,525	75,521	-0,024
0,2752	95,807	95,876	0,016	75,525	75,519	-0,026
0,3499	95,826	95,887	0,028	75,527	75,514	-0,031
0,3990	95,842	95,893	0,034	75,533	75,511	-0,034
0,4495	95,852	95,898	0,039	75,539	75,507	-0,038
0,4997	95,860	95,901	0,042	75,546	75,504	-0,041
0,5502	95,871	95,902	0,043	75,560	75,503	-0,042
0,6000	95,874	95,901	0,042	75,567	75,504	-0,041
0,6493	95,877	95,898	0,039	75,579	75,510	-0,035
0,6999	95,881	95,892	0,033	75,597	75,523	-0,022
0,7512	95,884	95,884	0,025	75,619	75,543	-0,002
0,8000	95,883	95,877	0,017	75,640	75,570	0,025
0,8508	95,880	95,869	0,010	75,665	75,605	0,060
0,8983	95,874	95,864	0,004	75,680	75,643	0,098
0,9506	95,867	95,860	0,001	75,700	75,686	0,141

Tabela B10 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-propanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol						
$T = 308,15 \text{ K}$						
0,0090	96,078	96,157	-0,136	75,932	75,934	0,000
0,0305	96,124	96,194	-0,099	75,929	75,933	-0,001
0,0503	96,172	96,222	-0,071	75,927	75,932	-0,002
0,0580	96,194	96,232	-0,061	75,928	75,931	-0,003
0,1029	96,226	96,274	-0,019	75,926	75,928	-0,006
0,1501	96,247	96,301	0,008	75,926	75,924	-0,010
0,2014	96,268	96,318	0,025	75,927	75,920	-0,013
0,2509	96,280	96,327	0,034	75,929	75,918	-0,016
0,2752	96,283	96,330	0,037	75,930	75,917	-0,017
0,3499	96,294	96,336	0,043	75,935	75,914	-0,020
0,3990	96,306	96,339	0,046	75,943	75,912	-0,022
0,4495	96,313	96,342	0,049	75,950	75,910	-0,024
0,4997	96,319	96,343	0,050	75,960	75,909	-0,024
0,5502	96,326	96,342	0,049	75,974	75,910	-0,024
0,6000	96,325	96,339	0,046	75,983	75,914	-0,020
0,6493	96,326	96,334	0,042	75,995	75,922	-0,012
0,6999	96,328	96,328	0,035	76,015	75,936	0,002
0,7512	96,327	96,320	0,027	76,038	75,957	0,023
0,8000	96,325	96,312	0,019	76,062	75,985	0,052
0,8508	96,320	96,304	0,011	76,090	76,023	0,089
0,8983	96,312	96,298	0,005	76,106	76,063	0,130
0,9506	96,303	96,294	0,001	76,126	76,111	0,178

Tabela B10 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-propanol (2)} em função da temperatura (conclusão)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol						
$T = 313,15 \text{ K}$						
0,0090	96,614	96,711	-0,019	76,329	76,330	0,000
0,0305	96,690	96,728	-0,001	76,328	76,329	0,000
0,0503	96,716	96,742	0,012	76,329	76,329	-0,001
0,0580	96,733	96,746	0,017	76,330	76,328	-0,001
0,1029	96,743	96,765	0,036	76,331	76,327	-0,003
0,1501	96,752	96,776	0,047	76,334	76,325	-0,004
0,2014	96,762	96,782	0,053	76,338	76,324	-0,006
0,2509	96,768	96,785	0,056	76,343	76,323	-0,007
0,2752	96,767	96,786	0,057	76,344	76,323	-0,007
0,3499	96,769	96,788	0,059	76,351	76,322	-0,008
0,3990	96,777	96,789	0,059	76,361	76,322	-0,008
0,4495	96,780	96,789	0,059	76,371	76,322	-0,008
0,4997	96,781	96,787	0,058	76,381	76,323	-0,007
0,5502	96,785	96,785	0,056	76,397	76,326	-0,004
0,6000	96,781	96,781	0,051	76,408	76,331	0,002
0,6493	96,779	96,775	0,046	76,422	76,341	0,011
0,6999	96,779	96,768	0,038	76,444	76,356	0,027
0,7512	96,775	96,759	0,030	76,468	76,379	0,050
0,8000	96,771	96,750	0,021	76,496	76,409	0,079
0,8508	96,764	96,742	0,013	76,525	76,449	0,119
0,8983	96,754	96,736	0,006	76,545	76,494	0,164
0,9506	96,742	96,731	0,002	76,574	76,551	0,222

Fonte: Autor

Tabela B11 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-butanol (2)} em função da temperatura (continua)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol						
$T = 293,15 \text{ K}$						
0,0109	95,567	95,503	0,499	91,553	91,548	0,001
0,0205	95,484	95,468	0,464	91,557	91,547	0,000
0,0506	95,467	95,378	0,374	91,572	91,552	0,005
0,1007	95,399	95,273	0,269	91,591	91,561	0,014
0,1547	95,309	95,200	0,196	91,603	91,567	0,020
0,2018	95,287	95,166	0,163	91,619	91,577	0,030
0,2516	95,250	95,142	0,138	91,630	91,583	0,036
0,3029	95,231	95,128	0,125	91,645	91,591	0,044
0,3457	95,207	95,117	0,113	91,654	91,594	0,047
0,3997	95,188	95,106	0,102	91,670	91,602	0,055
0,4494	95,171	95,095	0,091	91,684	91,609	0,062
0,4991	95,158	95,084	0,080	91,700	91,620	0,073
0,5515	95,141	95,071	0,067	91,715	91,633	0,086
0,5953	95,129	95,061	0,058	91,731	91,647	0,100
0,6497	95,113	95,049	0,045	91,749	91,666	0,119
0,6994	95,099	95,039	0,035	91,768	91,686	0,139
0,7371	95,089	95,033	0,029	91,787	91,705	0,158
0,7987	95,072	95,024	0,020	91,817	91,738	0,191
0,8453	95,057	95,017	0,013	91,838	91,767	0,220
0,8856	95,044	95,012	0,008	91,860	91,798	0,251
0,9487	95,022	95,005	0,001	91,875	91,863	0,316
0,9646	95,017	95,005	0,001	91,910	91,886	0,339
0,9806	95,011	95,004	0,000	91,929	91,910	0,363

