



RAFAEL MAURICIO MATRICARDE FALLEIRO

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS DE ÉSTERES GRAXOS
ETÍLICOS E ÁCIDOS GRAXOS ATRAVÉS DE CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

CAMPINAS

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL MAURICIO MATRICARDE FALLEIRO

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS BINÁRIAS DE ÉSTERES GRAXOS
ETÍLICOS E ÁCIDOS GRAXOS ATRAVÉS DE CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

Orientador(a): Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

Coorientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO RAFAEL MAURICIO MATRICARDE FALLEIRO
E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MARIA ALVINA KRÄHENBÜHL

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

F191d Falleiro, Rafael Mauricio Matricarde
Determinação experimental de dados de equilíbrio
líquido-vapor de misturas binárias de ésteres graxos
etílicos e ácidos graxos através de calorimetria
exploratória diferencial / Rafael Mauricio Matricarde
Falleiro. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Maria Alvina Krähenbühl.
Coorientador: Antonio José de Almeida Meirelles.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Calorimetria. 3.
Ácidos graxos. 4. Ésteres. 5. Modelagem
Termodinâmica. I. Krähenbühl, Maria Alvina, 1960-.
II. Meirelles, Antonio José de Almeida, 1958-. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Experimental determination of vapor-liquid equilibrium
data of binary mixtures of fatty acid ethyl esters and fatty
acids by differential scanning calorimetry

Palavras-chave em Inglês: Vapor-liquid equilibrium, Calorimetry, Fatty
acids, Esters, Thermodynamic modeling

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

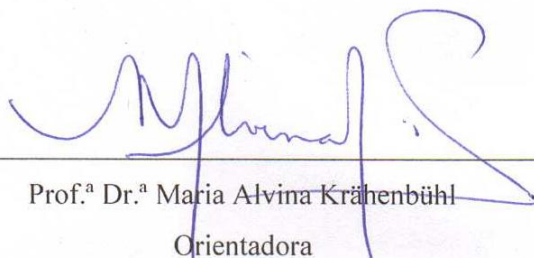
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Alvina Krähenbühl, Osvaldo Chiavone-Filho,
Marlus Pinheiro Rolemberg, Martin Aznar, Roberta
Ceriani

Data da defesa: 30-11-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Rafael Mauricio Matricarde Falleiro e aprovada em 30 de novembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl
Orientadora



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho



Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg



Prof. Dr. Martin Aznar



Prof.ª Dr.ª Roberta Ceriani

DEDICATÓRIA

**A Gisele, que coloriu os meus dias
e faz minha vida mais feliz**

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por sua presença, luz e força sempre me abençoa e capacita para tudo aquilo que Ele me destina.

Aos meus pais, Pedro e Jussara, que me propiciaram uma vida repleta de felicidades ao lado do meu irmão Renan.

A minha amada Gisele, minha melhor e eterna amiga, o alicerce da minha vida.

À Prof^a. Dr^a. Maria Alvina Krähenbühl, meu muito obrigado pela amizade, paciência e orientação ao longo de todos estes anos.

Ao co-orientador deste trabalho o Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, a quem devo enorme gratidão durante esta jornada.

Aos amigos do LPT, ExTrAE e laboratórios “vizinhos”, pelo companheirismo e agradáveis momentos de convivência.

À Prof^a. Dr^a. Roberta Ceriani e ao Prof^o. Dr^o. Sérgio Pérsio Ravagnani que, como membros da banca de qualificação, contribuíram com importantes e enriquecedoras sugestões.

Aos professores do grupo ExTrAE, que permitiu o uso de equipamentos indispensáveis à realização deste trabalho.

Aos funcionários da FEQ pela amizade e convivência adquirida.

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Para realizar grandes conquistas,
devemos não apenas agir, mas também sonhar;
não apenas planejar, mas também acreditar.”*

Anatole France

RESUMO

O presente trabalho visa determinar dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas binários de ácidos graxos com ésteres etílicos através da calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC). Essa é uma técnica analítica de grande precisão que envolve métodos de análises térmicas amplamente usadas no estudo de transições físicas, apresentando algumas vantagens em relação às técnicas convencionais (ebuliometria), em que se destacam: o menor tempo de operação e a utilização de pequenas quantidades de amostra.

O preço elevado dos compostos graxos tornou-os inapropriados de serem estudados neste trabalho através de técnicas convencionais, pois a quantidade necessária de reagente ultrapassa os 100 g. Este fato levou a busca por um método alternativo (DSC) capaz de obter dados de ELV de sistemas binários até então inéditos na literatura especializada.

A metodologia baseada no método da pressão total foi eficaz para a determinação da temperatura de ebulição de compostos graxos, cuja pressão de vapor foi investigada entre 10 e 70 mmHg, enquanto que os sistemas binários foram medidos a 20 mmHg, utilizando-se de quantidades muito pequenas de amostra (4,0 a 6,0 mg). Para todos os sistemas propostos foram preparadas amostras em diferentes concentrações, cuja fração molar do componente mais volátil variou em 0,1 abrangendo todo o intervalo entre 0 e 1.

A modelagem termodinâmica permitiu a determinação dos parâmetros de interação binária de modelos convencionais utilizados para descrever a não idealidade da fase líquida, pois eles são necessários para o projeto de equipamentos para a produção de biodieseis e essenciais para aperfeiçoar os processos de purificação.

PALAVRAS-CHAVE: Equilíbrio líquido-vapor, calorimetria exploratória diferencial, ácidos graxos, ésteres etílicos graxos, temperatura de ebulição, modelagem termodinâmica.

ABSTRACT

This study aims to determine vapor-liquid equilibrium (VLE) data of binary systems of fatty acid and ethyl esters by differential scanning calorimetry (DSC). This is a highly accurate analytical technique that involves thermal analysis methods used extensively in the study of physical transitions. DSC has some advantages over conventional techniques (ebulliometry) like shorter time and use of small amounts of sample.

The high price of fatty compounds made them unsuitable to be studied by conventional techniques, since the required amount of reagent is higher than 100 g. This fact resulted to a search for an alternative method (DSC) able to get data for VLE binary systems thitherto unprecedented in the literature.

The methodology based in the total pressure method was effective for determining the boiling temperature of the fatty compounds. The vapor pressure was investigated between 10 and 70 mmHg, while the binary systems were measured at 20 mmHg, using very small sample amounts (4.0 to 6.0 mg). For all the systems proposed, samples were prepared at different concentrations whose molar fraction of the more volatile component varied 0.1 spanning the range 0 to 1.

The thermodynamic modeling allowed the determination of binary interaction parameters of conventional models used to describe the non-ideality of the liquid phase. These data are necessary for the design of equipment for the biodiesels production and essential to improve the purification process.

KEYWORDS: Vapor-liquid equilibrium, differential scanning calorimetry, fatty acids, fatty acids ethyl esters, boiling temperature, thermodynamic modeling.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo	2
1.2. Justificativa do Projeto.....	2
1.3. Etapas do Trabalho	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Biodiesel a partir de óleos vegetais.....	5
2.2. Transesterificação	5
2.3. Ponto de ebulição dos ácidos e ésteres graxos.....	7
2.4. Dados de pressão de vapor e ELV de sistemas graxos	7
2.4.1. Componentes puros	7
2.4.2. Misturas binárias e multicomponentes	9
2.5. Métodos experimentais de determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor....	10
2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	12
2.7. Modelagem termodinâmica para dados de ELV a baixas pressões	14
2.7.1. Energia de Gibbs em excesso	16
2.7.1.1 Equação de Wilson	17
2.7.1.2 Equação NRTL.....	18
2.7.1.3 Equação UNIQUAC.....	19
2.7.1.4 Equação UNIFAC	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Materiais	25
3.2. Instalação do DSC e Montagem do Sistema de Vácuo.....	26
3.3. Interpretação das endotermas geradas pelo DSC.....	29
3.4. Calibração do DSC	31
3.5. Calibração da Pressão	32
3.5.1. Vacuômetro Digital	32
3.5.2. Transdutor Interno da Célula de Pressão	34
3.6. Preparação das Amostras Binárias.....	35

3.7. Metodologia Experimental	36
3.8. Influência da Quantidade de Amostra, Tamanho do Pinhole e da Taxa de Aquecimento sobre as Endotermas de Ebulição das Misturas Binárias.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1. Validação do Método Experimental na Determinação de Dados de Pressão de Vapor	43
4.2. Determinação de Dados de Pressão de Vapor de Ácidos Graxos.....	45
4.3. Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).....	52
4.3.1. Validação da Metodologia.....	52
4.3.2. Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor dos Sistemas Graxos Etílicos	57
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
5.1. Conclusões	71
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXO 1 – PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS GRAXOS.....	83
ANEXO 2 – PARÂMETROS DO MODELO UNIQUAC	85
APÊNDICE A – CALIBRAÇÃO DO DSC E MEDIDORES DE VÁCUO	87
APÊNDICE B – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS BINÁRIAS	91
APÊNDICE C – DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR.....	97
APÊNDICE D – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA A PARTIR DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DA LITERATURA.....	101
APÊNDICE E – DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO DA TÉCNICA	106
APÊNDICE F – DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS CONTENDO ÁCIDOS E ÉSTERES GRAXOS.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.....	6
Figura 2.2 – Disposição dos cadinhos no interior da célula do DSC (adaptado SKOOG <i>et al.</i> 1992).....	13
Figura 2.3 - (a) Esquema do interior de uma célula de pressão do DSC. (b) Célula de pressão acoplada ao DSC série Q20P (TA Instruments).....	14
Figura 3.1 - Prensa Encapsuladora.....	25
Figura 3.2 – Suporte de fixação, mandril e brocas	25
Figura 3.3 – Esfera de tungstênio utilizada sobre o pinhole do cadinho.....	26
Figura 3.4 – Layout do aparato experimental que será utilizado na determinação de dados de ELV.....	26
Figura 3.5 – Montagem do aparato experimental na determinação de dados de pressão de vapor e ELV. a) disposição geral dos equipamentos no laboratório; b) vista frontal do DSC com o vacuômetro digital adaptado na célula de pressão; c) componentes do sistema de vácuo na parte inferior da bancada.	28
Figura 3.6 – Montagem do segundo aparato experimental no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) utilizado na determinação de dados de pressão de vapor e ELV...	28
Figura 3.7 - Disposição do DSC e do sistema de vácuo na parte superior da bancada.....	29
Figura 3.8 – Disposição de outros componentes e do sistema de vácuo na parte inferior da bancada.....	29
Figura 3.9 – Determinação da temperatura de ebulição através da temperatura <i>onset</i> da endoterma gerada pelo DSC.	30
Figura 3.10 – Tangentes traçadas em diferentes posições sobre a linha base da curva térmica diferencial para a determinação da temperatura de ebulição. * Método de obtenção da temperatura <i>onset</i> realizado sobre cada um dos pontos.....	31

Figura 3.11 – Endotermas de ebulição do tetradecano para cada ponto da curva de pressão de vapor.	33
Figura 3.12 – Curva de calibração do vacuômetro.	33
Figura 3.13 – Oscilação da pressão em função da temperatura para o tetradecano a 2,67 kPa.	34
Figura 3.14 – Influência da quantidade de amostra na endoterma de ebulição do sistema tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) na composição de $x_1 \approx 0,5$ a 20 mmHg.	38
Figura 3.15 – Variação no formato do pico conforme diminui a composição do componente mais volátil. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.	38
Figura 3.16 – Esfera de metal sendo colocada sobre o <i>pinhole</i> do cadinho.	39
Figura 3.17 – Investigação da taxa de aquecimento nas frações molares de $x_1 \approx 0,1$; $x_1 \approx 0,5$ e $x_1 \approx 0,9$ para o sistema binário tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.	41
Figura 3.18 – Desvio absoluto da temperatura em função da taxa de aquecimento. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.	42
Figura 3.19 – Comparação entre a temperatura de ebulição obtida neste trabalho e a relatada por Rasmussen e Van Winkle (1950). Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.com incertezas de $\pm 1\%$	42
Figura 4.1 – Endotermas de ebulição do tetradecano em diferentes condições de pressão.	44
Figura 4.2 – Distribuição das diferenças das temperaturas em função da pressão obtidas para o tetradecano neste trabalho e as relatadas nas literaturas citadas.	45
Figura 4.3 – Endotermas de ebulição do ácido láurico.	46
Figura 4.4 – Endotermas de ebulição do ácido mirístico.	46
Figura 4.5 – Endotermas de ebulição do ácido palmítico.	47
Figura 4.6 – Endotermas de ebulição do ácido esteárico.	47
Figura 4.7 – Endotermas de ebulição do ácido oléico.	48
Figura 4.8 – Comportamento apresentado pelas endotermas de ebulição do ácido linoléico a partir de 40 mmHg.	49

Figura 4.9 – Pressão de vapor dos ácidos graxos: (■) ácido láurico ($C_{12:0}$); (▲) ácido mirístico ($C_{14:0}$); (*) ácido palmítico ($C_{16:0}$); (●) ácido oleico ($C_{18:1}$); (○) ácido esteárico ($C_{18:0}$) e (–) Antoine.....	51
Figura 4.10 – Endotermas de ebulição do sistema binário miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg em diferentes composições. A fração molar (%) é dada em relação ao componente mais volátil, no caso, o miristato de metila.....	53
Figura 4.11 – Comparação entre os dados da literatura e os dados obtidos por DSC em diferentes equipamentos. Sistema binário miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.	54
Figura 4.12 – Diagrama T-x-y. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.	55
Figura 4.13 – Diagrama T-x-y. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.	56
Figura 4.14 – Exemplo típico de separação dos componentes durante a vaporização da mistura obtida neste trabalho. Sistema: Laurato de Etila (1) + Ácido Mirístico (2) a 20 mmHg.	58
Figura 4.15 – Separação dos componentes independente da taxa de aquecimento. Sistema: Laurato de Etila (1) + Ácido Mirístico (2) para $x_1 \approx 0,7$ a 20 mmHg.	60
Figura 4.16 – Endotermas de ebulição do sistema binário palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg em diferentes composições. A fração molar (x_1) é dada em relação ao componente mais volátil e apresentada em percentagem sobre cada curva térmica diferencial.	61
Figura 4.17 – Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.	62
Figura 4.18 – Diagrama T-x-y. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.	63
Figura 4.19 – Diagrama T-x-y. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.	64

Figura 4.20 – Diagrama T-x-y. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.	65
Figura 4.21 – Diagrama T-x-y. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.	66
Figura 4.22 – Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.	67
Figura A.1 – Calibração da linha base.....	87
Figura A.2 – Calibração da constante da célula e temperatura a partir do padrão índio.....	87
Figura A.3 – Calibração da temperatura a partir do padrão zinco.....	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 – Parâmetros de interação binária. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.....	55
Tabela 4.2 – Parâmetros de interação binária. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.	56
Tabela 4.3 – Distribuição em categorias dos sistemas binários que serão investigados neste trabalho.	58
Tabela 4.4 – Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2).	62
Tabela 4.5 – Parâmetros de interação binária. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2).....	63
Tabela 4.6 – Parâmetros de interação binária. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2).....	64
Tabela 4.7 – Parâmetros de interação binária. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2).	65
Tabela 4.8 – Parâmetros de interação binária. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2).	66
Tabela 4.9 – Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2).	67
Tabela 4.10 – Desvio absoluto médio da temperatura obtido para cada modelo nos diferentes sistemas e a volatilidade relativa média.....	69
Tabela A1.1 – Massa molecular e temperatura de ebulição dos compostos graxos.....	83
Tabela A1.2 – Propriedades críticas dos compostos graxos.....	84
Tabela A2.1 – Parâmetros r , q e q' do modelo UNIQUAC.....	85
Tabela A.1 – Calibração da pressão realizada a partir da temperatura de ebulição do tetradecano.....	88

Tabela A.2 – Valores correspondentes entre a pressão real e a pressão ajustada.....	89
Tabela A.3 – Desvio padrão da pressão em função do aumento de temperatura para o tetradecano a 2,67 kPa.	89
Tabela B.1 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2).	91
Tabela B.2 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2).	91
Tabela B.3 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: laurato de etila (1) + ácido mirístico (2).	92
Tabela B.4 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: miristato de etila (1) + ácido palmítico (2).	92
Tabela B.5 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido esteárico (2).	93
Tabela B.6 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2).	93
Tabela B.7 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2).	94
Tabela B.8 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2).	94
Tabela B.9 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2).	95
Tabela B.10 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2).	95
Tabela B.11 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2).	96
Tabela B.12 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: estearato de etila (1) + ácido esteárico (2).	96

Tabela C.1 – Influência da perda de massa na temperatura de ebulição dos ácidos graxos. Dados apresentados a 40 mmHg.	97
Tabela C.2 – Comparação entre a temperatura de ebulição do tetradecano determinada neste trabalho e dados da literatura.....	98
Tabela C.3 – Comparação entre as temperaturas de ebulição obtidas para os ácidos graxos aqui estudados e os dados encontrados na literatura.	99
Tabela C.4 – Constantes de Antoine dos ácidos graxos.....	100
Tabela D.1 - Influência da taxa de aquecimento sobre a temperatura de ebulição do sistema tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.	101
Tabela D.2 – Comparação entre as temperaturas de ebulição obtidas neste estudo e os dados da literatura. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.....	103
Tabela D.3 – Comparação entre os dados obtidos neste trabalho com os dados da literatura. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.	104
Tabela D.4 – Comparação entre os dados obtidos nos laboratórios ExTrAE e LPT. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.	105
Tabela E.1 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.....	106
Tabela E.2 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.	107
Tabela E.3 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.	107
Tabela E.4 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas	

experimentalmente. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.	108
Tabela E.5 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.	109
Tabela E.6 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.....	110
Tabela E.7 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.	110
Tabela E.8 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.....	111
Tabela F.1 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.	112
Tabela F.2 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.	113
Tabela F.3 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.	113
Tabela F.4 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.	114
Tabela F.5 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.	115

Tabela F.6 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.	116
Tabela F.7 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.	117
Tabela F.8 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.	117
Tabela F.9 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.	118
Tabela F.10 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.	119
Tabela F.11 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.	120
Tabela F.12 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.	121
Tabela F.13 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.	121
Tabela F.14 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.	122
Tabela F.15 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.	123

Tabela F.16 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.	124
Tabela F.17 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.	125
Tabela F.18 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.	125
Tabela F.19 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.	126
Tabela F.20 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.	127
Tabela F.21 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.	128
Tabela F.22 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.	129
Tabela F.23 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.	129
Tabela F.24 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.	130

Tabela F.25 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.	131
Tabela F.26 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.	132
Tabela F.27 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.	133
Tabela F.28 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.	133
Tabela F.29 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.	134
Tabela F.30 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.	135

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel vem ganhando o interesse mundial por ser um combustível biodegradável, não tóxico, com menor emissão de poluentes do que o petrodiesel, e poder ser usado diretamente nos motores a diesel já existentes. Atualmente, vários países estão desenvolvendo políticas para substituir parte do diesel pelo biodiesel. A União Européia, em maio de 2003, adotou uma resolução para a promoção do biodiesel (Diretiva 2003/30/EC), em que estabeleceu que, a partir de 2005, o consumo de biodiesel deve corresponder a 2 % do consumo total de combustíveis nos países que fazem parte da União Européia e que essa parcela deveria crescer gradativamente até 5,75 % em 2010. No Brasil, em maio de 2002, foi lançado o PROBIODIESEL (Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel) com o objetivo de promover o desenvolvimento científico e tecnológico do biodiesel a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais. Em 2012 essa mistura pode atingir uma demanda estimada em 7 %, chegando até em 10 %.

O presente trabalho visa contribuir com dados até então inéditos de equilíbrio líquido-vapor de alguns compostos que constituem o biodiesel, por apresentarem aplicação nas indústrias alimentícias, farmacêutica e de cosméticos, as quais fazem uso de misturas de compostos graxos. Os sistemas binários estudados foram: miristato de etila + ácido mirístico, palmitato de etila + ácido palmítico, estearato de etila + ácido esteárico, laurato de etila + ácido mirístico, miristato de etila + ácido palmítico, palmitato de etila + ácido esteárico, palmitato de etila + ácido oléico, ácido láurico + palmitato de etila, ácido mirístico + estearato de etila, ácido mirístico + oleato de etila. Além dos dados inéditos, a forma como foi utilizado o DSC neste trabalho para a determinação de dados de ELV é praticamente inexistente na literatura especializada. Foi desenvolvida uma nova metodologia para determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor, aprimorando a técnica experimental já sugerida na literatura.

Este estudo permitiu também melhorar a modelagem termodinâmica através da determinação dos parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos (Wilson, UNIQUAC e NRTL) utilizados para descrever a não idealidade da fase líquida, que são fundamentais para o projeto de equipamentos, tanto para a produção de combustíveis (biodiesel) quanto para outros setores industriais.

1.1. Objetivo

O objetivo desse projeto foi determinar dados experimentais de pressão de vapor de ácidos graxos e de ELV de sistemas binários de ácidos graxos com ésteres graxos etílicos através da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi realizado o ajuste dos dados obtidos experimentalmente para se determinar os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficientes de atividade e avaliou-se a qualidade dos ajustes.

Além dos modelos convencionais, avaliou-se também o desempenho do método de contribuição de grupos UNIFAC, com os parâmetros de grupos disponíveis na literatura, para a predição dos sistemas estudados, uma vez que se constituem em longas cadeias carbônicas com repetição de grupos funcionais.

1.2. Justificativa do Projeto

No Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) da FEQ/Unicamp, vários trabalhos foram desenvolvidos para a obtenção de dados experimentais, metodologias de ajuste e de predição do equilíbrio de fases de sistemas contendo compostos graxos. O avanço que se pretende realizar com relação aos trabalhos anteriores dos pesquisadores desse Laboratório (ROLEMBERG, 2002; COSTA, 2004; BOROS, 2005; COSTA et al 2007a e 2007b) e aos encontrados na literatura, como o de WESDORP (1990), é o de se estender a aplicação dessa metodologia aos ácidos e ésteres graxos e considerar nos cálculos as não-idealidades da fase líquida, de uma forma mais rigorosa. Para tanto, há necessidade de se dispor de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), em que a não idealidade da fase líquida possa ser representada por modelos mais próximos da realidade (NRTL, UNIQUAC, Wilson e UNIFAC), do que é possível quando se trabalha com os

dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL), com grandes associações na fase sólida e, em muitos casos, considerando-se a fase sólida como uma fase pura.

Métodos dinâmicos para medir pressão de vapor têm sido usados desde o início deste século. A ebuliometria foi e ainda é uma importante técnica para essas medidas, apresentando grande precisão nos dados (CASSERINO *et al.* 1996). No entanto, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) vem ganhando espaço nesse campo, devido às vantagens que apresenta como, por exemplo: menor tempo de operação, pequenas quantidades de amostras utilizadas nos experimentos e por permitir a obtenção de resultados com boa precisão. A partir disso, houve o interesse em aplicar esta técnica para a obtenção de diagramas de equilíbrio líquido-vapor.

Na literatura, e já disponível em bancos de dados (por exemplo, DDBSP, 2003), encontram-se dados de ELV de misturas de hidrocarbonetos alifáticos pesados - grande número de átomos de carbono na cadeia carbônica. Entretanto, o mesmo não se verifica no caso de ácidos graxos, triglicerídeos e ésteres de ácidos graxos, principalmente os etílicos, de crescente interesse da indústria alcooleira nacional.

Dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de ácidos graxos (que participam como os principais reagentes para obtenção do biodiesel) com ésteres etílicos são inexistentes na literatura especializada. A grande importância desses dados para a indústria do biodiesel está relacionada com a qualidade do biocombustível. Geralmente, a qualidade pode ser influenciada por vários fatores, como por exemplo, a presença de Ácidos Graxos Livres (AGL) (GERPEN e KNOTHE, 2006). Portanto, nesse trabalho pretende-se determinar dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários de ácidos graxos + ésteres graxos etílicos. A partir dos dados obtidos serão determinados os parâmetros de interação binária, com o objetivo de melhorar a capacidade descritiva dos modelos termodinâmicos.

Devido à rota etílica não possuir tecnologia desenvolvida e o Brasil ter um bom potencial na produção de etanol economicamente viável, o uso dessa rota torna-se um desafio de grande interesse para os objetivos envolvidos nesse projeto.

1.3. Etapas do Trabalho

Este trabalho está descrito em várias etapas; a primeira etapa trata do projeto de instalação de um sistema de vácuo na célula de pressão do calorímetro com medidores de pressão absoluta de alta precisão. Este projeto, no entanto, já foi implantado tanto no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) quanto no Laboratório de Extração e Termodinâmica Aplicada ao Equilíbrio (ExTrAE) e está relatado na seção instalação do DSC e montagem do sistema de vácuo.

Na segunda etapa, versando sobre estudos experimentais, aprimoraram-se determinadas metodologias e fez-se à realização dos estudos das melhores condições de operação, em que alguns fatores foram avaliados para que se possa validar a técnica experimental a partir do uso de componentes de comportamento bem conhecido da literatura e, em seguida, realizaram-se os ensaios para determinar os dados de pressão de vapor e ELV proposto neste projeto.

A terceira e última fase consistiu em ajustar os dados obtidos experimentalmente para se determinar os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficientes de atividade e avaliar o desempenho do modelo preditivo UNIFAC; elaboração da tese de doutorado e publicações dos dados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel a partir de óleos vegetais

O uso de óleos vegetais como combustível alternativo iniciou-se por volta de 1900, quando o inventor das máquinas a diesel, Rudolph Diesel, testou óleo de amendoim na sua máquina de ignição por compressão.

Atualmente os óleos vegetais ocupam uma posição notável no desenvolvimento de combustíveis alternativos, embora existam muitos problemas associados com o seu uso direto em máquinas a diesel, especialmente máquinas de injeção (DIESEL, 1913). Entre os principais problemas estão a alta viscosidade (entre 11-17 vezes maior do que o diesel) e a baixa volatilidade, que causam combustão incompleta; formação de depósitos de carbono; obstrução nos filtros de óleo e do sistema de injeção; e comprometimento na durabilidade do motor. Para superar estes problemas, os óleos vegetais necessitam de uma pequena modificação química através de um dos seguintes métodos: diluição, microemulsificação, pirólise ou transesterificação. Entre as técnicas desenvolvidas para a conversão do óleo, a reação de transesterificação de triacilglicerol com álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, etc.), resultando em ésteres graxos, mostra-se a solução mais promissora. A mistura de ésteres graxos, produto da transesterificação, é chamada de biodiesel.

2.2. Transesterificação

A transesterificação (também chamada de alcóolise) é a reação química de uma gordura ou óleo que tem como produto ésteres e glicerol. A reação é ilustrada na Figura 2.1. Um catalisador é utilizado para melhorar a taxa de reação e o rendimento. Como a reação é reversível, álcool em excesso é utilizado para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos.

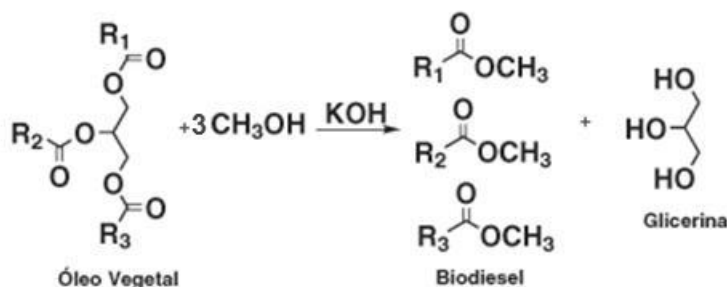


Figura 2.1 – Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.

Entre os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação estão: metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico. O metanol e o etanol são os mais utilizados devido ao seu baixo custo e suas vantagens químicas e físicas (polaridade e cadeia curta) (MA e HANNA, 1999). Enquanto na Europa utiliza-se principalmente o metanol, devido ao seu baixo custo, no Brasil por razões econômicas e ecológicas, o etanol é o álcool mais indicado para ser usado na fabricação do biodiesel, porém ainda não é o mais usado.

A reação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas. Os álcalis incluem NaOH, KOH, carbonatos e os correspondentes alcóxidos de sódio e de potássio. Ácido sulfúrico e ácidos sulfônicos são comumente utilizados como catalisadores ácidos. Lipases podem ser utilizadas como biocatalisadores.

A transesterificação catalisada por álcalis é muito mais rápida do que a catalisada por ácidos, e por isso é a mais utilizada comercialmente.

No caso da transesterificação catalisada por álcalis, os triacilgliceróis e o álcool devem ser substancialmente anidros, pois a água faz a reação mudar parcialmente para a saponificação, produzindo assim, o sabão. O sabão diminui o rendimento dos ésteres e dificulta a separação do éster do glicerol.

Após a reação de transesterificação dos acilgliceróis, os produtos são uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador e glicerídeos parciais, sendo necessária uma etapa de purificação. Os triacilgliceróis podem ser purificados através da saponificação (conhecido como neutralização) e então transesterificados, utilizando um catalisador alcalino (MA e HANNA, 1999).

Outro método de transesterificação que se tem revelado bastante promissor é a transesterificação de acilgliceróis através do álcool supercrítico. Esta é uma rota não-catalítica que apresenta alto rendimento, pois ocorre a transesterificação dos acilgliceróis e a esterificação dos ácidos graxos livres. Outra vantagem deste método é o processo de purificação do biodiesel, que é mais simples, já que não há necessidade da remoção de produtos saponificados, somente a remoção do álcool é necessária (MEHER *et al.*, 2006).

2.3. Ponto de ebulição dos ácidos e ésteres graxos

Os pontos de ebulição de ácidos graxos e os derivados ésteres de cadeia longa (Tabela A1.1 do Anexo 1) mostram um aumento no valor da temperatura, conforme aumenta o tamanho da cadeia para estas duas classes de compostos graxos.

O efeito de um substituinte na cadeia alquil varia de acordo com sua natureza e posição na cadeia. Um ácido com um substituinte metil em sua cadeia apresenta um ponto de fusão menor do que n-ácidos com a mesma massa molar e, menor ainda, quando o radical metil está mais próximo ao centro da cadeia alquila (GUNSTONE, 1967).

O ponto de fusão dos ácidos insaturados dependerá da natureza dos grupos insaturados, do número de insaturações, da configuração e da posição relativa.

