



Ciência e Tecnologia de Alimentos

ISSN: 0101-2061

revista@sbcta.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência e  
Tecnologia de Alimentos  
Brasil

POVH, Fabrício P.; RODRIGUES, Vera M.; MEIRELES, Maria A.A.; PINHEIRO, Nanci  
DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR  
CROMATOGRAFIA GASOSA

Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 26, núm. 2, abril-junio, 2006, pp. 465-474

Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos  
Campinas, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=395940078034>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA<sup>1</sup>

Fabício P. POVH<sup>5</sup>, Vera M. RODRIGUES<sup>3</sup>, Maria A.A. MEIRELES<sup>4</sup>, Nanci PINHEIRO<sup>2,\*</sup>

## RESUMO

O conhecimento das pressões de vapor dos compostos naturais e suas propriedades críticas, de grande interesse para a extração supercrítica e impregnação de polímeros pelo processo supercrítico, é imprescindível para se fazer a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases. No entanto, a escassez de dados experimentais desses compostos, devida à alta volatilidade, ou facilidade à degradação em temperaturas baixas, requer a utilização de métodos especiais. Neste trabalho, determinaram-se as pressões de vapor da curcumina, nicotina, d-limoneno,  $\beta$ -mirceno, citronelal e linalol, através de um método que utiliza medidas de tempo de retenção por cromatografia gasosa. Utilizou-se detector de ionização de chama e coluna em fase estacionária não polar, em condições isotérmicas. O método apresenta vantagens em relação a outros métodos, quanto à rapidez de análise, quantidade e repetibilidade das amostras. Para as determinações das pressões de vapor destes compostos naturais requer-se o conhecimento da temperatura normal de ebulição, ou temperatura de fusão e das pressões de vapor dos homólogos dos compostos analisados.

**Palavras-chave:** cromatografia gasosa, contribuição de grupos, homólogos, pressão de vapor.

## SUMMARY

DETERMINATION OF VAPOR PRESSURE OF ORGANIC COMPOUNDS BY GAS CHROMATOGRAPHY. The knowledge of the vapor pressures of natural compounds, as well as their critical properties are of great interest for the application of supercritical extraction and supercritical impregnation dye, and necessary for the thermodynamic modeling of equilibria phase. The scarcity of experimental data for these compounds results from their low volatility or easiness to degrade at low temperatures, therefore, requires the use of special methods. In this work, the vapor pressures of curcumin, nicotine, d-limonene,  $\beta$ -myrcene, citronellal and linalool were determined through a method based on the retention time in a gas chromatographer column. A flame ionization detector and a column with non-polar stationary phase were used, under isothermal conditions. This method has the advantages of giving faster analysis, uses small size samples and shows good reproducibility. For the determination of the vapor pressure of these natural compounds, the normal boiling or fusion temperatures and the vapor pressures of the homologous series of these compounds is required.

**Keywords:** gas chromatography, group contribution method and homologous compounds, vapor pressure.

## 1- INTRODUÇÃO

Os problemas industriais envolvem, na sua grande maioria, o contato entre duas ou mais fases em equilíbrio. Conseqüentemente, o desenvolvimento de tais processos, exige modelos termodinâmicos confiáveis e precisos para representar o equilíbrio entre as fases.

Para a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em sistemas binários ou multicomponentes, através de equações de estado generalizadas, é preciso conhecer as pressões de vapor dos compostos puros que formam a mistura.

No entanto, as dificuldades de encontrar e correlacionar as pressões de vapor, seja por interpolação ou extrapolação, sobre as linhas curvas da pressão de vapor em função da temperatura absoluta, aliadas à escassez de dados experimentais de compostos naturais, nos levou a utilizar o método da cromatografia gasosa, como um método alternativo para medir pressão de vapor de compostos naturais. Este método se baseia nas medidas do tempo de retenção dos compostos, utilizando-se, para tanto, qualquer tipo de detector, mas o mais utilizado é o de ionização de chama e coluna em fase estacionária, em condições isotérmicas.

No entanto, a precisão deste método depende de três fatores principais: (i) a exatidão dos valores das pressões de vapor dos compostos de referência ( $P_R$ ); (ii) a similaridade dos coeficientes de atividade à diluição infinita na fase estacionária entre os compostos testes ( $\gamma_T$ ) e os compostos de referência ( $\gamma_R$ ) para a faixa de temperatura estudada. Ou, ainda, o conhecimento da relação entre os coeficientes de atividade à diluição infinita na fase estacionária para os compostos testes e os compostos de referência para a mesma faixa de temperatura; (iii) a similaridade da estrutura e da polaridade entre os compostos de referência e dos compostos de interesse.

Sabe-se que a pressão exercida por um vapor puro, em equilíbrio com sua fase líquida, é chamada de pressão

<sup>1</sup>Recebido para publicação em 4/11/2005 Aceito para publicação em 28/4/2006 (001632)

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM)

Avenida Colombo, 5.790, CEP 87020-900 – Maringá (PR), Brasil

E-mail: nanci@deq.uem.br

<sup>3</sup>EA – Faculdade de Engenharia e Arquitetura (Fear) da Universidade de Passo Fundo (UPF)

BR-285, Caixa Postal 611, CEP 99001-970 – Passo Fundo (RS), Brasil.

<sup>4</sup>Laboratório de Tecnologia Supercrítica: Extração, Fracionamento e Identificação de Extratos Vegetais (Lasefi), Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) / Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp Caixa Postal 6121, CEP 13083-970 – Campinas (SP), Brasil

<sup>5</sup>Departamento de Agronomia (DAG) da Universidade Estadual de Maringá

\*A quem a correspondência deve ser enviada

de vapor e é determinada, unicamente, pela natureza do líquido e pela temperatura do sistema em equilíbrio, a qual é chamada de temperatura de saturação ( $T_s$ ). Quando a pressão de vapor de um líquido se torna igual à pressão externa sobre o sistema, o líquido entrará em ebulição e a temperatura correspondente a tal estado é a temperatura de ebulição ( $T_b$ ). Embasados nesse conceito, foram desenvolvidos alguns métodos experimentais para medir a pressão de vapor, sendo três reconhecidos oficialmente e aceitos pela Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento das Américas (OECD): (i) Método da Saturação Gasosa [1-2]; (ii) Método da Efusão ou Balanço de Vapor [3-9]; (iii) Método da Cromatografia Gasosa [10-16].

O método da cromatografia surgiu na década de 50, quando alguns pesquisadores testaram a validade da cromatografia gás-líquido para determinação da pressão de vapor de alguns compostos [17, 18, 19].

A técnica de contribuição de grupos também foi usada para gerar dados estimativos de temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, fator acêntrico e pressão de vapor para compostos puros [20, 21, 22]. O método por contribuição de grupo Unifac foi utilizado para prever o coeficiente de atividade.

