

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR  
DE MISTURAS BINÁRIAS DE COMPONENTES DE ÓLEOS VEGETAIS ATRAVÉS  
DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA**

Eng.º Químico Rafael Mauricio Matricarde Falleiro  
Autor

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Alvina Krähenbühl  
Co-orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo  
Março de 2009

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 componentes de  
              óleos vegetais através da Calorimetria Diferencial  
              Exploratória / Rafael Mauricio Matricarde Falleiro. --  
              Campinas, SP: [s.n.], 2009.

              Orientadores: Maria Alvina Krähenbühl, Antonio  
              José de Almeida Meirelles.

              Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
              Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

              1. Equilíbrio líquido-Vapor. 2. Ácidos Graxos. 3.  
              Calorimetria . 4. Ebulição. 5. Gibbs, Energia livre de. I.  
              Krähenbühl, Maria Alvina. II. Meirelles, Antonio José  
              de Almeida. 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 acids through Differential  
Scanning Calorimetry

Palavras-chave em Inglês: Vapor Liquid Equilibrium, Fatty Acids,  
Calorimetry, Boiling, Gibbs energy

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Domingos Savio Giordani, Mariana Conceição da  
Costa

Data da defesa: 23/03/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

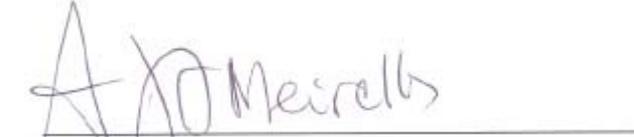
---

Dissertação de Mestrado defendida por **Rafael Mauricio Matricarde Falleiro** e aprovada em 23 de março de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Maria Alvina Krähenbühl



---

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles



---

Prof. Dr. Domingos Savio Giordani

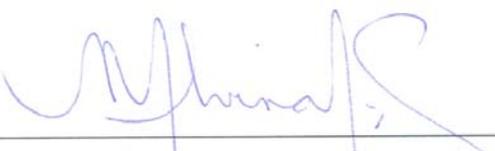


---

Dr. Mariana Conceição da Costa

---

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



---

Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl  
Orientadora

---

## DEDICATÓRIAS

*Ao meu pai Pedro e minha mãe Jussara,  
Por todo amor, apoio e incentivo em  
todos os dias da minha vida*

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e aos Mestres, por tudo.

Aos meus pais, Pedro e Jussara, que me deram a vida, amor, oportunidades e sonhos.

Aos meus irmãos, Renan e Andréia, pela amizade, companheirismo e compreensão.

A Prof.<sup>a</sup> Maria Alvina Krähenbühl, pela dedicação, confiança, entusiasmo, humanismo, por todo o esforço que empenhou para que conseguíssemos a bolsa e pela grande oportunidade que me deu de iniciar este projeto. Agradeço-lhe por tudo o que fez por mim.

Ao Prof. Antonio José de Almeida Meirelles, pelo exemplo de trabalho, confiança e por ter aceito a co-orientação e dado todo suporte necessário para a concretização deste trabalho.

À FAPESP, pelo apoio financeiro que tornou possível a realização deste trabalho.

Aos Profs. e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Aos amigos do LPT e ExTrAE, pelo companheirismo, incentivo, bons momentos juntos e relevantes discussões de trabalho.

A todos os amigos, da faculdade e de fora dela, que me deram apoio e compreensão durante esta etapa cheia de desafios e sonhos.

E finalmente, à Gisele, grande companheira, delicada, afetuosa; uma mulher que é o retrato da paz e que transforma cada dia da minha vida em momentos de eterna doçura.

---

*"Nunca deixe que alguém lhe diga  
algo que não possa conseguir.  
Se você tem um sonho, você tem de protegê-lo.  
Você quer algo? Corra atrás. Ponto final".*

Chris Gardner

---

## RESUMO

Esse trabalho irá contribuir com alguns dados inéditos de equilíbrio líquido-vapor de compostos que constituem o biodiesel, pelo interesse imediato que este último tem despertado no mundo. Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para três misturas binárias de ácidos graxos saturados foram medidos com sucesso através da Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Esses dados são de grande interesse para as indústrias, principalmente as de biodiesel, já que processos como a cristalização ou a separação indesejada de componentes podem ser minimizadas a partir do levantamento desses dados.

Contudo, mudanças na célula de pressão do calorímetro e o uso de painéis herméticos com furo na tampa ( $\phi = 250 \mu\text{m}$ ) foram necessárias para que a técnica analítica fosse possível de ser aplicada, apresentando precisão nos resultados, uso de pouca quantidade de amostra e menor tempo de operação.

Foram determinados experimentalmente a 50 mmHg dados ELV dos seguintes sistemas: ácido mirístico ( $\text{C}_{14:0}$ ) + ácido palmítico ( $\text{C}_{16:0}$ ), ácido mirístico ( $\text{C}_{14:0}$ ) + ácido esteárico ( $\text{C}_{18:0}$ ), ácido palmítico ( $\text{C}_{16:0}$ ) + ácido esteárico ( $\text{C}_{18:0}$ ). Na pressão de 8 mmHg investigou-se o sistema ácido linoléico ( $\text{C}_{18:2}$ ) + ácido oléico ( $\text{C}_{18:1}$ ). Para estes quatro sistemas foram preparadas pequenas quantidades de amostras (2,5 a 4,5 mg) em diferentes composições cuja fração molar do componente mais volátil variara de 0 a 1,0 em intervalos de 0,1. Os coeficientes de fugacidade para os componentes da fase vapor foram calculados usando o método de Hayden e O'Connell (Fredenslund et al., 1977) e o coeficiente de atividade para a fase líquida foi correlacionado pelos modelos tradicionais de  $g^E$ : NRTL (Renon and Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams and Prausnitz, 1975) e Wilson (Prausnitz et al., 1999). Os ajustes dos parâmetros foram então comparados afim de determinar quais dos ajustes representava melhor o ELV.

A modelagem termodinâmica é importante para o desenvolvimento de equipamentos para a produção de biodiesel e fundamentais nos processos de purificação.

**Palavras-chave:** Equilíbrio líquido-vapor; Ácidos graxos; Calorimetria diferencial exploratória; Temperatura de ebulição; Modelos de  $g^E$

---

## ABSTRACT

This work will contribute to some unpublished data of phase equilibria of compounds that form the biodiesel, which arouses the interest immediately. Vapor-liquid equilibrium (VLE) data for three binary mixtures of saturated fatty acids have been successfully measured through differential scanning calorimetry (DSC). These data are of great interest to the industries mainly of biodiesel, since processes such as crystallization or separation of undesired components can be minimized from such data.

However, changes in the calorimeter pressure cell and the use of hermetic pans with caps with holes ( $\phi = 250 \mu\text{m}$ ) have been necessary so that this analytical technique was possible to be applied, showing accuracy in results, shorter sample quantity and operational time.

The systems studied at 50 mmHg in this work were: myristic acid ( $\text{C}_{14:0}$ ) + palmitic acid ( $\text{C}_{16:0}$ ), myristic acid ( $\text{C}_{14:0}$ ) + stearic acid ( $\text{C}_{18:0}$ ) e palmitic acid ( $\text{C}_{16:0}$ ) + stearic acid ( $\text{C}_{18:0}$ ). The linoleic acid ( $\text{C}_{18:2}$ ) + oleic acid ( $\text{C}_{18:1}$ ) binary mixture was investigated in the pressure of 8 mmHg. The binary systems were prepared using small quantities (2.5 to 4.5 mg) of samples in different mole fractions varying between 0.0 and 1.0 in relation to the most volatile component of each diagram. The fugacity coefficients for the components in the vapor phase have been calculated using the Hayden and O'Connell's method (Fredenslund et al., 1977) and the activity coefficients for the liquid phase have been correlated to the traditional  $g^E$  models: NRTL (Renon and Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams and Prausnitz, 1975) and Wilson (Prausnitz et al., 1999). The set of parameters were then compared in order to determine which adjustments would best represent the VLE.

The thermodynamic modeling is important for the development of equipment for the biodiesel production and purification.

**Keywords:** Vapor-liquid equilibrium; Fatty acids; Differential scanning calorimetry; Boiling temperature;  $g^E$  Models.

---

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1. Objetivo</b> .....	2
<b>1.2. Plano de trabalho desenvolvido</b> .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>2.1. Ácido Graxos</b> .....	4
<b>2.2. Óleos Vegetais na Produção de Biodiesel</b> .....	6
<b>2.2.1. Transesterificação</b> .....	6
<b>2.2.2. Matérias-Primas para a Produção do Biodiesel</b> .....	8
<b>2.2.3. Propriedades e Especificações do Biodiesel</b> .....	9
<b>2.2.4. Impacto das Emissões para o Biodiesel</b> .....	9
<b>2.3. Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de Sistemas Graxos</b> .....	9
<b>2.3.1. Componentes Puros</b> .....	9
<b>2.3.2. Misturas Binárias e Multicomponentes</b> .....	11
<b>2.4. Análises Térmicas</b> .....	11
<b>2.5. Calorimetria Diferencial Exploratória (Differential Scanning Calorimetry)</b> .....	12
<b>2.5.1. DSC com Compensação de Potência</b> .....	13
<b>2.5.2. DSC com Fluxo de Calor</b> .....	15
<b>2.5.3. Célula de Pressão do DSC</b> .....	16
<b>2.5.4. Cadinhos de DSC</b> .....	16
<b>2.6. O Uso do DSC na Determinação de Dados de Pressão de Vapor</b> .....	17
<b>2.7. Influência de parâmetros nas medidas de pressão de vapor pelo DSC</b> .....	18
<b>2.8. Interpretação da Curvas Geradas pelo PDSC</b> .....	21

---

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	23
<b>3.1. Materiais</b> .....	23
<b>3.2. Instalação do Equipamento para a Determinação do ELV</b> .....	23
<b>3.3. Calibração do DSC</b> .....	25
<b>3.4. Métodos Experimentais</b> .....	29
<b>3.4.1. Ensaio Preliminares</b> .....	29
<b>3.4.2. Determinação da Curva de Pressão de Vapor</b> .....	30
<b>3.4.3. Determinação dos Dados de ELV</b> .....	30
<b>3.4.4. Determinação da Temperatura <i>Onset</i></b> .....	31
<b>4. TRATAMENTO TERMODINÂMICO DOS DADOS EXPERIMENTAIS</b> .....	34
<b>4.1. Termodinâmica do Equilíbrio de Fases</b> .....	34
<b>4.2. Modelos de <math>g^E</math> Utilizados na Determinação dos Parâmetros de Interação Binária</b> .....	36
<b>4.2.1. Equação de Wilson</b> .....	36
<b>4.2.2. Equação NRTL (non-random, two-liquid)</b> .....	37
<b>4.2.3. Equação UNIQUAC (Universal Quasichemical)</b> .....	38
<b>4.3. Equação da Coexistência</b> .....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	43
<b>5.1. Ensaio Preliminares</b> .....	44
<b>5.1.1. Ensaio Realizados com <math>H_2O</math></b> .....	44
<b>5.1.2. Ensaio Realizados com Ácido Caprílico</b> .....	46
<b>5.2. Determinação das Curvas de Pressão de Vapor</b> .....	48
<b>5.2.1. Ensaio Realizados com Decano</b> .....	48

---

5.2.2. Ensaio Realizado com Ácido Estéarico .....	50
5.3. Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor .....	52
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>61</b>
6.1. Conclusões .....	61
6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	62
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE A - DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR.....</b>	<b>69</b>
<b>APÊNDICE B - DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR .....</b>	<b>70</b>
<b>APÊNDICE C - CÁLCULOS DE DESVIOS .....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO C .....</b>	<b>83</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Reação de Transesterificação. ....	7
<b>Figura 2.2</b> - Algumas das principais técnicas termo-analíticas. ....	12
<b>Figura 2.3</b> - Esquema do DSC com compensação de potência. ....	14
<b>Figura 2.4</b> - Esquema de uma célula do DSC com fluxo de calor. ....	15
<b>Figura 2.5</b> - (a) Esquema do interior de uma célula de pressão do DSC. (b) Célula de pressão acoplada ao DSC (Laboratório ExTrAE). ....	16
<b>Figura 2.6</b> - Determinação da Temperatura <i>onset</i> a partir da isoterma de ebulição gerado pelo DSC. (Seyler, 1976).....	17
<b>Figura 2.7</b> - Curva clássica de pressão de vapor; álcool isopropílico. (Seyler, 1976) .....	18
<b>Figura 2.8</b> - Efeitos da quantidade de amostra nas endotermas observadas. (a) amostra insuficiente; (b) excesso de amostra; (c) quantidade de amostra ótima.(Seyler, 1976) .....	19
<b>Figura 2.9</b> - Efeitos dos tipos de configurações de panela sobre o pico. (Jones e Seyler, 1994) .....	20
<b>Figura 2.10</b> - Efeitos da qualidade do “ <i>pinhole</i> ” na endotermas de ebulição da água. (Jones e Seyler, 1994).....	21
<b>Figura 3.1</b> - Prensa Encapsuladora (TA Instruments). ....	23
<b>Figura 3.2</b> - Aparato para perfuração das tampas.....	23
<b>Figura 3.3</b> - Imagem dos equipamentos utilizados na determinação do equilíbrio líquido-vapor. ....	25
<b>Figura 3.4</b> – Termograma obtido com a calibração da temperatura a uma taxa de 5 °C/min com índio. ....	26
<b>Figura 3.5</b> – Termograma obtido com a calibração da temperatura a uma taxa de 10 °C/min com índio. ....	27
<b>Figura 3.6</b> – Termograma obtido com a calibração da temperatura a uma taxa de 5 °C/min com zinco.....	27
<b>Figura 3.7</b> – Termograma obtido com a calibração da temperatura a uma taxa de 10°C/min com Zinco. ....	28

<b>Figura 3.8</b> - Correção da linha base gerada pelo programa.....	29
<b>Figura 3.9</b> - Determinação do ponto ótimo sobre a linha base (Termograma obtido para o sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 15 °C/min na composição de $x_1 \approx 0,6$ ).....	32
<b>Figura 3.10</b> - Comparação das retas tangentes à região do Ponto 2 e Ponto 6 (Termograma obtido para o sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 15 °C/min na composição de $x_1 \approx 0,6$ ).....	33
<b>Figura 5.1</b> - Termograma da água obtido à pressão ambiente, com elevada quantidade de amostra (11,03 mg).....	44
<b>Figura 5.2</b> - Termograma da água obtido à pressão ambiente, com razoável quantidade de amostra (6,99 mg).....	45
<b>Figura 5.3</b> - Termograma da água obtido à pressão ambiente, com pequena quantidade de amostra (4,96 mg).....	46
<b>Figura 5.4</b> - Termograma do ácido caprílico obtido à pressão de 75 mmHg com uma massa de 4,31 mg.....	47
<b>Figura 5.5</b> - Termograma do ácido caprílico obtido à pressão de 75 mmHg com uma massa de 4,46mg.....	47
<b>Figura 5.6</b> - Termograma do ácido caprílico obtido à pressão de 75 mmHg com uma massa de 5,13mg.....	48
<b>Figura 5.7</b> - Endotermas de ebulição do decano em diferentes pressões.....	49
<b>Figura 5.8</b> – Curvas de pressão de vapor do decano.....	50
<b>Figura 5.9</b> - Endotermas de fusão e ebulição do ácido esteárico geradas pelo DSC.....	51
<b>Figura 5.10</b> - Curvas de pressão de vapor do ácido esteárico.....	52
<b>Figura 5.11</b> - Endotermas de ebulição da mistura dos ácidos graxos $C_{14:0}$ + $C_{16:0}$ a 50 mmHg em diferentes composições. A fração molar ( $x_1$ ) é dada em relação ao componente mais volátil, no caso, o ácido mirístico.....	53

---

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Pontos de ebulição dos ácidos graxos envolvidos neste trabalho (Johnson e Fritz, 1989).....	4
<b>Tabela 3.1</b> – Temperatura onset (T <sub>n</sub> ) obtidos em cada ponto sobre a linha base.....	32
<b>Tabela 5.1</b> - Parâmetros de interação binária. Sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2). ....	57
<b>Tabela 5.2</b> - Parâmetros de interação binária. Sistema ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2). ....	58
<b>Tabela 5.3</b> - Parâmetros de interação binária. Sistema ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2). ....	60
<b>Tabela A.1</b> – Comparação dos dados de pressão de vapor do decano obtidos pelo DSC. ....	69
<b>Tabela A.2</b> – Dados de pressão de vapor do ácido esteárico obtidos pelo DSC. ....	69
<b>Tabela B.1</b> – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das amostras. Sistema: ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2).....	70
<b>Tabela B.2</b> – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das amostras. Sistema: ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2). ....	70
<b>Tabela B.3</b> – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das amostras. Sistema: ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2). ....	71
<b>Tabela B.4</b> – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das amostras. Sistema: ácido linoléico (1) + ácido oléico (2).....	71
<b>Tabela B.5</b> – Massa molecular dos reagentes estudados neste trabalho. ....	72
<b>Tabela B.6</b> – Comparação dos dados de equilíbrio líquido-vapor. Sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg. ....	73
<b>Tabela B.7</b> – Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa Thertest.for. Sistema: ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 15 °C/min.....	74
<b>Tabela B.8</b> – Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa Thertest.for. Sistema: ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 25 °C/min.....	74

---

<b>Tabela B.9</b> – Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa Thertest.for. Sistema: ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 15 °C/min.....	75
<b>Tabela C.1</b> - Desvios das temperaturas obtidos para cada triplicata em todos os sistemas estudados. ....	77
<b>Tabela C.2</b> – Valores das constantes da equação polinomial de 2º grau de cada sistema graxo envolvido neste trabalho. ....	78
<b>Tabela C.3</b> - Desvios da temperatura obtidos em cada fração molar para os sistemas graxos estudados. ....	78
<b>Tabela C.4</b> – Média da diferença entre a fração molar teórica e a obtida experimentalmente para cada uma das composições nos diferentes sistemas. ....	79
<b>Tabela D.1</b> - Propriedades físicas de cadeias lineares saturadas C6 – C30 de ácidos graxos (Ulmann, 1985). ....	80
<b>Tabela D.2</b> - Propriedades físicas de cadeias lineares insaturadas C11 – C22 de ácidos graxos (Ulmann, 1985). ....	81
<b>Tabela E.1</b> – Propriedades das substâncias puras. ....	82
<b>Tabela F.1</b> – Parâmetros UNIQUAC e Wilson obtidos na modelagem de cada sistema estudado. ..	83

---

## NOMENCLATURA

### Letras latinas

T	Temperatura do sistema
Mr	Massa molar
P	Pressão do sistema
A, B, C	Constantes de Antoine
$\Delta H_{\text{vap}}$	Varição da entalpia de vaporização
tg	Temperatura de transição vítrea
TM	Temperatura média
$f_i$	Fugacidade do componente $i$
$f_i^0$	Fugacidade padrão do componente $i$
$f_i^V$	Fugacidade na fase vapor do componente $i$
$f_i^L$	Fugacidade na fase líquida do componente $i$
$P_i^{\text{sat}}$	Pressão de saturação do componente $i$
$x_i$	Composição da fase líquida do componente $i$
$y_i$	Composição da fase vapor do componente $i$
R	Constante universal dos gases
$T_n$	Temperatura <i>onset</i> para cada ponto n
$T_p$	Temperatura de pico
$g_{ij}$	parâmetros de energia característicos das interações $i$ - $j$ do modelo NRTL
$G_{ij}$	Parâmetros de ajuste das equações (4.17) e (4.18)

---

$g_{comb}^E$	Energia livre de Gibbs em excesso parte combinatorial
$g_{res}^E$	Energia livre de Gibbs em excesso parte residual
$z$	Número de coordenação
$r$	Parâmetros de tamanho do modelo UNIQUAC
$q$	Parâmetros de superfície do modelo UNIQUAC
$u_{ij}$	Parâmetro de energia do modelo UNIQUAC
$Z$	Fator de Compressibilidade
$\Delta T$	Diferença de temperatura
$\Delta m_i$	Diferença entre as massas de cada amostra
$\Delta x_i$	Diferença entre as frações molares da fase líquida de cada componente
$l_i$	Parâmetro da equação (4.27) e (4.28)

### Letras gregas

$\phi_i$	Coeficiente de fugacidade do componente $i$
$\gamma_i$	Coeficiente de atividade do componente $i$
$\lambda_{ij}$	Parâmetros de energia característicos das interações $i-j$ do modelo de Wilson
$\tau_{ij}$ e $\tau_{ji}$	Parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC
$\Lambda_{ij}$ e $\Lambda_{ji}$	Parâmetros de interação binária do modelo de Wilson
$\sigma$	Desvio padrão
$\Delta$	Varição da propriedade
$v_i$	Volume molar do componente $i$
$\Phi_i$	Frações de seguimento do modelo UNIQUAC

---

$\alpha_j$	Parâmetro relacionado com a não-randomicidade da mistura
$\theta_i$	Frações de área do modelo UNIQUAC

### Subscritos

$i e j$	Componentes
$p$	Pico
$n$	Termo relacionado a temperatura <i>onset</i>
$vap$	Vaporização

### Sobrescritos

$E$	Propriedade em excesso
$V$	Fase vapor
$L$	Fase líquida
$sat$	Saturação
$0$	Estado padrão

### Siglas

ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória

---

NRTL	Non-Random Two Liquid
UNIQUAC	Universal Quasichemical
LPT	Laboratório de Propriedades Termodinâmicas
EXTRAE	Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio
ICTA	Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
ASTM	Sociedade Americana de Testes de Materiais
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
TMA	Análise Termo-Mecânica
DIL	Análise Dilatométrica
DMA	Análise Dínamo-Mecânica
PDSC	Calorimetria Diferencial Exploratória com a célula de pressão acoplada

---

## 1. INTRODUÇÃO

A caracterização de propriedades físicas de substâncias é necessária para qualquer aplicação dentro de um determinado processo. Uma das mais significativas é a pressão de vapor, cuja importância abrange várias operações unitárias. Projetos de colunas de destilação, por exemplo, são totalmente dependentes destas medidas. De acordo com Casserino et al. (1996), a pressão de vapor é também um fator determinante no potencial ambiental e nos aspectos de segurança de compostos na mistura.

A partir das propriedades termodinâmicas, tanto a modelagem quanto a simulação permitem caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que esta etapa ocorra de modo satisfatório, é de grande importância que todas as análises e decisões se baseiem em dados de confiança, entre eles os de equilíbrio líquido-vapor.

Métodos dinâmicos para medir pressão de vapor têm sido usados desde o início do século XX. 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 diferencial exploratória (DSC) vem ganhando espaço nesse campo, devido às vantagens que apresenta como, por exemplo: tempo de operação menor, pequenas quantidades de amostras utilizadas nos experimentos e por permitir a obtenção de resultados com boa precisão.

O DSC é aplicado com sucesso na determinação da transição vítrea, cristalização, fusão, estabilidade de produtos, cinética de cura, estabilidade oxidativa. Este trabalho tem por finalidade, inicialmente, investigar a sua aplicação para medir a pressão de vapor de compostos orgânicos, determinando-se a temperatura de ebulição em diferentes pressões. Em seguida, avaliar-se-á a possibilidade de se determinar o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas graxos.

As combinações binárias para a determinação do ELV entre os ácidos graxos  $C_{14:0}+C_{16:0}$ ,  $C_{14:0}+C_{18:0}$ ,  $C_{16:0}+C_{18:0}$  serão estudados a 50 mmHg, enquanto que o sistema  $C_{18:1}+C_{18:2}$  à pressão de 8 mmHg com quantidades totais de amostras que variam entre 2,5 a 4,5 mg em diferentes composições.

A fração molar do componente mais volátil foi preparada entre 0,1 e 0,9 em intervalos de 0,1. Devido ao experimento ser realizado em baixas pressões, foi feito um projeto para a implantação de um sistema de vácuo adaptado ao DSC. Os compostos orgânicos decano e ácido esteárico foram utilizados nos experimentos a fim de se comprovar a técnica do DSC na determinação de curvas de pressão de vapor, já que estes reagentes apresentam bons dados na literatura. Os dados obtidos para a mistura binária ácido mirístico + ácido palmítico foram utilizados na validação da técnica experimental para a obtenção de diagramas de equilíbrio líquido-vapor, pois este sistema encontra-se na literatura somente a partir de técnicas convencionais como a ebulliometria.

