

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**Determinação Experimental de Dados de Pressão de Vapor e de Equilíbrio
Líquido-Vapor de Componentes do Biodiesel Através da Calorimetria
Exploratória Diferencial**

Autora: Luciana Yumi Akisawa Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Alvina Krähenbühl

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Dezembro de 2010.

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

Si38d Silva, Luciana Yumi Akisawa
Determinação experimental de dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor de componentes do biodiesel através da calorimetria exploratória diferencial / Luciana Yumi Akisawa Silva. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Maria Alvina Krähenbühl.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Ésteres. 2. Biodiesel. 3. Calorimetria. 4. Equilíbrio líquido-vapor. 5. Pressão de vapor. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Experimental determination of vapor pressure and vapor-liquid equilibrium data of components of biodiesel by differential scanning calorimetry

Palavras-chave em Inglês: Esters, Biodiesel, Calorimetry, Vapor-liquid equilibrium, Vapor pressure

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

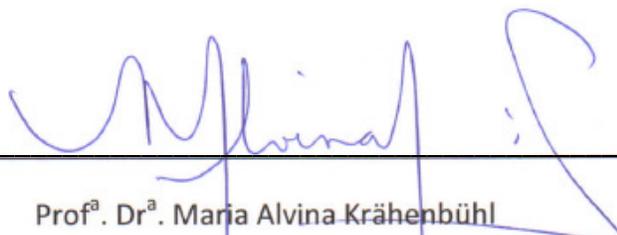
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Domingos Sávio Giordani, Marcos Rogério Mafra, José Vicente Hallak d'Angelo, Martín Aznar

Data da defesa: 15/12/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Luciana Yumi Akisawa Silva e aprovada em 15 de dezembro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl
DPQ/FEQ/UNICAMP – Orientadora



Prof. Dr. Domingos Sávio Giordani
Escola de Engenharia de Lorena – USP



Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra
DEQ/UFPR

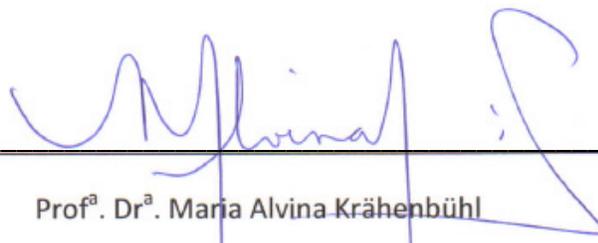


Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo
DESQ/FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Martín Aznar
DPQ/FEQ/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Prof.^a. Dr.^a. Maria Alvina Krähenbühl

Orientadora

*Para minha mãe Isabel e
para o meu pai Osny que
nunca deixaram que eu
desistisse de meus sonhos.*

Agradecimentos

À minha mãe Isabel que com seu amor, paciência, sempre me deu forças nos momentos mais difíceis para que eu continuasse a minha caminhada.

Ao meu pai Osny que mesmo não estando presente fisicamente, eu sei que ainda cuida de nós.

Às minhas irmãs Vivi e Juju pela amizade em todos os momentos.

À D. Luzia e ao Sr. Ivo que se tornaram a minha segunda família em Campinas.

À Prof^a. Maria Alvina pela orientação e a compreensão durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do LPT: Rafael, Matheus, Rafaela, Jackiney e Flávio pelo companheirismo.

Ao Prof. Antonio José de Almeida Meirelles, à Mariana e ao laboratório EXTRAE/FEA/UNICAMP pelo auxílio e apoio durante as análises com o DSC.

Ao CNPq, à UNICAMP e à FAPESP pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma colaboraram com esse trabalho.

As pessoas têm estrelas que não são as mesmas. Para uns, que viajam, as estrelas são guias. Para outros, elas não passam de pequenas luzes. Para outros, os sábios, são problemas. Para o meu negociante, eram ouro. Mas todas essas estrelas se calam. Tu porém, terás estrelas como ninguém... Quero dizer: quando olhares o céu de noite, (porque habitarei uma delas e estarei rindo), então será como se todas as estrelas te rissem! E tu terás estrelas que sabem sorrir! Assim, tu te sentirás contente por me teres conhecido. Tu serás sempre meu amigo (basta olhar para o céu e estarei lá). Terás vontade de rir comigo. E abrirá, às vezes, a janela à toa, por gosto... e teus amigos ficarão espantados de ouvir-te rir olhando o céu. Sim, as estrelas, elas sempre me fazem rir!"