Os ésteres metílicos e etílicos, mesmo de cadeia linear ou ramificada, saturados ou insaturados, têm pontos de fusão mais baixo do que os ácidos, mas mostram as mesmas generalizações. Já o ponto de ebulição tanto dos ácidos quanto dos ésteres aumenta conforme aumenta a massa molar (GUNSTONE, 1967).

2.4. Dados de pressão de vapor e ELV de sistemas graxos

2.4.1. Componentes puros

Dados de pressão de vapor de compostos puros são de caráter básico-primário no projeto e desenvolvimento de processos de separação como a destilação.

No caso dos combustíveis, a pressão de vapor, juntamente com outras propriedades como: densidade, calor latente de vaporização, viscosidade e tensão superficial são importantes na modelagem do processo de combustão. Além disso, a pressão de vapor está

diretamente relacionada com o ponto de fulgor, que é uma das propriedades utilizadas no controle de qualidade dos combustíveis.

Embora na literatura conste um considerável banco de dados de pressão de vapor de compostos orgânicos saturados, inclusive, ácidos e ésteres graxos, o fato é que para os constituintes fundamentais do biodiesel (compostos de cadeia carbônica entre 12 e 18 carbonos em sua estrutura) são poucos ou praticamente inexistentes. Vários autores (AMBROSE *et al.* 1981; BOUBLIK *et al.*, 1984; DELLE SITE, 1997 e ESPINOZA-DÍAZ *et al.*, 1999)) mediram dados de pressão de vapor de compostos orgânicos que podem ser considerados voláteis quando comparados aos compostos graxos propostos neste trabalho.

Os estudos mencionados a seguir, referem-se a medidas de dados de pressão de vapor, em diferentes condições de pressão, envolvendo ácidos e ésteres metílicos e etílicos graxos, principalmente de cadeias longas.

POOL e RALSTON (1942), utilizando a técnica da ebuliometria, mediram a pressão de vapor de ácidos graxos de C₆ a C₁₈ no intervalo de pressão de 1 a 760 mm Hg.

A pressão de vapor de ésteres metílicos dos ácidos capróico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico foi medida a 2, 4, 6, 8, 10, 20 e 40 °C por ALTHOUSE e TRIEBOLD (1944).

BONHORST *et al.* (1948) mediram a pressão de vapor de ésteres metílicos, propílicos e isopropílicos de ácidos graxos de C₆ a C₁₈ no intervalo de pressão de 2 a 100 mmHg. Esses autores constataram que os ésteres sofreram decomposição para temperaturas acima de 205°C.

SHIGLEY *et al.* (1955) determinaram a pressão de vapor de ésteres etílicos de ácidos graxos de C₆ a C₁₈.

ROSE e SUPINA (1961) obtiveram dados de pressão de vapor de ésteres metílicos de ácidos graxos no intervalo de pressão de 20-200 mmHg através da ebuliometria.

Não se pode garantir a qualidade da técnica utilizada por estes autores citados nem a pureza dos reagentes utilizados, pois não se dispõe de informações completas na maioria dos trabalhos publicados.

Recentemente, com o avanço tecnológico e de sistemas de análise, alguns trabalhos são encontrados na literatura, devido ao crescente interesse das indústrias química, farmacêutica e alimentícia nessa classe de compostos.

GOODRUM *et al.* (1998, 2002) determinaram a pressão de vapor de triacilgliceróis de cadeias curta, média e longas através da termogravimetria.

GOODRUM (2002), utilizando a termogravimetria, obteve dados de pressão de vapor de ésteres etílicos e metílicos dos óleos de colza, canola, soja e de gorduras.

AKISAWA SILVA *et al.* (2011a) utilizaram a calorimetria exploratória diferencial para determinar dados de pressão de vapor de ésteres graxos etílicos em baixas pressões.

BENZIANE *et al.* (2011), através de um aparato estático, também determinaram experimentalmente a pressão de vapor de alguns ésteres graxos etílicos em diferentes condições de pressão.

MATRICARDE FALLEIRO *et al.* (2012), a partir da metodologia discutida no presente estudo, determinou dados de pressão de vapor dos compostos tetradecano, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico e ácido oleico em diferentes condições de pressão.

2.4.2. Misturas binárias e multicomponentes

São raros na literatura os dados de ELV de misturas binárias de compostos graxos e, quase inexistentes são dados determinados a partir da técnica de DSC.

MONICK *et al.* (1946) determinaram dados de equilíbrio líquido-vapor a 4 mmHg para os seguintes sistemas: palmitato de metila + estearato de metila, ácido láurico + ácido mirístico e laurato de metila + ácido láurico. A técnica utilizada na aquisição dos dados experimentais foi a ebuliometria.

ROSE e SUPINA (1961) determinaram dados de equilíbrio líquido-vapor isobáricos dos sistemas: caproato de metila + caprilato de metila, caprilato de metila + caprato de metila, caprato de metila + laurato de metila, laurato de metila + miristato de metila,

miristato de metila + palmitato de metila e palmitato de metila + estearato de metila nas pressões de 20, 30, 40, 50, e 100 mmHg.

NDIAYE *et al.* (2005) determinaram dados de pressão de vapor através do método estático no intervalo de temperatura de 373 a 674 K do óleo de soja, de mamona e dos ésteres etílicos, produzidos pela sua transesterificação.

MATRICARDE FALLEIRO *et al.* (2010) determinaram, a partir de DSC, dados de equilíbrio líquido-vapor a 50 mmHg para os seguintes sistemas envolvendo ácidos graxos: ácido mirístico + ácido palmítico, ácido mirístico + ácido esteárico e ácido palmítico + ácido esteárico.

AKISAWA SILVA *et al.* (2011b) determinaram também, a partir de DSC, dados de ELV a 40 e 70 mmHg para misturas binárias envolvendo ésteres graxos etílicos.

2.5. Métodos experimentais de determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor

A escolha de uma técnica apropriada para a determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor deve levar em conta, além de outros aspectos, a natureza química dos elementos constituintes e a rapidez com que se deseja obter os resultados. Perante a multiplicidade de sistemas constituídos por componentes com características diversas, a construção e um equipamento único para a determinação de tais dados para todas as misturas possíveis, em quaisquer condições de temperatura e pressão, torna-se uma tarefa impossível (MACEDO, 1984). Na literatura há vários trabalhos que alistem os métodos experimentais para a determinação de dados de ELV, podendo ser divididos em duas classes principais dependendo como a composição é determinada: métodos analíticos (ou método direto) e métodos sintéticos (ou métodos indiretos) (CHRISTOV e DOHRN, 2002).

Métodos analíticos envolvem a determinação das composições de ambas as fases. Isto pode ser feito levando amostras de cada fase e analisando-as fora da cela de equilíbrio a pressão normal ou usando métodos físico-químicos de análise dentro da cela de equilíbrio sob pressão.

A pressão é controlada, e nas condições de regime permanente a temperatura é lida. As composições das fases líquida e vapor são amostradas e analisadas, geralmente por cromatografia, densimetria (CHIAVONE-FILHO, 1993) ou refratometria (PERSON e FREDENSLUND, 1991).

Métodos sintéticos englobam técnicas que consistem na preparação de uma mistura de composição conhecida, porém nenhuma amostragem é necessária. Após a adição de quantidades previamente conhecidas dos componentes puros terem sido colocados em uma célula de equilíbrio, valores de temperatura e pressão são ajustados de forma que a mistura fique homogênea. A partir da variação de um dos parâmetros (temperatura ou pressão) é possível observar a formação de uma nova fase, obtendo assim dados do tipo P-T-x.

Dentre as inúmeras técnicas, o estudo do equilíbrio líquido-vapor é normalmente realizado em equipamentos mantidos a pressão ou temperatura constante nos quais se verifica o ponto de ebulição do líquido (puro ou mistura). Esta técnica é conhecida como ebuliometria.

Os ebuliômetros podem ser de recirculação ou de fluxo. Os dispositivos que envolvem circulação são aqueles em que pelo menos uma das fases (vapor) recircula pelo sistema. Já nos ebuliômetros de fluxo, o equilíbrio ocorre durante o escoamento da mistura líquido-vapor sendo que, na sequência, as fases são coletadas separadamente em frascos anexos ao equipamento (COELHO, 2011).

Entretanto, neste estudo buscou-se o desenvolvimento de uma metodologia associada à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), capaz de determinar dados de equilíbrio líquido-vapor com precisão similar as técnicas convencionais (ebuliometria). Este novo método utilizando o DSC torna-se viável, principalmente quando o alto grau de pureza dos componentes envolvidos na mistura refletem em reagentes extremamente caros.

Neste trabalho, estarão descrito com mais detalhes o princípio de funcionamento deste equipamento, bem como o desenvolvimento da metodologia apresentado em Materiais e Métodos.

2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Dispositivos precisos de medição de temperatura, como termopares, termômetros de resistência e pirômetro óptico estavam todos completamente estabelecidos na Europa ao final do século XIX. Como resultado foi inevitável que eles fossem logo aplicados em sistemas químicos a elevadas temperaturas.

Vários instrumentos novos e modificações foram desenvolvidos durante a década de 60. A maior inovação foi o desenvolvimento da calorimetria exploratória diferencial (DSC) por Perkin-Elmer Co. Outros sistemas notáveis foram desenvolvidos por Mettler-Toledo, DuPont, NETZSCH, Setaram, TA Instruments e outras companhias (WENDHAUSEN *et al.*, 2002).

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica térmica em que as diferenças entre o fluxo de calor de uma substância e o de uma referência são monitoradas como uma função da temperatura da amostra, enquanto ambas estão sujeitas a um programa de temperatura controlada. Atualmente, o DSC tem se tornado o mais utilizado de todos os métodos térmicos, com sucesso na determinação da transição vítrea, cristalização, fusão, estabilidade de produtos, cinética de cura e estabilidade oxidativa. Pode ser empregado no estudo das mudanças de fases líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido e medir as entalpias de vaporização, sublimação e fusão (SKOOG *et al.*, 1992).

No DSC são utilizados dois cadinhos que são colocados dentro de um forno (Figura 2.2). Um contém a amostra a ser analisada, e o outro está vazio e é usado como um cadinho de referência. Sob os cadinhos, existem sensores que indicam qual a temperatura que o cadinho está em um dado momento.

Através do *software* do equipamento instalado no computador, os aquecedores são programados para aquecer estas panelinhas a uma determinada taxa de aquecimento, como por exemplo, 25 °C/min. A instrumentação é também projetada para assegurar que tanto o cadinho com a amostra quanto o vazio se aqueçam na mesma taxa. O fluxo de calor diferencial para a amostra e a referência é monitorado por termopares de Chromel formados pela junção entre a plataforma de Constantan e os discos de Chromel, que são ligas metálicas específicas fixados no lado inferior da plataforma. O fluxo de calor diferencial das duas painéis é diretamente proporcional à diferença de temperatura na saída das duas

junções do termopar. A temperatura da amostra é estimada por meio de uma junção Chromel / Alumel sob o disco da amostra (SKOOG *et al.*, 1992).

Neste trabalho, a célula convencional do DSC foi substituída por uma célula de pressão (Figura 2.3). Esta célula realiza as mesmas medidas que a citada anteriormente, porém apresenta vantagens em relação à capacidade de operação, já que o sistema suporta pressões entre 1 Pa até 7 MPa, permitindo a obtenção de dados de pressão de vapor de compostos que se degradariam em condições normais de pressão e temperatura.

Outro procedimento necessário é a realização de um furo no centro da tampa do cadinho (diâmetro de 0,25 mm) para que haja a vaporização da amostra. Este diâmetro apresentou resultados satisfatórios durante o trabalho de mestrado (MATRICARDE FALLEIRO, 2009). No entanto, os estudos iniciais no doutorado levaram a outra possibilidade: a utilização de uma pequena esfera colocada sobre um furo de diâmetro maior do que o utilizado anteriormente na tampa do cadinho (Maiores detalhes serão discutidos nas próximas seções).

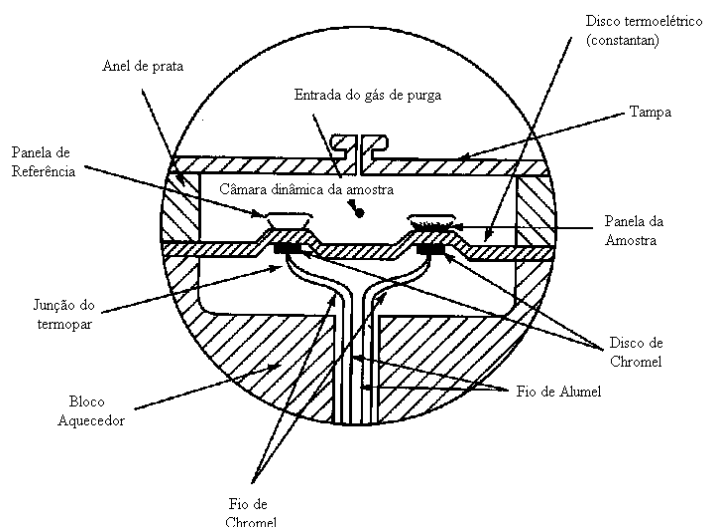


Figura 2.2 – Disposição dos cadinhos no interior da célula do DSC (adaptado SKOOG *et al.* 1992).

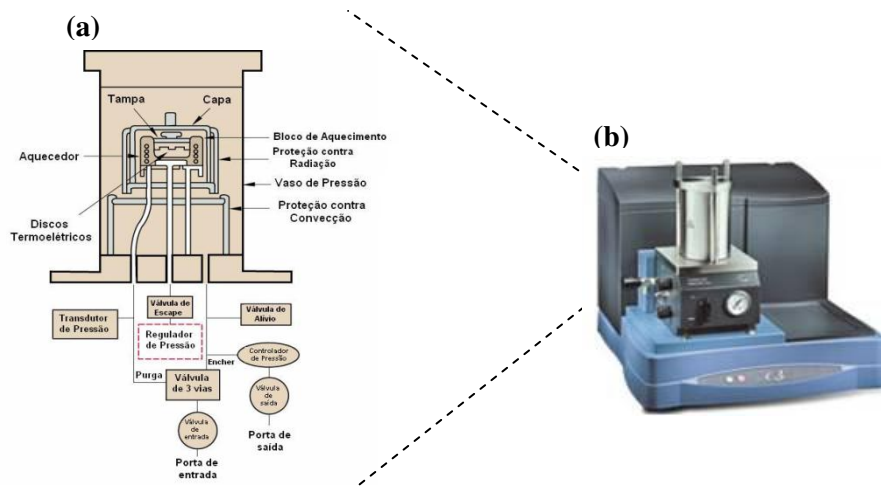


Figura 2.3 - (a) Esquema do interior de uma célula de pressão do DSC. **(b)** Célula de pressão acoplada ao DSC série Q20P (TA Instruments).

2.7. Modelagem termodinâmica para dados de ELV a baixas pressões

Para representar da melhor forma possível os dados experimentais, a modelagem termodinâmica passa a ser de fundamental importância para o desenvolvimento de simuladores comerciais para o projeto de equipamentos e operação de processos.

Na termodinâmica das misturas, a propriedade parcial molar é representativa da contribuição do componente i para a mistura. Em analogia ao caso da substância pura, o critério de equilíbrio químico entre duas fases para a espécie química i em uma mistura é que a energia de Gibbs parcial molar, seja igual nas duas fases. Por sua vez, a energia de Gibbs parcial molar é uma grandeza tão importante no equilíbrio químico que é definida como potencial químico μ_i ,

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.1)$$

Assim o critério para o equilíbrio químico em misturas fica:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.2)$$

Para fins de engenharia, o potencial químico é desprovido de qualquer senso de realidade física imediata. Lewis demonstrou que uma quantidade mais significativa, equivalente ao potencial químico, poderia ser obtida por uma simples transformação; o resultado desta transformação é uma quantidade chamada de fugacidade, que possui unidades de pressão (PRAUSNITZ *et al.*, 1980).

Tanto para fase vapor quanto para a fase líquida, na mesma temperatura, a equação de equilíbrio para cada componente é dada em termos da fugacidade como:

$$f_i^V = f_i^L \quad (2.3)$$

Esta equação é de pouca utilidade prática, a não ser que as fugacidades estejam relacionadas com as quantidades experimentais x , y , T e P , onde x representa a composição da fase líquida em fração molar, y para a composição da fase vapor em fração molar, T para a temperatura absoluta e P para a pressão total, assumindo que T e P sejam as mesmas para ambas as fases. A relação desejável entre as fugacidades e as quantidades experimentais medidas é facilitada por duas funções auxiliares que são dadas pelos símbolos ϕ e γ . O coeficiente de fugacidade (ϕ), está relacionado com a fugacidade da fase vapor (f_i^V), com a composição de vapor (y_i) e com a pressão total (P) e é definida da seguinte maneira:

$$\phi_i \equiv \frac{f_i^V}{y_i \cdot P} \quad (2.4)$$

Já o coeficiente de atividade (γ) está relacionado com a fugacidade da fase líquida (f_i^L), a composição da fase líquida (x_i) e a fugacidade do estado padrão (f_i^0). Este último termo também é chamado de fugacidade de referência do componente i e pode ser expresso como:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[\frac{V_i^{sat}}{R \cdot T} \cdot (P - P_i^{sat}) \right] \quad (2.5)$$

Onde P é a pressão do sistema, enquanto P_i^{sat} é a pressão de saturação, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade de saturação, V_i^{sat} é o volume molar, todos referentes ao componente i . O termo exponencial é o fator de correção de Poynting, que descreve a variação da fugacidade

do líquido com a pressão. Este fator é importante quando a pressão do sistema é maior que a pressão de saturação do líquido.

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i \cdot f_i^0} \quad (2.6)$$

Isolando as fugacidades da fase vapor e da fase líquida nas equações 2.4 e 2.6, respectivamente, e substituindo na equação 2.3, tem-se o critério de equilíbrio na forma:

$$\phi_i \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[\frac{V_i^{sat}}{R \cdot T} \cdot (P - P_i^{sat}) \right] \quad (2.7)$$

Esta é a equação chave para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas. Para sistemas de baixa e moderada pressão costuma-se utilizar o coeficiente de fugacidade para expressar as não idealidades da fase vapor e o coeficiente de atividade para não idealidades da fase líquida. Esta abordagem é também conhecida como “*gamma-fi*”. Esta limitação deve-se aos modelos de energia de Gibbs em excesso, que são determinados a baixas pressões (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Neste trabalho os dados P-T-x medidos foram correlacionados através de modelos convencionais de energia de Gibbs em excesso para descrever a não idealidade da fase líquida.

2.7.1. Energia de Gibbs em excesso

Para a termodinâmica do equilíbrio de fases, a função de excesso mais útil é a energia de Gibbs em excesso, que está ligada diretamente ao coeficiente de atividade. As funções de excesso são as propriedades termodinâmicas das soluções que excedem aquelas da solução ideal às mesmas condições de pressão, temperatura e composição. Para uma solução ideal, todas as propriedades de excesso são zero. Por exemplo, G^E , a energia de Gibbs em excesso, é definida como:

$$G^E \equiv G_{(\text{solução real a T, P, x})} - G_{(\text{solução ideal a T, P, x})} \quad (2.8)$$

Estas funções podem ser positivas ou negativas, representando desvios positivos ou negativos em relação ao comportamento da solução ideal.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor determinados neste estudo são do tipo P-T-x. Os parâmetros dos modelos de G^E , como Wilson, NRTL e UNIQUAC, foram ajustados aos dados experimentais com o auxílio do programa DDBSP (Dortmund Data Bank, Oldenburg/Alemanha, 2003), o qual se baseia na minimização da diferença do desvio quadrático dos coeficientes de atividade.

2.7.1.1 Equação de Wilson

No ano de 1964, Wilson apresentou um modelo relacionando G^E com as frações molares, baseado parcialmente em considerações moleculares, usando o conceito de composição local. Basicamente, o conceito de composição local estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição global, por causa das forças intermoleculares. O modelo apresenta a seguinte forma para um sistema binário:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (2.9)$$

Enquanto que os coeficientes de atividade são calculados da forma:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.10)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.11)$$

Onde γ_1 e γ_2 são os coeficientes de atividade, x_1 e x_2 são as frações molares e Λ_{12} e Λ_{21} são os dois parâmetros ajustáveis, que estão relacionados aos volumes molares dos líquidos puros e às diferenças de energia características que podem ser calculados da seguinte maneira:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (2.12)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Onde os λ 's são energias de interação entre as moléculas de acordo com os subscritos, v_1^L e v_2^L são os volumes molares dos líquidos, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Em um sentido estrito, as diferenças entre as energias de interação devem ser consideradas como dependentes da temperatura, mas em muitos casos esta dependência pode ser desprezada sem introduzir erros muito significativos. Se essas diferenças são consideradas independentes da temperatura, pelo menos ao longo de pequenos intervalos, a equação de Wilson proporciona não apenas uma expressão para os coeficientes de atividade em função da composição, mas também uma estimativa da variação dos coeficientes de atividade com a temperatura. Isto é uma grande vantagem em cálculos isobáricos, onde a temperatura varia com a composição (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

2.7.1.2 Equação NRTL

RENON e PRAUSNITZ (1968) desenvolveram a equação NRTL baseados também no conceito de composição local; entretanto, diferente do modelo de Wilson, esta equação é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. Para uma mistura binária, o modelo apresenta-se da seguinte forma:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (2.14)$$

Onde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (2.15)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (2.16)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (2.17)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad (2.18)$$

O significado dos g_{ij} é similar aos λ_{ij} da equação de Wilson, ou seja, são parâmetros de energia característicos das interações i - j . O parâmetro α_{ij} está relacionado com a não-

randomicidade (ou não aleatoriedade) da mistura. Isto quer dizer que os componentes na mistura não se distribuem uniformemente, mas que seguem um padrão ditado pela composição local. Este parâmetro está relacionado com o número de moléculas que tocam a molécula de referência. O intervalo de valores numéricos encontrados experimentalmente mostra que é um fator estritamente empírico e que não está claramente relacionado a qualquer mecanismo, sendo que se sugere utilizar α_j no intervalo de 0,20-0,47, dependendo da natureza química dos constituintes (RENON e PRAUSNITZ, 1968).

Os coeficientes de atividade deste modelo podem ser expressos como:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad (2.19)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \quad (2.20)$$

Este modelo fornece uma boa representação dos dados experimentais para sistemas fortemente não ideais.

2.7.1.3 Equação UNIQUAC

ABRAMS e PRAUSNITZ (1975) desenvolveram uma equação para moléculas não randômicas e misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. Esta extensão foi chamada de Teoria Quase química Universal, ou, pelas siglas em inglês, UNIQUAC. Este modelo para G^E consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende apenas da composição, do tamanho e da forma das moléculas, já que depende apenas das propriedades do componente puro. No entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. A equação tem a forma:

$$G^E = G_{(combinatorial)}^E + G_{(residual)}^E \quad (2.21)$$

Para uma mistura binária temos que:

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \quad (2.22)$$

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = -q_1' x_1 \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) - q_2' x_2 \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) \quad (2.23)$$

Onde o número de coordenação z (vizinhos dentro de uma região) é igual a 10. As frações de segmentos, Φ_i^* , e as frações de área, θ_i e θ_i' são dados por:

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{e} \quad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2.24)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \text{e} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (2.25)$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad \text{e} \quad \theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad (2.26)$$

Os parâmetros r , q e q' são constantes da estrutura molecular dos componentes puros e dependem do tamanho da molécula e da área superficial externa da mesma. Na formulação original do método, $q = q'$. Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis τ_{12} e τ_{21} dados por:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{(u_{12} - u_{22})}{RT}\right) \quad \text{e} \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{(u_{21} - u_{11})}{RT}\right) \quad (2.27)$$

$$\tau_{11} = \tau_{22} = 1 \quad (2.28)$$

Logo, os coeficientes de atividade são expressos da seguinte maneira:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_2^* \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right) \quad (2.29)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} + \Phi_1^* \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_2' \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right) \quad (2.30)$$

Onde:

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad \text{e} \quad l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (2.31)$$

O modelo UNIQUAC é aplicável a uma variedade de misturas líquidas não eletrolíticas, contendo componentes polares e não polares, incluindo sistemas de miscibilidade parcial.

2.7.1.4 Equação UNIFAC

Qualquer um dos modelos enunciados anteriormente para o cálculo da função de Gibbs em excesso requer o conhecimento de parâmetros e estes são determinados a partir da informação experimental relativa aos pares binários da mistura.

Em vários casos não há informações de dados experimentais, o que torna necessário recorrer a métodos de previsão de coeficientes de atividade, entre os quais se encontram os métodos de contribuições de grupo, como é o caso do método UNIFAC.

O Método UNIFAC (UNIQUAC *Functional-group Activity Coefficients*) foi desenvolvido originalmente por FREDENSLUND *et al.*, (1975), combinando o modelo UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975) com o conceito de solução de grupos (WILSON e DEAL, 1962).

Este método preditivo arranja os grupos primeiramente em grupos principais, os quais se subdividem em subgrupos. Nos cálculos considera-se que os parâmetros energéticos entre os grupos principais se estendem aos subgrupos respectivos. Maiores detalhes são dados por FREDENSLUND *et al.* (1977).

O termo combinatorial no método UNIFAC é representado pela entropia de Staverman (STAVERMAN, 1950) tal como na equação UNIQUAC,

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (2.32)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.33)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^N x_j r_j} \quad (2.34)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^N x_j q_j} \quad (2.35)$$

Onde z é o número de coordenação, Φ_i e θ_i são, respectivamente, a fração de volume e a fração de superfície da molécula i . O volume e a superfície molecular de van der Waals, r_i e q_i , são obtidos a partir dos parâmetros UNIFAC de volume (R_k) e superfície (Q_k) dos grupos,

$$r_i = \sum_{k=1}^g \nu_{k,i} R_k \quad (2.36)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^g \nu_{k,i} Q_k \quad (2.37)$$

Os parâmetros R_k e Q_k estão disponíveis na forma de tabela para cada subgrupo UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1977). O termo residual do método UNIFAC é representado pela parte residual da equação UNIQUAC aplicada a uma mistura de grupos,

$$\ln \gamma_k^{res} = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{l=1}^g \theta_l \tau_{l,k} \right) - \sum_{l=1}^g \frac{\theta_l \tau_{k,l}}{\sum_{m=1}^g \theta_m \tau_{m,l}} \right] \quad (2.38)$$

Onde,

$$\theta_l = \frac{x_l Q_l}{\sum_{m=1}^g x_m Q_m} \quad (2.39)$$

O parâmetro de interação de grupos, $\tau_{k,l}$ é função da temperatura e a dependência é da forma:

$$\tau_{k,l} = \exp\left(\frac{-a_{k,l}}{T}\right) \quad (2.40)$$

Sendo $a_{k,l}$ os parâmetros energéticos característicos dos grupos k e l , independentes da temperatura, e estimados a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio.

O método de predição por contribuição de grupos UNIFAC foi desenvolvido originalmente para a predição do equilíbrio líquido-vapor, no entanto, devido a sua flexibilidade e confiabilidade, foram aplicados aos mais variados cálculos envolvendo praticamente todos os casos de equilíbrio de fases de interesse em Engenharia Química.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

A princípio, os ácidos graxos saturados e insaturados que foram utilizados neste estudo são: ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoleico, com pureza superior a 99 % adquiridos junto à Sigma. Os ésteres etílicos laurato de etila, miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila e oleato de etila também foram comprados junto à mesma empresa, apresentando o mesmo grau de pureza dos ácidos. Reagentes utilizados em etapas iniciais, como tetradecano, 1-hexadeceno, miristato de metila e palmitato de metila, todos com pureza superior a 99 %, também foram adquiridos junto à empresa Sigma. Os cadinhos utilizados como recipiente para as amostras são de alumínio e fornecidos pela empresa TA Instruments. Estes são fechados hermeticamente por uma prensa encapsuladora (Figura 3.1) com uma tampa do mesmo material.



Figura 3.1 - Prensa Encapsuladora.



Figura 3.2 – Suporte de fixação,
Mandril e Brocas

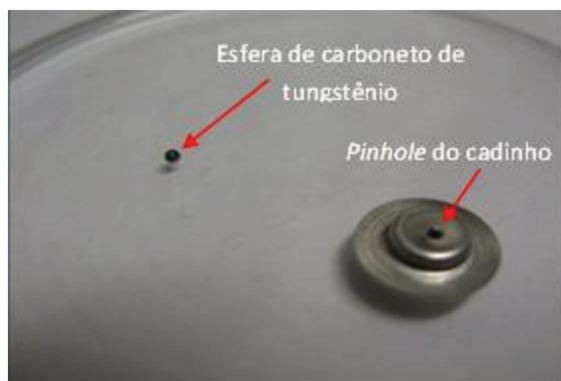


Figura 3.3 – Esfera de tungstênio utilizada sobre o pinhole do cadinho.

Nestas tampas, o furo (*pinhole*) é realizado no centro com o auxílio de um sistema formado por um suporte de fixação, mandril e brocas (Figura 3.2). A esfera de carboneto de tungstênio (diâmetro de 1,0 mm) que é colocada sobre o furo (Figura 3.3) foi obtida a partir da desmontagem de uma caneta esferográfica Bic Cristal. A influência desta esfera de metal será detalhada no tópico 3.8.

3.2.Instalação do DSC e Montagem do Sistema de Vácuo

O aparato experimental (Figura 3.4) utilizado para a determinação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi especialmente projetado baseando-se nas normas da ASTM E 1782-03. Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos e acessórios:

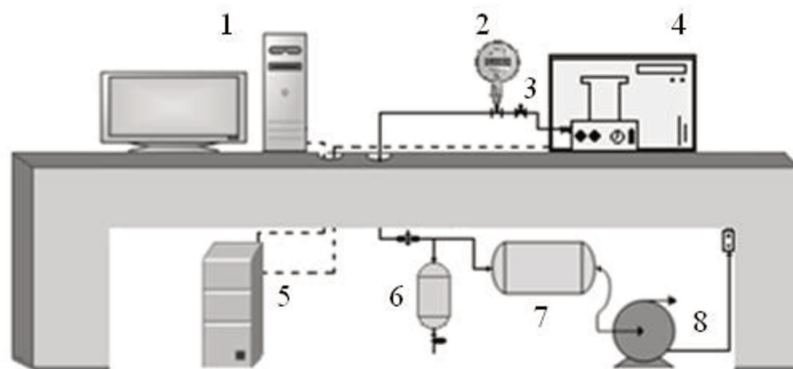


Figura 3.4 – Layout do aparato experimental que será utilizado na determinação de dados de ELV.