A baixa pressão de vapor de compostos naturais à temperatura ambiente (ex. curcumina, nicotina,  $\beta$ -caroteno, etc.), é difícil de determinar experimentalmente com precisão, por isso escolheu-se a técnica da cromatografia gasosa. No entanto, para a determinação da pressão de vapor desses compostos requer-se o conhecimento de temperaturas de ebulição ou fusão e a pressão de vapor de compostos de referência bastante precisos. Além disso, estes compostos de referência devem ter em sua estrutura molecular grupos funcionais similares às estruturas moleculares dos compostos testes.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi propor o desenvolvimento de uma sistemática para o cálculo da pressão de vapor de compostos, por um método que utiliza medidas do tempo de retenção por cromatografia gasosa. Este método relaciona o tempo de retenção dos compostos testes com o tempo de retenção dos compostos de referência (compostos homólogos), tendo como base teórica a equação de Clapeyron. Assim, para validar o método da cromatografia gasosa, foram feitos testes preliminares para medir as pressões de vapor de alguns álcoois, cujas pressões de vapor são conhecidas na literatura.

Em seguida, foram determinadas as pressões de vapor de alguns compostos de óleos essenciais, do pigmento natural curcumina e da nicotina, sendo que estes compostos não possuem homólogos com pressões de vapor conhecidas na literatura, por isso utilizaram-se, como compostos de referência, compostos cujas estruturas moleculares são similares às destes compostos testes. Em paralelo à determinação dos tempos de retenção, determinaram-se os coeficientes de atividade à diluição infinita dos compostos testes e de referência, com relação à fase estacionária da coluna cromatográfica.

## 2 - MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 - Materiais

Os compostos utilizados neste trabalho foram obtidos da Aldrich Chemical Company e Sigma Chemical Company. A *Tabela 1* apresenta dados sobre os álcoois utilizados para validação do método cromatográfico e a *Tabela 2*, dados sobre os compostos a serem testados, com seus respectivos pontos de ebulição e de fusão, pressões críticas e temperaturas críticas.

**TABELA 1** – Dados de temperatura e pressão dos álcoois

Álcoois	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (mm Hg)
Propanol <sup>[23]</sup> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> :OH)	97,8	-127,00	263,60	38.734,54
2-Butanol <sup>[23]</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> :OH)	99,5	-114,70	263,00	31.442,72
2-Pentanol <sup>[24]</sup> (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> :OH)	119,0	-73,15	278,85	29.104,66
3-Hexanol <sup>[25]</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> :OH)	135,0	-	309,25	25.209,17
4-Octanol <sup>[25]</sup> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> :OH)	176,3	-40,70	352,00	-

### 2.2 - Metodologia de trabalho

Escolhem-se os compostos testes, ou seja, aqueles cuja pressão de vapor será determinada pelo método da cromatografia gasosa. Em seguida, escolhem-se os compostos de referência, os quais são homólogos dos compostos testes, além de terem uma pressão de vapor experimental precisa e conhecida da literatura.

Na possibilidade de não se conhecer os compostos homólogos, procuram-se compostos cuja molécula tenha um grupamento químico forte, semelhante aos compostos testes. Neste caso, a pressão de vapor dos compostos selecionados também deve ser precisa.

Após selecionar a coluna cromatográfica compatível com os compostos a serem analisados, lêem-se os tempos de retenção de todos os compostos (testes e referência), para uma determinada faixa de temperatura.

Em paralelo, determinam-se os coeficientes de atividade à diluição infinita dos compostos testes e de referência com relação à fase estacionária da coluna cromatográfica.

Após cumprir todas as etapas citadas anteriormente, calcula-se a pressão de vapor de todos os compostos, baseando-se nos tempos de retenção e na pressão de vapor dos compostos de referência, tendo como base teórica a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 1):

$$\frac{dp^\circ}{dT} = \frac{\Delta H}{(V - v)T} \quad (1)$$

Sendo:

T – Temperatura absoluta;  $\Delta H$  – Calor latente por mol; V – Volume do vapor por mol; v – Volume do líquido por mol

Ignorando os efeitos da compressibilidade à pressão baixa, a lei do gás ideal pode ser aplicada e “v” é desprezível, se comparado com “V”, então (Equação 2):

$$V = \frac{RT}{p^\circ}; \quad \frac{dp^\circ}{dT} = \frac{\Delta H_p^\circ}{RT^2} \quad \text{e} \quad \frac{1}{\Delta H} d(\ln p^\circ) = \frac{1}{RT^2} dT \quad (2)$$

A limitação da Equação (2) depende da faixa de temperatura e pressão, na qual o calor latente de vaporização ( $\Delta H$ ) pode ser considerado constante. Assim, reescrevendo a Equação (2) para duas substâncias à mesma temperatura (Equação 3):

$$\frac{1}{\Delta H_1} d(\ln p_1^\circ) = \frac{1}{RT^2} dT \quad \text{e} \quad \frac{1}{\Delta H_2} d(\ln p_2^\circ) = \frac{1}{RT^2} dT \quad (3)$$

**TABELA 2** – Dados de temperatura, pressão e estrutura dos compostos testes e de referência

Compostos	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Estruturas
curcumina (C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )	-	180,5 <sup>[28]</sup>	
pireno (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> )	394,40 <sup>[24-25]</sup>	156,0 <sup>[24-25]</sup>	
nicotina (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> )	245,5 <sup>[29]</sup>	-7,9 <sup>[29]</sup>	
fenil-hidrazina (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )	239,5 <sup>[29]</sup>	19,6 <sup>[29]</sup>	
d-limoneno (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	178,15 <sup>[25]</sup>	-	
β-mirceno (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	167,00 <sup>[25]</sup>	-	
citronelal (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)	206,00 <sup>[25]</sup>	-	
linalol (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)	198,00 <sup>[25]</sup>	-	
1,8-cineol (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O)	176,40 <sup>[25]</sup>	-	

Tem-se (Equação 4):

$$d(\ln p_1^o) = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} d(\ln p_2^o) \quad (4)$$

Desta forma, a Equação (4) pode ser utilizada para uma faixa mais ampla de temperatura e pressão, porque o termo  $\Delta H_1/\Delta H_2$  é menos influenciável pela temperatura (especialmente para compostos com estrutura química semelhante). Integrando a Equação (4) tem-se (Equação 5):

$$\ln p_1^o = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \ln p_2^o + C \quad (5)$$

Sendo:

C – Constante de integração

Por outro lado, a equação fundamental da cromatografia gasosa, relacionando volume de retenção e pressão de vapor, foi dada por HERINGTON [26] (Equação 6):

$$\ln\left(\frac{V_{R2}}{V_{R1}}\right) = \ln\left(\frac{p_1^o}{p_2^o}\right) + \ln\left(\frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty}\right) \quad (6)$$

Sendo:

$V_R$  – Volume de retenção;  $p^o$  – Pressão de vapor;  $\gamma^\infty$  – coeficiente de atividade a diluição infinita

Através da Equação (6) calcula-se o coeficiente de atividade à diluição infinita, desde que as pressões de vapor sejam conhecidas e o volume de retenção determinado cromatograficamente. A cromatografia gasosa também pode ser aplicada para calcular a pressão de vapor de compostos químicos, quando a pressão de vapor de seus homólogos for conhecida.