### 1.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi determinar experimentalmente dados de ponto de bolha de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários: ácido mirístico ( $C_{14:0}$ ) + ácido palmítico ( $C_{16:0}$ ), ácido mirístico ( $C_{14:0}$ ) + ácido esteárico ( $C_{18:0}$ ), ácido palmítico ( $C_{16:0}$ ) + ácido esteárico ( $C_{18:0}$ ) e ácido linoléico ( $C_{18:2}$ ) + ácido oléico ( $C_{18:1}$ ) através da calorimetria diferencial exploratória com a célula de pressão acoplada (PDSC). A composição da fase vapor será calculada através da equação da coexistência (Fredenslund et al., 1977), baseando-se no método de Hayden e O'Connell (1975) para a determinação do coeficiente de fugacidade ( $\phi_i$ ).

Foi realizado o ajuste dos dados obtidos experimentalmente para se determinar os parâmetros de interação binária utilizando-se dos modelos tradicionais de  $g^E$  e avaliou-se a qualidade dos ajustes.

### 1.2. Plano de trabalho desenvolvido

A realização deste trabalho de mestrado foi desenvolvida no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) em conjunto com o Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) e envolveu estudos experimentais e a utilização de modelagem termodinâmica. No campo de estudos experimentais, o calorímetro de varredura foi o equipamento de fundamental importância para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor (PTx). Neste equipamento foi necessário a instalação de um sistema de vácuo para que fosse possível determinar os dados de equilíbrio, uma vez que os ácidos graxos possuem baixa pressão de vapor o que aumenta as possibilidades de degradação destes compostos quando submetidos a altas temperaturas. Pela

necessidade destas adaptações ao calorímetro, sem o qual os estudos experimentais não poderiam ter sido realizados, grande parcela dos esforços se concentraram em sua elaboração e implantação, que estão em parte relatados na seção Materiais e Métodos.

Para os estudos experimentais também foram desenvolvidas as metodologias tanto para a preparação das amostras quanto para as análises dos termogramas gerados pelo DSC. Já a modelagem termodinâmica foi realizada em programas disponíveis no LPT, com o intuito de verificar o desempenho de cada modelo ajustado na correlação dos dados dos sistemas binários.

Neste período foi realizada a instalação do equipamento, a calibração, o aperfeiçoamento da técnica, a validação da técnica experimental nas medidas de pressão de vapor utilizando decano e ácido esteárico como reagente-teste, a validação da técnica experimental com a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário ácido mirístico + ácido palmítico que já foram determinados por outros pesquisadores a partir de técnicas convencionais e, por fim, a determinação dos outros sistemas propostos neste trabalho.

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Ácido Graxos

Antigamente, o termo “ácidos graxos” era aplicado somente aos ácidos carboxílicos, diferenciando dessa maneira, das gorduras de origem animal e vegetal. A partir da década de 80, os ácidos carboxílicos, insaturados ou não, com comprimento de cadeia carbônica na faixa de quatro a vinte e quatro carbonos são classificados por este termo. (Ullmann, 1985)

Os ácidos graxos de cadeia linear ( $C_8 - C_{22}$ ) apresentam grande importância comercial. Estes óleos naturais estão deixando de ser usados apenas na alimentação humana, e ganhando espaço em outras aplicações industriais.

Para que haja a aplicação dos ácidos graxos na indústria química, é indispensável o conhecimento das propriedades físicas e químicas. Dados termodinâmicos são necessários para o cálculo de transferência de calor, processos de separação física e reações químicas.

**Tabela 2.1** – Pontos de ebulição dos ácidos graxos envolvidos neste trabalho (Johnson e Fritz, 1989)

Pressão (mmHg)	Temperatura (K)				
	<i>Mirístico</i>	<i>Palmítico</i>	<i>Esteárico</i>	<i>Oléico</i>	<i>Linoléico</i>
1	422,35	440,55	456,75	450,75	451,65
2	434,25	452,15	469,05	462,65	463,25
4	447,05	465,35	482,35	475,75	475,95
8	460,75	479,25	497,25	490,15	490,05
16	475,55	494,65	513,15	506,05	505,75
32	491,45	511,55	530,25	523,75	523,15
64	509,45	530,25	549,95	543,45	542,85

Na mudança de fase de um estado líquido para o sólido ou vice-versa, o ponto de fusão passa a ser uma propriedade muito importante, pois é a partir dele que se pode identificar e controlar a qualidade dos ácidos graxos. O ponto de fusão depende de três fatores: número de átomos de carbono, grau de saturação e a estrutura da cadeia.

Em uma cadeia linear de ácidos graxos, o ponto de fusão aumenta conforme o comprimento da cadeia aumenta. Em relação aos insaturados, a complexidade é ainda maior, pois o ponto de fusão diminui com o número de duplas ligações. Outro parâmetro de influência é a localização das duplas ligações. Quanto mais próximo as insaturações estiverem do grupo carboxílico, maior será o ponto de fusão (Barve e Gunstone, 1971). As tabelas do Anexo A apresentam dados físicos e químicos de vários ácidos graxos.

O calor de vaporização é a energia consumida para que ocorra a transição de fase do estado líquido para o estado de vapor. Esta propriedade juntamente com a do ponto de ebulição e pressão de vapor, são de grande importância para a destilação e separação térmica por destilação fracionada dos ácidos graxos.

No caso da temperatura de ebulição, o calor molar de evaporação eleva-se com o aumento da massa molar. Segundo Müller e Stage (1961), o equilíbrio de fases evidenciado pelos ácidos graxos mostraram um comportamento bem próximo do ideal, especialmente quando as condições de operação eram realizadas a vácuo. Segundo os mesmos autores, a equação 2.1 relaciona a pressão de vapor e temperatura de ácidos graxos. No entanto, muitas equações para calcular a pressão de vapor de substâncias puras são baseadas na equação de Clausius-Clapeyron. Se a mudança no calor de vaporização com a temperatura é desprezada, a chamada equação de Antoine (Eq. 2.2) pode ser derivada (Henkel KGaA, 1985).

$$T = \frac{\sqrt{M_r} + 0.06075 \cdot \log^2 P + 1.32 \cdot \log P - 7.47}{-3.54 \times 10^{-4} \cdot \log^2 P - 4.00 \times 10^{-3} \cdot \log P + 0.05142} \quad (2.1)$$

Onde:

T = temperatura, °C

P = pressão de vapor, mmHg

Mr = massa molar, g/mol

$$\ln P = A - \frac{B}{(T + C)} \quad (2.2)$$

Onde:

T = temperatura absoluta, K

P = pressão de vapor, mmHg

A, B e C = constantes de Antoine

## 2.2. Óleos Vegetais na Produção de Biodiesel

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 a combustão incompleta; a formação de depósitos de carbono; obstrução nos filtros de óleo e do sistema de injeção e o 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 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.

### 2.2.1. Transesterificação

A transesterificação (também chamada de alcóólise) é a reação química de uma gordura ou óleo que tem como produto ésteres e glicerol. A reação é mostrada 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.

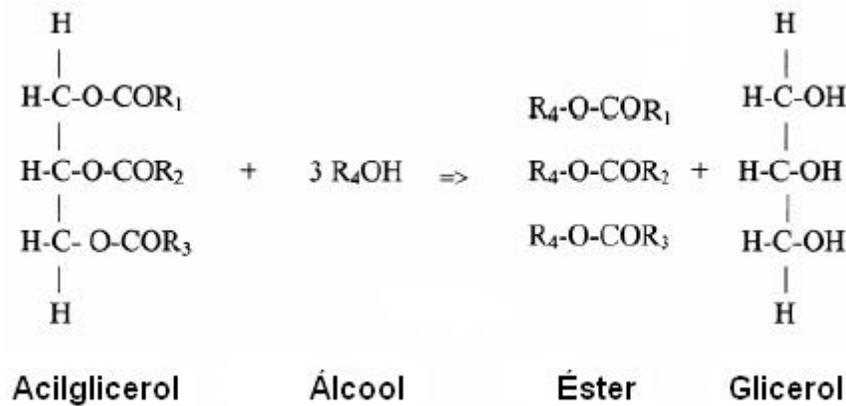


Figura 2.1 - Reação de Transesterificação.

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 para ácidos, e por isso é a mais utilizada comercialmente.

No caso da transesterificação catalisada por álcalis os glicerídeos 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. Os triacilgliceróis podem ser purificados através da saponificação (conhecido como tratamento álcali) e então transesterificado, utilizando um catalisador alcalino.

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. (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, pois não há necessidade da remoção de produtos saponificados, somente a remoção do álcool é necessária. (Meher et al., 2006)

### **2.2.2. Matérias-Primas para a Produção do Biodiesel**

Em todo o mundo, as matérias-primas graxas mais típicas para a produção do biodiesel são os óleos vegetais refinados. Neste grupo, a escolha da matéria-prima varia de uma localização à outra de acordo com a disponibilidade e viabilidade econômica; a matéria graxa mais abundante é geralmente a mais utilizada. As razões não estão apenas relacionadas ao desejo de se ter uma ampla oferta de combustível, mas também devido à relação inversa que existe entre oferta e custo. Óleos refinados podem ser relativamente dispendiosos mesmo sob as melhores condições quando comparados com os produtos derivados do petróleo. Assim, os óleos de colza e girassol são utilizados na União Européia, o óleo de palma predomina na produção de biodiesel em países tropicais, e o óleo de soja e gorduras animais representam as principais matérias-primas nos Estados Unidos. Qualquer lipídio de origem animal ou vegetal deve ser considerado como adequado para a produção de biodiesel. Vários fatores como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima a ser adotada na produção comercial do biodiesel.

Decisões governamentais podem afetar a opção pela matéria-prima, já que subsídios estabelecidos em programas nacionais favorecem uma matéria-prima em relação à outra e podem interferir seriamente na adoção de um determinado modelo. Assim, os primeiros programas de financiamento nos Estados Unidos favoreceram o uso de óleo de soja refinado como matéria-prima. No Brasil, o destaque é realmente o óleo de soja, pois o país é o segundo maior produtor mundial de soja (18 %), atrás apenas dos Estados Unidos que possui uma produção maior do que 50 % da oferta mundial. O óleo de soja contém aproximadamente 12 % de ácido palmítico, 4% de ácido esteárico, 24 % de ácido oléico, 53 % de ácido linoléico e 7 % de ácido linolênico (Johnson e Fritz, 1989).

### **2.2.3. Propriedades e Especificações do Biodiesel**

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais de diversas origens e qualidades, por isso, é necessário estabelecer uma padronização da qualidade do combustível para garantir o bom funcionamento do motor.

Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel podem ser divididos em dois grupos. Um grupo contém os parâmetros gerais, que também são utilizados para o diesel mineral, e inclui propriedades como: densidade, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de névoa, ponto de fluidez e número de cetano. O outro conjunto descreve a composição química e a pureza dos ésteres alquílicos graxos e envolve os seguintes parâmetros: teor de álcool, teor de glicerídeos parciais, teor de glicerol livre, teor de glicerol total, teor de cinzas, teor de metais alcalinos, teor de fósforo, número de iodo e estabilidade à oxidação. (Meher et al., 2006 e Garcia, 2006).

### **2.2.4. Impacto das Emissões para o Biodiesel**

O uso do biodiesel em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente. Um dos benefícios são as menores emissões de gases poluentes como: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos aromáticos (CPAS), materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SOx) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (Garcia, 2006). Além disso, a contribuição do biodiesel para o efeito estufa é insignificante, pois o CO<sub>2</sub> emitido durante a combustão é reciclado no processo de fotossíntese que ocorre nas plantas e que são utilizadas como matérias-primas na produção do biodiesel.

## **2.3. Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de Sistemas Graxos**

### **2.3.1. 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.

Na literatura existem poucos dados de pressão de vapor de ácidos graxos, ésteres metílicos e etílicos que são os constituintes fundamentais do biodiesel. Os dados encontrados até o presente estão relacionados a seguir.

Bonhorst et al. (1948) mediram a pressão de vapor de ésteres metílicos, propílicos e isopropílicos de ácidos graxos de  $C_{6:0}$  a  $C_{18:0}$  no intervalo de pressão de 2 a 100 mmHg. Estes autores constataram que os ésteres sofreram decomposição para temperaturas acima de 205 °C.

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. Os autores também determinaram dados de equilíbrio líquido-vapor isobáricos dos sistemas: metil caproato + metil caprilato, metil caprilato + metil caprato, metil caprato + metil laurato, metil laurato + metil miristato, metil miristato + metil palmitato e metil palmitato + metil estearato nas pressões de 20, 30, 40, 50, e 100 mmHg.

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

Pool e Ralston (1942), utilizando a técnica da ebuliometria, mediram a pressão de vapor de ácidos graxos de  $C_{6:0}$  a  $C_{18:0}$  no intervalo de pressão de 1 a 760 mmHg.

Shigley et al. (1955) determinaram a pressão de vapor de ésteres etílicos de ácidos graxos de  $C_{6:0}$  a  $C_{18:0}$ .

Não se pode garantir a qualidade da técnica utilizada por esses autores citados, nem a pureza dos reagentes utilizados, pois não se dispõe de informações completas nos 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 nesta classe de compostos.

Goodrum et al. (1998, 2002) determinaram a pressão de vapor de acilgliceróis 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.

### 2.3.2. Misturas Binárias e Multicomponentes

São raros na literatura os dados de ELV de misturas binárias de compostos graxos e, mais raros ainda, são os dados de ELV de misturas multicomponentes dessa classe de compostos.

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

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

### 2.4. Análises Térmicas

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, subsequente, adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas (Figura 2.2) nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Desta forma a análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações (Wendhausen et al., 2002)

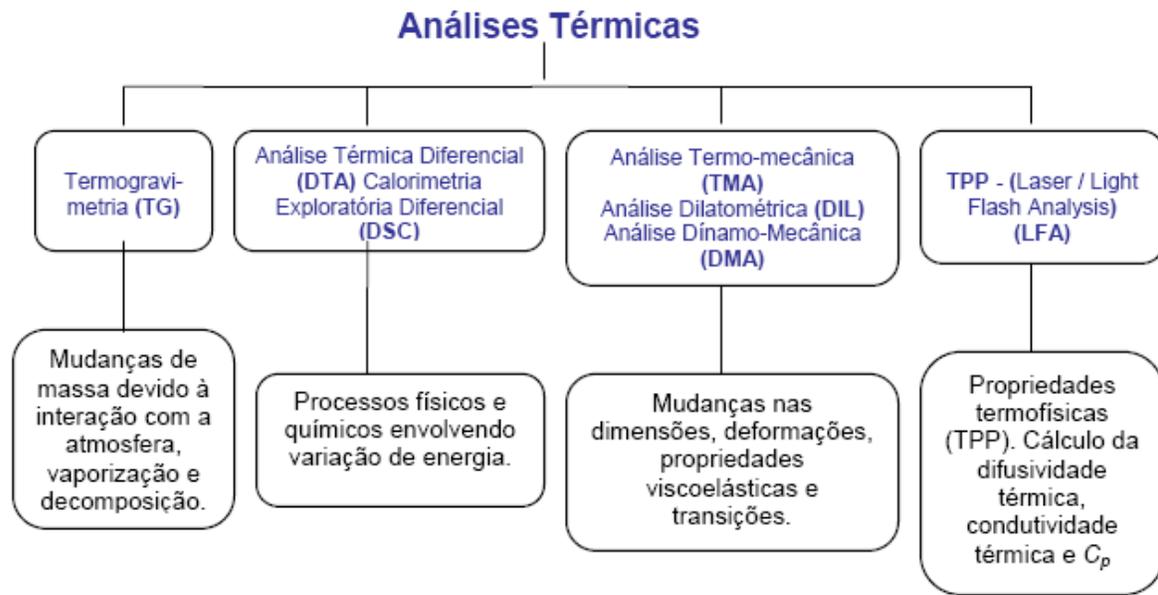


Figura 2.2 - Algumas das principais técnicas termo analíticas.

### 2.5. Calorimetria Diferencial Exploratória (Differential Scanning Calorimetry)

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 diferencial exploratória (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 diferencial exploratória é uma técnica térmica capaz de quantificar a energia envolvida nas reações de modo que as diferenças no fluxo de calor de uma substância e a referência são medidas 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 também no estudo da mudança de fases líquido→vapor, sólido→vapor, sólido→sólido e sólido→líquido e medir as entalpias de vaporização, sublimação e fusão.

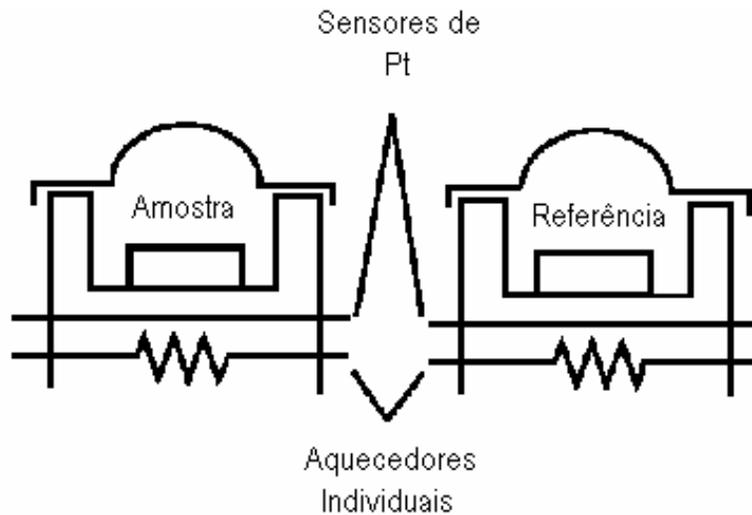
Existem dois tipos de equipamentos que realizam varredura na temperatura da amostra. O primeiro é denominado de DSC de compensação de potência, e o segundo de DSC de fluxo de calor. Os dois tipos de DSC foram estudados por Höhne (1991), que descreveu ambos os equipamentos como capazes de fornecer dados satisfatórios em processos envolvendo entalpia, com uma precisão da ordem de 1-2 %. Os equipamentos de compensação de potência são, geralmente, limitados a temperaturas até 725 °C, enquanto os de fluxo de calor podem operar até 1500 °C.

O registro posteriormente corrigido da curva DSC, em ambas as técnicas, é expresso em termos de temperatura ou tempo na abcissa, e mW/mg (miliwatts por miligramas) no eixo da ordenada.

### **2.5.1. DSC com Compensação de Potência**

No DSC com compensação de potência, a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais (Figura 2.3), onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores.

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante o evento térmico, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, mantendo assim a amostra e a referência com a mesma temperatura.

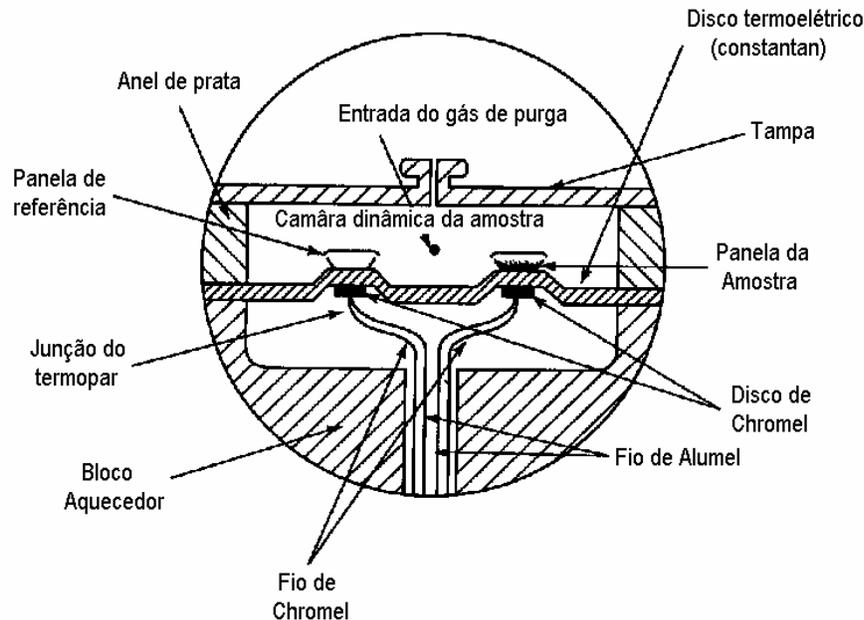


**Figura 2.3** - Esquema do DSC com compensação de potência.

No circuito da temperatura diferencial, os sinais da amostra e da referência obtidos a partir dos sensores de resistência de platina são alimentados em amplificador diferencial via circuito comparador que determina qual é o maior. A saída do amplificador ajusta a potência de entrada para os dois fornos de tal maneira que suas temperaturas são mantidas idênticas. No decorrer do experimento, a amostra e a referência são isotérmicas. Um sinal, que é proporcional à diferença na potência de saída dos dois fornos, é também transmitido para o sistema de aquisição de dados. Esta diferença na potência, frequentemente em miliwatts, é a informação graficada como uma função da temperatura da amostra.

### 2.5.2. DSC com Fluxo de Calor

A Figura 2.4 é um esquema de uma célula DSC comercial de fluxo de calor.

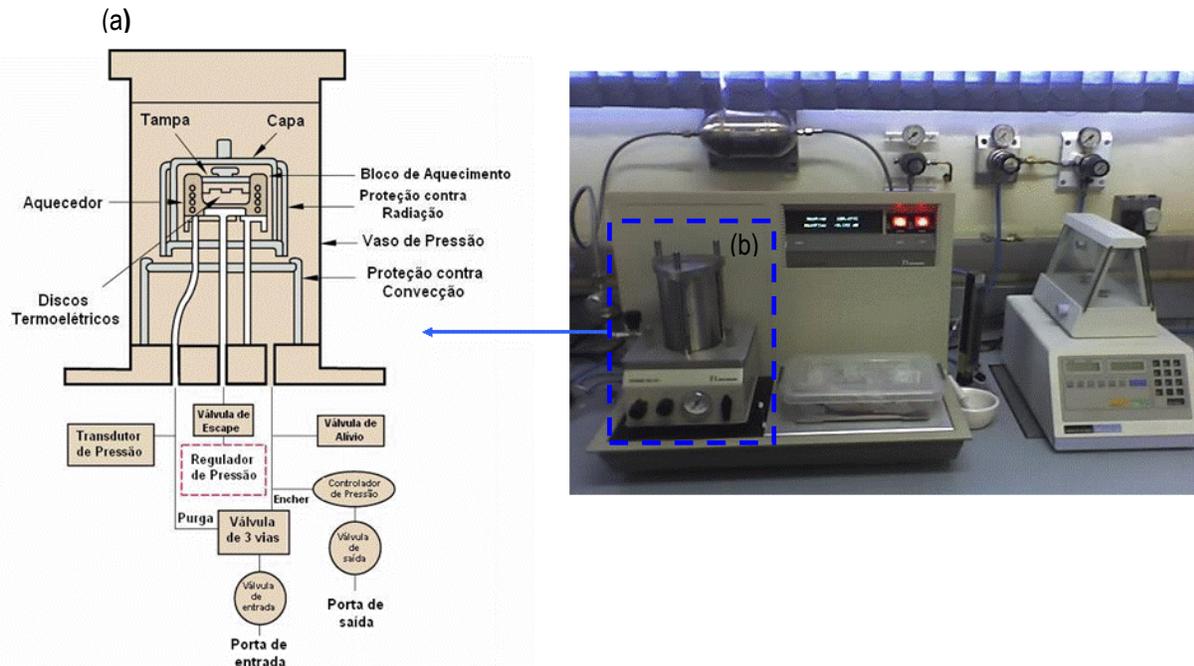


**Figura 2.4** - Esquema de uma célula do DSC com fluxo de calor.

O calor flui para a amostra e para o material de referência através de um disco termoeletrico de constantan aquecido. Pequenos cadinhos com a amostra e o material de referência são colocados na plataforma formada pelo disco de constantan. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência através das placas. O fluxo de calor diferencial para a amostra e a referência é monitorado por termopares de Chromel / Alumel formados pela junção entre a plataforma de constantan e os discos de Chromel fixados no lado inferior da plataforma. O fluxo de calor diferencial das duas placas é diretamente proporcional à diferença na saída das duas junções do termopar e é explicado através de uma modelagem matemática apresentada no trabalho de Costa (2004). A temperatura da amostra é estimada por meio de uma junção Chromel / Alumel sob o disco da amostra. (Skoog et al., 1992)

### 2.5.3. Célula de Pressão do DSC

A calorimetria diferencial exploratória com a célula de pressão tem por função realizar medidas de temperatura e fluxo de calor associado com a transição de materiais como uma função do tempo. Portanto o PDSC, como é chamado, realiza as mesmas medidas que o DSC com fluxo de calor convencional, porém apresenta vantagens em relação à capacidade de operação, já que o sistema suporta pressões entre 1,3 kPa até 7 MPa.



