



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**LILIAN BOZZI BARBEIRO**

**PRESSÃO DE VAPOR E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE COMPOSTOS  
GRAXOS INSATURADOS: DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL COM DSC E  
MODELAGEM TERMODINÂMICA**

**CAMPINAS  
2019**

**LILIAN BOZZI BARBEIRO**

**PRESSÃO DE VAPOR E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE COMPOSTOS  
GRAXOS INSATURADOS: DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL COM DSC E  
MODELAGEM TERMODINÂMICA**

*Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia de Alimentos da  
Universidade Estadual de Campinas  
como parte dos requisitos exigidos  
para obtenção do título de Doutora em  
Engenharia de Alimentos.*

Orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Mauricio Matricarde Falleiro

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
PELA ALUNA LILIAN BOZZI BARBEIRO, E  
ORIENTADA PELO PROF. DR. ANTONIO  
JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES.

**CAMPINAS**

**2019**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, CNPq e FAPESP

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos  
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

B232p Barbeiro, Lilian Bozzi, 1987-  
Pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor de compostos graxos insaturados : determinação experimental com DSC e modelagem termodinâmica / Lilian Bozzi Barbeiro. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles.  
Coorientador: Rafael Mauricio Matricarde Falleiro.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Ácidos graxos insaturados. 2. Ésteres de ácidos graxos. 3. Misturas binárias. 4. Equilíbrio de fases. 5. Calorimetria exploratória diferencial. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Falleiro, Rafael Mauricio Matricarde. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Vapor pressure and liquid-vapor equilibrium of unsaturated fatty compounds : experimental determination with DSC and thermodynamic modeling

**Palavras-chave em inglês:**

Unsaturated fatty acids

Fatty acids esters

Binary mixtures

Phase balance

Differential scanning calorimetry

**Área de concentração:** Engenharia de Alimentos

**Titulação:** Doutora em Engenharia de Alimentos

**Banca examinadora:**

Antonio José de Almeida Meirelles [Orientador]

Alessandra Lopes de Oliveira

Ana Paula Badan Ribeiro

Julian Martínez

Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo

**Data de defesa:** 29-03-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia de Alimentos

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-7199-9251>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1565260543167328>

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles**

Universidade Estadual de Campinas  
Membro Titular

---

**Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira**

Universidade de São Paulo  
Membro Titular

---

**Profa. Dra. Ana Paula Badan Ribeiro**

Universidade Estadual de Campinas  
Membro Titular

---

**Profa. Dra. Lizzy Ayra Alcantara Veríssimo**

Universidade Federal de Lavras  
Membro Titular

---

**Prof. Dr. Julian Martínez**

Universidade Estadual de Campinas  
Membro Titular

*A Ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.*

*À minha mãe Maria Aparecida, pelo amor  
incondicional, orações e incentivo.  
Ao meu esposo Daniel, pelo companheirismo,  
motivação e por me fortalecer nos momentos  
difíceis.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, o centro da minha vida, por ter me sustentado em Suas mãos para que eu superasse as adversidades e provações.

À minha família, por todo amor, orações, proteção e apoio incondicional.

Ao meu esposo Daniel, pelo incentivo constante, por me dar tranquilidade para seguir em frente com meus objetivos e não desanimar com as dificuldades. Agradeço também por tornar meus dias mais leves e alegres.

Ao meu orientador professor Antonio José, meu exemplo de professor, pela oportunidade e confiança no meu trabalho, por todas as horas dispensadas em me ensinar e pela oportunidade de vivenciar um pouco de sua sabedoria.

Ao meu coorientador professor Rafael, pela atenção e motivação desde o primeiro contato. Sempre esteve disponível para me ajudar mesmo distante fisicamente. Agradeço também pela compreensão e paciência nas horas mais difíceis, e pelas valiosas sugestões e ensinamentos.

Aos colegas e professores do ExTrAE, pelo apoio, incentivo e bons momentos juntos.

Ao Laboratório de Propriedades Termodinâmicas da Faculdade de Engenharia Química, em especial à Professora Roberta, por disponibilizar equipamentos indispensáveis para realização dos experimentos, e Daniela por auxiliar no meu treinamento para utilização do DSC.

Às colegas, Ádina, Camila, Ingra e Paula, pelo companheirismo durante os semestres de disciplinas obrigatórias e pelos momentos de distração em nossos cafés e almoços na feirinha.

Aos meus padrinhos, Maria Luiza, Luiz Carlos, Renée e Clóvis, que foram meu alicerce no período de mudança para Campinas. Abriam as portas de suas casas e me receberam com todo amor e atenção.

À minha família de Piracicaba, por cada palavra de carinho e incentivo. Por me acolherem como filha e tornarem meus dias mais abençoados e felizes.

À Capes, pela concessão da bolsa. “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”

À Fapesp (2014/21252-0) e ao Cnpq (406963/2016-9), pelo suporte financeiro que tornou possível a realização do trabalho.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e por todas as considerações e sugestões.

Por fim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e me apoiaram durante esses anos.

Meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Conhecer propriedades físicas e termodinâmicas de compostos e suas misturas, juntamente com dados de equilíbrio de fases, permite projetar e aperfeiçoar os processos industriais. Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas são de suma importância tanto por motivos de aplicação industrial como para efeito de desenvolvimento de modelos termodinâmicos. O presente trabalho utilizou a técnica de calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) para determinar dados experimentais de pressão de vapor e ELV de sistemas binários de compostos graxos a baixas pressões. Esta técnica vem sendo empregada como um método alternativo capaz de obter dados de ELV de sistemas binários até então inéditos na literatura especializada, com menor tempo de operação e quantidades pequenas de amostras. O ponto de ebulição é determinado pela temperatura *onset*, ponto no qual ocorre a interseção das tangentes traçadas à linha base e à linha descendente do pico da endoterma gerada pelo DSC. A técnica envolve o controle da pressão desejada no interior da célula do equipamento via sistema de vácuo combinado com válvulas de regulação que permitem acesso de gás externo ao sistema. A técnica foi aprimorada no presente trabalho, utilizando-se como gás que circula no interior da célula nitrogênio, de forma a evitar risco de oxidação dos compostos graxos insaturados. Foram medidos valores de pressão de vapor para os ácidos graxos insaturados oleico, elaídico, linoleico e linolênico e para os ésteres graxos oleato de metila, elaidato de metila, linoleato de metila, linolenato de metila. Dados de ELV foram determinados experimentalmente para as seguintes misturas binárias: ácidos mirístico + linoleico; ácidos mirístico + linolênico; miristato de metila + linoleato de metila; miristato de metila + oleato de metila; palmitato de metila + linoleato de metila; palmitato de metila + oleato de metila; palmitato de metila + ácido linolênico. Após os ensaios experimentais, os dados de pressão de vapor foram ajustados pela equação de Antoine. Os modelos derivados da teoria de composição local (NRTL e UNIQUAC) foram utilizados para ajuste dos dados de ELV e, assim, obter os parâmetros de interação binária dos sistemas estudados. O modelo de contribuição de grupos UNIFAC foi utilizado para prever o comportamento dos sistemas propostos e avaliar a coerência dos dados experimentais obtidos.

**Palavras-chave:** ácidos graxos insaturados; ésteres de ácidos graxos; misturas binárias; equilíbrio de fases; calorimetria exploratória diferencial.

## ABSTRACT

The knowledge of physical and thermodynamic properties of pure compounds and their mixtures enable the design and optimization of industrial processes. Liquid-vapor equilibrium (ELV) data of mixtures are of paramount importance both for industrial applications and for the development of thermodynamic models. The present work used the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique to determine experimental data of vapor pressure and ELV of binary systems of fatty compounds at low pressures. This technique has been used as an alternative method capable of obtaining ELV data for binary systems previously unpublished in the specialized literature, with shorter operating time and small sample quantities. The boiling temperature is determined by the onset temperature, at which point the intersection of the tangents traced to the baseline and to the down ward line of the endotherm generated by the DSC occurs. The technique requires the control of the selected pressure inside the measuring cell via a vacuum system and two regulator valves that controls the circulation of outside gas within in the system. This technique was improved in the present work by circulating nitrogen with the cell in order to avoid any oxidation of unsaturated fatty compounds. Vapor pressure values were measured for the oleic, elaidic, linoleic and linolenic fatty acids and for the fatty esters methyl oleate, methyl elaidate, methyl linoleate, methyl linolenate. ELV data were determined experimentally for the following binary mixtures: myristic + linoleic acids; myristic + linoleic acids; myristic + linolenic acids; methyl myristate + methyl linoleate; methyl myristate + methyl oleate; methyl palmitate + methyl linoleate; methyl palmitate + methyl oleate; methyl palmitate + linolenic acid. After the experimental tests, the vapor pressure data were correlated by the Antoine equation. The models derived from local composition theory (NRTL and UNIQUAC) were used to adjust the ELV data and, thus, to obtain the binary interaction parameters of the systems studied. The UNIFAC group contribution model was used to predict the behavior of the proposed systems and to evaluate the coherence of the experimental data obtained.

**Keywords:** unsaturated fatty acids; fatty acids esters; binary mixtures; phase balance; Differential Scanning Calorimetry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Estrutura de um triacilglicerol. R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> representam ácidos graxos. ....	22
<b>Figura 2</b> - Estrutura de dois ácidos graxos com 18 carbonos. (a) ácido esteárico, saturado; (b) ácido oleico, insaturado. (Fonte: Marzzoco e Torres, 2014) .....	23
<b>Figura 3</b> - Reação de transesterificação para produção de biodiesel. R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> representam ácidos graxos. R <sub>4</sub> é o radical característico de cada tipo de álcool. (Fonte: Geris, et al., 2007).....	25
<b>Figura 4</b> - Exemplificação de um gráfico gerado pela técnica de DSC. (Adaptado de Matricarde Falleiro et al., 2012.).....	37
<b>Figura 5</b> - Determinação da temperatura de ebulição avaliando as tangentes traçadas em diferentes pontos da linha base. (Adaptado de Matricarde Falleiro, 2012.).....	40
<b>Figura 6</b> - Sistema de perfuração: suporte de fixação, mandril e broca. (Fonte: Matricarde Falleiro, 2012.).....	44
<b>Figura 7</b> - Esquema do aparato experimental. (1) Computador; (2) Manômetro digital; (3) Válvula micrométrica reguladora de pressão; (4) Calorímetro diferencial de varredura; (5) No-Break; (6) Válvula de alívio; (7) Tanque pulmão; (8) Bomba de alto vácuo. (Fonte: Matricarde Falleiro et al., 2012.).....	44
<b>Figura 8</b> - Célula de pressão do DSC. (Adaptado de TA Instrument.).....	45
<b>Figura 9</b> - Comportamento apresentado pelas endotermas de ebulição para o ácido linoleico. (Fonte: Matricarde Falleiro, 2012.) .....	46
<b>Figura 10</b> - Vista lateral da célula de pressão do DSC. (Adaptado de TA Instrument.) .....	46
<b>Figura 11</b> - Fluxograma de processo para determinação de temperatura de ebulição por DSC.....	48
<b>Figura 12</b> - Disposição dos cadinhos juntamente com a esfera de tungstênio dentro da célula de pressão. ....	48
<b>Figura 13</b> - Variação da pressão em função da temperatura para o tetradecano a (2,67 ± 0,042) kPa.....	52

<b>Figura 14</b> - Endotermas de ebulição para o ácido linoleico a 13,33 kPa: (—) com nitrogênio; (- - -) sem nitrogênio. ....	55
<b>Figura 15</b> - Comparação entre os testes com e sem fluxo de nitrogênio dentro da célula de pressão após o aquecimento. (A) panelinha com amostra; (R) panelinha de referência. ....	55
<b>Figura 16</b> - Comparação entre os testes com e sem fluxo de nitrogênio dentro da célula de pressão. (A) antes do aquecimento; (B) após o aquecimento com nitrogênio; (C) após o aquecimento sem nitrogênio. ....	56
<b>Figura 17</b> - Célula de pressão com adaptação da linha de nitrogênio. ....	57
<b>Figura 18</b> - Endotermas de ebulição do ácido mirístico (A) e tetradecano (B) em diferentes pressões: (◇) 2,67 kPa; (◆) 5,33 kPa; (□) 8,00 kPa; (■) 10,67 kPa; (○) 13,33 kPa e (●) 26,66 kPa. ....	58
<b>Figura 19</b> - Pressão de vapor dos compostos utilizados para validação: (▲) ácido mirístico; (◆) tetradecano; (-) Equação de Antoine. ....	60
<b>Figura 20</b> - Endotermas de ebulição dos ácidos (A) ácido oleico; (B) ácido elaidico; (C) ácido linoleico e (D) ácido linolênico em diferentes pressões: (◇) 2,67 kPa; (◆) 5,33 kPa; (□) 8,00 kPa; (■) 10,67 kPa; (○) 13,33 kPa e (●) 26,66 kPa. ....	61
<b>Figura 21</b> - Endotermas de ebulição dos ésteres (A) oleato de metila; (B) elaidato de metila; (C) linoleato de metila e (D) linolenato de metila em diferentes pressões: (◇) 2,67 kPa; (◆) 5,33 kPa; (□) 8,00 kPa; (■) 10,67 kPa; (○) 13,33 kPa e (●) 26,66 kPa. ....	62
<b>Figura 22</b> - Comparação das temperaturas de ebulição para tetradecano, ácido mirístico, ácido oleico e ácido elaidico obtidos neste trabalho e dados da literatura. (□) Tetradecano - Stull (1947); (◇) Tetradecano - Casserino et al. (1996); (○) Tetradecano - Matricarde Falleiro et al. (2012); (×) Ácido mirístico - Stull (1947); (+) Ácido mirístico - Pool and Ralston (1942); (-) Ácido mirístico - Matricarde Falleiro et al. (2012); (●) Ácido Oleico - Stull (1947); (▲) Ácido Oleico - Matricarde Falleiro et al. (2012); (▼) Ácido Elaidico - Stull (1947). ....	66
<b>Figura 23</b> - Pressão de vapor dos compostos graxos: (▲) ácido oleico; (◆) oleato de metila; (-) Equação de Antoine. ....	67
<b>Figura 24</b> - Pressão de vapor dos compostos graxos: (▲) ácido elaidico; (◆) elaidato de metila; (-) Equação de Antoine. ....	68

<b>Figura 25</b> - Pressão de vapor dos compostos graxos: (▲) ácido linoleico; (◆) linoleato de metila; (-) Equação de Antoine.....	68
<b>Figura 26</b> - Pressão de vapor dos compostos graxos: (▲) ácido linolênico; (◆) linolenato de metila; (-) Equação de Antoine.....	69
<b>Figura 27</b> - Endotermas de sistemas que apresentaram separação de picos na fração molar de 0,5 à pressão de 5,33 kPa.....	70
<b>Figura 28</b> - Equilíbrio líquido-vapor do sistema ácido mirístico (1) + ácido linoleico (2) a pressão de 5,33 kPa.....	72
<b>Figura 29</b> - Equilíbrio líquido-vapor do sistema ácido mirístico (1) + ácido linolênico (2) a pressão de 5,33 kPa. ....	73
<b>Figura 30</b> - Equilíbrio líquido-vapor do sistema miristato de metila (1) + linoleato de metila (2) a pressão de 5,33 kPa.....	74
<b>Figura 31</b> - Equilíbrio líquido-vapor do sistema miristato de metila (1) + oleato de metila (2) a pressão de 5,33 kPa.....	75
<b>Figura 32</b> - Equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de metila (1) + ácido linolênico (2) a pressão de 5,33 kPa. ....	76
<b>Figura 33</b> - Equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de metila (1) + oleato de metila (2) a pressão de 5,33 kPa.....	77
<b>Figura 34</b> - Equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de metila (1) + linoleato de metila (2) a pressão de 5,33 kPa.....	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Compostos graxos que foram analisados com suas respectivas estruturas e massa molar.....	49
<b>Tabela 2</b> - Misturas binárias de compostos graxos avaliadas este trabalho. ....	53
<b>Tabela 3</b> - Temperaturas de ebulição para o tetradecano e ácido mirístico obtidos neste trabalho e dados da literatura. ....	59
<b>Tabela 4</b> - Dados experimentais de pressão de vapor obtidos pela técnica de DSC para ácidos graxos. ....	63
<b>Tabela 5</b> - Dados experimentais de pressão de vapor obtidos pela técnica de DSC para ésteres graxos.....	64
<b>Tabela 6</b> - Comparação das temperaturas obtidas neste trabalho para ácido oleico, ácido elaidico e dados da literatura. ....	65
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: ácido mirístico e ácido linoleico à pressão de 5,33 kPa. ....	72
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: ácido mirístico e ácido linolênico à pressão de 5,33 kPa. ....	73
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: miristato de metila e linoleato de metila à pressão de 5,33 kPa.....	74
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: miristato de metila e oleato de metila à pressão de 5,33 kPa. ....	75
<b>Tabela 11</b> - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: palmitato de metila e ácido linolênico à pressão de 5,33 kPa. ....	76
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: palmitato de metila e oleato de metila à pressão de 5,33 kPa. ....	77
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: palmitato de metila e linoleato de metila à pressão de 5,33 kPa. ....	78
<b>Tabela 14</b> - Fator de qualidade ( $Q_{test,1}$ ) calculado para cada sistema estudado. ...	80
<b>Tabela 15</b> - Teste de consistência termodinâmica aplicado aos dados experimentais dos pontos ( $x_1 = 1$ e $x_1 = 0$ ).....	81

<b>Tabela A.1</b> - Desvio padrão da pressão em função do aumento de temperatura para o tetradecano a $(2,67 \pm 0,042)$ kPa. ....	88
<b>Tabela B.1</b> - Constantes de Antoine para os compostos utilizados na validação da técnica. ....	89
<b>Tabela B.2</b> - Constantes de Antoine para os ácidos graxos estudados. ....	89
<b>Tabela B.3</b> - Constantes de Antoine dos ésteres graxos estudados. ....	90
<b>Tabela B.4</b> - Avaliação do efeito da incerteza da medida de pressão na temperatura calculada pela equação de Antoine. ....	91
<b>Tabela C.1</b> - Dados experimentais para os sistemas binários estudados a pressão de 5,33 kPa. ....	92
<b>Tabela D.1</b> - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: ácido mirístico e ácido linoleico a 5,33 kPa. ....	93
<b>Tabela D.2</b> - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: ácido mirístico e ácido linolenico a 5,33 kPa. ....	93
<b>Tabela D.3</b> - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: miristato de metila e linoleato de metila a 5,33 kPa. ....	94
<b>Tabela D.4</b> - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: miristato de metila e oleato de metila a 5,33 kPa. ....	94
<b>Tabela D.5</b> - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: palmitato de metila e ácido linolenico a 5,33 kPa. ....	95
<b>Tabela D.6</b> - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: palmitato de metila e oleato de metila a 5,33 kPa. ....	95
<b>Tabela D.7</b> - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: palmitato de metila e linoleato de metila a 5,33 kPa. ....	96
<b>Tabela E.1</b> - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linoleico com seus respectivos desvios. ....	97
<b>Tabela E.2</b> - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linoleico com seus respectivos desvios. ....	98

<b>Tabela E.3</b> - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linoleico com seu respectivo desvio relativo.....	99
<b>Tabela E.4</b> - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linolênico com seus respectivos desvios.....	100
<b>Tabela E.5</b> - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linolenico com seus respectivos desvios.....	101
<b>Tabela E.6</b> - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linolênico com seu respectivo desvio relativo.....	102
<b>Tabela E.7</b> - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Miristato de metila + Linoleato de metila com seus respectivos desvios.....	103
<b>Tabela E.8</b> - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Miristato de metila + Linoleato de metila com seus respectivos desvios. ....	104
<b>Tabela E.9</b> - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Miristato de metila + Linoleato de metila com seu respectivo desvio relativo.....	105
<b>Tabela E.10</b> - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Miristato de metila + Oleato de metila com seus respectivos desvios.....	106
<b>Tabela E.11</b> - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Miristato de metila + Oleato de metila com seus respectivos desvios. ....	107
<b>Tabela E.12</b> - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Miristato de metila + Oleato de metila com seu respectivo desvio relativo. ....	108
<b>Tabela E.13</b> - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Palmitato de metila + Ácido Linolênico com seus respectivos desvios. ....	109
<b>Tabela E.14</b> - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Palmitato de metila + Ácido Linolênico com seus respectivos desvios. ....	110
<b>Tabela E.15</b> - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Palmitato de metila + Ácido Linolenico com seu respectivo desvio relativo. ....	111
<b>Tabela E.16</b> - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Palmitato de metila + Oleato de metila com seus respectivos desvios. ....	112
<b>Tabela E.17</b> - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Palmitato de metila + Oleato de metila com seus respectivos desvios. ....	113

<b>Tabela E.18</b> - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Palmitato de metila + Oleato de metila com seu respectivo desvio relativo. ....	114
<b>Tabela E.19</b> - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Palmitato de metila + Linoleato de metila com seus respectivos desvios. ....	115
<b>Tabela E.20</b> - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Palmitato de metila + Linoleato de metila com seus respectivos desvios. ....	116
<b>Tabela E.21</b> - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Palmitato de metila + Linoleato de metila com seu respectivo desvio relativo. ....	117
<b>Tabela A1</b> - Compostos graxos que foram utilizados com suas respectivas estruturas e massa molar. ....	118

## SUMÁRIO

<b>UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
1 INTRODUÇÃO .....	19
2 OBJETIVOS .....	20
2.1 OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 APLICAÇÕES DOS ÓLEOS DE ORIGEM VEGETAL .....	22
2.2 EQUILÍBRIO DE FASES .....	25
2.2.1 Modelos derivados da Teoria de composição Local.....	28
2.3 TESTE DE CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA.....	34
2.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	36
2.5 DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR E DE ELV DISPONÍVEIS NA LITERATURA .....	38
<b>CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
3.1.1 Materiais.....	43
3.1.2 Equipamentos .....	43
3.1.3 Adaptação da linha de nitrogênio à célula de pressão .....	45
3.1.4 Metodologia experimental .....	47
3.1.4.1 Calibração do DSC .....	49
3.1.4.2 Calibração da Pressão .....	50
3.1.4.3 Determinação das curvas de pressão de vapor.....	51
3.1.4.4 DETERMINAÇÃO DOS DADOS DE ELV PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS.....	52
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>54</b>
4.1 ADAPTAÇÃO E VALIDAÇÃO DA TÉCNICA PARA COMPOSTOS GRAXOS INSATURADOS....	54
4.2 DETERMINAÇÃO DE DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR .....	60
4.3 DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA MISTURAS BINÁRIAS .....	69
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>82</b>
<b>CAPÍTULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>83</b>
<b>CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>84</b>
<b>APÊNDICE A - CONTROLE DE PRESSÃO</b> .....	<b>88</b>
<b>APÊNDICE B - AJUSTE DA EQUAÇÃO DE ANTOINE E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS</b> .....	<b>89</b>
<b>APÊNDICE C - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR OBTIDOS COM DSC</b> .....	<b>92</b>

<b>APÊNDICE D - CÁLCULO DA INCERTEZA DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE TEMPERATURA PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS .....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE E - DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS ESTUDADOS. ....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO 1 - NOMENCLATURA, IDENTIFICAÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS GRAXOS.....</b>	<b>118</b>

## **CAPÍTULO 1 Introdução e Objetivos**

### **1 INTRODUÇÃO**

O estudo do equilíbrio de fases é um tema de interesse tanto no campo industrial como no científico. Conhecimento de dados de ELV é essencial para o projeto e operação de equipamentos, especialmente para processos que envolvem mudança de fase para purificação de componentes, tais como: absorção, esgotamento, destilação, entre outros. A separação dos componentes de uma mistura nesses processos requer compreensão do comportamento das fases vapor e líquida em equilíbrio. A modelagem, predição e o conhecimento de propriedades termodinâmicas possibilitam otimizar processos, eventualmente eliminando etapas e operações onerosas, bem como permitem caracterizar e descrever o comportamento dos sistemas envolvidos. Mesmo que na literatura estejam disponíveis dados de ELV para uma grande série de sistemas, ainda existem classes de misturas que precisam ser estudadas e, assim, facilitar o desenvolvimento de processos para diferentes sistemas nos setores industrial. No entanto, a obtenção desses dados experimentais por técnicas convencionais é, na maioria das vezes, demorada e pode ser inviável economicamente.

Uma técnica alternativa que vem sendo utilizada para obtenção de dados de ELV é a calorimetria diferencial exploratória. Essa técnica permite a obtenção de valores de pressão de vapor com utilização de pequenas quantidades de amostra e menor tempo de operação (CASSERINO et al., 1996). Dessa forma, torna-se uma alternativa promissora para estudo de misturas com componentes de alto custo. A análise térmica do DSC consiste em monitorar as diferenças entre o fluxo de calor para a substância de interesse e para uma de referência em uma função da temperatura da amostra, enquanto são submetidas a um aquecimento controlado (HÖHNE et al., 2003).

O grupo de pesquisa formado por pesquisadores do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExtrAE) da FEA/Unicamp, juntamente com o Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) da FEQ/Unicamp, tem realizado diversos estudos para a obtenção de dados experimentais, metodologias de ajuste e de predição do equilíbrio de sistemas contendo compostos graxos. A utilização da técnica DSC já foi estudada e

aprimorada neste grupo de pesquisa e comprovou-se a aplicabilidade da metodologia para obtenção de dados de pressão de vapor e ELV de compostos graxos, principalmente destes compostos saturados (MATRICARDE FALLEIRO et al., 2010; MATRICARDE FALLEIRO et al., 2012; SILVA et al., 2011a; SILVA et al., 2011b; DAMACENO e CERIANI, 2014; CUNICO et al., 2015; TRONI et al., 2016; DAMACENO e CERIANI, 2017; DAMACENO e CERIANI, 2018). Com o intuito de desenvolver e estender a metodologia a outros tipos de compostos e sistemas, o presente trabalho teve como objetivo utilizar a técnica de DSC para determinar dados experimentais de pressão de vapor e ELV de misturas de compostos graxos, principalmente de compostos e misturas com insaturações. Os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram utilizados para ajustar os dados obtidos. Além disso, o modelo de contribuição de grupos UNIFAC foi empregado para prever o comportamento das misturas, uma vez que dados experimentais para esses compostos e sistemas são inéditos na literatura, impossibilitando uma comparação de resultados.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho é investigar a transição de fases líquido-vapor de ácidos e ésteres graxos insaturados e de misturas binárias contendo estes compostos por meio da técnica da calorimetria exploratória diferencial.