Antoine de Saint-Exupéry

Resumo

O biodiesel é um combustível biodegradável, renovável e com menor emissão de gases poluentes do que o petrodiesel. Ele é composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos pela transesterificação de óleos ou gorduras com um álcool de cadeia curta como o metanol ou o etanol. Os ésteres etílicos resultantes da transesterificação com o etanol ainda são pouco caracterizados. Dados de suas propriedades termofísicas e de equilíbrio de fases; que são muito importantes para o projeto, modelagem, simulação e otimização do processo de produção do biodiesel, são escassos na literatura.

Neste trabalho determinaram-se dados de pressão de vapor dos ésteres laurato de etila, miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila e linoleato de etila, e dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas palmitato de etila + estearato de etila a 40 mmHg, palmitato de etila + oleato de etila a 40 e 70 mmHg e palmitato de etila + linoleato de etila a 70 mmHg. Para a determinação experimental propôs-se a utilização de uma técnica não convencional: a calorimetria exploratória diferencial (“Differential Scanning Calorimetry” – DSC). Nas análises foram utilizadas de 2-5 mg de amostra a uma taxa de aquecimento de 25 °C/min. As amostras foram colocadas em cadinhos herméticos de alumínio com um pequeno orifício na tampa (“pinhole”) de 0,25 mm de diâmetro, para garantir a pressão interna constante.

Para a determinação de dados de pressão de vapor, o DSC revelou-se ser uma técnica adequada e suas principais vantagens em relação às técnicas convencionais são: utilização de pequena quantidade de amostra e menor tempo de análise.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor medidos pelo DSC foram satisfatórios. Esta técnica mostrou-se restrita, não sendo adequada para a determinação do equilíbrio líquido-vapor de sistemas cujos componentes apresentam grande diferença de volatilidade.

Palavras-chaves: ésteres etílicos; biodiesel; calorimetria exploratória diferencial; equilíbrio líquido-vapor; pressão de vapor.

Abstract

Biodiesel is a biodegradable, renewable fuel with lower greenhouse gas emissions. It consists of the alkyl esters of fatty acids, obtained by the transesterification of fats and oils with a short chain alcohol such as methanol or ethanol. Ethyl esters resulting from transesterification with ethanol are poorly characterized. The thermophysical properties and phase equilibrium data involving the fatty acid ethyl esters are very important in the design, modeling, simulation, and the optimization of the production of biodiesel, are scarce in the literature.

In this work was determined vapor pressure data of the esters ethyl laurate, ethyl myristate, ethyl palmitate, ethyl stearate, ethyl oleate and ethyl linoleate; and vapor-liquid equilibrium data of systems ethyl palmitate + ethyl stearate at 40 mmHg, ethyl palmitate + ethyl oleate at 40 and 70 mmHg and ethyl palmitate + ethyl linoleate at 70 mmHg. For the experimental determination proposed the use of a non-conventional technique: differential scanning calorimetry (DSC). Samples of 2 to 5 mg were used in the analysis, with heating rate of 25 °C/min. The samples were placed in hermetic aluminum crucibles with a small hole in the lid (“pinhole”) of 0.25 mm diameter, which maintain a constant internal pressure.

The technique of differential scanning calorimetry was shown to be appropriate to determining the vapor pressure of ethyl esters. This technique showed advantages over conventional techniques: the use of a small sample size and shorter analysis time.

The vapor-liquid equilibrium data measured by DSC were satisfactory. This technique proved to be restricted and it is not suitable for determining the vapor-liquid equilibrium data of systems whose components have large difference in volatility.