1. Computador: usado para acionar o *software* e registrar os dados obtidos pelo DSC.
2. Manômetro Digital (Modelo Rücken RMD): adaptado à linha de vácuo com a função de medir vácuo na faixa de 0 a 1 bar com precisão 0,25 % do fundo de escala.
3. Válvula micrométrica reguladora de pressão: equipamento para ajustar a pressão aplicada na célula ou isolar componentes do sistema de pressão/vácuo.
4. Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC – Série 2920 *TA Instruments*): Célula de pressão constituída por um forno capaz de gerar um aquecimento controlado e uniforme da amostra e do material de referência a uma taxa constante.
5. No-Break (Modelo APC Smart-UPS): função de manter a alimentação de energia no computador, DSC e micro balança.
6. Válvula de alívio para reestabelecer à pressão ambiente na linha de vácuo.
7. Tanque pulmão (*Ballast tank*): evitar as oscilações de pressão na linha.
8. Bomba de alto vácuo (*Edwards* – Modelo E2M5) que mantém a pressão desejada no sistema.

Baseando-se no layout da Figura 3.4, foram feitas as adequações necessárias para o funcionamento do DSC do Laboratório de Extração e Termodinâmica Aplicada ao Equilíbrio (ExTrAE). Dentre estas adaptações estão a construção de uma bancada nos padrões exigidos para este equipamento, a aquisição de instrumentos de medida de vácuo absoluto com a precisão requerida e, por fim, a instalação do DSC e do sistema de vácuo (Figura 3.5).

Na tentativa de constatar a reprodutibilidade das medidas, decidiu-se não só estudar um conjunto de dados em replicatas, mas também tentar reproduzi-los em diferentes condições. Para isso, realizou-se a instalação de um novo aparato experimental no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) conforme apresentado nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8.



Figura 3.5 – Montagem do aparato experimental na determinação de dados de pressão de vapor e ELV. *a)* disposição geral dos equipamentos no laboratório; *b)* vista frontal do DSC com o vacuômetro digital adaptado na célula de pressão; *c)* componentes do sistema de vácuo na parte inferior da bancada.



Figura 3.6 – Montagem do segundo aparato experimental no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) utilizado na determinação de dados de pressão de vapor e ELV.



Figura 3.7 - Disposição do DSC e do sistema de vácuo na parte superior da bancada.



Figura 3.8 – Disposição de outros componentes do sistema de vácuo na parte inferior da bancada

O sistema de vácuo adaptado no LPT apresenta algumas peculiaridades em relação ao aparato experimental utilizado até o momento, justamente com o objetivo de estudar este método em situações não idênticas. Dentre as principais diferenças estão o próprio DSC, cujo modelo é uma versão mais nova (Modelo Q20P) e a questão do dimensionamento dos componentes do sistema de vácuo, como por exemplo, o tanque pulmão.

3.3. Interpretação das endotermas geradas pelo DSC

O registro gráfico da técnica do DSC (Figura 3.9) é expresso em temperatura ($^{\circ}\text{C}$, K) ou tempo (min) no eixo das abscissas e em fluxo de calor (mW/mg ou W/g) no eixo das ordenadas. Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepujar um ao outro. A área do pico diretamente sob a curva W/g é proporcional à entalpia ΔH envolvida no processo de liberação ou absorção de energia, expressa em Joule por grama (J/g).

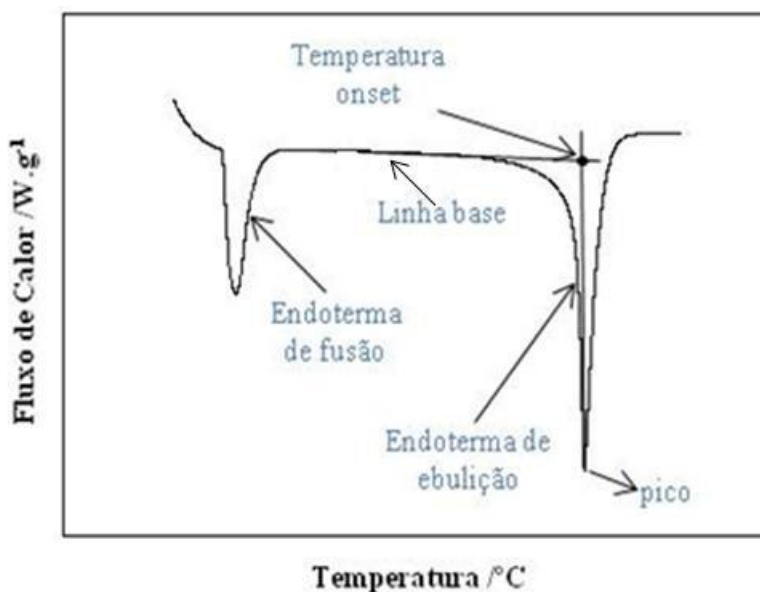


Figura 3.9 – Determinação da temperatura de ebulição através da temperatura *onset* da endoterma gerada pelo DSC.

De acordo com as normas da ASTM E 1782-03, a temperatura de ebulição é determinada pela temperatura *onset* de cada curva térmica diferencial. Esta temperatura é calculada pelo software do DSC a partir do encontro das tangentes traçadas sobre a linha base e o pico do evento térmico, pois neste ponto de extrapolação das tangentes é possível estimar a mudança de fluxo de calor que ocorre com a transição de fase pela inclinação sofrida pela linha base da curva térmica diferencial.

A tangente traçada sobre a linha base de cada curva térmica diferencial foi analisada em diferentes pontos, conforme mostrado pela Figura 3.10, a fim de analisar a influência da perda de massa na temperatura de ebulição e na entalpia de vaporização. Concluiu-se que o uso da pequena esfera sobre o pequeno orifício (*pinhole*) combinado com uma alta taxa de aquecimento, é capaz de minimizar a perda de amostra (dada pela inclinação da linha base) comprovando assim a eficiência do método, uma vez que a temperatura *onset* não variou expressivamente ao longo da linha base para os componentes puros estudados (Tabela C.1 do Apêndice C). No entanto, a mesma metodologia não apresentou um desempenho eficaz para a determinação da entalpia de vaporização, uma vez que o valor aparente desta

propriedade mudou significativamente como uma função do ponto selecionado sobre a linha base para integração da área do pico (MATRICARDE FALLEIRO *et al.*, 2012).

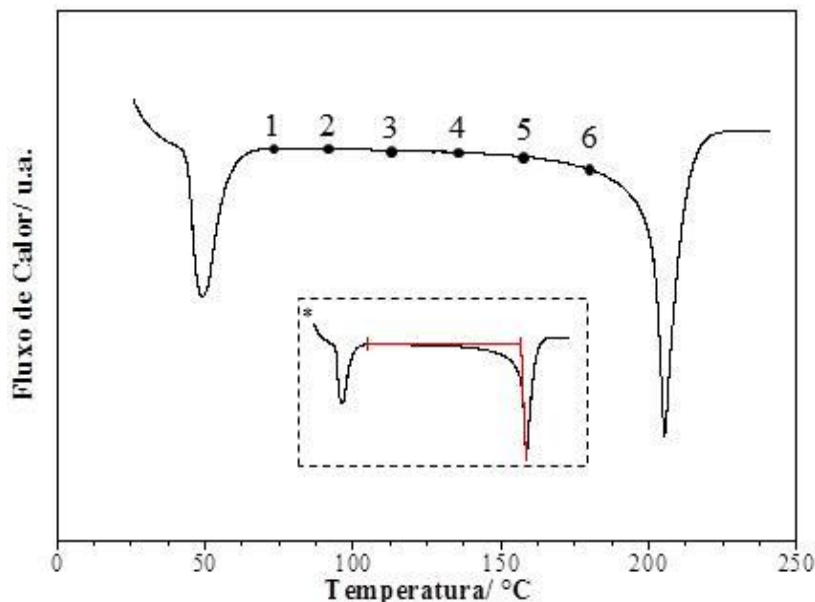


Figura 3.10 – Tangentes traçadas em diferentes posições sobre a linha base da curva térmica diferencial para a determinação da temperatura de ebulição. * Método de obtenção da temperatura *onset* realizado sobre cada um dos pontos.

3.4. Calibração do DSC

Com o objetivo de se obter resultados confiáveis, o procedimento deverá ser o mais reprodutível possível na condução dos ensaios experimentais. Desta forma, padrões devem ser seguidos na realização de ensaios voltados às análises térmicas, evitando efeitos indesejáveis nas curvas do DSC.

Os tipos mais comuns de calibração do DSC são da temperatura e da linha base. A calibração da linha base (Figura A.1 do Apêndice A) é definida como a curva entre a temperatura inicial e a temperatura final na região do pico de fusão. Esta linha deve ser o mais horizontal possível e próxima do valor zero, em μV . Em relação ao procedimento, este tipo de calibração envolve aquecimento da célula vazia ou com dois cadinhos vazios dentro da célula na faixa de temperatura na qual os experimentos serão realizados. O programa de

calibração é usado para calcular os valores de inclinação e de *offset* necessários para alinhar a linha base e zerar o sinal do fluxo de calor, respectivamente.

O procedimento para calibrar a faixa de temperatura é essencialmente baseado na determinação da temperatura *onset* (tópico 3.3) envolvendo substâncias padrões o mais próximo possível da temperatura na qual irá ocorrer o evento térmico do experimento. No presente trabalho, a calibração foi realizada utilizando padrões de índio e zinco, já que o intervalo de temperatura de fusão entre estes padrões abrangem a faixa de temperatura dos compostos graxos que serão avaliados. As temperaturas obtidas tanto para o índio (157,72 °C) quanto para o zinco (419,17 °C), mostradas nas Figuras A.2 e A.3, apresentaram um desvio relativo médio abaixo de 1 % em relação à *International Practical Temperature Scale* (MANGUM e FURUKAWA, 1990), em que as temperaturas de fusão do índio e do zinco são respectivamente: 156,60 °C e 419,53 °C.

3.5. Calibração da Pressão

3.5.1. Vacuômetro Digital

A calibração da pressão foi realizada com o reagente tetradecano isento de oleifinas, devido a este hidrocarboneto possuir propriedades físicas semelhantes aos dos compostos graxos e por apresentar dados confiáveis de pressão de vapor na literatura, obtidos por técnicas convencionais como a ebuliometria.

A pressão foi estabilizada em valores aleatórios para cada uma das corridas e determinou-se através da temperatura *onset*, a temperatura de bolha correspondente para cada ensaio realizado em triplicata (Figura 3.11). Estas endotermas foram dispostas em uma mesma curva térmica diferencial, fazendo com que o eixo das ordenadas fosse dado em unidades arbitrárias (u.a.), devido à sobreposição dos picos alterarem a leitura do fluxo de calor, inviabilizando a importância quantitativa do mesmo. Na Tabela A.1 do apêndice A são mostrados os valores da temperatura de ebulição para cada um dos valores de pressão medida pelo vacuômetro. A partir da equação de Antoine para o tetradecano, determinou-se qual seria a pressão real para cada temperatura obtida pelo DSC.

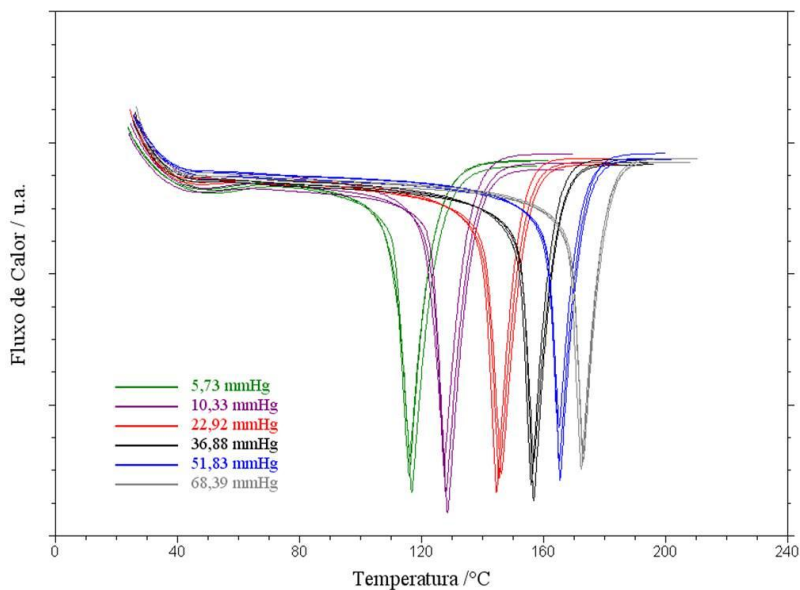


Figura 3.11 – Endotermas de ebulição do tetradecano para cada ponto da curva de pressão de vapor.

A partir dos dados obtidos, construiu-se uma curva de calibração relacionando a pressão ajustada com a pressão real (Figura 3.12). A partir da equação de ajuste, determinaram-se quais seriam as pressões ajustadas para obter a pressão real desejada (Tabela A.2 do apêndice A).

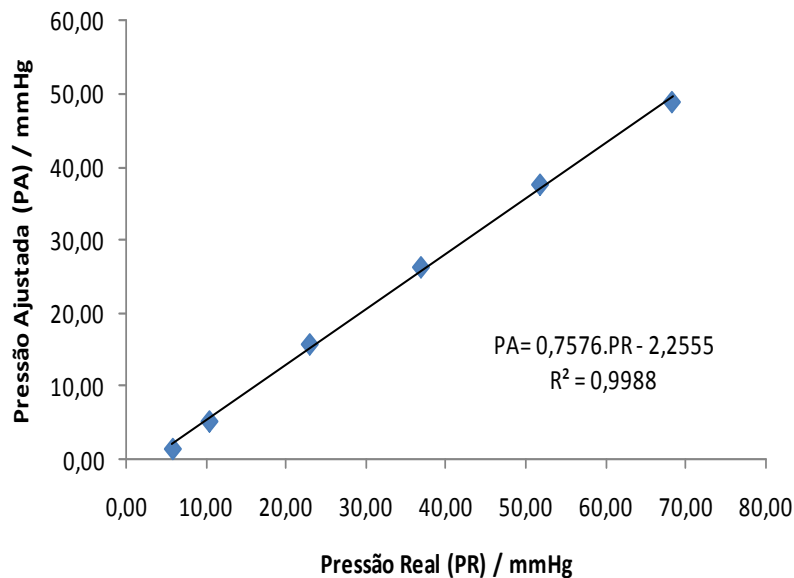


Figura 3.12 – Curva de calibração do vacuômetro.

3.5.2. Transdutor Interno da Célula de Pressão

Com a calibração do vacuômetro que está ligado ao sistema de vácuo, fez-se a calibração de um transdutor interno de pressão. Este recurso, que acompanha o DSC, é de extrema importância para acompanhar a oscilação de pressão em função da temperatura no decorrer de cada ensaio experimental. A Figura 3.13 representa o comportamento obtido à pressão de 2,67 kPa (20 mmHg) para o tetradecano. Verificou-se que a pressão apresentou uma variação máxima distribuída entre 2,637 e 2,667 kPa, comprovando assim que a oscilação da pressão com a temperatura está dentro da incerteza de $\pm 0,05$ kPa (que corresponde a precisão de 0,25 % F.E. fornecida pelo fabricante) apresentada pelo vacuômetro digital.

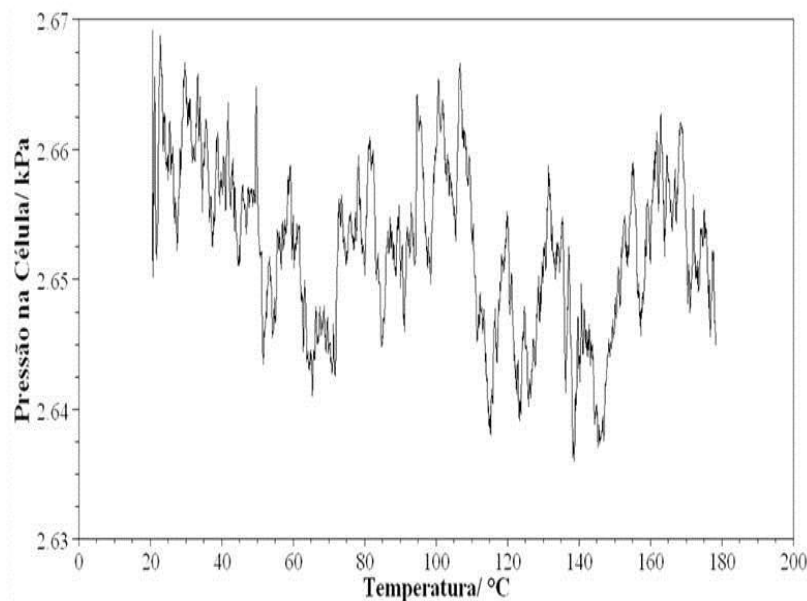


Figura 3.13 – Oscilação da pressão em função da temperatura para o tetradecano a 2,67 kPa.

Para obter uma análise bem fundamentada em relação à incerteza da pressão nas medidas realizadas, um conjunto amostral dos dados (Incremento de 5 °C) da Figura 3.13 foi transcrito para a Tabela A.3 do apêndice A e determinou-se o desvio padrão para este conjunto de dados. Observou-se que o desvio obtido foi baixo, certificando assim que os cuidados especiais necessários em condições de baixas pressões estão sendo considerados neste trabalho.

Realizando a mesma análise para as demais pressões, obteve-se a incerteza experimental da pressão ao longo da faixa de pressão de vapor estudada (conforme estão apresentados no tópico referente aos resultados da validação da técnica na Tabela C.2 do Apêndice C.

3.6.Preparação das Amostras Binárias

Para a determinação dos dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) dos sistemas graxos envolvidos, amostras de aproximadamente 1 g foram preparadas misturando-se quantidades previamente conhecidas das substâncias puras. Estas quantidades foram determinadas a partir de frações molares teóricas para o componente mais volátil (0,1; 0,2;... 0,9), para que o cálculo das massas teóricas (m_1 e m_2) fossem possíveis de serem determinados a partir das massas moleculares de cada componente puro. A equação envolvida nos cálculos é dada por:

$$\frac{\frac{m_1}{PM_1}}{\frac{m_1}{PM_1} + \frac{m_2}{PM_2}} = x_1 \quad (3.1)$$

Sendo PM_1 e PM_2 as massas moleculares dos componentes envolvidos na mistura

Após determinar qual seria a quantidade de cada reagente em determinadas frações molares, preparou-se as amostras medindo a massa de cada componente o mais próximo possível do calculado. Em seguida obtiveram-se as novas frações molares, de forma a preencher toda a região do diagrama de fases (Tabelas do apêndice B).

Para quantificar a quantidade de cada composto puro, foi utilizada uma balança analítica (Tecnal) com precisão de $\pm 0,0001$ g. Em seguida, cada uma das misturas foi fundida em uma manta de aquecimento (temperaturas entre 50 e 70 °C), a fim de garantir a homogeneização da mistura. As amostras são mantidas refrigeradas até a análise no DSC. Para a realização dos ensaios, as diferentes misturas preparadas são novamente aquecidas a uma temperatura entre 65 e 70 °C, para que uma alíquota da amostra possa ser pipetada, de forma a garantir a homogeneidade da mistura e ser disposta dentro do cadinho do DSC.

3.7. Metodologia Experimental

A metodologia experimental para os dados de pressão de vapor e ELV deste trabalho foi aprimorada conforme será relatada nos próximos tópicos baseando-se na dissertação de mestrado desse mesmo autor (MATRICARDE FALLEIRO, 2009).

A técnica consiste basicamente em se pesar uma determinada quantidade de amostra dentro do cadinho de alumínio, cuja tampa possui um pequeno furo ou *pinhole* (realizado pelo aparato da Figura 3.2) e, em seguida, esse conjunto é fechado hermeticamente por uma prensa encapsuladora (Figura 3.1). Sobre o *pinhole* do cadinho da amostra é colocada uma pequena esfera de metal (diâmetro de 1,0 mm) para evitar a pré-vaporização da amostra e, então, o cadinho é levado para dentro da célula de pressão juntamente com o cadinho de referência (vazio). A célula é fechada e aplica-se a pressão desejada por meio do controle de válvulas que regulam o vácuo no interior da célula. Estabilizar essa pressão e equilibrar a célula na temperatura inicial (temperatura ambiente). Assegura-se dessa maneira a estabilidade do controle da temperatura e da linha base. Aquecer a amostra e a referência a uma taxa de aquecimento de 25 °C/min (conforme será discutido no próximo tópico) até ± 50 °C acima da temperatura de vaporização da amostra para que a linha base após o evento térmico seja restabelecida. Finalizando o procedimento, restaura-se a célula para as condições ambiente, desligando a bomba e pressurizando a célula pela válvula de alívio.

3.8. Influência da Quantidade de Amostra, Tamanho do Pinhole e da Taxa de Aquecimento sobre as Endotermas de Ebulição das Misturas Binárias.

A determinação da temperatura de bolha por este método de diferenças térmicas é um procedimento apropriado desde que alguns parâmetros sejam levados em consideração: quantidade de amostra, diâmetro do furo (*pinhole*) e taxa de aquecimento.

Em relação à quantidade de amostras, SEYLER (1976) verificou que quantidades pequenas de amostras promovem a vaporização antecipada, enquanto que quantidades maiores resultam em superaquecimento ou até mesmo a perda de parte da amostra pelo furo em consequência da expansão do líquido com a temperatura (CASSERINO et al., 1996). De fato, a quantidade de amostra é um parâmetro que pode exercer uma influência

significante na endoterma de ebulição, porém a quantidade ótima vai depender das propriedades e características físicas de cada composto a ser estudada.

No presente trabalho, notou-se que, para os componentes puros, quantidades de amostra entre 3,0 e 5,0 mg foram suficientes para que a curva térmica diferencial apresentasse uma endoterma tão bem definida quanto as obtidas por outros autores em seus trabalhos (SEYLER, 1976; TILINSKI *et al.*, 1989; CONTRERAS *et al.*, 1993 e KEMME e KREPS, 1969). Já em relação às misturas binárias, primeiramente analisou-se a influência da quantidade de amostra para uma composição de 50 % em fração molar envolvendo o sistema tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2). O estudo foi realizado com amostras nos intervalos de 1 a 2 mg, 4 a 6 mg e 8 a 10 mg. Através da sobreposição das endotermas obtidas (Figura 3.14) percebe-se que a endoterma de menor massa apresenta um declínio bem mais acentuado da linha base do que a endoterma de massa intermediária, resultado de uma pré-vaporização que acarreta em uma temperatura de ebulição menor do que a temperatura real. Em relação à amostra compreendida na faixa de 8 a 10 mg, observou-se, na maioria dos casos, um leve declínio da linha base com o aparecimento de pequenos picos com deformações (prejudicando a linha base), em vista da expansão da fase líquida com o aumento da temperatura provocar perda de parte da amostra pelo furo, interferindo assim nas análises da curva térmica diferencial. Portanto, a faixa de 4 a 6 mg passou a ser utilizada para a determinação tanto das curvas de pressão de vapor dos compostos puros quanto da mistura.

Quando se trabalha com análises térmicas, para confirmar o grau de pureza de uma dada substância, a determinação do ponto fusão, juntamente com a nitidez de um pico bem definido e estreito, são fatores a serem considerados. Na Figura 3.15, pode-se observar que, ao alterar a composição da mistura, o pico tende a se tornar mais largo. Portanto, é necessária uma maior atenção em relação à quantidade de amostra nos casos que envolvem misturas, pois as endotermas apresentam picos mais largos conforme as composições de ambos os componentes se aproximam de 50 %, o que torna a análise mais delicada na questão de que se ocorreu ou não uma pré-vaporização, já que endotermas de ebulição mais amplas e pontos de ebulição antes do ponto real são características deste fenômeno (SEYLER, 1976).

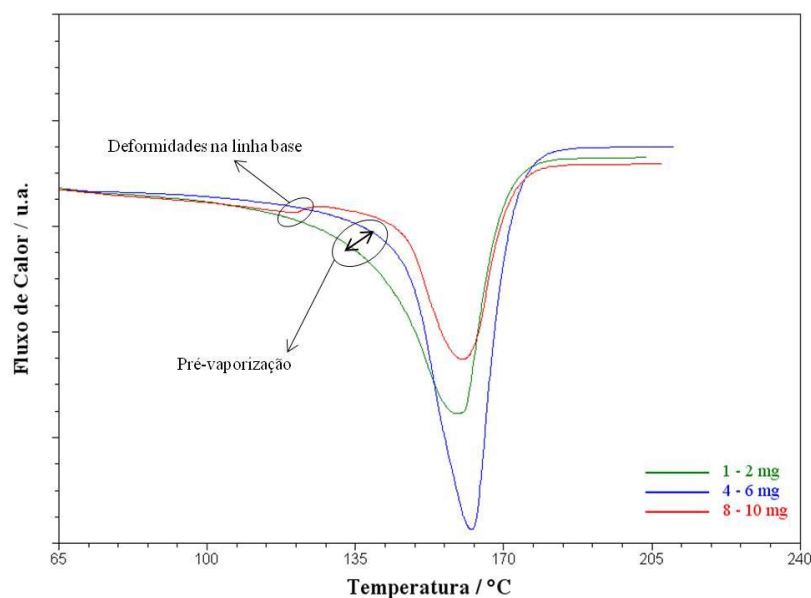


Figura 3.14 – Influência da quantidade de amostra na endoterma de ebulição do sistema tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) na composição de $x_1 \approx 0,5$ a 20 mmHg.

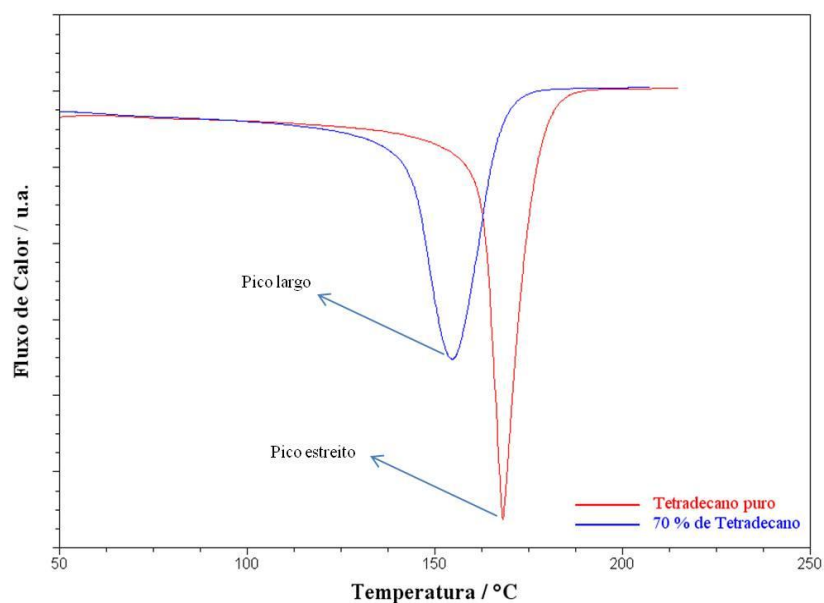


Figura 3.15 – Variação no formato do pico conforme diminui a composição do componente mais volátil. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

Outro parâmetro associado à pré-vaporização é o diâmetro do *pinhole*. JONES e SEYLER (1994) verificaram que este pequeno orifício na tampa dos cadinhos melhorava a nitidez dos picos, evitando a vaporização antecipada. MATRICARDE FALLEIRO *et al.*

(2010) e AKISAWA SILVA *et al.* (2011b), determinaram dados de ELV de misturas binárias de compostos graxos utilizando um *pinhole* de 0,25 mm, e constataram que este diâmetro promoveu uma maior estabilidade no equilíbrio líquido-vapor. No entanto, estes últimos autores tiveram muitas dificuldades na realização do furo, devido ao pequeno diâmetro recomendado (0,05-0,075 mm) pelo método padrão para a determinação de dados de pressão de vapor por análises térmicas (norma ASTM E 1782-03). Na tentativa de minimizar este tipo de problema, este trabalho utilizou-se de uma alternativa prática sugerida por Farritor e Tao (1970), que foi o uso de uma pequena esfera de metal (neste caso carboneto de tungstênio) sobre um *pinhole* de diâmetro maior (Figuras 3.3 e 3.16).

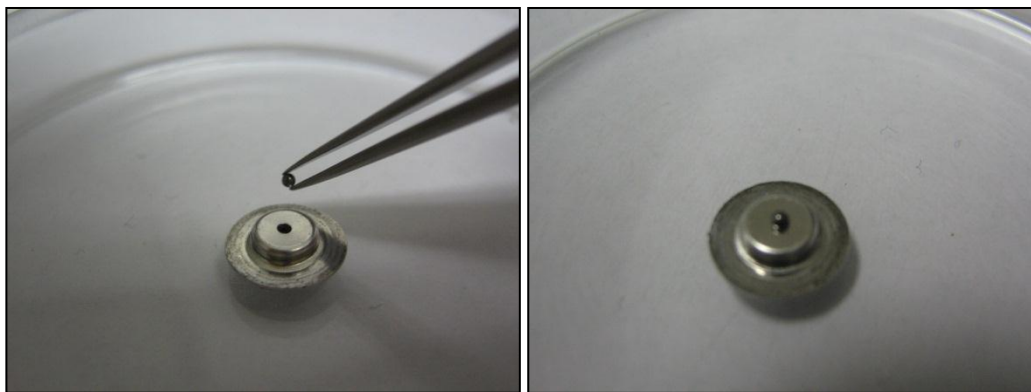


Figura 3.16 – Esfera de metal sendo colocada sobre o *pinhole* do cadinho.

Este artifício promoveu uma difusão para a vaporização, já que a pequena esfera, no momento da vaporização, se comporta como uma válvula de escape, liberando a fase vapor de maneira controlada.

A questão da influência da taxa de aquecimento sobre a curva térmica diferencial é discutida desde a década de 60, quando Kemme e Kreps (1969) realizaram estudos sobre a variação da temperatura de ebulição da água de acordo com as taxas de aquecimento. A taxa de aquecimento está intimamente ligada a outros parâmetros, como por exemplo, o tamanho do *pinhole*, além da volatilidade da substância que se deseja estudar. Segundo Contreras *et al.* (1993) há uma relação diretamente proporcional entre o tamanho do orifício

na tampa e a taxa de aquecimento, pois esta teria que ser rápida o suficiente para evitar a perda de vapor pelo furo.