Conhecendo-se a vazão do gás e o volume de retenção, determina-se o tempo de retenção. Ou, ainda, pode-se determinar o tempo de retenção dos compostos, utilizando-se um integrador/plotador. Assim, a Equação (6) pode ser reescrita como (Equação 7):

$$\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right) = \ln\left(\frac{p_1^o}{p_2^o}\right) + \ln\left(\frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty}\right) \quad (7)$$

Se os coeficientes de atividade à diluição infinita são aproximadamente iguais, então a Equação (7) reduz-se à (Equação 8):

$$-\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) = \ln\left(\frac{p_1^o}{p_2^o}\right) \text{ ou ainda } \ln p_1^o = \ln p_2^o - \ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) \quad (8)$$

Igualando-se as Equações (5) e (8) obtém-se (Equação 9):

$$\ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) = \left(1 - \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2}\right) \ln p_2^o - C \quad (9)$$

Os subscritos 1 e 2 referem-se aos compostos testes e de referência, respectivamente e  $\Delta H$  é o calor de vaporização. A razão ( $t_1/t_2$ ) é o tempo de retenção relativo.

Graficando-se  $\ln(t_1/t_2)$  em função de  $\ln p_2^o$  (pressão de vapor do composto de referência), a inclinação será dada por  $(1 - \Delta H_1/\Delta H_2)$  e o ponto de intersecção será (-C), em várias temperaturas. Portanto, conhecendo-se esses parâmetros, pode-se determinar as pressões de vapor dos compostos testes a 25°C, ou em qualquer outra temperatura, desde que as pressões de vapor dos compostos de referência sejam conhecidas à mesma temperatura, utilizando-se a Equação (5-a):

$$\ln(p_1^o)_{51^\circ\text{C}} = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \ln(p_2^o)_{51^\circ\text{C}} + C \quad (5-a)$$

Se o composto for sólido, sua pressão de vapor  $P_s$  será mais baixa que a pressão do líquido sub-resfriado  $P_L$  (definida como sendo a pressão de vapor de líquido extrapolada abaixo de seu ponto de fusão). É necessário, pois, converter a pressão de vapor do sólido  $P_s$ , em pressão de vapor de líquido sub-resfriado  $P_L$ , baseada na literatura [27] (Equação 10).

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_L}\right) = -\frac{\Delta S_F}{R} \left(\frac{T_M}{T} - 1\right) \quad (10)$$

Sendo:

$T_M$  e  $T$  – temperaturas absoluta de fusão e ambiente, respectivamente;  $R$  – constante dos gases;  $\Delta S_F$  – entropia de fusão

Normalmente usa-se o valor de  $\Delta S_F = 56,5 \text{ J/k.mol}$ , ou  $\Delta S_F/R = 6,79$  para todas as substâncias [27]. Em todos os artigos encontrados na literatura e relatados na revisão bibliográfica, os coeficientes de atividade à diluição infinita dos compostos testes ( $\gamma_T^\infty$ ) e dos compostos de referência ( $\gamma_R^\infty$ ) eram aproximadamente iguais, isto é, a relação ( $\gamma_T^\infty/\gamma_R^\infty$ ) era desprezada na Equação (7) para o cálculo das pressões de vapor.

## 2.3 - Cromatografia

As amostras ( $\cong 1\mu\text{L}$ ) dos álcoois, curcumina e nicotina foram analisadas em cromatógrafo gasoso Varian 3300, com detector de ionização de chama (FID), a uma taxa de split/splitless de 1:12,5. Utilizou-se uma coluna capilar de sílica fundida (com 5% de metilsilicone) de 15 m X 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura (marca Quadrex), a uma vazão de

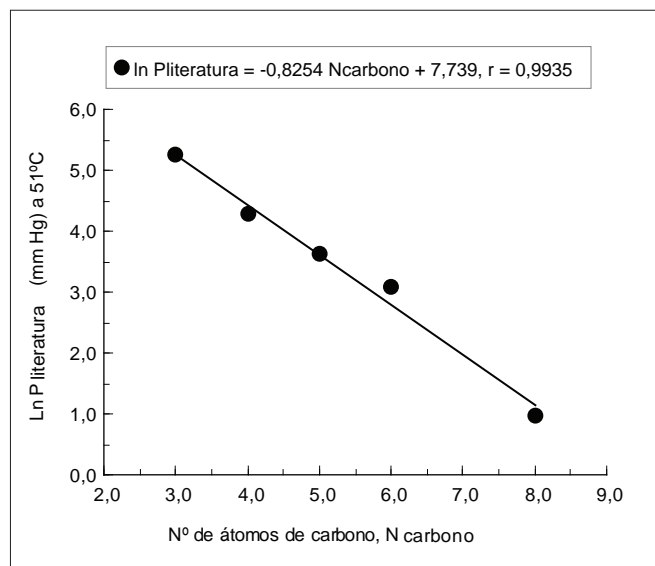
1,9mL/min, temperatura do injetor de 225°C e temperatura do detector de 250°C. O tempo de retenção, em minutos, foi reportado num integrador/plotador modelo CG300, com intervalos de temperatura mostrados nas Tabelas 3 e 4.

Para as amostras dos compostos de óleo essencial foi utilizada uma coluna de sílica fundida DB5 de 25 m X 0,25 µm de espessura, a uma vazão de 1,8 mL/min, temperatura do injetor de 240°C, temperatura do detector de 280°C e uma taxa de *split/splitless* de 1:100.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

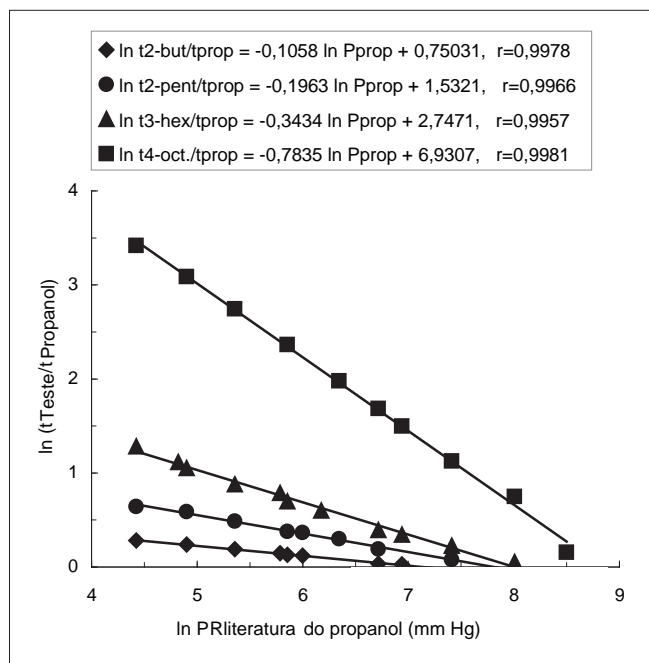
#### 3.1 - Validação do método cromatográfico

Dentre os compostos, a escolha do composto de referência é crítica, pois influencia diretamente na precisão dos valores da pressão de vapor dos compostos testes, por isso foi feita uma verificação graficando-se  $\ln P_{\text{literatura}}$  (a 51°C) de todos os compostos em função de seu respectivo número de átomos de carbono, cuja equação linear é:  $\ln P_{\text{literatura}} = -0,8254 N_{\text{C}} + 7,739$ , com coeficiente de correlação linear ( $r=0,9935$ ), conforme ilustra a Figura 1.