### **2.2 Objetivos Específicos**

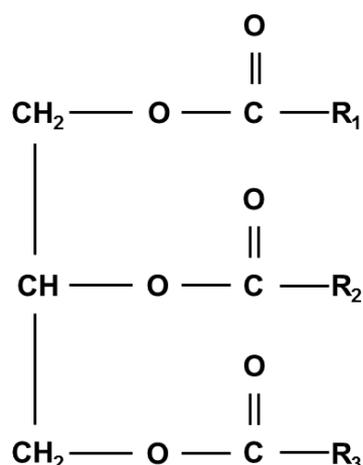
- Aperfeiçoar a técnica de determinação de dados de equilíbrio através do DSC, adaptando-se uma linha de nitrogênio que possibilite circulação do gás inerte dentro da célula de pressão;
- Determinar dados de pressão de vapor de ácidos graxos insaturados e verificar a influência da presença de nitrogênio na qualidade dos resultados;
- Determinar dados de pressão de vapor de ésteres graxos insaturados;

- Determinar experimentalmente dados de ELV de sistemas binários formados por ácidos graxos insaturados e saturados e ésteres graxos insaturados e saturados;
- Determinar os parâmetros de interação binária a partir dos modelos de energia de Gibbs em excesso;
- Empregar modelos de contribuição de grupos para prever o comportamento de misturas binárias propostas neste trabalho e comparar com os dados obtidos experimentalmente.

## CAPÍTULO 2 Revisão Bibliográfica

## 2.1 Aplicações dos óleos de origem vegetal

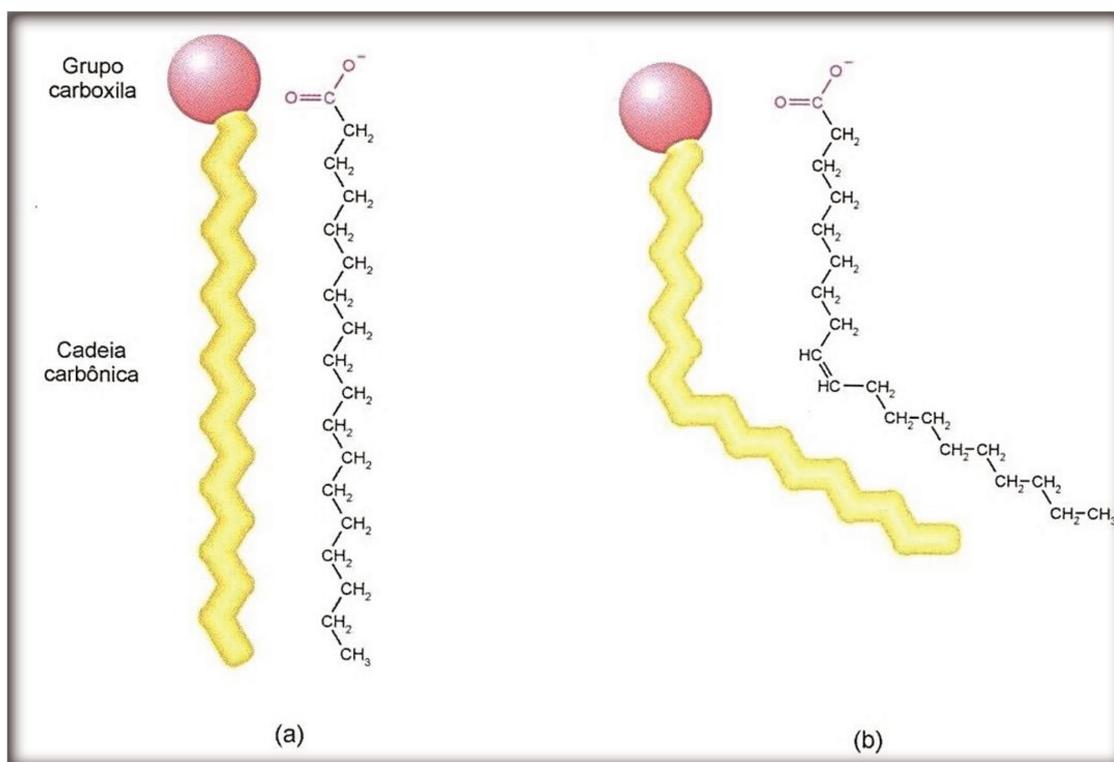
Óleos vegetais são constituídos predominantemente por triacilgliceróis que são formados por três ácidos graxos ligados ao glicerol (Figura 1).



**Figura 1** - Estrutura de um triacilglicerol. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> representam ácidos graxos.

Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos, normalmente com número par de átomos de carbono e cadeia sem ramificações. Apresentam um grupo carboxila (região polar) e uma cadeia carbônica (parte apolar) (Figura 2). Podem ser saturados ou conter uma ou mais insaturações (MARZZOCO e TORRES, 2014). O grau de saturação, posição das insaturações, tamanho da cadeia carbônica e linearidade (*cis* e *trans*) conferem aos ácidos graxos propriedades químicas e físicas diferentes, traçando um perfil diferenciado de cada ácido graxo (MOREIRA et al., 2002). Estas características determinam as propriedades físicas dos óleos, o que os tornam importantes para destiná-los a usos específicos. As cadeias dos ácidos graxos saturados são flexíveis e distendidas, podendo associar-se extensamente umas com as outras por meio de ligações hidrofóbicas. Os insaturados têm, na maioria das vezes, duplas ligações *cis*. Esse tipo de dupla ligação (*cis*) produz uma dobra rígida na cadeia, o que os torna quimicamente instáveis (MARZZOCO e TORRES, 2014). Ácidos graxos são de suma importância tanto na indústria química como na farmacêutica e alimentícia. Processos de separação e purificação dos

materiais graxos, bem como análise e projeto destes processos necessitam de propriedades químicas e termofísicas bem definidas (CERIANI et al, 2013).



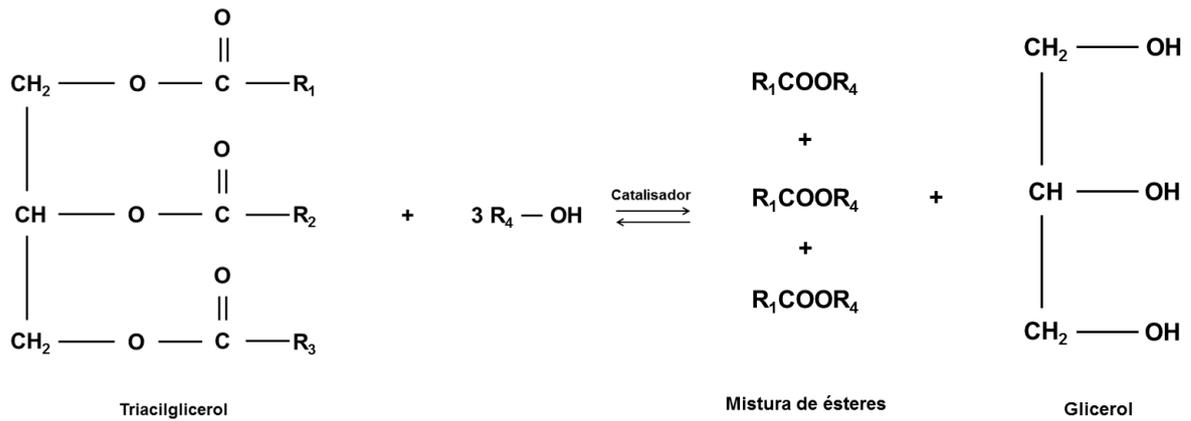
**Figura 2** - Estrutura de dois ácidos graxos com 18 carbonos. (a) ácido esteárico, saturado; (b) ácido oleico, insaturado. (Fonte: Marzzoco e Torres, 2014)

Estudos visando aperfeiçoar aplicações ou desenvolver novos usos de óleos vegetais e compostos derivados dos mesmos são de grande interesse na atualidade. Eles são utilizados em várias aplicações industriais, tais como emulsificantes, lubrificantes, plastificantes, surfactantes, solventes e resinas. Estes compostos são biodegradáveis, com baixa toxicidade, uma vez que são derivados de fontes renováveis, contribuindo para diminuição do uso de produtos químicos orgânicos voláteis (ERHAN, 2005).

Grande parte dos óleos produzidos é utilizada na alimentação humana e animal. Contudo, as propriedades desses compostos vêm despertando interesse para empregá-los em diversas áreas. Em resumo, o declínio das reservas de petróleo disponíveis e as regulamentações ambientais mais rigorosas têm motivado o interesse global em fontes renováveis de energia e produtos (SAXENA et al., 2013).

Após o processamento adequado, o óleo vegetal pode ser utilizado como lubrificante, matéria-prima na produção de biocombustível, de cosméticos, de produtos farmacêuticos, de aditivos de produtos alimentícios, de surfactantes, entre outros. A busca por materiais ecologicamente corretos levou à avaliação de lubrificantes à base de óleo vegetal, também chamados como biolubrificantes. As vantagens da utilização de biolubrificantes são sua origem renovável, baixa toxicidade, boa biodegradabilidade e algumas propriedades como maior capacidade de lubrificação, índice de viscosidade, detergência e baixa volatilidade (CAVALCANTE et al., 2014). A substituição dos óleos minerais por fluidos biodegradáveis em formulações de graxas tem sido realizada, uma vez que por serem renováveis e não tóxicas, as graxas à base de óleo vegetal representam menos perigo para o solo, água, flora e fauna em caso de derrame acidental ou durante a eliminação (ADHVARYU, 2005).

Outra aplicação é na produção de biodiesel. Este produto é uma alternativa para o diesel de petróleo que pode ser produzido por meio de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com álcool e na presença de um catalisador, resultando em uma mistura de ésteres. A utilização do biodiesel contribui para a mitigação das questões ambientais, como o aquecimento global e a poluição do ar, uma vez que, quando queimado, libera menos material particulado e menos enxofre que o diesel de petróleo, além de ser biodegradável e atóxico (IMAHARA et al., 2006). Os coprodutos obtidos a partir da produção do biodiesel têm valor comercial atrativo. Os ésteres metílicos ou etílicos, produtos da reação de transesterificação, possuem características físico-químicas semelhantes às do diesel convencional, embora sejam compostos de classes distintas, com a vantagem de serem menos poluentes, biodegradáveis, renováveis e não corrosivos. Já o glicerol é aproveitado por indústrias de cosméticos e de produtos de limpeza quando submetidos a uma etapa de purificação. Na Figura 3 é apresentada a reação de transesterificação para produção do biodiesel.



**Figura 3** - Reação de transesterificação para produção de biodiesel.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  representam ácidos graxos.  $R_4$  é o radical característico de cada tipo de álcool. (Fonte: Geris, et al., 2007)

## 2.2 Equilíbrio de fases

O termo equilíbrio se refere a uma condição na qual não se verificam mais modificações nas propriedades do sistema em relação ao tempo (PEREIRA e MEIRELES, 2013).

Dado um estado inicial de um fluido, as condições iniciais se modificarão seguindo um aumento de entropia, sendo que quando a entropia atinge o seu valor máximo ( $dS = 0$ ), o estado final de equilíbrio é atingido. Um sistema binário estará em equilíbrio quando as Equações de equilíbrio 1, 2 e 3 forem satisfeitas simultaneamente.

$$T^I = T^{II} \text{ (Equilíbrio Térmico)} \quad (1)$$

$$P^I = P^{II} \text{ (Equilíbrio Mecânico)} \quad (2)$$

$$\overline{G}_i^I = \overline{G}_i^{II} \text{ (Equilíbrio Químico)} \quad (3)$$

onde  $\overline{G}_i$  é a energia livre de Gibbs na fase  $i$  [J/mol],  $P^i$  pressão na fase " $i$ " [Pa] e  $T^i$  temperatura na fase  $i$  [K].

J. W. Gibbs definiu a função chamada potencial químico ( $\mu_i$ ) que pode expressar matematicamente o problema de equilíbrio de fases em termos de composição. No entanto, os potenciais químicos não são mensuráveis e são de difícil manipulação matemática, o que dificulta sua utilização na solução de problemas práticos. A energia de Gibbs e, conseqüentemente  $\mu_i$ , é definida em relação à energia interna e à entropia, duas grandezas para as quais valores absolutos são desconhecidos.

O potencial químico de um componente  $i$  é uma grandeza intensiva, que em termos da energia de Gibbs ( $G$ ) é definida como uma função das variáveis usualmente medidas: temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e composição ou número de moles de cada componente ( $N_i$ ), como apresentado na Equação 4:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P,N_{i \rightarrow j}} \quad (4)$$

onde  $G = \underline{NG}$

O equilíbrio líquido-vapor ocorre quando:

$$\underline{G}^L(T,P) = \underline{G}^V(T,P) \quad (5)$$

Como a energia livre de Gibbs é difícil de ser calculada, Lewis demonstrou que uma quantidade mais adequada, equivalente ao potencial químico, poderia ser obtida por uma simples transformação, introduzindo o conceito de fugacidade. Dessa forma, o equilíbrio termodinâmico em função das fugacidades ( $f_i$ ) é expresso por:

$$f_i^V(T,P) = f_i^L(T,P) \quad (6)$$

As quantidades intensivas observadas de um sistema líquido-vapor para caracterizar o equilíbrio são a pressão, a temperatura e as composições molares das fases líquida e vapor. Numa mistura de duas fases, líquida e vapor, em equilíbrio, um componente de uma das fases está em equilíbrio com o mesmo componente na

outra fase. Para sistemas binários, esta relação de equilíbrio pode ser visualizada em diagramas de ELV do tipo Pxy ou Txy.

A relação entre as fugacidades e as quantidades experimentais medidas é facilitada por duas funções auxiliares: o coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}$ ), relacionado com a fase vapor ( $\hat{f}_i^V$ ), com a composição de vapor ( $y_i$ ) e com a pressão total ( $P$ ) e o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) relacionado com a fugacidade da fase líquida ( $\hat{f}_i^L$ ), a composição da fase líquida ( $x_i$ ) e a fugacidade do estado padrão ( $f_i$ ).

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i \cdot P} \rightarrow \hat{f}_i^V = y_i \cdot \hat{\phi}_i \cdot P \quad (7)$$

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i \cdot f_i} \rightarrow \hat{f}_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i \quad (8)$$

Existem duas abordagens para descrição do ELV. A primeira abordagem é a  $\phi$ - $\phi$  (*phi-phi*), na qual equações de estado são utilizadas para descrever o ELV em ambas as fases. A outra é uma abordagem empregada em cálculos de ELV a baixas pressões ou a pressões moderadas (menor que 15 atm), denominada  $\gamma$ - $\phi$  (*gamma-phi*). Esta última utiliza o coeficiente de atividade para descrever a fase líquida e equações de estado são empregadas na modelagem da fase vapor (FERREIRA et al., 2012).

Igualando as Equações 7 e 8, temos:

$$y_i \cdot \phi_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i \quad (9)$$

Neste caso, como o interesse é avaliar sistemas em baixas pressões,  $f_i$  pode ser aproximado pelo produto da pressão de vapor do componente  $i$  ( $P_i^{sat}$ ), do coeficiente de fugacidade na saturação ( $\phi_i^{sat}$ ) e de um termo conhecido como fator de Poynting (fator exponencial) que calcula o efeito da pressão no comportamento da fase líquida.

$$f_i = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[ \frac{v_i^{sat}}{R \cdot T} \cdot (P - P_i^{sat}) \right] \quad (10)$$

Substituindo a Equação 10 na Equação 9 têm-se a equação para o cálculo do ELV que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas e em sistemas a pressões baixas ou moderadas. Para tanto, pode-se realizar algumas simplificações. O fator exponencial, que expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão, é usualmente desprezado, uma vez que a pressão de trabalho é muito baixa ou próxima da pressão de vapor. Os coeficientes  $\phi_i^{sat}$  e  $\phi_i$  são iguais a 1 nestas condições de trabalho.

$$y_i \cdot \phi_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left[ \frac{v_i^{sat}}{R \cdot T} \cdot (P - P_i^{sat}) \right] \quad (11)$$

O coeficiente de atividade é definido como:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{R \cdot T} \quad (12)$$

E o cálculo do coeficiente de atividade depende da teoria escolhida para determinar a energia livre de Gibbs de excesso ( $\bar{G}_i^E$ ). Existem várias teorias e modelos para descrever a  $\bar{G}_i^E$ , como a equação de Margules, equação de Van Laar, modelos NRTL, UNIFAC, UNIQUAC e entre outros. Neste trabalho foram empregados os modelos derivados da Teoria de composição local (NRTL e UNIQUAC) e o modelo de contribuição de grupos UNIFAC.

### 2.2.1 Modelos derivados da Teoria de composição Local

No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações

moleculares de curto alcance e não aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e de forças intermoleculares (SMITH et al., 2000).

Em 1964, G.M. Wilson introduziu o conceito de composição local com a publicação de um modelo para o comportamento de soluções conhecido como Equação de Wilson. Essa equação é escrita da seguinte forma:

$$\frac{G^E}{R.T} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \quad (13)$$

Onde  $\Lambda_{12}$  e  $\Lambda_{21}$  são parâmetros binários que estão relacionados com os volumes molares dos líquidos puros e as diferenças de energia características das interações moleculares.

Os coeficientes são calculados pelas Equações 14 e 15 a seguir. Já os parâmetros binários ajustáveis são definidos pelas Equações 13 e 14, onde  $\lambda_{12}$ ,  $\lambda_{11}$  e  $\lambda_{22}$  representam as energias de interação entre as moléculas.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (14)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \quad (15)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (16)$$

$$\Lambda_{22} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (17)$$

O sucesso da Equação de Wilson na correlação de dados de equilíbrio líquido-vapor incentivou o desenvolvimento de modelos de composição local alternativos, como: o Modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid) de Renon e Prausnitz

e o modelo UNIQUAC (Universal Quase-Chemical) de Adrams e Prausnitz (SMITH et al., 2000).

O modelo NRTL também é aplicável para sistemas de miscibilidade parcial, ou seja, também descreve o equilíbrio líquido-líquido. Para misturas binárias, esse modelo apresenta três parâmetros ajustáveis ( $\alpha$ ,  $\tau_{12}$  e  $\tau_{21}$ ) e apresenta-se da seguinte forma:

$$\frac{G^E}{R \cdot T} = x_1 \cdot x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (18)$$

Os coeficientes de atividade deste modelo podem ser expressos como:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (19)$$

$$\ln 2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (20)$$

onde,

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \text{ e } \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (21)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \text{ e } G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (22)$$

Parâmetros  $g_{ij}$  representam a energia característica das interações i-j. O parâmetro  $\alpha$  está relacionado com a não aleatoriedade da mistura, uma vez que os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, seguindo um padrão ditado pela composição local (FERREIRA et al., 2013).

O modelo UNIQUAC consiste em dois termos: uma parte combinatorial que descreve as contribuições geométricas de tamanho e forma das moléculas, e uma parte residual, que expressa as interações intermoleculares responsáveis pela

entalpia de mistura. Ele admite dois parâmetros ajustáveis para cada par de moléculas, como descrito pela seguinte equação:

$$\underline{G}^E = \underline{G}_{combinatorial}^E + \underline{G}_{residual}^E \quad (23)$$

Para um sistema binário, as equações para energia livre de Gibbs são:

$$\frac{\underline{G}_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left( x_1 \cdot q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + x_2 \cdot q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) \quad (24)$$

$$\frac{\underline{G}_{res}^E}{RT} = -x_1 \cdot q_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - x_2 \cdot q_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \quad (25)$$

As frações de segmentos ou volumes da espécie  $i$ ,  $\Phi_i$ , e as frações de área,  $\theta_i$ , são dadas por:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_j x_j} \text{ e } \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (26)$$

onde  $q_i$  e  $r_i$  são os parâmetros de área superficial e volume para as espécies 1 e 2 puras, que podem ser encontrados na literatura. Já os parâmetros ajustáveis são expressos por:

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{(u_{12} - u_{22})}{RT}\right) \text{ e } \tau_{21} = \exp\left(-\frac{(u_{21} - u_{11})}{RT}\right) \quad (27)$$

Os coeficientes de atividade deste modelo podem ser expressos como:

$$\ln \gamma_1 = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \Phi_2 \left( I_1 - \frac{r_1}{r_2} I_2 \right) - q_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) + \theta'_2 q_1 \left( \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} \right) \quad (28)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \Phi_1 \left( I_2 - \frac{r_2}{r_1} I_1 \right) - q_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) + \theta'_1 q_2 \left( \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \right) \quad (29)$$

onde,

$$I_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \text{ e } I_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (30)$$

Mesmo que esses modelos estimem coeficientes de atividade de maneira satisfatória, não há dados disponíveis de parâmetros para misturas de diversos compostos graxos. Para tanto, métodos de contribuição de grupos, como o UNIFAC, podem ser utilizados, nos quais é admitido que uma mistura não consiste de moléculas, mas sim de grupos funcionais. Dessa forma, a mistura líquida é considerada como uma mistura de grupos, e a não idealidade é devida à diferença entre as forças de interação, forma e tamanho dos grupos estruturais presentes. Dessa forma as propriedades de uma mistura são estimadas a partir da soma das contribuições de cada grupo que compõe a mesma e de suas interações.

O método UNIFAC (*Functional-group Activity Coefficient*) foi desenvolvido originalmente para a predição de ELV, no entanto, devido à sua flexibilidade e confiabilidade, foi aplicado aos mais variados cálculos envolvendo praticamente todos os casos de equilíbrio de fases de interesse em Engenharia (POLING et al., 2001). Ele foi originalmente desenvolvido por Fredenslund e colaboradores (1975, 1977), o coeficiente de atividade,  $\ln \gamma_1$ , é também considerado como a soma de contribuições combinatorial e residual, como mostrado na Equação 31:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} \quad (31)$$

A parte combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma_i^{com} = \left[ \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \right] - \frac{z}{2} q_i \left[ \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (32)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_j x_j} \quad (33)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (34)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad e \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (35)$$

sendo que “z” é o número de coordenação,  $\phi_i$  e  $\theta_i$ , são respectivamente, fração de volume e fração de superfície da molécula “i”, e os parâmetros  $r_i$ , e  $q_i$ , são calculados como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos.  $R_k$ , e  $Q_k$  são parâmetros de volume e área do grupo “k”.

A contribuição residual do coeficiente de atividade é representada pela Equação 37.

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (36)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (37)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad e \quad \Psi_{mn} = \exp \left( -\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (38)$$

onde,

$\Gamma_k$  = coeficiente de atividade do grupo na mistura;

$\ln\Gamma_k^{(i)}$  = coeficiente de atividade do grupo “k” em uma solução de referência contendo apenas moléculas do tipo “i”. Também calculado pela Equação 38.

$X_m$  = fração molar do grupo “m” na mistura;

$\Psi_{mn}$  = parâmetro de interação entre os grupos “m” e “n”;

$a_{mn}$  = parâmetro que mede a energia de interação entre os grupos “m” e “n”.

### 2.3 Teste de Consistência Termodinâmica

Como mencionado nas seções anteriores, devido à importância das informações de equilíbrio fases, diversos sistemas têm sido estudados intensamente e vários dados disponibilizados na literatura. No entanto, devido à complexidade destes sistemas, há a necessidade de uma avaliação mais criteriosa para sua utilização, uma vez que demanda de entendimento de equilíbrio com multicomponentes e multifases.

Kang e colaboradores (2010) apresentaram resultados de diversos estudos realizados com o objetivo de estabelecer critérios que auxiliem na avaliação da qualidade de conjuntos de dados de ELV. Estes critérios englobam tanto as restrições da equação de Gibbs-Duhem quanto a aplicação de consistência entre as propriedades do ELV e as pressões de vapor de compostos puros. Os procedimentos apresentados neste trabalho demonstraram ser fundamentais na análise da regressão dos parâmetros dos modelos termodinâmicos e na detecção de irregularidades publicadas na literatura.

Inicialmente, um conjunto de dados de ELV deve satisfazer a restrição dada pela equação de Gibbs-Duhem (Equação 39). No entanto, para sua utilização são necessários dados experimentais de PTxy.

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i - \left(\frac{dM}{dp}\right)_{x,T} dp - \left(\frac{dM}{dT}\right)_{x,p} dT = 0 \quad (39)$$

$$M \equiv \frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (40)$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dp + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (41)$$

sendo que  $M$  é uma propriedade termodinâmica molar;  $\overline{M}_i$  é uma propriedade molar parcial; e  $T$ ,  $P$ , e  $x$  são a temperatura, pressão, e composição da fase líquida, respetivamente. O somatório é dado por todos os componentes  $i$  no sistema químico.  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade,  $V^E$  é o volume em excesso e  $H^E$  é a entalpia em excesso.

Nos casos em que dados completos do tipo PTxy não estão disponíveis, outro teste ( $Q_{test,5}$ ) pode ser executado para o conjunto de dados PTx ou PTy. Neste teste, os fatores de qualidade associados às consistências dos pontos finais ( $x_1=0$  e  $x_1=1$ ) dos dados de ELV são determinados pela comparação com as pressões de vapor dos compostos puros (Kang et al., 2010). Este fator de qualidade é dado pela Equação 42.

$$Q_{test,5} = \frac{2}{100 (\Delta p_1^0 + \Delta p_2^0)}, \text{ para } \Delta p_1^0 \text{ e } \Delta p_2^0 \geq 1. \quad (42)$$

onde  $\Delta p_1^0$  e  $\Delta p_2^0$  são os desvios relativos entre a pressão de vapor medido no ponto de bolha e a pressão de vapor conhecida disponível na literatura na mesma temperatura (Equações 43 e 44). Esses desvios são calculados quando a fração molar do componente 1 (mais volátil) é igual a 0 ( $x_1=0$ ) e 1 ( $x_1=1$ ), respectivamente. Sendo que  $p_{bolha}$  é a pressão do ponto de bolha da mistura, e  $p_1$  e  $p_2$  são as pressões de vapor dos compostos puros.

$$p_{bolha}(x_1 \rightarrow 1) = p_1 \quad e \quad p_{bolha}(x_1 \rightarrow 0) = p_2 \quad (43)$$

$$\Delta p_1 = \left| \frac{p_{bolha}(x_1 \rightarrow 1) - p_1}{p_1} \right| \quad e \quad \Delta p_2 = \left| \frac{p_{bolha}(x_1 \rightarrow 0) - p_2}{p_2} \right| \quad (44)$$

De acordo com Cunico et al. (2015), uma variação do teste de Van Ness ( $Q_{test,1}$ ) pode ser aplicado para analisar os pontos intermediários dos dados PTx medidos experimentalmente (Equação 45). Dessa forma, possibilitando verificar se os dados são regulares. Para tanto, deve-se notar que este teste não é baseada na equação de Gibbs-Duhem. Dados de pressão e composição da fase vapor são calculados utilizando um modelo termodinâmico (NRTL e UNIQUAC, por exemplo) dentro de um cálculo de ponto de bolha. Este fator de qualidade utiliza os valores medidos de temperatura de ebulição ao invés da pressão medida ou fração molar da fase vapor.

$$Q_{test,1} = \frac{1}{1 + DRM(\%)} , \text{ onde } DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left| \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right| \quad (45)$$

## 2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

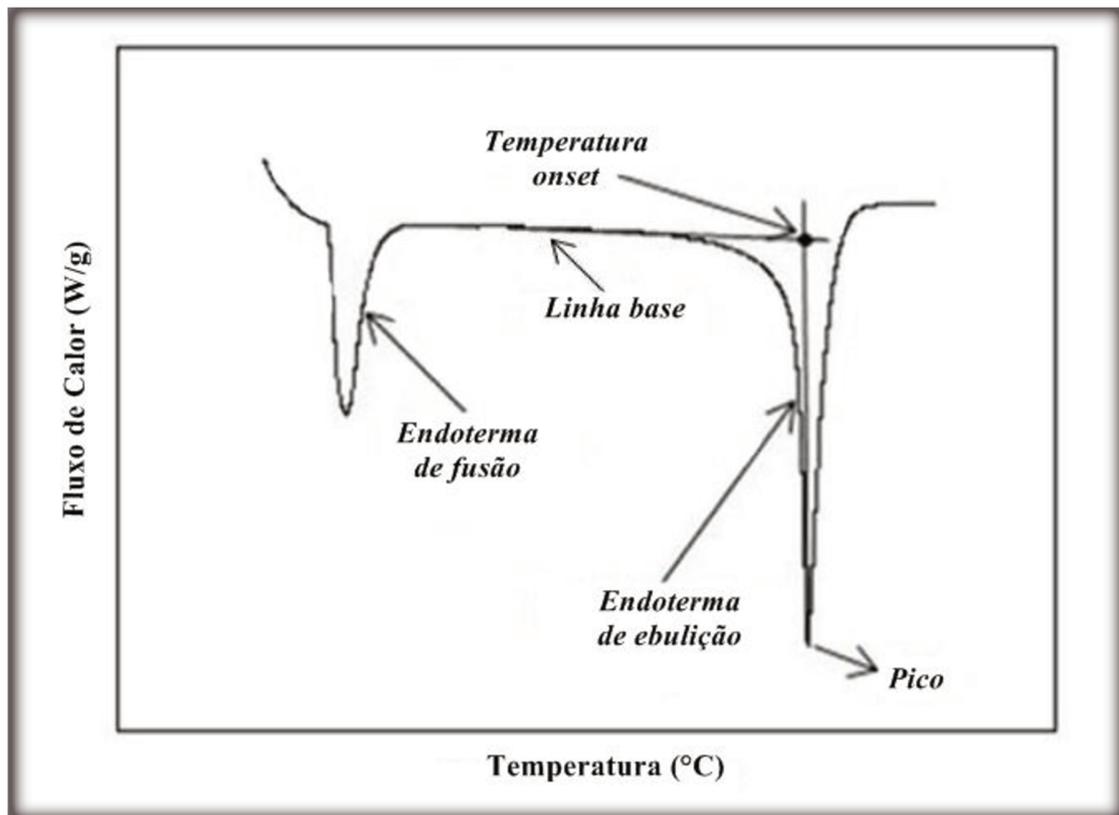
Calorimetria exploratória diferencial é um método experimental bem estabelecido e usado em larga escala em diferentes áreas de pesquisa, desenvolvimento e controle de qualidade. Esta técnica consiste em monitorar as diferenças entre o fluxo de calor para a substância de interesse e para uma referência em uma função da temperatura da amostra, enquanto são submetidas a uma mudança de temperatura controlada (HÖHNE et al., 2003).