No presente trabalho, investigaram-se as taxas de aquecimento de 10, 15, 20, 25, 35, 50 e 100 °C/min, tanto nas extremidades do diagrama ($x_1 \approx 0,1$ e $x_1 \approx 0,9$) quanto para a mistura equimolar ($x_1 \approx 0,5$), para o sistema tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) na mesma pressão de trabalho proposta para os sistemas graxos. A partir da análise da temperatura *onset* (relatada no tópico 3.3) realizada em cada uma das curvas térmicas diferenciais obtidas (Figura 3.17), determinou-se a temperatura de ebulição e, em seguida, os dados foram comparados com os dados experimentais de RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950), através da média do desvio absoluto em relação à temperatura obtido em cada uma das taxas estudadas (Figura 3.18).

Analisando a Figura 3.18, nota-se que a taxa de aquecimento ideal foi obtida a 25 °C/min (inferior a 1 °C), uma vez que o desvio da temperatura em relação à literatura apresentou a menor diferença nesta taxa para as frações molares de 0,1; 0,5 e 0,9, respectivamente. Avaliando as demais taxas, observou-se que, entre 10 e 50 °C/min (onde há uma maior proximidade entre as taxas), os desvios obtidos apresentavam uma distribuição em torno da taxa ideal. Comparando, por exemplo, os valores dos desvios nas taxas de 15 °C/min e 35 °C/min, ambas distantes na mesma proporção da taxa ideal, constatou-se que os desvios são praticamente idênticos e o mesmo parece prevalecer sobre as demais taxas (Tabela D.1 do Apêndice D). O que deixa claro a importância em definir este parâmetro para a determinação de dados de ELV por meio desta técnica.

Com a taxa de aquecimento e quantidade de amostra estabelecidas para um *pinhole* de 0,8 mm, fez-se o estudo do equilíbrio do tipo P-T-x abrangendo todo o diagrama de fases para o mesmo sistema binário tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg. Os dados obtidos através do DSC foram comparados com os determinados por RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950) através da ebuliometria, conforme mostrado na Figura 3.19.

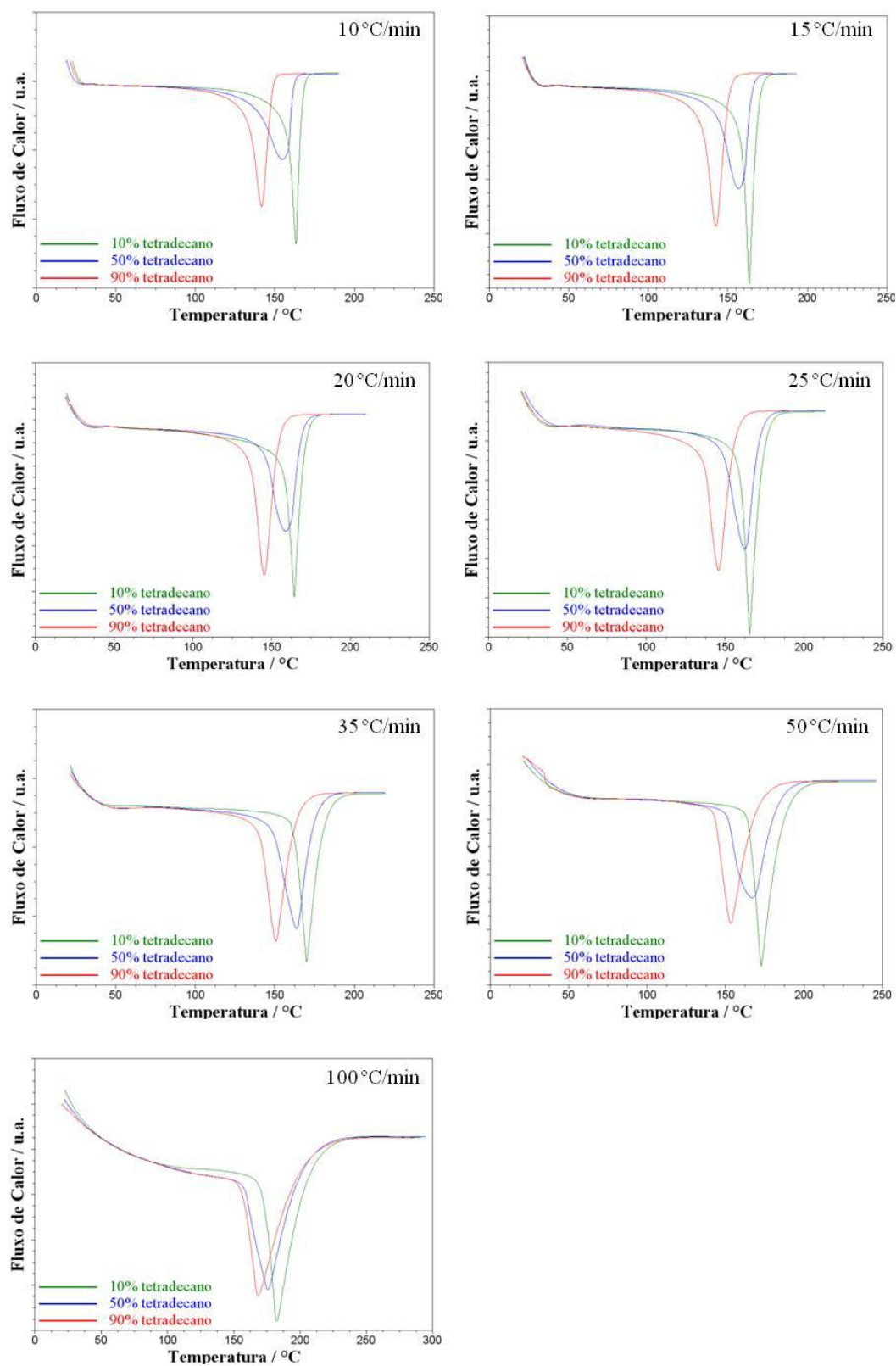


Figura 3.17 – Investigação da taxa de aquecimento nas frações molares de $x_1 \approx 0,1$; $x_1 \approx 0,5$ e $x_1 \approx 0,9$ para o sistema binário tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

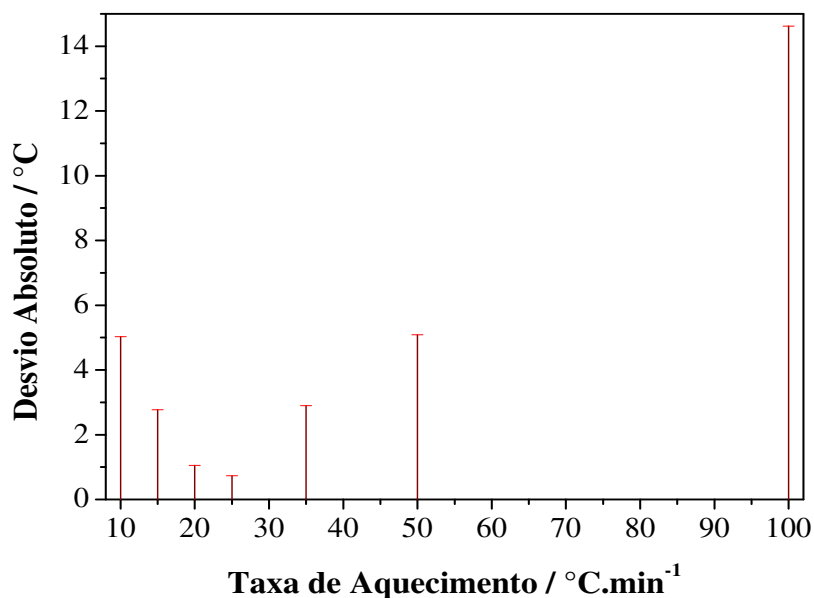


Figura 3.18 – Desvio absoluto da temperatura em função da taxa de aquecimento. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

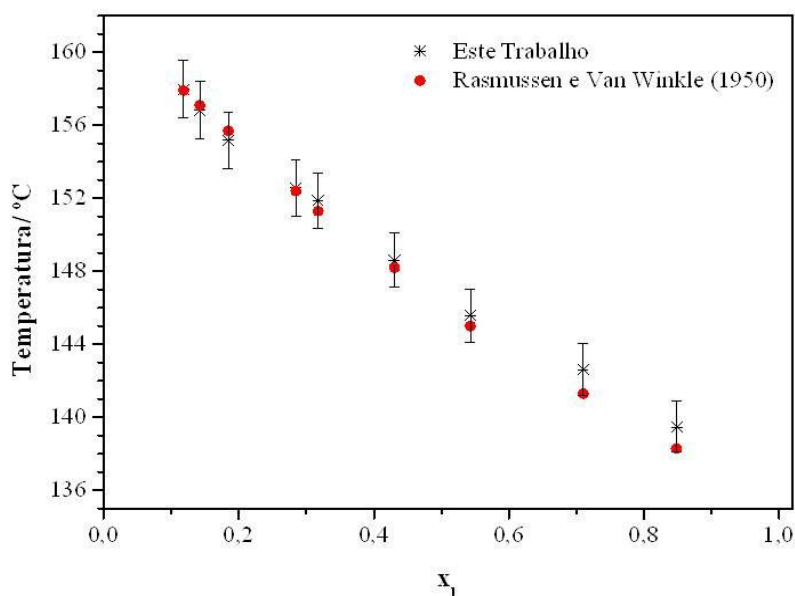


Figura 3.19 – Comparação entre a temperatura de ebulição obtida neste trabalho e a relatada por Rasmussen e Van Winkle (1950). Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg. com incertezas de $\pm 1\%$.

Os resultados obtidos a partir desta metodologia aplicada ao DSC mostraram-se satisfatórios, em vista do desvio absoluto médio da temperatura de ebulição ter sido de aproximadamente $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabela D.2 do Apêndice D), o que caracteriza uma boa precisão nas medidas realizadas por esta técnica alternativa na determinação de dados de ELV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse tópico são abordados os resultados obtidos nos experimentos realizados. Inicia-se com a validação da técnica utilizada na determinação de dados de pressão de vapor e, em seguida, o procedimento convalidado é aplicado aos ácidos graxos sugeridos no projeto de doutorado. E finalmente, como objetivo principal no desenvolvimento deste trabalho, a metodologia é empregada em sistemas binários, primeiramente validando a técnica a partir de dois sistemas que possuem dados experimentais existentes na literatura e, posteriormente, aplicada na investigação dos dados inéditos de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários de ésteres etílicos e ácidos graxos aqui propostos.

4.1. Validação do Método Experimental na Determinação de Dados de Pressão de Vapor

A partir da metodologia proposta para a aplicação da técnica do DSC, foram medidos com êxito em condições isobáricas na faixa de 10 mmHg (1,33 kPa) a 70 mmHg (9,33 kPa) o tetradecano e os ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico e oléico, com a finalidade de evitar a degradação térmica destes compostos. Já para o ácido linoléico não foi possível determinar a curva de pressão de vapor na mesma faixa de pressão, devido a possíveis problemas de oxidação.

Utilizando-se do procedimento experimental apresentado no tópico 3.7, fez-se a validação da técnica de DSC para a determinação de dados de pressão de vapor a partir do tetradecano. Na Figura 4.1 são mostradas as endotermas de ebulição desse composto em diferentes condições de pressão pré-estabelecidas, sobrepostas em uma única curva térmica diferencial. Com o método das tangentes (temperatura *onset*), determinaram-se as temperaturas de ebulição para cada uma das endotermas obtidas.

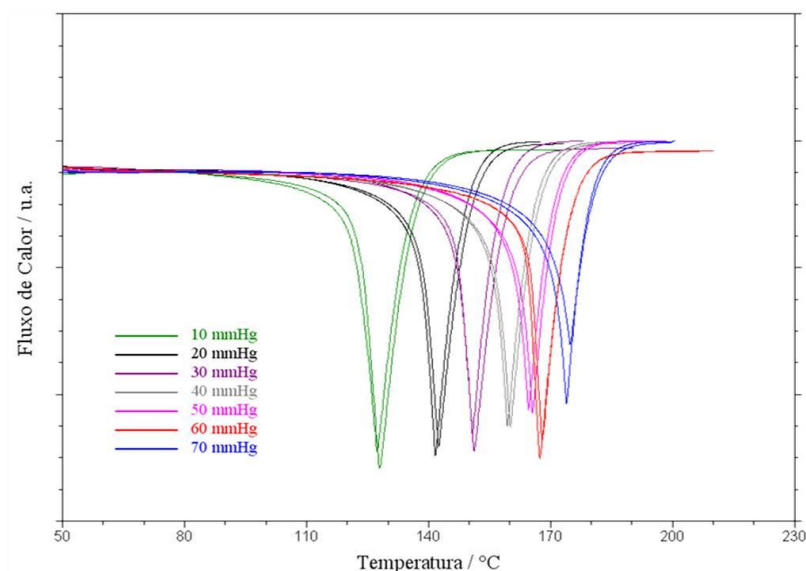


Figura 4.1 – Endotermas de ebulição do tetradecano em diferentes condições de pressão.

Pela Tabela C.2 do Apêndice C, pode-se notar que a técnica apresenta uma boa reprodutibilidade dos dados, pelo fato de as incertezas obtidas para a temperatura apresentarem valores significativamente baixos. Para avaliar a qualidade dos resultados, realizou-se também a comparação com alguns dados da literatura.

As temperaturas de ebulição nas diferentes pressões obtidas para a validação desse método apresentaram, em relação às literaturas citadas, um desvio inferior a 2%, mostrando que a metodologia aplicada é uma técnica alternativa de boa precisão para a determinação de dados de pressão de vapor, principalmente nas condições em que os reagentes de interesse possuem um alto valor agregado.

Outra análise importante na obtenção dos dados está relacionada com a tendência de distribuição das medidas experimentais por essa técnica (Figura 4.2). Observou-se que as diferenças de temperatura, independentemente da literatura comparada, resultaram em valores aleatoriamente distribuídos em torno de zero.

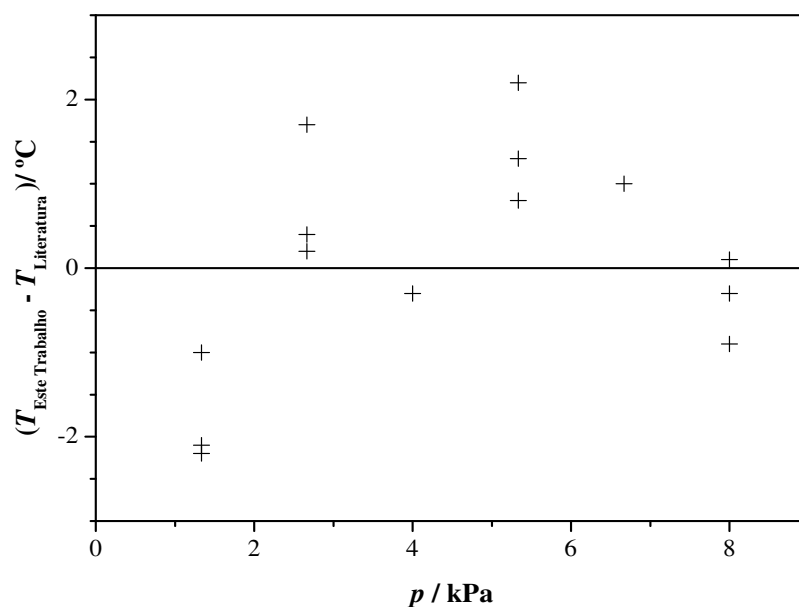


Figura 4.2 – Distribuição das diferenças das temperaturas em função da pressão obtidas para o tetradecano neste trabalho e as relatadas nas literaturas citadas.

4.2.Determinação de Dados de Pressão de Vapor de Ácidos Graxos

Através dos ensaios realizados anteriormente, empregando-se essa técnica experimental, confirmou-se a precisão nas medidas de temperatura e, conseqüentemente, o controle eficaz da pressão. Em seguida, obtiveram-se os dados de pressão de vapor para cada um dos compostos graxos estudados. As Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 mostram a sobreposição das endotermas para cada pressão avaliada.

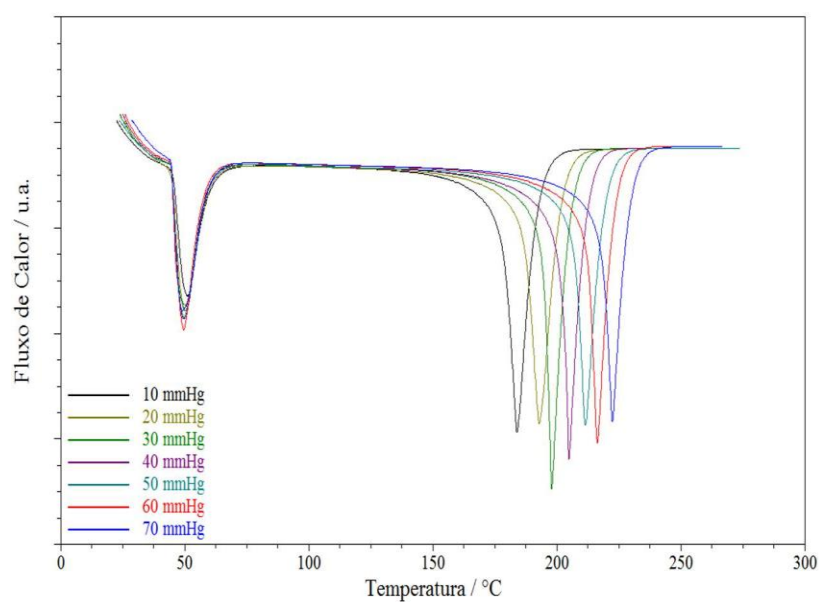


Figura 4.3 – Endotermas de ebulição do ácido láurico.

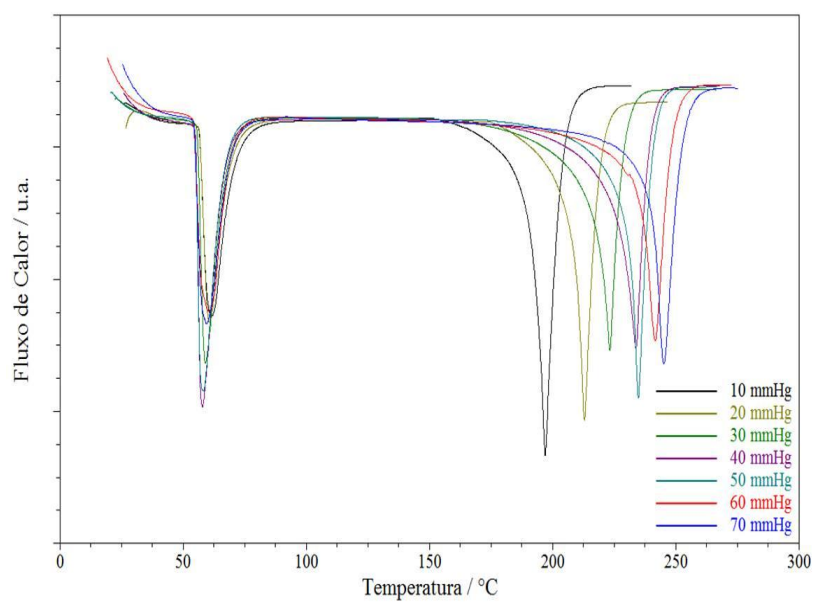


Figura 4.4 – Endotermas de ebulição do ácido mirístico.

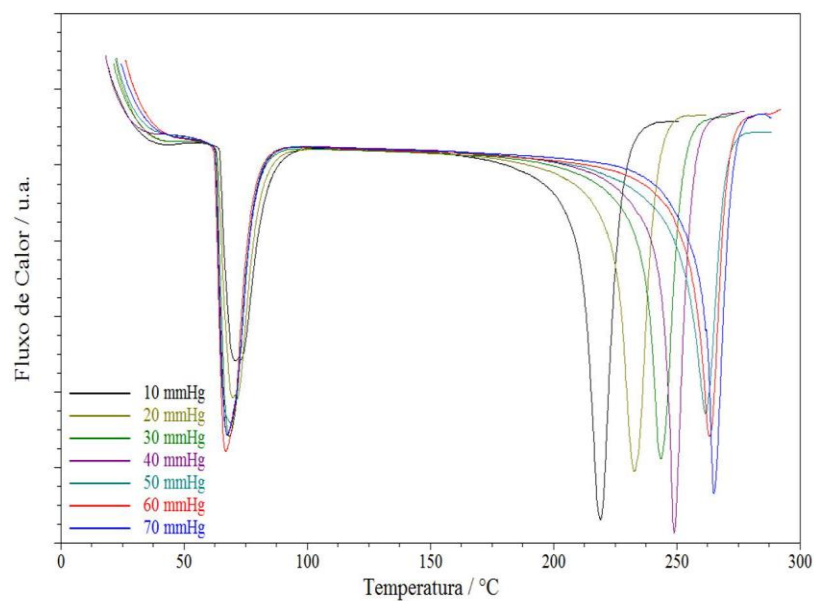


Figura 4.5 – Endotermas de ebulição do ácido palmítico.

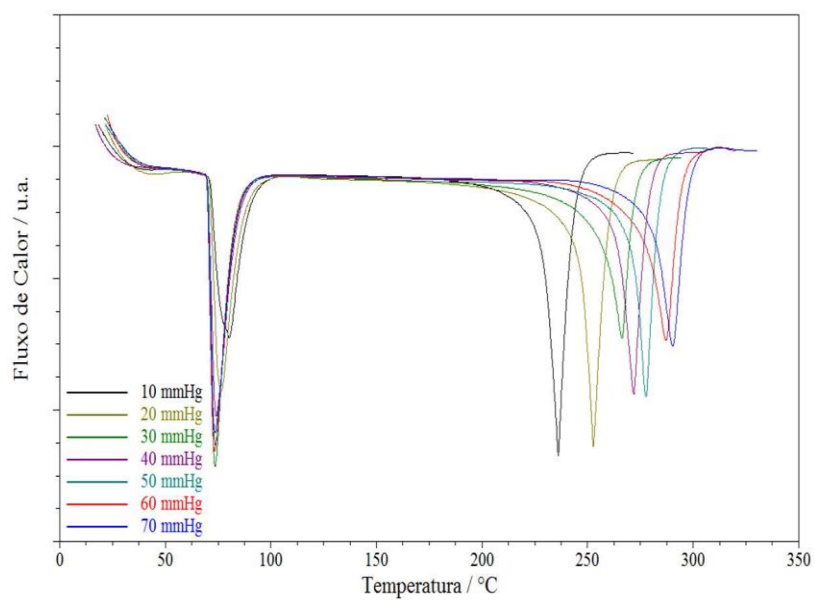


Figura 4.6 – Endotermas de ebulição do ácido esteárico.

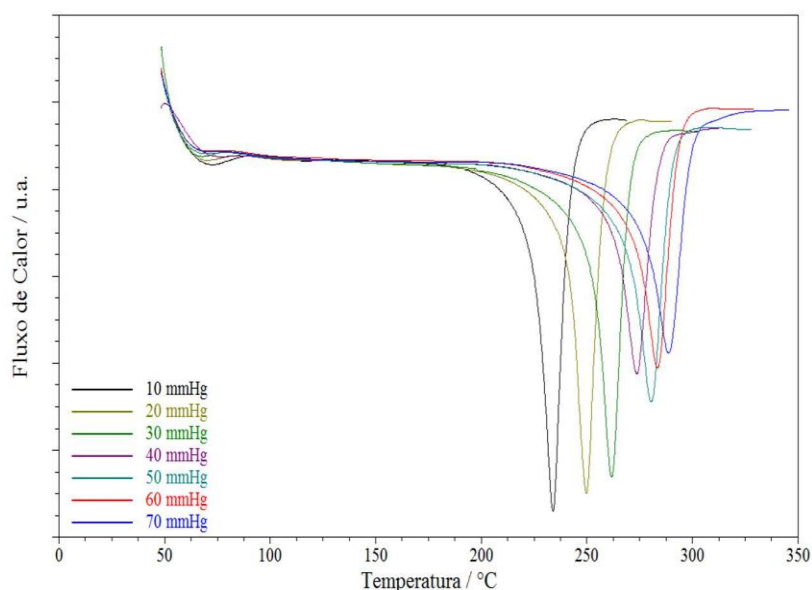


Figura 4.7 – Endotermas de ebulição do ácido oléico.

Observa-se que, para todos os ácidos graxos com exceção do oléico, a fase é sólida a temperatura ambiente, resultando em dois picos para cada pressão analisada. As endotermas de fusão assim como as de ebulição (*onset* na faixa de 40 a 70 °C), tendem a aumentar a sua temperatura conforme aumenta o tamanho da cadeia carbônica. Nota-se também que os eventos térmicos estão de acordo com os princípios termodinâmicos, uma vez que as temperaturas de fusão não variaram significativamente com as pressões avaliadas, enquanto que as temperaturas de ebulição aumentavam de acordo com a elevação da pressão.

No caso do ácido linoléico, a curva de pressão de vapor não pôde ser obtida, pois a partir de 40 mmHg as curvas térmicas diferenciais apresentaram um comportamento diferenciado dos demais (Figura 4.8), que interferiu na determinação da temperatura de ebulição. Verificou-se que, a partir de aproximadamente 135 °C, a linha base sofreu uma variação de potencial (fluxo de calor) que prejudicou a linha base da curva térmica diferencial e influenciou a pré-vaporização da amostra, comprometendo a análise dos resultados para esse composto. Uma possível explicação está no fato de esse ácido graxo possuir mais de uma insaturação, o que aumenta ainda mais a sua instabilidade. Acredita-se

que a quantidade de oxigênio presente a partir da pressão mencionada tenha causado a oxidação da amostra. Entretanto, pretende-se analisar possibilidades de se expandir o intervalo de pressão sem que haja a oxidação desse ácido, a partir da circulação de um gás inerte (nitrogênio) no sistema.

Analisando individualmente cada endoterma de ebulição, determinaram-se as temperaturas *onset* e os valores experimentais obtidos foram comparados com os trabalhos do Centro de Pesquisa Termodinâmica da Texas A&M University (1980), STULL, (1947), POOL e RALSTON (1942) e apresentados na Tabela C.3 do Apêndice C.

Analisando os dados obtidos neste estudo pelo DSC com os dados da literatura, pode-se assegurar que a técnica do DSC, juntamente com a metodologia desenvolvida para as condições dos compostos analisados, é capaz de reproduzir dados de pressão de vapor com boa precisão.

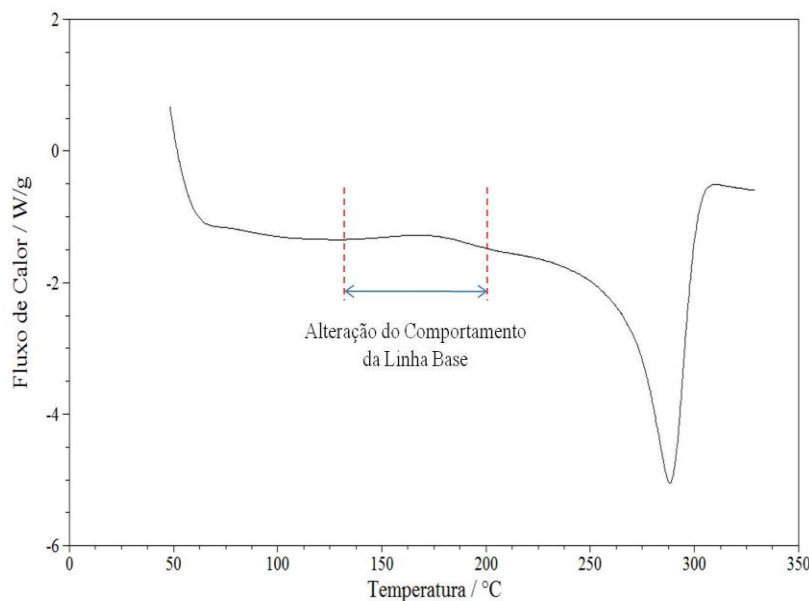


Figura 4.8 – Comportamento apresentado pelas endotermas de ebulição do ácido linoléico a partir de 40 mmHg.

Em relação às incertezas experimentais, foram feitas triplicatas para a temperatura em um determinado conjunto de dados, cujo desvio padrão obtido foi $\pm 0,4$ °C, enquanto

que para a pressão, os dados foram medidos pelo transdutor interno para cada pressão de vapor.

No que se refere aos dados relatados por STULL, (1947), o desvio médio absoluto foi de 1,5 °C. Verificou-se que, para vários dos compostos graxos, o desvio da temperatura aumenta quando há uma redução da pressão, atingindo uma variação de temperatura extremamente grande. Por outro lado, as pressões de vapor do presente estudo apresentaram boa concordância com as obtidas por POOL e RALSTON (1942) (medido experimentalmente por ebuliometria) e com os valores relatados pelo Centro de Pesquisa Termodinâmica do Texas A&M University (1980) em que as médias dos desvios absolutos foram 0,7 °C e 0,6 °C, respectivamente.

Quanto a um suposto “efeito panela de pressão” (pressão necessária para levantar a pequena esfera durante a vaporização), que era uma preocupação para a eficácia do método; os resultados mostraram que os dados não foram influenciados por tal fenômeno. Valores superestimados de pressão de vapor não foram constatados na maioria dos resultados conforme já era esperado, em vista do monitoramento da pressão (tópico 3.5.2) ter mostrado que as oscilações dessa variável termodinâmica estavam de acordo com a incerteza prevista.

A partir da regressão não linear dos dados experimentais, foram determinadas as constantes de Antoine (Tabela C.4 do Apêndice C). Essa equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\log p = A - \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \quad (4.1)$$

Sendo que:

p é a pressão;

T é a temperatura;

A , B e C são as constantes de Antoine.