Tabela B11 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-butanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol						
$T = 298,15 \text{ K}$						
0,0109	96,094	96,021	0,591	91,988	91,982	0,001
0,0205	96,008	95,981	0,551	91,993	91,981	0,001
0,0506	95,978	95,876	0,446	92,010	91,986	0,005
0,1007	95,898	95,752	0,322	92,033	91,997	0,016
0,1547	95,797	95,665	0,236	92,048	92,005	0,024
0,2018	95,767	95,624	0,194	92,066	92,017	0,036
0,2516	95,725	95,594	0,164	92,080	92,025	0,044
0,3029	95,699	95,575	0,146	92,098	92,035	0,054
0,3457	95,671	95,560	0,131	92,108	92,039	0,058
0,3997	95,648	95,546	0,117	92,126	92,048	0,068
0,4494	95,627	95,533	0,103	92,142	92,058	0,077
0,4991	95,610	95,520	0,090	92,161	92,071	0,090
0,5515	95,589	95,504	0,074	92,177	92,086	0,105
0,5953	95,575	95,493	0,063	92,195	92,102	0,122
0,6497	95,556	95,478	0,049	92,215	92,124	0,144
0,6994	95,539	95,467	0,037	92,235	92,148	0,167
0,7371	95,527	95,460	0,031	92,254	92,168	0,187
0,7987	95,507	95,450	0,021	92,286	92,204	0,223
0,8453	95,490	95,443	0,013	92,308	92,235	0,254
0,8856	95,475	95,438	0,008	92,329	92,267	0,286
0,9487	95,449	95,430	0,001	92,344	92,333	0,352
0,9646	95,445	95,431	0,001	92,384	92,356	0,375
0,9806	95,438	95,430	0,000	92,392	92,380	0,399

Tabela B11 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-butanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol						
$T = 303,15 \text{ K}$						
0,0109	96,609	96,542	0,682	92,430	92,423	0,001
0,0205	96,541	96,497	0,637	92,436	92,423	0,001
0,0506	96,493	96,377	0,518	92,456	92,428	0,006
0,1007	96,399	96,236	0,377	92,482	92,440	0,018
0,1547	96,289	96,136	0,277	92,500	92,450	0,028
0,2018	96,252	96,086	0,227	92,521	92,464	0,042
0,2516	96,203	96,049	0,190	92,537	92,473	0,052
0,3029	96,172	96,026	0,167	92,558	92,485	0,063
0,3457	96,140	96,008	0,149	92,570	92,492	0,070
0,3997	96,112	95,990	0,131	92,590	92,503	0,081
0,4494	96,087	95,974	0,114	92,608	92,515	0,093
0,4991	96,066	95,958	0,099	92,628	92,529	0,108
0,5515	96,042	95,940	0,081	92,646	92,547	0,125
0,5953	96,025	95,928	0,068	92,666	92,565	0,144
0,6497	96,002	95,912	0,052	92,687	92,590	0,168
0,6994	95,983	95,899	0,040	92,709	92,616	0,194
0,7371	95,969	95,892	0,033	92,729	92,638	0,216
0,7987	95,945	95,881	0,022	92,762	92,676	0,255
0,8453	95,926	95,873	0,014	92,785	92,709	0,287
0,8856	95,909	95,868	0,008	92,808	92,743	0,321
0,9487	95,881	95,860	0,001	92,823	92,812	0,390
0,9646	95,876	95,861	0,001	92,868	92,836	0,414
0,9806	95,868	95,860	0,000	92,873	92,861	0,439

Tabela B11 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-butanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol						
$T = 308,15 \text{ K}$						
0,0109	97,122	97,061	0,768	92,880	92,871	0,001
0,0205	97,059	97,012	0,719	92,887	92,872	0,001
0,0506	97,005	96,882	0,589	92,909	92,877	0,007
0,1007	96,905	96,725	0,432	92,939	92,891	0,020
0,1547	96,786	96,612	0,319	92,961	92,903	0,032
0,2018	96,740	96,553	0,260	92,984	92,918	0,047
0,2516	96,685	96,509	0,216	93,003	92,930	0,059
0,3029	96,649	96,480	0,187	93,025	92,944	0,073
0,3457	96,613	96,459	0,166	93,040	92,952	0,081
0,3997	96,579	96,437	0,144	93,062	92,966	0,095
0,4494	96,551	96,418	0,125	93,081	92,979	0,108
0,4991	96,526	96,400	0,107	93,103	92,996	0,125
0,5515	96,498	96,380	0,087	93,123	93,016	0,145
0,5953	96,478	96,366	0,073	93,143	93,036	0,165
0,6497	96,452	96,349	0,056	93,166	93,063	0,192
0,6994	96,430	96,335	0,042	93,189	93,091	0,221
0,7371	96,415	96,327	0,034	93,212	93,116	0,245
0,7987	96,388	96,316	0,022	93,246	93,157	0,286
0,8453	96,366	96,307	0,014	93,268	93,192	0,321
0,8856	96,347	96,301	0,008	93,292	93,227	0,356
0,9487	96,317	96,294	0,000	93,305	93,296	0,425
0,9646	96,311	96,294	0,001	93,352	93,320	0,449
0,9806	96,303	96,293	0,000	93,365	93,345	0,474