Ao longo de um intervalo de temperatura, efeitos térmicos podem ser rapidamente identificados, assim como determinar temperaturas relevantes e os valores calóricos característicos, utilizando quantidades de substâncias na faixa de miligramas.

A técnica de DSC permite obter dados de calor de transição, cinéticos, de pureza, de transição vítrea, bem como avaliar estabilidade de produtos. Além disso, as curvas térmicas diferenciais a partir de DSC estão sendo utilizadas para coleta de

dados de pressão de vapor e equilíbrio de fases (sólido-líquido e líquido-vapor). Casserino e colaboradores (1996) informam sobre a adaptação do calorímetro para determinação de dados de pressão de vapor. Estes autores afirmam que foram necessárias pequenas modificações, facilmente feitas, em uma célula de pressão padrão do DSC. A adição de um controlador de pressão comercial simplificou o controle de pressão necessária e resultou em um conjunto de dados precisos com utilização de pequena quantidade de amostra (1 mL) e curto tempo de análise (2 h).

Os gráficos gerados pelo DSC (Figura 4) na determinação de temperatura de ebulição são expressos em temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ , K) ou tempo (min) no eixo das abscissas e em fluxo de calor (mW/mg ou W/g) no eixo das ordenadas (MATRICARDE FALLEIRO, 2012).



**Figura 4** - Exemplificação de um gráfico gerado pela técnica de DSC. (Adaptado de Matricarde Falleiro et al., 2012.)

## 2.5 Dados de pressão de vapor e de ELV disponíveis na literatura

O primeiro relato de estudo realizado para medição de pressão de vapor foi em 1803, por J. Dalton, que usou um método de *head space*. Métodos dinâmicos para a medição de pressão de vapor têm sido usados desde o início do século XX. A ebuliometria é uma técnica importante para coleta de dados de pressão de vapor de alta precisão, que pode ser empregada tanto em ensaios a temperatura como a pressões constantes. No entanto, é uma técnica bastante demorada (6-8 h por amostra) e requer grandes quantidades de amostra (superior a 10 mL) (CASSERINO et al., 1996).

Na literatura há diversos estudos voltados à determinação de dados de pressão de vapor com utilização da técnica de DSC. Farritor e Tao (1970) realizaram medidas de calor latente de vaporização de líquidos voláteis à pressão atmosférica utilizando o DSC. Em outro estudo Morie e colaboradores (1972) avaliaram a utilização de equipamentos de análises térmicas (DSC e DTA – *Análise Térmica Diferencial*) para a determinação de dados de pressão de vapor e calor latente de vaporização de uma variedade de líquidos orgânicos numa faixa de pressão de 2,67 a 97,99 kPa.

Barrall II (1973) avaliou critérios para uma determinação precisa de dados de ponto de fusão e pontos de ebulição por análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. Dentre os critérios discutidos pelo autor estão as técnicas de amostragem, encapsulamento, parâmetros operacionais do equipamento e algumas considerações teóricas.

Seyler (1976) discutiu os efeitos de parâmetros experimentais, incluindo a quantidade da amostra, a taxa de aquecimento, tamanho da amostra, recipiente da amostra e na obtenção de dados de pressão de vapor por métodos térmicos diferenciais (DTA e DSC).

Ambrose et al. (1981) mediram pressão de vapor para os ésteres acetato de etila, metila, propila e isopropila; e também para os ácidos propiônico, butírico e hexanoico por ebuliometria. Os dados obtidos foram ajustados pelas equações de Antoine, Chebyshov, Wagner e, posteriormente, foram comparados com os publicados anteriormente.

Contreras et al. (1993) buscaram aperfeiçoar o método para a pressão de vapor de líquidos pela técnica DSC. Para tanto utilizaram propilenoglicol, glicerina e

palmitato de isopropila. Avaliaram a quantidade de amostra e a taxa de aquecimento (5, 10 e 15 °C min<sup>-1</sup>).

Casserino et al. (1996) apresentaram um método melhorado para medir a pressão de vapor por DSC com controle de pressão automatizado. Realizaram uma modificação na célula de pressão do DSC com a adaptação de um controlador de pressão e, assim, conseguiu-se uma ferramenta laboratorial de rotina para uso na faixa de 0,67 a 101,33 kPa. Utilizaram cadinhos com *pinhole* de 75 µm para execução das análises.

Butrow e Seyler (2003) buscaram estender o intervalo operacional de pressão recomendado pela ASTM E 1782-96 para determinação de pressão de vapor. Dessa forma, avaliaram o tamanho do diâmetro do furo nas tampas dos cadinhos como uma função da pressão, a fim de permitir uma determinação rápida de pressão de vapor em pressões abaixo de 5 kPa.

Silva et al. (2011a) determinaram dados de pressão de vapor dos ésteres graxos, laurato de etila, miristato de etila, estearato de etila, oleato de etila e linoleato de etila por DSC em baixas pressões (1,33 a 9,33 kPa). Em um primeiro momento buscou-se estudar as melhores condições operacionais (diâmetro do *pinhole* e taxa de aquecimento) para a medição da pressão de vapor de ésteres etílicos, comparando com dados disponíveis na literatura.

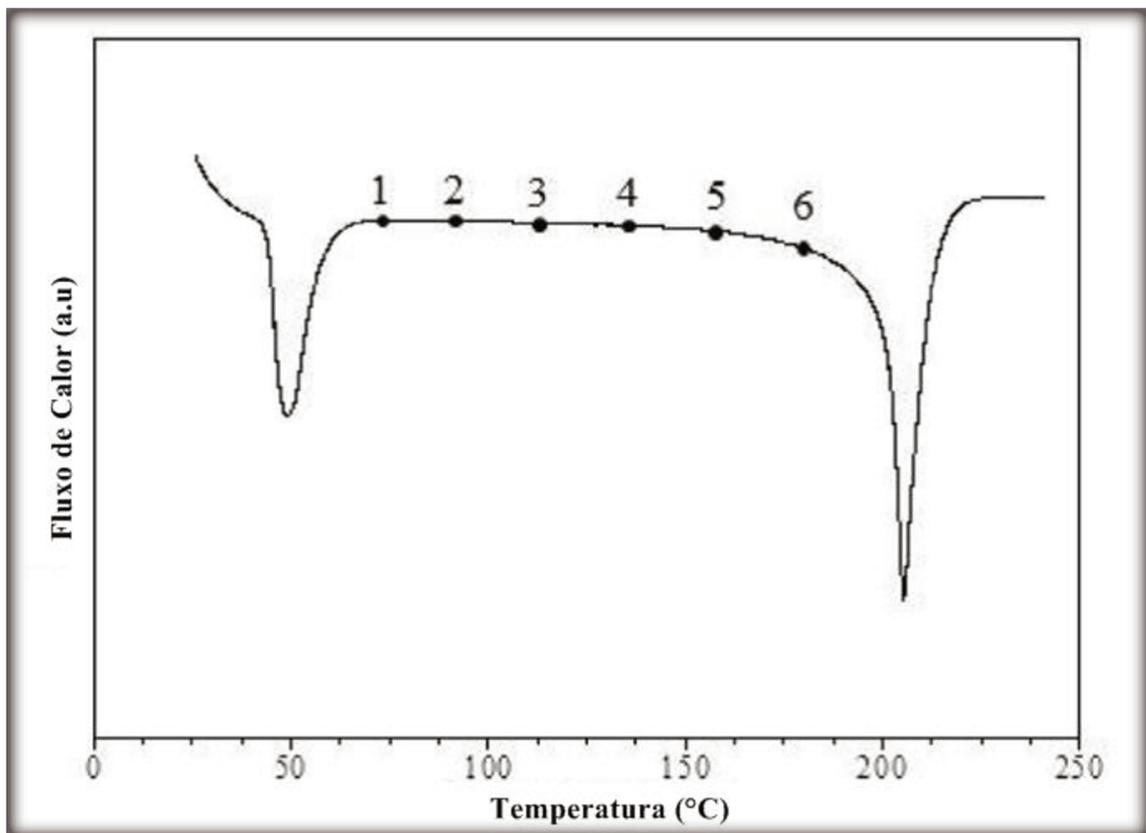
Matricarde Falleiro et al. (2012) utilizaram uma adaptação da técnica DSC para determinar experimentalmente dados de pressão de vapor dos compostos tetradecano, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico e ácido oleico em diferentes condições de pressão (1,33 a 9,33 kPa). Essa adaptação consistiu em utilizar uma esfera de tungstênio sobre o *pinhole* dos cadinhos e assim prevenir a pré-vaporização da amostra. Além disso, estudaram a influência da perda de massa na temperatura de ebulição, analisando a tangente traçada sobre a linha base da curva térmica em diferentes pontos (Figura 5). Concluíram que o uso da esfera foi capaz de minimizar a perda de amostra, já vez que a temperatura *onset* não variou expressivamente ao longo da linha base.

Brozena (2013) determinou a pressão de vapor de 1-octanol de acordo com ASTM E 1782-08, avaliando o diâmetro do *pinhole* na faixa de 75 a 350 µm, desde a pressão atmosférica até 0,197 kPa. Este autor verificou a capacidade de estender a aplicação da técnica para pressões menores que o limite estabelecido (5

kPa) pela norma, visto que os dados obtidos foram de boa concordância com os dados disponíveis na literatura.

Damaceno et al. (2014) obtiveram dados de temperatura de ebulição para acilgliceróis de cadeia curta e tocoferóis a baixas pressões (1,0 kPa até 13,2 kPa) usando a técnica DSC. Os dados foram correlacionados por equações empíricas (Clapeyron e Antoine).

Troni et al. (2016) obtiveram uma região otimizada, em termos de taxa de aquecimento e tamanho da amostra ( 24,52 K/min e  $4,6 \pm 0,5$  mg, respectivamente) utilizando n-hexadecano e posteriormente testaram para seis diferentes compostos (tributirina, monocaprilina, ácido octanóico, 1-octadecanol, glicerol e n-octadecano).



**Figura 5** - Determinação da temperatura de ebulição avaliando as tangentes traçadas em diferentes pontos da linha base. (Adaptado de Matricarde Falleiro, 2012.)

Dados de ELV para misturas binárias de compostos graxos ainda são escassos na literatura, mesmo sendo de suma importância para o setor industrial e científico. A infinidade de sistemas que podem ser formados e o interesse por novas

técnicas para determinação de dados de equilíbrio abrem um leque de possibilidades de estudos.

Matricarde Falleiro et al. (2010) determinaram, com o uso do DSC, dados de equilíbrio líquido-vapor a 6,67 kPa de sistemas binários de ácidos graxos saturados: ácido mirístico + ácido palmítico, ácido mirístico + ácido esteárico e ácido palmítico + ácido esteárico. Os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC foram empregados na obtenção dos parâmetros binários de interação molecular.

Silva et al. (2011b) utilizaram a técnica DSC para obter dados de ELV para as misturas palmitato de etila + estearato de etila (5,33 kPa), palmitato de etila + oleato de etila (5,33 kPa e 9,33 kPa) e palmitato de etila + linoleato de etila (9,33 kPa).

Jaubert et al. (2001) realizaram medições experimentais e modelagem do equilíbrio de fases de ésteres etílicos do ácido eicosapentaenóico (EPA) e ácido docosahexanóico (DHA) utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico. O estudo foi realizado em seis temperaturas na seguinte faixa: 303,15 a 353,15 K. Posteriormente, os dados foram comparados com as previsões obtidas por dois modelos de contribuição de grupo.

Hlengwere et al. (2014) determinaram dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor para ácido propiônico + ácido caprótico, ácido + ácido caprótico isobutírico, ácido + ácido caprótico valérico e ácido caprótico + ácido enantóico em diversas temperaturas utilizando células de equilíbrio.

Cunico et al. (2015) estudaram o equilíbrio líquido-vapor de monocaprilina e ácido palmítico ou estearato de metila nas pressões de 1,20 e 2,50 kPa, utilizando a técnica do DSC. Resultados satisfatórios foram obtidos e os testes de consistência termodinâmica empregados indicaram qualidade dos dados de ELV medidos.

Damasceno et al. (2017) mediram novos dados de ponto de ebulição para dois monoacilgliceróis, a pressões subatmosféricas, e dados TP<sub>x</sub> para quatro misturas binárias em diferentes pressões, ou seja, ácido láurico + monocaprilina (3,42 kPa), monononanoína + monolaurina (2,06 kPa), monononanoína + hexadecanol (2,02 kPa) e monolaurina + octadecanol (2,05 kPa). Os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC foram utilizados para cálculo dos parâmetros de interação binária por meio da correlação satisfatória dos dados experimentais obtidos.

Damasceno e Ceriani (2018) obtiveram dados experimentais para equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários de compostos orgânicos (álcool e

éster graxos, acilglicerois e parafina) em baixas pressões. Foi avaliada a eficiência preditiva de diferentes versões do modelo UNIFAC e os resultados mostraram que não existe um único modelo que seja melhor para todos os sistemas. Observaram também a necessidade de dados experimentais de qualidade para diversos compostos ainda não estudados, e assim, desenvolver melhores ferramentas de predição com base no conceito de contribuição do grupo.

## CAPÍTULO 3 Materiais e Métodos

Nesse capítulo são abordados os materiais e métodos que foram utilizados nos experimentos realizados. Iniciou-se com a adaptação da técnica utilizada na determinação de dados de pressão de vapor e, em seguida, o procedimento convalidado foi aplicado aos compostos graxos sugeridos no projeto de doutorado. E finalmente, na segunda etapa, a metodologia foi empregada em sistemas binários, aplicada na investigação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas de compostos graxos, principalmente de compostos e misturas com insaturações.

### 3.1.1 Materiais

Foram utilizados nesta etapa do trabalho os ácidos graxos cáprico, láurico, mirístico, oleico, elaídico, linoleico, linolênico e tetradecano, todos obtidos junto a Sigma-Aldrich. Os ésteres graxos estudados foram: decanoato de metila, laurato de metila, miristato de metila, palmitato de metila, oleato de metila, elaidato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila, adquiridos junto à mesma empresa. A Tabela A.1 do Anexo 1 lista os reagentes usados no trabalho (Número de registro CAS, purezas em fração de massa, nomes químicos completos e fornecedores). Os cadinhos de alumínio e padrão índio foram adquiridos junto a TA Instruments. O padrão zinco foi doado pelo IQ/Unicamp. A esfera de carboneto de tungstênio (diâmetro de 1,0 mm) foi obtida pela desmontagem de canetas esferográficas (Bic Cristal<sup>®</sup>).

### 3.1.2 Equipamentos

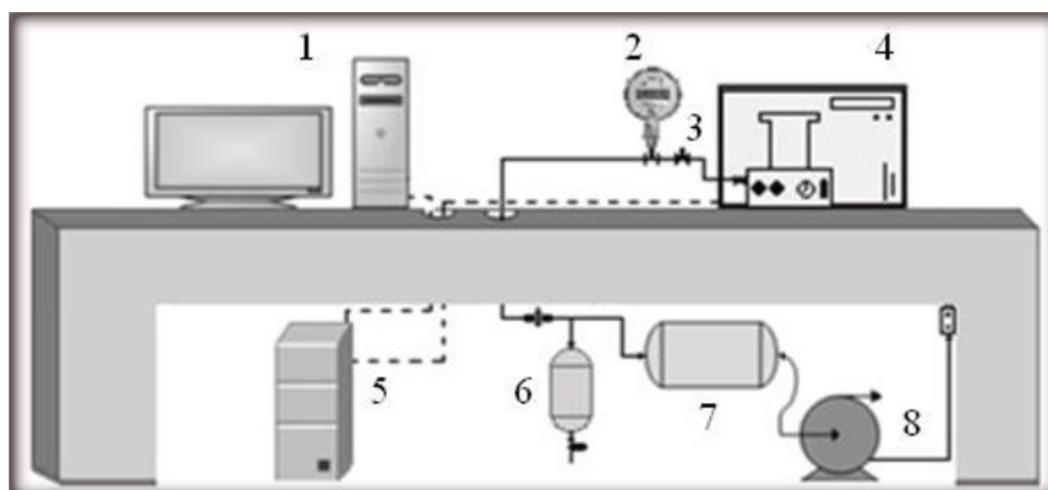
Primeiramente, as tampas dos cadinhos foram furadas por um sistema de mandril e broca (Figura 6). As amostras foram pesadas em micro balança analítica (AD6 Autobalance – Perkin Elmer) com precisão de  $\pm 0,001$  mg. Para o preparo das misturas binárias utilizou-se uma balança analítica (XP205 - Mettler Toledo) com precisão de  $\pm 0,0001$  g. Após a pesagem, os cadinhos foram fechados hermeticamente com auxílio de uma prensa encapsuladora (TA Instruments).

O aparato experimental utilizado para determinação dos dados de

pressão de vapor e ELV (Figura 7) é composto por um calorímetro diferencial de varredura, do tipo fluxo de calor (Modelo 2920 – TA Instrument), que apresenta um sistema de vácuo acoplado à célula de pressão (Figura 8). O sistema de regulação da pressão é constituído por uma bomba de alto vácuo (Edwards – Model E2M5), que mantém a pressão desejada no sistema, duas válvulas de regulação para ajuste de pressão, uma válvula de alívio utilizada para reestabelecer as condições iniciais ao sistema e um tanque pulmão que mantém a estabilidade da linha de vácuo. Com auxílio de um manômetro digital (RMD – Instrucamp), com precisão de 0,5 %, a pressão dentro da célula foi ajustada, monitorada e registrada.

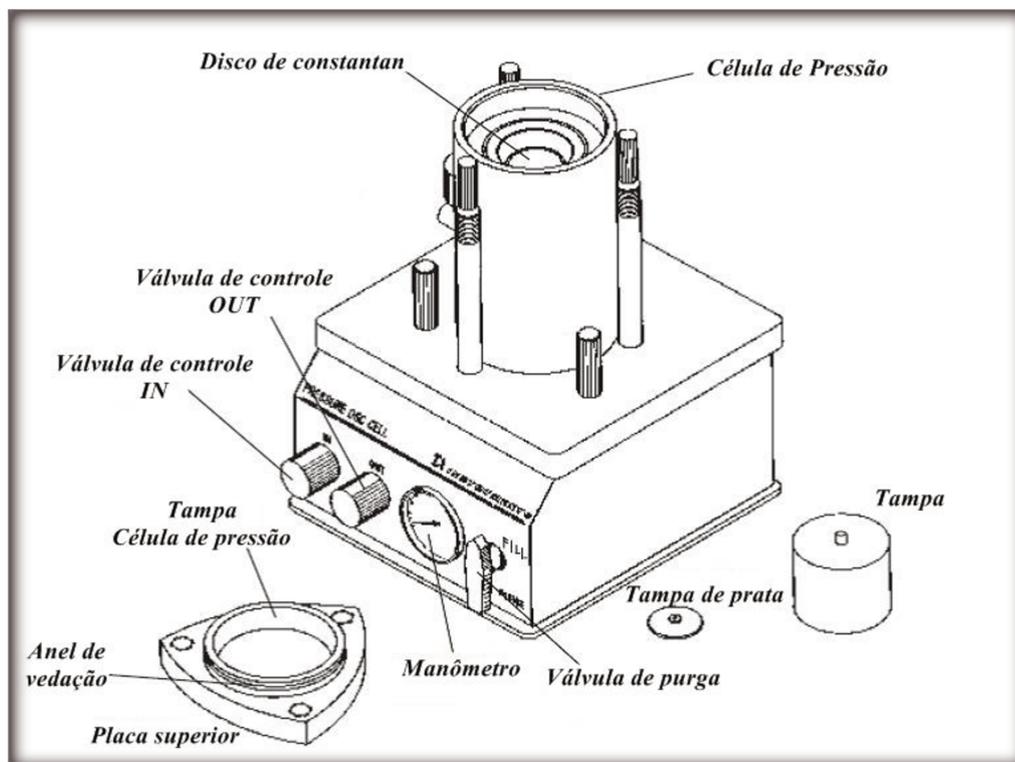


**Figura 6** - Sistema de perfuração: suporte de fixação, mandril e broca. (Fonte: Matricarde Falleiro, 2012.)



**Figura 7** - Esquema do aparato experimental. (1) Computador; (2) Manômetro digital; (3) Válvula micrométrica reguladora de pressão; (4) Calorímetro diferencial de

varredura; (5) No-Break; (6) Válvula de alívio; (7) Tanque pulmão; (8) Bomba de alto vácuo. (Fonte: Matricarde Falleiro et al., 2012.)



**Figura 8** - Célula de pressão do DSC. (Adaptado de TA Instrument.)

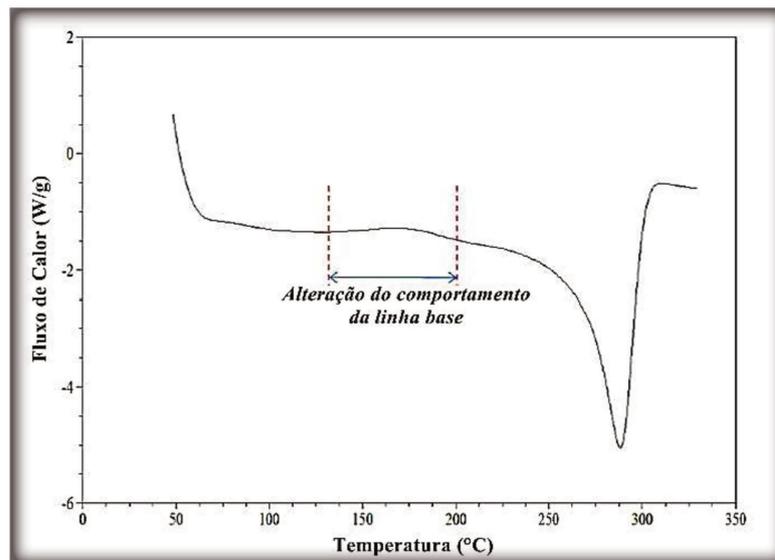
### 3.1.3 Adaptação da linha de nitrogênio à célula de pressão

Matricarde Falleiro (2012), na determinação de pressão de vapor para ácidos graxos insaturados, verificou que para o ácido linoleico a linha base da curva térmica sofreu uma variação no fluxo de calor, eventualmente ocasionando uma pré-vaporização da amostra e comprometendo a análise dos resultados para esse composto (Figura 9). Uma possível explicação está no número de insaturações, o que aumenta ainda mais a sua instabilidade. Diante de problemas encontrados, objetivou-se neste trabalho adaptar uma linha de nitrogênio que possibilitasse a circulação de nitrogênio dentro da célula de pressão e evitasse contato direto do composto sob investigação com o ar ambiente.

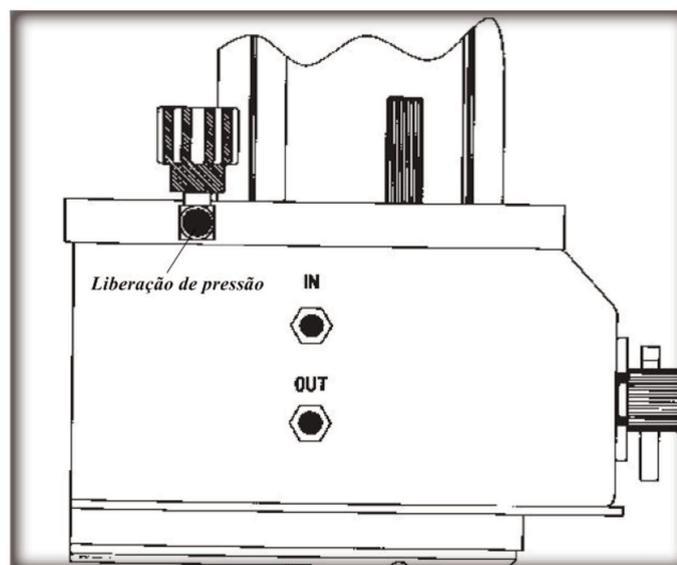
Dados experimentais de pressão de vapor e ELV envolvendo compostos graxos insaturados são escassos na literatura. Além disso, a possibilidade de

empregar a técnica de DSC para obtenção destes dados é de grande importância, devido ao alto custo desses compostos.

Na Figura 10 é apresentada a vista lateral da célula de pressão do DSC. A linha de nitrogênio foi conectada nas entradas *IN* e *OUT* com o intuito de permitir que as válvulas de regulagem fossem utilizadas para controlar a pressão desejada. Dessa forma, permite-se que a amostras não sofram alteração pela presença de oxigênio.



**Figura 9** - Comportamento apresentado pelas endotermas de ebulição para o ácido linoleico. (Fonte: Matricarde Falleiro, 2012.)