**FIGURA 1** – Logaritmo da  $P_{\text{lit}}$  (mm Hg) dos álcoois a 51°C, em função de seus respectivos  $N_{\text{carbono}}$

Para a comprovação do método cromatográfico, inicialmente graficou-se  $\ln(t_{\text{Teste}}/t_{\text{Referência}})$  em função de  $\ln P_{\text{RLiteratura}}$  do composto de referência (propanol) utilizando a Equação(9). A Figura 2 ilustra a linearidade dos logaritmos da relação entre o tempo de retenção dos compostos testes e o tempo de retenção do composto de referência, em função do logaritmo da pressão de vapor do composto propanol.



**FIGURA 2** – Logaritmo do  $(t_{\text{Teste}}/t_{\text{Referência}})$  em função do logaritmo da  $P_{\text{Rpropanol}}$

Graficando-se  $\ln(t_{\text{T}}/t_{\text{R}})$ , em função de  $\ln P_{\text{RLiteratura}}$  do propanol, para todos os álcoois, foi possível calcular as constantes  $(1 - \Delta H_{\text{T}}/\Delta H_{\text{R}})$  e  $(-C)$ , através da equação  $\ln(t_{\text{T}} - t_{\text{R}}) = (1 - \Delta H_{\text{T}}/\Delta H_{\text{R}})\ln P_{\text{RLiteratura}} - C$ . Com estes dados, calcula-se a pressão de vapor dos álcoois, através da equação:  $\ln P_{\text{GG}} = (\Delta H_{\text{T}}/\Delta H_{\text{R}})\ln P_{\text{RLiteratura}} + C$ . A Tabela 3 ilustra os valores dessas constantes, a pressão de vapor ( $P_{\text{CG}}$ ) e a pressão de vapor dos álcoois encontrados na literatura ( $P_{\text{Literatura}}$ ).

Para comprovação da validade do método cromatográfico foram calculadas as pressões de vapor cromatografadas ( $P_{\text{CG}}$ ) dos álcoois selecionados, conforme dados mostrados na Tabela 4 e comparados com seus respectivos valores de pressão de vapor ( $P_{\text{literatura}}$ ) [23]. A Figura 3 ilustra a relação

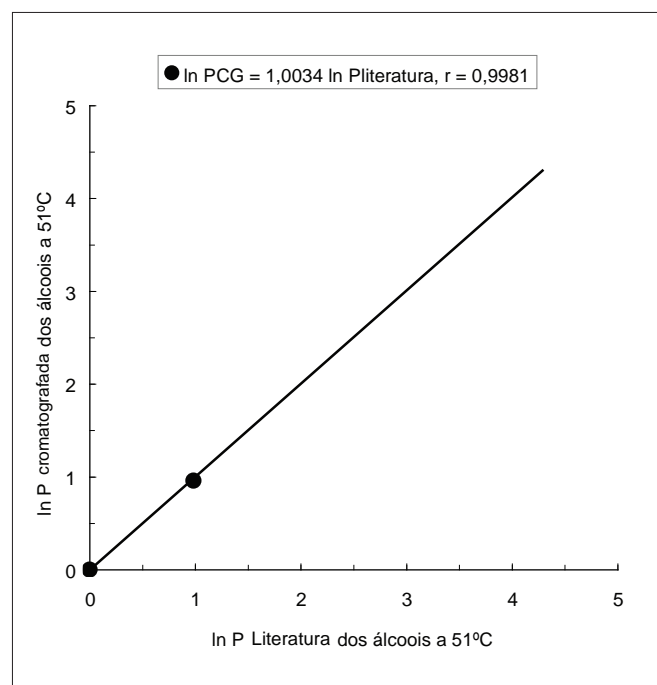
**TABELA 3** – Valores das constantes  $(\Delta H_{\text{T}}/\Delta H_{\text{R}})$ ,  $(C)$  e  $(r)$ ,  $P_{\text{cromatografada}}$  e  $P_{\text{literatura}}$  a 51°C

Compostos	Constantes $\left(\frac{\Delta H_{\text{T}}}{\Delta H_{\text{R}}}\right)$ (C) (r)	$\ln P_{\text{cromatografada}}$ a 51°C $\ln P_{\text{prop.}} = 4,423$	$\ln P_{\text{cromat.}}$ (mm Hg) Eq. (11) a 51°C	$\ln P_{\text{literatura}}$ (mm Hg) a 51°C [23]	Faixa temp. (°C) usada na ref. [23]
2-Butanol	1,1058-0,7503 0,9978	4,140	4,300	4,286	10-240
2-Pentanol	1,1963-1,5321 0,9966	3,759	3,649	3,637	10-240
3-Hexanol	1,3434-2,7471 0,9957	3,194	3,088	3,078	10-240
4-Octanol	1,7835-6,9307 0,9988	0,958	0,985	0,982	10-240



linear entre a pressão de vapor cromatográfica ( $P_{CG}$ ) e a pressão de vapor encontrada na literatura ( $P_{literatura}$ ), à mesma temperatura de 51°C, através da equação da reta:

$$\ln P_{\text{cromatografada}} \text{ (mm Hg)} = 1,0034 \ln P_{\text{literatura}} \quad (n=5, r=0,9981) \quad \text{Equação (11)}$$



**FIGURA 3** – Logaritmo da  $P_{literatura}$  em função do logaritmo da  $P_{CG}$  a 51°C

Como a correlação representada pela *Equação (11)* mostrou bom resultado, ou seja, a inclinação próxima de “1” e um coeficiente de correlação linear de 0,9981, conforme ilustrado na *Figura 3*, conclui-se que o uso do método da cromatografia gasosa para determinação da pressão de vapor para os compostos polares (álcoois) é válido.

As *Tabelas 4, 5, 6 e 7* apresentam os valores da pressão de vapor (mm Hg) dos álcoois, calculadas pela *Equação (5-a)*, na faixa de temperatura em foram medidos os tempos de retenção de cada composto.