Tabela B11 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-butanol (2)} em função da temperatura (conclusão)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol						
$T = 313,15 \text{ K}$						
0,0109	97,632	97,587	0,856	93,338	93,329	0,000
0,0205	97,586	97,533	0,802	93,346	93,329	0,001
0,0506	97,525	97,389	0,658	93,371	93,336	0,007
0,1007	97,412	97,215	0,485	93,405	93,350	0,022
0,1547	97,284	97,090	0,360	93,430	93,364	0,035
0,2018	97,232	97,023	0,293	93,455	93,381	0,053
0,2516	97,171	96,973	0,243	93,476	93,395	0,067
0,3029	97,129	96,939	0,209	93,501	93,411	0,083
0,3457	97,087	96,913	0,182	93,516	93,420	0,092
0,3997	97,050	96,888	0,157	93,541	93,437	0,109
0,4494	97,019	96,865	0,135	93,564	93,453	0,125
0,4991	96,989	96,844	0,114	93,586	93,472	0,144
0,5515	96,958	96,822	0,092	93,608	93,495	0,166
0,5953	96,935	96,807	0,076	93,629	93,517	0,189
0,6497	96,905	96,788	0,057	93,652	93,546	0,218
0,6994	96,880	96,774	0,043	93,676	93,575	0,247
0,7371	96,862	96,765	0,035	93,697	93,599	0,271
0,7987	96,833	96,754	0,024	93,737	93,642	0,314
0,8453	96,810	96,746	0,015	93,761	93,677	0,349
0,8856	96,789	96,740	0,009	93,784	93,713	0,385
0,9487	96,756	96,731	0,000	93,795	93,787	0,459
0,9646	96,749	96,732	0,001	93,843	93,814	0,486
0,9806	96,741	96,731	0,000	93,856	93,842	0,514

Fonte: Autor

Tabela B12 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-pentanol (2)} em função da temperatura (continua)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol						
$T = 293,15 \text{ K}$						
0,0498	96,041	95,818	0,816	108,260	108,218	0,012
0,0988	95,826	95,598	0,596	108,296	108,231	0,025
0,1531	95,706	95,454	0,452	108,333	108,251	0,046
0,1985	95,605	95,377	0,374	108,355	108,263	0,057
0,2486	95,562	95,329	0,327	108,391	108,283	0,077
0,2985	95,506	95,292	0,290	108,421	108,297	0,091
0,3478	95,461	95,261	0,258	108,450	108,313	0,107
0,3995	95,416	95,228	0,225	108,481	108,331	0,125
0,4507	95,376	95,194	0,192	108,513	108,355	0,149
0,5000	95,339	95,162	0,159	108,542	108,383	0,177
0,5514	95,302	95,130	0,127	108,574	108,418	0,212
0,5986	95,270	95,103	0,101	108,606	108,455	0,249
0,6491	95,234	95,078	0,075	108,635	108,496	0,290
0,6992	95,201	95,058	0,056	108,668	108,538	0,332
0,7486	95,171	95,045	0,042	108,707	108,581	0,375
0,8003	95,135	95,031	0,028	108,738	108,624	0,418
0,8496	95,103	95,021	0,019	108,776	108,669	0,463
0,9005	95,068	95,011	0,008	108,802	108,727	0,521
0,9501	95,036	95,005	0,002	108,853	108,811	0,605
0,9887	95,011	95,003	0,000	108,940	108,908	0,702
$T = 298,15 \text{ K}$						
0,0498	96,534	96,310	0,882	108,754	108,707	0,012
0,0988	96,320	96,081	0,652	108,793	108,722	0,026
0,1531	96,192	95,926	0,498	108,834	108,744	0,048
0,1985	96,085	95,840	0,412	108,858	108,756	0,061
0,2486	96,038	95,786	0,358	108,897	108,779	0,083
0,2985	95,977	95,742	0,314	108,929	108,796	0,100
0,3478	95,927	95,706	0,278	108,961	108,813	0,118
0,3995	95,878	95,669	0,241	108,995	108,834	0,139
0,4507	95,834	95,633	0,205	109,028	108,860	0,165
0,5000	95,793	95,598	0,170	109,060	108,890	0,195
0,5514	95,752	95,563	0,135	109,094	108,928	0,232
0,5986	95,717	95,535	0,107	109,127	108,967	0,272
0,6491	95,678	95,508	0,080	109,158	109,011	0,315
0,6992	95,642	95,487	0,059	109,193	109,056	0,361
0,7486	95,609	95,472	0,044	109,234	109,103	0,407
0,8003	95,570	95,457	0,029	109,266	109,149	0,453
0,8496	95,536	95,447	0,019	109,305	109,197	0,502
0,9005	95,498	95,436	0,008	109,329	109,256	0,561
0,9501	95,464	95,430	0,002	109,380	109,340	0,644
0,9887	95,437	95,429	0,000	109,462	109,433	0,737