**Figura 2.5** - (a) Esquema do interior de uma célula de pressão do DSC. (b) Célula de pressão acoplada ao DSC (Laboratório ExTrAE).

### 2.5.4. Cadinhos de DSC

Os cadinhos utilizados no calorímetro são produzidos de materiais altamente condutores de calor, como platina, ou alumina. Estes cadinhos são vulgarmente conhecidos como “panelinha” devido ao seu formato. No DSC, por compensação de energia, cada cadinho é colocado em um forno, no DSC por fluxo de calor os cadinhos são colocados em cada lado da base de platina, permitindo assim o fluxo de calor entre a amostra e a referência.

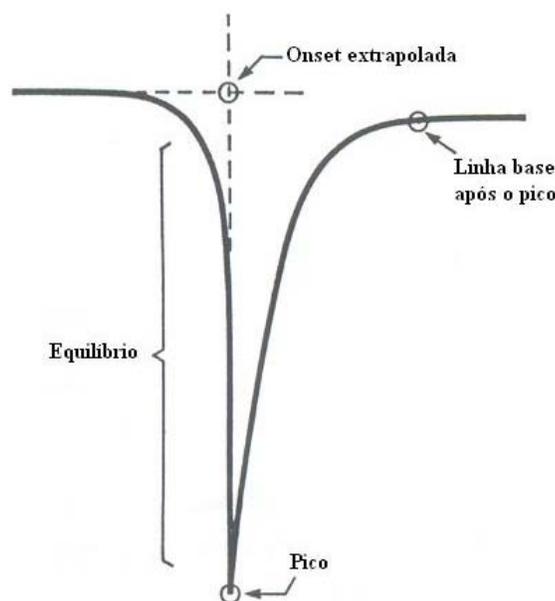
## 2.6. O Uso do DSC na Determinação de Dados de Pressão de Vapor

Por volta da década de 90, surgiram alguns trabalhos que relatam o uso do DSC para a determinação de dados de pressão de vapor. Casserino et al. (1996) determinaram a pressão de vapor do decano, do dodecano e do tetradecano através do DSC e obtiveram bons resultados quando compararam os seus dados com os dados obtidos através da ebulliometria.

Aboul-Gheit (1991) estudou as características da volatilidade de frações de petróleo utilizando o DSC.

Tilinski e Puderbach (1989) mediram a pressão de vapor de compostos orgânicos por meio do DSC. A determinação das pressões de vapor através do DSC foram realizadas de acordo com o método dinâmico (medidas da temperatura de ebulição em várias pressões).

Para cada medida de temperatura, ou seja, para cada termograma obtido pelo DSC (Figura 2.6), o ponto de ebulição (*onset* extrapolada) é definido a partir da intersecção das tangentes na temperatura de pico e na linha base da curva (Butrow e Seyler, 2003).



**Figura 2.6** - Determinação da Temperatura *onset* a partir da isoterma de ebulição gerado pelo DSC. (Seyler, 1976)

Uma curva de pressão de vapor para um líquido puro pode ser gerada plotando os dados de pressão e temperatura de ebulição como  $\log P$  vs.  $1/T$  (Figura 2.7) ou simplesmente  $P$  vs.  $T$ . Em condições de pressões baixas, pode-se assumir que o vapor comporta-se como um gás ideal, e a

curva de pressão de vapor será uma linha reta descrita pela equação de Clausius-Clapeyron. (Sarasohn, 1965)

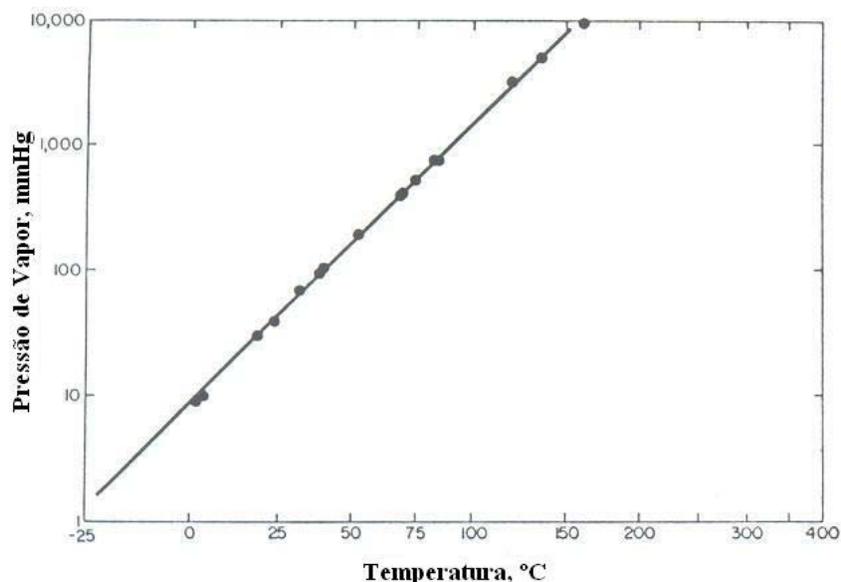


Figura 2.7 - Curva clássica de pressão de vapor; álcool isopropílico. (Seyler, 1976)

### 2.7. Influência de parâmetros nas medidas de pressão de vapor pelo DSC

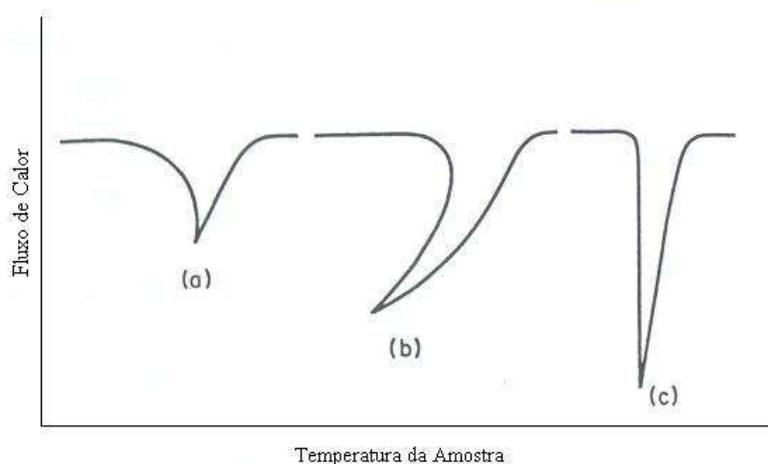
A determinação da pressão de vapor por este método de diferenças térmicas, é um procedimento apropriado desde que alguns efeitos sejam levados em consideração na aplicação da técnica. Parâmetros como: qualidade da amostra, taxa de aquecimento, quantidade de amostra, fenômenos termodinâmicos e o chamado “*pinhole*” (furo na tampa do cadinho) são fundamentais para se obter sucesso com a aplicação deste método. (Seyler, 1976).

A qualidade das amostras é um parâmetro importante para a determinação da pressão de vapor dos componentes puros. A presença de impurezas nas amostras podem ser detectadas por uma endoterma de ebulição não-isotérmica, ou seja, a temperatura continua a aumentar durante a ebulição.

Em relação à taxa de aquecimento, Kemme e Kreps (1969) concluíram que os dados para a água a 760 mmHg não apresentavam uma variação apreciável de temperatura de ebulição nas taxas de 2 a 20 °C/min. Entretanto, em taxas mais baixas, as análises eram comprometidas devido a pré-vaporização.

Já Contreras et al. (1993) observaram 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.

A quantidade de amostra é também uma variável que pode exercer uma influência significativa na endoterma de ebulição. Na Figura 2.8, verificou-se que quantidades pequenas de amostras promovem a vaporização antecipada, enquanto que quantidades maiores resultam em superaquecimento.



**Figura 2.8** - Efeitos da quantidade de amostra nas endotermas observadas. (a) amostra insuficiente; (b) excesso de amostra; (c) quantidade de amostra ótima. (Seyler, 1976)

Segundo relatos de Contreras et al. (1993), quantidades acima de 5 mg ocasionaram perda de parte da amostra pelo furo em consequência da expansão do líquido com a temperatura. Levando ao aparecimento de outros picos e distorções nos mesmos.

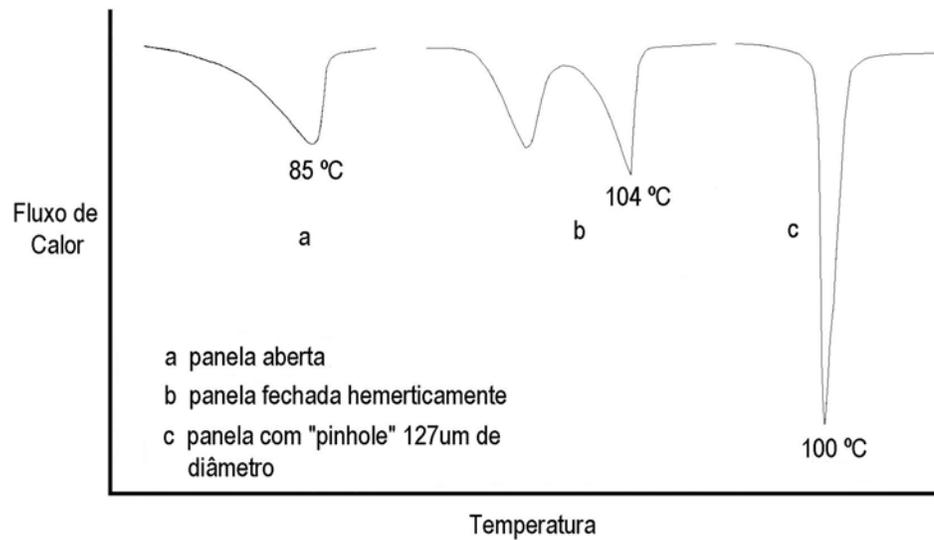
Casserino et al. (1996) obtiveram bons resultados de pressão de vapor para vários compostos orgânicos usando de 2 a 5 mg de amostra.

Tilinski et al. (1989) determinaram a pressão de vapor do tolueno utilizando-se de uma massa de aproximadamente 6 mg e alcançou valores bem próximos aos da literatura.

De acordo com Seyler (1976), o DSC possui algumas limitações para medir pontos de ebulição de espécies voláteis. Já que a pré-vaporização acarreta endotermas de ebulição mais amplas e pontos de ebulição antes do ponto verdadeiro. Para minimizar esses problemas, verificou-

se que um pequeno orifício na tampa das placas melhorava a nitidez dos picos e promovia uma maior estabilidade no equilíbrio líquido-vapor (Figura 2.9).

Tilinski et al. (1989) concluíram em seu trabalho que o uso de placas hermeticamente fechadas com furos (0,02 – 0,8 mm de diâmetro) em suas tampas evitava a pré-vaporização.



**Figura 2.9** - Efeitos dos tipos de configurações de placa sobre o pico. (Jones e Seyler, 1994)

A qualidade do "pinhole" (Figura 2.10) também é um parâmetro a ser considerado, pois a abertura não uniforme na tampa resulta em distorções na endoterma de ebulição (Jones e Seyler, 1994). Portanto, além de controlar o tamanho do furo, este precisa apresentar uma circunferência bem definida no centro da tampa, para provocar uma difusão controlada para a vaporização.

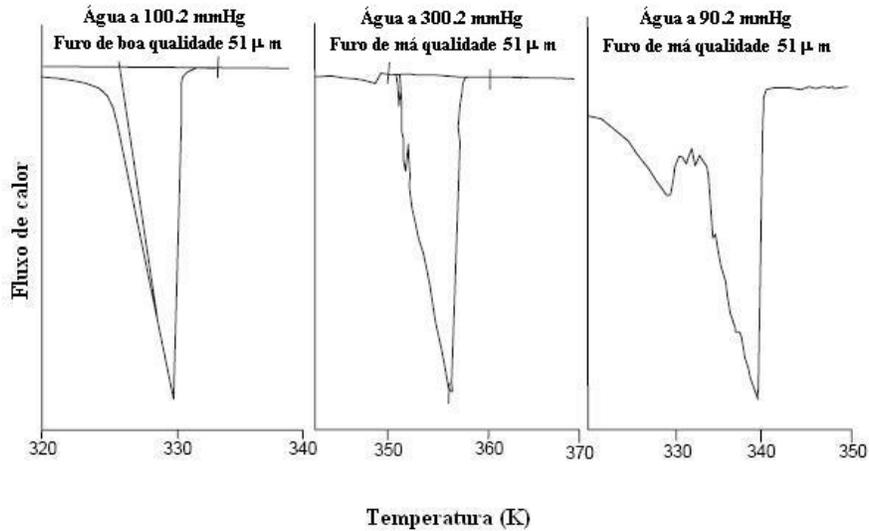


Figura 2.10 - Efeitos da qualidade do “pinhole” na endotermas de ebulição da água. (Jones e Seyler, 1994)

Fenômenos termodinâmicos, como por exemplo, o ponto triplo; dificultam a determinação de dados de pressão de vapor quando a temperatura de fusão é muito próxima da temperatura de ebulição. (Sarasohn, 1965)

Quando a temperatura de um líquido aumenta, a pressão do vapor em equilíbrio com o líquido aumenta à medida que mais moléculas da superfície obtêm energia cinética suficiente para escapar da fase líquida. Quando a pressão de vapor se iguala à pressão externa, o líquido ferve isotermicamente a esta temperatura. Qualquer alteração aplicada à pressão, a temperatura na qual ocorre a ebulição muda de um montante correspondente. (Jones e Seyler, 1994)

## 2.8. Interpretação da Curvas Geradas pelo PDSC

O registro gráfico da técnica DSC, em ambas as técnicas de fluxo de calor e de compensação de energia são expressas em temperatura ou tempo ( $^{\circ}\text{C}$ , min) no eixo X e em fluxo de calor ( $\text{mW}/\text{mg}$  ou  $\text{W}/\text{g}$ ) no eixo Y. O fluxo de calor é uma grandeza que depende da massa do sistema, isso porque quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada ou absorvida na transição. Essa massa passa a influenciar nos resultados a partir do momento em que a capacidade volumétrica do cadinho é ultrapassada, pois com o aumento da temperatura o líquido sofre expansão, o que pode acarretar perda da amostra pelo furo, comprometendo os resultados.

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 a entalpia  $\Delta H$  envolvida no processo de liberação ou absorção de energia, expresso em Joule por grama (J/g).

Já as transições de segunda ordem, como a transição vítrea ( $t_g$ ), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica (Wendhausen et al., 2002).

---

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Os ácidos esteárico, palmítico, linoléico com pureza superior a 99 %, foram adquiridos junto à Sigma. O ácido oléico, 99 % de pureza e o hidrocarboneto decano com 98 %, foram adquiridos da Fluka. Os cadinhos utilizadas como recipiente para as amostras são de alumínio e fechados hermeticamente (prensa encapsuladora – Figura 3.1 ) com uma tampa do mesmo material. 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).

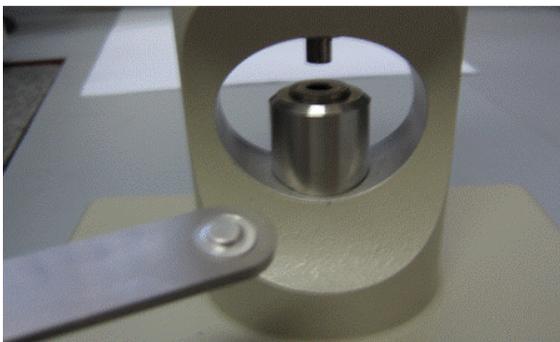


Figura 3.1 - Prensa Encapsuladora (TA Instruments).

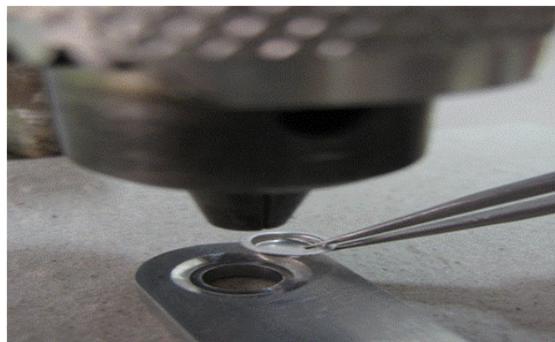


Figura 3.2 - Aparato para perfuração das tampas.

#### 3.2. Instalação do Equipamento para a Determinação do ELV

O aparato experimental utilizado para a determinação do equilíbrio líquido-vapor foi especialmente projetado baseando-se nas normas da ASTM E 1782-03 e consiste de: (Figura 3.3)

a. Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC – Modelo 2920):

a.1 Célula de pressão (PDSC): constituída por um forno capaz de gerar um aquecimento controlado e uniforme da amostra e do material de referência a uma taxa constante; um sensor de temperatura que fornece uma indicação da temperatura da amostra/forno em  $\pm 1$  K; um sensor para detectar a diferença de temperatura ou de fluxo de calor entre a amostra e a referência equivalente a 5 mW.

**a.2** Controlador de temperatura: capaz de executar um programa de temperatura específica através da operação dos fornos entre o limite de temperatura selecionado em  $\pm 1 \%$  com uma taxa de variação de temperatura constante de 5 K/min com precisão de  $\pm 1 \%$ .

**a.3** Registrador eletrônico: tem a função de registrar e exibir a curva do DSC com uma sensibilidade no eixo das ordenadas de 5 mW/cm ou 0,5 K/cm e de 10 K/cm no eixo das abscissas.

**b.** Sistema de vácuo:

**b.1** Bomba de alto vácuo (Edwards – Modelo E2M5) que mantém a pressão desejada no sistema.

**b.2** Válvulas reguladoras de pressão: equipamento para ajustar a pressão aplicada na célula ou isolar componentes do sistema de pressão/vácuo.

**b.3** Transdutor de pressão ou equipamento similar: função de medir a pressão na célula.

**b.4** Tanque pulmão: evita as oscilações de pressão na célula.

**b.5** Válvula de alívio: usada para despressurizar a célula e evitar acidentes.

**b.6** Linha de pressão: liga todo o sistema, desde a célula de pressão até a bomba, passando pelo tanque pulmão.

**c.** Equipamentos auxiliares:

**c.1** Micro balança (Modelo Perkin Elmer AD6): usada para pesar as amostras, panelas ou ambos com uma precisão de  $\pm 0,1$  mg.

**c.2** Seringa: mede o volume de amostras líquidas de 1 a 5  $\mu\text{L} \pm 10 \%$ .

**c.3** Prensa encapsuladora (Figura 3.1): sela a panela junto a tampa.

**c.4** Sistema de perfuração (Modelo Multi-Micro NEVONI): Composto por brocas, mandril, suporte de fixação e um motor.

**c.5** Balança analítica (Modelo HR-120): usada para preparar as misturas binárias.

Alguns dos equipamentos utilizados na montagem experimental estão apresentados na Figura 3.3 .

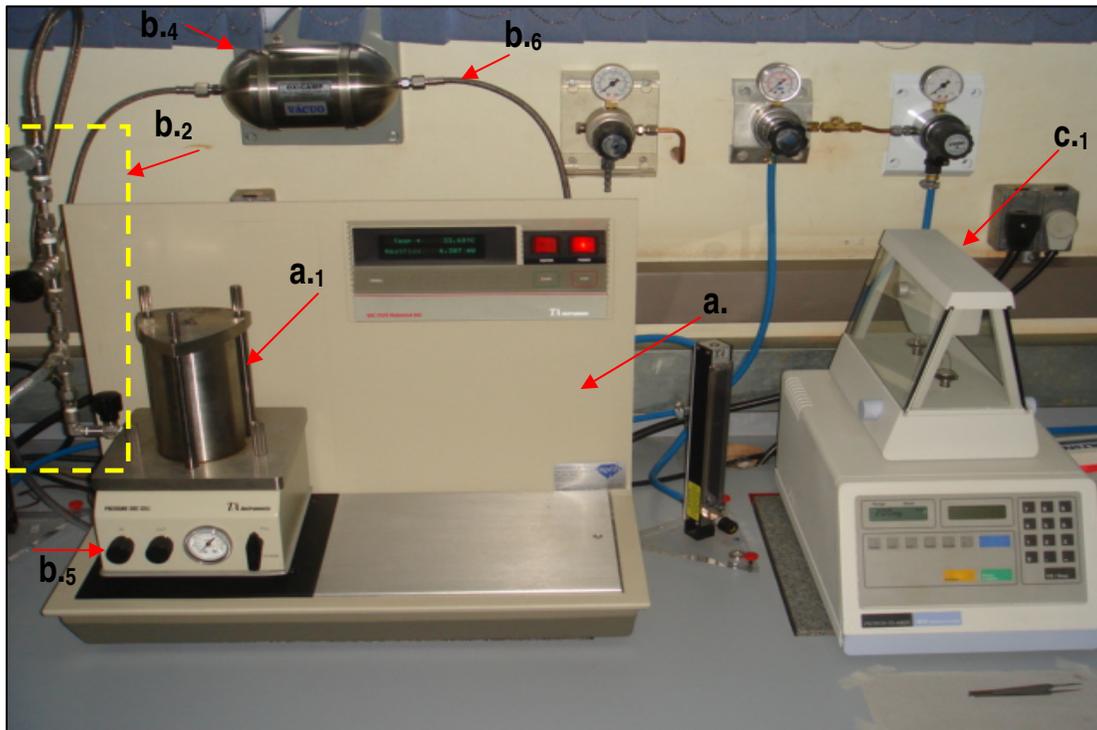


Figura 3.3 - Imagem dos equipamentos utilizados na determinação do equilíbrio líquido-vapor.

### 3.3. Calibração do DSC

Os instrumentos que envolvem análises térmicas, em geral, são de fácil operação. No entanto os princípios de funcionamento e comportamento característicos são bastante complexos e ainda não são totalmente compreendidos.

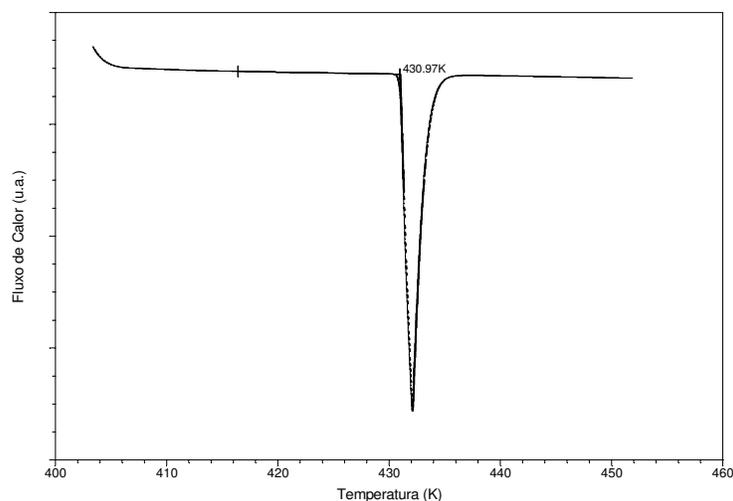
A qualidade dos dados obtidos com imprecisões que variam entre 1 % a 10 % depende fundamentalmente dos procedimentos de operação e calibração (Höhne, 1991). A baixa confiabilidade nos dados obtidos pelo DSC tem sido expressa em muitos trabalhos, devido aos parâmetros experimentais que não são verificados (Gmelim e Sarge, 1995).

Na tentativa de se obter resultados confiáveis e sem ruídos, o experimento deverá ser o mais reprodutível possível na condução dos ensaios experimentais e preliminares. Desta forma, padrões devem ser seguidos na realização de ensaios voltados às análises térmicas, evitando efeitos indesejáveis nas curvas do DSC.