Com o auxílio do software DDBSP 2003 (Dortmund Data Bank), determinaram-se as constantes de Antoine pela minimização da função objetivo:

$$FO = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{\text{experimental}} - p_i^{\text{calculado}}}{p_i^{\text{experimental}}} \right| \cdot 100, \text{ para } n = 7 \quad (4.2)$$

As curvas de pressão de vapor (Figura 4.9) mostram que a equação de Antoine é adequada para a representação da pressão de vapor dos ácidos graxos. A partir desses resultados, percebe-se a influência do tamanho da cadeia carbônica nos dados de pressão de vapor. Quanto maior o número de carbonos, maior a temperatura de ebulição. Analisando os ácidos com 18 carbonos (esteárico e oléico), nota-se que há uma proximidade muito grande entre estes dois compostos, já que ambos se diferenciam por apenas uma insaturação presente na cadeia do ácido oléico. Em relação aos demais, nota-se que a temperatura de ebulição de um determinado composto em relação ao outro vai depender da diferença de carbonos entre eles.

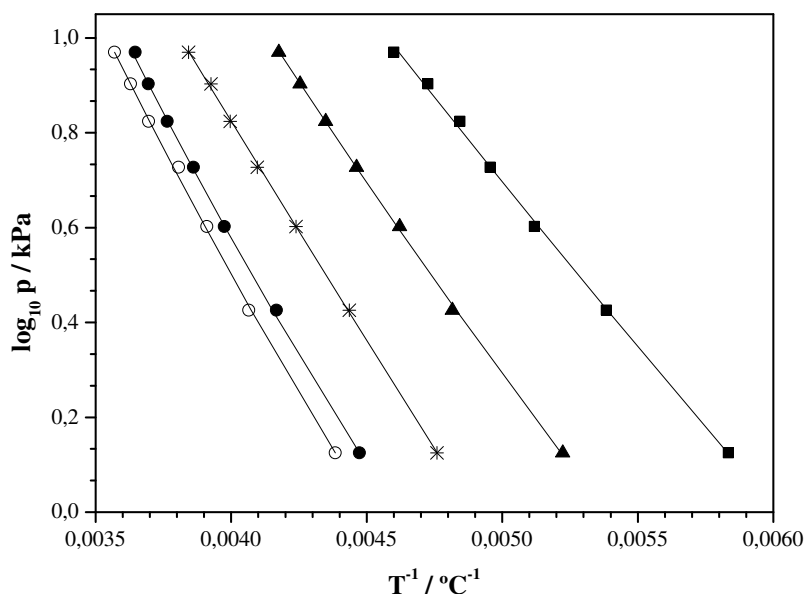


Figura 4.9 – Pressão de vapor dos ácidos graxos: (■) ácido láurico ($C_{12:0}$); (▲) ácido mirístico ($C_{14:0}$); (*) ácido palmítico ($C_{16:0}$); (●) ácido oleico ($C_{18:1}$); (○) ácido esteárico ($C_{18:0}$) e (–) Antoine.

4.3.Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

4.3.1. Validação da Metodologia

Inicialmente foi realizada a validação da técnica a partir de dados experimentais obtidos por técnicas convencionais (ebuliômetro) dos sistemas miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) e tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2). Entretanto, para ambos os sistemas foi realizada uma interpolação *spline* (recurso oferecido pelo software Origin 8.0) dos dados para que fosse possível comparar diretamente as temperaturas de ebulição para as mesmas frações molares.

Para cada composição x_1 preparada, obteve-se uma endoterma de ebulição gerada pelo DSC, com a qual se determinou a temperatura de ebulição. As endotermas dos componentes puros e algumas endotermas das misturas para o sistema miristato de metila (1) + palmitato de metila (2), na faixa de 0 % a 100 % em fração molar do componente mais volátil (miristato de metila), estão apresentadas na Figura 4.10.

Na questão referente à pressão, os dados foram obtidos a 30 mmHg (4,00 kPa) com uma incerteza experimental de $\pm 0,01$ kPa, obtida pela média das incertezas da pressão de cada fração molar analisada.

Na Tabela D.3 do Apêndice D, as temperaturas obtidas através da *onset* extrapolada foram comparadas com os dados de ROSE e SUPINA (1961). Verificou-se que a técnica é promissora no estudo de ELV de sistemas binários, em vista de as temperaturas de ebulição das misturas obtidas neste estudo apresentarem, em relação à técnica convencional, um desvio absoluto médio em torno de 1 °C. Em relação à repetibilidade dos dados, o DSC tem mostrado uma boa precisão nas medidas da temperatura, aumentando assim a confiança nas medidas realizadas.

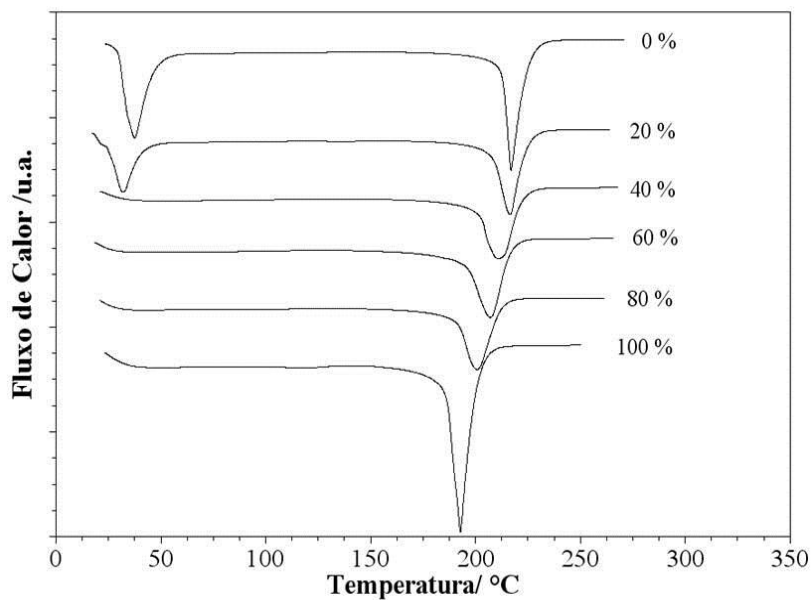


Figura 4.10 – Endotermas de ebulição do sistema binário miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg em diferentes composições. A fração molar (%) é dada em relação ao componente mais volátil, no caso, o miristato de metila.

Com a instalação de um novo aparato experimental, conforme especificado no tópico 3.2, foi possível verificar a reprodutibilidade dos dados de ELV para esse último sistema da etapa de validação (Figura 4.11). Comparando os dados obtidos nos diferentes equipamentos (Tabela D.4 do Apêndice D), verificou-se que os resultados apresentaram um desvio absoluto médio de 0,6 °C, em relação à temperatura de ebulição. Assegurou-se assim a capacidade de reproduzir dados em condições similares ao projeto inicial desenvolvido.

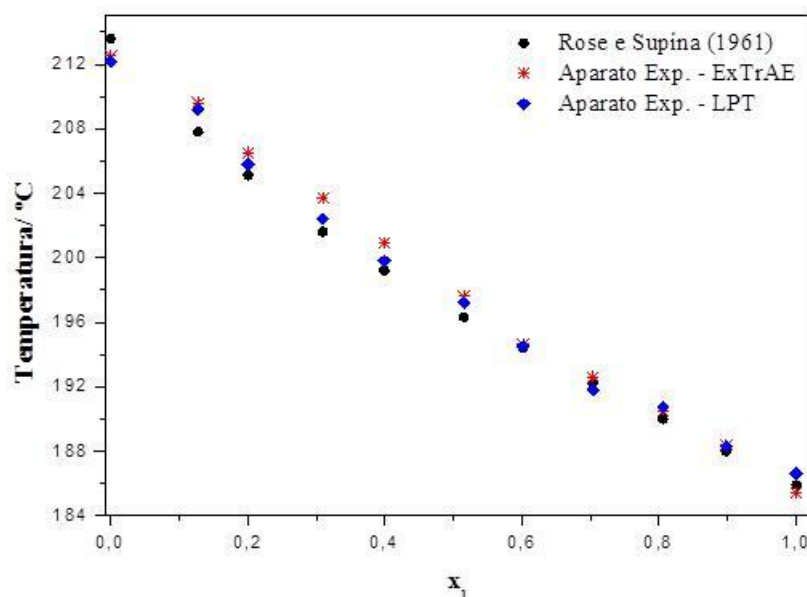


Figura 4.11 – Comparação entre os dados da literatura e os dados obtidos por DSC em diferentes equipamentos. Sistema binário miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Segundo FORMO *et al.* (1979) e VAWDREY *et al.* (2004), ácidos carboxílicos de cadeia longa apresentam dimerização fraca ou inexistente. Neste estudo, os modelos de energia de Gibbs em excesso (NRTL, UNIQUAC e Wilson) foram utilizados para a determinação dos parâmetros de interação binária, descartando qualquer hipótese de dimerização entre as moléculas na fase vapor, com o auxílio do programa DDBSP (Dortmund Data Bank, Oldenburg/Alemanha, 2003), o qual considera o coeficiente de fugacidade igual a 1 na equação de equilíbrio líquido-vapor e se baseia na diferença do desvio quadrático dos coeficientes de atividade.

A Tabela 4.1 contém os valores dos parâmetros de interação binária do sistema analisado e os valores do desvio máximo da temperatura (T) deste estudo em relação aos modelos propostos.

Analisando a Figura 4.12, observou-se que as temperaturas de bolha obtidas a partir da técnica do DSC aliada ao procedimento desenvolvido, apresentaram resultados satisfatórios para este método, com boa concordância pelos modelos de G^E , já que os três modelos utilizados se ajustaram perfeitamente aos dados, apresentando desvios relativamente pequenos.

Tabela 4.1 – Parâmetros de interação binária. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Modelos de G^E	$A_{12} / \text{cal.mol}^{-1}$	$A_{21} / \text{cal.mol}^{-1}$	α_{12}	Desvio Máximo em $T / ^\circ\text{C}$
NRTL	890,3310	-934,5940	0,2904	0,84
UNIQUAC	235,8920	-237,1970	-	0,85
Wilson	-421,2320	234,4660	-	0,82

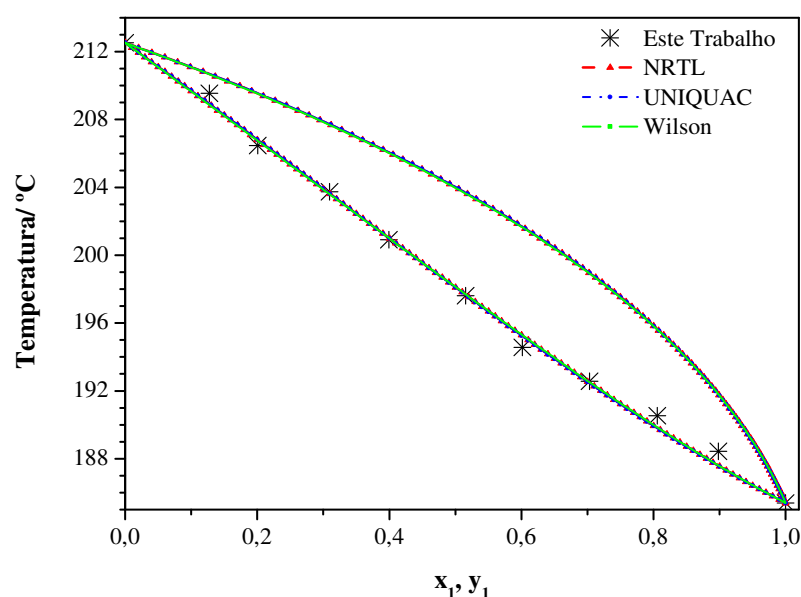


Figura 4.12 – Diagrama T-x-y. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Analisando ponto a ponto as diferenças de temperatura obtidas pelos modelos ajustados (Tabela E.1 do Apêndice E), constatou-se que os três modelos tiveram a mesma tendência de distribuição da temperatura para cada uma das frações molares estudadas. Em relação a essa diferença de temperatura, cada modelo resultou em desvios médios praticamente idênticos, indicando que, independentemente da modelagem utilizada, os dados de ELV podem ser bem representados a partir dos parâmetros ajustados. Em relação aos coeficientes de atividade (Tabelas E2, E3 e E4 do Apêndice E), pode-se dizer que a

mistura apresentou desvio negativo da idealidade, ou seja, as moléculas interagem mais fortemente em solução do que sozinhas.

Portanto, a técnica utilizada se mostrou eficiente na determinação do sistema binário proposto para validar o método, resultando em dados com precisão aceitável e utilizando pequenas quantidades de reagentes para a obtenção das curvas de equilíbrio (inferiores a 10 mg, conforme apresentado nas tabelas do Apêndice B).

De maneira análoga, fez-se a modelagem do sistema tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) à pressão de 20 mmHg (2,67 kPa), o qual foi estudado inicialmente no desenvolvimento da técnica experimental no tópico 3.8. Na Tabela 4.2 constam os valores dos parâmetros binários ajustados pelos modelos de G^E empregados neste estudo.

Tabela 4.2 – Parâmetros de interação binária. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

Modelos de G^E	$A_{12} / \text{cal.mol}^{-1}$	$A_{21} / \text{cal.mol}^{-1}$	α_{12}	Desvio Máximo em $T / ^\circ\text{C}$
NRTL	332,8586	-338,6691	0,2987	0,73
UNIQUAC	130,8050	-125,9170	-	0,73
Wilson	-218,1372	227,0259	-	0,73

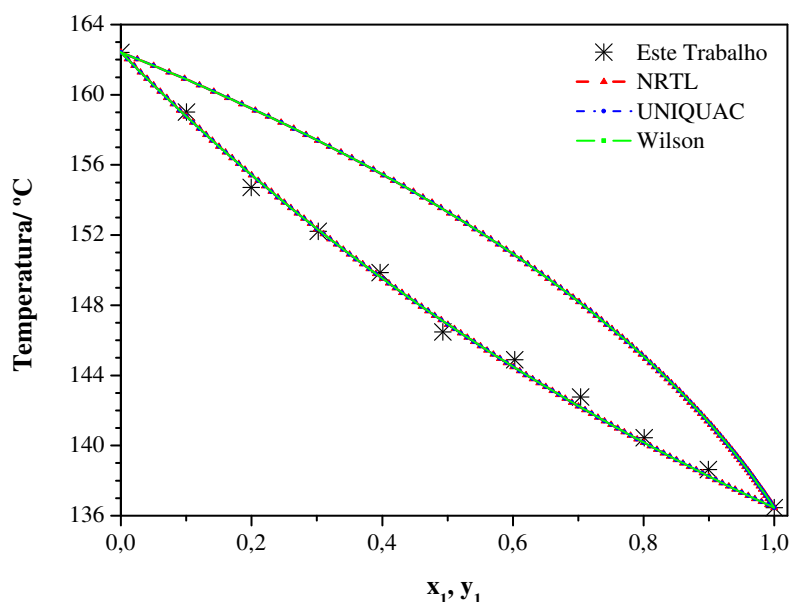


Figura 4.13 – Diagrama T-x-y. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

Para esse sistema, os parâmetros ajustados também representaram muito bem os dados experimentais do tipo P-T-x, como pode ser visto pelo diagrama de fases da Figura 4.13. Do ponto de vista matemático, os desvios médios apresentados pelos três modelos em relação aos dados experimentais foram em torno de 0,33 °C, o que demonstra que os modelos NRTL, UNIQUAC e Wilson descreveram adequadamente, através dos parâmetros ajustados, o desvio da não idealidade da fase líquida (Tabelas E6, E7 e E8)

4.3.2. Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor dos Sistemas Graxos Etílicos

A partir dos dados de pressão de vapor de ésteres etílicos (AKISAWA SILVA *et al.*, 2011a) e dos dados de pressão de vapor dos ácidos graxos, também obtidos por este mesmo grupo de pesquisa (MATRICARDE FALLEIRO *et al.*, 2012), iniciou-se a investigação de possíveis sistemas binários inéditos (dados P-T-x) envolvendo ésteres e ácidos graxos.

Com o intuito de classificar as misturas binárias em grupos, dividiram-se por categorias os sistemas sugeridos neste trabalho conforme apresentado na Tabela 4.3.

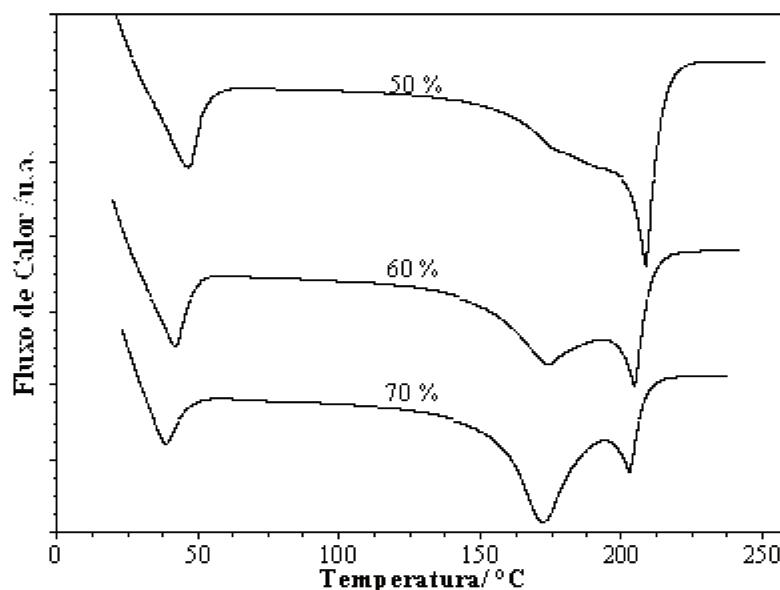
Os primeiros sistemas a serem avaliados estão rotulados dentro do GRUPO I, em que as misturas binárias de ácidos e ésteres possuem a mesma massa molar. O segundo conjunto ou GRUPO II inclui os sistemas em que há uma diferença significativa no tamanho da estrutura molecular dos compostos e, por último, os sistemas em que os ésteres graxos envolvidos foram obtidos pelas reações de transesterificação dos ácidos graxos que lhe deram origem (GRUPO III).

Dentre esses sistemas, para alguns não foi possível determinar dados de equilíbrio através desse método, enquanto que para outros sistemas foram satisfatoriamente obtidos pela metodologia associada ao DSC. Neste capítulo serão discutidas as limitações de aplicação dessa técnica, bem como os resultados de ELV obtidos.

Tabela 4.3 – Distribuição em categorias dos sistemas binários que serão investigados neste trabalho.

Misturas Binárias		Diferença de Temperatura dos Compostos Puros à Pressão de 20 mmHg / °C
GRUPO I	1) Laurato de Etila + Ácido Mirístico	48,66
	2) Miristato de Etila + Ácido Palmítico	38,54
	3) Palmitato de Etila + Ácido Esteárico	37,22
	4) Palmitato de Etila + Ácido Oléico	31,21
GRUPO II	5) Ácido Láurico + Palmitato de Etila	23,04
	6) Ácido Mirístico + Estearato de Etila	24,76
	7) Ácido Mirístico + Oleato de Etila	20,19
GRUPO III	8) Miristato de Etila + Ácido Mirístico	20,76
	9) Palmitato de Etila + Ácido Palmítico	16,67
	10) Estearato de Etila + Ácido Esteárico	13,57

Em relação aos sistemas do GRUPO I, apenas o sistema com a menor diferença de temperatura entre os componentes (palmitato de etila + ácido oléico) foi determinado. Os demais sistemas não puderam ser apurados, devido à vaporização do componente mais volátil visualizada nas curvas térmicas diferenciais semelhantes às da Figura 4.14.

**Figura 4.14** – Exemplo típico de separação dos componentes durante a vaporização da mistura obtida neste trabalho. Sistema: Laurato de Etila (1) + Ácido Mirístico (2) a 20 mmHg.

Observou-se que a separação dos componentes ficava mais nítida, principalmente próxima à região equimolar da mistura nos diagramas de fase (Figura 4.14). Na tentativa de evitar essa separação, pensou-se em trabalhar com taxas de aquecimento superiores a 25 °C/min. Entretanto, os resultados comprovaram que, independentemente do aumento da taxa, as curvas térmicas diferenciais apresentavam a separação da mistura de maneira idêntica em duas endotermas de ebulição (Figura 4.15).

Por outro lado, se essa diferença de temperatura de saturação entre os componentes for mínima (inferior a 10 °C), a metodologia também passa a ser inviável, uma vez que as curvas térmicas diferenciais ficam sobrepostas, independentemente da composição (MATRICARDE FALLEIRO, 2009), gerando assim temperaturas praticamente iguais para cada ponto do diagrama de fases. Para sistemas binários com diferenças de temperaturas um pouco acima dessa estimativa, as temperaturas de ebulição (temperatura *onset*) para cada fração molar, resultam em valores menores que a própria precisão do método desenvolvido (em média $\pm 0,4$ °C). No caso da mistura estearato de etila (1) + ácido esteárico (2) que foi proposta neste estudo, além da diferença de temperatura que poderia ser um agravante na obtenção dos dados, a maior dificuldade estava nas propriedades de um dos componentes da mistura – o ácido esteárico. Esse composto, que apresenta forças intermoleculares mais intensas que os demais componentes graxos investigados, interagiu fortemente com o estearato de etila a ponto de tornar as composições, desde $x_1 \approx 0,1$ até a região equimolar, impraticáveis de serem coletadas, conforme descrito no final do tópico 3.6, devido à solidificação instantânea, assim que as amostras são pipetadas, impossibilitando a transferência do material para o cadinho.

Portanto, os resultados obtidos para esse conjunto de sistemas confirmaram que a Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica de boa precisão, porém com algumas restrições em relação às diferenças de volatilidade dos componentes da mistura. Sistemas binários com temperaturas de ebulição muito próximas tornam-se um desafio, devido à não separação de fases, o que levaria, muitas vezes, a interpretações equivocadas de supostos azeótropos nos sistemas.

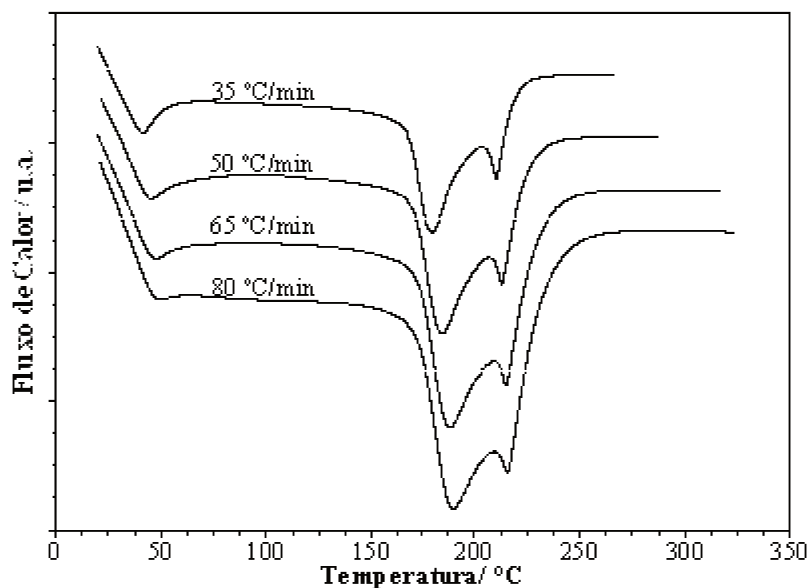


Figura 4.15 – Separação dos componentes independente da taxa de aquecimento. Sistema: Laurato de Etila (1) + Ácido Mirístico (2) para $x_1 \approx 0,7$ a 20 mmHg.

Já reagentes com diferenças de temperatura de ebulição consideradas significativas para o método, acarretam a vaporização do composto mais volátil, gerando uma endoterma de ebulição para cada um dos componentes da mistura, como foram os casos investigados para os sistemas que possuem diferenças de temperaturas entre 37 °C e 49 °C do GRUPO I.

Em relação ao sistema Palmitato de Etila (1) + Ácido Oléico (2), o método foi eficiente na obtenção das endotermas de ebulição (Figura 4.16), trabalhando na mesma condição isobárica (20 mmHg).

A partir do uso de um método de contribuição de grupos (UNIFAC), obteve-se uma ideia do comportamento do sistema em estudo, uma vez que esses dados de ELV nunca foram determinados experimentalmente, impossibilitando uma comparação direta entre os resultados deste trabalho com possíveis dados da literatura especializada. O modelo preditivo foi utilizado apenas para checar a coerência dos dados experimentais, obtidos experimentalmente neste trabalho.

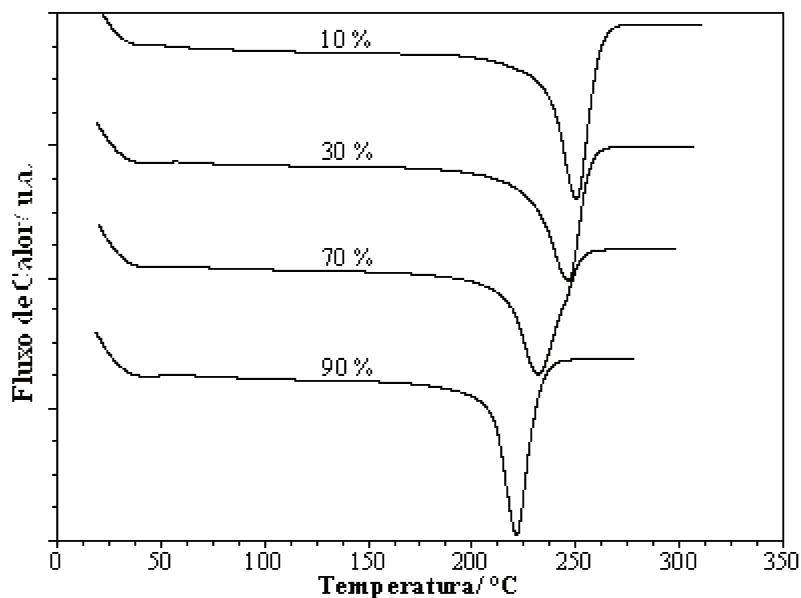


Figura 4.16 – Endotermas de ebulição do sistema binário palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg em diferentes composições. A fração molar (x_1) é dada em relação ao componente mais volátil e apresentada em percentagem sobre cada curva térmica diferencial.

Embora o método de contribuição de grupos careça de uma nova estimativa de parâmetros com uma base de dados mais atualizada e direcionada aos sistemas em estudo, já que os dados disponíveis na literatura não foram determinados nas mesmas condições atuais, os desvios obtidos neste estudo em relação ao UNIFAC foram de aproximadamente 1 % (Tabela F.1 do Apêndice F).

Em relação aos modelos de G^E utilizados (Tabelas F.2, F.3 e F.4 do Apêndice F), todos representaram igualmente bem os dados experimentais desse sistema graxo (Tabela 4.4) até então nunca estudado experimentalmente, proporcionando parâmetros que resultaram em desvios da temperatura de aproximadamente 0,38 °C, conforme apresentados na Tabela F.5 do Apêndice F.

De maneira análoga, fez-se o estudo dos demais sistemas binários pertencentes aos GRUPOS II e III, conforme apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9. Enquanto que os respectivos diagramas de fases foram expostos nas Figuras 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22.

Tabela 4.4 – Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2).

Modelos de G^E	$A_{12} / \text{cal.mol}^{-1}$	$A_{21} / \text{cal.mol}^{-1}$	α_{12}	Desvio Máximo em $T / ^\circ\text{C}$
NRTL	844,9378	-927,5403	0,3054	0,74
UNIQUAC	283,2647	-275,0970	-	0,79
Wilson	-830,9002	814,4097	-	0,66

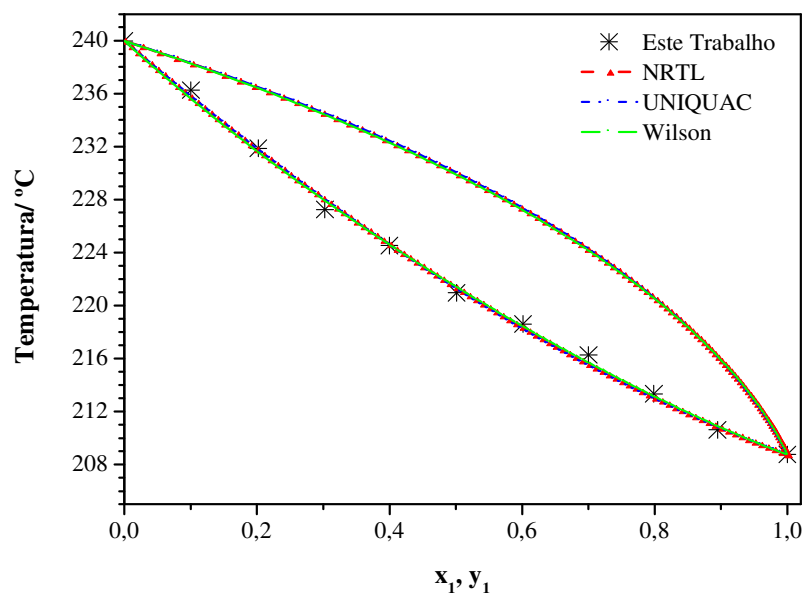
**Figura 4.17** – Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.

Tabela 4.5 – Parâmetros de interação binária. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2).

Modelos de G^E	$A_{12} / \text{cal.mol}^{-1}$	$A_{21} / \text{cal.mol}^{-1}$	α_{12}	Desvio Máximo em $T / ^\circ\text{C}$
NRTL	900,2427	-586,0895	0,3538	0,29
UNIQUAC	246,5969	-200,9704	-	0,30
Wilson	-97,5310	383,2579	-	0,30

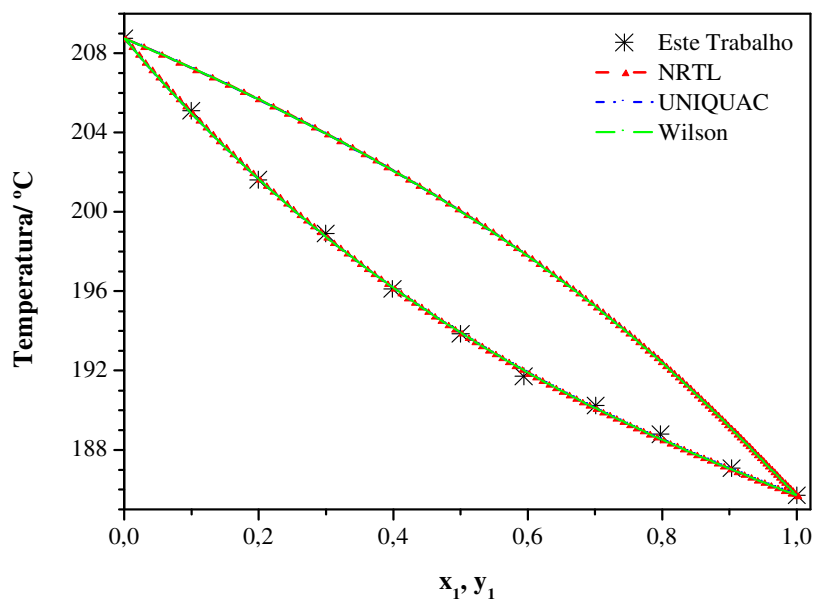
**Figura 4.18** – Diagrama T-x-y. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.