Tabela B12 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-pentanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol						
$T = 303,15 \text{ K}$						
0,0498	97,046	96,812	0,954	109,255	109,205	0,012
0,0988	96,822	96,568	0,710	109,299	109,221	0,028
0,1531	96,686	96,400	0,542	109,342	109,244	0,052
0,1985	96,571	96,306	0,448	109,370	109,259	0,066
0,2486	96,520	96,245	0,387	109,412	109,284	0,091
0,2985	96,452	96,196	0,338	109,446	109,302	0,109
0,3478	96,397	96,155	0,298	109,481	109,322	0,129
0,3995	96,344	96,115	0,257	109,516	109,345	0,152
0,4507	96,295	96,076	0,218	109,552	109,373	0,180
0,5000	96,251	96,038	0,180	109,586	109,406	0,213
0,5514	96,207	96,001	0,143	109,622	109,445	0,253
0,5986	96,169	95,971	0,113	109,656	109,487	0,295
0,6491	96,127	95,942	0,084	109,690	109,534	0,341
0,6992	96,087	95,919	0,062	109,726	109,583	0,390
0,7486	96,052	95,904	0,046	109,770	109,633	0,440
0,8003	96,010	95,888	0,030	109,802	109,682	0,489
0,8496	95,973	95,877	0,019	109,841	109,733	0,540
0,9005	95,932	95,866	0,008	109,867	109,794	0,601
0,9501	95,896	95,860	0,002	109,917	109,877	0,684
0,9887	95,867	95,858	0,000	109,988	109,969	0,776

Tabela B12 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-pentanol (2)} em função da temperatura (continuação)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol						
$T = 308,15 \text{ K}$						
0,0498	97,565	97,317	1,026	109,765	109,711	0,013
0,0988	97,326	97,057	0,766	109,812	109,728	0,029
0,1531	97,183	96,878	0,587	109,859	109,753	0,055
0,1985	97,062	96,776	0,485	109,889	109,769	0,071
0,2486	97,004	96,708	0,417	109,934	109,796	0,098
0,2985	96,932	96,654	0,362	109,971	109,817	0,118
0,3478	96,872	96,609	0,317	110,008	109,839	0,140
0,3995	96,813	96,564	0,273	110,046	109,864	0,166
0,4507	96,761	96,522	0,230	110,084	109,895	0,197
0,5000	96,713	96,481	0,190	110,120	109,930	0,232
0,5514	96,665	96,442	0,151	110,158	109,973	0,274
0,5986	96,623	96,410	0,118	110,193	110,017	0,318
0,6491	96,578	96,379	0,088	110,229	110,066	0,368
0,6992	96,536	96,356	0,064	110,266	110,117	0,419
0,7486	96,497	96,339	0,048	110,312	110,169	0,471
0,8003	96,453	96,323	0,031	110,346	110,221	0,522
0,8496	96,413	96,311	0,020	110,385	110,273	0,575
0,9005	96,370	96,300	0,008	110,412	110,336	0,638
0,9501	96,332	96,294	0,002	110,466	110,423	0,725
0,9887	96,301	96,292	0,000	110,544	110,518	0,820

Tabela B12 - Fração molar de GVL (x_1), volumes molares aparentes ($V_{\phi i}$, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares (\bar{V}_i , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso (\bar{V}_i^E , $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) para o sistema líquido {gama-valerolactona (1) + 1-pentanol (2)} em função da temperatura (conclusão)

x_1	$V_{\phi 1}$	\bar{V}_1	\bar{V}_1^E	$V_{\phi 2}$	\bar{V}_2	\bar{V}_2^E
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol						
$T = 313,15 \text{ K}$						
0,0498	98,070	97,822	1,093	110,283	110,226	0,013
0,0988	97,833	97,546	0,817	110,334	110,244	0,031
0,1531	97,684	97,357	0,628	110,386	110,272	0,059
0,1985	97,555	97,249	0,521	110,418	110,289	0,076
0,2486	97,486	97,175	0,447	110,463	110,316	0,103
0,2985	97,415	97,118	0,389	110,505	110,339	0,126
0,3478	97,349	97,068	0,339	110,544	110,363	0,150
0,3995	97,287	97,018	0,290	110,584	110,391	0,178
0,4507	97,230	96,971	0,242	110,625	110,426	0,213
0,5000	97,177	96,926	0,198	110,662	110,464	0,251
0,5514	97,127	96,884	0,156	110,703	110,511	0,298
0,5986	97,081	96,850	0,121	110,739	110,558	0,345
0,6491	97,033	96,818	0,090	110,775	110,609	0,396
0,6992	96,986	96,793	0,065	110,810	110,660	0,447
0,7486	96,945	96,777	0,049	110,856	110,711	0,498
0,8003	96,900	96,763	0,034	110,898	110,762	0,549
0,8496	96,858	96,751	0,023	110,942	110,814	0,601
0,9005	96,812	96,739	0,010	110,972	110,881	0,668
0,9501	96,771	96,731	0,003	111,029	110,981	0,768
0,9887	96,739	96,729	0,001	111,148	111,098	0,885

Fonte: Autor

Tabela B13 - Volumes molares (V_1 , V_2 , $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), volumes parciais molares à diluição infinita (\bar{V}_1^∞ , \bar{V}_2^∞ , $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) e volumes parciais molares excesso à diluição infinita ($\bar{V}_1^{E,\infty}$, $\bar{V}_2^{E,\infty}$, $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) para os quatro sistemas líquidos binários {GVL (1) + álcool (2)} em função da temperatura