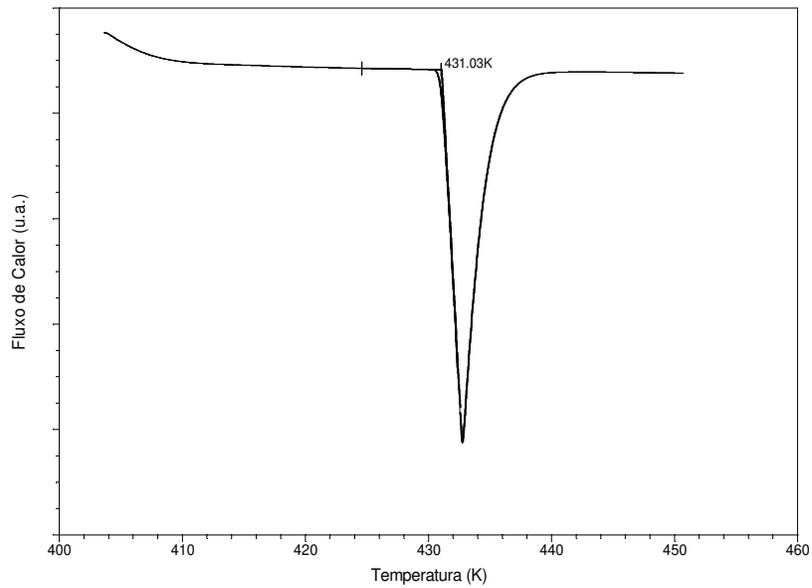
Um dos tipos de calibração é a da temperatura. Este procedimento é essencialmente baseado na determinação da temperatura *onset* extrapolada envolvendo um determinado padrão e

medidas em diferentes taxas de aquecimento, extrapolando a taxa de aquecimento em zero (equilíbrio térmico) (Höhne, 1991).

A faixa de temperatura de calibração tem que estar 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 (ambos fornecidos pela empresa TA instruments), cujas temperaturas de fusão segundo a International Practical Temperature Scale (Mangum e Furukawa, 1990) são respectivamente: 429,75K e 692,68 K. Esses dois metais foram utilizados na calibração, em virtude dos ácidos graxos apresentarem temperaturas de ebulição entre as temperaturas de fusão destes, já que tanto o índio quanto o zinco possuem elevados pontos de ebulição, o que é inapropriado de ser realizado no DSC, já que ultrapassa o limite de operação do equipamento. Além do que, nessas temperaturas não seria possível determinar a temperatura de ebulição dos compostos orgânicos de interesse) Nas Figuras 3.4 e 3.5 são apresentados os termogramas obtidos na calibração com o índio (15,6150 mg) em duas taxas de aquecimento diferente, obtendo um desvio relativo em relação à temperatura *onset* extrapolada de 0,28 % para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e 0,30 % à 10 °C/min que em seguida é corrigida pelo programa.

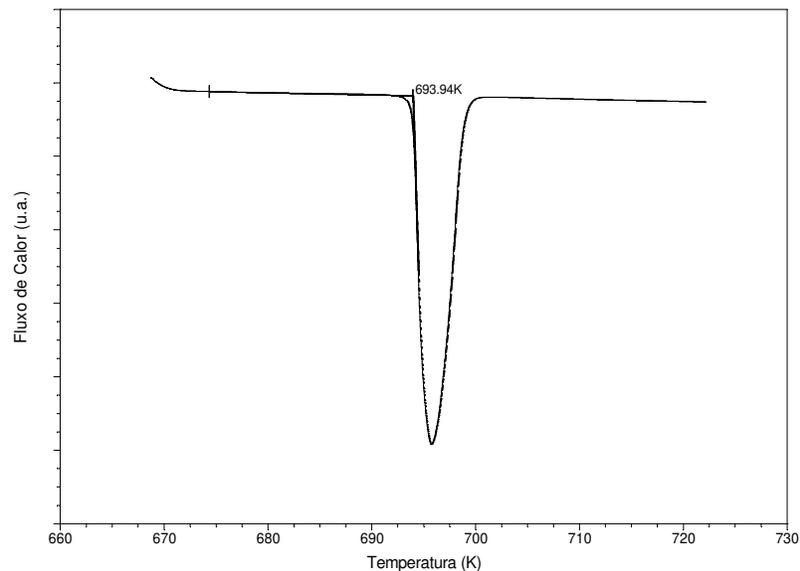


**Figura 3.4** – Termograma obtido com a calibração da temperatura a uma taxa de 5 °C/min com índio.

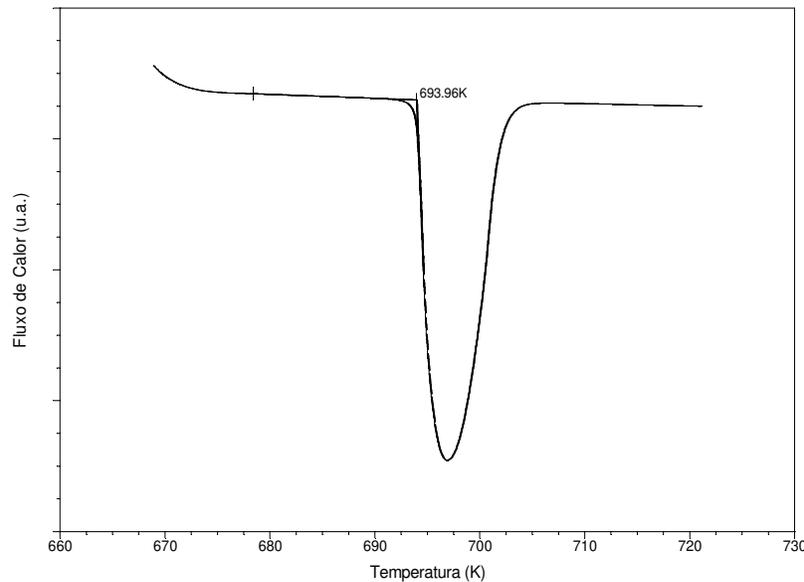


**Figura 3.5** – Termograma obtido com a calibração da temperatura a uma taxa de 10 °C/min com índio.

O segundo padrão de calibração foi preparado com uma massa de 7,0100 mg e foi utilizado para calibrar a temperatura nas mesmas condições do índio. As Figuras 3.6 e 3.7 apresentaram, respectivamente, um desvio relativo de 0,18 % e 0,19 % em relação à temperatura real de fusão do zinco em condições ambientes.



**Figura 3.6** – Termograma obtido com a calibração da temperatura a uma taxa de 5 °C/min com zinco.



**Figura 3.7** – Termograma obtido com a calibração da temperatura a uma taxa de 10°C/min com Zinco.

Comparando-se os picos de ambos os padrões, verificou-se que o índio apresentou um comportamento mais ideal em relação ao formato da endoterma, ou seja, um pico mais estreito. O mesmo foi observado por Marini et al. (1989), que concluiu que uma menor entalpia de fusão resultaria em um pico mais estreito. O que é visivelmente nítido quando se compara as endotermas de fusão do índio e do zinco.

O mesmo procedimento foi realizado para as taxas de aquecimento de 15 °C/min e 25 °C/min. Os resultados obtidos apresentaram um desvio relativo de mesma ordem de grandeza quando comparados com as taxas anteriores. Mostrando dessa maneira, que as taxas de aquecimento não influenciavam na calibração do equipamento, uma vez que estes metais são padrões de calibração.

Outra calibração importante no uso do DSC é a da linha base. Esta linha virtual é definida como a curva entre a *Temperatura Inicial* e a *Temperatura Final* na região do pico de fusão. Procurando obter-se uma linha o mais horizontal e próxima do valor zero, em  $\mu\text{V}$ , possível. Esse 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* (Figura 3.8) necessários para alinhar a linha base e zerar o sinal do fluxo de calor, respectivamente.

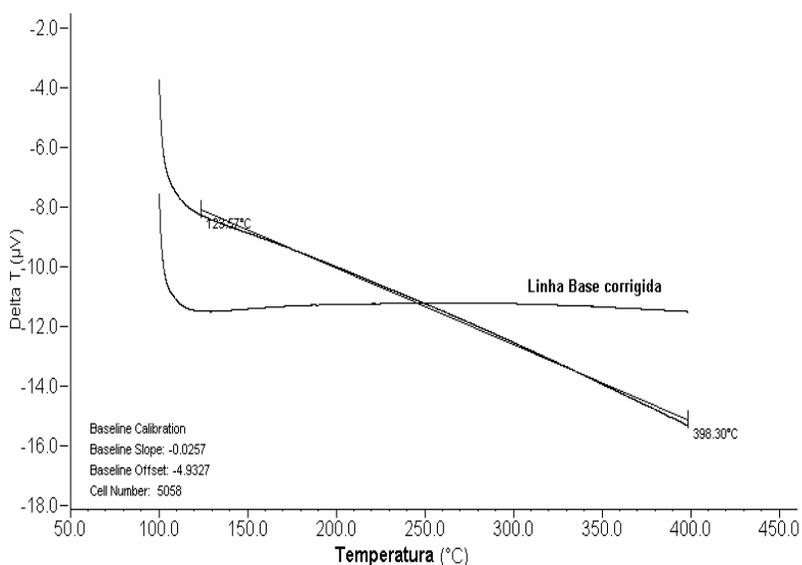


Figura 3.8 - Correção da linha base gerada pelo programa.

### 3.4. Métodos Experimentais

Nesse tópico serão apresentados os tipos de procedimentos usados na manipulação do equipamento, na preparação das amostras e na elaboração de um método capaz de interpretar os termogramas gerados pelo DSC para a aplicação em sistemas de equilíbrio líquido-vapor.

#### 3.4.1. Ensaios Preliminares

Esse procedimento foi aplicado tanto para a água quanto para o ácido caprílico para verificar o comportamento das curvas geradas pelo DSC. Amostras de 4 a 12 mg foram pesadas dentro do cadinho que é formado pela panela + tampa com *pinhole* entre 0,25 – 0,80 mm (Figura 3.2) em uma balança micro-analítica (item c.1 – Figura 3.3) e em seguida este conjunto foi fechado hermeticamente pela prensa encapsuladora (Figura 3.1). O cadinho da amostra foi levado para dentro da célula de pressão juntamente com o cadinho de referência (vazio) e ambos colocados sobre os seus respectivos discos termoeletrônicos (item a – Figura 2.5). A célula então era fechada e aplicava-se a pressão de 75 mmHg por meio do controle das válvulas (item b.2 – Figura 3.3) que regulam o vácuo na saída da célula. Esta pressão é medida a partir de um transdutor de pressão interno do DSC que foi calibrado com a utilização de um manômetro em U. Em seguida, estabiliza-se a pressão na célula e a temperatura da mesma é equilibrada, pelo menos 30 K abaixo da

temperatura de ebulição esperada da amostra. Esse procedimento assegura a estabilidade do controle da temperatura e da linha base.

A amostra e a substância de referência são então aquecidas a uma taxa de 5 °C/min, registrando a curva do DSC até a vaporização completa. Finalizando o procedimento, restaura-se a célula nas condições ambiente desligando a bomba e em seguida despressurizando a célula pela válvula de alívio (b.5 – Figura 3.3).

#### **3.4.2. Determinação da Curva de Pressão de Vapor**

O procedimento experimental foi similar ao item 3.4.1., entretanto, a quantidade de amostras utilizadas dos reagentes-teste (decano e ácido esteárico) ficaram na faixa de 2,5 - 6,0 mg e a taxa de aquecimento e o diâmetro do orifício foram de 10 °C/min e 0,25 mm respectivamente. Os valores destes dois últimos parâmetros foram adotados a partir das análises dos termogramas em diferentes condições de trabalho. Estes experimentos foram realizados de acordo com o método dinâmico, cujas medidas da temperatura de ebulição são realizadas em diferentes pressões para a obtenção da curva de pressão de vapor de cada composto.

Para o reagente-teste decano, a temperatura de ebulição foi medida nas pressões de 5 mmHg, 10 mmHg, 40 mmHg, 100 mmHg, 200 mmHg, 400 mmHg e a pressão ambiente ( $\approx$  713 mmHg), com o objetivo de comparar a técnica utilizada por Casserino et al. (1996) e a técnica empregada neste trabalho.

Em relação ao ácido esteárico, o estudo foi realizado nas pressões de 5 mmHg, 12 mmHg, 16 mmHg, 21 mmHg e 26 mmHg. A curva de pressão de vapor obtida foi sobreposta a curva determinada por Pool e Ralston em 1942.

O comportamento apresentado pelos termogramas e as curvas de pressão de vapor são apresentados na seção Resultados e Discussão.

#### **3.4.3. Determinação dos Dados de ELV**

Para todos os sistemas envolvidos neste trabalho, amostras de aproximadamente 1 g foram preparadas misturando-se quantidades previamente conhecidas das substâncias puras (Tabelas B.1, B.2, B.3 e B.4 do Apêndice B). Para quantificar a massa de cada composto puro, foi utilizada uma balança analítica (modelo HR-120). As amostras foram preparadas em várias composições, nas

frações molares de 0,1 a 0,9 com intervalos de aproximadamente 0,1 de forma a preencher toda a região do diagrama. Após o preparo, as amostras foram colocadas sobre uma manta de aquecimento (80 °C a 90 °C), assegurando-se que ambos os componentes passassem pelo processo de fusão e tornassem uma mistura homogênea. Após a fusão, as amostras foram recristalizadas naturalmente em condições ambientes.

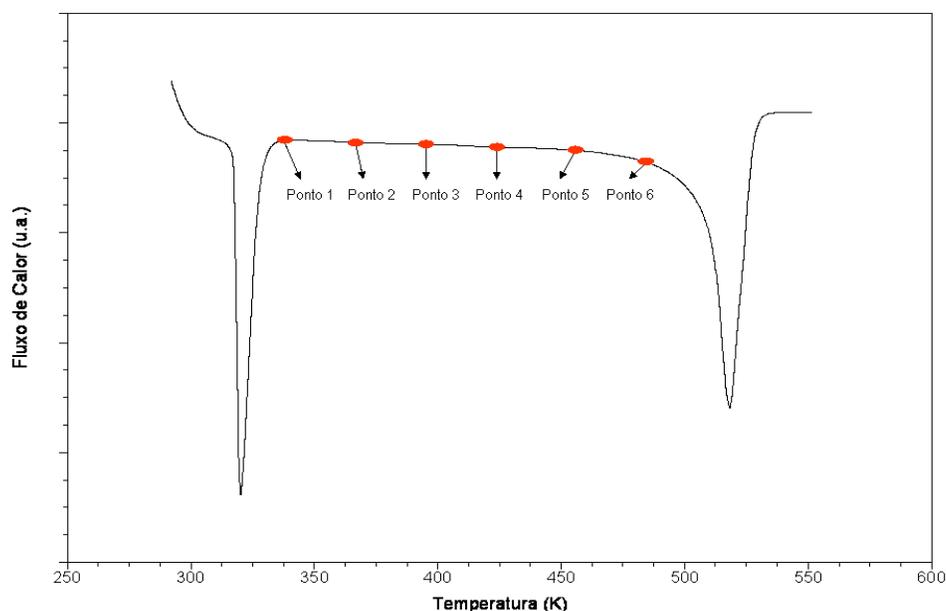
Os ensaios realizados no DSC para os sistemas binários de ácidos graxos foram similares ao item 3.4.1., porém quantidades entre 2,5 – 4,5 mg foram utilizadas em cadinhos com o diâmetro do *pinhole* de 0,25 mm. A taxa de aquecimento fornecida foi de 15 °C/min para os sistemas com dois carbonos de diferença e 25 °C/min para sistemas com quatro carbonos de diferença. Estas taxas mostraram-se rápidas o suficiente para evitar a perda de vapor pelo furo.

#### **3.4.4. Determinação da Temperatura *Onset***

Conforme mencionado no item 2.6., a temperatura *onset* extrapolada é determinada pelo encontro da reta tangente à linha base com a reta tangente à temperatura de pico ( $T_p$ ).

A aplicação da calorimetria diferencial exploratória promove o equilíbrio dinâmico, uma vez que a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento constante ao longo de todo o evento térmico. Dados de equilíbrio  $PT_x$  são obtidos por esta técnica analítica, já que a composição da fase vapor não pode ser medida porque a célula de pressão é um sistema aberto.

A partir destas informações decidiu-se analisar os termogramas em relação a maneira de se determinar qual o ponto correto para se traçar a reta tangente à linha base, já que o aquecimento contínuo provoca uma pré-vaporização do composto mais volátil, percebida pelo declínio da linha base. Este desvio depende principalmente dos parâmetros taxa de aquecimento e diâmetro do furo, que são de fundamental importância para que ocorra uma difusão controlada para a fase vapor.



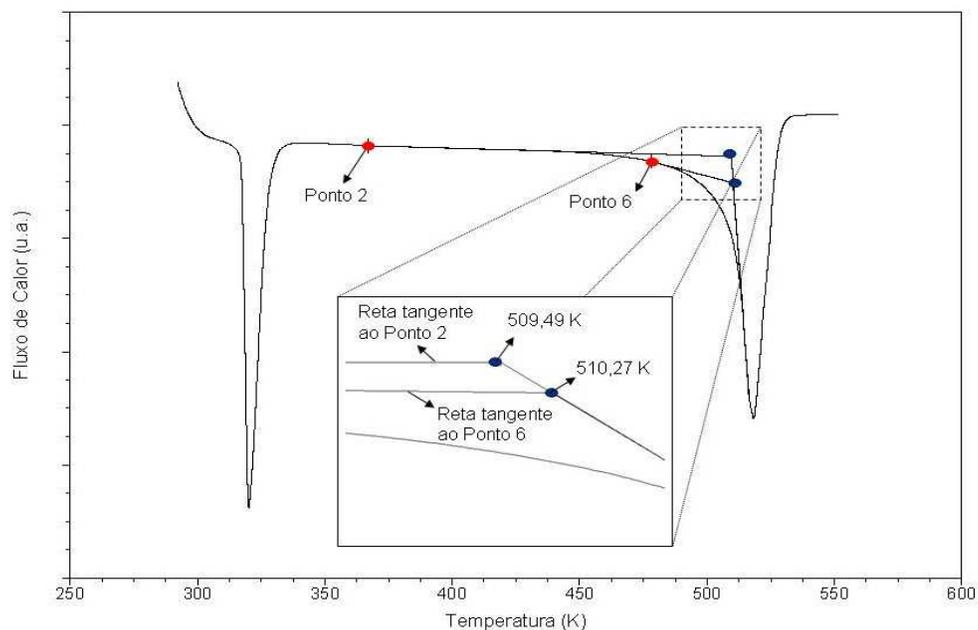
**Figura 3.9** - Determinação do ponto ótimo sobre a linha base (Termograma obtido para o sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 15 °C/min na composição de  $x_1=0,6$ ).

A Figura 3.9 representa o comportamento apresentado pela maioria dos termogramas estudados, principalmente para os termogramas dos componentes puros. O primeiro pico representa a fusão da amostra, enquanto que o segundo é o processo de ebulição da mesma. Analisaram-se seis diferentes pontos localizados sobre a linha base. Em cada um destes pontos, traçara-se a reta tangente de forma a obter a temperatura de ebulição (*onset* extrapolada) com a interseção da reta tangente à temperatura de pico (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1** – Temperatura onset ( $T_n$ ) obtidos em cada ponto sobre a linha base.

Pontos	$T_n / K$	$\Delta T_n (TM - T_n) / K$
Ponto 1	509,42	0,21
Ponto 2	509,49	0,14
Ponto 3	509,46	0,17
Ponto 4	509,54	0,09
Ponto 5	509,57	0,06
Ponto 6	510,27	0,65
<b>Temp. Média (TM)</b>	<b>509,63</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,32</b>	

Analisando-se cada um dos pontos sobre a linha base, verificou-se que a temperatura tende a aumentar conforme o ponto se aproxima do evento térmico esperado (a ebulição). O que é perfeitamente esperado, pois ao ampliar a região onde as retas tangentes se interceptaram (Figura 3.10), nota-se que a partir do ponto 6 o declínio da linha base começa a ficar mais acentuado por estar próximo do ponto de bolha da mistura. Isto faz com que a reta tangente à linha base intercepte a reta tangente à temperatura de pico ( $T_p$ ) em um ponto mais abaixo, cuja inclinação da reta tangente a  $T_p$  é menor e, conseqüentemente, a temperatura *onset* extrapolada é maior.



**Figura 3.10** - Comparação das retas tangentes à região do Ponto 2 e Ponto 6 (Termograma obtido para o sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 15 °C/min na composição de  $x_1 \approx 0,6$ ).

Em virtude da temperatura *onset* não variar significativamente nos cinco primeiros pontos, já que estes pontos apresentaram uma variação de temperatura ( $\Delta T_n$ ) menor que o desvio padrão. Foi proposto neste trabalho que a determinação da temperatura de ebulição tanto dos componentes puros quanto da mistura fosse feita a partir de tangentes traçadas sobre a região que compreende os pontos 1 e 2, de forma a obter resultados mais precisos para este grupo de reagentes e buscar uma padronização na maneira de se determinar a temperatura *onset* para todos os ensaios realizados.

---

## 4. TRATAMENTO TERMODINÂMICO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Na engenharia química, o uso da modelagem é bastante comum no tratamento dos dados experimentais. Uma expressão analítica é considerada para a energia de Gibbs em excesso da fase líquida em termos da composição e temperatura, apresentando parâmetros que podem ser ajustados pela correlação de dados de sistemas binários.

Os cálculos de ELV realizados sem modelagem são menos usuais e mais complicados devido aos procedimentos numéricos exigidos. Estes métodos consistem basicamente na integração de uma das muitas formas da equação de Gibbs-Duhem, como por exemplo, a equação da coexistência (Sayegh e Vera, 1980).

Neste trabalho a modelagem termodinâmica da fase vapor será realizada através da equação da coexistência, utilizando-se do método proposto por Hayden e O'Connell que considera a hipótese de que sistemas contendo ácidos carboxílicos tendem a apresentar um grande desvio negativo da idealidade da fase vapor mesmo em baixas pressões (Prausnitz et al., 1980).

### 4.1. Termodinâmica do Equilíbrio de Fases

Duas fases estão em equilíbrio termodinâmico quando a temperatura, a pressão e o potencial químico de cada componente presente são os mesmos em ambas as fases. Para fins de engenharia, o potencial químico é desprovido de qualquer senso de realidade física imediata. G. N. 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:

$$f_i^V = f_i^L \quad (4.1)$$

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  $\phi$  e  $\gamma$ . O coeficiente de fugacidade ( $\phi$ ), 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:

$$\phi_i \equiv \frac{f_i^V}{y_i \cdot P} \quad (4.2)$$

Já o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) 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:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp\left[\frac{v_i^{sat}}{R \cdot T} \cdot (P - P_i^{sat})\right] \quad (4.3)$$

Onde  $P$  é a pressão do sistema, enquanto  $P_i^{sat}$  é a pressão de saturação,  $\phi_i^{sat}$  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.

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i \cdot f_i^0} \quad (4.4)$$

Isolando as fugacidades da fase líquida e da fase vapor nas equações 4.2 e 4.4, e substituindo na equação 4.1, tem-se o critério de equilíbrio na forma:

$$\phi_i \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp\left[\frac{v_i^{sat}}{R \cdot T} \cdot (P - P_i^{sat})\right] \quad (4.5)$$

Esta é a equação chave para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas, e é adequada para sistemas a pressões baixas ou moderadas,

embora não seja aplicável a sistemas a pressões altas. Esta limitação deve-se aos modelos de energia de Gibbs em excesso, que são determinados a baixas pressões (Prausnitz et al., 1999)

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:

$$G^E \equiv G_{(\text{solução real a } T, P, x)} - G_{(\text{solução ideal a } T, P, x)} \quad (4.6)$$

Estas funções podem ser positivas ou negativas, representando desvios positivos ou negativos em relação ao comportamento da solução ideal. No próximo tópico serão apresentados como foram realizadas as análises dos resultados a partir dos modelos de energia de Gibbs molar em excesso ( $g^E$ ) e de métodos baseados na equação de Gibbs-Duhem.

## 4.2. Modelos de $g^E$ Utilizados na Determinação dos Parâmetros de Interação Binária

Os dados de equilíbrio líquido-vapor determinados neste trabalho são do tipo PTx. Métodos baseados nos modelos de  $g^E$  foram utilizados nos cálculos da composição da fase vapor. Os parâmetros dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC foram ajustados aos dados experimentais dos sistemas estudados.