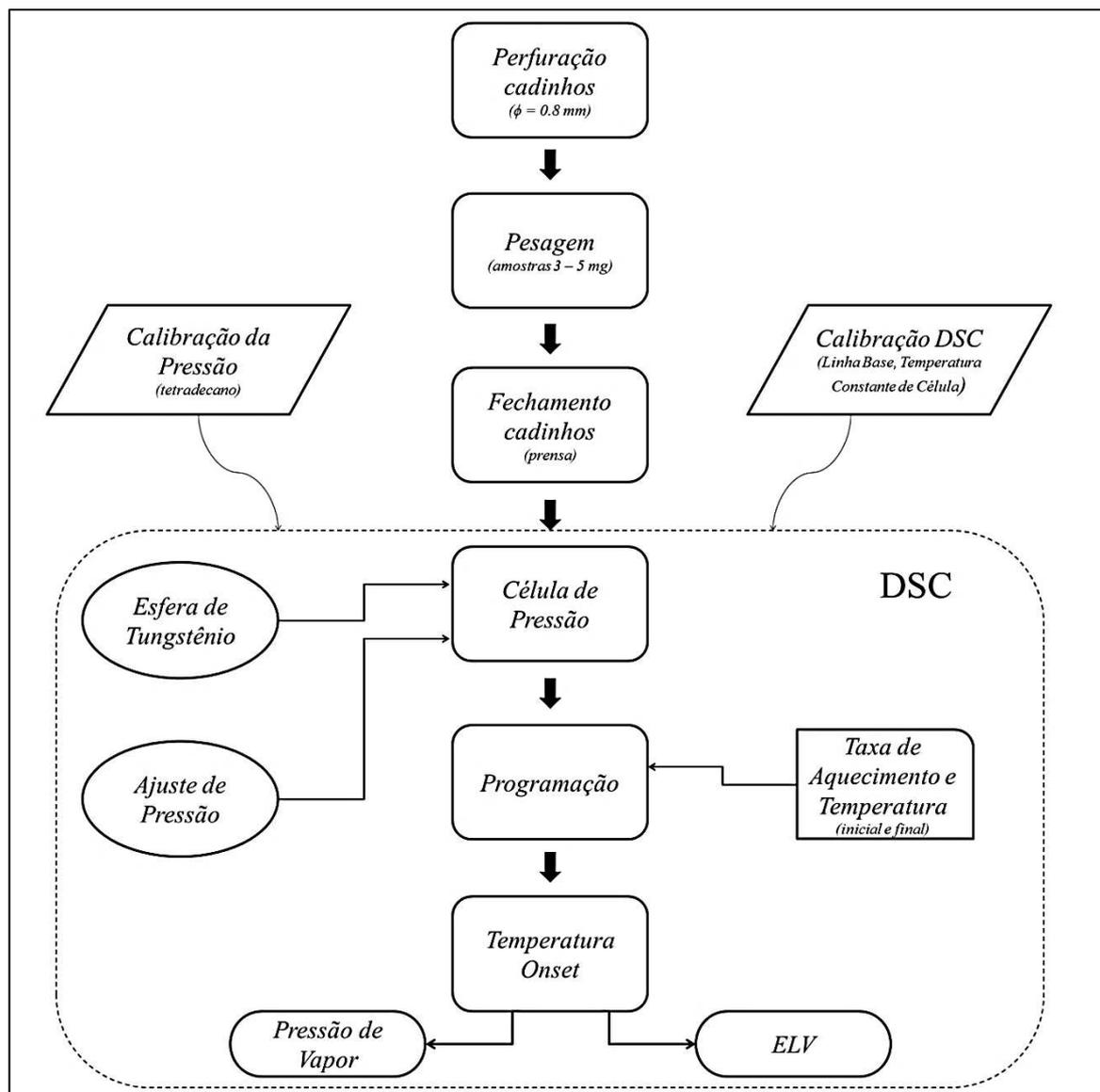
**Figura 10** - Vista lateral da célula de pressão do DSC. (Adaptado de TA Instrument.)

### 3.1.4 Metodologia experimental

Os estudos de pressão de vapor foram baseados nas metodologias apresentadas nos trabalhos de Matricarde Falleiro et al. (2010 e 2012). Como demonstrado na Figura 11, para as análises no DSC, amostras com quantidades entre 3 e 5 mg foram pesadas em balança micro analítica dentro de um cadinho de alumínio com tampa. As tampas são primeiramente furadas com auxílio de uma broca com diâmetro de 0,8 mm. Após a pesagem, os cadinhos são fechados hermeticamente com uma prensa e levados para a célula de pressão do DSC, juntamente com o cadinho de referência.

Com o intuito de evitar a pré-vaporização da amostra foi colocada uma pequena esfera sobre o furo na tampa do cadinho, como sugerido por Farrior e Tao (1970) e aprimorado por Matricarde Falleiro e colaboradores (2012). Estes autores utilizaram uma esfera de carboneto de tungstênio com diâmetro de 1,0 mm obtida pela desmontagem de uma caneta esferográfica. Esta esfera comporta-se como uma válvula de escape, liberando a fase vapor de maneira controlada.

O cadinho contendo a amostra e o cadinho vazio (referência) foram colocados sobre seus respectivos discos termoelétricos dentro da célula de pressão (Figura 12). Esta foi fechada e ajustou-se a pressão desejada com o auxílio das válvulas de regulagem. No software TA Advantage Analysis programou-se uma rampa de aquecimento com taxa de 25 °C/min, partindo da temperatura ambiente até  $\pm 50$  °C acima da temperatura de vaporização da amostra para que a linha base após o evento térmico fosse reestabelecida. Após o término da corrida, desligou-se a bomba e com a abertura das válvulas de regulagem restabeleceram-se as condições iniciais. Dessa forma, é possível abrir a célula de pressão para retirada dos cadinhos. Na Tabela 1 são apresentados os ácidos e ésteres graxos que foram utilizados neste trabalho, juntamente com sua estrutura molecular e massa molar.



**Figura 11** - Fluxograma de processo para determinação de temperatura de ebulição por DSC.



**Figura 12** - Disposição dos cadinhos juntamente com a esfera de tungstênio dentro da célula de pressão.

**Tabela 1** - Compostos graxos que foram analisados com suas respectivas estruturas e massa molar.

<b>Ácidos Graxos</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Massa Molar (g/mol)</b>
Cáprico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	172,26
Láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	200,32
Mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	228,37
Oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282,46
Elaidico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282,46
Linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	280,45
Linolenico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	278,43

<b>Ésteres Graxos</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Massa Molar (g/mol)</b>
Decanoato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$	186,29
Laurato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{CH}_3$	214,34
Miristato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$	242,40
Palmitato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$	270,45
Oleato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{CH}_3$	296,49
Elaidato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	296,49
Linoleato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	294,47
Linolenato de metila	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	292,46

### 3.1.4.1 Calibração do DSC

Instrumentos termo-analíticos são amplamente utilizados pela indústria com o intuito de garantir a qualidade e assegurar a reprodutibilidade de medidas das propriedades dos produtos, de forma que os resultados possam ser utilizados para

caracterizá-los. Para habilitar os métodos de DSC de modo que sejam úteis na garantia de qualidade, eles também devem atender aos requisitos de normas pertinentes. A calibração do DSC é uma condição importante para atender esses requisitos. Procedimentos de calibração metrologicamente sem falhas e utilização de substâncias de calibração com propriedades bem definidas permitem obter resultados confiáveis e os tornam reproduzíveis na condução dos ensaios experimentais.

Neste trabalho foram realizadas as calibrações da linha base, temperatura e constante de célula. A primeira é definida como a curva entre a temperatura inicial e a temperatura final na região de pico, sendo que esta deve ser a mais horizontal e próxima do valor zero, em  $\mu\text{V}$ . Este procedimento envolve o aquecimento da célula vazia numa faixa de temperatura na qual os experimentos serão realizados (MATRICARDE FALLEIRO et al., 2010). Para a calibração da temperatura e constante de célula utilizou-se padrões, neste caso o índio e zinco, que apresentam temperaturas de fusão que abrangem a faixa de temperatura dos compostos graxos que foram avaliados no presente trabalho. Essa etapa foi executada segundo as orientações da ASTM E967-08 (2014), utilizando uma taxa de aquecimento de  $25 \text{ K min}^{-1}$ , à pressão atmosférica.

#### **3.1.4.2 Calibração da Pressão**

Próximo à entrada da célula do DSC tem-se um manômetro digital que registra a pressão no interior da célula. Para garantir a reprodutibilidade e confiança dos resultados faz-se necessária a calibração da pressão.

Uma equação de ajuste foi obtida utilizando-se o tetradecano, devido a suas propriedades físicas semelhantes a dos compostos que foram estudados. Para isso, oito pressões foram estabelecidas na faixa de 1,33 a 33,33 kPa, sendo que para cada pressão foram realizados ensaios em triplicata. O procedimento experimental consiste em estabelecer uma rampa de aquecimento a uma determinada taxa, partindo da temperatura ambiente até 493,15 K a uma dada pressão de interesse. O valor médio de temperatura de ebulição (temperatura *onset*) obtido para cada pressão foi utilizado na equação de Antoine (Equação 46) para o cálculo da pressão real ( $P^{vap}$ ) dentro célula de pressão para cada temperatura obtida no DSC.

$$\ln P^{vap} / \text{kPa} = A - \frac{B}{T/K + C} \quad (46)$$

onde  $T$  é a média das temperaturas obtidas no DSC e A, B e C são as constantes de Antoine para o tetradecano obtidas junto ao DDBST (2014) na faixa de 283,15 – 587,15 K.

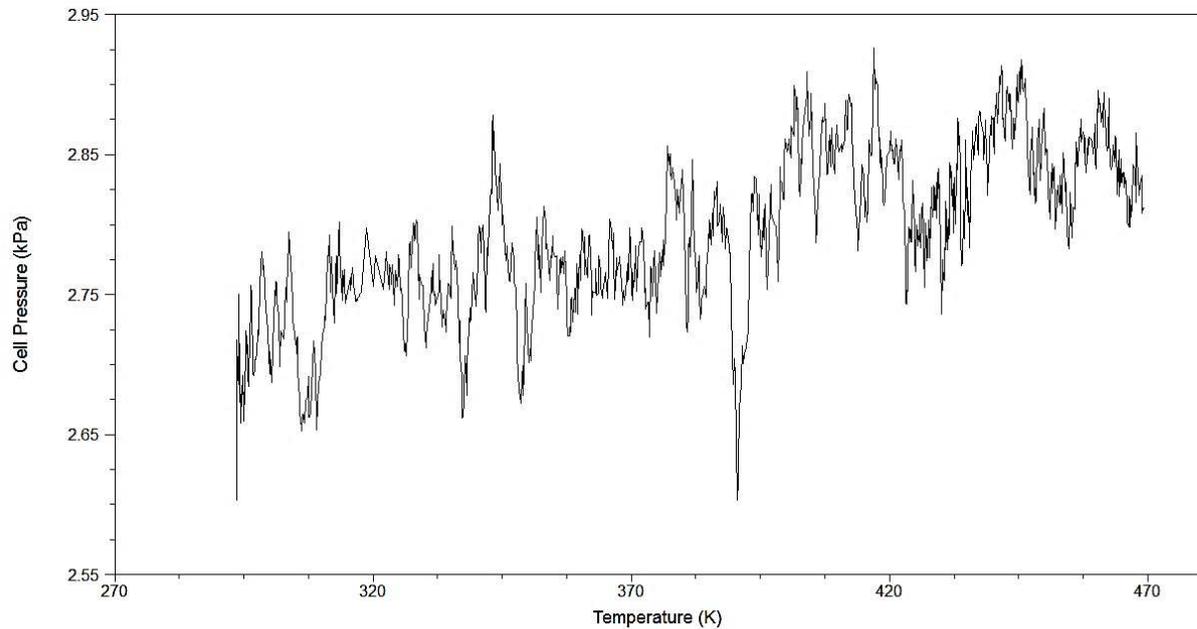
Os dados obtidos foram utilizados para construção da curva de calibração que relaciona a pressão ajustada (a pressão registrada no manômetro) com a pressão real, ou seja, a pressão no interior da célula, cujo valor foi escolhido para realizar o experimento (MATRICARDE FALLEIRO, 2012).

### **3.1.4.3 Determinação das curvas de pressão de vapor**

Nesta etapa mediram-se as temperaturas de ebulição (triplicatas) em seis diferentes pressões (2,67; 5,33; 8,00; 10,67; 13,33 e 26,66 kPa), para obter uma curva de pressão de vapor ( $\ln P$  versus  $T^{-1}$ ) para cada composto. Realizou-se uma regressão não-linear dos dados experimentais com o objetivo de determinar as constantes de Antoine e, assim, ajustar estes parâmetros a partir dos dados medidos.

Para controle da pressão e avaliação da sua respectiva incerteza utilizou-se a metodologia sugerida por Matricarde Falleiro (2012). O equipamento (DSC) possui um transdutor interno de pressão que permite acompanhar a oscilação de pressão em função da temperatura no decorrer de cada análise. Um exemplo desta oscilação encontra-se na Figura 13 abaixo. Embora o transdutor indique esta oscilação da pressão no interior da célula, o valor indicado pelo manômetro permanecia estável ao longo de todo o experimento. A oscilação observada dificulta usar o próprio transdutor como instrumento de medida a ser calibrado. Desta forma, optou-se por utilizar a oscilação como um indicador da incerteza da medida e o valor associado à leitura do manômetro (pressão real associada à pressão ajustada) como o indicador da pressão correta da medida realizada. Assim, a partir dos valores de pressão do transdutor estimou-se o desvio padrão a ser utilizado como incerteza da

medida. Um exemplo destas medidas encontra-se na Tabela A.1 do Apêndice A. O mesmo foi realizado para cada ensaio experimental.



**Figura 13** - Variação da pressão em função da temperatura para o tetradecano a  $(2,67 \pm 0,042)$  kPa.

#### 3.1.4.4 Determinação dos dados de ELV para os sistemas binários

Primeiramente, amostras de aproximadamente 0,3 g foram preparadas misturando quantidades previamente conhecidas (determinadas a partir das frações molares para o componente mais volátil) dos compostos puros para obtenção das amostras binárias (Tabela 2). Para obter o diagrama de equilíbrio, várias composições foram preparadas, nas frações molares de 0,1 a 0,9, de acordo com a Equação 47.

$$x_1 = \frac{\frac{m_1}{PM_1}}{\frac{m_1}{PM_1} + \frac{m_2}{PM_2}} \quad (47)$$

onde,  $m_1$  e  $m_2$  são as massas desejadas para os componentes 1 e 2 envolvidos nos sistemas; e  $PM_1$  e  $PM_2$  correspondem às massas moleculares destes compostos.

Após a pesagem, as misturas foram fundidas em uma placa de aquecimento sob atmosfera inerte (câmara com circulação de nitrogênio) para garantir a homogeneização e, em seguida, armazenadas sob refrigeração para posterior análise.

Como o estudo foi realizado a baixa pressão, a abordagem  $\gamma$ - $\phi$  foi utilizada para descrição do ELV (considerando a fase vapor como ideal), a qual utiliza o coeficiente de atividade para descrever a fase líquida (x), enquanto que a composição na fase vapor (y) foi calculada. Diagramas Txy foram construídos para os sistemas e, posteriormente, os dados experimentais foram ajustados pelos modelos NRTL e UNIQUAC e, assim, foram obtidos os parâmetros de interação binária. Os valores preditos pelo modelo de contribuição de grupos UNIFAC foram adicionados aos diagramas, objetivando-se avaliar a capacidade deste modelo de contribuição de grupos prever dados de equilíbrio destes sistemas graxos.

**Tabela 2** - Misturas binárias de compostos graxos avaliadas neste trabalho.

Misturas Binárias	$\Delta T_{\text{ebulição}}$ (K)
	P = 5,33 kPa
Cáprico <sup>a</sup> + Linoleico	77,67
Láurico <sup>a</sup> + Linoleico	55,72
Mirístico + Linoleico	32,16
Mirístico + Linolenico	33,15
Decanoato de metila <sup>a</sup> + Linoleato de metila	99,20
Laurato de metila <sup>a</sup> + Linoleato de metila	72,20
Miristato de metila + Linoleato de metila	44,48
Palmitato de metila + Linoleato de metila	42,40
Miristato de metila + Oleato de metila	45,47
Palmitato de metila + Oleato de metila	43,70
Palmitato de metila + Ácido Linolênico	40,50

<sup>a</sup> Dados de temperatura de ebulição disponíveis na literatura: STULL, 1947

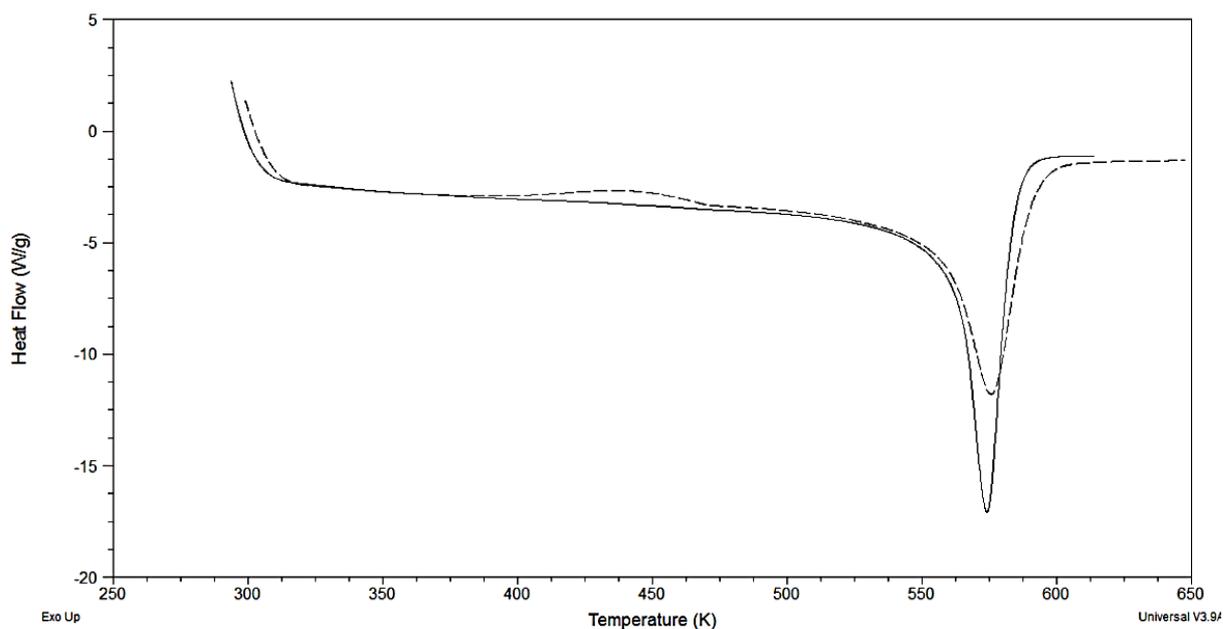
## CAPÍTULO 4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos realizados neste trabalho. Inicia-se com a apresentação dos resultados da adaptação da linha de nitrogênio, em seguida, os resultados obtidos na determinação das curvas de pressão de vapor para o tetradecano e ácido mirístico, com o objetivo de validar a adaptação técnica. Por último, apresentam-se os resultados obtidos na determinação da pressão de vapor dos demais compostos graxos e do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo compostos graxos saturados e insaturados.

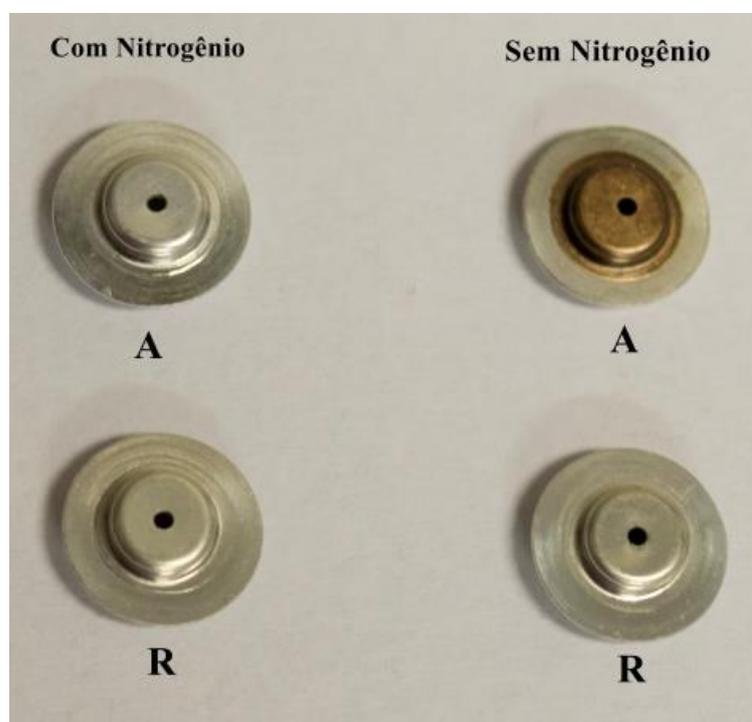
### 4.1 Adaptação e validação da técnica para compostos graxos insaturados

Testes iniciais foram realizados com o objetivo de avaliar o comportamento das endotermas de ebulição na presença de nitrogênio. Para isso, foram realizados testes com ácido linoleico a 13,33 kPa com circulação de nitrogênio dentro da célula de pressão. A Figura 14 mostra, na endoterma tracejada realizada com circulação de ar ambiente, a ocorrência de um pico exotérmico. Nos testes com presença de nitrogênio não houve alteração na linha de base, o que compromete a análise dos dados obtidos. Estes resultados mostram que a instalação da linha de nitrogênio junto à célula de pressão permitiu que o ajuste das diferentes pressões fosse equilibrado com a entrada de nitrogênio. Isso facilitou a execução de experimentos a baixas pressões, que anteriormente eram de regulagem e calibração mais difícil. Além disso, permitiu-se que as amostras não tivessem contato com oxigênio durante a realização do experimento.

A Figura 15 mostra a diferença dos cadinhos submetidos a aquecimento com circulação de ar ambiente ou nitrogênio. Verifica-se a nítida degradação da amostra na ausência de uma atmosfera inerte durante a execução da rampa de aquecimento. Na Figura 16 é apresentada a diferença dos ensaios realizados com e sem circulação de nitrogênio dentro da célula de pressão. Pode-se observar a célula de pressão com coloração mais escura após o aquecimento com entrada de ar ambiente do que com nitrogênio.



**Figura 14** - Endotermas de ebulição para o ácido linoleico a 13,33 kPa: (—) com nitrogênio; (- - -) sem nitrogênio.



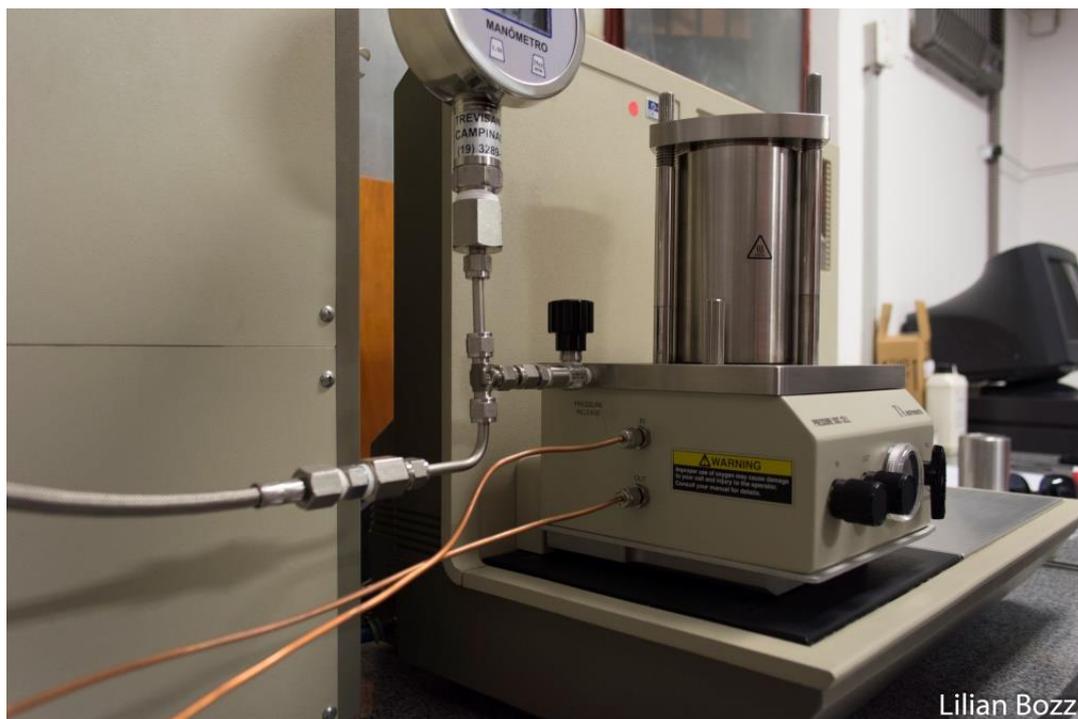
**Figura 15** - Comparação entre os testes com e sem fluxo de nitrogênio dentro da célula de pressão após o aquecimento. (A) panelinha com amostra; (R) panelinha de referência.



**Figura 16** - Comparação entre os testes com e sem fluxo de nitrogênio dentro da célula de pressão. (A) antes do aquecimento; (B) após o aquecimento com nitrogênio; (C) após o aquecimento sem nitrogênio.