Tabela 4.6 – Parâmetros de interação binária. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2).

Modelos de G^E	$A_{12} / \text{cal.mol}^{-1}$	$A_{21} / \text{cal.mol}^{-1}$	α_{12}	Desvio Máximo em $T / ^\circ\text{C}$
NRTL	2117,0112	-953,8114	0,2854	1,51
UNIQUAC	695,2518	-469,6851	-	1,46
Wilson	-560,0491	2024,1212	-	1,44

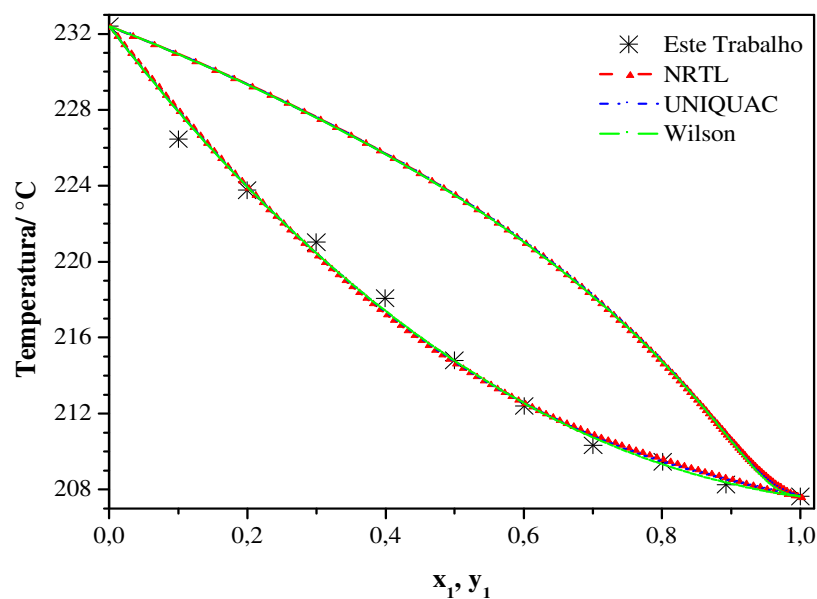
**Figura 4.19** – Diagrama T-x-y. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.

Tabela 4.7 – Parâmetros de interação binária. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2).

Modelos de G^E	$A_{12} / \text{cal.mol}^{-1}$	$A_{21} / \text{cal.mol}^{-1}$	α_{12}	Desvio Máximo em $T / ^\circ\text{C}$
NRTL	1415,3458	-622,0669	0,2976	0,14
UNIQUAC	394,9405	-284,3315	-	0,12
Wilson	-86,5285	862,3168	-	0,12

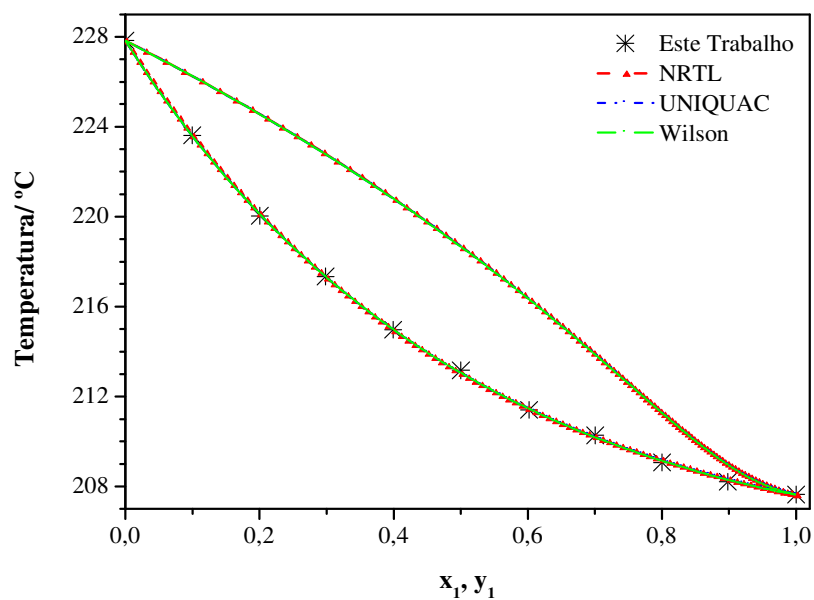
**Figura 4.20** – Diagrama T-x-y. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.

Tabela 4.8 – Parâmetros de interação binária. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2).

Modelos de G^E	$A_{12} / \text{cal.mol}^{-1}$	$A_{21} / \text{cal.mol}^{-1}$	α_{12}	Desvio Máximo em $T / ^\circ\text{C}$
NRTL	1529,5466	-782,9936	0,2987	0,30
UNIQUAC	637,3379	-447,0392	-	0,30
Wilson	-604,5966	1354,3442	-	0,26

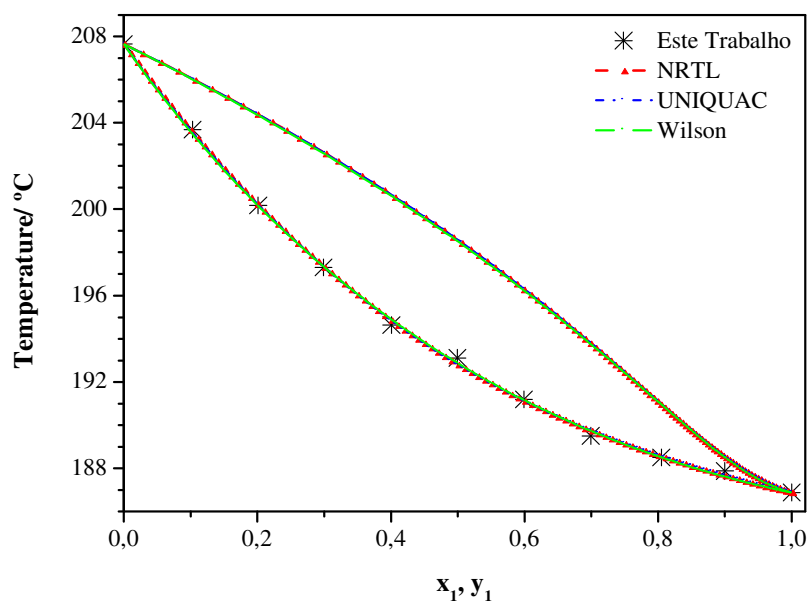
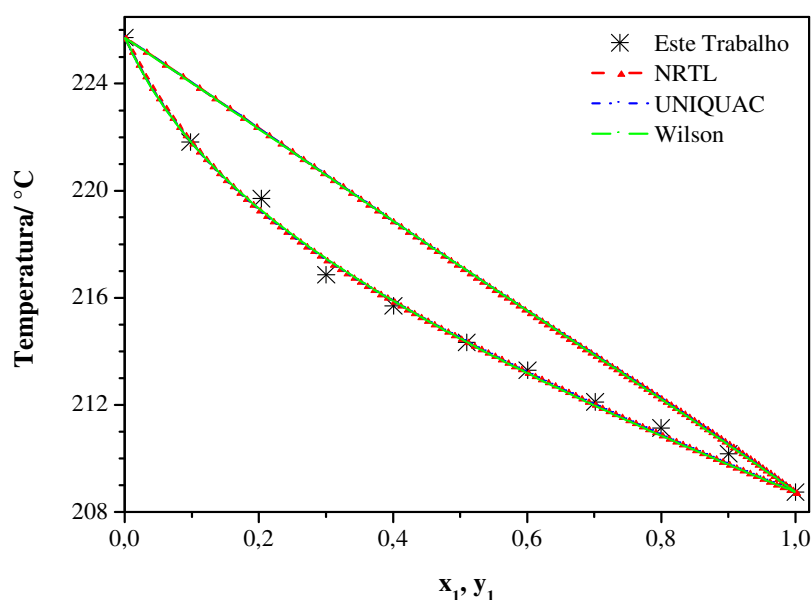
**Figura 4.21** – Diagrama T-x-y. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.

Tabela 4.9 – Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2).

Modelos de G^E	$A_{12} / \text{cal.mol}^{-1}$	$A_{21} / \text{cal.mol}^{-1}$	α_{12}	Desvio Máximo em $T / ^\circ\text{C}$
NRTL	-775.8458	1412.9447	0.2986	0,56
UNIQUAC	-361.3426	477.8494	-	0,57
Wilson	1030.9249	-412.2899	-	0,59

**Figura 4.22** – Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.

Como esperado, os dados experimentais obtidos para esse conjunto de sistemas resultaram em diagramas de fase com comportamento semelhante, já que a faixa de temperatura entre os componentes puros da mistura são muito próximas, conforme relatado na Tabela 4.3. No caso do sistema palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2), o diagrama mostrou-se diferente dos demais em vista da diferença de temperatura dos compostos puros ($\approx 17\text{ }^\circ\text{C}$) diminuir a área da região bifásica. Nota-se também que, para a maioria dos sistemas propostos, devido à proximidade entre o tamanho das moléculas dos compostos estudados, a curva de equilíbrio (líquido saturado) não tende a ser influenciada por nenhum

dos componentes da mistura como nos casos em que há uma grande diferença de volatilidade entre os compostos.

Com os modelos de coeficiente de atividade (NRTL, UNIQUAC e Wilson) foi possível descrever a não idealidade da fase líquida para os sistemas estudados, a partir de parâmetros de interação binária de cada modelo. Constatou-se que os coeficientes de atividades, independente do modelo, demonstraram que as forças de interações são muito semelhantes, uma vez todos os sistemas formados por componentes saturados apresentaram desvios positivos para γ_i , porém muito próximos do comportamento de misturas ideais. (Tabelas do Apêndice F). Apenas o sistema palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) apresentou desvios negativos, embora também muito próximo de $\gamma_i = 1$. Portanto, os modelos convencionais de G^E foram capazes de correlacionar os dados experimentais de forma eficiente. Na Tabela 4.10 são apresentados os desvios absolutos médios da temperatura de ebulição obtida experimentalmente em relação aos três modelos utilizados nos ajustes e a volatilidade relativa média para cada sistema. Os detalhes da consistência dos modelos ponto-a-ponto para cada sistema binário encontram-se em tabelas dispostas no Apêndice F.

O modelo preditivo UNIFAC, a partir de parâmetros de grupos disponíveis na literatura, descreveu satisfatoriamente os sistemas graxos investigados, apresentando baixos valores de desvios na temperatura de ebulição em relação aos dados experimentais (inferior a 0,5%, conforme apresentado no Apêndice F). Isso deixa claro que, como era esperado, esse método de contribuição de grupos é eficiente para a representação de sistemas binários envolvendo ácidos e ésteres graxos, uma vez que esses se constituem em longas cadeias carbônicas, com repetição de grupos funcionais.

Tabela 4.10 – Desvio absoluto médio da temperatura obtido para cada modelo nos diferentes sistemas e a volatilidade relativa média.

Sistemas graxos	Desvio absoluto médio em relação à temperatura experimental (T_{exp})/ °C			Volatilidade relativa média (α_{12})*
	<i>NRTL</i>	<i>UNIQUAC</i>	<i>Wilson</i>	
palmitato de etila (1) + ácido oleico (2)	0,38	0,38	0,37	3,6
ácido mirístico (1) + estearato de etila (2)	0,52	0,43	0,41	3,4
ácido láurico (1) + palmitato de etila (2)	0,13	0,13	0,13	2,9
ácido mirístico (1) + oleato de etila (2)	0,07	0,06	0,06	2,5
miristato de etila (1) + ácido mirístico (2)	0,14	0,14	0,15	2,5
palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2)	0,23	0,23	0,25	2,1

* Calculada através da média obtida para cada modelo a partir da seguinte equação:

$$\alpha_{12}^{\text{modelos de GE}} = \frac{p_1^{\text{saturação}}}{p_2^{\text{saturação}}} = \frac{y_1 / x_1 \cdot \gamma_1}{y_2 / x_2 \cdot \gamma_2}$$

$$\alpha_{12} = \frac{1}{3} (\alpha_{12}^{\text{NRTL}} + \alpha_{12}^{\text{UNIQUAC}} + \alpha_{12}^{\text{Wilson}})$$

Os desvios obtidos para cada um dos sistemas estudados mostram claramente que os modelos NRTL, UNIQUAC e Wilson se ajustaram aos dados experimentais, apresentando desvios muito próximos em cada sistema binário e principalmente dentro da incerteza experimental.

Os resultados obtidos são um forte indicativo de que o DSC associado a um sistema de vácuo, juntamente com a metodologia desenvolvida, torna-se uma técnica adequada para a determinação de dados P-T-x. Entretanto, essa técnica revelou algumas limitações referentes à diferença de volatilidade entre os componentes. Neste estudo, os sistemas com volatilidade relativa inferior 10 °C e superior a 37 °C, nas condições de pressão estabelecida, não puderam ser obtidos por essa metodologia, conforme esclarecido

anteriormente. O que torna ainda maior o desafio pela busca de melhorias para o avanço da metodologia em questão.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Com a realização de um projeto envolvendo um sistema de vácuo ligado à célula de pressão do equipamento, a técnica da calorimetria exploratória diferencial mostrou-se adequada à determinação de dados de pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor. Para isso, o foco do trabalho concentrou-se inicialmente em aperfeiçoar a técnica estudando, através de extenuantes ensaios, a influência de parâmetros que afetam a temperatura de ebulição e, conseqüentemente, estabelecer as melhores condições para obter os dados experimentais por este método. Referente a essa questão, constatou-se que a utilização da pequena esfera metálica (diâmetro de 1 mm) aliada a uma alta taxa de aquecimento (25 °C/min), foram condições decisivas para o sucesso da metodologia.

Em seguida, a comprovação da técnica experimental na determinação de dados de pressão de vapor a partir de compostos orgânicos foi realizada. Este estudo foi primordial para que a metodologia desenvolvida iniciasse os primeiros passos na investigação do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias. Em relação a essa validação da metodologia experimental para a determinação de dados de pressão de vapor, o tetradecano foi usado por apresentar bons dados na literatura, diferentemente do que acontece com os ácidos graxos, cujos dados obtidos experimentalmente são quase inexistentes em pressões muito baixas. Os resultados obtidos comprovaram a aplicabilidade da técnica, que passou a ser utilizada na determinação dos dados de pressão de vapor dos ácidos graxos. Esses ácidos foram comparados com dados da literatura obtidos por técnicas convencionais para esse fim, apresentando desvios relativamente baixos.

Os sistemas graxos obtidos no presente estudo apresentaram boa concordância em relação aos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC, que se mostraram adequados na representação da fase líquida, colaborando com novos parâmetros dos modelos termodinâmicos.

Este estudo contribui com dados inéditos de equilíbrio líquido-vapor, que foram obtidos a partir de uma adaptação do método desenvolvido por esse mesmo grupo de pesquisa em 2009. O avanço deste trabalho permitiu determinar dados de grande interesse, principalmente para os processos de produção de biocombustíveis, que dificilmente seriam determinados por métodos convencionais. A razão disso está no preço elevado de ácidos graxos e ésteres etílicos graxos, que tornou possível trabalhar com essa técnica associada ao DSC, já que cada ponto de um diagrama de fases é obtido com quantidades entre 4 e 6 mg, quantidades essas bem inferiores às utilizadas por outras técnicas, como por exemplo, a ebuliometria. .

Mesmo que a metodologia desenvolvida ainda apresente as limitações discutidas anteriormente, este trabalho compreende os primeiros passos para que a técnica possa se desenvolver e estender o método a outros tipos de sistemas. Portanto, o mais importante foi comprovado neste estudo: a metodologia se mostra possível de ser aplicada, principalmente em ocasiões que envolvem reagentes de alto custo e que exigem um menor tempo de operação na determinação dos dados.

5.2.Sugestões para Trabalhos Futuros

As dificuldades para a realização desta pesquisa permitiram avaliar vários aspectos do trabalho, identificando as deficiências da metodologia. Embora a técnica desenvolvida tenha sido bastante eficiente para determinados grupos de sistemas binários; outros acabaram revelando algumas limitações que o método ainda possui.

A diferença de volatilidade entre os componentes da mistura está entre os principais fatores que ainda restringe o uso desta técnica. Um estudo mais direcionado a esta questão seria interessante para que a metodologia alcançasse uma abrangência maior de sistemas.

Outro fator relevante está na técnica empregada na preparação das amostras nos cadinhos. A utilização de um tipo de manta de aquecimento que fosse possível isolar a amostra do contato com a temperatura ambiente e, ao mesmo tempo, pudesse manusear os cadinhos, pipeta e amostras, sem comprometer a segurança do operador, seria extremamente interessante para o estudo de determinados sistemas binários (fortes interações atrativas). Isto faz com que se tenha dificuldade com as misturas no processo de

fusão e impedem a coleta das amostras sem que as mesmas se solidifiquem na pipeta antes mesmo de serem dispostas nos cadinhos.

Em relação aos parâmetros que interferem na determinação da temperatura de ebulição, este estudo apurou a técnica relacionando taxa de aquecimento e quantidade de amostra para diâmetros fixos de *pinhole* e da esfera metálica. Seria interessante um planejamento experimental variando esses dois últimos parâmetros com os demais para avaliar a possibilidade de melhorias na precisão do método.

E por fim, estudar um método de se determinar a entalpia de vaporização a partir do DSC, ou ainda, associando essa técnica com outros métodos que envolvem análises térmicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S. e PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, vol. 21, nº 1, p. 116-128, 1975.

AKISAWA SILVA, L. Y.; MATRICARDE FALLEIRO, R.M.; MEIRELLES, A.J.A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by differential scanning calorimetry. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, p. 943-947, 2011a.

AKISAWA SILVA, L. Y.; MATRICARDE FALLEIRO, R.M.; MEIRELLES, A.J.A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Vapor-liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters determined using DSC. *Thermochimica Acta*, vol. 512, p. 178-182, 2011b.

AKISAWA SILVA, L. Y. *Determinação experimental de dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor de componentes do biodiesel através da calorimetria exploratória diferencial*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2010 (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

ALTHOUSE, P. M. e TRIEBOLD, H. O. Physical constants of methyl esters of commonly occurring fatty acids. *Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition*, vol. 16, nº 10, p. 605-606, 1944.

AMBROSE, D.; ELLENDER, J. H.; GUNDRY, H. A.; LEE, D. A. e TOWNSEND, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds LI. The vapour pressures of some esters and fatty acids. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 13, p. 795-802, 1981.

ASTM (American Society for Testing and Materials). E 1782-03 Standard test method for determining vapor pressure by thermal analysis, 2003.

BENZIANE, M.; KHIMECHE, K.; MOKBEL, I.; SAWAYA, T.; DAHMANI, A. e JOSE, J. Experimental vapor pressures of five saturated fatty acid ethyl ester (FAEE) components of biodiesel. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, p. 4736-4740, 2011.

BONHORST, C. W.; ALTHOUSE, P. M. e TRIEBOLD, H. Esters of naturally occurring fatty acids – physical properties of methyl, propyl, and isopropyl esters of C6 to C18 saturated fatty acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40, nº 12, p. 2379-2384, 1948.

BOROS, L. A. D. Modelagem matemática e termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2005. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

BOUBLIK, T. in: BOUBLIK, T.; FRIED, V. e HALA, E. (Eds.). The vapour pressure of pure substances: selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances, Elsevier, Amsterdam, 1984.

CASSERINO, M.; BLEVINS, D. R. e SANDERS, R. N. An improved method for measuring vapor pressure by DSC with automated pressure control. *Thermochimica Acta*, vol. 284, p. 145-1452, 1996.

CHIAVONE-FILHO, O. *Phase behavior of aqueous glycol ether mixtures: (1) vapor-liquid equilibria, (2) salt solubility*. Ph.D.Thesis, Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Højskole. Lyngby/Denmark, 1993.

CHRISTOV, M. e DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994–1999). *Fluid Phase Equilibria*, vol. 202, p. 153-218, 2002.

COELHO, R. A. *Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica*. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2011 (Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos).

CONTRERAS, M.D.; GIRELA, F. e PARERA, A. The perfection of a method for the determination of the temperature/vapor-pressure function of liquids by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 219, p. 167-172, 1993.

COSTA, M. C. *Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de ácidos graxos saturados usando a calorimetria exploratória diferencial*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2004. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

COSTA, M. C. *Determinação experimental do equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de ácidos graxos saturados: estudo detalhado da fase sólida*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2008. (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

DDBST - Dortmund Data Bank Software Package - Educational version - 2003, www.ddbst.de.

DELLE SITE, A. The vapor pressure of environmentally significant organic chemicals: a review of methods and data at ambient temperature. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 26, p. 157-193, 1997.

DIESEL, R. The diesel oil-engine, *Engineering* vol. 93, p. 395-406, 1912. Chem. Abstr. 6:1984 (1912).

DIPPR[®], Information and Data Evaluation Manager, Public version 1.2.0, 2000.

ESPINOZA-DÍAZ, M. A.; GETACHEW, T.; LANDY, P.; JOSÉ, J. e VOILLEY, A. Experimental and estimated saturated vapour pressures of aroma compounds. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 157, 257-270, 1999.

FARRITOR, R.F. e TAO, L.C. An improved method of measurement of vaporization heat of volatile liquids with a differential scanning calorimeter. *Thermochimica Acta*, vol. 1, p. 297-304, 1970.

FORMO, M. W.; JUNGERMANN, E.; NORRIS, F.; SONNTAG, N. *Bailey's Industrial Oil Fat Products*, 3rd., New York John Wiley and Sons, 1979.

FREDENSLUND, A., JONES, R. L. e PRAUSNITZ, J. H. Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, vol. 21, p. 1086-1099, 1975.

FREDENSLUND, A., GMEHLING, J. e RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1977.

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P. e LEE, S. A. Rapid measurement of boiling points and vapor pressure of binary mixtures of short-chain triglycerides by TGA method. *Thermochimica Acta*, vol. 311, p. 71-79, 1998.

GOODRUM, J. W. e GELLER, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. *Bioresource Technology*, vol. 84, p.75-80, 2002.

GOODRUM, J. W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, p. 205-211, 2002.

GUNSTONE, F. D. *An introduction to the chemistry and biochemistry of fatty acids and their glycerides*. London : Chapman and Hall, 1967.

JONES, K. e SEYLER, R., differential scanning calorimetry for boiling points and vapor pressure. TA Instruments notes, 1994.

KEMME, H. R. e KREPS, S. I. Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols, *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 14, p. 98-102, 1969.

MA, F. e HANNA, M. A. Biodiesel production: A Review. *Bioresource Technology*, vol.70, p.1-15, 1999.

MACEDO, M. E. R. *Determinação experimental, correlação e previsão de equilíbrio de fases*. Porto, Universidade do Porto, 1984 (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

MANGUM, B. W. e FURUKAWA, G. T., *Internacional practical temperature scale of 1990 (ITS-90)*. NIST Technical Note 1265.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M., AKISAWA SILVA, L. Y., MEIRELLES, A. J. A., KRÄHENBÜHL, M. A. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique. *Thermochimica Acta*, vol. 547, p. 6-12, 2012.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M., MEIRELLES, A. J. A., KRÄHENBÜHL, M. A. Experimental determination of the vapor-liquid equilibrium data of binary mixtures of fatty acids by differential scanning calorimetry. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 42, p. 70-77, 2010.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M. *Determinação experimental de dados de equilíbrio liquido-vapor de misturas binárias de componentes de óleos vegetais através da calorimetria diferencial exploratória*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2009. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V. e NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, p. 248-268, 2006.

MICHELSSEN M.L., HENDRIKS E.M. Physical properties from association models. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 180, 165–174, 2001.

MONICK, J. A.; ALLEN, H. D. e MARLIES, C. J. Vapor-liquid equilibrium data for fatty acids and fatty methyl esters at low pressure. *Oil & Soap*, p.177-182, June 1946.

MULLER E.A., GUBBINS K.E. Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, 2193–2211, 2001.

NDIAYE, P. M.; TAVARES, F. W.; DALMOLIN, I; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. e OLIVEIRA, J. V. Vapor Pressure Data of Soybean Oil, Castor Oil, and Their Fatty Acid Ethyl Ester Derivatives. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 50, p. 330-333, 2005.

PERSON e FREDENSLUND. Computer controlled dynamic VLE cell. *Journal of Chemical Thermodynamic*, vol. 23, p. 851-858, 1991.

PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T.F.; GRENS, E. A.; ECKERT, C. A. E O'CONNELL, J. P. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice-Hall, 1980.

PRAUSNITZ, J. M.; LINCHTENTHALER, N. L. e GOMES DE AZEVEDO, E. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Upper Saddle River-Prentice Hall, 1999.

POOL, W. O. e RALSTON, W. Boiling points of n-alkyl acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, p.1104-1105, 1942.

RASMUSSEN, R. R. e VAN WINCLE, M. vapor-liquid equilibria at subatmospheric pressures. Tetradecane-hexadecane system. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 42, p. 2121-2124, 1950.

RENON, H. E PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in the thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, vol. 14, p. 135-144, 1968.

ROLEMBERG, M.P. *Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: determinação experimental e modelagem*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2002. (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

ROSE, A. e SUPINA, W. R. Vapor pressure and vapor-liquid equilibrium data for methyl esters of the common saturated normal fatty acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 6, nº 2, p. 173-179, 1961.

SEYLER, R. J. Parameters affecting the determination of vapor pressure by differential thermal methods. *Thermochimica Acta*, vol. 17, p. 129-136, 1976.

SHIGLEY, J. W.; BONHORST, C. W.; LIANG, C. C.; ALTHOUSE, P. M. e TRIEBOLD, H. O. Physical characterization of a) a series of ethyl esters and b) a series of ethanoate Esters. *The Journal of the American Oil Chemist's Society*, vol. 32, p. 213-215, 1955.

STAVERMAN, A. J. The entropy of high polymer solutions. Generalization of formulae. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 69, p. 163-174, 1950.

STULL, D.R. Vapor pressure of pure substances organic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 39, p. 517-540, 1947.

THERMODYNAMICS RESEARCH CENTER. Multi-volume Texas A&M University, College Station, Produced by the Texas A&M University, 1980.

TILINSKI, D. e PUDERBACH, H. Experiences with the use of DSC in the determination of vapor pressure of organic compounds. *Journal of Thermal Analysis*, vol.35, p. 503-513, 1989.

TRIEBOLD, H. O. Physical Characterization of a) a series of ethyl esters and b) a series of ethanoate esters. *The Journal of the American Oil Chemist's Society*, vol. 32, p.213-215, 1955.

VAWDREY, A. C.; JOHN L.; OSCARSON, R. L.; ROWLEY, L. e WILDING W. V., Vapor-phase association of n-aliphatic carboxylic. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 222-223, p. 239-245, 2004

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES G. V. e MARCHETTO O., *Apostila de análises térmicas*, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.

WESDORP, L. H. Liquid-multiple solid phase equilibria in fats – theory and experiments. Delft: Technische Universiteit Delft, 1990.

WILSON, G. M. e DEAL, C. H. Activity coefficients and molecular structure. activity coefficients in changing environments-solutions of groups. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 1, p. 20-23, 1962.

WU J.Z., PRAUSNITZ J.M., Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water, and salt: An extended Peng–Robinson equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 37, 1634–1643, 1998.

ZWOLINSKI, B. J. e WILHOIT, R. C. Handbook of vapor pressures and heats of vaporization of hydrocarbons and related compounds. *Series: API44-TRC Publications in Science and Engineering*, p. 101, 1971.

ANEXO 1 – PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS GRAXOS

Tabela A1.1 – Massa molecular e temperatura de ebulição dos compostos graxos.

Compostos Graxos	Número de Carbonos	Massa Molecular / g.mol⁻¹	Estado Físico nas Condições Ambiente	Ponto de Ebulição / °C
Ácido Láurico	12	200,32	sólido	150,6 ^c
Laurato de Etila	14	228,38	líquido	146,9 ^a
Ácido Mirístico	14	228,37	sólido	177,5 ^b
Miristato de Etila	16	256,42	líquido	153,3 ^b
Ácido Palmítico	16	256,42	sólido	197,0 ^b
Palmitato de Etila	18	284,48	líquido	176,2 ^b
Ácido Esteárico	18	284,48	sólido	213,0 ^b
Estearato de Etila	20	312,53	sólido	195,6 ^b
Ácido Linoléico	18	280,45	líquido	229,5 ^c
Ácido Oléico	18	282,46	líquido	208,5 ^c
Oleato de Etila	20	310,51	líquido	213,5 ^a

^a Dados a 10 mmHg (AKISAWA SILVA *et al*, 2011a)

^b Dados a 5 mmHg (SHIGLEY *et al*, 1955)

^c Dados a 5 mmHg (STULL, 1947)

Tabela A1.2 – Propriedades críticas dos compostos graxos.

Compostos Graxos	Pc/ kPa	Tc/ K	Vc/ cm³.mol⁻¹
Ácido Láurico*	1940,0	469,85	705,0
Laurato de Etila**	1529,5	743,60	845,5
Ácido Mirístico*	1700,0	491,85	811,0
Miristato de Etila**	1323,3	788,70	975,5
Ácido Palmítico*	1510,0	511,85	917,0
Palmitato de Etila**	1156,1	835,25	1069,5
Ácido Esteárico*	1360,0	530,85	1020,0
Estearato de Etila**	1018,8	883,67	1181,5
Ácido Linoléico*	1410,0	501,85	990,0
Ácido Oléico*	1390,0	507,85	1000,0
Oleato de Etila**	1053,5	891,21	1161,5

* *Dados retirados do banco de dados DIPPR*

** *Dados estimados por AKISAWA SILVA (2010)*

ANEXO 2 – PARÂMETROS DO MODELO UNQUAC

Tabela A2.1 – Parâmetros r , q e q' do modelo UNQUAC.