Keywords: ethyl esters; biodiesel; differential scanning calorimetry; vapor-liquid equilibrium; vapor pressure.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Biodiesel	4
2.2	Transesterificação.....	5
2.3	Matérias-Primas para a Produção do Biodiesel.....	7
2.4	Estrutura química de óleos e gorduras.....	8
2.5	Processos de Produção do Biodiesel	11
2.5.1	Processo em Batelada	11
2.5.2	Processo Lurgi.....	11
2.5.3	Processo Henkel	12
2.5.4	Processo CD (“Continuous Deglycerolization”)	13
2.6	Propriedades e Especificações do Biodiesel	14
2.7	Impacto das Emissões para o Biodiesel	17
2.8	Dados de Pressão de Vapor de Compostos Graxos	17
2.9	Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Envolvendo Compostos Graxos	19
2.10	Análise térmica	20
2.11	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC).....	21
2.11.1	DSC com Potência Compensada.....	21
2.11.2	DSC com Fluxo de Calor.....	23

2.11.3	PDSC (Pressure Differential Scanning Calorimetry).....	24
2.11.4	Curva do DSC e seus termos característicos.....	25
2.12	Determinação de Dados de Equilíbrio de Fases através do DSC.....	27
2.13	Parâmetros que Afetam a Determinação da Pressão de Vapor através do DSC.....	28
2.14	Conclusões	32
3	Materiais e Métodos	33
3.1	Materiais.....	33
3.2	Montagem experimental.....	34
3.3	Calibração	36
3.4	Preparação de Amostra de Misturas Binárias	37
3.5	Procedimento Experimental.....	38
3.6	Determinação das Melhores Condições Operacionais	38
4	Resultados e Discussões.....	41
4.1	Pressão de Vapor dos Ésteres Etílicos.....	41
4.2	Determinação da Entalpia de Vaporização dos Ésteres Etílicos	48
4.3	Equilíbrio líquido-vapor	51
4.3.1	Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2).....	51
4.3.2	Sistema: palmitato de etila (1) + estearato de etila (2).....	53
4.3.3	Sistema: palmitato de etila (1) + oleato de etila (2)	62
4.3.4	Sistema: palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2)	68

4.3.5	Parâmetros de interação binária dos modelos de G^E	72
4.3.6	Sistema: laurato de etila (1) + oleato de etila (2)	73
4.3.7	Sistema: laurato de etila (1) + palmitato de etila (2)	75
4.3.8	Sistema: laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) + linoleato de etila (3)	78
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	80
5.1	Conclusões	80
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	81
	Referências Bibliográficas	82
	Anexos	90
	Anexo A: Peso molecular e densidade dos ésteres etílicos	90
	Anexo B: Propriedades críticas dos ésteres etílicos	90
	Anexo C: Parâmetros r , q e q'	91
	Anexo D: Volume molar dos ésteres etílicos	91
	Apêndice	92
	Apêndice A: Nome sistemático, trivial e acrônimo de alguns ácidos graxos	92
	Apêndice B: Calibração do DSC	93
	Apêndice C: Análise estatística do ajuste da equação de Antoine	95

Índice de Figuras

Figura 1: Emissões de gases do efeito estufa. Relatório IPCC, 2007.	1
Figura 2: Reação de transesterificação.	5
Figura 3: Esquema do processo Lurgi (Technical brochure nº 0310e, Lurgi GmbH).....	12
Figura 4: Esquema do processo Henkel (Kreutzer, 1984).....	13
Figura 5: Esquema do processo CD ("continuous deglycerolization") (ADM Biodiesel).....	14
Figura 6: Esquema do DSC com compensação de potência.	22
Figura 7: Esquema de uma célula de fluxo de calor.	23
Figura 8: Esquema da célula de pressão do DSC. Levy <i>et al.</i> (1970).....	24
Figura 9: Curva do DSC. Definição de linha zero, linha base, pico e temperaturas características (Höhne <i>et al.</i> , 2003).	26
Figura 10: Temperaturas de fusão e de ebulição de álcoois graxos. Dados de Tilinski e Puderbach (1989).....	28
Figura 11: Efeito da configuração do cadinho na endoterma de ebulição. Dados de pressão vapor da água de Jones e Seyler (1994).	29
Figura 12: DSC de fluxo de calor, modelo 2920, TA Instruments. Laboratório EXTRAE, FEA, UNICAMP.....	35
Figura 13: Esquema da montagem experimental.	35
Figura 14: Endoterma de ebulição. T_e , temperatura "onset" extrapolada; T_p , temperatura de pico.....	42
Figura 15: Endotermas de ebulição. Laurato de etila ($C_{12:0}$).	43