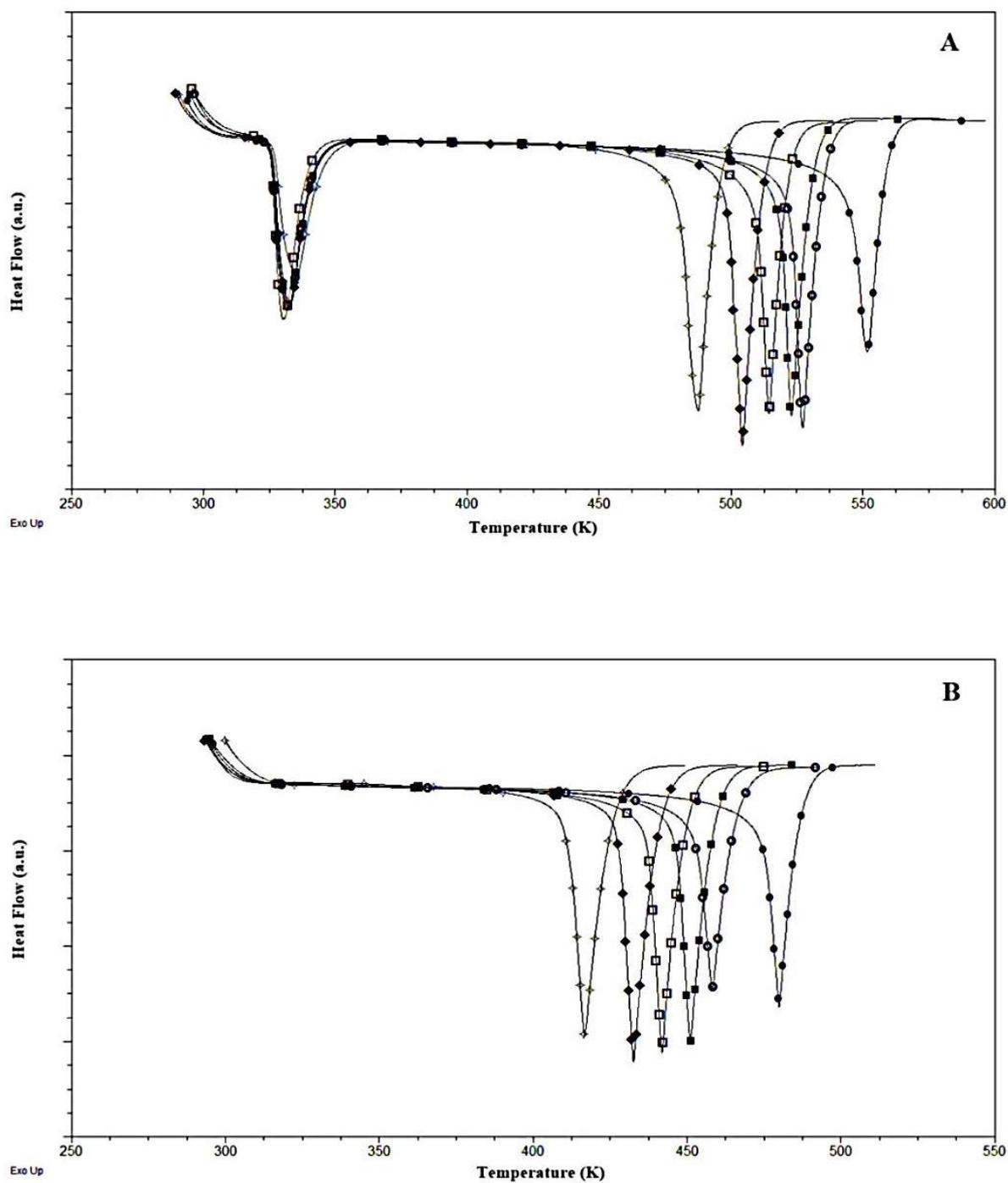
Uma vez realizada a adaptação da linha de nitrogênio na célula de pressão (Figura 17), empregou-se o tetradecano e o ácido mirístico para validação da metodologia aplicada neste trabalho. Inicialmente, obtiveram-se as endotermas para cada pressão de estudo (Figura 18). Em seguida, as temperaturas de ebulição foram determinadas pela temperatura *onset*, ponto no qual ocorre a interseção das tangentes traçadas à linha base e à linha descendente do pico da endoterma gerada pelo DSC. Na Tabela 3 são apresentados os dados experimentais juntamente com suas respectivas incertezas (desvio padrão -  $u(T)$ ) para estes dois compostos. Nota-se que as incertezas obtidas para a temperatura apresentarem valores significativamente baixos, o que representa uma boa reprodutibilidade dos dados pela técnica utilizada. Com o intuito de avaliar a qualidade dos resultados, realizou-se também a comparação com alguns dados experimentais disponíveis na literatura (STULL, 1947; CASSERINO et al., 1996; POOL and RALSTON, 1942 e MATRICARDE FALLEIRO et al., 2012).

Por fim, foi realizada uma regressão dos dados experimentais, com o objetivo de determinar as constantes de Antoine (Tabela B.1 do Apêndice B), ajustar esses parâmetros a partir dos dados medidos e construir as curvas de pressão de vapor (Figura 19). A qualidade das regressões pode ser avaliada com base nos valores de desvio absoluto médio (DAM), desvio relativo médio (DRM) e  $R^2$ . Como pode ser verificado, com os valores de DAM estão dentro do intervalo da incerteza demonstrado na Tabela 3.



Lilian Bozzi

**Figura 17** - Célula de pressão com adaptação da linha de nitrogênio.

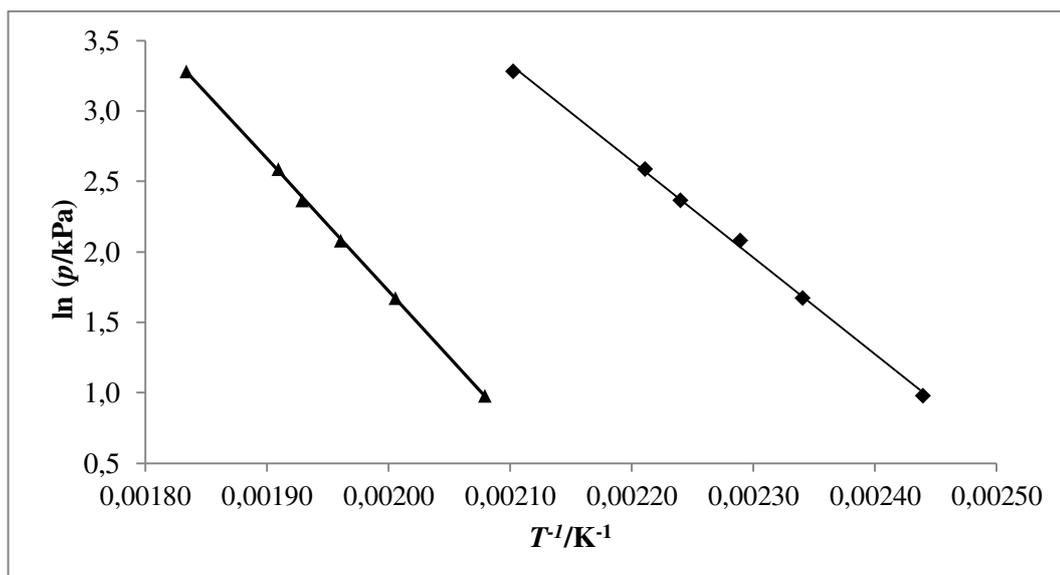


**Figura 18** - Endotermas de ebulição do ácido mirístico (A) e tetradecano (B) em diferentes pressões: ( $\diamond$ ) 2,67 kPa; ( $\blacklozenge$ ) 5,33 kPa; ( $\square$ ) 8,00 kPa; ( $\blacksquare$ ) 10,67 kPa; ( $\circ$ ) 13,33 kPa e ( $\bullet$ ) 26,66 kPa.

**Tabela 3** - Temperaturas de ebulição para o tetradecano e ácido mirístico obtidos neste trabalho e dados da literatura.

Pressão (kPa)	Temperatura (K)					
	Este Trabalho	$u(T)$	Stull (1947)	Casserino et al. (1996)	Pool and Ralston (1942)	Matricarde Falleiro et al. (2012)
<b>Tetradecano</b>						
2,67	409,87	0,12	408,75	409,95		410,40
5,33	427,25	0,09	425,85	426,65		428,00
8,00	436,79	0,25	437,15	437,35		437,10
10,67	446,41	0,18				
13,33	452,31	0,44	451,65	451,95		
26,66	475,56	0,27	474,95	473,95		
<b>Ácido Mirístico</b>						
2,67	480,88	0,28	480,75		480,50	480,80
5,33	498,56	0,37	496,65		497,10	497,20
8,00	510,04	0,21	508,20		507,80	508,20
10,67	518,37	0,49			515,70	
13,33	523,76	0,76	523,65		525,16	
26,66	545,28	0,57	545,45		544,06	

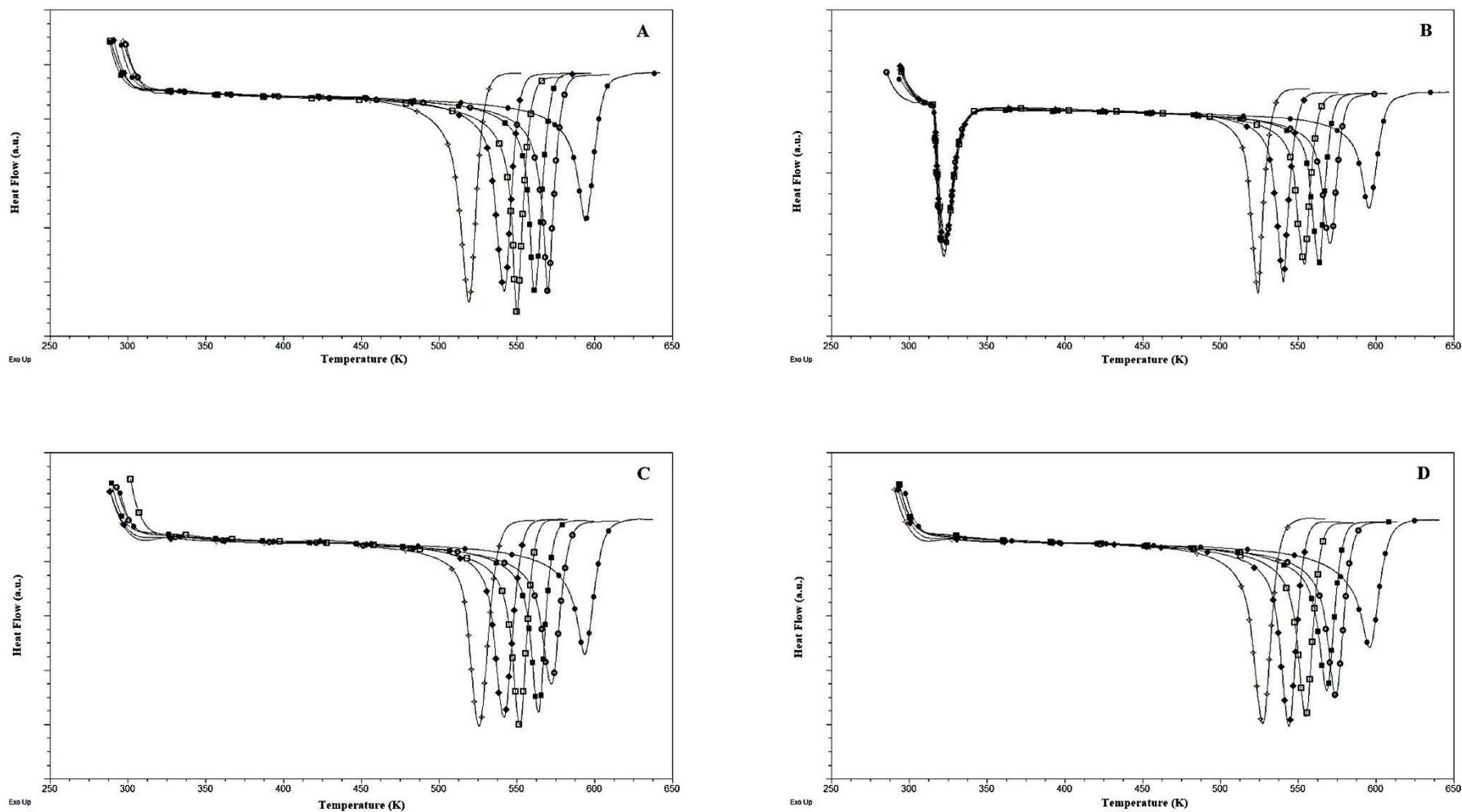
<sup>a</sup> $u(p) = 0,05$  kPa.



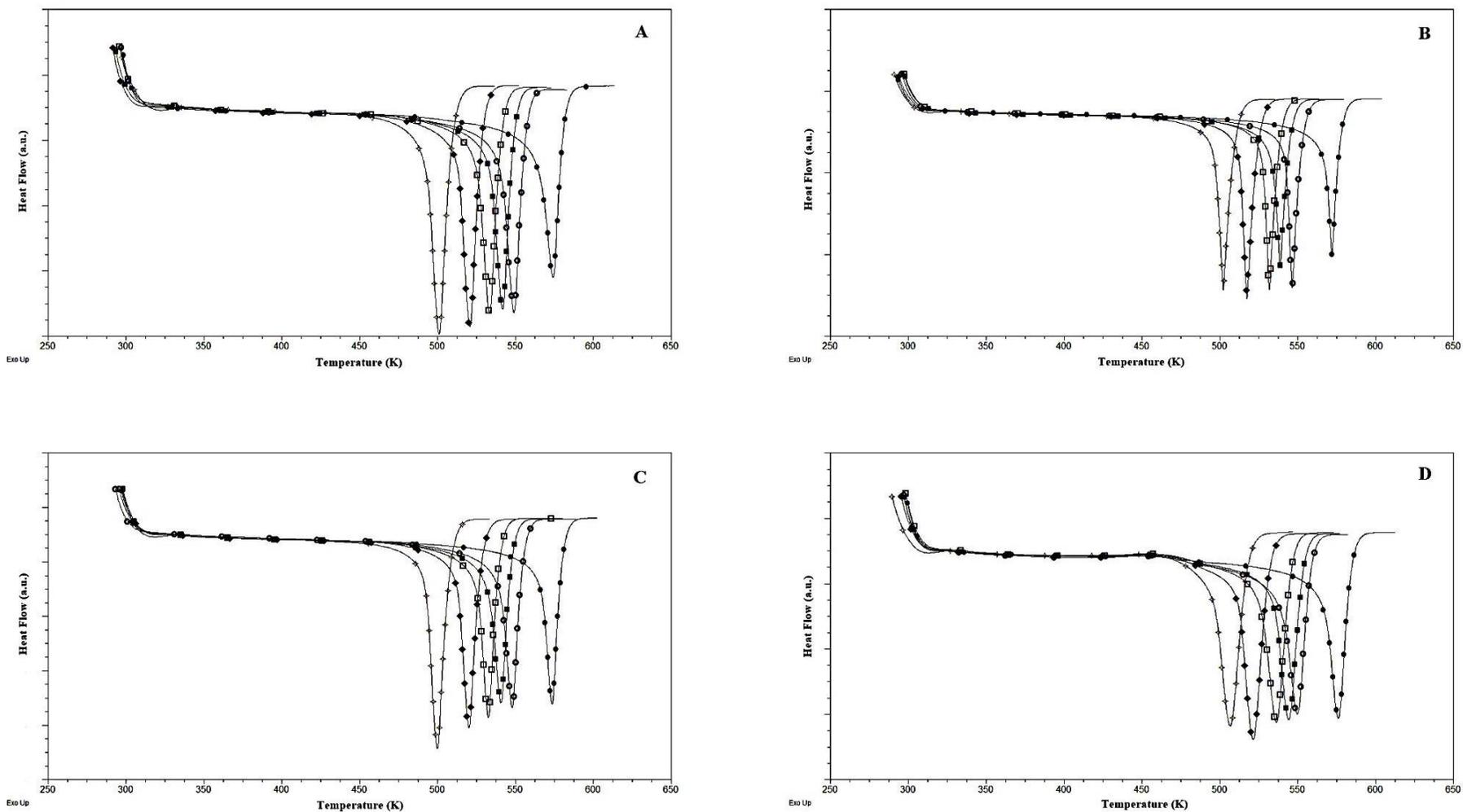
**Figura 19** - Pressão de vapor dos compostos utilizados para validação: (▲) ácido mirístico; (◆) tetradecano; (-) Equação de Antoine.

## 4.2 Determinação de dados de pressão de vapor

Após a confirmação da aplicabilidade da adaptação da técnica com a precisão nas medidas de temperatura e, conseqüentemente, o controle eficaz da pressão, foram obtidos dados de pressão de vapor para cada um dos compostos graxos insaturados mencionados no Capítulo 3. Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas as endotermas para cada ácido graxo e éster graxo avaliado, respectivamente.



**Figura 20** - Endotermas de ebulição dos ácidos (A) ácido oleico; (B) ácido elaidico; (C) ácido linoleico e (D) ácido linolênico em diferentes pressões: ( $\diamond$ ) 2,67 kPa; ( $\blacklozenge$ ) 5,33 kPa; ( $\square$ ) 8,00 kPa; ( $\blacksquare$ ) 10,67 kPa; ( $\circ$ ) 13,33 kPa e ( $\bullet$ ) 26,66 kPa.



**Figura 21** - Endotermas de ebulição dos ésteres (A) oleato de metila; (B) elaidato de metila; (C) linoleato de metila e (D) linolenato de metila em diferentes pressões: ( $\diamond$ ) 2,67 kPa; ( $\blacklozenge$ ) 5,33 kPa; ( $\square$ ) 8,00 kPa; ( $\blacksquare$ ) 10,67 kPa; ( $\circ$ ) 13,33 kPa e ( $\bullet$ ) 26,66 kPa.

Cada amostra de composto graxo foi analisada em triplicata, sendo que os valores médios de temperatura de ebulição obtidos são apresentados nas Tabelas 4 e 5, juntamente com suas respectivas incertezas. Analisando esses dados nota-se que os compostos com mesmo número de carbonos apresentam uma proximidade muito grande entre eles, já que ambos se diferenciam apenas pelo número de insaturações presente na cadeia.

Observa-se que, para o ácido elaídico, a fase é sólida à temperatura ambiente, resultando em dois picos para cada pressão analisada. Nota-se também que os eventos térmicos estão de acordo com os princípios termodinâmicos, uma vez que as temperaturas de fusão não variaram significativamente com as pressões avaliadas, enquanto que as temperaturas de ebulição aumentam de acordo com a elevação da pressão.

**Tabela 4** - Dados experimentais de pressão de vapor obtidos pela técnica de DSC para ácidos graxos.

Pressão <sup>a</sup> (kPa)	Temperatura (K)							
	Ácido Oleico	$u(T)$	Acido Elaidico	$u(T)$	Ácido Linoleico	$u(T)$	Ácido Linolênico	$u(T)$
2,67	515,05	0,45	515,41	0,22	513,51	0,56	515,88	0,44
5,33	530,64	0,23	531,62	0,20	530,72	0,66	531,71	0,72
8,00	544,60	0,32	545,01	0,14	542,11	0,14	543,79	0,23
10,67	554,58	0,26	553,42	0,23	553,94	0,26	554,20	0,82
13,33	559,61	0,45	560,72	0,32	559,63	0,53	559,57	0,63
26,66	582,10	0,03	584,93	0,08	581,90	0,44	581,63	0,22

<sup>a</sup> $u(p) = 0,05$  kPa.

**Tabela 5** - Dados experimentais de pressão de vapor obtidos pela técnica de DSC para ésteres graxos.

Pressão <sup>a</sup> (kPa)	Temperatura (K)							
	Oleato de metila		Elaidato de metila		Linoleato de metila		Linolenato de metila	
	$u(T)$	$u(T)$	$u(T)$	$u(T)$	$u(T)$	$u(T)$	$u(T)$	$u(T)$
2,67	492,17	0,30	496,35	0,32	492,35	0,51	495,09	0,50
5,33	512,65	0,57	512,34	0,18	511,35	0,32	511,40	0,48
8,00	524,66	0,63	527,24	0,18	524,70	0,86	524,33	0,26
10,67	532,80	0,78	533,94	0,72	532,68	0,58	533,41	0,56
13,33	540,72	0,50	541,66	0,58	538,92	0,69	539,91	0,38
26,66	564,87	0,36	567,85	0,42	565,38	0,46	564,22	0,79

<sup>a</sup>  $u(p) = 0,05$  kPa.

Os valores experimentais obtidos para os ácidos oleico e elaídico foram comparados com os trabalhos de STULL (1947) e MATRICARDE FALLEIRO (2012) e apresentados na Tabela 6. Fez-se a comparação dos dados apenas para esses ácidos, uma vez que para os demais compostos graxos não há dados experimentais na literatura nessas pressões estudadas. Analisando os dados obtidos neste estudo pelo DSC em comparação com os dados da literatura, pode-se assegurar que a técnica do DSC, juntamente com a metodologia desenvolvida para as condições dos compostos analisados, é capaz de reproduzir dados de pressão de vapor com boa precisão.

Considerando a incerteza associada à medida de pressão, calculou-se seu impacto no valor de temperatura de ebulição empregando as equações de Antoine deste trabalho para os compostos oleico e elaídico. Como pode ser observado na Tabela B.4 do Apêndice B, os valores de desvio das temperaturas de ebulição assim obtidas variaram de (3,2 a 0,3) K. Isto significa que a incerteza da pressão pode justificar os desvios de temperatura de ebulição observados entre os dados deste trabalho e os da literatura.

**Tabela 6** - Comparação das temperaturas obtidas neste trabalho para ácido oleico, ácido elaidico e dados da literatura.

Pressão (kPa)	Temperatura (K)				
	<sup>1</sup> Este Trabalho	<sup>2</sup> Stull (1947)	<sup>a</sup> $\Delta T$	<sup>3</sup> Matricarde Falleiro et al. (2012)	<sup>b</sup> $\Delta T$
<b>Ácido Oleico</b>					
2,67	515,05	513,15	1,90	513,10	1,95
5,33	530,64	530,35	0,29	532,10	1,46
8,00	544,60	542,95	1,65	543,80	0,80
10,67	554,58				
13,33	559,61	559,15	0,46		
26,66	582,10	582,95	0,85		
<b>Ácido Elaidico</b>					
2,67	515,41	515,45	0,04		
5,33	531,62	533,95	2,33		
8,00	545,01	546,15	1,14		
10,67	553,42				
13,33	560,72	561,15	0,43		
26,66	584,93	585,55	0,62		

<sup>a</sup> $u(p) = 0,05$  kPa.

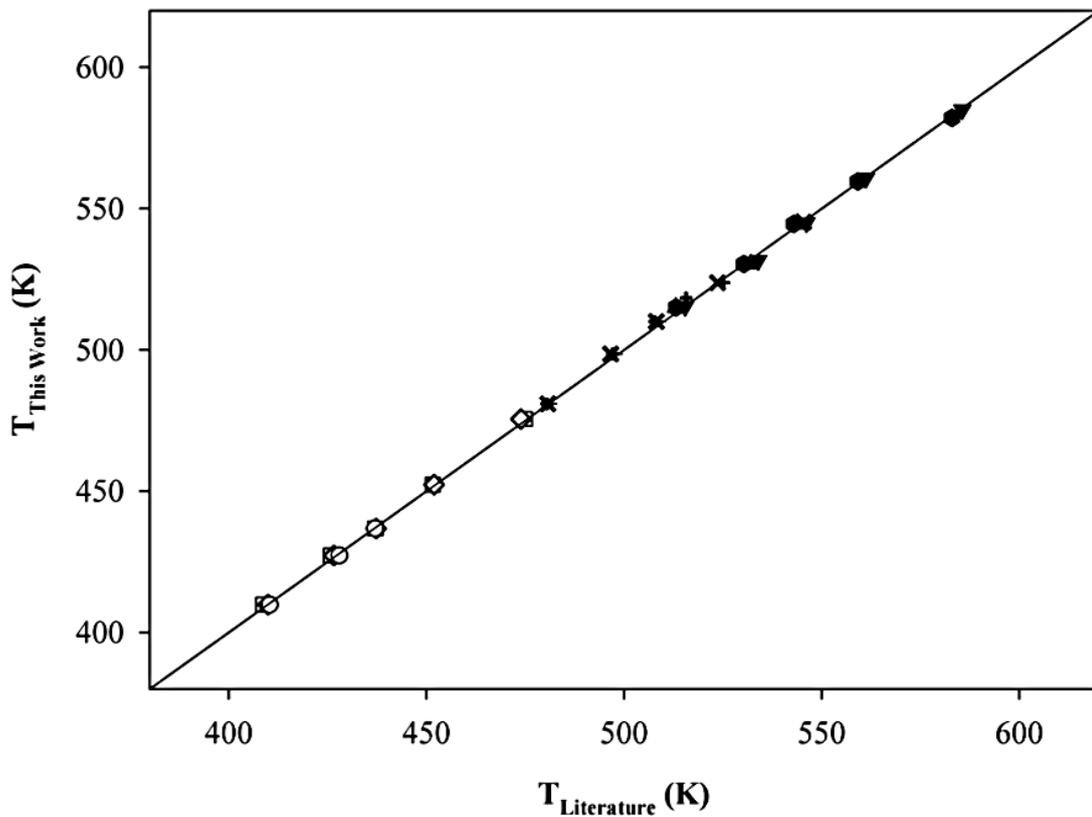
$$^a \Delta T(K) = |T_1 - T_2|$$

$$^b \Delta T(K) = |T_1 - T_3|$$

Na Figura 22 é apresentada uma comparação dos dados experimentais deste estudo para o tetradecano, ácido mirístico, ácido oleico e ácido elaidico com os dados da literatura, em que os desvios absolutos (Equação 48) foram de 0,7, 1,3, 1,2 e 0,9 K, respectivamente. Por meio destes dados obtidos observa-se que a adaptação da metodologia aplicada é uma técnica alternativa de boa precisão para a determinação de dados de pressão de vapor, principalmente nas condições em que os reagentes de interesse possuem um alto valor agregado. Outra análise importante na obtenção dos dados está relacionada com a tendência de distribuição

das medidas experimentais por essa técnica. Observou-se que as temperaturas, independentemente da literatura comparada, resultaram em valores aleatoriamente distribuídos muito próximos da diagonal.