**TABELA 4** – Pressão de vapor (mm Hg) do 2-Butanol

Temperatura (°C)	$P_{CG}$ (mm Hg)	$P_{lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
51	62,84	67,35	-6,70
59	106,62	106,24	0,36
70	176,53	175,85	0,39
77	283,68	282,50	0,42
79	306,18	304,89	0,42
81	359,03	357,47	0,44
101	795,10	791,25	0,49
107	1.017,45	1.012,37	0,50

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{lit.})/P_{lit.}$$

**TABELA 5** – Pressão de vapor (mm Hg) do 2-Pentanol

Temperatura (°C)	$P_{CG}$ (mm Hg)	$P_{lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
51	42,91	40,00	7,28
59	76,02	68,51	2,03
70	131,17	119,32	9,31
79	237,99	226,48	5,08
81	282,73	269,12	5,06
91	427,19	397,65	7,43
101	668,24	658,97	1,41

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{lit.})/P_{lit.}$$

**TABELA 6** – Pressão de vapor (mm Hg) do 3-Hexanol

Temperatura (°C)	$P_{CG}$ (mm Hg)	$P_{lit.}$ (mm Hg) <sup>(1)</sup>	Erro (%)
51	24,39	22,72	7,35
57	41,65	39,03	6,71
59	46,38	43,61	6,35
70	85,57	82,06	4,28
77	152,29	142,74	6,69
79	167,09	168,38	-0,77
87	257,17	245,87	4,60
101	532,65	494,18	7,78
107	718,70	697,38	3,06
120	1.351,32	1.268,02	6,57

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{lit.})/P_{lit.}$$

**TABELA 7** – Pressão de vapor (mm Hg) do 4-Octanol

Temperatura (°C)	$P_{CG}$ (mm Hg)	$P_{lit.}$ (mm Hg) <sup>(1)</sup>	Erro (%)
51	2,61	2,67	-2,25
59	6,11	4,90	24,69
70	13,78	11,49	19,93
79	33,49	27,08	23,67
91	80,12	51,37	55,97
101	156,15	103,43	50,97
107	232,43	181,02	28,40
120	537,44	517,12	3,93
138	1.553,09	1.137,73	36,51

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{lit.})/P_{lit.}$$

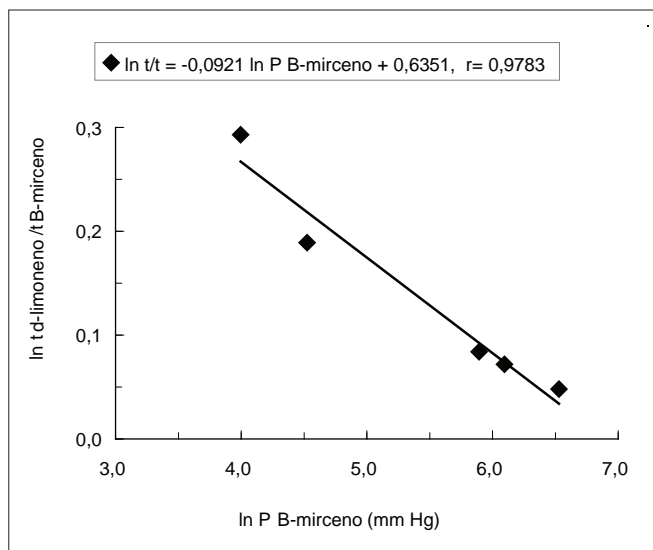
Comparando-se os valores das pressões de vapor calculadas pelo método da cromatografia gasosa e as pressões de vapor relatadas na literatura por GALLANT [23], os erros percentuais são aceitáveis, com exceção do 4-octanol, que apresentou erros inaceitáveis em algumas temperaturas, provavelmente por ser um produto comercial. Além do mais, os valores das pressões de vapor obtidas da literatura estavam apresentadas na forma de retas em papel di-logaritmo, o que pode ocasionar erros de leitura.

### 3.2 - Determinação da pressão de vapor pelo método cromatográfico

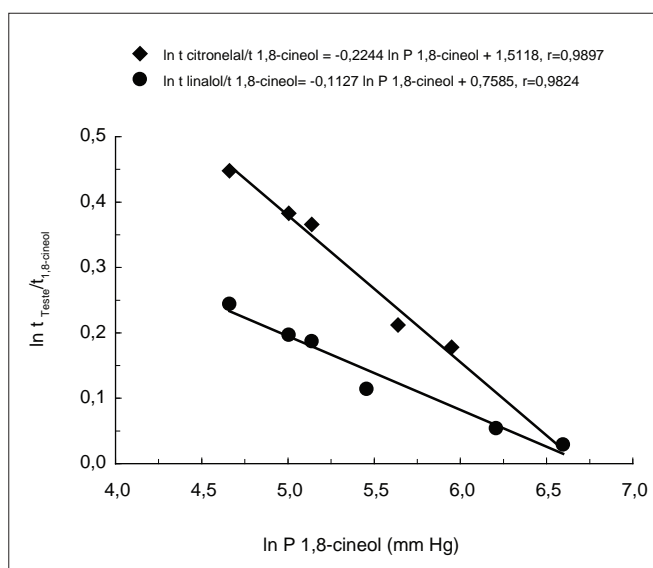
Primeiramente, agruparam-se os compostos cujas estruturas moleculares eram similares. Depois, mediram-se os tempos de retenção dos compostos testes e de referência. No primeiro grupo classificou-se como composto teste o d-limoneno e o  $\beta$ -mirceno como composto de referência. No segundo grupo, classificaram-se como compostos testes

o citronelal e o linalol e como composto de referência o 1,8-cineol. No terceiro grupo a pressão de vapor da curcumina foi determinada a partir do pireno, considerado como composto de referência. O quarto grupo refere-se à nicotina como composto teste e a fenil-hidrazina como composto de referência.

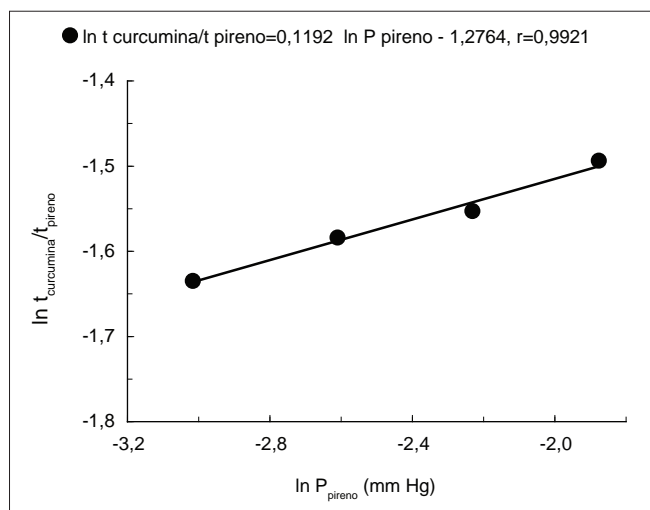
Inicialmente, foi feita a verificação da validade do método cromatográfico dos compostos testes em relação aos compostos escolhidos como referência. Graficou-se, portanto, o logaritmo da razão entre o tempo de retenção do composto teste com o tempo de retenção do composto de referência, selecionado em função do logaritmo da pressão de vapor do composto de referência, cuja pressão de vapor era conhecida na literatura. As Figuras 4, 5, 6 e 7 ilustram essa linearidade.