Compostos Graxos	r	q	q'
Ácido Láurico	8,94640	7,47200	7,47200
Laurato de Etila	10,22260	8,51600	8,51600
Ácido Mirístico	10,29520	8,55200	8,55200
Miristato de Etila	11,57140	9,59600	9,59600
Ácido Palmítico	11,64400	9,63200	9,63200
Palmitato de Etila	12,92020	10,67600	10,67600
Ácido Esteárico	14,26900	11,75600	11,75600
Estearato de Etila	14,26900	11,75600	11,75600
Ácido Oléico	12,76070	10,49900	10,49900
Oleato de Etila	13,80480	11,33000	11,33000

APÊNDICE A – CALIBRAÇÃO DO DSC E MEDIDORES DE VÁCUO

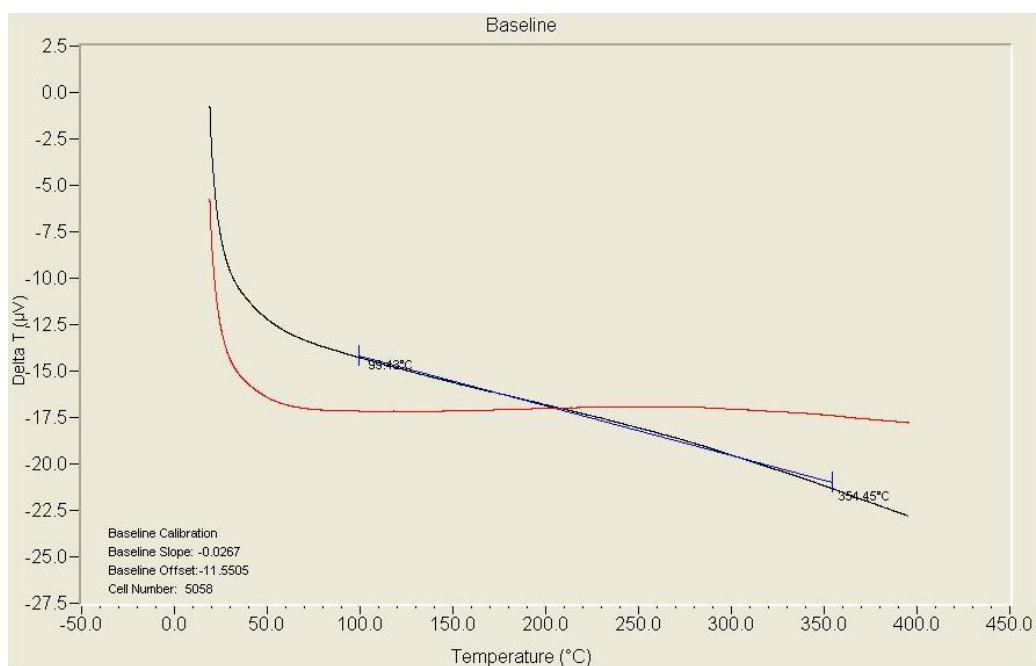


Figura A.1 – Calibração da linha base.

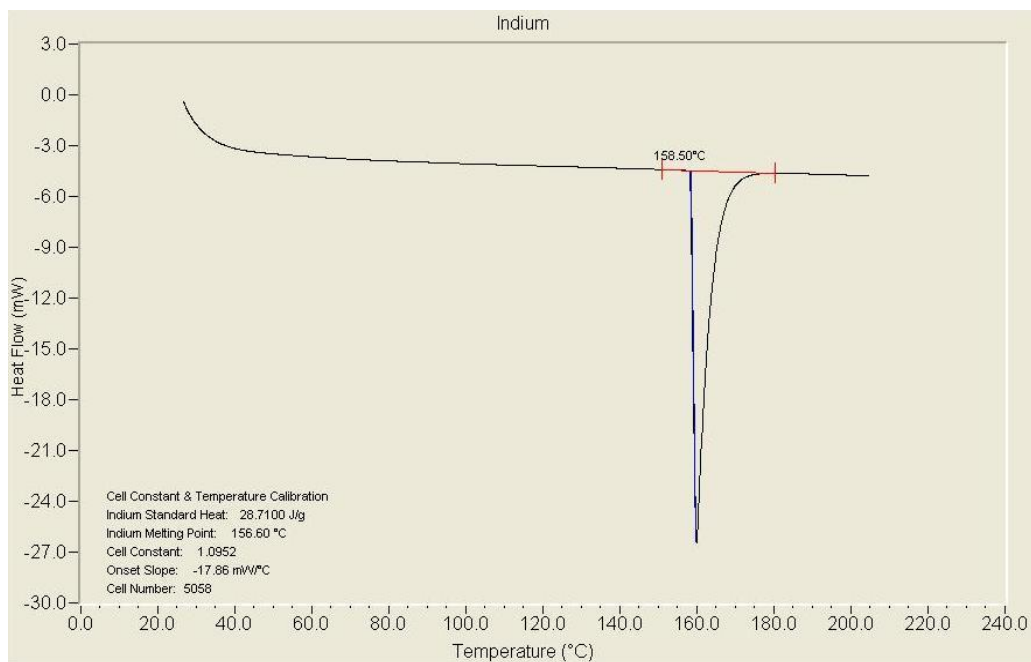


Figura A.2 – Calibração da constante da célula e temperatura a partir do padrão índio.

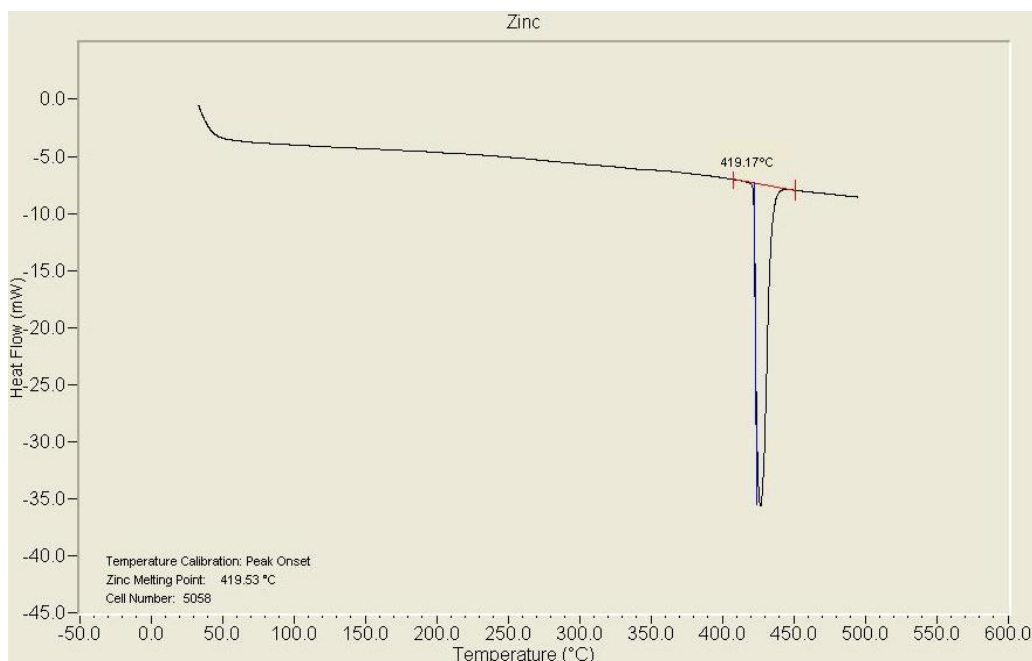


Figura A.3 – Calibração da temperatura a partir do padrão zinco.

Tabela A.1 – Calibração da pressão realizada a partir da temperatura de ebulição do tetradecano.

Temperatura de Ebulição* / °C	Dados Experimentais Vacuômetro	Equação de Antoine
	Pressão Ajustada / mmHg	Pressão Real / mmHg
110,2 ± 0,2 ^a	1,50	5,73
122,2 ± 0,6 ^a	5,25	10,33
140,2 ± 0,4 ^a	15,75	22,92
152,0 ± 0,6 ^a	26,25	36,88
160,9 ± 0,2 ^a	37,50	51,83
168,7 ± 0,4 ^a	48,75	68,39
Constantes de Antoine para o Tetradecano na faixa de 10 °C – 314 °C⁺		
A	B	C
7,19513	1874,2	180,984

* Valor médio das temperaturas obtidas para cada pressão

^a Desvio padrão para n=3

⁺ Banco de dados do software DDBSP (Dortmund Data Bank, 2003)

Tabela A.2 – Valores correspondentes entre a pressão real e a pressão ajustada.

Pressão Real / mmHg	Pressão Ajustada / mmHg	Pressão Ajustada* / kPa
10	5,321	0,709
20	12,897	1,719
30	20,473	2,729
40	28,049	3,739
50	35,625	4,750
60	43,201	5,760
70	50,777	6,770

*Unidade de medida do vacuômetro digital

Tabela A.3 – Desvio padrão da pressão em função do aumento de temperatura para o tetradecano a 2,67 kPa.

Temperatura/ °C	Pressão na Célula/ kPa
20	2,667
25	2,658
30	2,664
35	2,659
40	2,658
45	2,652
50	2,658
55	2,647
60	2,654
65	2,644
70	2,645
75	2,652
80	2,651
85	2,646
90	2,650
95	2,662

Tabela A.3 – Continuação.

Temperatura/ °C	Pressão na Célula/ kPa
100	2,660
105	2,655
110	2,653
115	2,639
120	2,655
125	2,645
130	2,651
135	2,653
140	2,644
145	2,640
150	2,647
155	2,658
160	2,652
165	2,658
170	2,654
175	2,655
180	2,645
<i>Incerteza na Pressão/ kPa</i>	0,01

APÊNDICE B – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS BINÁRIAS

Tabela B.1 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2).

X₁ teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m₁ teórico	m₂ teórico	m₁ obtido	m₂ obtido	X₁ obtido
0,1	0,0906	0,9094	0,1188	0,9073	0,1275
0,2	0,1831	0,8169	0,1837	0,8157	0,2008
0,3	0,2775	0,7225	0,2890	0,7202	0,3093
0,4	0,3740	0,6260	0,3718	0,6243	0,3992
0,5	0,4727	0,5273	0,4999	0,5239	0,5156
0,6	0,5735	0,4265	0,5760	0,4259	0,6014
0,7	0,6765	0,3235	0,6846	0,3223	0,7033
0,8	0,7819	0,2181	0,7971	0,2146	0,8056
0,9	0,8897	0,1103	0,8898	0,1126	0,8981
Massa Total/ g	4,3195	4,6805	4,4107	4,6668	

Tabela B.2 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2).

X₁ teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m₁ teórico	m₂ teórico	m₁ obtido	m₂ obtido	X₁ obtido
0,1	0,0894	0,9106	0,0899	0,9101	0,1005
0,2	0,1810	0,8190	0,1807	0,8195	0,1996
0,3	0,2748	0,7252	0,2790	0,7295	0,3020
0,4	0,3708	0,6292	0,3710	0,6383	0,3967
0,5	0,4692	0,5308	0,4698	0,5467	0,4929
0,6	0,5701	0,4299	0,5723	0,4270	0,6026
0,7	0,6735	0,3265	0,6780	0,3234	0,7034
0,8	0,7795	0,2205	0,7813	0,2198	0,8008
0,9	0,8883	0,1117	0,8864	0,1128	0,8989
Massa Total/ g	4,2966	4,7034	4,3084	4,7271	

Tabela B.3 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: laurato de etila (1) + ácido mirístico (2).

X₁ teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m₁ teórico	m₂ teórico	m₁ obtido	m₂ obtido	X₁ obtido
0,1	0,1000	0,9000	0,1050	0,9003	0,1044
0,2	0,2000	0,8000	0,2018	0,8004	0,2014
0,3	0,3000	0,7000	0,3008	0,7001	0,3005
0,4	0,4000	0,6000	0,4005	0,6001	0,4003
0,5	0,5000	0,5000	0,4999	0,5005	0,4997
0,6	0,6000	0,4000	0,5984	0,4000	0,5994
0,7	0,7000	0,3000	0,6981	0,3001	0,6994
0,8	0,8000	0,2000	0,8024	0,1998	0,8006
0,9	0,9000	0,1000	0,9025	0,0999	0,9003
Massa Total/ g	4,5000	4,5000	4,5094	4,5012	

Tabela B.4 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: miristato de etila (1) + ácido palmítico (2).

X₁ teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m₁ teórico	m₂ teórico	m₁ obtido	m₂ obtido	X₁ obtido
0,1	0,1000	0,9000	0,1086	0,8999	0,1077
0,2	0,2000	0,8000	0,2064	0,7997	0,2051
0,3	0,3000	0,7000	0,3010	0,7002	0,3006
0,4	0,4000	0,6000	0,4009	0,6001	0,4005
0,5	0,5000	0,5000	0,4990	0,5000	0,4995
0,6	0,6000	0,4000	0,6010	0,4007	0,6000
0,7	0,7000	0,3000	0,7094	0,2999	0,7029
0,8	0,8000	0,2000	0,8085	0,1999	0,8018
0,9	0,9000	0,1000	0,9009	0,1003	0,8998
Massa Total/ g	4,5000	4,5000	4,5357	4,5007	

Tabela B.5 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido esteárico (2).

x_1 teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m_1 teórico	m_2 teórico	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
0,1	0,1000	0,9000	0,1006	0,8999	0,1005
0,2	0,2000	0,8000	0,1917	0,7995	0,1934
0,3	0,3000	0,7000	0,3036	0,6998	0,3026
0,4	0,4000	0,6000	0,4687	0,5999	0,4386
0,5	0,5000	0,5000	0,5248	0,4997	0,5122
0,6	0,6000	0,4000	0,6025	0,3997	0,6012
0,7	0,7000	0,3000	0,7004	0,2997	0,7003
0,8	0,8000	0,2000	0,7976	0,1997	0,7998
0,9	0,9000	0,1000	0,9009	0,1003	0,8998
Massa Total/ g	4,5000	4,5000	4,5908	4,4982	

Tabela B.6 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2).

x_1 teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m_1 teórico	m_2 teórico	m_1 obtido	m_2 obtido	x_1 obtido
0,1	0,1006	0,8994	0,1011	0,8988	0,1005
0,2	0,2011	0,7989	0,2043	0,8009	0,2021
0,3	0,3015	0,6985	0,3058	0,7003	0,3024
0,4	0,4017	0,5983	0,4010	0,5978	0,3998
0,5	0,5018	0,4982	0,5061	0,5009	0,5008
0,6	0,6017	0,3983	0,6045	0,3978	0,6014
0,7	0,7015	0,2985	0,7035	0,2997	0,6998
0,8	0,8011	0,1989	0,8034	0,2011	0,7987
0,9	0,9006	0,0994	0,9013	0,1054	0,8946
Massa Total/ g	4,5116	4,4884	4,5310	4,5027	

Tabela B.7 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2).

X₁ teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m₁ teórico	m₂ teórico	m₁ obtido	m₂ obtido	X₁ obtido
0,1	0,0726	0,9274	0,0729	0,9349	0,0997
0,2	0,1497	0,8503	0,1495	0,8519	0,1995
0,3	0,2318	0,7682	0,2316	0,7690	0,2996
0,4	0,3195	0,6805	0,3192	0,6834	0,3988
0,5	0,4132	0,5868	0,4133	0,5863	0,5003
0,6	0,5137	0,4863	0,5136	0,4987	0,5939
0,7	0,6216	0,3784	0,6213	0,3769	0,7007
0,8	0,7380	0,2620	0,7378	0,2666	0,7972
0,9	0,8637	0,1363	0,8634	0,1315	0,9031
Massa Total/ g	3,9238	5,0762	3,9226	5,0992	

Tabela B.8 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2).

X₁ teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m₁ teórico	m₂ teórico	m₁ obtido	m₂ obtido	X₁ obtido
0,1	0,0751	0,9249	0,0754	0,9267	0,1002
0,2	0,1545	0,8455	0,1543	0,8471	0,1995
0,3	0,2385	0,7615	0,2383	0,7619	0,2997
0,4	0,3276	0,6724	0,3280	0,6751	0,3994
0,5	0,4222	0,5778	0,4218	0,5784	0,4995
0,6	0,5229	0,4771	0,5230	0,4765	0,6003
0,7	0,6303	0,3697	0,6306	0,3693	0,7003
0,8	0,7451	0,2549	0,7449	0,2539	0,8006
0,9	0,8680	0,1320	0,8678	0,1427	0,8927
Massa Total/ g	3,9842	5,0158	3,9841	5,0316	

Tabela B.9 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2).

X_1 teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m_1 teórico	m_2 teórico	m_1 obtido	m_2 obtido	X_1 obtido
0,1	0,0755	0,9245	0,0758	0,9351	0,0993
0,2	0,1553	0,8447	0,1553	0,8438	0,2002
0,3	0,2397	0,7603	0,2393	0,7642	0,2986
0,4	0,3290	0,6710	0,3296	0,6744	0,3992
0,5	0,4238	0,5762	0,4241	0,5767	0,5000
0,6	0,5245	0,4755	0,5244	0,4715	0,6020
0,7	0,6318	0,3682	0,6321	0,3679	0,7003
0,8	0,7463	0,2537	0,7461	0,2537	0,7999
0,9	0,8688	0,1312	0,8686	0,1339	0,8982
Massa Total/ g	3,9947	5,0053	3,9953	5,0212	

Tabela B.10 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2).

X_1 teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m_1 teórico	m_2 teórico	m_1 obtido	m_2 obtido	X_1 obtido
0,1	0,1109	0,8891	0,1146	0,8892	0,1030
0,2	0,2192	0,7808	0,2206	0,7807	0,2011
0,3	0,3249	0,6751	0,3229	0,6749	0,2988
0,4	0,4281	0,5719	0,4292	0,5718	0,4007
0,5	0,5289	0,4711	0,5273	0,4710	0,4993
0,6	0,6275	0,3725	0,6256	0,3727	0,5992
0,7	0,7238	0,2762	0,7216	0,2765	0,6992
0,8	0,8179	0,1821	0,8429	0,1823	0,8046
0,9	0,9100	0,0900	0,9074	0,0901	0,8997
Massa Total/ g	4,6912	4,3088	4,7121	4,3092	

Tabela B.11 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2).

X₁ teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m₁ teórico	m₂ teórico	m₁ obtido	m₂ obtido	X₁ obtido
0,1	0,1097	0,8903	0,1074	0,8916	0,0979
0,2	0,2171	0,7829	0,2225	0,7824	0,2040
0,3	0,3222	0,6778	0,3233	0,6788	0,3004
0,4	0,4252	0,5748	0,4263	0,5746	0,4008
0,5	0,5259	0,4741	0,5475	0,4750	0,5096
0,6	0,6246	0,3754	0,6262	0,3756	0,6004
0,7	0,7213	0,2787	0,7259	0,2784	0,7015
0,8	0,8161	0,1839	0,8170	0,1844	0,7997
0,9	0,9090	0,0910	0,9161	0,0913	0,9004
Massa Total/ g	4,6711	4,3289	4,7122	4,3321	

Tabela B.12 – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das misturas. Sistema: estearato de etila (1) + ácido esteárico (2).

X₁ teórico	Quantidade de amostra/ g				
	m₁ teórico	m₂ teórico	m₁ obtido	m₂ obtido	X₁ obtido
0,1	0,1088	0,8912	0,1072	0,8917	0,0986
0,2	0,2155	0,7845	0,2146	0,7857	0,1991
0,3	0,3201	0,6799	0,3241	0,6805	0,3024
0,4	0,4228	0,5772	0,4246	0,5780	0,4007
0,5	0,5235	0,4765	0,5249	0,4767	0,5006
0,6	0,6224	0,3776	0,6235	0,3769	0,6009
0,7	0,7194	0,2806	0,7177	0,2802	0,6998
0,8	0,8146	0,1854	0,8169	0,1848	0,8009
0,9	0,9082	0,0918	0,9057	0,0906	0,9010
Massa Total/ g	4,6553	4,3447	4,6592	4,3451	

APÊNDICE C – DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR

Tabela C.1 – Influência da perda de massa na temperatura de ebulição dos ácidos graxos. Dados apresentados a 40 mmHg.

Compostos	Temperatura de ebulição* / °C	Máxima variação na Temperatura de ebulição/ °C
Tetradecano	154,87	0,41
	154,92	
	154,98	
	155,16	
	155,18	
	155,28	
Ácido Láurico	201,76	0,08
	201,77	
	201,78	
	201,81	
	201,83	
	201,84	
Ácido Mirístico	223,68	0,42
	223,70	
	223,73	
	223,74	
	224,00	
	224,10	
Ácido Palmítico	243,93	0,38
	243,96	
	244,02	
	244,06	
	244,13	
	244,31	
Ácido Esteárico	262,29	0,60
	262,35	
	262,39	
	262,51	
	262,70	
	262,89	
Ácido Oléico	259,10	0,19
	259,13	
	259,18	
	259,20	
	259,25	
	259,29	

* Temperatura medida em cada um dos pontos sobre a linha base da Figura 3.10.

Tabela C.2 – Comparação entre a temperatura de ebulição do tetradecano determinada neste trabalho e dados da literatura.

$p^{\S} / \text{kPa}$	Temperatura / °C				$\Delta T^1 /$ °C	$\Delta T^2 /$ °C	$\Delta T^3 /$ °C
	Este Trabalho [*]	CASSERINO <i>et al.</i> (1996) ¹	ZWOLINSKI & WILHOIT (1971) ²	STULL, ³ (1947)			
$1,33 \pm 0,03$	$119,7 \pm 0,6$	121,7	121,9	120,7	-2,0	-2,2	-1,0
$2,67 \pm 0,01$	$137,3 \pm 0,2$	136,8	137,1	135,6	0,4	0,2	1,7
$4,00 \pm 0,04$	$146,4 \pm 0,03$		146,8			-0,4	
$5,33 \pm 0,03$	$154,9 \pm 0,2$	153,5	154,1	152,7	0,9	1,3	2,2
$6,67 \pm 0,04$	$160,8 \pm 0,7$		159,9			0,9	
$8,00 \pm 0,03$	$163,9 \pm 0,5$	164,2	164,9	164,0	-0,1	-1,0	-0,1

[§] Pressão e sua incerteza calculada pelo desvio padrão médio das medidas realizadas pelo transdutor interno da célula de pressão.

^{*} Valor médio das temperaturas obtidas para cada pressão juntamente com a incerteza obtida para $n = 2$

$$\Delta T^k = T_{\text{Este Trabalho}} - T_{\text{Literatura}}^k$$

Tabela C.3 – Comparação entre as temperaturas de ebulição obtidas para os ácidos graxos aqui estudados e os dados encontrados na literatura.

<i>p/ kPa</i>	<i>T/ °C</i>				ΔT^1 / °C	$\Delta T^2/$ °C	ΔT^3 /°C
	<i>Este Trabalho</i>	<i>TEXAS A&M UNIVERSITY (1980)¹</i>	<i>STULL (1947)²</i>	<i>POOL & RALSTON (1942)³</i>			
<i>Ácido Láurico</i>							
1,33 ± 0,03	171,5	171,9	166,0	172,1	-0,4	5,5	-0,6
2,67 ± 0,04	185,8	186,4	183,6	186,7	-0,6	2,1	-0,9
4,00 ± 0,04	195,4	195,7		195,9	-0,3		-0,5
5,33 ± 0,05	201,8	202,7	201,4	202,9	-0,9	0,3	-1,1
6,67 ± 0,04	206,5	208,3		208,6	-1,8		-2,1
8,00 ± 0,04	211,7	213,1	212,7	213,1	-1,4	-1,1	-1,4
9,33 ± 0,05	217,4			216,8			0,6
<i>Ácido Mirístico</i>							
1,33 ± 0,03	191,5	192,0	190,8	192,4	-0,5	0,7	-0,9
2,67 ± 0,04	207,7	207,1	207,6	207,4	0,6	0,1	0,3
4,00 ± 0,03	216,4	216,8		216,8	-0,4		-0,4
5,33 ± 0,03	224,1	224,1	223,5	224,0	0,0	0,6	0,1
6,67 ± 0,04	230,0	230,0		229,8	0,0		0,2
8,00 ± 0,03	235,1	235,0	237,2	234,7	0,1	-2,2	0,4
9,33 ± 0,03	239,5			238,7			0,8
<i>Ácido Palmítico</i>							
1,33 ± 0,04	210,2	211,0	205,8	210,9	-0,8	4,4	-0,7
2,67 ± 0,04	225,5	226,5		226,8	-1,0		-1,3
4,00 ± 0,03	235,9	236,5		236,8	-0,6		-0,9
5,33 ± 0,05	244,2	244,0	244,4	244,3	0,2	-0,3	-0,1
6,67 ± 0,04	250,3	250,1		250,4	0,2		-0,1
8,00 ± 0,03	254,8	255,3	256,0	255,4	-0,5	-1,3	-0,6
9,33 ± 0,03	260,3			259,5			0,8
<i>Ácido Esteárico</i>							
1,33 ± 0,05	228,2	229,1	225,0	229,3	-0,9	3,2	-1,1
2,67 ± 0,04	246,0	245,1	243,4	245,3	0,9	2,6	0,7
4,00 ± 0,04	255,8	255,4		255,5	0,4		0,3
5,33 ± 0,03	262,8	263,2	263,3	263,3	-0,4	-0,6	-0,5
6,67 ± 0,03	270,7	269,5		269,7	1,2		1,0
8,00 ± 0,05	275,6	274,8	275,5	275,0	0,8	0,1	0,6
9,33 ± 0,03	280,1			279,4			0,7
<i>Ácido Oléico</i>							
1,33 ± 0,03	223,6		223,0			0,6	
2,67 ± 0,03	240,0		240,0			0,0	
4,00 ± 0,03	251,6						
5,33 ± 0,03	259,0		257,2			1,8	
6,67 ± 0,05	265,7						
8,00 ± 0,04	270,7		269,8			0,8	
9,33 ± 0,04	274,3						

$$\Delta T^k = T_{\text{Este Trabalho}} - T_{\text{Literatura}}^k$$

Tabela C.4 – Constantes de Antoine dos ácidos graxos.

Ácidos Graxos	Constantes de Antoine			Intervalo de Temperatura / °C	Desvio Absoluto Médio* / °C
	A	B	C		
Láurico	5,7974	1010,5	39,140	171,4 – 217,4	0,5
Mirístico	7,0172	1755,9	100,153	191,5 – 239,5	0,2
Palmítico	5,7743	1111,1	22,677	210,1 – 260,2	0,3
Estearico	9,7847	4289,1	260,12	228,1 – 280,1	0,4
Oléico	10,823	5380,6	324,26	223,5 – 274,3	0,3

$$* \text{Desvio Absoluto médio} = \frac{\sum_{i=1}^n |T_i^{\text{experimental}} - T_i^{\text{calculado}}|}{n}, \text{ para } n = 7$$

APÊNDICE D – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA A PARTIR DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DA LITERATURA

Tabela D.1 - Influência da taxa de aquecimento sobre a temperatura de ebulição do sistema tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

10 °C/min			
Fração Molar	RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950) ^β / °C	Este Trabalho ^β / °C	Desvio Absoluto / °C
0,1	158,58	157,63	0,87
0,5	146,22	136,45	9,80
0,9	137,42	132,76	4,41
Desvio Médio Absoluto / °C			5,03
15 °C/min			
Fração Molar	RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950) ^β / °C	Este Trabalho ^β / °C	Desvio Absoluto / °C
0,1	158,58	158,31	0,19
0,5	146,22	142,21	4,04
0,9	137,42	133,08	4,09
Desvio Médio Absoluto / °C			2,77
20 °C/min			
Fração Molar	RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950) ^β / °C	Este Trabalho ^β / °C	Desvio Absoluto / °C
0,1	158,58	157,80	0,70
0,5	146,22	144,91	1,34
0,9	137,42	136,05	1,12
Desvio Médio Absoluto / °C			1,05

^β Interpolação spline aplicada à temperatura para as diferentes frações molares estipuladas.

Tabela D.1 – Continuação.

25 °C/min			
Fração Molar	RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950) ^β / °C	Este Trabalho ^β / °C	Desvio Absoluto / °C
0,1	158,58	159,01	0,51
0,5	146,22	146,48	0,23
0,9	137,42	138,63	1,46
Desvio Médio Absoluto / °C			0,73
35 °C/min			
Fração Molar	RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950) ^β / °C	Este Trabalho ^β / °C	Desvio Absoluto / °C
0,1	158,58	162,23	3,73
0,5	146,22	148,05	1,80
0,9	137,42	140,34	3,17
Desvio Médio Absoluto / °C			2,90
50 °C/min			
Fração Molar	RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950) ^β / °C	Este Trabalho ^β / °C	Desvio Absoluto / °C
0,1	158,58	164,86	6,36
0,5	146,22	150,29	4,04
0,9	137,42	142,05	4,88
Desvio Médio Absoluto / °C			5,09
100 °C/min			
Fração Molar	RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950) ^β / °C	Este Trabalho ^β / °C	Desvio Absoluto / °C
0,1	158,58	172,57	14,07
0,5	146,22	157,85	11,60
0,9	137,42	155,36	18,19
Desvio Médio Absoluto / °C			14,62

^β Interpolação spline aplicada à temperatura para as diferentes frações molares estipuladas.

Tabela D.2 – Comparação entre as temperaturas de ebulição obtidas neste estudo e os dados da literatura. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

Fração Molar [*]	Temperatura/ °C		Desvio Absoluto/ °C
	Este Trabalho (DSC) ^β	RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950)	
0,1190	157,98	157,90	0,08
0,1430	156,82	157,10	0,28
0,1850	155,18	155,70	0,52
0,2850	152,58	152,40	0,18
0,3180	151,88	151,30	0,58
0,4310	148,61	148,20	0,41
0,5430	145,58	145,00	0,58
0,7100	142,61	141,30	1,31
0,8480	139,48	138,30	1,18
Desvio Absoluto Médio/ °C			0,57

^{*} Dados de RASMUSSEN e VAN WINKLE (1950).

^β Interpolação spline dos dados obtidos experimentalmente.