Figura 16: Endotermas de ebulição. Miristato de etila ($C_{14:0}$).....	43
Figura 17: Endotermas de ebulição. Palmitato de etila ($C_{16:0}$).	43
Figura 18: Endotermas de ebulição. Estearato de etila ($C_{18:0}$).	43
Figura 19: Endotermas de ebulição. Oleato de etila ($C_{18:1}$).....	44
Figura 20: Endotermas de ebulição. Linoleato de etila ($C_{18:2}$).....	44
Figura 21: Pressão de vapor dos ésteres etílicos saturados.....	48
Figura 22: Pressão de vapor dos ésteres com 18 carbonos na cadeia.	48
Figura 23: Equilíbrio líquido-vapor. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.....	52
Figura 24: Endotermas de ebulição do sistema palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg.....	54
Figura 25: Curva de líquido saturado. Palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg.	54
Figura 26: Termograma. Palmitato de etila (1) +estearato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1 \approx 0,20$	55
Figura 27: Variação da pressão. Palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1 \approx 0,20$	55
Figura 28: Temperaturas de equilíbrio para o sistema palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg. Valores medidos pelo DSC e valores calculados.....	59
Figura 29: Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg. Dados experimentais e calculados.	61
Figura 30: Diagrama x-y. Sistema: palmitato e etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg. Dados experimentais e calculados.	61

Figura 31: Endotermas de ebulição do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg.....	62
Figura 32: Endotermas de ebulição do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 70 mmHg.....	62
Figura 33: Temperaturas de equilíbrio para o sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg. Valores medidos pelo DSC e valores calculados.	64
Figura 34: Temperaturas de equilíbrio para o sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 70 mmHg. Valores medidos pelo DSC e valores calculados.	64
Figura 35: Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 e 70 mmHg. Dados experimentais e calculados.	67
Figura 36: Diagrama x-y. Sistema: pamitato de etila (1) + oleato de etila a 40 mmHg. Dados experimentais e calculados.	67
Figura 37: Diagrama x-y. Sistema: pamitato de etila (1) + oleato de etila a 70 mmHg. Dados experimentais e calculados.	67
Figura 38: Endotermas de ebulição do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg.....	68
Figura 39: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.	69
Figura 40: Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados experimentais e calculados.	71
Figura 41: Diagrama x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados experimentais e calculados.	71
Figura 42: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,1$	73

Figura 43: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,2$	73
Figura 44: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,3$	74
Figura 45: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,4$	74
Figura 46: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,7$	74
Figura 47: Endotermas de ebulição para o sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,4$; utilizando diferentes taxas de aquecimento.	75
Figura 48: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,5$	76
Figura 49: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) + linoleato de etila (3) a 70 mmHg. Composição da mistura: $x_1=0,3$, $x_2=0,3$ e $x_3=0,4$	79

Índice de Tabelas

Tabela 1: Matérias-primas para a produção de biodiesel em diferentes países (Bajpai e Tyagi, 2006).	8
Tabela 2: Composição de ácidos graxos de algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (Knothe <i>et al.</i> , 2006).	10
Tabela 3: Especificação do biodiesel. Resolução nº 7, ANP, 2008.	15
Tabela 4: Influência dos parâmetros nos dados de pressão de vapor medidos pelo DSC.	31
Tabela 5: Ésteres etílicos usados neste trabalho e sua fórmula química, acrônimo, fornecedor e pureza.	33
Tabela 6: Determinação da temperatura de ebulição do laurato de etila (C _{12:0}) a 40 mmHg para diferentes condições de operação.	39
Tabela 7: Pressão de decomposição dos ésteres metílicos (Althouse e Triebold, 1944).	42
Tabela 8: Comparação da temperatura de ebulição (T) dos ésteres etílicos determinados neste trabalho e dados da literatura.	45
Tabela 9: Dados de pressão de vapor dos ésteres etílicos medidos neste trabalho.	45
Tabela 10: Constantes de Antoine dos ésteres etílicos.	47
Tabela 11: Entalpia de vaporização dos ésteres etílicos.	50
Tabela 12: Equilíbrio líquido-vapor. Sistemas estudados neste trabalho.	51
Tabela 13: Comparação dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.	53
Tabela 14: Variação da temperatura de ebulição do palmitato de etila (C _{12:0}) e do esterato de etila (C _{18:0}) com variação da pressão.	55