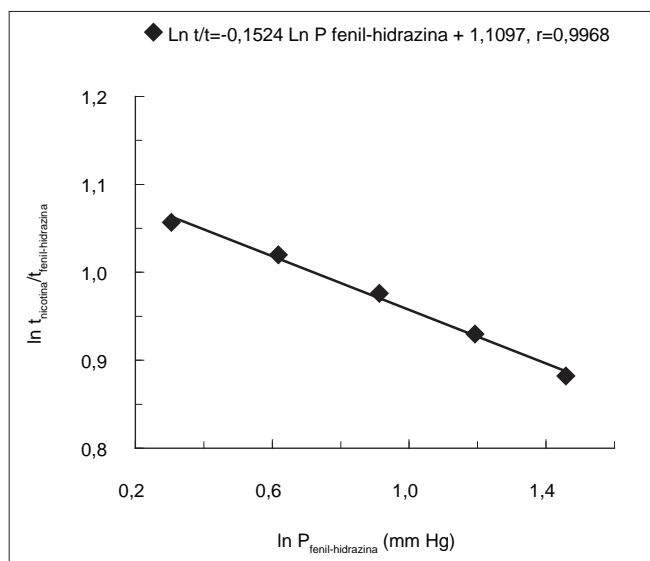
**FIGURA 4** – Logaritmo do  $t_{d\text{-limoneno}}/t_{\beta\text{-mirceno}}$  em função do logaritmo da pressão do  $\beta$ -mirceno



**FIGURA 5** – Logaritmo do  $t_{\text{teste}}/t_{1,8\text{-cineol}}$  em função do logaritmo da pressão do 1,8-cineol



**FIGURA 6** – Logaritmo do  $t_{\text{curcumina}}/t_{\text{pireno}}$  em função do logaritmo da pressão do pireno



**FIGURA 7** – Logaritmo do  $t_{\text{nicotina}}/t_{\text{fenil-hidrazina}}$  em função do logaritmo da pressão do fenil-hidrazina

As constantes  $(1 - \Delta H_{\text{Teste}}/\Delta H_{\text{Referência}})$  e  $(-C)$ , foram calculadas a partir das retas dos Gráficos 4, 5, 6 e 7, por meio da equação  $\ln(t_T - t_R) = (1 - \Delta H_T/\Delta H_R) \ln P_{R\text{literatura}} - C$ . Na Tabela 8, estão impressas todas as constantes necessárias para o cálculo da pressão de vapor dos compostos em estudo.

**TABELA 8** – Valores das constantes  $(\Delta H_T/\Delta H_R)$ ;  $(C)$  e  $(r)$

Compostos	Constantes		
	$\left(\frac{\Delta H_T}{\Delta H_R}\right)$	(C)	(r)
d-limoneno	1,0921	-0,6351	0,9783
citronelal	1,2244	-1,5118	0,9897
linalol	1,1127	-0,7585	0,9824
curcumina	0,8808	1,2764	0,9921
nicotina	1,1524	-1,1097	0,9968



Com os valores das constantes calculadas, determinou-se a pressão de vapor dos compostos testes, através da equação:  $\ln P_G = (\Delta H_T / \Delta H_R) \ln P_{\text{Referência}} + C$ . As Tabelas 9, 10, 11, 12 e 13 apresentam as pressões de vapor determinadas cromatograficamente ( $P_{CG}$ ) com as pressões de vapor da literatura ( $P_{Lit.}$ ), com seus respectivos erros percentuais.

**TABELA 9** –  $P_{CG}$  e  $P_{Lit.}$  do d-limoneno, tendo o  $\beta$ -mirceno como referência

Temperatura (°C)	Pressão de vapor experimental $P_{CG}$ (mm Hg)	Pressão de vapor literatura[25] $P_{Lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
92	41,589	45,379	-8,35
98	53,640	60,920	-11,95
106	74,192	82,605	-10,18
148	330,874	360,466	-8,21
155	412,093	440,707	-6,49
171	661,970	680,555	-2,73

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{Lit.})/P_{Lit.}$$

**TABELA 10** –  $P_{CG}$  e  $P_{Lit.}$  do citronelal, tendo o 1,8 cineol como referência

Temperatura (°C)	Pressão de vapor experimental $P_{CG}$ (mm Hg)	Pressão de vapor literatura[25] $P_{Lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
110	66,362	30,768	115,69
120	101,121	46,354	118,15
124	119,005	54,267	119,29
134	175,656	79,297	121,52
140	219,503	98,603	122,61
150	313,843	139,662	124,72
160	440,562	194,394	126,63
175	709,345	309,754	129,00

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{Lit.})/P_{Lit.}$$

**TABELA 11** –  $P_{CG}$  e  $P_{Lit.}$  do linalol, tendo o 1,8 cineol como referência.

Temperatura (°C)	Pressão de vapor experimental $P_{CG}$ (mm Hg)	Pressão de vapor literatura [25] $P_{Lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
110	83,747	39,311	113,04
120	122,801	59,090	107,82
124	142,388	69,118	106,01
134	202,835	100,749	101,33
140	248,366	125,096	98,54
150	343,714	176,768	94,44
160	467,794	245,451	90,59
175	721,166	389,756	85,03

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{Lit.})/P_{Lit.}$$

**TABELA 12** –  $P_{CG}$  e  $P_{Lit.}$  da curcumina, tendo o pireno como referência

Temperatura (°C)	Pressão de vapor experimental $P_{CG}$ (mm Hg)	Pressão de vapor literatura[28] $P_{Lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
25	$6,042 \times 10^{-19}$	$3,856 \times 10^{-20}$	-
40	$1,971 \times 10^{-12}$	$1,500 \times 10^{-19}$	-
50	$8,596 \times 10^{-10}$	$3,4099 \times 10^{-18}$	-
60	$7,060 \times 10^{-08}$	$5,986 \times 10^{-17}$	-
80	$2,649 \times 10^{-5}$	$6,190 \times 10^{-15}$	-
100	$1,142 \times 10^{-3}$	$5,586 \times 10^{-13}$	-
120	$1,498 \times 10^{-2}$	$2,667 \times 10^{-11}$	-

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{Lit.})/P_{Lit.}$$

**TABELA 13** –  $P_{CG}$  e  $P_{Lit.}$  da nicotina, tendo a fenil-hidrazina como referência

Temperatura (°C)	Pressão de vapor experimental $P_{CG}$ (mm Hg)	Pressão de vapor literatura [28] $P_{Lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
80	0,468	2,988	-84,32
85	0,672	3,919	-82,85
90	0,944	5,062	-81,34
95	1,303	6,449	-79,80
100	1,768	8,114	-78,21

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{Lit.})/P_{Lit.}$$

Analisando os resultados das Tabelas 9, 10, 11, 12 e 13 observou-se que o erro percentual verificado para o d-limoneno, tendo como composto de referência o  $\beta$ -mirceno, na faixa de temperatura estudada, é razoável, uma vez que as pressões de vapor do d-limoneno e do  $\beta$ -mirceno, encontradas na literatura são pressões preditas por equações.