T/K	V_1	\bar{V}_1^∞	$\bar{V}_1^{E,\infty}$	V_2	\bar{V}_2^∞	$\bar{V}_2^{E,\infty}$
x_1 gama-valerolactona (GVL) + $(1 - x_1)$ etanol						
293,15	95,004	93,149	-1,855	58,354	58,093	-0,261
298,15	95,430	93,630	-1,800	58,673	58,432	-0,240
303,15	95,860	94,113	-1,747	58,997	58,781	-0,216
308,15	96,294	94,581	-1,713	59,329	59,133	-0,196
313,15	96,731	95,088	-1,643	59,666	59,506	-0,160
x_1 gama-valerolactona (GVL) + $(1 - x_1)$ 1-propanol						
293,15	95,003	94,555	-0,448	74,788	74,917	0,129
298,15	95,429	95,070	-0,360	75,163	75,314	0,151
303,15	95,859	95,604	-0,255	75,545	75,718	0,174
308,15	96,293	96,139	-0,154	75,934	76,154	0,220
313,15	96,729	96,702	-0,027	76,330	76,611	0,281
x_1 gama-valerolactona (GVL) + $(1 - x_1)$ 1-butanol						
293,15	95,004	95,545	0,541	91,547	91,943	0,396
298,15	95,430	96,070	0,640	91,981	92,413	0,432
303,15	95,859	96,597	0,737	92,422	92,896	0,474
308,15	96,293	97,121	0,828	92,871	93,379	0,508
313,15	96,730	97,653	0,922	93,328	93,881	0,552
x_1 gama-valerolactona (GVL) + $(1 - x_1)$ 1-pentanol						
293,15	95,002	96,163	1,161	108,206	108,943	0,737
298,15	95,428	96,665	1,237	108,696	109,466	0,771
303,15	95,858	97,186	1,328	109,193	110,002	0,809
308,15	96,291	97,712	1,421	109,698	110,552	0,853
313,15	96,729	98,247	1,518	110,213	111,140	0,927

O cálculo do volume parcial molar excesso à diluição infinita segue: $\bar{V}_i^{E,\infty} = \bar{V}_i^\infty - V_i$.

Fonte: Autor

Tabela B14 - Parâmetros de correlação dos modelos de viscosidade (G_{12} , Δ_{12} , η_{12} , W_{12} , H_{12}) e seus respectivos desvios médios relativos (σ_m) para as soluções líquidas binárias compostas por {GVL (1) + álcool (2)} em diferentes temperaturas

T / K	Grünberg-Nissan		Hind et al.		Katti-Chaudhri		Heric-Brewer		Van der Wyk	
	G_{12}	σ_m	H_{12}	σ_m	W_{12}	σ_m	Δ_{12}	σ_m	η_{12}	σ_m
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) etanol										
293,15	-0,75206	0,021	0,97979	0,010	-1565,6	0,020	-0,45747	0,016	1,1062	0,021
298,15	-0,71981	0,019	0,88839	0,009	-1512,5	0,018	-0,42522	0,014	0,99914	0,019
303,15	-0,68559	0,018	0,82732	0,009	-1451,8	0,018	-0,39100	0,014	0,93049	0,018
308,15	-0,65008	0,018	0,77854	0,008	-1385,2	0,017	-0,35549	0,013	0,86922	0,018
313,15	-0,61651	0,017	0,73889	0,007	-1321,1	0,016	-0,32192	0,012	0,81450	0,017
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-propanol										
293,15	-1,1538	0,025	1,0870	0,028	-2745,1	0,025	-1,0249	0,024	1,2257	0,025
298,15	-1,1253	0,027	0,98442	0,030	-2720,4	0,027	-0,99642	0,026	1,1015	0,027
303,15	-1,0761	0,024	0,91813	0,025	-2641,0	0,024	-0,94723	0,023	1,0149	0,024
308,15	-1,0158	0,022	0,86787	0,022	-2528,9	0,022	-0,88691	0,021	0,94709	0,022
313,15	-0,96872	0,021	0,81605	0,020	-2446,3	0,021	-0,83983	0,020	0,88281	0,021
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-butanol										
293,15	-1,2355	0,023	1,1299	0,038	-3001,8	0,023	-1,1905	0,023	1,3482	0,023
298,15	-1,1939	0,022	1,0314	0,035	-2948,4	0,022	-1,1489	0,022	1,2071	0,022
303,15	-1,1421	0,021	0,97174	0,032	-2865,9	0,021	-1,0970	0,021	1,1135	0,021
308,15	-1,1059	0,020	0,91007	0,029	-2819,3	0,020	-1,0609	0,020	1,0279	0,020
313,15	-1,0652	0,021	0,85839	0,029	-2757,7	0,021	-1,0202	0,021	0,95710	0,021
x_1 gama-valerolactona (GVL) + (1 - x_1) 1-pentanol										
293,15	-1,2402	0,018	1,2705	0,046	-2986,0	0,018	-1,2321	0,018	1,5668	0,018
298,15	-1,2278	0,017	1,1376	0,043	-3005,0	0,017	-1,2197	0,017	1,3816	0,017
303,15	-1,1759	0,016	1,0780	0,039	-2923,2	0,016	-1,1678	0,016	1,2654	0,016
308,15	-1,1490	0,018	1,0049	0,038	-2901,3	0,017	-1,1409	0,018	1,1579	0,018
313,15	-1,0722	0,017	0,93879	0,033	-2746,5	0,017	-1,0643	0,017	1,0885	0,017