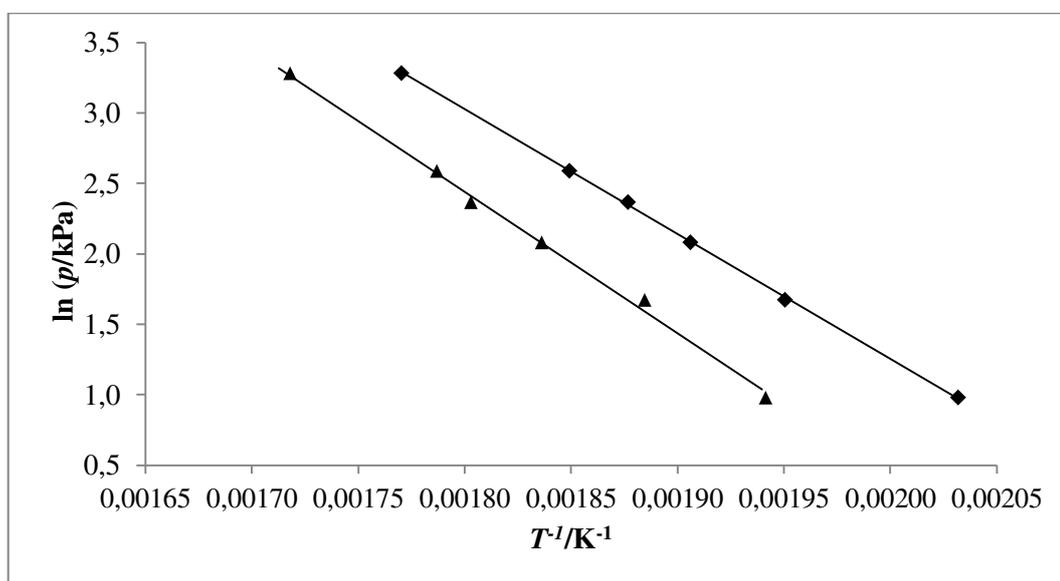
$$Desvio\ absoluto\ (K) = \sum_{i=1}^n \frac{|T_{Este\ Trabalho} - T_{Literatura}|}{n} \quad (48)$$



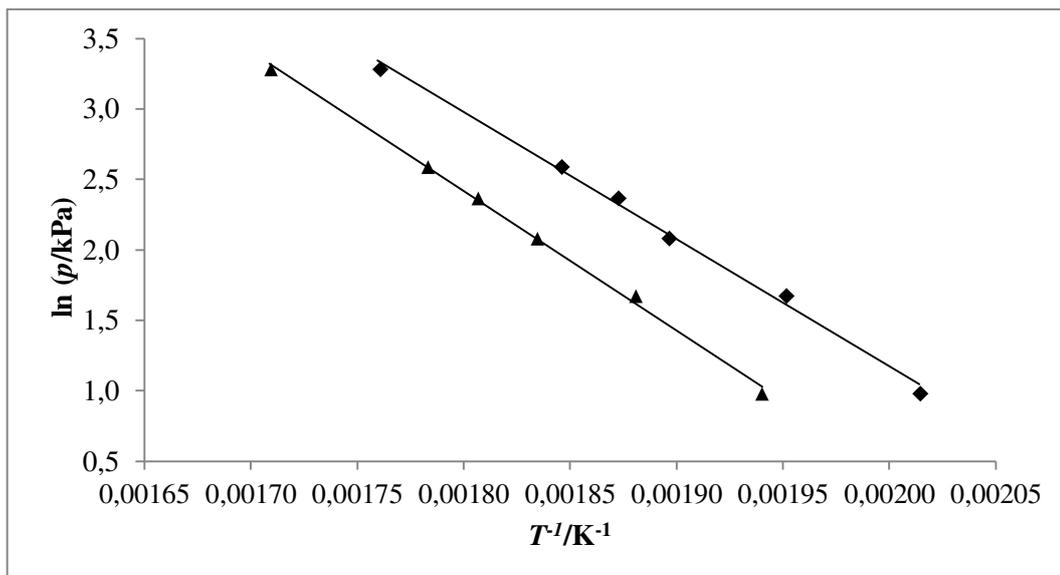
**Figura 22** - Comparação das temperaturas de ebulição para tetradecano, ácido mirístico, ácido oleico e ácido eláidico obtidos neste trabalho e dados da literatura. (□) Tetradecano - Stull (1947); (◇) Tetradecano - Casserino et al. (1996); (○) Tetradecano - Matricarde Falleiro et al. (2012); (×) Ácido mirístico - Stull (1947); (+) Ácido mirístico - Pool and Ralston (1942); (-) Ácido mirístico - Matricarde Falleiro et al. (2012); (•) Ácido Oleico - Stull (1947); (▲) Ácido Oleico - Matricarde Falleiro et al. (2012); (▼) Ácido Elaidico - Stull (1947).

Nas Tabelas A.2 e A.3 do Apêndice A são apresentadas as constantes de Antoine obtidas pela regressão, bem como os valores de DAM, DRM e  $R^2$ . As curvas de pressão de vapor (Figuras 23, 24, 25 e 26) mostram que a equação de Antoine utilizada é adequada para a representação da pressão de vapor dos compostos estudados.

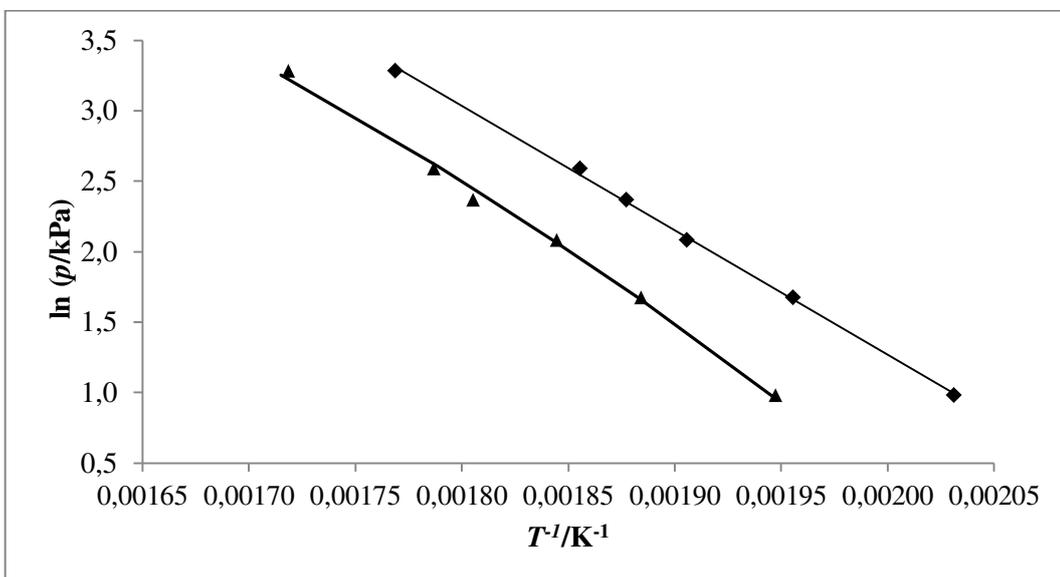
Todos os ensaios foram realizados com uma rampa de aquecimento com taxa de 25 °C/min. Cada amostra de tetradecano, ácido graxo e éster graxo foi analisada no DSC em triplicata e as temperaturas *onset* apresentaram um desvio padrão médio de  $\pm 0,41$  K.



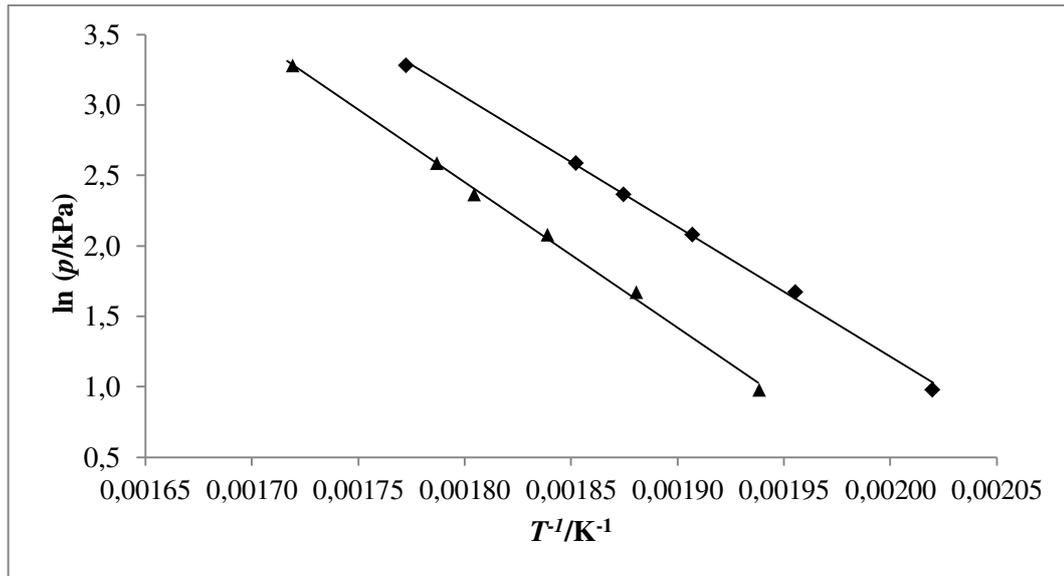
**Figura 23** - Pressão de vapor dos compostos graxos: (▲) ácido oleico; (◆) oleato de metila; (-) Equação de Antoine.



**Figura 24** - Pressão de vapor dos compostos graxos: (▲) ácido eláidico; (◆) elaidato de metila; (-) Equação de Antoine.



**Figura 25** - Pressão de vapor dos compostos graxos: (▲) ácido linoleico; (◆) linoleato de metila; (-) Equação de Antoine.



**Figura 26** - Pressão de vapor dos compostos graxos: (▲) ácido linolênico; (◆) linolenato de metila; (-) Equação de Antoine.

#### 4.3 Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para misturas binárias

Dados de equilíbrio foram obtidos em condições isobáricas (5,33 kPa) para cada sistema apresentado no Capítulo 3. Para cada fração molar ( $x_1$ ) preparada obteve-se uma endoterma de ebulição gerada pelo DSC, com a qual se determinou a temperatura de ebulição.

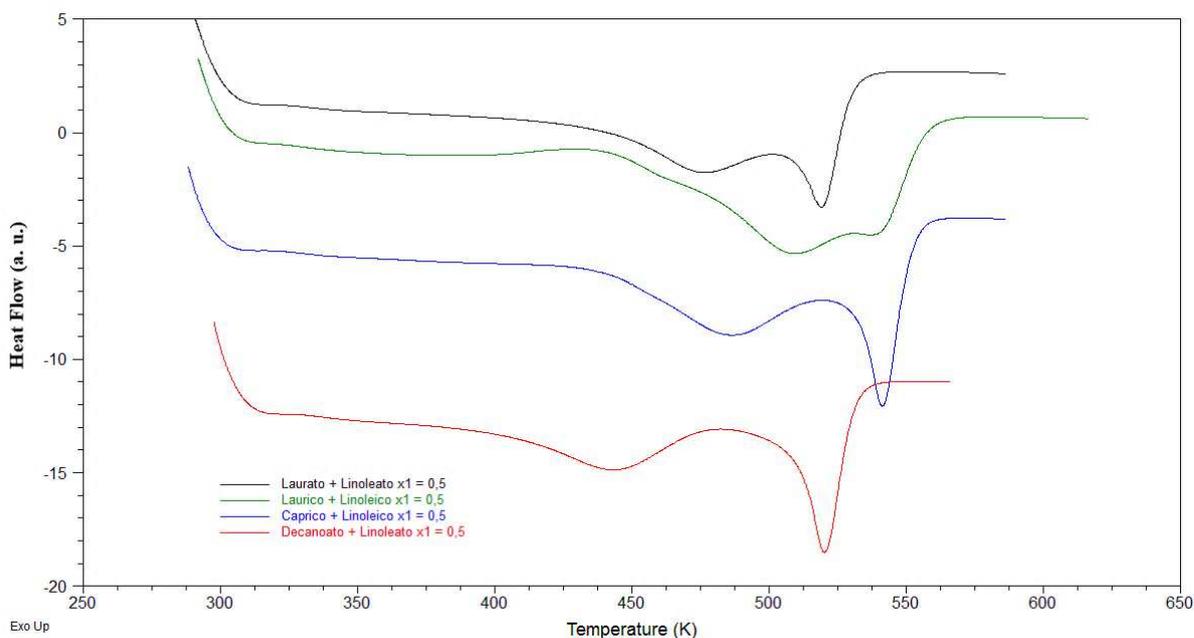
A incerteza da fração molar -  $u(x_1)$  - foi determinada pela equação da propagação de erro (Equação 49). Triplicatas foram realizadas para as amostras de cada sistema nas composições de 20 %, 50 % e 80 % (porcentagem molar) do componente mais volátil, a fim de calcular as incertezas experimentais em relação à temperatura. Atribuiu-se a estas composições a função de representar as diferentes regiões do diagrama de fase. Tais incertezas estão disponíveis na Tabela D.1 do Apêndice D, juntamente com os dados experimentais obtidos para cada sistema binário estudado.

$$\Delta \bar{f} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 (\Delta \bar{z})^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)^2 (\Delta \bar{w})^2} \quad (49)$$

onde as variáveis  $z$  e  $w$  correspondem às massas  $m_1$  e  $m_2$  descritas na Equação 45.

Para a escolha dos sistemas utilizou-se dois critérios: (1) sistemas binários com um componente graxo insaturado e um saturado (com dados de pressão de vapor disponíveis na literatura); (2) diferença entre os pontos de ebulição dos compostos puros. O segundo critério foi baseado nos estudos realizados por Matricarde Falleiro (2012), no qual observou-se que uma diferença mínima/máxima de temperaturas de ebulição deveria ser respeitada para um bom uso da técnica do DSC.

Neste trabalho observou-se que quando a diferença foi superior a 45 K ocorria separação de picos na endoterma gerada devido à vaporização do componente mais volátil visualizada nas curvas térmicas diferenciais semelhantes às da Figura 27. Nestes casos não foi possível construir os diagramas Txy. Para demais sistemas obteve-se dados de equilíbrio adequados pela metodologia associada ao DSC.

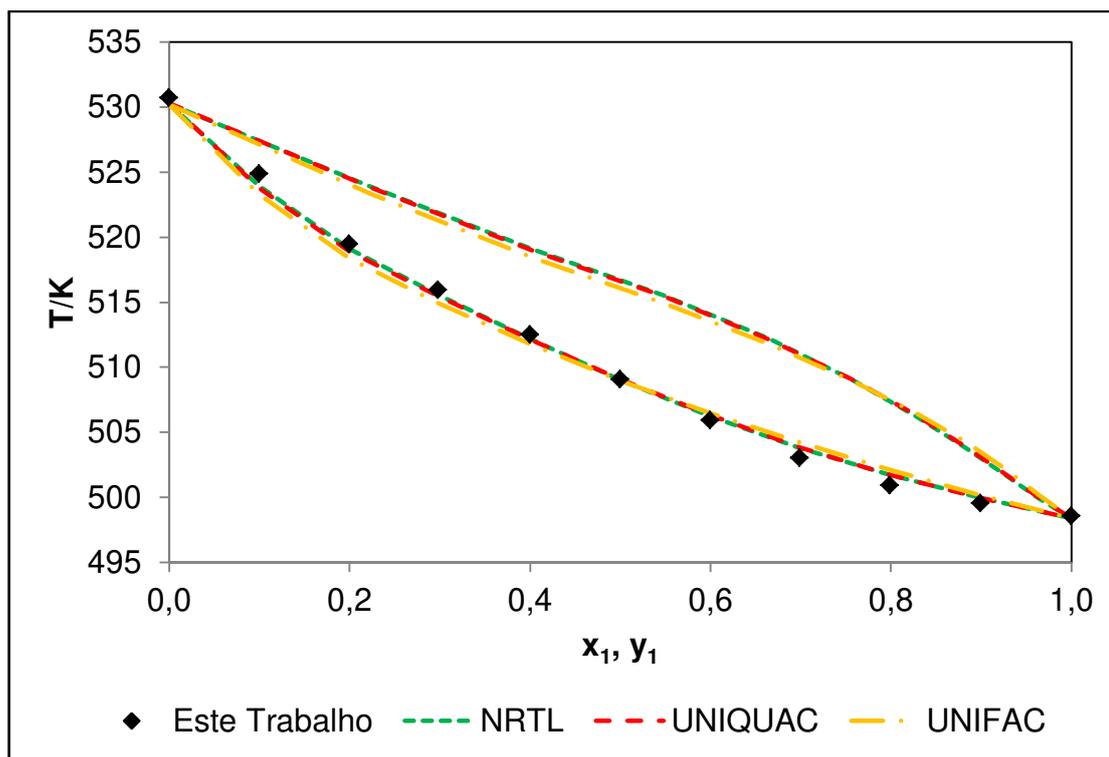


**Figura 27** - Endotermas de sistemas que apresentaram separação de picos na fração molar de 0,5 à pressão de 5,33 kPa.

Para regressão dos dados experimentais e cálculo dos coeficientes de atividade foi utilizado o software Aspen Plus v. 8.6 para coeficientes de atividade, considerando fase vapor ideal. Segundo Bunch et al. (1993) e Britt (1973), citado por

Damaceno e Ceriani (2018), este software utiliza a máxima verossimilhança como função objetivo e o algoritmo *Britt-Luecke* para regressir os coeficientes de atividade.

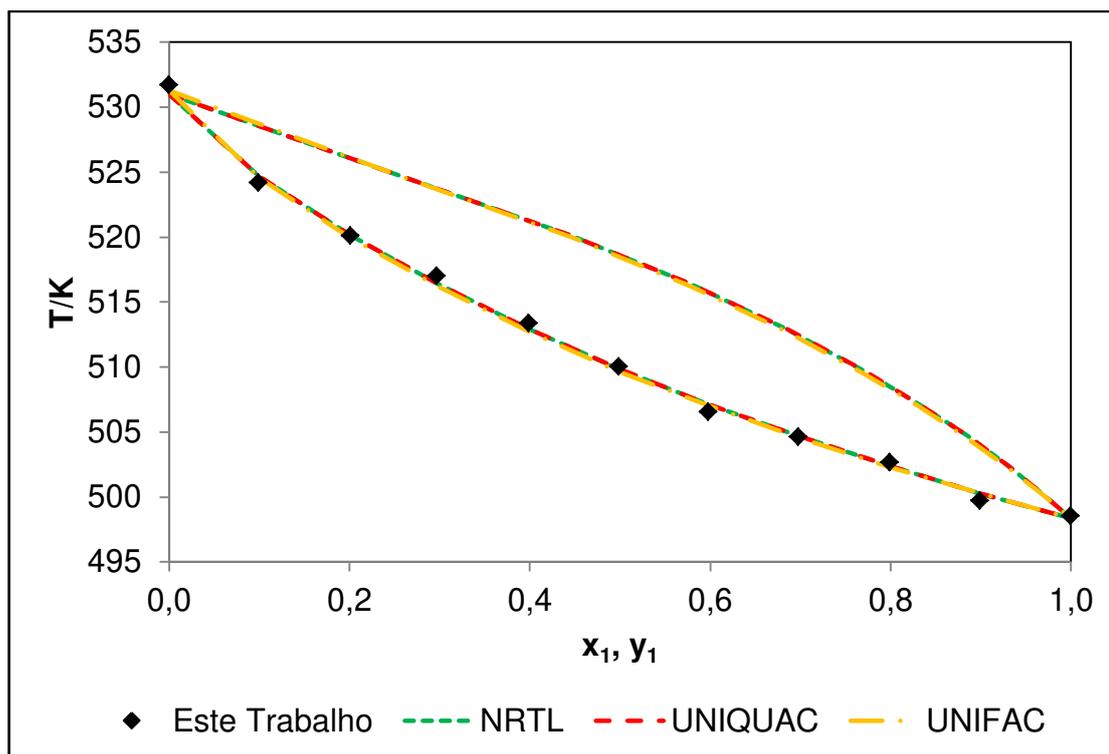
Na Tabela C.1 do Apêndice C são apresentadas as frações molares, temperaturas de ebulição e pressão para cada sistema estudado (Sistema 1: Ácido Mirístico + Ácido Linoleico; Sistema 2: Ácido Mirístico + Ácido Linolênico; Sistema 3: Miristato de metila + Linoleato de metila; Sistema 4: Miristato de metila + Oleato de Metila; Sistema 5: Palmitato de metila + Ácido Linolênico; Sistema 6: Palmitato de metila + Oleato de Metila; Sistema 7: Palmitato de metila + Linoleato de Metila). As Figuras 28, 29, 30, 31, 32, 33 e 34 correspondem aos diagramas de fases, os respectivos ajustes dos modelos NRTL e UNIQUAC e os valores preditos pelo UNIFAC. Os parâmetros de interação binária obtidos são apresentados nas Tabelas 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13. O modelo preditivo foi utilizado para avaliar sua aplicabilidade aos sistemas, cujos dados foram obtidos experimentalmente neste trabalho. Embora o método de contribuição de grupos necessite de uma nova estimativa de parâmetros com uma base de dados mais atualizada e direcionada aos sistemas em estudo, já que os dados disponíveis na literatura não foram determinados nas mesmas condições atuais, os desvios obtidos neste estudo em relação ao UNIFAC foram menores que 1 %.



**Figura 28** - Equilíbrio líquido-vapor do sistema ácido mirístico (1) + ácido linoleico (2) a pressão de 5,33 kPa.

**Tabela 7** - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: ácido mirístico e ácido linoleico à pressão de 5,33 kPa.

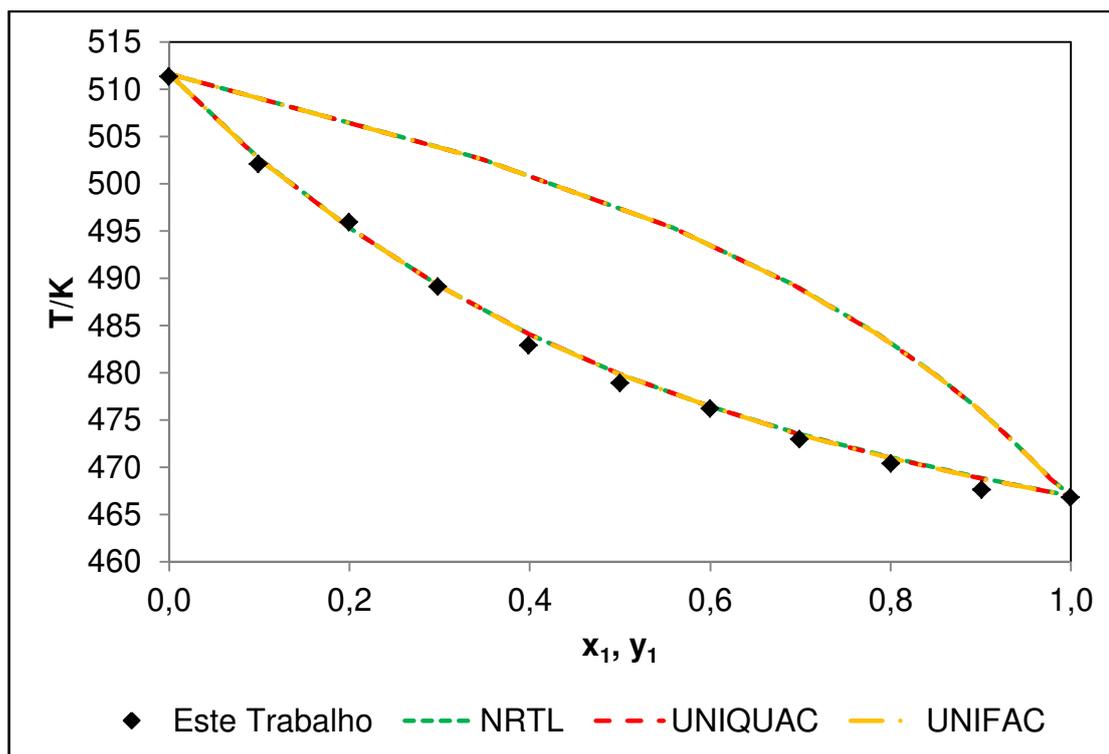
Modelo	$A_{12}/K$	$A_{21}/K$	$\alpha_{12}$	Desvio máximo em T/K
<b>NRTL</b>	847,9651	-495,641	0,4129	0,95
<b>UNIQUAC</b>	-408,7089	299,3367	-	0,95



**Figura 29** - Equilíbrio líquido-vapor do sistema ácido mirístico (1) + ácido linolênico (2) a pressão de 5,33 kPa.

**Tabela 8** - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: ácido mirístico e ácido linolênico à pressão de 5,33 kPa.

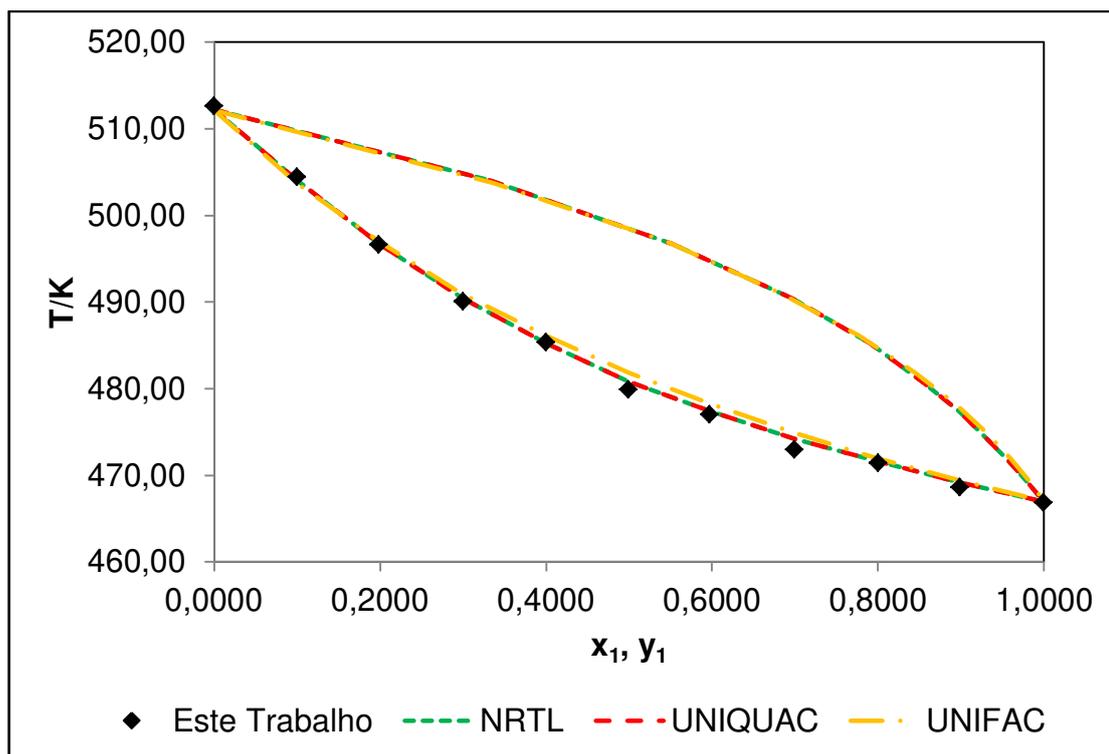
Modelo	$A_{12}/K$	$A_{21}/K$	$\alpha_{12}$	Desvio máximo em T/K
<b>NRTL</b>	1152,8940	-3026,9460	0,3076	1,02
<b>UNIQUAC</b>	54,7106	-79,6029	-	1,06



**Figura 30** - Equilíbrio líquido-vapor do sistema miristato de metila (1) + linoleato de metila (2) a pressão de 5,33 kPa.

**Tabela 9** - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: miristato de metila e linoleato de metila à pressão de 5,33 kPa.