### 4.2.1. 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:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (4.7)$$

Enquanto que os coeficiente de atividade são calculados da forma:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (4.8)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (4.9)$$

onde  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  são os coeficientes de atividade,  $x_1$  e  $x_2$  são as frações molares e  $\Lambda_{12}$  e  $\Lambda_{21}$  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:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (4.10)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (4.11)$$

onde os  $\lambda$ '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 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)

#### 4.2.2. Equação NRTL (*non-random, two-liquid*)

Renon e Prausnitz (1968) desenvolveram a equação NRTL baseados também no conceito de composição local, entretanto este modelo é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. Para uma mistura binária, o modelo apresenta-se da seguinte forma:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2 \left[ \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right] \quad (4.12)$$

Onde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (4.13)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (4.14)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (4.15)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21}) \quad (4.16)$$

O significado dos  $g_{ij}$  é similar aos  $\lambda_{ij}$  da equação de Wilson, ou seja, são parâmetros de energia característicos das interações  $i-j$ . O parâmetro  $\alpha_{ij}$  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  $\alpha_{ij}$  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:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad (4.17)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \quad (4.18)$$

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

### 4.2.3. Equação UNIQUAC (Universal Quasichemical)

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 do componente puro. No entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. A equação tem a forma:

$$g^E = g_{(combinatorial)}^E + g_{(residual)}^E \quad (4.19)$$

Para uma mistura binária temos que:

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} \left( q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} \right) \quad (4.20)$$

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = -q_1' x_1 \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) - q_2' x_2 \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) \quad (4.21)$$

onde o número de coordenação  $z$  (vizinhos dentro de uma região) é igual a 10. As frações de segmentos,  $\Phi_i^*$ , e as frações de área,  $\theta_i$  e  $\theta_i'$  são dados por:

$$\Phi_1^* = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{e} \quad \Phi_2^* = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (4.22)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \text{e} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (4.23)$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad \text{e} \quad \theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \quad (4.24)$$

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  $\tau_{12}$  e  $\tau_{21}$  dados por:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{(u_{12} - u_{22})}{RT}\right) \quad \text{e} \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{(u_{21} - u_{11})}{RT}\right) \quad (4.25)$$

$$\tau_{11} = \tau_{22} = 1 \quad (4.26)$$

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

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1^*}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1^*} + \Phi_2^* \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1' \ln(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}) + \theta_2' q_1' \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right) \quad (4.27)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2^*} + \Phi_1^* \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2' \ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}) + \theta_1' q_2' \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} \right) \quad (4.28)$$

Onde:

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad \text{e} \quad l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (4.29)$$

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

### 4.3. Equação da Coexistência

A equação geral da coexistência é uma forma particular da equação de Gibbs-Duhem aplicada às fases em equilíbrio, onde pressão, temperatura e composição dos componentes são relacionados diretamente. Em sua forma mais genérica, essa equação diferencial se aplica a sistemas multifásicos, multicomponentes e para resolvê-la é necessário integrar um conjunto de equações diferenciais parciais.

No caso de uma mistura binária em equilíbrio líquido-vapor, a equação diferencial não-linear tem a seguinte forma: (Krähenbühl, 1987)

$$\begin{aligned} & - \left[ \frac{x_1 (\bar{H}_1^L - \bar{H}_1^V) + x_2 (\bar{H}_2^L - \bar{H}_2^V)}{R \cdot T^2} \right] dT + \left[ \frac{x_1 (\bar{V}_1^L - \bar{V}_1^V) + x_2 (\bar{V}_2^L - \bar{V}_2^V)}{R \cdot T} \right] dP - \\ & - \left[ x_1 - \left( \frac{y_1 \cdot x_2}{y_2} \right) \cdot \left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right] dy_1 = 0 \end{aligned} \quad (4.34)$$

em que:

$x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida;

$y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor;

$\bar{H}_i^L$  é a entalpia parcial molar do componente  $i$  na fase líquida;

$\bar{H}_i^V$  é a entalpia parcial molar do componente  $i$  na fase vapor;

$f_1^V$  é a fugacidade do componente 1 na fase vapor;

T é a temperatura do sistema;

P é a pressão do sistema;

R é a constante universal dos gases.

Entretanto, a forma da equação (4.34) não é a mais conveniente. Uma vez que dados de ELV são determinados a temperatura ou pressão constante, é interessante utilizar as seguintes expressões:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_T = \frac{y_1 \cdot (1 - y_1) \cdot \left[ Z^V - Z^L + (x_1 - y_1) \cdot \left(\frac{\partial Z^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]}{(y_1 - x_1) \cdot P \cdot \left[ 1 + y_1 \cdot \left(\frac{\partial \ln \phi_1^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]} \quad (4.35)$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P = \frac{y_1 \cdot (y_1 - 1) \cdot \left[ x_1 \cdot \bar{H}_1^V + (1 - x_1) \cdot \bar{H}_2^V - \bar{H}^L \right]}{(y_1 - x_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot \left[ 1 + y_1 \cdot \left(\frac{\partial \ln \phi_1^V}{\partial y_1}\right)_{T,P} \right]} \quad (4.36)$$

no qual:

$Z$  é o fator de compressibilidade;

$\phi_i^v$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase vapor;

A equação (4.35) é denominada de equação isotérmica da coexistência, pois faz uso de dados obtidos à temperatura constante, enquanto que a relação (4.36) é chamada de equação isobárica da coexistência, uma vez que os dados são obtidos à pressão constante.

A integração da equação (4.35) ou (4.36) permite o cálculo da composição da fase vapor a partir de dados experimentais de  $P$ ,  $T$  e  $x$ . A integração destas equações necessita de uma série de propriedades termodinâmicas como: fatores de compressibilidade, entalpias das fases líquidas e vapor e os coeficientes de fugacidade da fase vapor. Tais propriedades são calculadas a partir de relações  $PVT$ , dados de capacidade calorífica do gás ideal e entalpias de vaporização (Krähenbühl, 1987).

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos realizados neste trabalho. Inicia-se com a apresentação dos resultados preliminares com água destilada e ácido caprílico e, a seguir, os resultados obtidos na determinação das curvas de pressão de vapor do decano e do ácido esteárico e a determinação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ácidos graxos.

Os experimentos com água destilada tiveram a finalidade de aperfeiçoar a técnica empregada e também para treinar o operador, além de estudar as condições ótimas que favorecem endotermas de ebulição com boa precisão de dados.

Segundo a TA Instruments, o DSC possui algumas limitações para medir pontos de ebulição de espécies voláteis, já que a pré-vaporização leva a endotermas de ebulição mais amplas e pontos de ebulição antes do ponto verdadeiro. A partir destas informações, a utilização de ácidos graxos nos experimentos foi iniciada com o ácido caprílico, pois este reagente apresenta maior volatilidade do que os outros ácidos graxos propostos no projeto. Investigando assim, qual taxa de aquecimento, tamanho de orifício na tampa e quantidade de amostra seriam ideais para se determinar a temperatura de ebulição de um dos ácidos graxos, provavelmente o mais complicado, devido as características citadas anteriormente.

Outros compostos orgânicos estudados foram o decano e o ácido esteárico, cujo objetivo foi a validação da técnica do DSC na determinação das curvas de pressão de vapor, comparando com os dados da literatura obtidos pela mesma técnica e/ou técnicas convencionais.

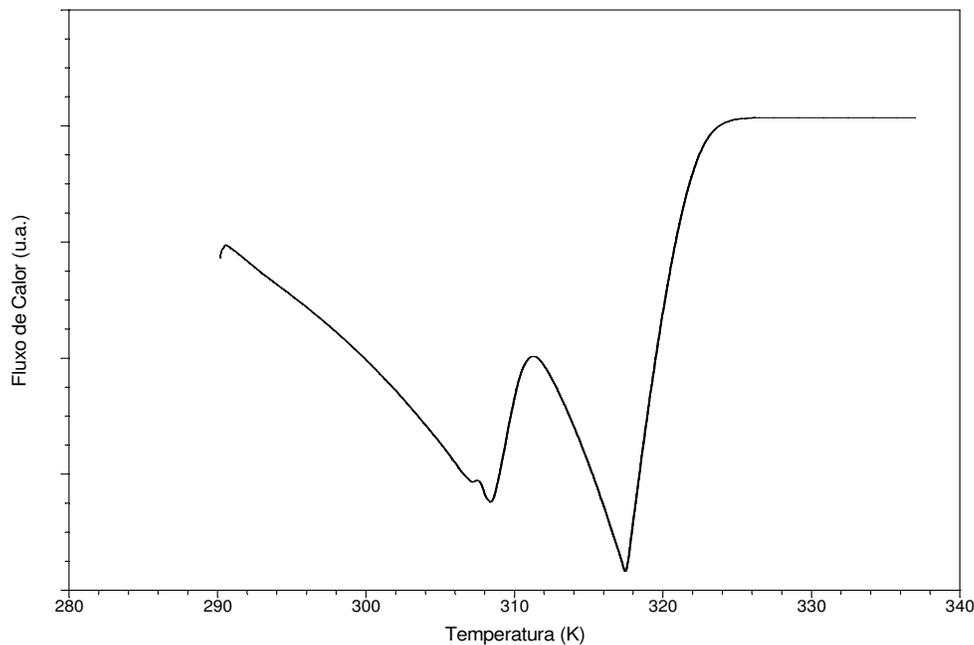
Por fim, a calorimetria diferencial exploratória passou a ser aplicada o sistemas binários envolvendo ácidos graxos. O sistema ácido mirístico + ácido palmítico apresentou dados bem próximos aos obtidos por técnicas mais usuais, comprovando que a metodologia em questão pode ser aplicada com todas as vantagens já apresentadas no início deste trabalho.

## 5.1. Ensaios Preliminares

### 5.1.1. Ensaios Realizados com H<sub>2</sub>O

Para estes experimentos, a taxa de aquecimento foi adotada dentro de uma faixa que não provocava uma variação apreciável da temperatura de ebulição segundo Kemme e Kreps (1969). O intuito desses testes era o de realizar o treinamento do operador no equipamento e aperfeiçoar a técnica analítica determinando condições favoráveis para a realização das etapas iniciais. O uso do DSC na determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor são raros na literatura e, conseqüentemente, exigem um estudo mais aprofundado

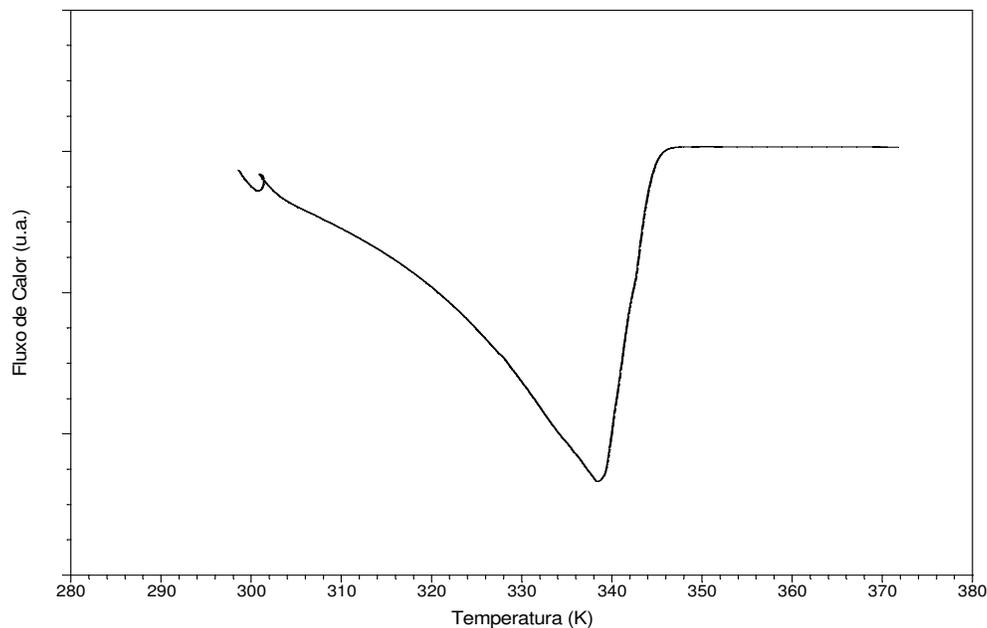
Com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, vários testes foram realizados. À pressão ambiente variaram-se a quantidade de amostra e o tamanho do orifício. Nos primeiros testes, amostras com massa superior a 10 mg e *pinhole* de 0,8 mm no centro da tampa, resultaram em termogramas semelhantes ao da Figura 5.1.



**Figura 5.1** - Termograma da água obtido à pressão ambiente, com elevada quantidade de amostra (11,03 mg).

Acredita-se que a expansão do líquido provocada pelo aumento da temperatura e as dimensões do *pinhole*, tenham causado perda de parte da amostra (água) pelo orifício da tampa. Provavelmente, essa tenha sido a causa da inexistência de linha base antes do evento térmico.

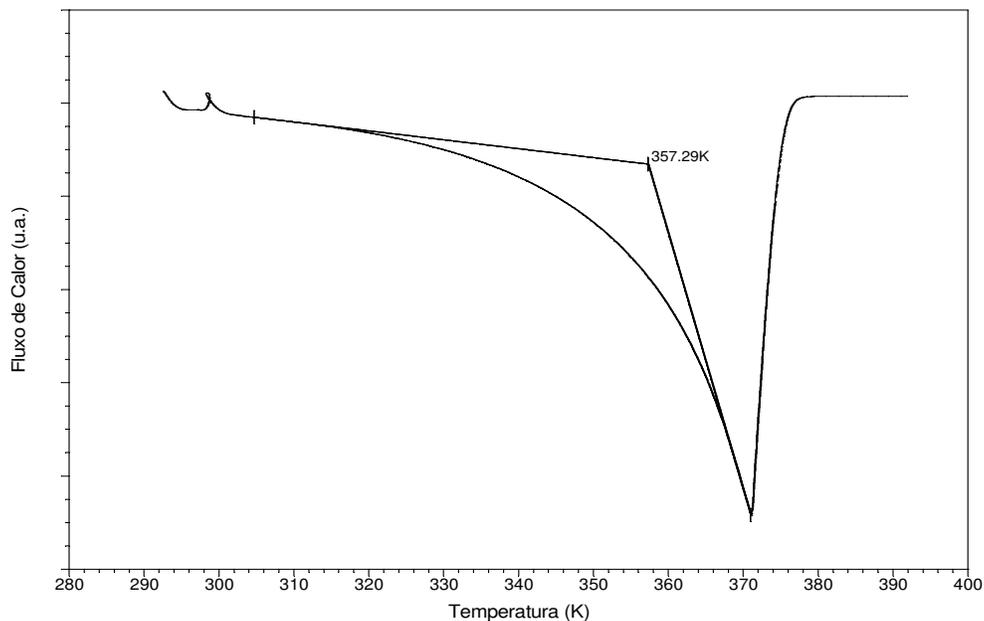
Realizando-se o experimento nas mesmas condições, mas utilizando uma quantidade menor de água (6,99 mg), verificou-se que a endoterma de ebulição apresentava um comportamento característico de pré-vaporização. O pico formava-se rapidamente antecipando o ponto de ebulição real (Figura 5.2). Este fenômeno foi provocado devido ao tamanho relativamente grande do diâmetro do orifício (aproximadamente 0,8 mm), ocasionando uma menor estabilidade no equilíbrio líquido-vapor.



**Figura 5.2** - Termograma da água obtido à pressão ambiente, com razoável quantidade de amostra (6,99 mg).

Ao diminuir ainda mais a quantidade de amostra nos experimentos, observou-se que a pré-vaporização ocorreu, porém, a uma taxa menor. A Figura 5.3 mostra que antes da vaporização ser atingida, a linha base apresentava-se pouco estável, o que foi constatado com o seu declínio com o aumento da temperatura.

A temperatura *onset* extrapolada foi traçada com a finalidade de comprovar que o ponto de ebulição ocorreu antes do previsto à pressão ambiente. No entanto, os testes comprovaram o que outros pesquisadores tinham relatado a respeito da quantidade de amostra ( Capítulo 2 -Tópico 2.7).

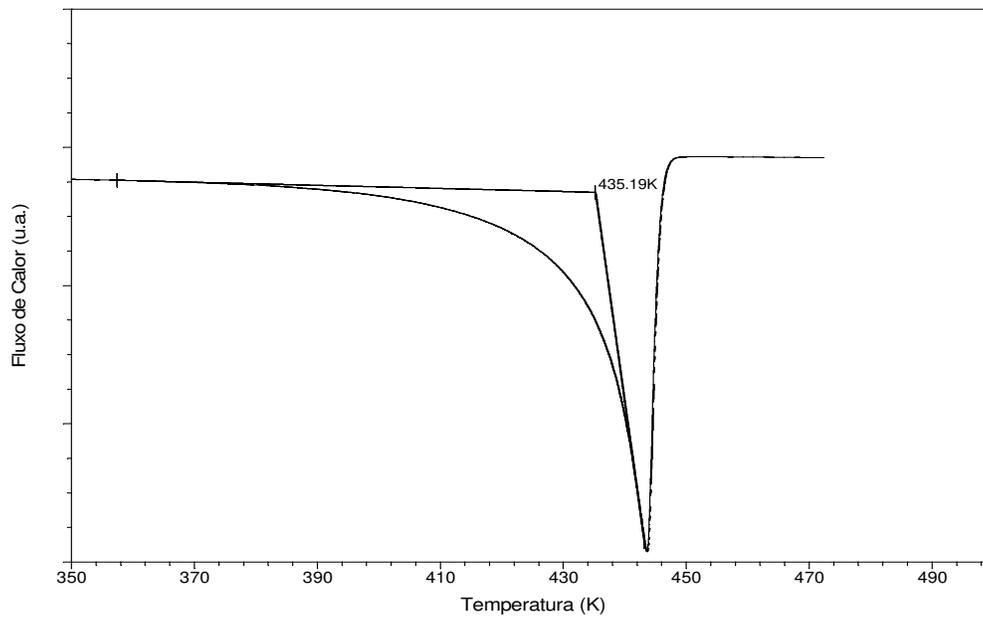


**Figura 5.3** - Termograma da água obtido à pressão ambiente, com pequena quantidade de amostra (4,96 mg).

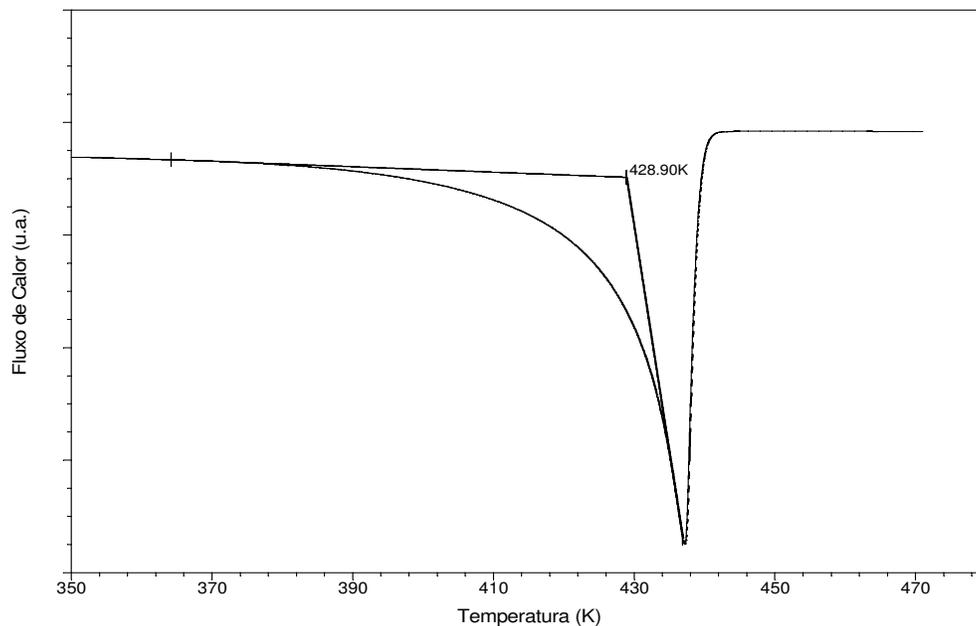
Em virtude dos problemas da pré-vaporização que ocorreram nos testes com tampas de diâmetro de 0,8 mm, foram feitas adaptações no sistema de perfuração. Brocas de 0,25 mm passaram a ser testadas de forma que o orifício (*pinhole*) permitisse uma difusão controlada para a fase vapor. Esta medida foi tomada com o objetivo de evitar distorções na endoterma de ebulição e obter termogramas com uma linha base mais estável.

### 5.1.2. Ensaios Realizados com Ácido Caprílico

Assim como nos experimentos realizados com água destilada, a taxa de aquecimento utilizada nos testes com ácido caprílico foi de 5 °C/min. No entanto, as quantidades de amostra utilizadas eram bem próximas (4-6 mg); o furo feito em cada tampa foi de 0,25 mm; e a célula de pressão foi submetida a pressões de aproximadamente 75 mmHg. As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam o comportamento das endotermas de ebulição sob vácuo.



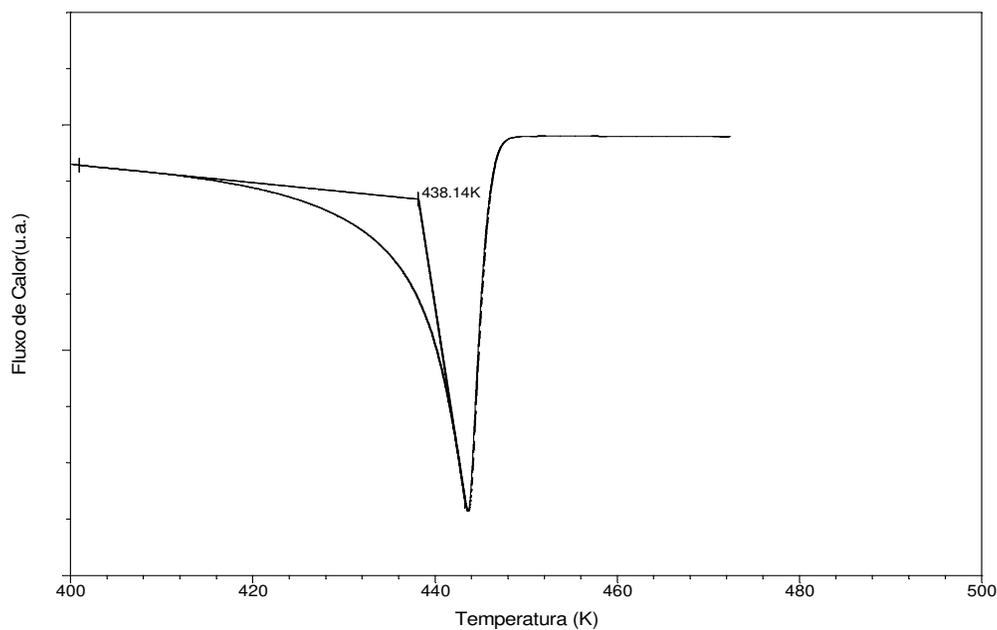
**Figura 5.4** - Termograma do ácido caprílico obtido à pressão de 75 mmHg com uma massa de 4,31 mg.



**Figura 5.5** - Termograma do ácido caprílico obtido à pressão de 75 mmHg com uma massa de 4,46mg.

Segundo Boublik et al. (1984), a temperatura de ebulição do  $C_{8:0}$  é de 437,35K à pressão de aproximadamente 75 mmHg. Em ambos os casos acima, verificou-se que o ponto de ebulição do ácido caprílico ocorreu antes do previsto. Uma possível explicação para este fato, está relacionada com o controle da pressão em situações de alto vácuo. Quanto maior o vácuo, maior será a dificuldade de controlá-lo. Este problema foi minimizado com a instalação de outra válvula agulha

(Figura 3.3 – item b.2) capaz de realizar um ajuste fino da pressão, diminuindo a oscilação de pressão no interior da célula. Repetindo o experimento sob as mesmas condições que nos testes anteriores, verificou-se que o ponto de ebulição do ácido caprílico apresentou um desvio relativo de 0,18 % em relação aos dados obtidos por Boublík et al. (1984), tornando evidente a necessidade de se controlar a pressão. (Figura 5.6)



**Figura 5.6** - Termograma do ácido caprílico obtido à pressão de 75 mmHg com uma massa de 5,13mg.

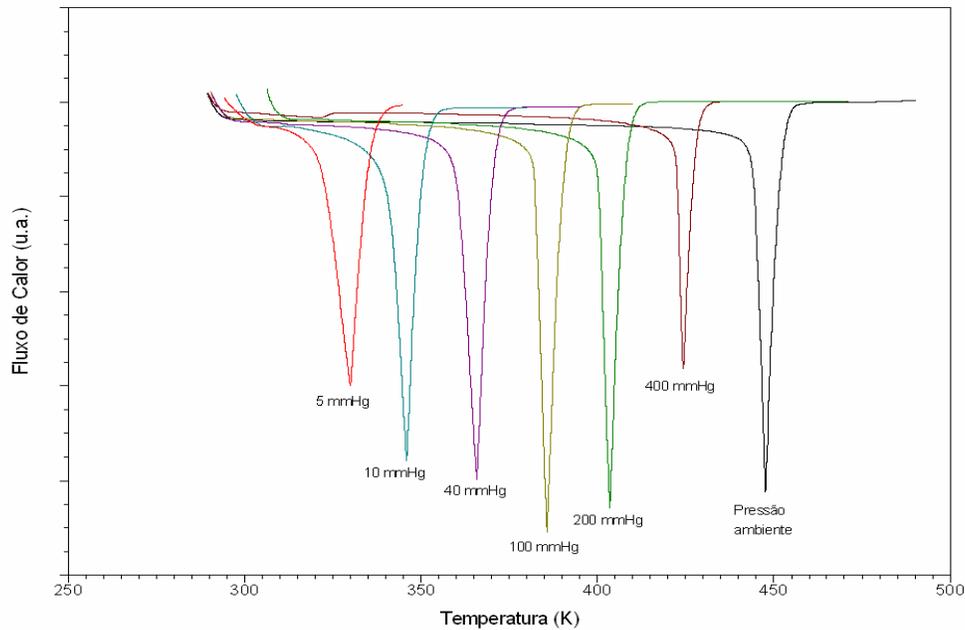
## 5.2. Determinação das Curvas de Pressão de Vapor

### 5.2.1. Ensaios Realizados com Decano

Após a instalação do aparato experimental e dos testes iniciais realizados com água e ácido caprílico, o reagente decano passou a ser utilizado. Este hidrocarboneto, por possuir dados na literatura utilizando-se da mesma técnica analítica, foi utilizado com o objetivo de comprovar a eficiência do conjunto experimental montado para a obtenção de dados de pressão de vapor.