Fonte: Autor

Tabela B15 - Deslocamentos químicos de hidrogênio pertencente à hidroxila do álcool (δ) e seus desvios da idealidade ($\Delta\delta$) em função da composição das soluções líquidas binárias {gama-valerolactona (1) + álcool (2)}

x_1	δ / ppm	$\Delta\delta$ / ppm
x_1 gama-valerolactona + (1 - x_1) etanol		
0,0000	1,520	0,000
0,1007	1,501	-0,005
0,1957	1,465	-0,028
0,3013	1,450	-0,028
0,4958	1,433	-0,018
0,6979	1,410	-0,012
0,9001	1,385	-0,009
1,0000	1,380	0,000
x_1 gama-valerolactona + (1 - x_1) 1-propanol		
0,0000	1,520	0,000
0,1009	1,490	-0,020
0,1975	1,455	-0,045
0,3002	1,447	-0,043
0,4998	1,435	-0,035
0,5965	1,430	-0,030
0,7997	1,427	-0,013
1,0000	1,420	0,000
x_1 gama-valerolactona + (1 - x_1) 1-butanol		
0,0000	1,412	0,000
0,1999	1,369	-0,027
0,3999	1,363	-0,016
0,4999	1,362	-0,009
0,5999	1,360	-0,003
0,6999	1,352	-0,003
0,9000	1,333	-0,005
1,0000	1,330	0,000
x_1 gama-valerolactona + (1 - x_1) 1-pentanol		
0,0000	1,410	0,000
0,0988	1,384	-0,021
0,2985	1,370	-0,026
0,5987	1,366	-0,016
0,8003	1,365	-0,008
1,0000	1,364	0,000

Fonte: Autor

Tabela B16 - Números de onda referentes à banda da hidroxila do álcool em função da fração molar de GVL para as soluções líquidas binárias {gama-valerolactona (1) + álcool (2)}

x_1	Número de onda / cm^{-1}	x_1	Número de onda / cm^{-1}
x_1 gama-valerolactona + $(1 - x_1)$ etanol		x_1 gama-valerolactona + $(1 - x_1)$ 1-propanol	
0,0000	3330	0,0000	3330
0,0999	3340	0,1007	3340
0,2000	3350	0,1957	3360
0,2999	3370	0,3013	3370
0,3999	3420	0,3991	3390
0,4999	3460	0,4958	3420
0,5999	3490	0,6047	3440
0,6999	3510	0,6979	3480
0,7999	3540	0,7997	3510
0,9000	3550	0,8954	3520
x_1 gama-valerolactona + $(1 - x_1)$ 1-butanol		x_1 gama-valerolactona + $(1 - x_1)$ 1-pentanol	
0,0000	3320	0,0000	3320
0,1000	3330	0,0988	3350
0,1999	3360	0,1985	3360
0,2999	3370	0,2985	3390
0,3999	3380	0,3995	3410
0,4999	3420	0,5000	3440
0,5999	3470	0,5986	3460
0,6999	3490	0,6992	3480
0,7999	3510	0,8003	3500
0,9000	3510	0,9005	3510

Fonte: Autor

Tabela B17 - Parâmetros A_j do modelo Jouyban-Acree (J&A) e seus desvios médios relativos (σ_m) para o ajuste da densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) das misturas líquidas binárias {gama-valerolactona (1) + álcool (2)} em função da temperatura (continua)

T / K		A_0 / K	A_1 / K	A_2 / K	σ_m
x_1 gama-valerolactona (GVL) + $(1 - x_1)$ etanol					
293,15	ρ	53,979	-	-	0,004
	u	36,45	-	-	0,002
	η	-228,67	82,189	-	0,009
298,15	ρ	54,927	-	-	0,004
	u	37,77	-	-	0,002
	η	-222,20	75,191	-	0,008
303,15	ρ	55,877	-	-	0,003
	u	38,84	-	-	0,002
	η	-216,54	79,775	-	0,008
308,15	ρ	56,845	-	-	0,003
	u	40,43	-	-	0,003
	η	-207,69	76,884	-	0,007
313,15	ρ	57,806	-	-	0,003
	u	41,76	-	-	0,003
	η	-195,90	74,249	-	0,007
x_1 gama-valerolactona (GVL) + $(1 - x_1)$ 1-propanol					
293,15	ρ	29,700	-	-	0,001
	u	12,31	-	-	0,001
	η	-341,27	112,59	-104,23	0,005
298,15	ρ	30,093	-	-	0,001
	u	13,23	-	-	0,001
	η	-336,75	121,38	-125,17	0,004
303,15	ρ	30,473	-	-	0,001
	u	13,93	-	-	0,001
	η	-325,91	117,87	-93,087	0,003
308,15	ρ	30,845	-	-	0,001
	u	13,62	-	-	0,001
	η	-312,81	107,35	-93,956	0,003
313,15	ρ	31,212	-	-	0,001
	u	14,49	-	-	0,001
	η	-302,54	104,02	-84,258	0,003

Tabela B17 - Parâmetros A_j do modelo Jouyban-Acree (J&A) e seus desvios médios relativos (σ_m) para o ajuste da densidade (ρ), velocidade do som (u) e viscosidade dinâmica (η) das misturas líquidas binárias {gama-valerolactona (1) + álcool (2)} em função da temperatura (conclusão)