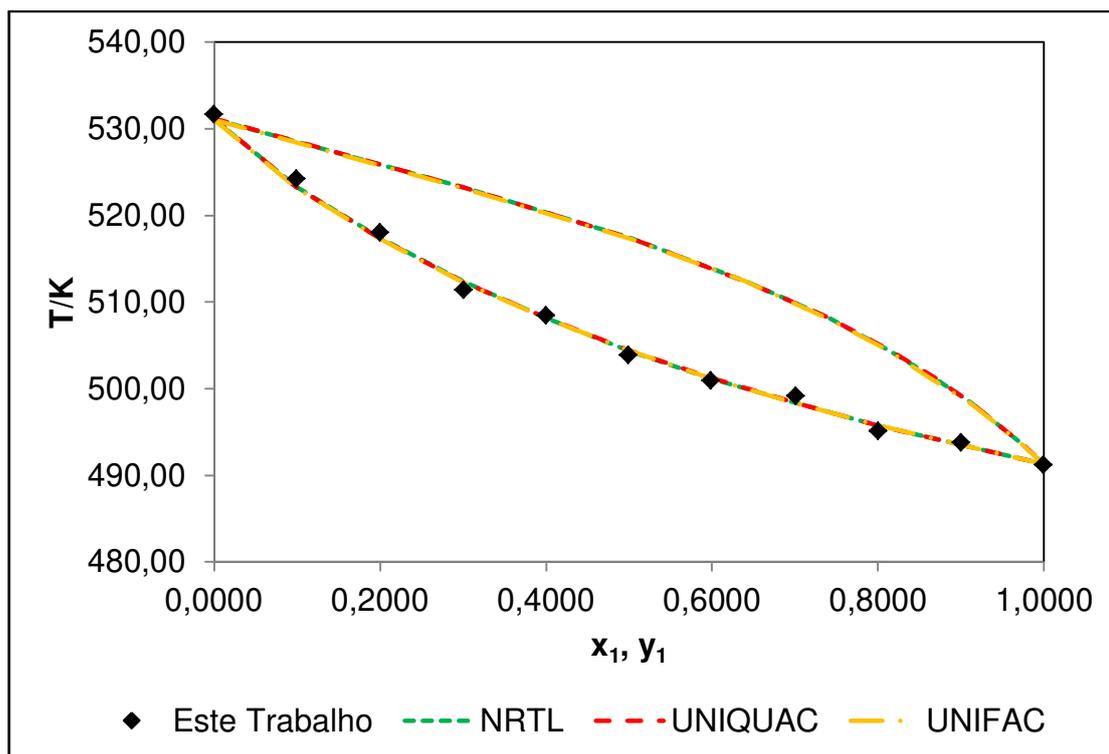
Modelo	$A_{12}/K$	$A_{21}/K$	$\alpha_{12}$	Desvio máximo em T/K
NRTL	987,6547	-1025,3695	0,2176	0,92
UNIQUAC	15,3215	-21,3698	-	1,18



**Figura 31** - Equilíbrio líquido-vapor do sistema miristato de metila (1) + oleato de metila (2) a pressão de 5,33 kPa.

**Tabela 10** - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: miristato de metila e oleato de metila à pressão de 5,33 kPa.

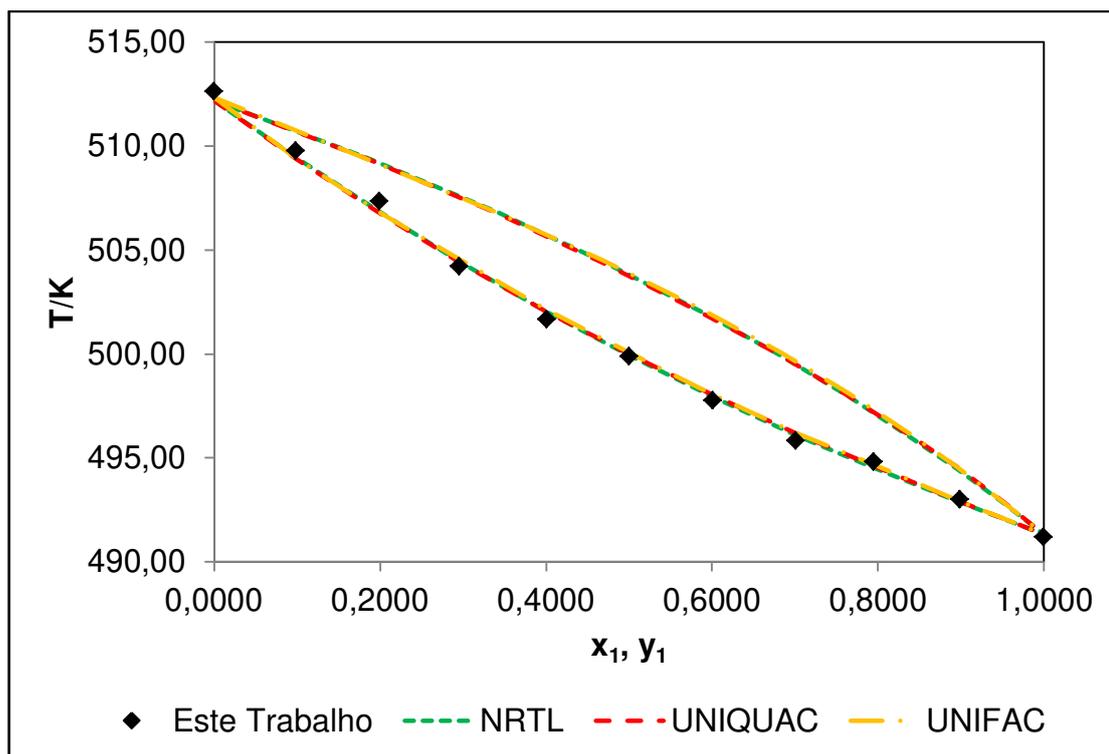
Modelo	$A_{12}/K$	$A_{21}/K$	$\alpha_{12}$	Desvio máximo em T/K
NRTL	2152,8940	-2926,9460	0,2376	1,17
UNIQUAC	23,4106	-35,5829	-	1,17



**Figura 32** - Equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de metila (1) + ácido linolênico (2) a pressão de 5,33 kPa.

**Tabela 11** - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: palmitato de metila e ácido linolênico à pressão de 5,33 kPa.

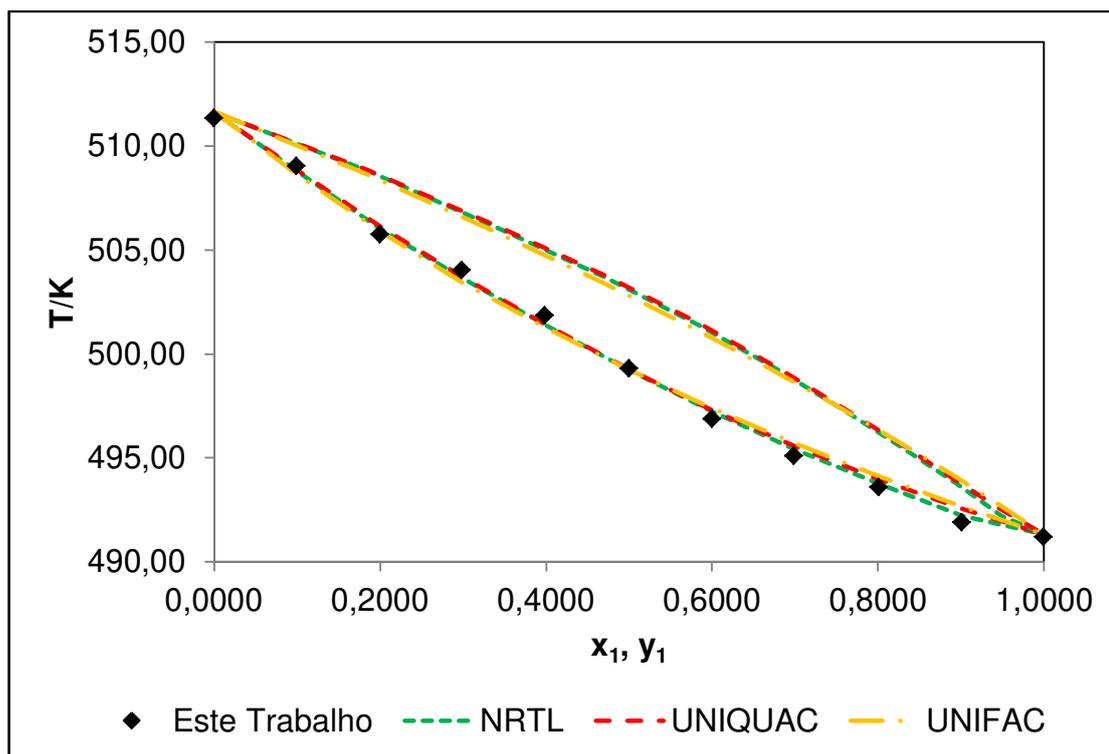
Modelo	$A_{12}/K$	$A_{21}/K$	$\alpha_{12}$	Desvio máximo em T/K
NRTL	316,3005	-183,0912	0,4238	1,66
UNIQUAC	-204,6279	166,7627	-	1,66



**Figura 33** - Equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de metila (1) + oleato de metila (2) a pressão de 5,33 kPa.

**Tabela 12** - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: palmitato de metila e oleato de metila à pressão de 5,33 kPa.

Modelo	$A_{12}/K$	$A_{21}/K$	$\alpha_{12}$	Desvio máximo em T/K
NRTL	555,7923	-435,5440	0,2382	0,51
UNIQUAC	-14,4865	13,8258	-	0,57



**Figura 34** - Equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de metila (1) + linoleato de metila (2) a pressão de 5,33 kPa.

**Tabela 13** - Parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. Sistema: palmitato de metila e linoleato de metila à pressão de 5,33 kPa.

Modelo	$A_{12}/K$	$A_{21}/K$	$\alpha_{12}$	Desvio máximo em T/K
NRTL	425,9542	-4,7935	3,7711	0,48
UNIQUAC	-248,5194	196,4655	-	0,65

Com objetivo de avaliar a qualidade dos dados experimentais utilizou-se a variação do teste de consistência de Van Ness, como sugerido por Cunico et al. (2015). O fator de qualidade ( $Q_{\text{test},1}$ ) foi calculado pela Equação 45 (Capítulo 2), onde DRM (%) é o desvio relativo médio entre a temperatura de ebulição experimental e a temperatura de ebulição estimada pelos modelos NRTL e UNIQUAC. Este método associa um fator de qualidade a um dado entre 0 (fator de qualidade mais baixo, e 1, o fator de qualidade mais alto. Observa-se na Tabela 14 que para todos os sistemas estudados foram obtidos valores de  $Q_{\text{test},1}$  maiores que 0,893, o que indica alta qualidade dos dados experimentais obtidos neste trabalho.

Outra análise realizada foi a avaliação da consistência termodinâmica dos dados para os compostos puros utilizados na preparação das misturas binárias. Para tanto, realizou-se uma comparação dos dados experimentais com dados da literatura para os compostos puros ( $x_1 = 1$  e  $x_1 = 0$ ). Em condições isobáricas as Equações 43 e 44 (Capítulo 2) foram empregadas e os valores obtidos são demonstrados na Tabela 15. Nota-se que para os ácidos linoleico e linolênico e para o linoleato de metila as diferenças de pressão ( $\Delta p_1^0, \Delta p_2^0$ ), calculadas foram elevadas, quando comparadas com os valores gerados pela equação do NIST. Se estas diferenças são calculadas tendo como referência as equações de pressão de vapor obtidas na presente tese, os desvios são sempre baixos, iguais ou menores que 0,04. Isto sugere que os desvios anteriores estão associados à equação de cálculo de pressão de vapor segundo a equação do NIST. De fato, para os três compostos de maior desvio (ácidos linoleico, linolênico e linoleato de metila) as equações sugeridas pelo NIST estão baseadas em dados de pressão de vapor preditos para estes compostos, não em dados experimentais. É possível verificar que os dados obtidos neste trabalho são satisfatórios e confiáveis, uma vez que outros autores (DAMACENO e CERIANI, 2018; DAMACENO e CERIANI, 2017; e CUNICO et al., 2015) utilizaram o mesmo teste de consistência e obtiveram resultados semelhantes.

Analisando os resultados obtidos (Tabelas E.1 a E.21 do Apêndice E) verifica-se que a modelagem termodinâmica permitiu a representação adequada dos sistemas e a determinação dos parâmetros de interação binária de modelos convencionais utilizados para descrever a não idealidade da fase líquida. Considerando o conjunto dos resultados de ajuste dos modelos, constatam-se em geral coeficientes de atividade próximos à unidade, caracterizando sistemas com leve desvio da idealidade. No caso de alguns sistemas estes desvios são levemente

positivos, como as misturas: ácidos mirístico + linolênico, Miristato de metila + linoleato de metila e palmitato de metila + ácido linolênico. No caso de outros sistemas há coeficientes de atividade com valores suavemente maiores do que a unidade, mas em determinadas faixas de concentração ocorrem coeficientes de atividade com valores menores do que a unidade e com desvios negativos da idealidade um pouco mais significativos, como no caso da mistura ácidos mirístico + linoleico. Mas em geral o comportamento é próximo do ideal. Em relação a essa diferença de temperatura, cada modelo resultou em desvios médios praticamente idênticos, indicando que, independentemente da modelagem utilizada, os dados de ELV podem ser bem representados a partir dos parâmetros ajustados.

**Tabela 14** - Fator de qualidade ( $Q_{test,1}$ ) calculado para cada sistema estudado.

<i>Sistema binário</i>	<i>p/kPa</i>	$Q_{test}$ (NRTL)	$Q_{test}$ (UNIQUAC)
Ácido Mirístico (1) + Ácido Linoleico (2)	5,33	0,919	0,910
Ácido Mirístico (1) + Ácido Linolênico (2)	5,33	0,921	0,921
Miristato de metila (1) + Linoleato de metila (2)	5,33	0,893	0,896
Palmitato de metila (1) + Linoleato de metila (2)	5,33	0,950	0,940
Miristato de metila (1) + Oleato de metila (2)	5,33	0,920	0,920
Palmitato de metila (1) + Oleato de metila (2)	5,33	0,951	0,948
Palmitato de metila (1) + Ácido Linolênico (2)	5,33	0,907	0,905

**Tabela 15** - Teste de consistência termodinâmica aplicado aos dados experimentais dos pontos ( $x_1 = 1$  e  $x_1 = 0$ ).

Compostos	$T_{\text{exp}}$ (K)	Fração Molar	$p_{\text{exp}}$ /kPa	<sup>a</sup> $p_{\text{calc}}$ /kPa	$\Delta p_1^0, \Delta p_2^0$	<sup>b</sup> $p_{\text{calc}}$ /kPa	$\Delta p_1^0, \Delta p_2^0$	<sup>c</sup> $p_{\text{calc}}$ /kPa	$\Delta p_1^0, \Delta p_2^0$
Ácido Mirístico	498,56	$x_1 = 1$	5,33	5,53	0,04	5,30	0,01	5,60	0,05
Ácido Linoleico	530,72	$x_1 = 0$	5,33	8,19	0,35	5,25	0,02		
Ácido Linolênico	531,71	$x_1 = 0$	5,33	12,29	0,57	5,14	0,04		
Miristato de metila	466,87	$x_1 = 1$	5,33	5,39	0,01				
Palmitato de metila	491,21	$x_1 = 1$	5,33	5,12	0,04				
Oleato de metila	512,65	$x_1 = 0$	5,33	5,23	0,02	5,44	0,02		
Linoleato de metila	511,41	$x_1 = 0$	5,33	6,29	0,15	5,35	0,01		

<sup>a</sup> Equações de pressão de vapor disponíveis no NIST TDE - Aspen Plus v. 8.6.

<sup>b</sup> Equações de pressão de vapor obtidas neste trabalho.

<sup>c</sup> Equação de pressão de vapor obtida por MATRICARDE FALLEIRO et al., 2012.

## CAPÍTULO 5 Conclusões

A adaptação de uma linha de nitrogênio ao sistema de vácuo ligado ao DSC, resultou em dados de boa precisão e que puderam validar esta técnica para ser aplicada a compostos graxos até então nunca estudados no que se refere a dados de pressão de vapor.

Em relação a essa validação da metodologia experimental para a determinação de dados de pressão de vapor com uso de nitrogênio, o tetradecano foi usado por apresentar bons dados na literatura, diferentemente do que acontece com os compostos graxos, cujos dados obtidos experimentalmente em baixas pressões são escassos na literatura. Os resultados obtidos comprovaram a aplicabilidade da técnica, que passou a ser utilizada na determinação dos dados de pressão de vapor de ácidos e ésteres graxos. Os ácidos mirístico, oleico e elaidico foram comparados com dados da literatura apresentando desvios relativamente baixos.

Além do baixo tempo de operação e do tamanho mínimo da amostra, a técnica pode ser aplicada a componentes insaturados, permitindo monitorar qualquer degradação do composto durante a execução experimental. A técnica desenvolvida foi utilizada para mensurar dados de compostos graxos insaturados, cujos dados experimentais são muito escassos ou não disponíveis na literatura. A pressão de vapor os dados foram correlacionados pela equação de Antoine e para os dados de ELV utilizou-se a abordagem  $\gamma - \varphi$  com os modelos UNIQUAC e NRTL, em ambos os casos os desvios entre os resultados experimentais e calculados foram baixos.

Os testes de consistência termodinâmica também confirmam que os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente são consistentes. Foram obtidos valores de  $Q_{\text{test},1}$  muito próximos de 1, indicando alta qualidade deste dados. Além disso, os desvios relativos avaliados na comparação dos dados medidos no ponto de bolha com dados da literatura foram sempre baixos, iguais ou menores que 0,04.

Este estudo contribui com dados experimentais inéditos de pressão de vapor, que foram obtidos a partir de uma adaptação do método desenvolvido por esse mesmo grupo de pesquisa. O avanço deste trabalho permitiu determinar dados de grande interesse, principalmente para os processos de produção de biocombustíveis, que dificilmente seriam determinados por métodos convencionais.

## CAPÍTULO 6 Sugestões para Trabalhos Futuros

Algumas restrições da metodologia puderam ser identificadas diante de algumas dificuldades encontradas durante as etapas experimentais. Dentre os fatores que restringem o uso da técnica DSC para determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor, destaca-se a diferença de volatilidade entre os componentes da mistura. Para tanto, uma avaliação mais detalhada seria interessante com intuito de buscar informações sobre possível segregação dos componentes dentro dos cadinhos durante a análise térmica. Um possível estudo seria empregar diferentes taxas de aquecimento e, assim, avaliar se a formação de dois picos distintos na endoterma ainda ocorre. Com isso, pode ser possível aperfeiçoar a técnica para ensaios de equilíbrio líquido-vapor.

Outro possível trabalho seria desenvolver uma metodologia, utilizando-se do DSC, para determinar as entalpias de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ) envolvidas em cada transição de fase, uma vez que admite-se que o  $\Delta H_{vap}$  é constante durante todo o evento térmico. Isso torna-se verdadeiro já que os compostos graxos em estudo não apresentam diferenças muito grande entre as temperaturas de ebulição.

## CAPÍTULO 7 Referências

- 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, n. 1, p. 116-128, 1975.
- ADHVARYU, A.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z. Current developments of biodegradable grease. In: ERHAN, S. Z. (Ed.). **Industrial Uses of Vegetable Oils**. USA: AOCS Press, p. 14-30. (ISBN 1-893997-84-7). 2005.
- AMBROSE, D.; ELLENDER, J. H.; GUNDRY, H. A.; LEE, D. A.; TOWNSEND, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds LI. The vapour pressures of some esters and fatty acids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 13, p. 795-802, 1981.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). **E967 Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers**, 2014.
- BARRALL II, E. M. Precise determination of melting and boiling points by differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 5, p. 377-398, 1973.
- BROZENA, A. Vapor pressure of 1-octanol below 5 kPa using DSC. **Thermochimica Acta**, v. 561, p. 72–76, 2013.
- BUTROW, A. B.; SEYLER, R. J. Vapor pressure by DSC: extending ASTM E 1782 below 5 kPa. **Thermochimica Acta**, v. 402, p.145-152, 2003.
- CASSERINO, M.; BLEVINS, D. R.; SANDER, R. N.. An improved method for measuring vapor pressure by DSC with automated pressure control. **Thermochimica Acta**, v. 284, p.145-152, 1996.
- CAVALCANTE, I. M.; ROCHA, N. R. DE C.; MAIER, M. E.; DE LIMA, A. P. D.; NETO, D. M. A.; DE BRITO, D. H. A.; PETZHOLD, C. L.; SCHANZ, M. T. G.F.; RICARDO, N. M. P.S. Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p.453–459, 2014.
- CERIANI, R. e MEIRELLES, A. J. A. Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, p. 227-236, 2004.
- CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y.A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53–59, 2013.
- CONTRERAS, M.D.; GIRELA, F.; PARERA, A. The perfection of a method for the determination of the temperature/vapor-pressure function of liquids by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 219, p. 167-172, 1993.

CUNICO, L. P.; DAMACENO, D. S.; MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; SARUP, B.; ABILDSKOV, J.; CERIANI, R.; GANI, R. Vapour liquid equilibria of monocaprylin plus palmitic acid or methyl stearate at  $P = (1.20 \text{ and } 2.50) \text{ kPa}$  by using DSC technique. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 91, p. 108–115, 2015.

DAMACENO D. S.; MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A.; CERIANI, R. Boiling Points of Short-Chain Partial Acylglycerols and Tocopherols at Low Pressures by the Differential Scanning Calorimetry Technique. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, p. 1515–1520, 2014.

DAMACENO D. S.; CERIANI, R. Vapor-liquid equilibria of monoacylglycerol p monoacylglycerol or alcohol or fatty acid at subatmospheric pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 452, p. 135–142, 2017.

DAMACENO D. S.; CERIANI, R. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems with Long-Chain Organic Compounds (Fatty Alcohol, Fatty Ester, Acylglycerol, and n-Paraffin) at Subatmospheric Pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 63, p. 2840–2847, 2018.

DDBST – Dortmund Data Bank Software & Separation Tecnology - 2014, <[www.ddbst.com](http://www.ddbst.com)>.

ERHAN, S. Z. (Ed.). **Industrial Uses of Vegetable Oils**. Eua: Aocs Press, 2005. 184 p. (ISBN 1-893997-84-7).

FARRITOR, R. E.; TAO, L. C. An Improved method of measurement of vaporization heat of volatile liquids with a differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 1, p. 297-304, 1970.

FERREIRA, S. R. S.; DANIELSKI, L.; CASTIER, M. Equilíbrio de Fases para Sistemas Multicomponentes: Usando modelos para o excesso de Energia Livre de Gibbs. In: MEIRELES, M. A. DE A; PEREIRA, C. G. **Fundamentos de Engenharia de Alimentos**. Volume 6. São Paulo: Editora Atheneu, p. 261-304, 2013.

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

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

GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. DE S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1369-1373, 2007.

HLENGWERE, A.; IWARERE, S. A.; NAIDOO, P.; RAAL, J. D.; RAMJUGERNATH, D. Vapour-liquid equilibrium of propionic acid + caproic acid, isobutyric acid + caproic acid, valeric acid + caproic acid and caproic acid + enanthoic acid binary mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 375, p. 201–208, 2014.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H. J-. **Differential Scanning Calorimetry**. Segunda Edição. Editora Springer, 298 p. 2003.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. **Fuel**, v. 85, p.1666–1670, 2006.

JAUBERT, J.; BORG, P.; CONIGLIO, L.; BARTH, D. Phase equilibria measurements and modeling of EPA and DHA ethyl esters in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 20, p.145–155, 2001.

LJUNGLIN, J. J. e VAN NESS, H. C. Calculation of vapour-liquid equilibria from vapour pressure data. **Chemical Engineering Science**, v. 17, p. 531-539, 1962.

MARZZOCO, A.; TORRES, B. B.. **Bioquímica básica**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan,. 386 p. 2014.

KANG, J. W.; DIKY, V.; CHIRICO, R. D.; MAGEE, J. W.; MUZNY, C. D.; ABDULAGATOV, I.; KAZAKOV, A. F.. Quality assessment algorithm for vapor-liquid equilibrium data. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 3631– 3640, 2010.

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

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

MATRICARDE FALLEIRO, R. M. **Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de ésteres graxos etílicos e ácidos graxos através de calorimetria exploratória diferencial**. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2012. (Tese de doutorado em Engenharia Química).

MOREIRA, N. X.; CURTI, R.; MANCINI FILHO, J.. Ácidos graxos: uma revisão. **Sociedade Brasileira Alimentos e Nutrição**, São Paulo, v. 24, p.105-123, dez. 2002.

MORIE, G. P.; POWERS, T. A.; GLOVER, C. A.. Evaluation of Thermal Analysis Equipment for the Determination of Vapor Pressure and Heat of Vaporization. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 3, p.259-269, 1972.

MEIRELES, M. A. DE A; PEREIRA, C. G. **Fundamentos de Engenharia de Alimentos**. Volume 6. São Paulo: Editora Atheneu, 815 p. (Coleção Ciência, Tecnologia, Engenharia de Alimentos e Nutrição), 2013.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. DE A. Equilíbrio de Fases: Sistemas Mono e Multicomponentes. In: MEIRELES, M. A. DE A; PEREIRA, C. G. **Fundamentos de Engenharia de Alimentos**. Volume 6. São Paulo: Editora Atheneu, p. 157-215, 2013.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5<sup>a</sup> Ed. McGraw-Hill, 768 p., 2001.

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

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

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

SAXENA, P. J.; PATEL, C.; JOSHIPURA, M. H. Prediction of vapor pressure of fatty acid methyl esters. **Procedia Engineering**, v. 51, p.403–408, 2013.

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

SILVA, L. Y. A.; MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by Differential Scanning Calorimetry. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, v. 43, p. 943-947, 2011a.

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

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Quinta Edição. Editora LTC, 697 p., 2000.

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

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

TRONI, K. L.; DAMACENO, D. S.; CERIANI, R. Improving a variation of the DSC technique for measuring the boiling points of pure compounds at low pressures. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, v.100, p. 191–197, 2016.

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

**APÊNDICE A - CONTROLE DE PRESSÃO****Tabela A.1** - Desvio padrão da pressão em função do aumento de temperatura para o tetradecano a  $(2,67 \pm 0,042)$  kPa.

<b>Temperatura/ K</b>	<b>Pressão na célula/ kPa</b>
293,52	2,641
303,63	2,793
313,56	2,790
323,69	2,767
333,64	2,736
343,57	2,838
353,52	2,783
363,61	2,751
373,45	2,719
383,57	2,738
393,66	2,801
403,40	2,851
413,46	2,812
423,55	2,779
433,52	2,850
443,59	2,871
453,46	2,821
463,57	2,844
469,27	2,812
<b>Pressão média do transdutor</b>	<b>2,79</b>
<b>Desvio da Pressão/ kPa</b>	<b>0,042</b>

### APÊNDICE B - AJUSTE DA EQUAÇÃO DE ANTOINE E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS

**Tabela B.1** - Constantes de Antoine para os compostos utilizados na validação da técnica.

Ácidos Graxos	Constantes de Antoine			Faixa de validade (K)	R <sup>2</sup>	DAM* (K)	DRM** (%)
	A	B	C				
Tetradecano	11,5660	2500,3602	-173,9009	409,87 - 475,56	0,9998	0,43	0,10
Ácido Mirístico	20,0918	8988,4668	-10,6789	480,88 - 545,28	0,9997	0,31	0,06

**Tabela B.2** - Constantes de Antoine para os ácidos graxos estudados.

Ácidos Graxos	Constantes de Antoine			Faixa de validade (K)	R <sup>2</sup>	DAM* (K)	DRM** (%)
	A	B	C				
Ácido Oleico	8,9562	1363,8074	-344,7578	515,05 - 582,10	0,9991	0,85	0,16
Ácido Elaidico	10,7252	2215,4570	-287,9427	515,41 - 584,93	0,9998	0,31	0,06
Ácido Linoleico	10,1131	1901,9030	-305,7904	513,51 - 581,90	0,9992	0,86	0,15
Ácido Linolenico	10,5273	2019,8669	-304,5327	581,63 - 515,88	0,9994	0,97	0,17

**Tabela B.3** - Constantes de Antoine dos ésteres graxos estudados.

Ésteres Graxos	Constantes de Antoine			Faixa de validade (K)	R <sup>2</sup>	DAM* (K)	DRM** (%)
	A	B	C				
Oleato de Metila	17,0381	6944,7742	-60,0274	492,17 – 564,87	0,9997	0,33	0,06
Elaidato de Metila	8,9653	1424,0036	-318,2026	496,35– 567,85	0,9996	0,79	0,15
Linoleato de Metila	12,1720	3143,6995	-211,8631	492,35 – 565,38	0,9996	0,53	0,10
Linolenato de Metila	11,0148	2353,7953	-260,3932	495,09 – 564,22	0,9998	0,53	0,10

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left| \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right|$$

**Tabela B.4** - Avaliação do efeito da incerteza da medida de pressão na temperatura calculada pela equação de Antoine.

Pressão* /kPa	Temperatura /K					
	Ácido Oleico	$T_1$	$T_{exp}$	$T_2$	$\Delta T^a$	$\Delta T^b$
2,67	Ácido Oleico	516,16	515,05	515,35	1,11	0,30
5,33	Ácido Oleico	532,28	530,64	531,79	1,64	1,15
8,00	Ácido Oleico	543,26	544,60	542,90	1,34	1,70
10,67	Ácido Oleico	551,88	554,58	551,59	2,70	2,99
13,33	Ácido Oleico	559,12	559,61	558,87	0,49	0,74
26,66	Ácido Oleico	585,25	582,10	585,09	3,15	2,99
	<b>Ácido Eláidico</b>					
2,67	Ácido Eláidico	514,86	515,41	515,73	0,55	0,32
5,33	Ácido Eláidico	532,46	531,62	532,96	0,84	1,34
8,00	Ácido Eláidico	544,00	545,01	544,37	1,01	0,64
10,67	Ácido Eláidico	552,86	553,42	553,16	0,56	0,26
13,33	Ácido Eláidico	560,15	560,72	560,41	0,57	0,31
26,66	Ácido Eláidico	585,57	584,93	585,72	0,64	0,79

\*  $u(p) = 0,05$  kPa.