Tabela 15: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + esterato de etila (2) a 40 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.	58
Tabela 16: Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) +estearato de etila (2) a 40 mmHg.	60
Tabela 17: Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg.	61
Tabela 18: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.	63
Tabela 19: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.	64
Tabela 20: Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg.	65
Tabela 21: Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 70 mmHg.	66
Tabela 22: Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 e 70 mmHg.	66
Tabela 23: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores corrigidos.	69
Tabela 24: Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) +linoleato de etila (2) a 70 mmHg.	70
Tabela 25: Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg.	70
Tabela 26: Parâmetros de interação binária dos sistemas estudados.	72

Tabela 27: Diferenças da temperatura de ebulição entre o componente menos volátil (2) e o mais volátil (1) de dados de equilíbrio líquido-vapor medidos pelo DSC.....77

Nomenclatura

Letras latinas

A_{ij} e A_{ji} – parâmetros de interação binária dos modelos de G^E ;

A , B e C – constantes da equação de Antoine;

G – energia livre de Gibbs;

H – entalpia;

\bar{H} - entalpia parcial molar;

H - entalpia molar;

-

P – pressão do sistema;

R – constante universal dos gases (8,314 J/mol.K);

S – entropia;

T – temperatura do sistema;

x - composição da fase líquida;

y – composição da fase vapor;

i – componente;

n – n° de componentes;

j – pontos experimentais.

Letras gregas

Δ – variação da propriedade;

γ - coeficiente de atividade;

ϕ - coeficiente de fugacidade.

Sobrescrito

vap - vaporização;

E – propriedade em excesso;

V – fase vapor;

L – fase líquida.

Subscrito

1,2 – componentes 1 e 2;

exp - experimental;

calc – calculado.

Siglas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis;

ASTM - American Society for Testing and Materials;

CD – Continuous deglycerolization;

DSC – Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial);

FO – função objetivo;

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas);

PDSC – Pressure Differential Scanning Calorimetry;

ONU – Organização das Nações Unidas;

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo.

1 Introdução

Grande parte da demanda energética mundial é suprida pelos combustíveis fósseis. De acordo com projeções realizadas pela OPEP (2009) estima-se um crescimento de 42% no consumo energético mundial no período de 2007 a 2030; e este aumento deve-se em grande parte ao aumento da demanda por energia nos países em desenvolvimento. Esta crescente dependência por fontes de energia não-renováveis não é uma política satisfatória a longo prazo; além disso, o amplo uso de combustíveis fósseis tem gerado uma série de problemas ambientais, entre os quais se destaca o efeito estufa. O relatório intergovernamental de mudanças climáticas (IPCC) da ONU lançado em 2007 mostra que quase 57% das emissões de origem antropogênicas dos gases do efeito estufa referem-se às emissões de CO₂ proveniente da queima de combustíveis fósseis, como pode ser visto na Figura 1.

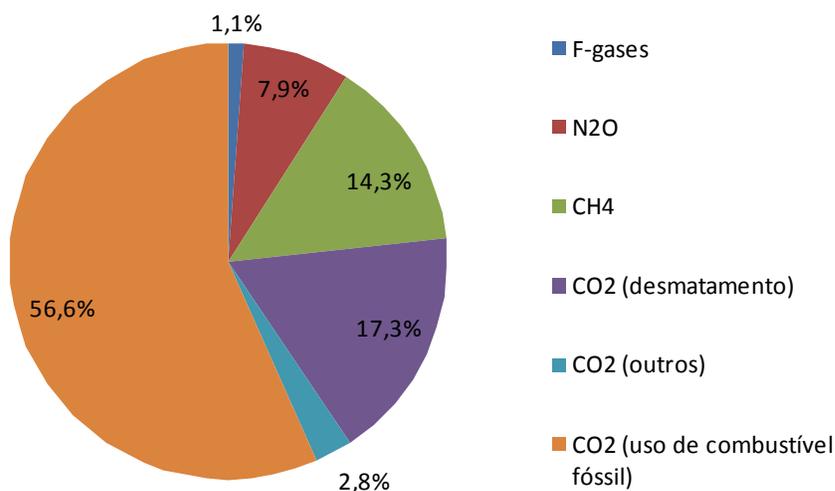


Figura 1: Emissões de gases do efeito estufa. Relatório IPCC, 2007.