Tabela D.3 – Comparação entre os dados obtidos neste trabalho com os dados da literatura. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Fração Molar	Temperatura/ °C		Desvio Absoluto/ °C
	Este Trabalho (Lab. ExTrAE) [§]	ROSE e SUPINA (1961) ^β	
0,0000	212,5 ± 0,3	213,6	1,1
0,1275	209,6 ± 0,3	207,8	1,8
0,2008	206,5 ± 0,7	205,1	1,4
0,3093	203,7 ± 0,5	201,6	2,1
0,3992	200,9 ± 0,3	199,2	1,7
0,5156	197,6 ± 0,2	196,3	1,3
0,6014	194,6 ± 0,5	194,4	0,2
0,7033	192,6 ± 0,3	192,2	0,4
0,8056	190,5 ± 0,1	190,0	0,5
0,8981	188,4 ± 0,7	188,0	0,4
1,0000	185,4 ± 0,9	185,9	0,5
Desvio Absoluto Médio/ °C			1,0

[§] Incertezas experimentais obtidas para $n = 3$

^β Interpolação usando spline cúbica dos dados de ROSE e SUPINA (1961)

Tabela D.4 – Comparação entre os dados obtidos nos laboratórios ExTrAE e LPT. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Fração Molar	Temperatura/ °C		Desvio
	1º Equipamento (Lab. ExTrAE)	2º Equipamento (Lab. LPT)	Absoluto / °C
0,0000	212,5 ± 0,3	212,2 ± 0,5	0,3
0,1275	209,6 ± 0,3	209,2 ± 0,4	0,4
0,2008	206,5 ± 0,7	205,8 ± 0,6	0,7
0,3093	203,7 ± 0,5	202,4 ± 0,7	1,3
0,3992	200,9 ± 0,3	199,8 ± 0,5	1,1
0,5156	197,6 ± 0,2	197,2 ± 0,3	0,4
0,6014	194,6 ± 0,5	194,5 ± 0,4	0,1
0,7033	192,6 ± 0,3	191,8 ± 0,9	0,8
0,8056	190,5 ± 0,1	190,7 ± 0,6	0,2
0,8981	188,4 ± 0,7	188,3 ± 0,4	0,1
1,0000	185,4 ± 0,9	186,6 ± 0,7	1,2
Desvio Absoluto Médio/ °C			0,6

[§]*Incertezas experimentais obtidas para n = 3*

APÊNDICE E – DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO DA TÉCNICA

Tabela E.1 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Fração Molar	Experimental (T_{exp})/ °C	Diferença de Temperatura (ΔT^k)* / °C		
		<i>NRTL</i> (T^1)	<i>UNIQUAC</i> (T^2)	<i>Wilson</i> (T^3)
0,1275	209,6	0,65	0,63	0,68
0,2008	206,5	-0,33	-0,35	-0,29
0,3093	203,7	0,10	0,09	0,13
0,3992	200,9	-0,11	-0,11	-0,10
0,5156	197,6	-0,06	-0,04	-0,08
0,6014	194,6	-0,69	-0,66	-0,72
0,7033	192,6	0,10	0,12	0,05
0,8056	190,5	0,73	0,74	0,69
0,8981	188,4	0,84	0,85	0,82
Desvio Absoluto Médio/ °C		0,40	0,40	0,40
Desvio Máximo/ °C		0,84	0,85	0,82

* $\Delta T^k = T_{exp} - T^k$

Tabela E.2 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
212,52	0,0000	0,0000	-	1,0000
208,90	0,1275	0,2400	0,8046	0,9966
206,79	0,2008	0,3608	0,8255	0,9913
203,64	0,3093	0,5173	0,8568	0,9778
201,02	0,3992	0,6274	0,8826	0,9609
197,67	0,5156	0,7455	0,9152	0,9301
195,25	0,6014	0,8162	0,9379	0,9001
192,46	0,7033	0,8840	0,9622	0,8555
189,81	0,8056	0,9363	0,9822	0,8005
187,59	0,8981	0,9719	0,9947	0,7417
185,39	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela E.3 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
212,52	0,0000	0,0000	-	1,0000
208,92	0,1275	0,2395	0,8024	0,9964
206,81	0,2008	0,3606	0,8243	0,9908
203,65	0,3093	0,5175	0,8568	0,9768
201,02	0,3992	0,6280	0,8834	0,9594

Tabela E.3 – Continuação.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
197,65	0,5156	0,7462	0,9165	0,9281
195,22	0,6014	0,8168	0,9393	0,8981
192,44	0,7033	0,8843	0,9634	0,8540
189,80	0,8056	0,9364	0,9829	0,8003
187,58	0,8981	0,9718	0,9949	0,7436
185,39	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela E.4 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
212,52	0,0000	0,0000	-	1,0000
208,87	0,1275	0,2408	0,8082	0,9970
206,75	0,2008	0,3612	0,8275	0,9921
203,61	0,3093	0,5168	0,8568	0,9798
201,01	0,3992	0,6263	0,8813	0,9641
197,69	0,5156	0,7440	0,9128	0,9347
195,28	0,6014	0,8149	0,9351	0,9055
192,51	0,7033	0,8831	0,9596	0,8609
189,85	0,8056	0,9360	0,9805	0,8039
187,61	0,8981	0,9719	0,9940	0,7409
185,39	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela E.5 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

Fração Molar	Experimental (T_{exp})/ °C	Diferença de Temperatura (ΔT^k)* / °C		
		<i>NRTL</i> (T^1)	<i>UNIQUAC</i> (T^2)	<i>Wilson</i> (T^3)
0,1005	159,01	0,26	0,26	0,26
0,1996	154,71	-0,73	-0,73	-0,73
0,3020	152,22	-0,07	-0,08	-0,08
0,3967	149,86	0,25	0,24	0,24
0,4929	146,48	-0,61	-0,61	-0,62
0,6026	144,89	0,46	0,45	0,45
0,7034	142,77	0,59	0,59	0,58
0,8008	140,45	0,30	0,29	0,29
0,8989	138,63	0,37	0,37	0,37
Desvio Absoluto Médio/ °C		0,40	0,40	0,40
Desvio Máximo/ °C		0,73	0,72	0,73

$$^* \Delta T^k = T_{exp} - T^k$$

Tabela E.6 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
162,42	0,0000	0,0000	-	1,0000
158,75	0,1005	0,2266	0,9600	0,9996
155,44	0,1996	0,4015	0,9670	0,9982
152,29	0,3020	0,5443	0,9737	0,9957
149,61	0,3967	0,6502	0,9796	0,9922
147,09	0,4929	0,7377	0,9850	0,9876
144,43	0,6026	0,8185	0,9904	0,9807
142,18	0,7034	0,8784	0,9944	0,9729
140,15	0,8008	0,9262	0,9974	0,9637
138,26	0,8989	0,9660	0,9993	0,9528
136,45	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela E.7 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
162,42	0,0000	0,0000	-	1,0000
158,75	0,1005	0,2267	0,9605	0,9996
155,44	0,1996	0,4015	0,9671	0,9982
152,30	0,3020	0,5442	0,9736	0,9957
149,62	0,3967	0,6501	0,9794	0,9922

Tabela E.7 – Continuação.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
147,09	0,4929	0,7377	0,9847	0,9875
144,44	0,6026	0,8185	0,9901	0,9804
142,18	0,7034	0,8785	0,9942	0,9722
140,16	0,8008	0,9262	0,9973	0,9626
138,26	0,8989	0,9661	0,9993	0,9511
136,45	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela E.8 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: tetradecano (1) + 1-hexadeceno (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
162,42	0,0000	0,0000	-	1,0000
158,75	0,1005	0,2266	0,9600	0,9996
155,44	0,1996	0,4013	0,9665	0,9983
152,30	0,3020	0,5440	0,9731	0,9959
149,62	0,3967	0,6499	0,9788	0,9926
147,10	0,4929	0,7375	0,9842	0,9880
144,44	0,6026	0,8183	0,9897	0,9811
142,19	0,7034	0,8784	0,9939	0,9729
140,16	0,8008	0,9262	0,9971	0,9631
138,26	0,8989	0,9661	0,9992	0,9511
136,45	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

APÊNDICE F – DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS CONTENDO ÁCIDOS E ÉSTERES GRAXOS.

Tabela F.1 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.

Fração molar x_1	Temperatura / °C		Desvio Relativo * / %
	Experimental (T_{exp})/ °C	Modelo UNIFAC (T_{pred})/ °C	
0,1005	236,3	233,4	1,2
0,2021	231,9	228,3	1,6
0,3024	227,3	224,3	1,3
0,3998	224,5	221,1	1,5
0,5008	221,0	218,3	1,2
0,6014	218,6	215,9	1,2
0,6998	216,3	213,8	1,2
0,7987	213,3	212,0	0,6
0,8946	210,6	210,4	0,1
Desvio relativo médio/ %			1,1

¹ refere-se ao composto mais volátil – palmitato de etila

$$*Desvio\ Relativo = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| \cdot 100$$

Tabela F.2 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
239,96	0,0000	0,0000	-	1,0000
235,71	0,1005	0,2400	0,7932	0,9979
231,70	0,2021	0,4294	0,8217	0,9911
227,99	0,3024	0,5759	0,8505	0,9787
224,61	0,3998	0,6881	0,8788	0,9602
221,35	0,5008	0,7797	0,9077	0,9334
218,32	0,6014	0,8509	0,9352	0,8979
215,58	0,6998	0,9049	0,9596	0,8537
213,06	0,7987	0,9464	0,9800	0,7993
210,86	0,8946	0,9765	0,9940	0,7367
208,75	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.3 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
239,96	0,0000	0,0000	-	1,0000
235,81	0,1005	0,2376	0,7823	0,9973
231,79	0,2021	0,4285	0,8170	0,9888
228,03	0,3024	0,5771	0,8508	0,9741
224,60	0,3998	0,6906	0,8825	0,9532

Tabela F.3 – Continuação.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
221,28	0,5008	0,7824	0,9135	0,9245
218,22	0,6014	0,8531	0,9415	0,8885
215,48	0,6998	0,9062	0,9649	0,8462
212,99	0,7987	0,9467	0,9833	0,7969
210,83	0,8946	0,9763	0,9952	0,7432
208,75	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.4 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
239,96	0,0000	0,0000	-	1,0000
235,61	0,1005	0,2429	0,8059	0,9984
231,58	0,2021	0,4311	0,8287	0,9928
227,91	0,3024	0,5756	0,8526	0,9823
224,60	0,3998	0,6863	0,8768	0,9661
221,40	0,5008	0,7772	0,9027	0,9415
218,43	0,6014	0,8487	0,9286	0,9071
215,70	0,6998	0,9036	0,9532	0,8615
213,16	0,7987	0,9461	0,9754	0,8010
210,91	0,8946	0,9768	0,9921	0,7258
208,75	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.5 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido oléico (2) a 20 mmHg.

Fração Molar	Experimental (T_{exp})/ °C	Diferença de Temperatura (ΔT^k)* / °C		
		<i>NRTL</i> (T^1)	<i>UNIQUAC</i> (T^2)	<i>Wilson</i> (T^3)
0,1005	236,25	0,54	0,44	0,64
0,2021	231,86	0,16	0,07	0,28
0,3024	227,25	-0,74	-0,78	-0,66
0,3998	224,52	-0,09	-0,08	-0,08
0,5008	220,97	-0,38	-0,31	-0,43
0,6014	218,61	0,29	0,39	0,18
0,6998	216,27	0,69	0,79	0,57
0,7987	213,33	0,27	0,34	0,17
0,8946	210,61	-0,25	-0,22	-0,30
Desvio Absoluto Médio/ °C		0,38	0,38	0,37
Desvio Máximo/ °C		0,74	0,79	0,66

$$^* \Delta T^k = T_{exp} - T^k$$

Tabela F.6 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.

Fração molar x_1	Temperatura / °C		Desvio Relativo* / %
	Experimental (T_{exp})/ °C	Modelo UNIFAC (T_{pred})/ °C	
0,0997	205,09	204,17	0,45
0,1995	201,62	200,57	0,52
0,2996	198,91	197,65	0,63
0,3988	196,12	195,25	0,44
0,5003	193,86	193,16	0,36
0,5939	191,72	191,48	0,13
0,7007	190,24	189,77	0,25
0,7972	188,79	188,37	0,22
0,9031	187,08	186,94	0,07
Desvio relativo médio/ %			0,34

¹ refere-se ao composto mais volátil – ácido láurico

$$*Desvio\ Relativo = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| \cdot 100$$

Tabela F.7 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
208,75	0,0000	0,0000	-	1,0000
205,00	0,0997	0,2402	1,0640	1,0000
201,69	0,1995	0,4207	1,0610	1,0000
198,76	0,2996	0,5584	1,0570	1,0010
196,20	0,3988	0,6641	1,0500	1,0050
193,89	0,5003	0,7492	1,0410	1,0110
192,01	0,5939	0,8126	1,0320	1,0220
190,10	0,7007	0,8721	1,0210	1,0430
188,56	0,7972	0,9176	1,0110	1,0730
187,02	0,9031	0,9619	1,0030	1,1240
185,71	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.8 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
208,75	0,0000	0,0000	-	1,0000
204,98	0,0997	0,2410	1,0680	1,0000
201,67	0,1995	0,4208	1,0630	1,0010
198,75	0,2996	0,5579	1,0560	1,0030
196,21	0,3988	0,6633	1,0480	1,0070

Tabela F.8 – Continuação.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
193,91	0,5003	0,7484	1,0400	1,0140
192,02	0,5939	0,8121	1,0310	1,0240
190,11	0,7007	0,8719	1,0200	1,0430
188,56	0,7972	0,9177	1,0110	1,0720
187,02	0,9031	0,9620	1,0030	1,1220
185,71	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.9 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
208,75	0,0000	0,0000	1,0710	1,0000
204,98	0,0997	0,2408	1,0670	1,0000
201,67	0,1995	0,4207	1,0620	1,0010
198,75	0,2996	0,5577	1,0560	1,0030
196,21	0,3988	0,6630	1,0480	1,0080
193,91	0,5003	0,7481	1,0390	1,0150
192,02	0,5939	0,8117	1,0300	1,0260
190,11	0,7007	0,8716	1,0200	1,0460
188,56	0,7972	0,9175	1,0110	1,0750
187,02	0,9031	0,9619	1,0030	1,1250
185,71	1,0000	1,0000	1,0000	1,2010

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.10 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: ácido láurico (1) + palmitato de etila (2) a 20 mmHg.

Fração Molar	Experimental (T_{exp})/ °C	Diferença de Temperatura (ΔT^k)* / °C		
		<i>NRTL</i> (T^1)	<i>UNIQUAC</i> (T^2)	<i>Wilson</i> (T^3)
0,0997	205,09	0,09	0,11	0,11
0,1995	201,62	-0,07	-0,05	-0,05
0,2996	198,91	0,15	0,16	0,16
0,3988	196,12	-0,08	-0,09	-0,09
0,5003	193,86	-0,03	-0,05	-0,05
0,5939	191,72	-0,29	-0,30	-0,30
0,7007	190,24	0,14	0,13	0,13
0,7972	188,79	0,23	0,23	0,23
0,9031	187,08	0,06	0,06	0,06
Desvio Absoluto Médio/ °C		0,13	0,13	0,13
Desvio Máximo/ °C		0,29	0,30	0,30

$$^* \Delta T^k = T_{exp} - T^k$$

Tabela F.11 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.

Fração molar x_1	Temperatura / °C		Desvio Relativo* / %
	Experimental (T_{exp})/ °C	Modelo UNIFAC (T_{pred})/ °C	
0,1002	226,46	228,22	0,78
0,1995	223,76	224,71	0,42
0,2997	221,02	221,68	0,30
0,3994	218,08	219,05	0,44
0,4995	214,80	216,72	0,89
0,6003	212,40	214,61	1,04
0,7003	210,33	212,70	1,13
0,8006	209,47	210,92	0,69
0,8927	208,26	209,37	0,53
Desvio relativo médio/ %			0,69

¹ refere-se ao composto mais volátil – ácido mirístico

$$*Desvio\ Relativo = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| \cdot 100$$

Tabela F.12 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
232,40	0,0000	0,0000	-	1,0000
227,97	0,1002	0,2806	1,2410	0,9993
223,96	0,1995	0,4813	1,2450	0,9982
220,36	0,2997	0,6257	1,2390	0,9991
217,28	0,3994	0,7275	1,2220	1,0060
214,70	0,4995	0,8002	1,1940	1,0250
212,59	0,6003	0,8530	1,1540	1,0680
210,94	0,7003	0,8919	1,1080	1,1530
209,65	0,8006	0,9237	1,0600	1,3220
208,66	0,8927	0,9523	1,0210	1,6270
207,64	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.13 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
232,40	0,0000	0,0000	-	1,0000
227,92	0,1002	0,2819	1,2490	0,9998
223,97	0,1995	0,4803	1,2420	0,9995
220,44	0,2997	0,6236	1,2310	1,0000
217,38	0,3994	0,7263	1,2150	1,0050

Tabela F.13 – Continuação.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
214,75	0,4995	0,8011	1,1920	1,0180
212,54	0,6003	0,8559	1,1610	1,0490
210,79	0,7003	0,8960	1,1200	1,1190
209,46	0,8006	0,9271	1,0720	1,2770
208,52	0,8927	0,9531	1,0280	1,6150
207,64	1,0000	0,9999	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.14 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
232,40	0,0000	0,0000	-	1,0000
227,90	0,1002	0,2824	1,2520	1,0000
223,95	0,1995	0,4797	1,2410	1,0010
220,45	0,2997	0,6218	1,2270	1,0050
217,41	0,3994	0,7238	1,2100	1,0120
214,79	0,4995	0,7987	1,1870	1,0270
212,56	0,6003	0,8545	1,1580	1,0580
210,75	0,7003	0,8960	1,1220	1,1220
209,33	0,8006	0,9283	1,0790	1,2650
208,37	0,8927	0,9538	1,0360	1,6030
207,64	1,0000	0,9999	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.15 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: ácido mirístico (1) + estearato de etila (2) a 20 mmHg.

Fração Molar	Experimental (T_{exp})/ °C	Diferença de Temperatura (ΔT^k)* / °C		
		<i>NRTL</i> (T^1)	<i>UNIQUAC</i> (T^2)	<i>Wilson</i> (T^3)
0,1002	226,46	-1,51	-1,46	-1,44
0,1995	223,76	-0,20	-0,21	-0,19
0,2997	221,02	0,66	0,58	0,57
0,3994	218,08	0,80	0,70	0,67
0,4995	214,80	0,10	0,06	0,01
0,6003	212,40	-0,19	-0,14	-0,16
0,7003	210,33	-0,61	-0,46	-0,42
0,8006	209,47	-0,18	0,01	0,14
0,8927	208,26	-0,41	-0,26	-0,11
Desvio Absoluto Médio/ °C		0,52	0,43	0,41
Desvio Máximo/ °C		1,51	1,46	1,44

$$^* \Delta T^k = T_{exp} - T^k$$

Tabela F.16 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.

Fração molar x_1	Temperatura / °C		Desvio Relativo* / %
	Experimental (T_{exp})/ °C	Modelo UNIFAC (T_{pred})/ °C	
0,0993	223,62	224,22	0,27
0,2002	220,04	221,20	0,53
0,2986	217,34	218,71	0,63
0,3992	214,98	216,54	0,73
0,5000	213,17	214,65	0,69
0,6020	211,40	212,96	0,74
0,7003	210,27	211,49	0,58
0,7999	209,07	210,13	0,51
0,8982	208,21	208,87	0,32
Desvio relativo médio/ %			0,55

¹ refere-se ao composto mais volátil – ácido mirístico

$$^* \text{Desvio Relativo} = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| \cdot 100$$

Tabela F.17 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
227,83	0,0000	0,0000	-	1,0000
223,64	0,0993	0,2527	1,3300	1,0010
220,13	0,2002	0,4331	1,2960	1,0060
217,32	0,2986	0,5606	1,2580	1,0160
214,96	0,3992	0,6579	1,2150	1,0350
213,03	0,5000	0,7328	1,1690	1,0690
211,45	0,6020	0,7932	1,1220	1,1250
210,22	0,7003	0,8424	1,0790	1,2120
209,19	0,7999	0,8885	1,0400	1,3540
208,34	0,8982	0,9364	1,0120	1,5840
207,64	1,0000	0,9999	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.18 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
227,83	0,0000	0,0000	-	1,0000
223,61	0,0993	0,2534	1,3350	1,0010
220,12	0,2002	0,4328	1,2960	1,0070
217,33	0,2986	0,5597	1,2550	1,0170
214,98	0,3992	0,6572	1,2120	1,0360

Tabela F.18 – Continuação.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
213,05	0,5000	0,7327	1,1680	1,0680
211,45	0,6020	0,7938	1,1230	1,1210
210,19	0,7003	0,8435	1,0810	1,2040
209,16	0,7999	0,8894	1,0430	1,3440
208,31	0,8982	0,9365	1,0130	1,5840
207,64	1,0000	0,9999	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.19 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
227,83	0,0000	0,0000	-	1,0000
223,60	0,0993	0,2535	1,3360	1,0020
220,12	0,2002	0,4325	1,2950	1,0070
217,33	0,2986	0,5590	1,2540	1,0190
214,99	0,3992	0,6562	1,2100	1,0390
213,05	0,5000	0,7317	1,1660	1,0720
211,45	0,6020	0,7931	1,1220	1,1250
210,19	0,7003	0,8431	1,0810	1,2080
209,14	0,7999	0,8893	1,0430	1,3460
208,30	0,8982	0,9364	1,0140	1,5880
207,64	1,0000	0,9999	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.20 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: ácido mirístico (1) + oleato de etila (2) a 20 mmHg.

Fração Molar	Experimental (T_{exp})/ °C	Diferença de Temperatura (ΔT^k)* / °C		
		<i>NRTL</i> (T^1)	<i>UNIQUAC</i> (T^2)	<i>Wilson</i> (T^3)
0,0993	223,62	-0,02	0,01	0,02
0,2002	220,04	-0,09	-0,08	-0,08
0,2986	217,34	0,02	0,01	0,01
0,3992	214,98	0,02	0,00	-0,01
0,5000	213,17	0,14	0,12	0,12
0,6020	211,40	-0,05	-0,05	-0,05
0,7003	210,27	0,05	0,08	0,08
0,7999	209,07	-0,12	-0,09	-0,07
0,8982	208,21	-0,13	-0,10	-0,09
Desvio Absoluto Médio/ °C		0,07	0,06	0,06
Desvio Máximo/ °C		0,14	0,12	0,12

$$^* \Delta T^k = T_{exp} - T^k$$

Tabela F.21 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.

Fração molar x_1	Temperatura / °C		Desvio Relativo* / %
	Experimental (T_{exp})/ °C	Modelo UNIFAC (T_{pred})/ °C	
0,1030	203,68	203,56	0,06
0,2011	200,18	200,41	0,11
0,2988	197,31	197,83	0,26
0,4007	194,63	195,56	0,48
0,4993	193,12	193,68	0,29
0,5992	191,20	192,03	0,43
0,6992	189,51	190,56	0,55
0,8046	188,51	189,17	0,35
0,8997	187,88	188,01	0,07
Desvio relativo médio/ %			0,29

¹ refere-se ao composto mais volátil – miristato de etila

$$^* \text{Desvio Relativo} = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| \cdot 100$$

Tabela F.22 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
207,64	0,0000	0,0000	-	1,0000
203,56	0,1030	0,2484	1,1890	0,9999
200,21	0,2011	0,4225	1,1840	1,0010
197,36	0,2988	0,5531	1,1720	1,0040
194,85	0,4007	0,6569	1,1530	1,0120
192,82	0,4993	0,7347	1,1290	1,0300
191,13	0,5992	0,7976	1,0990	1,0630
189,75	0,6992	0,8498	1,0670	1,1240
188,56	0,8046	0,8986	1,0350	1,2370
187,67	0,8997	0,9429	1,0110	1,4170
186,88	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.23 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
207,64	0,0000	0,0000	-	1,0000
203,55	0,1030	0,2487	1,1910	0,9995
200,21	0,2011	0,4234	1,1860	0,9990
197,36	0,2988	0,5545	1,1750	1,0000
194,85	0,4007	0,6587	1,1560	1,0070

Tabela F.23 – Continuação.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
192,82	0,4993	0,7366	1,1320	1,0220
191,13	0,5992	0,7993	1,1020	1,0540
189,75	0,6992	0,8512	1,0690	1,1130
188,56	0,8046	0,8995	1,0350	1,2260
187,67	0,8997	0,9433	1,0110	1,4060
186,88	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.24 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
207,64	0,0000	0,0000	-	1,0000
203,48	0,1030	0,2503	1,2020	1,0010
200,16	0,2011	0,4224	1,1860	1,0030
197,36	0,2988	0,5512	1,1680	1,0080
194,89	0,4007	0,6543	1,1460	1,0170
192,88	0,4993	0,7328	1,1230	1,0340
191,16	0,5992	0,7972	1,0970	1,0640
189,74	0,6992	0,8507	1,0690	1,1170
188,51	0,8046	0,9000	1,0380	1,2220
187,62	0,8997	0,9433	1,0140	1,4110
186,88	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.25 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: miristato de etila (1) + ácido mirístico (2) a 20 mmHg.

Fração Molar	Experimental (T_{exp})/ °C	Diferença de Temperatura (ΔT^k)* / °C		
		<i>NRTL</i> (T^1)	<i>UNIQUAC</i> (T^2)	<i>Wilson</i> (T^3)
0,1030	203,68	0,12	0,13	0,20
0,2011	200,18	-0,03	-0,03	0,02
0,2988	197,31	-0,05	-0,05	-0,05
0,4007	194,63	-0,22	-0,22	-0,26
0,4993	193,12	0,30	0,30	0,24
0,5992	191,20	0,07	0,07	0,04
0,6992	189,51	-0,24	-0,24	-0,23
0,8046	188,51	-0,05	-0,05	0,00
0,8997	187,88	0,21	0,21	0,26
Desvio Absoluto Médio/ °C		0,14	0,14	0,15
Desvio Máximo/ °C		0,30	0,30	0,26

$$^* \Delta T^k = T_{exp} - T^k$$

Tabela F.26 – Aplicabilidade do modelo preditivo UNIFAC. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.

Fração molar x_1	Temperatura / °C		Desvio Relativo* / %
	Experimental (T_{exp})/ °C	Modelo UNIFAC (T_{pred})/ °C	
0,0979	221,82	222,66	0,38
0,2040	219,71	219,96	0,11
0,3004	216,87	217,92	0,48
0,4008	215,70	216,09	0,18
0,5096	214,34	214,39	0,02
0,6004	213,30	213,13	0,08
0,7015	212,11	211,87	0,11
0,7997	211,14	210,76	0,18
0,9004	210,18	209,72	0,22
Desvio relativo médio/ %			0,20

¹ refere-se ao composto mais volátil – palmitato de etila

$$^* \text{Desvio Relativo} = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| \cdot 100$$

Tabela F.27 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo NRTL para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
225,72	0,0000	0,0000	-	1,0000
221,85	0,0979	0,2277	1,3280	1,0080
219,22	0,2040	0,3798	1,1850	1,0280
217,43	0,3004	0,4846	1,1070	1,0510
215,87	0,4008	0,5780	1,0570	1,0780
214,38	0,5096	0,6692	1,0260	1,1040
213,23	0,6004	0,7399	1,0120	1,1230
212,02	0,7015	0,8136	1,0040	1,1390
210,90	0,7997	0,8803	1,0010	1,1490
209,80	0,9004	0,9433	0,9999	1,1530
208,75	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.28 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo UNIQUAC para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
225,72	0,0000	0,0000	-	1,0000
221,85	0,0979	0,2277	1,3280	1,0080
219,23	0,2040	0,3797	1,1840	1,0280
217,44	0,3004	0,4850	1,1070	1,0500
215,87	0,4008	0,5790	1,0590	1,0750

Tabela F.28 – Continuação.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
214,37	0,5096	0,6706	1,0280	1,1000
213,22	0,6004	0,7412	1,0140	1,1180
212,01	0,7015	0,8145	1,0050	1,1350
210,89	0,7997	0,8807	1,0020	1,1460
209,79	0,9004	0,9433	1,0000	1,1530
208,75	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.29 – Temperatura, composição da fase vapor e coeficientes de atividade calculados pelo modelo Wilson para cada uma das composições da fase líquida preparadas experimentalmente. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.

Temperatura/ °C	Fração Molar		Coeficiente de Atividade	
	x_1^*	y_1^{**}	γ_1	γ_2
225,72	0,0000	0,0000	-	1,0000
221,85	0,0979	0,2269	1,3240	1,0090
219,26	0,2040	0,3775	1,1760	1,0300
217,46	0,3004	0,4834	1,1030	1,0520
215,88	0,4008	0,5785	1,0580	1,0760
214,35	0,5096	0,6708	1,0290	1,1000
213,19	0,6004	0,7415	1,0160	1,1180
211,97	0,7015	0,8145	1,0070	1,1360
210,86	0,7997	0,8803	1,0030	1,1510
209,77	0,9004	0,9428	1,0010	1,1640
208,75	1,0000	1,0000	1,0000	-

* composição molar da fase líquida.

** composição molar da fase vapor (calculada).

Tabela F.30 – Diferença de temperatura dos dados obtidos experimentalmente em relação aos modelos de Gibbs em Excesso. Sistema: palmitato de etila (1) + ácido palmítico (2) a 20 mmHg.

Fração Molar	Experimental (T_{exp})/ °C	Diferença de Temperatura (ΔT^k)* / °C		
		<i>NRTL</i> (T^1)	<i>UNIQUAC</i> (T^2)	<i>Wilson</i> (T^3)
0,0979	221,82	-0,03	-0,03	-0,03
0,2040	219,71	0,49	0,48	0,45
0,3004	216,87	-0,56	-0,57	-0,59
0,4008	215,70	-0,17	-0,17	-0,18
0,5096	214,34	-0,04	-0,03	-0,01
0,6004	213,30	0,07	0,08	0,11
0,7015	212,11	0,09	0,10	0,14
0,7997	211,14	0,24	0,25	0,28
0,9004	210,18	0,38	0,39	0,41
Desvio Absoluto Médio/ °C		0,23	0,23	0,24
Desvio Máximo/ °C		0,56	0,57	0,59

$$^* \Delta T^k = T_{exp} - T^k$$