<sup>a</sup>  $\Delta T(K) = |T_{exp} - T_1|$  onde  $T_1$  é a temperatura calculada pela Equação de Antoine em  $p = p - u(p)$ .

<sup>b</sup>  $\Delta T(K) = |T_{exp} - T_2|$  onde  $T_2$  é a temperatura calculada pela Equação de Antoine em  $p = p + u(p)$ .

### APÊNDICE C - DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR OBTIDOS COM DSC

**Tabela C.1** - Dados experimentais para os sistemas binários estudados a pressão de 5,33 kPa.

Sistema 1a		Sistema 2		Sistema 3		Sistema 4		Sistema 5		Sistema 6		Sistema 7	
$x_1^*$	T/K	$x_1^*$	T/K	$x_1^*$	T/K	$x_1^*$	T/K	$x_1^*$	T/K	$x_1^*$	T/K	$x_1^*$	T/K
0,0000	530,72	0,0000	531,71	0,0000	511,35	0,0000	512,65	0,0000	531,71	0,0000	512,65	0,0000	511,35
0,0999	524,91	0,0992	524,21	0,0992	502,11	0,1004	504,47	0,0996	524,23	0,0989	509,79	0,0992	509,04
0,1998	519,51	0,2011	520,12	0,2011	495,99	0,1987	496,63	0,2007	518,02	0,1994	507,36	0,2000	505,76
0,2983	515,95	0,2968	517,03	0,2968	489,13	0,3004	490,13	0,3013	511,45	0,2954	504,22	0,2985	504,03
0,4003	512,54	0,3986	513,41	0,3986	482,92	0,4005	485,36	0,4002	508,44	0,4014	501,69	0,3992	501,87
0,5000	509,11	0,4991	510,06	0,4991	479,91	0,4996	479,91	0,4999	503,89	0,5005	499,91	0,5005	499,31
0,5998	505,93	0,5981	506,54	0,5981	476,26	0,5976	477,06	0,5987	500,98	0,6013	497,78	0,6001	496,90
0,6992	503,04	0,6977	504,66	0,6977	473,02	0,6999	473,02	0,7011	499,22	0,7012	495,84	0,6991	495,10
0,7993	500,95	0,7994	502,69	0,7994	470,43	0,8004	471,43	0,8006	495,16	0,7953	494,83	0,8011	493,59
0,8997	499,57	0,8990	499,73	0,8990	467,65	0,8990	468,65	0,9003	493,77	0,8989	493,02	0,9013	491,90
1,0000	498,56	1,0000	498,56	1,0000	466,87	1,0000	466,87	1,0000	491,21	1,0000	491,21	1,0000	491,21
<b>**<math>u(T)</math></b>	0,19		0,25		0,45		0,40		0,22		0,28		0,29

\* $u(x_1) = 0,0004$

\*\* $u(T)$ : calculado pela média do desvio padrão como apresentado no Apêndice D.

## APÊNDICE D - CÁLCULO DA INCERTEZA DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE TEMPERATURA PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS

**Tabela D.1** - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: ácido mirístico e ácido linoleico a 5,33 kPa.

Fração Molar		Temperatura/ K			
$x_1$	T1	T2	T3	Média	Desvio
0,2	519,81	519,42	519,3	519,51	0,27
0,5	509,18	509,15	509,01	509,11	0,09
0,8	501,25	500,74	500,87	500,95	0,22
<b>Desvio médio</b>					<b>0,19</b>

**Tabela D.2** - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: ácido mirístico e ácido linolenico a 5,33 kPa.

Fração Molar		Temperatura/ K			
$x_1$	T1	T2	T3	Média	Desvio
0,2	520,32	520,28	519,75	520,12	0,32
0,5	509,21	508,8	509,16	509,06	0,22
0,8	502,42	502,77	502,89	502,69	0,20
<b>Desvio médio</b>					<b>0,25</b>

**Tabela D.3** - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: miristato de metila e linoleato de metila a 5,33 kPa.

Fração Molar		Temperatura/ K			
$x_1$	T1	T2	T3	Média	Desvio
0,2	495,89	495,72	496,35	495,99	0,33
0,5	480,51	479,81	479,42	479,91	0,55
0,8	471,07	470,21	470,00	470,43	0,46
<b>Desvio médio</b>					<b>0,45</b>

**Tabela D.4** - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: miristato de metila e oleato de metila a 5,33 kPa.

Fração Molar		Temperatura/ K			
$x_1$	T1	T2	T3	Média	Desvio
0,2	495,99	496,70	497,19	496,63	0,60
0,5	479,96	479,56	480,20	479,91	0,32
0,8	471,81	471,15	471,33	471,43	0,28
<b>Desvio médio</b>					<b>0,40</b>

**Tabela D.5** - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: palmitato de metila e ácido linolenico a 5,33 kPa.

Fração Molar		Temperatura/ K			
$x_1$	T1	T2	T3	Média	Desvio
0,2	517,98	518,01	518,06	518,02	0,04
0,5	503,89	504,01	503,77	503,89	0,12
0,8	494,48	495,63	495,37	495,16	0,49
<b>Desvio médio</b>					<b>0,22</b>

**Tabela D.6** - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: palmitato de metila e oleato de metila a 5,33 kPa.

Fração Molar		Temperatura/ K			
$x_1$	T1	T2	T3	Média	Desvio
0,2	507,02	507,54	507,52	507,36	0,29
0,5	499,83	500,03	499,88	499,91	0,10
0,8	495,41	494,77	494,32	494,83	0,45
<b>Desvio médio</b>					<b>0,28</b>

**Tabela D.7** - Avaliação da incerteza experimental com relação à temperatura de ebulição. Sistema: palmitato de metila e linoleato de metila a 5,33 kPa.

Fração Molar		Temperatura/ K			
$x_1$	T1	T2	T3	Média	Desvio
0,2	505,89	505,66	505,73	505,76	0,12
0,5	499,67	498,72	499,55	499,31	0,52
0,8	493,26	493,69	493,83	493,59	0,24
<b>Desvio médio</b>					<b>0,29</b>

**APÊNDICE E - DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA OS SISTEMAS BINÁRIOS ESTUDADOS.**

**Tabela E.1** - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linoleico com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>		γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
0,0000	0,0000	530,23	0,8932	1,0000
0,0988	0,2203	523,96	0,9254	0,9979
0,1998	0,4017	519,11	0,9554	0,9918
0,2982	0,5465	515,58	0,9821	0,9817
0,4000	0,6656	512,16	1,0042	0,9689
0,4995	0,7568	509,05	1,0227	0,9524
0,5991	0,8279	506,25	1,0297	0,9422
0,6990	0,8831	503,79	1,0286	0,9426
0,7992	0,9268	501,70	1,0201	0,9665
0,8997	0,9635	499,94	1,0076	1,0398
1,0000	1,0000	498,37	1,0000	1,2238
*DAM /K	0,46			
**DRM (%)	0,089			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.2** - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linoleico com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>		γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
0,0000	0,0000	530,31	0,9394	1,0000
0,0999	0,2257	523,77	0,9551	0,9984
0,1997	0,4055	518,91	0,9720	0,9934
0,2982	0,5476	515,46	0,9891	0,9845
0,4000	0,6650	512,12	1,0050	0,9719
0,4996	0,7561	509,09	1,0199	0,9534
0,5992	0,8279	506,32	1,0271	0,9386
0,6990	0,8841	503,85	1,0274	0,9313
0,7992	0,9283	501,74	1,0204	0,9448
0,8997	0,9646	499,95	1,0083	1,0093
1,0000	1,0000	498,37	1,0000	1,2033
*DAM /K	0,51			
**DRM (%)	0,100			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.3** - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linoleico com seu respectivo desvio relativo.

Fração Molar		Temperatura/ K		Desvio Relativo /%*
$x_1$	$y_1$	Experimental ( $T_{exp}$ ) $u(T) = 0,19$	UNIFAC ( $T_{pred}$ )	
0,0000	0,0000	530,72	530,18	0,10
0,0999	0,2257	524,91	523,29	0,31
0,1997	0,4055	519,51	518,38	0,22
0,2982	0,5476	515,95	514,92	0,20
0,4000	0,6650	512,54	511,78	0,15
0,4996	0,7561	509,11	509,01	0,02
0,5992	0,8279	505,93	506,5	0,11
0,6990	0,8841	503,04	504,22	0,23
0,7992	0,9283	500,95	502,11	0,23
0,8997	0,9646	499,57	500,17	0,12
1,0000	1,0000	498,56	498,36	0,04

$$*DR = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| * 100$$

**Tabela E.4** - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linolênico com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	530,98	1,0253	1,0000
0,0992	0,2569	524,68	1,0208	1,0003
0,2011	0,4454	520,14	1,0166	1,0010
0,2966	0,5767	516,46	1,0129	1,0024
0,3984	0,6840	512,95	1,0096	1,0042
0,4989	0,7667	509,87	1,0062	1,0071
0,5985	0,8322	507,09	1,0040	1,0102
0,6977	0,8854	504,68	1,0025	1,0130
0,7993	0,9306	502,40	1,0009	1,0178
0,8989	0,9679	500,27	1,0004	1,0215
1,0000	1,0000	498,37	1,0000	1,0276
*DAM /K	0,37			
**DRM (%)	0,071			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.5** - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linolenico com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>		γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
0,0000	0,0000	530,98	1,0245	1,0000
0,0992	0,2568	524,68	1,0203	1,0002
0,2011	0,4454	520,14	1,0165	1,0009
0,2966	0,5768	516,46	1,0129	1,0021
0,3984	0,6841	512,95	1,0098	1,0037
0,4990	0,7669	509,87	1,0065	1,0065
0,5985	0,8324	507,09	1,0042	1,0094
0,6977	0,8855	504,68	1,0027	1,0122
0,7993	0,9307	502,40	1,0011	1,0172
0,8990	0,9679	500,27	1,0003	1,0221
1,0000	1,0000	498,37	1,0000	1,0277
*DAM /K	0,37			
**DRM (%)	0,071			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.6** - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Ácido Mirístico + Ácido Linolênico com seu respectivo desvio relativo.

Fração Molar		Temperatura/ K		Desvio Relativo /%*
$x_1$	$y_1$	Experimental ( $T_{exp}$ ) $u(T) = 0,25$	UNIFAC ( $T_{pred}$ )	
0,0000	0,0000	531,71	531,27	0,08
0,0992	0,2616	524,21	524,54	0,06
0,2011	0,4470	520,12	519,98	0,03
0,2968	0,5785	517,03	516,2	0,16
0,3986	0,6849	513,41	512,7	0,14
0,4991	0,7675	510,06	509,62	0,09
0,5981	0,8311	506,54	506,98	0,09
0,6977	0,8843	504,66	504,55	0,02
0,7994	0,9295	502,69	502,29	0,08
0,8990	0,9673	499,73	500,25	0,10
1,0000	1,0000	498,56	498,36	0,04

$$*DR = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| * 100$$

**Tabela E.7** - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Miristato de metila + Linoleato de metila com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>		γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>
0,0000	0,0000	511,63	1,0123	1,0000
0,0992	0,3443	502,69	1,0026	1,0012
0,1998	0,5587	495,35	1,0111	1,0053
0,2984	0,6938	489,25	1,0129	1,0088
0,3997	0,7863	484,05	1,0002	1,0072
0,5008	0,8497	479,83	1,0052	1,0126
0,5999	0,8942	476,45	1,0093	1,0102
0,6998	0,9277	473,54	1,0001	1,0136
0,8013	0,9545	471,05	1,0002	1,0102
0,9015	0,9774	468,86	1,0007	1,0198
1,0000	1,0000	466,96	1,0000	1,0203
*DAM /K	0,57			
**DRM (%)	0,119			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.8** - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Miristato de metila + Linoleato de metila com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	511,63	1,0236	1,0000
0,0992	0,3451	502,65	1,0215	1,0009
0,1998	0,5585	495,33	1,0197	1,0013
0,2984	0,6931	489,27	1,0112	1,0029
0,3997	0,7857	484,07	1,0099	1,0046
0,5008	0,8496	479,84	1,0075	1,0069
0,5999	0,8945	476,43	1,0038	1,0105
0,6997	0,9281	473,49	1,00215	1,0129
0,8013	0,9548	470,99	1,0008	1,0169
0,9015	0,9774	468,83	1,0003	1,0206
1,0000	1,0000	466,97	1,0000	1,0255
*DAM /K	0,56			
**DRM (%)	0,117			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.9** - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Miristato de metila + Linoleato de metila com seu respectivo desvio relativo.

Fração Molar		Temperatura /K		Desvio Relativo /%*
$x_1$	$y_1$	Experimental ( $T_{exp}$ )	UNIFAC ( $T_{pred}$ )	
		$u(T) = 0,45$		
0,0000	0,0000	511,35	511,63	0,05
0,0992	0,3451	502,11	502,65	0,11
0,2000	0,5585	495,99	495,33	0,13
0,2985	0,6931	489,13	489,27	0,03
0,3992	0,7857	482,92	484,07	0,24
0,5005	0,8496	478,91	479,84	0,19
0,6001	0,8945	476,26	476,43	0,04
0,6997	0,9281	473,02	473,49	0,10
0,8011	0,9548	470,43	470,99	0,12
0,9013	0,9774	467,65	468,83	0,25
1,0000	1,0000	466,87	466,97	0,02

$$*DR = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| * 100$$

**Tabela E.10** - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Miristato de metila + Oleato de metila com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	512,18	0,8883	1,0000
0,1004	0,3331	504,04	0,9526	0,9968
0,1987	0,5515	496,75	0,9976	0,9897
0,3004	0,6974	490,37	1,0244	0,9827
0,4001	0,7903	485,22	1,0361	0,9788
0,5000	0,8535	480,84	1,0359	0,9818
0,5975	0,8972	477,38	1,0288	0,9933
0,7001	0,9317	474,19	1,0210	1,0095
0,8005	0,9582	471,59	1,0095	1,0477
0,8991	0,9802	469,19	1,0026	1,0943
1,0000	1,0000	466,96	1,0000	1,1569
*DAM /K	0,42			
**DRM (%)	0,087			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.11** - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Miristato de metila + Oleato de metila com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	512,18	1,0000	0,9827
0,1004	0,3331	504,03	0,9856	0,9998
0,1987	0,5515	496,75	0,9883	0,9994
0,3003	0,6974	490,37	0,9912	0,9984
0,4001	0,7903	485,21	0,9929	0,9974
0,5000	0,8535	480,84	0,9953	0,9955
0,5975	0,8972	477,38	0,9969	0,9934
0,7001	0,9317	474,19	0,9982	0,9909
0,8005	0,9582	471,59	0,9992	0,9879
0,8991	0,9802	469,19	0,9998	0,9844
1,0000	1,0000	466,96	1,0000	0,9804
*DAM /K	0,42			
**DRM (%)	0,087			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.12** - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Miristato de metila + Oleato de metila com seu respectivo desvio relativo.

Fração Molar		Temperatura /K		Desvio Relativo/%*
$x_1$	$y_1$	Experimental ( $T_{exp}$ )		UNIFAC ( $T_{pred}$ )
		$u(T) = 0,40$		
0,0000	0,0000	512,65	512,14	0,10
0,1004	0,3368	504,47	503,72	0,15
0,1987	0,5462	496,63	496,92	0,06
0,3004	0,6834	490,13	491,01	0,18
0,4005	0,7775	485,36	486,1	0,15
0,4996	0,8445	479,91	481,87	0,41
0,5976	0,8938	477,06	478,24	0,25
0,6999	0,9309	473,02	474,9	0,40
0,8004	0,9596	471,43	471,98	0,12
0,8990	0,9821	468,65	469,35	0,15
1,0000	1,0000	466,87	467,02	0,03

$$*DR = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| * 100$$

**Tabela E.13** - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Palmitato de metila + Ácido Linolênico com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	531,12	1,0429	1,0000
0,0995	0,2986	523,27	1,0442	0,9987
0,2006	0,5023	517,40	1,0441	0,9997
0,3016	0,6432	512,27	1,0425	0,9999
0,3999	0,7410	508,15	1,0392	1,0013
0,5002	0,8143	504,36	1,0329	1,0060
0,5984	0,8685	501,19	1,0259	1,0144
0,7008	0,9122	498,35	1,0179	1,0297
0,8006	0,9463	495,71	1,0098	1,0556
0,9003	0,9747	493,49	1,0030	1,0985
1,0000	1,0000	491,32	1,0000	1,1685
*DAM /K	0,52			
**DRM (%)	0,103			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.14** - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Palmitato de metila + Ácido Linolênico com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	531,15	1,0612	1,0000
0,0995	0,3010	523,18	1,0555	0,9999
0,2005	0,5038	517,32	1,0504	0,9999
0,3016	0,6437	512,24	1,0451	1,0002
0,4000	0,7409	508,15	1,0393	1,0015
0,5002	0,8141	504,39	1,0326	1,0047
0,5985	0,8684	501,24	1,0237	1,0130
0,7008	0,9123	498,41	1,0159	1,0259
0,8006	0,9463	495,75	1,0084	1,0473
0,9003	0,9750	493,51	1,0025	1,0816
1,0000	1,0000	491,32	1,0000	1,1352
*DAM /K	0,64			
**DRM (%)	0,124			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela 16** - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Palmitato de metila + Ácido Linolenico com seu respectivo desvio relativo.

Fração Molar		Temperatura /K		Desvio Relativo /%*
$x_1$	$y_1$	Experimental ( $T_{exp}$ )		UNIFAC ( $T_{pred}$ )
		$u(T) = 0,22$		
0,0000	0,0000	531,71	531,02	0,13
0,0996	0,2995	524,23	523,15	0,21
0,2007	0,5011	518,02	517,34	0,13
0,3013	0,6404	511,45	512,36	0,18
0,4002	0,7395	508,44	508,09	0,07
0,4999	0,8122	503,89	504,4	0,10
0,5987	0,8633	500,98	501,18	0,04
0,7011	0,9102	499,22	498,34	0,18
0,8006	0,9449	495,16	495,8	0,13
0,9003	0,9742	493,77	493,49	0,06
1,0000	1,0000	491,21	491,33	0,03

$$*DR = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| * 100$$

**Tabela E.16** - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Palmitato de metila + Oleato de metila com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	512,18	0,9877	1,0000
0,0989	0,1830	509,45	0,9949	0,9996
0,1993	0,3405	506,85	1,0006	0,9984
0,2954	0,4686	504,45	1,0046	0,9967
0,4015	0,5883	502,02	1,0071	0,9953
0,5004	0,6828	499,94	1,0080	0,9941
0,6012	0,7653	497,93	1,0072	0,9946
0,7012	0,8356	496,09	1,0055	0,9975
0,7953	0,8935	494,53	1,0031	1,0043
0,8989	0,9501	492,86	1,0009	1,0166
1,0000	1,0000	491,32	1,0000	1,0371
*DAM /K	0,26			
**DRM (%)	0,052			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.17** - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Palmitato de metila + Oleato de metila com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	512,18	1,0061	1,0000
0,0988	0,1845	509,39	1,0051	1,0000
0,1993	0,3409	506,79	1,0042	1,0002
0,2954	0,4673	504,41	1,0033	1,0005
0,4015	0,5857	502,02	1,0026	1,0009
0,5005	0,6799	499,98	1,0017	1,0016
0,6014	0,7628	498,01	1,0011	1,0024
0,7012	0,8342	496,17	1,0007	1,0033
0,7953	0,8932	494,60	1,0003	1,0044
0,8989	0,9505	492,90	1,0001	1,0057
1,0000	1,0000	491,32	1,0000	1,0073
*DAM /K	0,28			
**DRM (%)	0,055			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela 17** - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Palmitato de metila + Oleato de metila com seu respectivo desvio relativo.

Fração Molar		Temperatura /K		Desvio Relativo /%*
$x_1$	$y_1$	Experimental ( $T_{exp}$ )		UNIFAC ( $T_{pred}$ )
		$u(T) = 0,28$		
0,0000	0,0000	512,65	512,33	0,06
0,0989	0,1830	509,79	509,39	0,08
0,1994	0,3405	507,36	506,81	0,11
0,2954	0,4686	504,22	504,51	0,06
0,4014	0,5883	501,69	502,14	0,09
0,5005	0,6828	499,91	500,07	0,03
0,6013	0,7653	497,78	498,09	0,06
0,7012	0,8356	495,84	496,25	0,08
0,7953	0,8935	494,83	494,61	0,04
0,8989	0,9501	493,02	492,9	0,02
1,0000	1,0000	491,21	491,33	0,02

$$*DR = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| * 100$$

**Tabela E.19** - Dados estimados pelo Modelo NRTL para o sistema Palmitato de metila + Linoleato de metila com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	511,64	1,0271	1,0000
0,0992	0,1857	508,79	1,0280	0,9990
0,1999	0,3428	506,05	1,0287	0,9997
0,2984	0,4717	503,68	1,0293	0,9994
0,3990	0,5837	501,39	1,0296	0,9991
0,5003	0,6801	499,22	1,0295	0,9987
0,6001	0,7618	497,24	1,0289	0,9993
0,6996	0,8325	495,42	1,0276	1,0014
0,8010	0,8951	493,74	1,0247	1,0098
0,9013	0,9488	492,23	1,0182	1,0518
1,0000	1,0000	491,33	1,0000	1,4400
*DAM /K	0,27			
**DRM (%)	0,055			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.20** - Dados estimados pelo Modelo UNIQUAC para o sistema Palmitato de metila + Linoleato de metila com seus respectivos desvios.

Fração Molar		Temperatura /K	Coeficiente de Atividade	
$x_1$	$y_1$		$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,0000	0,0000	511,64	1,0069	1,0000
0,0992	0,1841	508,86	1,0166	0,9993
0,2000	0,3424	506,13	1,0245	0,9973
0,2984	0,4732	503,74	1,0298	0,9945
0,3990	0,5862	501,43	1,0324	0,9918
0,5003	0,6823	499,26	1,0315	0,9906
0,6001	0,7626	497,30	1,0272	0,9938
0,6997	0,8312	495,56	1,0219	1,0017
0,8011	0,8921	493,98	1,0119	1,0291
0,9013	0,9469	492,55	1,0039	1,0765
1,0000	1,0000	491,33	1,0000	1,1643
*DAM /K	0,33			
**DRM (%)	0,066			

$$*DAM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} |T_{exp} - T_{calc}|$$

$$**DRM = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \left[ \left( \frac{|(T_{exp} - T_{calc})|}{T_{exp}} \right) * 100 \right]$$

**Tabela E.21** - Dados preditos pelo Modelo UNIFAC para o sistema Palmitato de metila + Linoleato de metila com seu respectivo desvio relativo.

Fração Molar		Temperatura /K		Desvio Relativo
$x_1$	$y_1$	Experimental ( $T_{exp}$ )	UNIFAC ( $T_{pred}$ )	/%*
		$u(T) = 0,29$		
0,0000	0,0000	511,35	511,66	0,06
0,0993	0,1844	509,04	508,64	0,08
0,1998	0,3365	505,76	505,92	0,03
0,3001	0,4672	504,03	503,45	0,12
0,4000	0,5774	501,87	501,25	0,12
0,4994	0,6715	499,31	499,26	0,01
0,6001	0,7549	496,90	497,4	0,10
0,6996	0,8267	495,10	495,73	0,13
0,8002	0,8915	493,59	494,15	0,11
0,9002	0,9487	491,90	492,69	0,16
1,0000	1,0000	491,21	491,33	0,02

$$*DR = \left| \frac{T_{exp} - T_{pred}}{T_{exp}} \right| * 100$$

## ANEXO 1 - NOMENCLATURA, IDENTIFICAÇÃO E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS GRAXOS

**Tabela A1** - Compostos graxos que foram utilizados com suas respectivas estruturas e massa molar.

Composto	Nome IUPAC	No. CAS	Fornecedor	Pureza* (fração mássica)
n-tetradecano	n-tetradecane	629-59-4	Sigma-Aldrich	0,99
ácido cáprico	n-decanoic acid	334-48-5	Sigma-Aldrich	0,95
ácido láurico	n-dodecanoic acid	143-07-7	Sigma-Aldrich	0,98
ácido mirístico	tetradecanoic acid	544-63-8	Sigma-Aldrich	0,99
ácido oleico	cis-9-octadecenoic acid	112-80-1	Sigma-Aldrich	0,99
ácido elaidico	trans-9-octadecenoic acid	112-79-8	Sigma-Aldrich	0,99
ácido linoleico	cis-9,cis-12-octadecadienoic acid	60-33-3	Sigma-Aldrich	0,99
ácido linolenico	cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoic acid	463-40-1	Sigma-Aldrich	0,99
decanoato de metila	methyl decanoate	110-42-9	Sigma-Aldrich	0,99
laurato de metila	methyl dodecanoate	111-82-0	Sigma-Aldrich	0,98
miristato de metila	methyl tetradecanoate	124-10-7	Sigma-Aldrich	0,99
palmitato de metila	methyl hexadecanoate	112-39-0	Sigma-Aldrich	0,99
oleato de metila	methyl cis-9-octadecenoate	112-62-9	Sigma-Aldrich	0,99
elaidato de metila	methyl trans-9-octadecenoate	1937-62-8	Sigma-Aldrich	0,99
linoleato de metila	methyl cis,cis-9,12-octadecadienoate	112-63-0	Sigma-Aldrich	0,99
linolenato de metila	methyl cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoate	301-00-8	Sigma-Aldrich	0,99

\*Informação apresentada pelo fornecedor.