Os experimentos consistiram na aplicação do método dinâmico, cujo objetivo é determinar a curva de pressão de vapor a partir de medidas da temperatura de ebulição em várias pressões.

Em cada procedimento realizado, a taxa de aquecimento era de 10 °C/min, a massa utilizada foi entre 4 e 6 mg e o tamanho do *pinhole* foi de 0,25 mm. As pressões e as endotermas de ebulição são apresentadas na Figura 5.7.



**Figura 5.7** - Endotermas de ebulição do decano em diferentes pressões.

Para cada endoterma, a temperatura *onset* foi obtida (tópico 3.4.4). Os dados foram comparados com os relatados por Casserino et al. (1996) para determinar a diferença de temperatura entre os dados obtidos neste trabalho e os da literatura, a partir do DSC (Tabela A.1 do Apêndice A).

Plotando-se ambos os dados em um mesmo gráfico (Figura 5.8). A curva com os resultados determinados pelo DSC aproximam-se do comportamento da linha de tendência traçada sobre a curva de pressão de vapor do decano obtido na literatura, mostrando que o sistema de vácuo e o sistema de controle de pressão ligados ao calorímetro utilizado neste trabalho estão em perfeitas condições de gerar dados de pressão de vapor.

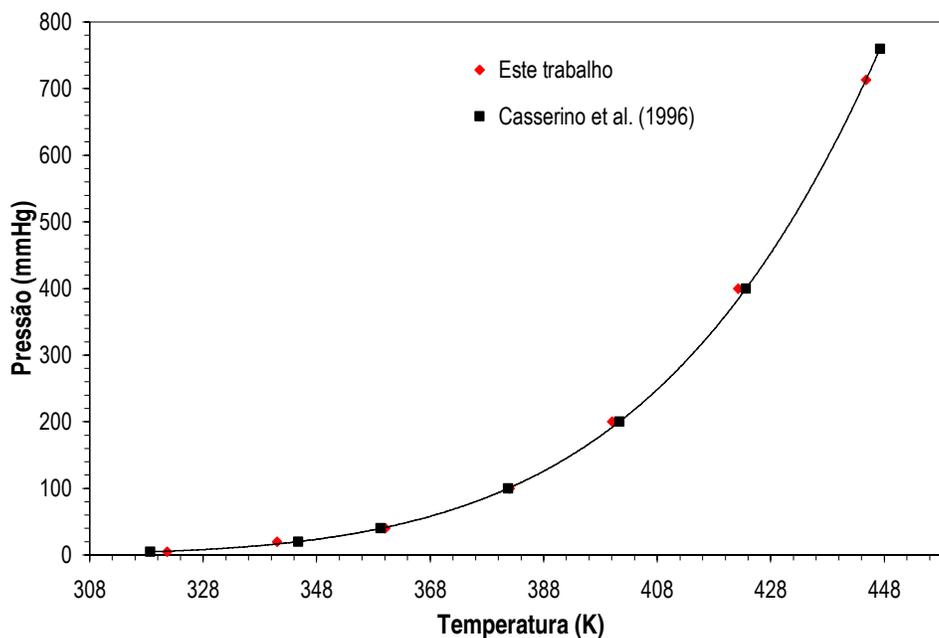


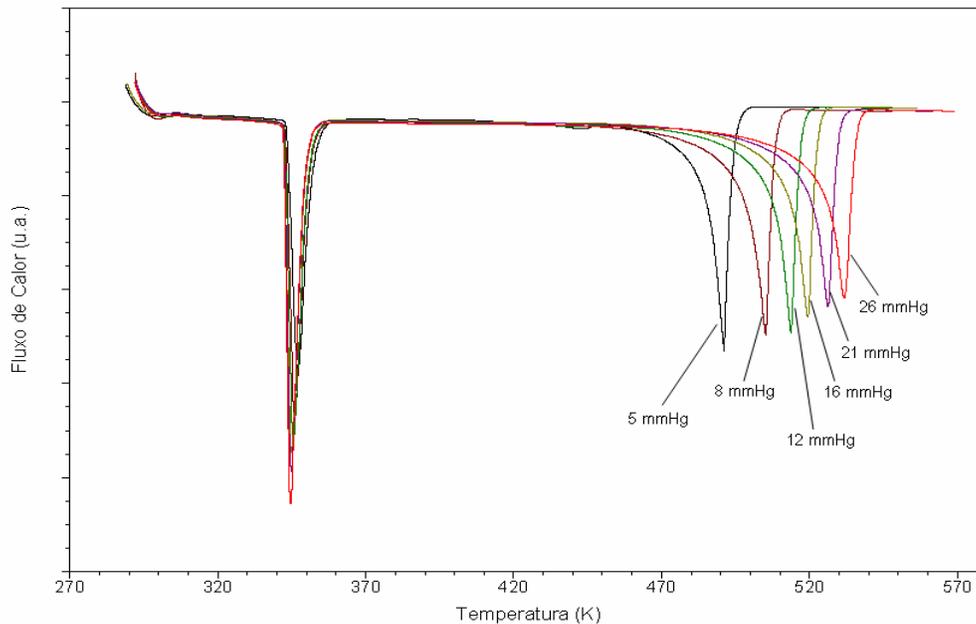
Figura 5.8 – Curvas de pressão de vapor do decano.

Analisando os desvios relativos em cada condição de pressão, verificou-se que nos experimentos abaixo de 40 mmHg as diferenças entre as temperaturas foram maiores, devido aos problemas de se controlar a pressão em altas condições de vácuo. De acordo com Jones e Seyler (1994), quando a análise é feita em pressões muito baixas, há uma perda de sensibilidade e resolução com aumento da resistência térmica entre os discos termoeletrônicos e a amostra da panela.

### 5.2.2. Ensaios Realizados com Ácido Esteárico

Esse experimento teve a mesma finalidade que o experimento anterior, porém o composto orgânico  $C_{18:0}$  não possui dados na literatura envolvendo a mesma técnica e foi um dos reagentes utilizados na preparação de misturas binárias para o estudo do equilíbrio líquido-vapor. O que torna possível avaliar o comportamento que este ácido graxo puro apresenta nas mesmas condições de taxa de aquecimento e diâmetro do *pinhole*. Entretanto, a quantidade de amostra utilizada foi menor, pois o ácido esteárico encontra-se sólido à temperatura ambiente e, quando submetido a uma rampa de aquecimento, passa por duas transformações (fusão e ebulição) até chegar a fase vapor. As consequências destas etapas resultam em expansões volumétricas do composto graxo dentro do cadinho, fazendo com que parte da amostra saia pelo furo, influenciando nas endotermas de ebulição geradas pelo DSC. Portanto, a quantidade de amostra foi fixada entre 2,5 e 3,5 mg, em vista de quantidades superiores a esta faixa comprometerem a análise dos termogramas.

Devido ao ácido graxo ter sido analisado à partir da fase sólida, diferentemente do decano que é líquido à temperatura ambiente, a Figura 5.9 apresenta dois picos associados a cada pressão: endotermas de fusão (picos na faixa de 320 K a 370 K) e ebulição (picos na faixa de 470 K a 570 K).



**Figura 5.9** - Endotermas de fusão e ebulição do ácido esteárico geradas pelo DSC.

Nota-se que os eventos térmicos ocorridos estão de acordo com os princípios termodinâmicos, uma vez que as endotermas de fusão não variaram com nenhuma das pressões estudadas e as endotermas de ebulição apresentaram temperaturas maiores conforme aumentava-se a pressão. Outra observação importante é que através das endotermas de fusão, certificou-se da alta pureza do reagente em estudo, já que praticamente todas as endotermas de fusão apresentaram temperaturas bem próximas.

Analisando individualmente cada endoterma de ebulição, determinaram-se as temperaturas *onset* (método proposto no tópico 3.4.4.). A Figura 5.10 representa as curvas de pressão de vapor do ácido esteárico obtidas por este trabalho e por Pool e Ralston (1942). Os valores dos dados experimentais estudados e os da literatura encontram-se na Tabela A.2 do Apêndice A.

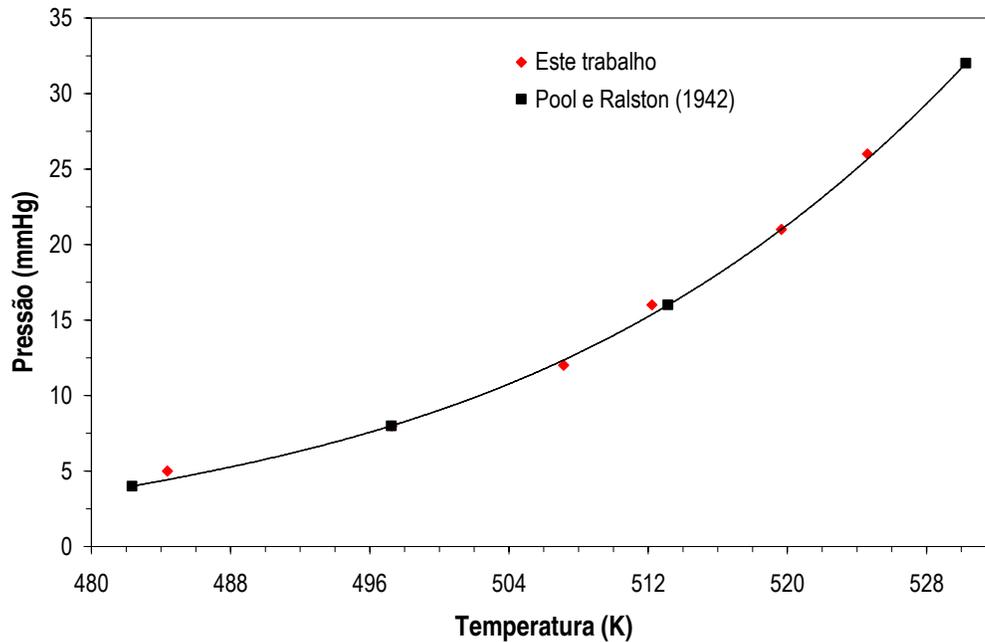


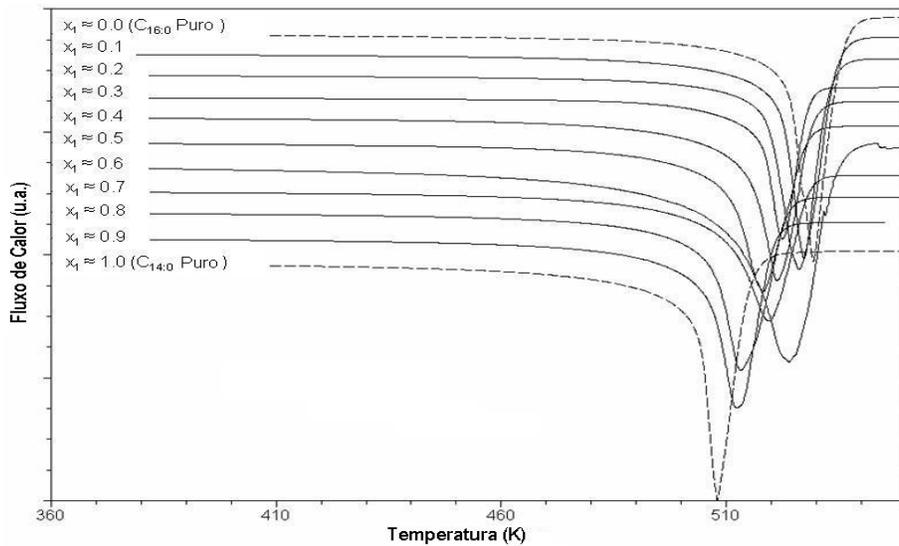
Figura 5.10 - Curvas de pressão de vapor do ácido esteárico.

Com a necessidade de se trabalhar em baixas pressões e de verificar o quanto era preciso o controle da pressão nestas situações, os dados medidos neste estudo foram obtidos em uma faixa de pressão menor do que a determinada por Pool e Ralston (1942), mas compreendida entre os dados levantados por estes autores. Traçando-se uma linha de tendência sobre os pontos da literatura, comprovou-se que a técnica utilizada neste trabalho permite a obtenção de dados de pressão de vapor que podem ser tão precisos quanto os obtidos pela técnica convencional (ebuliometria), porém com maior rapidez e menor quantidade de amostra.

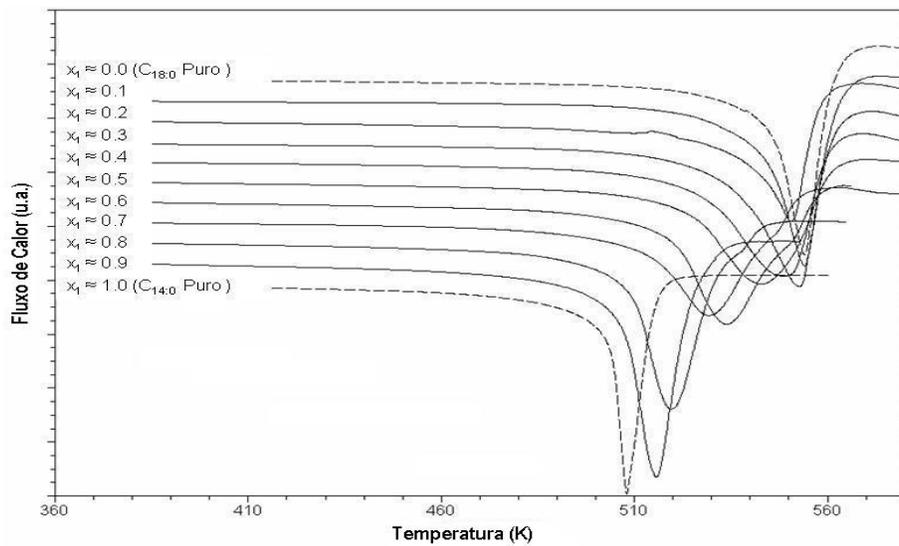
### 5.3. Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor.

A aplicação da técnica do DSC para dados de equilíbrio do tipo PTx foram medidos com êxito para os sistemas  $C_{14:0} + C_{16:0}$ ,  $C_{14:0} + C_{18:0}$  e  $C_{16:0} + C_{18:0}$  trabalhando em condições isobáricas (50 mmHg) e submetendo a mistura a uma taxa de aquecimento de 15 °C/min para os sistemas com dois carbonos de diferença entre suas cadeias e 25 °C/min para o sistema com quatro carbonos. No entanto, para o sistema composto por ácidos graxos insaturados ( $C_{18:2} + C_{18:1}$ ) não foi possível determinar o equilíbrio, devido as propriedades físicas dos ácidos são muito parecidas, o que impossibilitou a separação de fases. As quantidades de cada reagente puro utilizada na preparação das misturas são apresentadas no Apêndice B. Para cada composição  $x_1$  preparada, obteve-se uma endoterma de ebulição gerada pelo DSC, com a qual se determinou a temperatura de ebulição

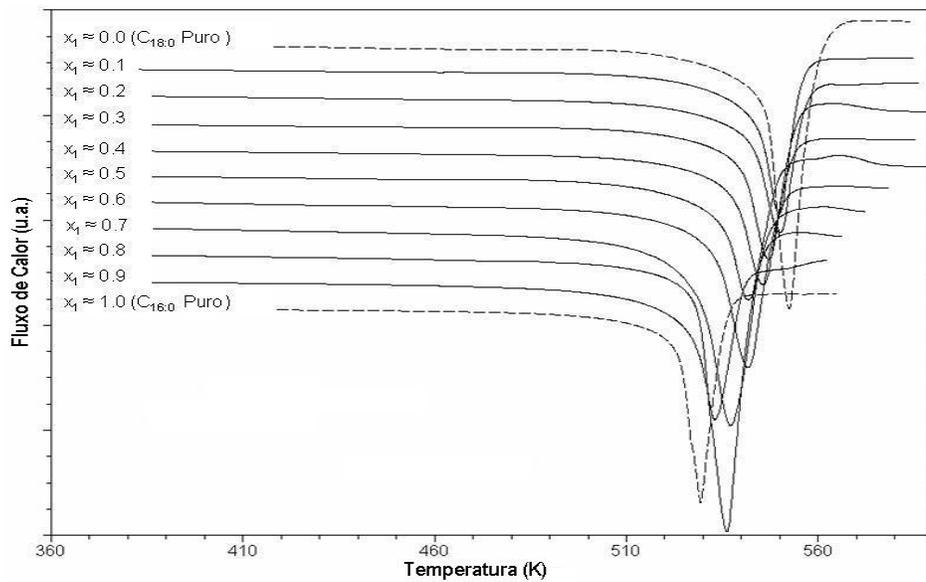
(temperatura *onset*). As endotermas dos componentes puros e das misturas para os sistemas  $C_{14:0} + C_{16:0}$ ,  $C_{14:0} + C_{18:0}$ ,  $C_{16:0} + C_{18:0}$  e  $C_{18:2} + C_{18:1}$  na faixa de  $0,0 < x_1 < 1,0$  estão apresentadas nas Figuras 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente.



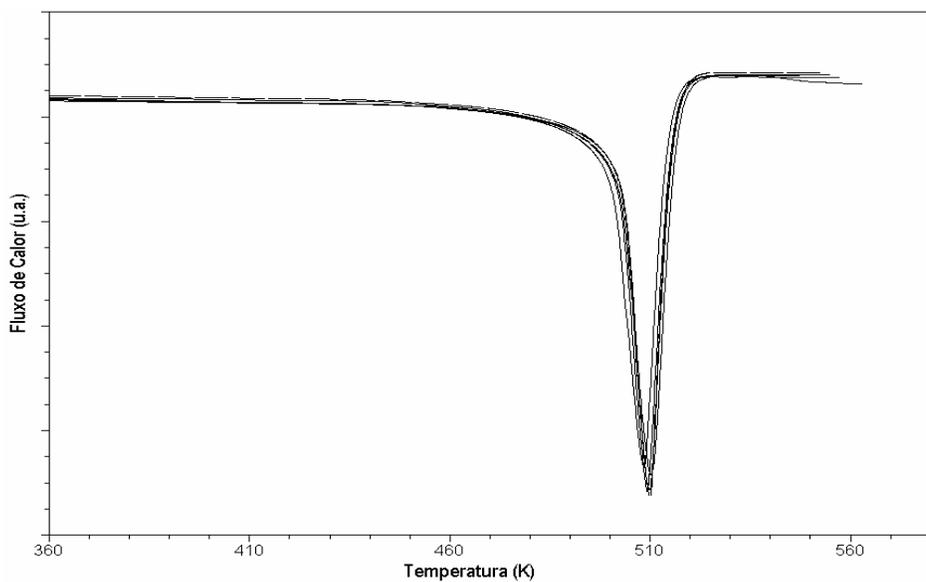
**Figura 5.11** - Endotermas de ebulição da mistura dos ácidos graxos  $C_{14:0} + C_{16:0}$  a 50 mmHg em diferentes composições. A fração molar ( $x_1$ ) é dada em relação ao componente mais volátil, no caso, o ácido mirístico.



**Figura 5.12** - Endotermas de ebulição da mistura dos ácidos graxos  $C_{14:0} + C_{18:0}$  a 50 mmHg em diferentes composições. A fração molar ( $x_1$ ) é dada em relação ao componente mais volátil, no caso, o ácido mirístico.



**Figura 5.13** - Endotermas de ebulição da mistura dos ácidos graxos  $C_{16:0} + C_{18:0}$  a 50 mmHg em diferentes composições. A fração molar ( $x_1$ ) é dada em relação ao componente mais volátil, no caso, o ácido palmítico.



**Figura 5.14** - Endotermas de ebulição da mistura dos ácidos graxos  $C_{18:2} + C_{18:1}$  a 8 mmHg em diferentes composições. A fração molar ( $x_1$ ) é dada em relação ao componente mais volátil, no caso, o ácido linoléico.

Na Figura 5.14 notou-se que o comportamento apresentado pelas endotermas de ebulição eram praticamente idênticas, uma vez que a temperatura da mistura não estava sendo afetada pela composição. Isto pode ser explicado pelas propriedades físicas dos componentes puros deste sistema serem bem próximas, pois a diferença entre as temperaturas de ebulição de cada

componente é praticamente inexistente (Capítulo 2 - Tabela 2.1). Este fator foi suficiente para impossibilitar a aplicabilidade desta técnica analítica em faixas de temperaturas muito próximas.

Müller e Stage (1961) obtiveram dados de equilíbrio PTxy para o sistema  $C_{14:0} + C_{16:0}$  sob as mesmas condições de pressão deste trabalho, porém os dados foram determinados por uma das técnicas convencionais (ebuliometria). Os dados experimentais destes autores contribuíram para validar a técnica do DSC e como ponto de partida para que a metodologia em estudo fosse aplicada para os outros sistemas graxos.

Os valores dos dados experimentais de ELV do sistema  $C_{14:0} + C_{16:0}$  e os da literatura (Figura 5.15), bem como os desvios entre as duas técnicas (Figura 5.16), encontram-se na Tabela B.6 do Apêndice B.