T / K		A_0 / K	A_1 / K	σ_m
x_1 gama-valerolactona (GVL) + $(1 - x_1)$ 1-butanol				
293,15	ρ	12,033	-	0,0002
	u	-3,25	-	0,0003
	η	-381,17	90,333	0,013
298,15	ρ	12,076	-	0,0002
	u	-3,04	-	0,0003
	η	-374,27	87,910	0,012
303,15	ρ	12,120	-	0,0002
	u	-2,80	-	0,0003
	η	-361,82	83,480	0,011
308,15	ρ	12,157	-	0,0002
	u	-2,54	-	0,0003
	η	-357,35	82,215	0,011
313,15	ρ	12,199	-	0,0002
	u	-2,30	-	0,0003
	η	-348,29	82,618	0,011
x_1 gama-valerolactona (GVL) + $(1 - x_1)$ 1-pentanol				
293,15	ρ	-2,0811	-	0,00004
	u	-13,27	-	0,0003
	η	-363,37	-	0,018
298,15	ρ	-2,2837	-	0,00004
	u	-13,21	-	0,0003
	η	-365,89	-	0,017
303,15	ρ	-2,4843	-	0,00004
	u	-13,17	-	0,0002
	η	-356,29	-	0,016
308,15	ρ	-2,6741	-	0,00004
	u	-13,14	-	0,0002
	η	-353,90	-	0,018
313,15	ρ	-2,8784	-	0,00004
	u	-13,14	-	0,0002
	η	-335,60	-	0,017

Fonte: Autor

APÉNDICE C - INCERTEZAS

Todas as propriedades obtidas por meio de equipamentos contêm uma incerteza, tanto devido ao próprio aparelho bem como ao operador, e o seu valor há de ser definido para então o resultado final ter credibilidade e se tornar completo. As incertezas das propriedades serão representadas junto ao símbolo u .

O volume molar excesso V_m^E é calculado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} V_m^E &= x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + (1 - x_1) M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \\ &= (1 - x_2) M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \end{aligned} \quad (C1)$$

Da expressão (C1), tem-se a incerteza do volume molar excesso ($0,003 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), que depende da composição e da densidade:

$$u(V_m^E) = \sqrt{\left[\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} u(x_1) \right]^2 + \left[\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} u(\rho) \right]^2} \quad (C2)$$

Aplicando-se o mesmo procedimento para o desvio da compressibilidade isentrópica

$\Delta \kappa_S$:

$$\Delta \kappa_S = \frac{1}{\rho u^2} - \left(\frac{x_1}{\rho_1 u_1^2} + \frac{1 - x_1}{\rho_2 u_2^2} \right) = \frac{1}{\rho u^2} - \left(\frac{1 - x_2}{\rho_1 u_1^2} + \frac{x_2}{\rho_2 u_2^2} \right) \quad (C3)$$

Sua incerteza é ($0,3 \text{ TPa}^{-1}$), portanto:

$$u(\Delta \kappa_S) = \sqrt{\left[\frac{\partial(\Delta \kappa_S)}{\partial x_1} u(x_1) \right]^2 + \left[\frac{\partial(\Delta \kappa_S)}{\partial \rho} u(\rho) \right]^2 + \left[\frac{\partial(\Delta \kappa_S)}{\partial u} u(u) \right]^2} \quad (C4)$$

O desvio da viscosidade $\Delta \eta$ é função das variáveis abaixo:

$$\Delta \eta = \eta - [x_1 \eta_1 + (1 - x_1) \eta_2] = \eta - [(1 - x_2) \eta_1 + x_2 \eta_2] \quad (C5)$$

Logo, sua incerteza ($0,008 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) pode ser determinada pela expressão A:

$$u(\Delta\eta) = \sqrt{\left[\frac{\partial(\Delta\eta)}{\partial x_1} u(x_1)\right]^2 + \left[\frac{\partial(\Delta\eta)}{\partial \eta} u(\eta)\right]^2} \quad (\text{C6})$$

Por fim, a energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso ΔG^{*E} é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta G^{*E} &= RT[\ln(\eta V) - (1 - x_1) \ln(\eta_2 V_2) - x_1 \ln(\eta_1 V_1)] \\ &= RT[\ln(\eta V) - x_2 \ln(\eta_2 V_2) - (1 - x_2) \ln(\eta_1 V_1)] \end{aligned} \quad (\text{C7})$$

De modo análogo, tem-se a incerteza desta propriedade termodinâmica excesso (0,011 kJ.mol⁻¹):

$$\begin{aligned} u(\Delta G^{*E}) & \\ &= \sqrt{\left[\frac{\partial(\Delta G^{*E})}{\partial x_1} u(x_1)\right]^2 + \left[\frac{\partial(\Delta G^{*E})}{\partial \eta} u(\eta)\right]^2 + \left[\frac{\partial(\Delta G^{*E})}{\partial V} u(V)\right]^2 + \left[\frac{\partial(\Delta G^{*E})}{\partial T} u(T)\right]^2} \end{aligned} \quad (\text{C8})$$

Para determinar os valores das incertezas da densidade $u(\rho)$, viscosidade $u(\eta)$ e velocidade do som $u(u)$, leva-se em conta a resolução dos equipamentos e a estabilidade de seus valores. Segundo o procedimento do GUM (JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY, 2008), calcula-se, primeiramente, a incerteza tipo A (u_A), que é por um método estatístico, considerando a quantidade de amostras (n):

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k \quad (\text{C9})$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2 \quad (\text{C10})$$

$$u_A = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{C11})$$

Na incerteza do tipo B, realizam-se considerações científicas, as quais relacionam a resolução do instrumento (u_r), a variação do valor da propriedade através de uma distribuição retangular (u_v), seu valor para variações de temperatura (u_T) e incerteza do equipamento (u_e):

$$u_B^2 = u_r^2 + u_v^2 + u_T^2 + u_e^2 \quad (\text{C12})$$

Uma vez obtido as incertezas do tipo A e B, pode-se determinar a incerteza combinada expandida, cujo fator adotado foi 2. Seu valor corresponde a 0,000070 g/cm³ (densidade), 0,28 m/s (velocidade do som), 0,012 mPa.s (viscosidade).