No entanto, as diferenças entre as pressões de vapor determinadas pelo método da cromatografia gasosa com as pressões de vapor obtidas da literatura, do citronelal e do linalol são inaceitáveis. Mas, por outro lado, observa-se que o erro é relativamente constante para todas as temperaturas. Então, pode-se deduzir que os coeficientes de atividade à diluição infinita do citronelal e do linalol, na fase estacionária da coluna ( $\gamma_T^\infty$ ), e os coeficientes de atividade à diluição infinita do composto de referência 1,8-cineol, na fase estacionária da coluna ( $\gamma_R^\infty$ ), provavelmente são diferentes e não podem ser desprezados no cálculo da pressão de vapor pelo método da cromatografia gasosa. Portanto, fez-se a predição dos coeficientes de atividade à diluição infinita pelo método UNIFAC, apresentados no Item 3.3.

Quanto aos valores das pressões de vapor da curcumina, calculadas pelo método cromatográfico e comparadas às pressões de vapor preditas pelo método de CONSTANTINO-GANI [21] e CHEIN-HSIUN [22], não puderam ser comparadas. Neste caso, o pireno não pode ser utilizado como composto de referência. Além do mais, o valor médio do  $\Delta S_f = 56.5 \text{ J/K.mol}$  (ou  $\Delta S_f/R = 6.79$ ) foi definido, na literatura [27], para hidrocarbonetos rígidos e alguns álcoois e, neste caso, extrapolado para a curcumina e o pireno.

Já o erro percentual entre os valores das pressões de vapor da nicotina e da fenil-hidrazina, apresentaram erros constantes, em torno de 81%, provavelmente devido às pressões de vapor obtidas da literatura, tanto da fenil-hidrazina quanto da nicotina não serem precisas, pois foram preditas através de equações.

### 3.3 - Predição dos coeficientes de atividade à diluição infinita

O método UNIFAC foi usado para determinar os coeficientes de atividade à diluição infinita dos compostos teste e de referência, a partir da estrutura química das moléculas. A Tabela 14 apresenta os resultados dos coeficientes de atividade, à diluição infinita, para os compostos testes e de referência em relação à fase estacionária da coluna. A partir

destes cálculos e por meio da *Equação 12*, recalcularam-se as pressões de vapor do d-limoneno,  $\beta$ -mirceno, citronelal, 1,8 cineol e linalol, apresentadas nas *Tabelas 15 e 16*.

$$\ln\left(\frac{t_T}{t_R}\right) = \left(1 - \frac{\Delta H_T}{\Delta H_R}\right) \ln P_R - C - \ln\left(\frac{\gamma_T^\infty}{\gamma_R^\infty}\right) \quad (12)$$

**TABELA 14** – Coeficientes de atividade à diluição infinita

Compostos	Temperatura(°C)	$\gamma_T^\infty$	$\gamma_R^\infty$	$\ln\left(\frac{\gamma_T^\infty}{\gamma_R^\infty}\right)$
d-limoneno/ $\beta$ -mirceno	82	1,063	1,058	$\cong 0$
	100	1,062	1,057	$\cong 0$
	155	1,058	1,054	$\cong 0$
citronelal/1,8-cineol	10	1,606	0,772	0,733
	50	1,542	0,677	0,823
	60	1,526	0,656	0,844
linalol/1,8-cineol	10	4,534	2,145	0,748
	20	4,230	2,113	0,694
	60	4,207	2,028	0,729

Para a relação dos coeficientes de atividade à diluição infinita  $\left(\frac{\gamma_T^\infty}{\gamma_R^\infty}\right)$  dos pares citronelal/1,8-cineol e linalol/1,8-cineol, que apresentaram valores diferentes de 1, foi feita uma média aritmética dos três valores e considerado na *Equação (12)*. Para citronelal/1,8-cineol, a média foi de 0,80, e para linalol/1,8-cineol, de 0,72.

**TABELA 15** –  $P_{CG}$  e  $P_{Lit.}$  do citronelal, tendo o 1,8 cineol como referência, pela *Equação (12)*

Temperatura (°C)	Pressão de vapor experimental $P_{CG}$ (mm Hg)	Pressão de vapor literatura[25] $P_{Lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
110	29,818	30,768	-3,09
120	45,437	46,354	-1,98
124	53,472	54,267	-1,46
134	78,927	79,297	-0,47
140	98,629	98,603	0,03
150	141,019	139,662	0,97
160	197,957	194,394	1,83
175	318,729	309,754	2,90

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{Lit.})/P_{Lit.}$$

**TABELA 16** –  $P_{CG}$  e  $P_{Lit.}$  do linalol, tendo o 1,8 cineol como referência, pela *Equação (12)*

Temperatura (°C)	Pressão de vapor experimental $P_{CG}$ (mm Hg)	Pressão de vapor literatura[25] $P_{Lit.}$ (mm Hg)	Erro (%)
110	40,764	39,311	3,70
120	59,774	59,090	1,16
124	69,307	69,118	0,27
134	98,730	100,749	-2,00
140	120,893	125,096	-3,36
150	167,304	176,768	-5,35
160	227,700	245,451	-7,23
175	351,029	389,756	-9,94

$$\text{Erro}(\%) = 100(P_{CG} - P_{Lit.})/P_{Lit.}$$

Portanto, conclui-se que, em alguns casos, os coeficientes de atividade à diluição infinita influem significativamente no cálculo das pressões de vapor, pelo método da cromatografia gasosa, principalmente quando os compostos-testes não são homólogos dos compostos de referência, isto é, não possuem nem estrutura química e nem polaridade similares. Assim, para valores de pressões de vapor mais precisas, o interessante é calcular a relação entre os coeficientes de atividade à diluição infinita, para cada temperatura. Por outro lado, para compostos-testes cuja estrutura química e polaridade diferem dos compostos de referência, o método da cromatografia gasosa não se aplica.

Conclui-se que, para compostos homólogos, a relação entre os coeficientes de atividade à diluição infinita é sempre unitária, podendo-se utilizar a *Equação (5)* quando se tratar de líquidos, ou a *Equação (10)* quando se tratar de sólidos e, para compostos similares, utiliza-se a *Equação (12)* para líquidos e a *Equação (10)* para correção da pressão de vapor em sólidos.