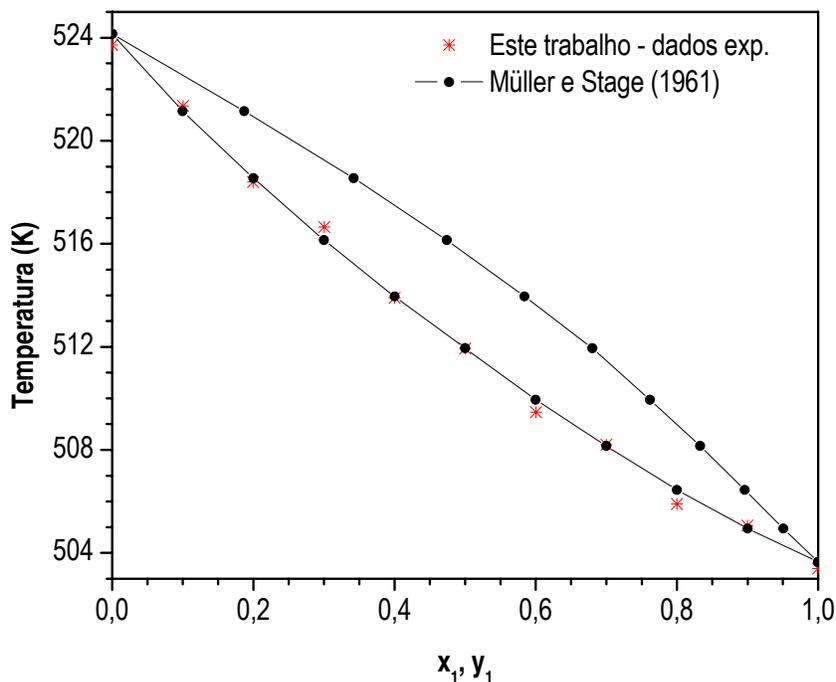
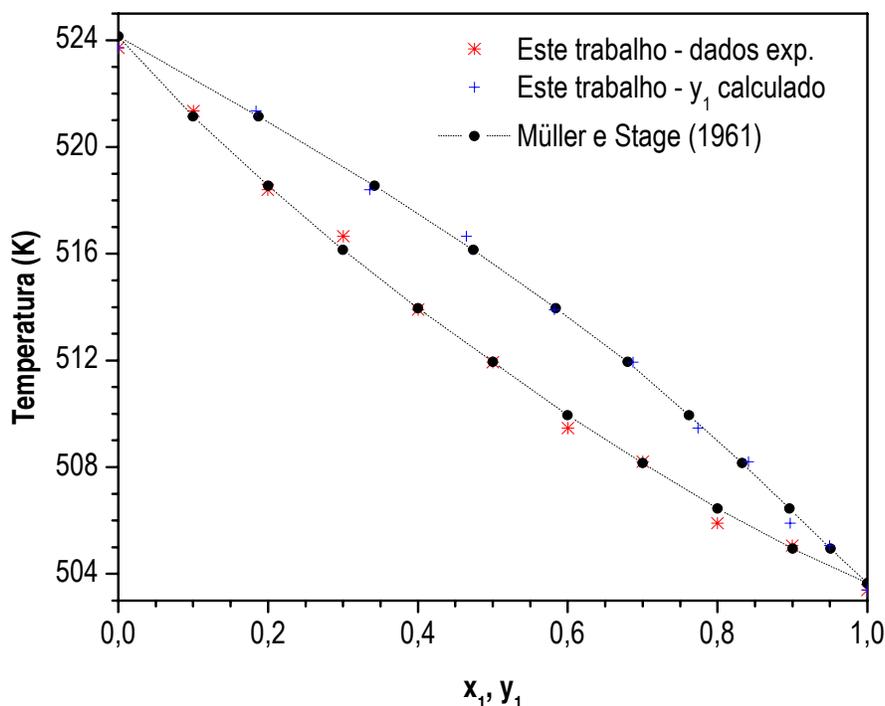


Figura 5.15 - Equilíbrio líquido-vapor. Sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg.



**Figura 5.16** – Equilíbrio líquido-vapor. Sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg com a composição da fase vapor ( $y_1$ ) calculada pela equação da coexistência.

Dados do tipo PTx foram obtidos pela calorimetria diferencial exploratória, enquanto que a composição da fase vapor ( $y_1$ ) foi calculada através do programa *Thertest.for* disponível no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, o qual se baseia na equação da coexistência (Fredenslund, 1977).

Triplicatas foram realizadas para as amostras com composições de 10 %, 50 % e 90 % do componente mais volátil para calcular o erro experimental em relação a temperatura e, através de uma expressão polinomial, estipular o quanto o ponto experimental poderia translacionar em relação a temperatura no diagrama de equilíbrio T-x-y. Maiores detalhes são apresentados no Apêndice C.1.

Os valores das constantes de Antoine dos ácidos graxos, a pressão, as temperaturas e as composições da fase líquida são inseridos como dados de entrada no programa *Thertest.for* juntamente com os parâmetros de solvatação e dissociação destes ácidos carboxílicos. Estes dois últimos, entre outros fornecidos pelo banco de dados do DIPPR, são indispensáveis para a aplicação do método de Hayden e O'Connell que leva em consideração a chamada "Teoria Química" para a determinação do coeficiente de fugacidade da fase vapor. Esta teoria considera a hipótese de dimerização na fase vapor e apresenta boas previsões nos casos que envolvem mistura de ácidos

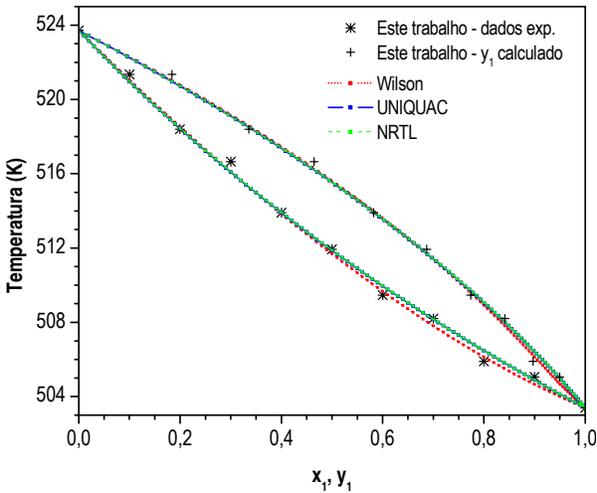
carboxílicos, já que este tipo de mistura pode associar-se fortemente por pontes de hidrogênio bastante estáveis, fazendo com que grandes desvios da idealidade aconteçam na fase vapor mesmo a pressões baixas (Nothnagel et al., 1973). Entretanto, segundo Formo et al.(1979) e Vawdrey et al. (2004), para ácidos carboxílicos de cadeia longa a dimerização é fraca ou inexistente. O mesmo foi observado neste trabalho, pois os coeficientes de fugacidade para cada ponto experimental foram bem próximos do comportamento ideal (Tabelas B.7, B.8 e B.9 do Apêndice B), o que mostra claramente que não há dimerização entre as moléculas dos ácidos envolvidos. A partir disto, os modelos de energia de Gibbs em excesso como NRTL, UNIQUAC e Wilson foram utilizados na determinação dos parâmetros de interação binária com o auxílio do programa DDBSP (Dortmund Data Bank, 2003), o qual considera  $\phi_i = 1$  na equação de equilíbrio líquido-vapor (Equação 4.5) e se baseia na diferença do desvio quadrático dos coeficientes de atividade.

A Tabela 5.1 contém os valores dos parâmetros de interação binária do sistema ácido mirístico + ácido palmítico e os valores do desvio padrão na temperatura (T) e na composição da fase vapor (y).

**Tabela 5.1** - Parâmetros de interação binária. Sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2).

	$A_{12} / K$	$A_{21} / K$	$\alpha_{12}$	<b>Desvio padrão em T/K</b>	<b>Desvio padrão em y</b>
<b>Wilson</b>	-385,2154	721,3325	-	0,1748	0,0029
<b>UNIQUAC</b>	-34,5870	33,3755	-	0,2426	0,0035
<b>NRTL</b>	-154,3966	141,1543	0,2972	0,2393	0,0035

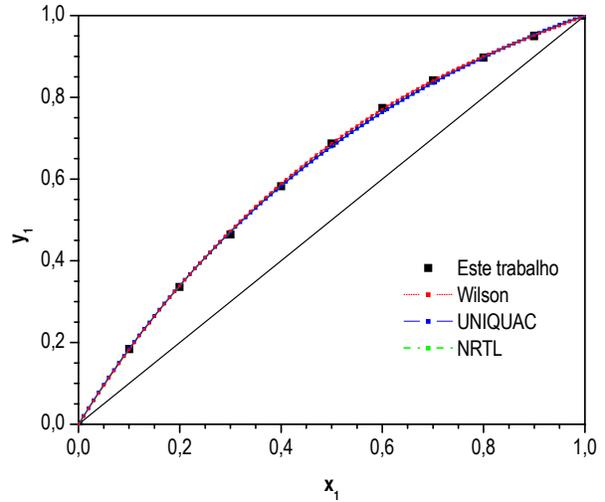
Analisando as Figuras 5.17 e 5.18, pode-se observar que os dados experimentais e os  $y_i$  calculados para o sistema ácido mirístico + ácido palmítico tiveram uma boa concordância com os modelos de  $g^E$ .



**Figura 5.17** - Diagrama T-x-y.

Sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2).

Dados experimentais e calculados a 50 mmHg.



**Figura 5.18** - Diagrama y-x.

Sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2).

Dados experimentais e calculados a 50 mmHg.

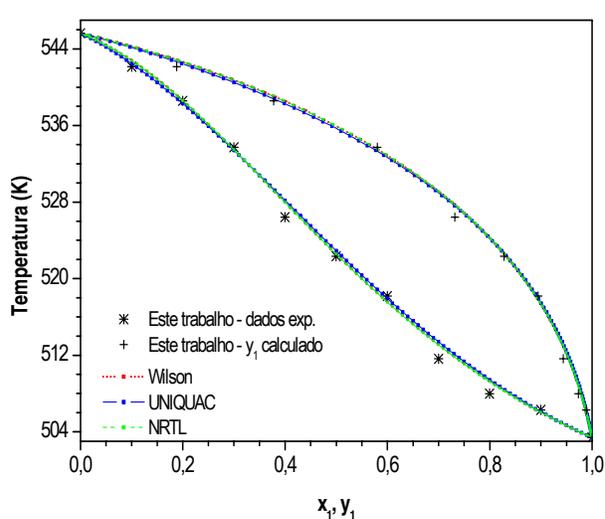
Os três modelos de  $g^E$  utilizados neste trabalho se ajustaram muito bem aos dados experimentais, porém o modelo de Wilson apresentou valores menores de desvio padrão na temperatura (T) e na composição da fase vapor (y).

Para o sistema com quatro carbonos de diferença (ácido mirístico + ácido esteárico) os dados experimentais e os  $y_i$  calculados pela equação da coexistência também tiveram uma boa concordância com os modelos de  $g^E$  conforme apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** - Parâmetros de interação binária. Sistema ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2).

	$A_{12} / K$	$A_{21} / K$	$\alpha_{12}$	Desvio padrão em T/K	Desvio padrão em y
<b>Wilson</b>	-91.4800	-321.8990	-	0.5992	0.0056
<b>UNIQUAC</b>	-183.0711	165.3752	-	0.6826	0.0067
<b>NRTL</b>	-376.0705	-44.3186	0.3098	0.5944	0.0055

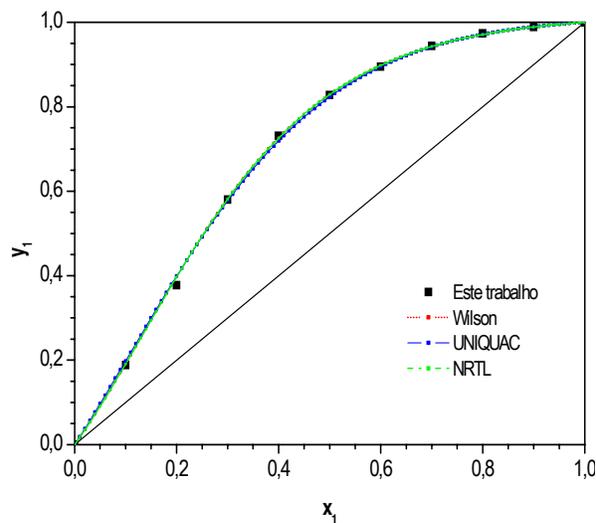
Os dados obtidos para este sistema mostram claramente que os modelos de Wilson, UNIQUAC e NRTL se ajustaram aos dados experimentais, no entanto os modelos de Wilson e NRTL apresentaram praticamente o mesmo comportamento quando compara-se os desvios na temperatura e na composição da fase vapor.



**Figura 5.19** - Diagrama T-x-y.

Sistema ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2).

Dados experimentais e calculados a 50 mmHg.



**Figura 5.20** - Diagrama y-x.

Sistema ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2).

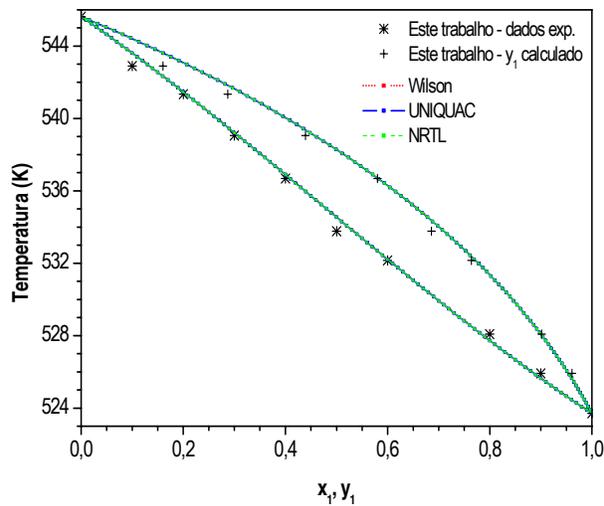
Dados experimentais e calculados a 50 mmHg.

Já em relação ao sistema de maior cadeia saturada estudado (ácido palmítico + ácido esteárico), os três modelos utilizados se ajustaram muito bem aos dados experimentais apresentando desvios praticamente idênticos (Tabela 5.3).

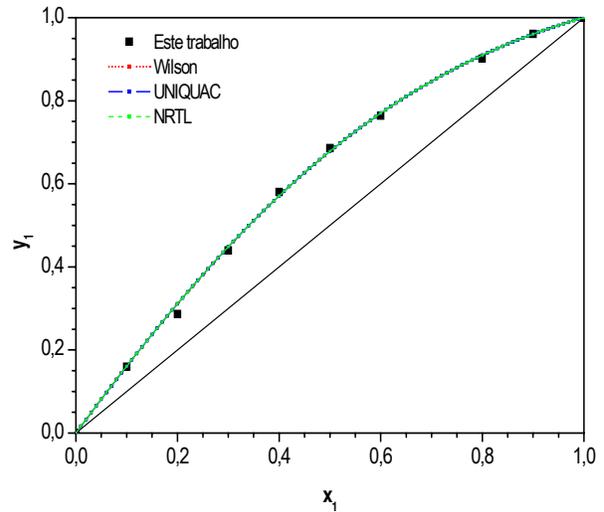
As Figuras 5.21 e 5.22 representam as curvas de ELV dos dados experimentais e os obtidos a partir dos modelos de  $g^E$  estudados. Os diagramas demonstram um comportamento ideal conforme era previsto para todos os sistemas graxos deste trabalho.

**Tabela 5.3** - Parâmetros de interação binária. Sistema ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2).

	$A_{12} / K$	$A_{21} / K$	$\alpha_{12}$	Desvio padrão em T/K	Desvio padrão em y
<b>Wilson</b>	-175.8891	53.1538	-	0.2773	0.0073
<b>UNIQUAC</b>	12.1273	-24.4908	-	0.2777	0.0073
<b>NRTL</b>	67.8124	-188.3329	0.3003	0.2773	0.0073

**Figura 5.21** - Diagrama T-x-y.

Sistema ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2).  
Dados experimentais e calculados a 50 mmHg.

**Figura 5.22** - Diagrama y-x.

Sistema ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2).  
Dados experimentais e calculados a 50 mmHg.

---

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 6.1 Conclusões

Na fase inicial deste trabalho foram realizadas a instalação de uma célula de pressão e as adaptações necessárias de um sistema de vácuo a esta célula do DSC, o treinamento e aperfeiçoamento da técnica e a calibração do equipamento. Posteriormente, o trabalho visou à comprovação da técnica experimental na determinação de curvas de pressão de vapor de dois compostos orgânicos. Este estudo foi primordial para que o DSC iniciasse os primeiros passos para a investigação do equilíbrio líquido vapor de misturas binárias.

Os resultados obtidos com H<sub>2</sub>O serviram como treinamento e aperfeiçoamento da técnica experimental, pois o uso do DSC na determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor são inexistentes na literatura e exigem um estudo mais aprofundado no manuseio deste equipamento em baixas pressões. Outros avanços obtidos estavam relacionados com a quantidade de amostra e o tamanho do orifício na tampa. Testes mostraram que furos de 0,25 mm no centro da tampa apresentaram endotermas mais nítidas e evitavam a pré-vaporização que ocorria em tampas com orifícios maiores. A quantidade de amostra também teve um papel decisivo na qualidade dos termogramas. Isto porque quantidades muito grande de amostra afetavam os picos. (tópico 2.7 – Figura 2.8)

Com o ácido caprílico os testes consistiram em analisar o comportamento em baixas pressões de um composto da mesma família que os reagentes que foram estudados ao longo desse trabalho. Nestas análises, estudaram-se em que pressões havia dificuldade de controle para que adaptações ao sistema fossem feitas. Isto evitava que oscilações de pressão comprometessem as medidas da temperatura de ebulição para este ácido graxo.

Em relação à validação da técnica experimental na determinação das curvas de pressão de vapor, o decano e o ácido esteárico foram usados por apresentarem bons dados na literatura. Os resultados comprovaram a aplicabilidade da técnica, embora em condições muito baixas de pressão, a temperatura de ebulição apresentou um desvio maior em comparação ao da literatura, fato já

relatado nesse trabalho, está relacionado com a perda de sensibilidade e resolução, devido ao aumento da resistência térmica entre os discos termoelétricos e a amostra da panela.

Dados de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo ácidos graxos são raros na literatura, e o trabalho desenvolvido contribuiu com novos dados de equilíbrio líquido-vapor a partir da técnica do DSC, que utiliza de um menor tempo de operação e menor quantidade de amostra em cada ensaio.

O sistema ácido mirístico + ácido palmítico apresentou boa concordância com um dos poucos dados da literatura, colaborando com novos parâmetros dos modelos termodinâmicos e na determinação de outros sistemas graxos relatados neste trabalho. Os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC mostraram-se adequados na representação do ELV de todos os sistemas saturados estudados, apresentando desvios da temperatura e da composição da fase vapor muito próximos em cada sistema binário. Em relação ao sistema insaturado não foi possível distinguir uma separação de fases entre os ácidos linoléico e oléico por esta técnica analítica, uma vez que a diferença entre a temperatura de ebulição dos dois compostos é de praticamente zero.

Os dados medidos foram do tipo P-T-x, no entanto a composição da fase vapor foi calculada através do método de Hayden e O' Connell na determinação dos coeficientes de fugacidade. Estes coeficientes apresentaram-se bem próximos do comportamento ideal, conforme relatado por outros autores neste trabalho, o que descarta a hipótese de que fortes forças de interações moleculares para cadeias longas e saturadas pudessem influenciar no diagrama de equilíbrio líquido-vapor. Entretanto, o mais importante está sendo comprovado por este estudo. Que a metodologia se mostra possível de ser aplicada, com todas as vantagens já apresentadas no decorrer deste trabalho.

## 6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como propostas que poderiam ser desenvolvidas para trabalhos futuros tem-se a questão referente a taxa de aquecimento. Este parâmetro precisa ser explorado através de um planejamento experimental, pois não se sabe ao certo o quanto esta taxa pode influenciar nas endotermas de ebulição, uma vez que os dados de ELV não foram testados com muito afinco em diferentes taxas, devido a falta de tempo hábil para concretização dos estudos dentro do prazo previsto.

Comparar, através de um planejamento experimental, a influência do tamanho do *pinhole*, a quantidade de amostra e a rampa de aquecimento nas endotermas de ebulição. Ou ainda, a utilização de uma esfera de tungstênio sobre um furo relativamente maior do que o aplicado neste estudo, verificando em quais possibilidades há uma maior estabilidade do ELV.

A consideração da entalpia de vaporização da mistura é um tema também a ser discutido em próximos trabalhos, já que na equação da coexistência admite-se que o  $\Delta H_{\text{vap}}$  é constante durante todo o evento térmico. Critério que de certa forma pode ser aceito, em vista dos ácidos graxos em estudo não apresentarem diferenças muito grande entre as temperaturas de ebulição (Tabela 2.1). Portanto, um possível trabalho seria determinar, utilizando-se do DSC, as entalpias envolvidas em cada transição de fase.

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUL-GHEIT, A. K. Volatility Characteristics of Petroleum Fractions by Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 176, p. 107-114, 1991.

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.

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.

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

BAILEY, A. E., *Melting and Solidification of Fats*, Interscience, New York, 1950.

BARVE, J. A.; GUNSTONE, F. D., *Chem. Phys. Lipids* 7,311 – 323, 1971.

BONHORST, C. W.; ALTHOUSE, P. M. e TRIEBOLD, H. Esters of Naturally Occurring Fatty Acids – Physical Properties of Methyl, Propyl, and Isopropyl Esters of C<sub>6</sub> to C<sub>18</sub> Saturated Fatty Acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 40, nº 12, p. 2379-2384, 1948.

BOUBLIK, T., FRIED, V. e HÁLA, E. The Vapours Pressures of Pure Substances. *Physical Sciences data 17 2<sup>nd</sup> edition Elsevier.*, 1984

BUTROW ANN B. e SEYLER, R. J., Vapor Pressure by DSC: extending ASTM E 1782 below 5 kPa. *Thermochimica Acta*, 402 (2003) 145 – 152.

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.

CONTRERAS, M.D.; GIRELA, F. e PARERA, A., *Thermochimica Acta*, vol. 219, p. 167, 1993.

DDBST - Dortmund Data Bank Software Package - Educational version - 2003, [www.ddbst.de](http://www.ddbst.de).

DIESEL, R.; The Diesel Oil-Engine, *Engineering* 93:395-406 (1912). *Chem. Abstr.* 6:1984 (1912).

DIPPR Information And Data Evaluation Manager v. 1.2.0

GARCIA, C. M. *Transesterificação de óleos vegetais*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2006. (Tese de Mestrado em Química).

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).

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

FREDENSLUND, A., GMEHLING, J. and RASMUSSEN, P., *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group-contribution method*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.

GELIN E. e SARGE, St. M., Calibration of differential scanning calorimeters, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, nº 11, p. 1789 – 1800, 1995.

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.

HAYDEN, J. G. e O'CONNELL, J. P. A generalized method for predicting second virial coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and development*, vol. 14, nº 3, p. 209-216, 1975.

HENKEL KGaA: *TVV-Stoffwertehandbuch Fettsäure*, 1985.

HÖHNE, G. W. H., *J. Thermal Anal*, 37, 1991.

JOHNSON R. W. e FRITZ, E., *Fatty Acids in Industry: processes, properties, derivatives, applications*. Editora Marcel Dekker, 1989

JONES, K. e SEYLER, R., Differential Scanning Calorimetry for Boiling Points and Vapor Pressure. TA Instruments notes, 1994.

KEMME, H. R.; KREPS, S. I., *J. Chem Eng. Data*, 14 (1969), 98.

KRÄHENBÜHL, M. A. *Tratamento termodinâmico do equilíbrio líquido-vapor*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1987. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

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

MACIEL, M.R.W. *Determinação do excesso da energia livre de Gibbs de sistemas do tipo n-hexano/álcool alifático na faixa de 323,15 a 348,15K e de 30 a 130 kPa*. Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, p 63 – 66, 1985.

MANGUM, B. W. e FURUKAWA, G. T., *International Practical Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*. NIST Technical Note 1265.

MARINI, A.; BERBENNI, V. e MASSAROTTI, V., The effect on heat flux DSC measurements of physico-chemical properties of the sample, *Thermochimica Acta*, 138 (1989) 259 – 266.

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.

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.

MÜLLER E. e STAGE H., Experimentelle Vermessungen von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten, *Springer Verlag*, Berlin 1961.

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.

NOTHNAGEL, K. H.; ABRAMS, D. S. e PRAUSNITZ, J. M., Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures. *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, 12(1): 25-35, 1973.

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 AZEVEDO, E. G. *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.

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

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.

SARASOHN, I. M., *DuPont Thermogram*, 2 (1965).

SAYEGH, S. G. e VERA, J. H. Model-free methods for vapor-liquid equilibria calculations. *Chemical Engineering Science*, vol. 35, p. 2247-2256, 1980.

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.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders Brace College Publishers, 1992.

STRAGEVITCH, L. *Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1997. (Tese de Doutorado em Engenharia Química).

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.

ULLMANN, F., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*., 5<sup>th</sup> edition, VCH publishers, 1985.

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.

## APÊNDICE A - DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR

**Tabela A.1** – Comparação dos dados de pressão de vapor do decano obtidos pelo DSC.

<b>Este trabalho</b>		<b>Casserino et al. (1996)</b>		<b>Desvio** Relativo / %</b>
Pressão / mmHg	Temperatura / K	Pressão / mmHg	Temperatura / K	
5	321,67	5	318,65	0,9477
20	341,01	20	344,75	1,0848
40	360,09	40	359,25	0,2338
100	382,00	100	381,75	0,0655
200	400,07	200	401,35	0,3189
400	422,26	400	423,65	0,3281
≈713*	444,79	760	447,25	-

\* Pressão ambiente medida no momento do experimento.