$$U_c = 2\sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (\text{C13})$$

Porém, para determinar $u(x_i)$, recorre-se a expressão abaixo, sendo a incerteza da massa $u(m) = 0,0004$ g:

$$u(x_i) = \sqrt{\left[\frac{\partial x_i}{\partial m_1} u(m)\right]^2 + \left[\frac{\partial x_i}{\partial m_2} u(m)\right]^2} \quad (\text{C14})$$

Lembrando que a fração molar é calculada da seguinte maneira para 2 espécies i:

$$x_i = \frac{m_i/M_i}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (\text{C15})$$

Logo, as derivadas parciais das frações molares podem ser obtidas, possibilitando o cálculo posterior de $u(x_i)$:

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = \frac{m_2/M_1M_2}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)^2} \quad (\text{C16})$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_2} = -\frac{m_1/M_1M_2}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)^2} \quad (\text{C17})$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial m_1} = -\frac{m_2/M_1M_2}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)^2} \quad (\text{C18})$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} = \frac{m_1/M_1M_2}{\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right)^2} \quad (\text{C19})$$

A fim de obter as incertezas das propriedades excesso, suas fórmulas são derivadas em relação às suas variáveis dependentes. Começando com o volume molar excesso V_m^E (C1)(1):

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} = M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) - M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{C20})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} = -M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (\text{C21})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho_1^2} \right) \quad (\text{C22})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} = x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho_2^2} \right) \quad (\text{C23})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} = -(x_1 M_1 + x_2 M_2) \left(\frac{1}{\rho^2} \right) \quad (\text{C24})$$

As derivadas do desvio da compressibilidade isentrópica $\Delta\kappa_S$ (C3) são dadas:

$$\frac{\partial \Delta\kappa_S}{\partial x_2} = \left(\frac{1}{\rho_1 u_1^2} - \frac{1}{\rho_2 u_2^2} \right) \quad (\text{C25})$$

$$\frac{\partial \Delta\kappa_S}{\partial \rho_1} = \frac{x_1}{\rho_1^2 u_1^2} \quad (\text{C26})$$

$$\frac{\partial \Delta\kappa_S}{\partial \rho_2} = \frac{x_2}{\rho_2^2 u_2^2} \quad (\text{C27})$$

$$\frac{\partial \Delta \kappa_S}{\partial \rho} = -\frac{1}{\rho^2 u^2} \quad (\text{C28})$$

$$\frac{\partial \Delta \kappa_S}{\partial u_1} = 2 \frac{x_1}{\rho_1 u_1^3} \quad (\text{C29})$$

$$\frac{\partial \Delta \kappa_S}{\partial u_2} = 2 \frac{x_2}{\rho_2 u_2^3} \quad (\text{C30})$$

$$\frac{\partial \Delta \kappa_S}{\partial u} = -\frac{2}{\rho u^3} \quad (\text{C31})$$

As derivadas parciais do desvio da viscosidade $\Delta \eta$ (C5) se encontram a seguir:

$$\frac{\partial \Delta \eta}{\partial x_1} = -\eta_1 + \eta_2 \quad (\text{C32})$$

$$\frac{\partial \Delta \eta}{\partial x_2} = \eta_1 - \eta_2 \quad (\text{C33})$$

$$\frac{\partial \Delta \eta}{\partial \eta} = 1 \quad (\text{C34})$$

$$\frac{\partial \Delta \eta}{\partial \eta_1} = -x_1 \quad (\text{C35})$$

$$\frac{\partial \Delta \eta}{\partial \eta_2} = -x_2 \quad (\text{C36})$$

Por último, para energia de Gibbs de ativação de fluxo excesso ΔG^{*E} (C7), as suas derivadas são:

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial x_1} = RT[\ln(\eta_2 V_2) - \ln(\eta_1 V_1)] \quad (\text{C37})$$

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial x_2} = RT[-\ln(\eta_2 V_2) + \ln(\eta_1 V_1)] \quad (\text{C38})$$

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial \eta_1} = -\frac{RTx_1}{\eta_1} \quad (\text{C39})$$

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial \eta_2} = -\frac{RTx_2}{\eta_2} \quad (\text{C40})$$

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial \eta} = \frac{RT}{\eta} \quad (\text{C41})$$

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial V} = \frac{RT}{V} \quad (\text{C42})$$

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial V_1} = -\frac{RTx_1}{V_1} \quad (\text{C43})$$

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial V_2} = -\frac{RTx_2}{V_2} \quad (\text{C44})$$

$$\frac{\partial \Delta G^{*E}}{\partial T} = R[\ln(\eta V) - x_2 \ln(\eta_2 V_2) - x_1 \ln(\eta_1 V_1)] \quad (\text{C45})$$

Entretanto, ainda resta a incerteza do volume molar ($0,002 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), o qual pode ser gerado pelas expressões abaixo:

$$u(V) = \sqrt{\left[\frac{\partial V}{\partial x_1} u(x_1) \right]^2} \quad (\text{C46})$$

$$V = \frac{x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2}{\rho} = \frac{(1 - x_2) M_1 + x_2 M_2}{\rho} \quad (\text{C47})$$

$$\frac{\partial V}{\partial x_1} = \frac{M_1 - M_2}{\rho} \quad (\text{C48})$$

$$\frac{\partial V}{\partial x_2} = \frac{M_2 - M_1}{\rho} \tag{C49}$$