#### 4 - CONCLUSÕES

Pode-se concluir, de maneira geral, que o método de cromatografia gasosa (CG) mostrou-se eficaz em relação aos métodos experimentais tradicionais. No entanto, a sua precisão depende de alguns fatores primordiais: (i) exatidão dos valores da pressão de vapor do composto de referência; (ii) compostos de referência homólogos aos compostos testes; conseqüentemente apresentam os mesmos coeficientes de atividade à diluição infinita  $\gamma_T^\infty = \gamma_R^\infty$ ; (iii) similaridade da estrutura química e polaridade dos compostos testes e de referência, às vezes, requerem o cálculo dos coeficientes de atividade à diluição infinita na fase estacionária da coluna, para os compostos testes ( $\gamma_T^\infty$ ) e de referência ( $\gamma_R^\infty$ ), para a mesma faixa de temperatura estudada; (iv) pureza dos compostos a serem utilizados; (v) escolha apropriada da coluna cromatográfica; (vi) injeção das amostras em triplicatas para a obtenção dos tempos de retenção.

#### 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SONNEFELD, W.J.; ZOLLER, W.H. Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. **Anal. Chem.**, v. 55, p. 275-280, 1983.
- [2] ALLEMAND, N.; JOSÉ, J.; MERLIN, J.C. Mesure des pressions de vapeur d'hydrocarbures  $C_{10}$  a  $C_{18}$  n-alcanes et n-alkylbenzenes dans le domaine 3-1000 Pascal. **Thermochim. Acta**, v. 105, p. 79-90, 1986.
- [3] HICKMAN, K.C.D. Direct Determination of butyl phthalate. **J. Phys. Chem.**, v. 34, p. 627-631, 1930.
- [4] HICKMAN, K.C.D. Direct Determination of butyl phthalate. **Rev. Sci. Instruments**, v. 5, p. 161-167, 1934.
- [5] HICKMAN, K.C.D.; HECKER, J.C.; EMBREE, N.D. Direct determination of low vapor pressures. **Ind. Eng. Chem.**, v. 9, n. 6, p. 264-267, 1937.
- [6] PERRY, E.S.; WEBER, W. H.; DAUBERT, B.F. Vapor pressures of phlegmatic liquids. I. Simple and mixed triglycerides. **J. Am. Chem. Society**, v. 71, n. 11, p. 3.720-3.726, 1949.

- [7] SPENCER, W.F.; CLIATH, M.M. **Residue Rev.**, v. 85, p. 57-71, 1983.
- [8] N'GUIMBI, J.; KASEHGARI, H.; MOKBEL, I.; JOSÉ, J. Tensions de vapeur d'aldools primaires dans le domainer 0,3 Pa à 1,5 kPa. **Termochim. Acta**, v. 196, p. 367-377, 1992.
- [9] MORGAN, D.L.; KABAYASHI, R. Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the C<sub>10</sub> – C<sub>28</sub> range. **Fluid Phase Equil.**, v. 97, n. 1, p. 211-242, 1994.
- [10] HAMILTON, D.J. Gas Chromatographic measurement of volatility of herbicide esters. **J. Chromatography**, v. 195, p. 75-83, 1980.
- [11] BIDDLEMAN, T.F. Estimation of vapor pressures for non-polar organic compounds by capillary gas chromatography. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 2.490-2.496, 1984.
- [12] YONG-HWA, K.; WOODROW, J.E.; SEIBER, J.N. Evaluation of a gas chromatographic method for calculating vapor pressures with organ phosphorus pesticides. **J. Chromatography**, v. 314, p. 37-53, 1984.
- [13] HINCKLEY, D.; BIDDLEMAN, T.F.; FOREMAN, W. Determination of vapor pressures for non-polar and semi polar organic compounds from gas chromatographic retention data. **J. Chem. Eng. Data**, v. 35, n. 3, p. 232-237, 1990.
- [14] EITZER, B.D.; HITES, R.A. Vapor pressure of chlorinated dioxin and dibenzofuran. **Environ. Sci. Technol.**, v. 22, n. 11, p. 1.362-1.364, 1988.
- [15] SHERBLOM, P.M.; GSCHWEND, P.M.; EGANHOUSE, R.P. Aqueous solubilities, vapor pressures, and 1-octanol-water partition coefficients for C<sub>9</sub>–C<sub>14</sub> linear alkyl benzenes. **J. Chem. Eng. Data**, v. 37, p. 394-399, 1992.
- [16] KOUTEK, B.; HOSKOVEC, M.; KONECNY, K.; VRKOC, J.; FELT, L. Gas chromatographic of vapor pressures of pheromone-like compounds. II. Alcohols. **J. Chromatography A**, v. 679, p. 307-317, 1994.
- [17] JAMES, D.H.; PHILLIPS, C.S.G. Gas chromatographic of vapor pressures of liquids compounds. **Journal Chem. Soc.**, p. 1.066-1.070, 1954.
- [18] JOURDAN, E.T. Vapor pressure of organic compounds. **Interscience**, 1<sup>a</sup> ed. New York, 1954.
- [19] JENSEN, D.J.; SCHALL, E.D. Determination of vapor pressures of some phenoxyacetic herbicides by gas-liquid chromatography. **J. Agr. Food Chem.**, v. 14, n. 2, p. 123-126, 1966.
- [20] SKJOLD-JØRGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN P. Vapor-Liquid Equilibria by Unifac group contribution. Revision and Extension. **Ind. Eng. Chem. Des. Dev.**, v. 18, n. 4, p. 714-722, 1979.
- [21] CONSTANTINO, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **Aiche Journal**, v. 40, n. 10, p. 1.697-1.710, 1994.
- [22] CHEIN-HSIUN, T. Group contribution method for the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equil.**, v. 99, p. 105-120, 1994.
- [23] GALLANT, R.W. **Physical properties of hydrocarbons**, 2<sup>nd</sup> ed., Gulf Publishing Company Edit, 1994.
- [24] DANNER, R.P.; DAUBERT, T.E. **Data compilation tables of properties of pure compounds**. New York, NY: American Institute of Chemical Engineers, 1985.
- [25] CRC – HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS [1996-1997].
- [26] HERINGTON, E.F.G., "Vapor Phase Chromatography". D.H. Desty, Butterworths, London, 1957, 5 p.
- [27] MACKAY, D.; BOBRA, A.; CHAN, D.W. & SHLU, W.Y. Vapor pressure correlations for low-volatility environmental chemicals. **Environ. Sci. Technol.**, v. 16, n. 10, p. 645-649, 1982.
- [28] PINHEIRO, P.N.; SILVA, E.A. da; MOHAMED S.R. Modelagem da solubilidade de alguns produtos naturais em CO<sub>2</sub> Supercrítico, usando a Equação de Peng-Robinson com duas Regras de Mistura. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 1998, Porto Alegre: cd-rom.
- [29] PERRY, R.H.; CHILTON, C.H., Vapor pressure of pure substances. In: **Chemical Engineer's Handbook**, 5<sup>th</sup> Edition. McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1973. cap. 3, p. 56-57.