\*\* Desvio Relativo (%) =  $\frac{|literatura - experimental|}{literatura} \cdot 100\%$

**Tabela A.2** – Dados de pressão de vapor do ácido esteárico obtidos pelo DSC.

<b>Este trabalho</b>		<b>Pool e Ralston (1942)</b>	
Pressão / mmHg	Temperatura / K	Pressão / mmHg	Temperatura / K
5	484,36	4	482,35
8	497,26	8	497,25
12	507,13	16	513,15
16	512,22	32	530,25
21	519,66	-	-
26	524,60	-	-

## APÊNDICE B - DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

**Tabela B.1** – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das amostras. Sistema: ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2).

$x_1$ teórico	$m_1$ teórico / g	$m_2$ teórico / g	$m_1$ pesado / g	$m_2$ pesado / g	$x_1$ obtido
0,0	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
0,1	0,0900	0,9100	0,0902	0,9099	0,1002
0,2	0,1821	0,8179	0,1819	0,8185	0,1997
0,3	0,2763	0,7237	0,2766	0,7238	0,3002
0,4	0,3726	0,6274	0,3728	0,6274	0,4002
0,5	0,4711	0,5289	0,4713	0,5287	0,5002
0,6	0,5719	0,4281	0,5721	0,4279	0,6002
0,7	0,6751	0,3249	0,6749	0,3249	0,6999
0,8	0,7808	0,2192	0,7807	0,2191	0,8000
0,9	0,8891	0,1109	0,8891	0,1111	0,8999
1,0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
<b>massa total</b>	<b>5,3090</b>	<b>5,6910</b>	<b>5,3096</b>	<b>5,6913</b>	

<sup>1</sup> ácido mirístico

<sup>2</sup> ácido palmítico

**Tabela B.2** – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das amostras. Sistema: ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2).

$x_1$ teórico	$m_1$ teórico / g	$m_2$ teórico / g	$m_1$ pesado / g	$m_2$ pesado / g	$x_1$ obtido
0,0	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
0,1	0,0819	0,9181	0,0821	0,9181	0,1002
0,2	0,1672	0,8328	0,1670	0,8331	0,1998
0,3	0,2560	0,7440	0,2559	0,7442	0,2999
0,4	0,3486	0,6514	0,3486	0,6519	0,3998
0,5	0,4453	0,5547	0,4451	0,5549	0,4998
0,6	0,5463	0,4537	0,5462	0,4539	0,5998
0,7	0,6520	0,3480	0,6523	0,3479	0,7002
0,8	0,7625	0,2375	0,7622	0,2380	0,7996
0,9	0,8784	0,1216	0,8784	0,1216	0,9000
1,0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
<b>massa total</b>	<b>5,1382</b>	<b>5,8618</b>	<b>5,1378</b>	<b>5,8636</b>	

<sup>1</sup> ácido mirístico

<sup>2</sup> ácido esteárico

**Tabela B.3** – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das amostras. Sistema: ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2).

$x_1$ teórico	$m_1$ teórico / g	$m_2$ teórico / g	$m_1$ pesado / g	$m_2$ pesado / g	$x_1$ obtido
0,0	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
0,1	0,0910	0,9090	0,0912	0,9091	0,1002
0,2	0,1839	0,8161	0,1840	0,8160	0,2001
0,3	0,2787	0,7213	0,2787	0,7212	0,3001
0,4	0,3754	0,6246	0,3755	0,6245	0,4001
0,5	0,4741	0,5259	0,4742	0,5259	0,5001
0,6	0,5748	0,4252	0,5746	0,4254	0,5998
0,7	0,6778	0,3222	0,6777	0,3223	0,7000
0,8	0,7829	0,2171	0,7828	0,2172	0,7999
0,9	0,8903	0,1097	0,8903	0,1098	0,9000
1,0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
<b>massa total</b>	<b>5,3287</b>	<b>5,6713</b>	<b>5,3290</b>	<b>5,6714</b>	

<sup>1</sup> ácido palmítico

<sup>2</sup> ácido esteárico

**Tabela B.4** – Quantidade dos reagentes puros utilizados na preparação das amostras. Sistema: ácido linoléico (1) + ácido oléico (2).

$x_1$ teórico	$m_1$ teórico / g	$m_2$ teórico / g	$m_1$ pesado / g	$m_2$ pesado / g	$x_1$ obtido
0,0	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
0,1	0,0994	0,9006	0,1063	0,9009	0,1062
0,2	0,1989	0,8011	0,1968	0,7989	0,1988
0,3	0,2985	0,7015	0,2980	0,7087	0,2975
0,4	0,3983	0,6017	0,3978	0,6016	0,3998
0,5	0,4982	0,5018	0,4994	0,5029	0,5000
0,6	0,5983	0,4017	0,6013	0,4093	0,5967
0,7	0,6985	0,3015	0,6970	0,3092	0,6942
0,8	0,7989	0,2011	0,8001	0,2016	0,7999
0,9	0,8994	0,1006	0,9015	0,1037	0,8975
1,0	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
<b>massa total</b>	<b>5,4882</b>	<b>5,5118</b>	<b>5,4982</b>	<b>5,5368</b>	

<sup>1</sup> ácido linoléico

<sup>2</sup> ácido oléico

**Tabela B.5** – Massa molecular dos reagentes estudados neste trabalho.

<b>Ácido Graxo</b>	<b>Massa molecular* / g.mol<sup>-1</sup></b>
Mirístico	228,38
Palmítico	256,42
Esteárico	284,48
Oléico	282,46
Linoléico	280,45

\* *Dados retirados do banco de dados DIPPR*

As frações molares teóricas ( $x_1$ ) foram calculadas para 1 g de massa total. Esta quantidade foi fixada justamente para que o cálculo das massas teóricas ( $m_1$  e  $m_2$ ) fossem possíveis de serem determinadas utilizando a função *solver* do Excel, a partir das massas molares de cada componente puro. A equação envolvida nos cálculos é dada por:

$$\frac{\frac{m_1}{PM_1}}{\frac{m_1}{PM_1} + \frac{m_2}{PM_2}} = x_1 \quad (\text{AE.1})$$

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, e calculou a fração molar obtida utilizando-se da mesma equação AE.1.

**Tabela B.6** – Comparação dos dados de equilíbrio líquido-vapor. Sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg.

Este trabalho - DSC			Müller e Stage (1961) - Ebuliômetro			$\Delta T / K$	$\Delta y_1$
Temp. / K	$x_1^*$	$y_1$ (calc.)	Temp. / K	$x_1$	$y_1$		
523,71	0,0	0,0000	524,15	0,0	0,0000	0,44	0,0000
521,35	0,1	0,1839	521,15	0,1	0,1870	0,20	0,0031
518,39	0,2	0,3358	518,55	0,2	0,3420	0,16	0,0062
516,65	0,3	0,4647	516,15	0,3	0,4740	0,50	0,0093
513,90	0,4	0,5822	513,95	0,4	0,5840	0,05	0,0018
511,93	0,5	0,6873	511,95	0,5	0,6800	0,02	0,0073
509,46	0,6	0,7741	509,95	0,6	0,7620	0,49	0,0121
508,21	0,7	0,8413	508,15	0,7	0,8330	0,06	0,0083
505,90	0,8	0,8968	506,45	0,8	0,8960	0,55	0,0008
505,06	0,9	0,9495	504,95	0,9	0,9510	0,11	0,0015
503,40	1,0	1,0000	503,65	1,0	1,0000	0,25	0,0000
<b>Desvio padrão (<math>\sigma</math>)</b>						<b>0,20</b>	<b>0,0042</b>

<sup>1</sup> refere-se ao composto mais volátil - ácido mirístico

\* valores aproximados do “ $x_1$  obtido” da Tabela B.1

$$\Delta T = |T_{\text{Este trabalho}} - T_{\text{Lit.}}|$$

$$\Delta y_1 = |y_1 \text{ (calculado)} - Y_1|$$

**Tabela B.7** – Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa Thertest.for. Sistema: ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 15 °C/min.

Temperatura / K	$x_1$	$y_1$ (calc.)	$\phi_1$	$\phi_2$
523,71	0,0000	0,0000	0,9999	0,9999
521,35	0,1002	0,1839	0,9969	1,0002
518,39	0,1997	0,3358	0,9946	1,0009
516,65	0,3002	0,4647	0,9929	1,0020
513,90	0,4002	0,5822	0,9915	1,0033
511,93	0,5002	0,6873	0,9904	1,0048
509,46	0,6002	0,7741	0,9895	1,0064
508,21	0,6999	0,8413	0,9890	1,0078
505,90	0,8000	0,8968	0,9883	1,0092
505,06	0,8999	0,9495	0,9881	1,0105
503,40	1,0000	1,0000	0,9877	1,0120

**Tabela B.8** – Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa Thertest.for. Sistema: ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 25 °C/min.

Temperatura / K	$x_1$	$y_1$ (calc.)	$\phi_1$	$\phi_2$
545,63	0,0000	0,0000	0,9999	0,9999
542,15	0,1002	0,1884	0,9977	1,0001
538,57	0,1998	0,3778	0,9957	1,0009
533,72	0,2999	0,5803	0,9938	1,0023
526,43	0,3998	0,7317	0,9922	1,0043
522,34	0,4998	0,8280	0,9914	1,0059
518,19	0,5998	0,8947	0,9906	1,0073
511,62	0,7002	0,9437	0,9894	1,0092
507,99	0,7996	0,9735	0,9887	1,0104
506,29	0,9000	0,9888	0,9883	1,0111
503,40	1,0000	1,0000	0,9877	1,0120

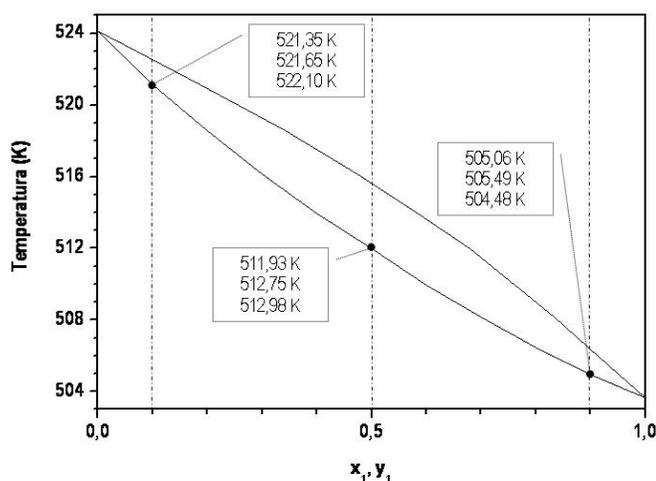
**Tabela B.9** – Dados dos coeficientes de fugacidade e composição da fase vapor calculados pela equação da coexistência com o auxílio do programa Theretest.for. Sistema: ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2) a 50 mmHg e taxa de aquecimento de 15 °C/min.

<b>Temperatura / K</b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>y<sub>1</sub> (calc.)</b>	<b>φ<sub>1</sub></b>	<b>φ<sub>2</sub></b>
545,63	0,0000	0,0000	0,9999	0,9999
542,90	0,1002	0,1601	0,9975	1,0001
541,34	0,2001	0,2869	0,9958	1,0006
539,06	0,3001	0,4394	0,9940	1,0015
536,68	0,4001	0,5800	0,9927	1,0028
533,77	0,5001	0,6858	0,9917	1,0041
532,16	0,5998	0,7642	0,9911	1,0053
528,09	0,7000	0,9016	0,9901	1,0079
525,91	0,7999	0,9607	0,9897	1,0092
523,71	0,9000	1,0000	0,9893	1,0104

## APÊNDICE C - CÁLCULOS DOS DESVIOS

### C.1. Desvio na Temperatura

Para determinar o desvio da temperatura do DSC, repetiu-se por mais duas vezes os pontos do diagrama localizados nas extremidades (0,1 e 0,9) e a composição intermediária de 0,5. As temperaturas encontradas para o sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg estão apresentadas no diagrama de fase ilustrativo da Figura C.1.



**Figura C.1** – Diagrama de fase ilustrativo para o sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) a 50 mmHg, representando os pontos em que foram feitas as triPLICatas para todos os diagramas de ELV obtidos neste trabalho.

A partir das temperaturas obtidas para cada composição  $x_1$  avaliada, determinou-se a média das temperaturas e calculou-se um delta T médio (Equação AC.1).

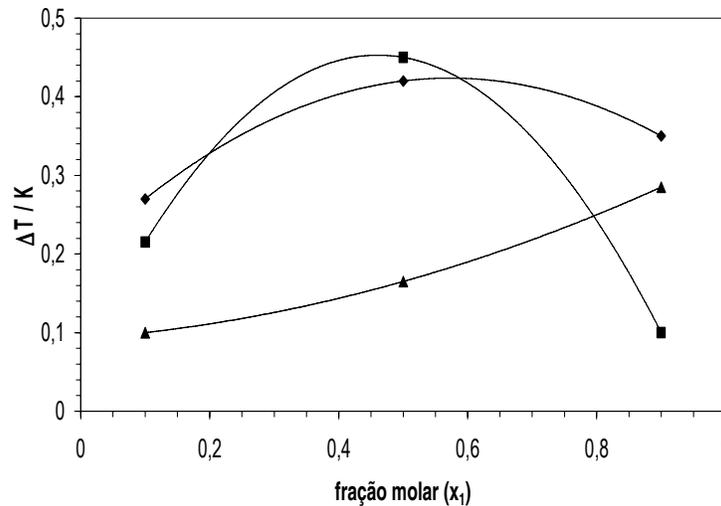
$$\Delta T_{\text{médio}} = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 |T_{\text{média}} - T_n| \quad (\text{AC.1})$$

Onde o termo  $n$  se refere à temperatura de cada ponto da triPLICata.

**Tabela C.1** - Desvios das temperaturas obtidos para cada triplicata em todos os sistemas estudados.

Sistema	Fração molar ( $x_1$ )		
	0,1	0,5	0,9
	$\Delta T(x_1)_{\text{médio}} / \text{K}$		
ácido mirístico + ácido palmítico	0,27	0,42	0,35
ácido mirístico + ácido esteárico	0,22	0,45	0,10
ácido palmítico + ácido esteárico	0,10	0,17	0,29

Com os  $\Delta T$ 's médio calculados para as três frações molares, atribuiu-se a estas composições a função de representar as diferentes regiões do diagrama de fase, uma vez que a triplicata de todos levaria um tempo acima do cronograma de integralização da dissertação. Sendo assim ajustaram-se equações polinomiais (Figura C.2) em função da fração molar do componente mais volátil de cada sistema para calcular o quanto à temperatura poderia oscilar, para mais ou para menos, dentro de cada diagrama de equilíbrio.



**Figura C.2** - Determinação do desvio das temperaturas de acordo com a fração molar  $x_1$  de cada um dos sistemas envolvidos neste trabalho. Sistemas: ácido mirístico + ácido palmítico (♦), ácido mirístico + ácido esteárico (■) e ácido palmítico + ácido esteárico (▲).

**Tabela C.2** – Valores das constantes da equação polinomial de 2º grau de cada sistema graxo envolvido neste trabalho.

Sistemas graxos	Valores das constantes da equação		
	a*	b*	c*
ácido mirístico + ácido palmítico	-0,6875	0,7875	0,1981
ácido mirístico + ácido esteárico	-1,8281	1,6844	0,0648
ácido palmítico + ácido esteárico	0,1719	0,0594	0,0923

\* Equação de desvio:  $\Delta T(x_1) = a.x_1^2 + b.x_1 + c$

Utilizando-se das equações da Tabela C.2, os desvios da temperatura foram calculados para cada fração molar. A tabela abaixo apresenta os desvios obtidos considerando os polinômios obtidos.

**Tabela C.3** - Desvios da temperatura obtidos em cada fração molar para os sistemas graxos estudados.

Fração molar $x_1$	$\Delta T(x_1) / K$		
	ácido mirístico + ácido palmítico	ácido mirístico + ácido esteárico	ácido palmítico + ácido esteárico
0,0	0,20	0,06	0,09
0,1	0,27	0,21	0,10
0,2	0,33	0,33	0,11
0,3	0,37	0,41	0,13
0,4	0,40	0,45	0,14
0,5	0,42	0,45	0,16
0,6	0,42	0,42	0,19
0,7	0,41	0,35	0,22
0,8	0,39	0,24	0,25
0,9	0,35	0,10	0,28
1,0	0,30	0,08	0,32
$\Delta T_{\text{médio}} / K$	<b>0,35</b>	<b>0,28</b>	<b>0,18</b>

### C.2. - Desvio das frações molares $x_1$

As temperaturas de ebulição dos sistemas podem ser influenciadas pela fração molar  $x_1$ , que por sua vez pode ser influenciada por incertezas na determinação das massas ( $\Delta m_1$  e  $\Delta m_2$ ) pesadas para cada sistema (Maciel, 1985). Portanto:

$$x_1 = x_1(m_1, m_2) \quad (\text{AC.2})$$

Costa em 2004 demonstrou que diferenciando a expressão acima, o valor médio de  $\Delta x_1$  seria considerado como a soma da precisão da balança, uma vez que os valores médios de  $\Delta x_1$  (Tabela C.4) dos sistemas estudados foram menores que a precisão da balança (Equação AC.3), já que cada amostra contém dois ácidos graxos e ambos foram pesados.

$$\Delta x_1 = \Delta m_1 + \Delta m_2 = 2 \cdot 10^{-4} \quad (\text{AC.3})$$

**Tabela C.4** – Média da diferença entre a fração molar teórica e a obtida experimentalmente para cada uma das composições nos diferentes sistemas.

Sistemas graxos	Valor médio de $\Delta x_1$ *
ácido mirístico + ácido palmítico	$1,36 \times 10^{-4}$
ácido mirístico + ácido esteárico	$1,55 \times 10^{-4}$
ácido palmítico + ácido esteárico	$8,20 \times 10^{-5}$

\*  $\Delta x_1 = |x_{1\text{obtido}} - x_{1\text{teórico}}|$

## ANEXO A

### Propriedades físicas dos ácidos graxos

**Tabela D.1** - Propriedades físicas de cadeias lineares saturadas C6 – C30 de ácidos graxos (Ulmann, 1985).

Nome Sistemático (trivial)	Registro nº. CAS	Fórmula C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> O <sub>2</sub>	Ponto de Fusão, °C	Ponto de Ebulição, °C (p, kPa)
Hexanóico (capróico)	[142-62-1]	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	-3,9	205,8 (101,3)
Heptanóico (enântico)	[111-14-8]	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	-7,5	223 (101,3)
Octanóico (caprílico)	[124-07-2]	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	16,3	239,7 (101,3)
Nonanóico (pelargônico)	[112-05-0]	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	12,4	255,6 (101,3)
Decanóico (cáprico)	[334-48-5]	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	31,3	270 (101,3)
Undecanóico	[112-37-8]	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	28,5	284 (101,3)
Dodecanóico (láurico)	[143-07-7]	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	44,0	298 (101,3)
Tridecanóico	[638-53-9]	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	41,4	312,4 (101,3)
Tetradecanóico (mirístico)	[544-63-8]	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	54,4	191,4 (1,33)
Pentadecanóico	[1002-84-2]	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	52,1	201,1 (1,33)
Hexadecanóico (palmítico)	[57-10-3]	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	62,9	210,6 (1,33)
Heptadecanóico (margárico)	[506-12-7]	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	61,3	219,7 (1,33)
Octadecanóico (esteárico)	[57-11-4]	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	69,6	228,7 (1,33)
Nonadecanóico	[646-30-0]	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	68,7	237,4 (1,33)
Eicosanóico (araquídico)	[506-30-9]	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	75,4	245,9 (1,33)
Docosanóico (beénico)	[112-85-6]	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	80,0	263 (1,33)
Tetracosanóico (linocérico)	[557-59-5]	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	84,2	257 (0,533)
Hexacosanóico (cerótico)	[506-46-7]	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	87,7	271 (0,533)
Octacosanóico (montânico)	[506-48-9]	C <sub>28</sub> H <sub>56</sub> O <sub>2</sub>	90,9	285 (0,533)
triacontanóico (melissico)	[506-50-3]	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub>	93,6	299 (0,533)

**Tabela D.2** - Propriedades físicas de cadeias lineares insaturadas C11 – C22 de ácidos graxos (*Ulmann, 1985*).

Nome Sistemático (trivial)	Registro nº. CAS	Fórmula $C_nH_{2n-2}O_2$	Ponto de Fusão, °C	Ponto de Ebulição, °C (p, kPa)
10-Undecenóico	[112-38-9]	$C_{11}H_{20}O_2$	24,5	275
cis-9-Tetradecenoic (miristoléico)	[544-64-9]	$C_{14}H_{26}O_2$	-4,0	183-186 (1,87)
cis-9-Hexadecenóico (palmitoléico)	[373-49-9]	$C_{16}H_{30}O_2$	0,5	218-220 (2,0)
cis-6-Octadecenóico (petroselinóico)	[593-39-5]	$C_{18}H_{34}O_2$	33	237-238 (2,4)
Trans-6-octadecenóico (petroselaídico)	[593-40-8]	$C_{18}H_{34}O_2$	54	
cis-9-Octadecenóico (Oléico)	[112-80-1]	$C_{18}H_{34}O_2$	13,4 (I) 16,3 (II)	223 (1,33)
trans-9-Octadecenóico (elaidico)	[112-79-8]	$C_{18}H_{34}O_2$	45	226-228 (1,33)
cis,cis-9,12-Octadecadienóico (linoléico)	[60-33-3]	$C_{18}H_{32}O_2$	-5,0	224 (1,33)
trans-trans-9,12-Octadecadienóico (linolelaídico)	[506-21-8]	$C_{18}H_{32}O_2$	28-29	179-183 (0,11)
cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatrienóico	[463-40-1]	$C_{18}H_{30}O_2$	-11	224,5 (1,33)
trans,trans,trans-9,12,15- Octadecatrienóico (linolénico)	[28290-79-1]	$C_{18}H_{30}O_2$	30	
cis,trans,trans-9,11,13- Octadecatrienóico (l-eleosteárico)	[4337-71-7]	$C_{18}H_{30}O_2$	49	235 (1,6)
trans,trans,trans-9,11,13- Octadecatrienóico (l-eleosteárico)	[544-73-0]	$C_{18}H_{30}O_2$	71-72	
cis-9-Eicosenóico	[29204-02-2]	$C_{20}H_{38}O_2$	24-24,5	
5,8,11,14-Eicosatetraenóico (araquidônico)	[7771-44-0]	$C_{20}H_{32}O_2$	-49,5	
cis-13-Docosenóico (erúico)	[112-86-7]	$C_{22}H_{42}O_2$	34,7	254,5 (1,33)
trans-13-Docosenóico (brassídico)	[506-33-2]	$C_{22}H_{42}O_2$	61,9	285 (4,0)
Hexacosanóico (cerótico)	[2548-85-8]	$C_{22}H_{34}O_2$	-78	236 (0,67)

## ANEXO B

### Propriedades dos componentes puros dos ácidos graxos

Tabela E.1 – Propriedades das substâncias puras.

	Ácido Mirístico (C <sub>14:0</sub> )	Ácido Palmítico (C <sub>16:0</sub> )	Ácido Estéarico (C <sub>18:0</sub> )
Temperatura crítica / K	765,000	785,000	804,000
Pressão crítica / atm	16,778	14,900	13,400
Raio de giração / Angstrom	7,265	7,897	8,487
Parâmetro de associação	4,500	4,500	4,500
Parâmetro de solvatação	4,500	4,500	4,500
Momento dipolar / debye	1,679	1,739	1,670
Fator de compressibilidade crítico	0,217	0,212	0,208
Constantes de Antoine A <sup>1</sup>	7,956	6,698	6,568
Constantes de Antoine B <sup>1</sup>	2333,690	1628,290	1632,720
Constantes de Antoine C <sup>1</sup>	142,494	75,143	62,836

Dados retirados do banco de dados DIPPR e do programa DDB/SP

<sup>1</sup> Equação de Antoine:  $\log P \text{ (mmHg)} = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C}$

## ANEXO C

### Parâmetros dos Modelos de $g^E$

Tabela F.1 – Parâmetros UNIQUAC e Wilson obtidos na modelagem de cada sistema estudado.

Sistemas graxos	UNIQUAC				Wilson	
	$r_1$	$r_2$	$q_1$	$q_2$	$v_1 / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$v_2 / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
ácido mirístico + ácido palmítico	10,2952	11,6440	8,5520	9,6320	270,62	300,27
ácido mirístico + ácido esteárico	10,2952	12,9928	8,5520	10,712	270,62	280,28
ácido palmítico + ácido esteárico	11,6440	12,9928	9,6320	10,712	300,27	280,28