Diante deste cenário, a busca por fontes renováveis de energia e com menor impacto ambiental tem se intensificado. Dentre as várias fontes alternativas de energia que estão sendo desenvolvidas, destacam-se os biocombustíveis, como o bioetanol e o biodiesel.

O biodiesel vem ganhando o interesse mundial por ser um combustível biodegradável, não-tóxico, com menor emissão de poluentes do que o petrodiesel, e pode ser usado diretamente nos motores a diesel já existentes. Atualmente, vários países estão desenvolvendo políticas para substituir parte do diesel pelo biodiesel. A União Européia, em maio de 2003, adotou uma resolução para a promoção do biodiesel (Diretiva 2003/30/EC), em que estabeleceu que, a partir de 2005, o consumo de biodiesel deveria corresponder a 2% do consumo total de combustíveis nos países que fazem parte da União Européia, e esta parcela passou para 5,75% em dezembro 2010. No Brasil, em maio de 2002, foi lançado o PROBIODIESEL (Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel) com o objetivo de promover o desenvolvimento científico e tecnológico do biodiesel a partir de ésteres etílicos de óleos vegetais. Em janeiro de 2005, o governo brasileiro decretou a Lei nº 11.097 que estabeleceu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel a partir de 2008 e este percentual passou a ser de 5% a partir de janeiro de 2010, de acordo com a Resolução nº 6/2009.

O biodiesel é obtido através da transesterificação de um óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta como o metanol ou o etanol. Apesar do uso do etanol na produção do biodiesel ainda ser restrita, devido a problemas na etapa de separação do glicerol; em países como o Brasil, onde se tem grande disponibilidade deste álcool, o etanol apresenta um grande potencial para ser uma das matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel. No processo produtivo do biodiesel, uma etapa muito importante é a etapa de separação, pois a qualidade do produto obtido depende diretamente da sua composição. Com o objetivo de assegurar a pureza do produto e evitar danos aos motores e também prejuízos ambientais, os teores de ácidos graxos livres, álcool, água e glicerina devem ser mínimos. Para garantir o bom projeto e desempenho dos processos de separação, o conhecimento do equilíbrio de fases é muito importante.

O biodiesel é constituído essencialmente de ésteres de ácidos graxos e os dados de suas propriedades termofísicas, bem como os dados de equilíbrio de fases destes componentes são escassos na literatura especializada. Este trabalho vem a contribuir com dados de pressão de vapor dos ésteres etílicos laurato de etila, miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila, oleato de etila e linoleato de etila, e com dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas

palmitato de etila + estearato de etila a 40 mmHg, palmitato de etila + oleato de etila a 40 e 70 mmHg e palmitato de etila + linoleato de etila a 70 mmHg. Na determinação dos dados experimentais, propôs-se o uso de uma técnica não-convencional: a calorimetria exploratória diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC). Os compostos utilizados neste trabalho apresentam elevado custo, o que inviabilizou o uso da ebuliometria, onde é necessário um volume de amostra de aproximadamente 250 mL. Por isso, escolheu-se a calorimetria exploratória diferencial para as medidas experimentais, pois ela utiliza pequena quantidade de amostra (da ordem de mg) e também é uma técnica rápida.

2 Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo aborda os seguintes tópicos, que são importantes para o desenvolvimento e compreensão deste trabalho:

- Biodiesel, a sua produção e suas propriedades;
- Dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor envolvendo os compostos graxos;
- Análise térmica;
- Calorimetria exploratória diferencial;
- Determinação de dados de equilíbrio de fases através do DSC;
- Parâmetros que afetam a determinação da pressão de vapor através do DSC.

2.1 Biodiesel

O uso de óleos vegetais como combustível alternativo começou ao redor de 1900, quando o inventor das máquinas a diesel Rudolph Diesel testou óleo de amendoim na sua máquina de ignição por compressão. Entretanto, devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade, o petróleo tornou-se a fonte de energia predominante e o petrodiesel foi adotado como o principal combustível para as máquinas a diesel. O aumento do preço do petróleo, a diminuição das suas reservas e as preocupações ambientais tem incentivado o uso dos óleos vegetais para a produção de combustíveis (Ramadhas *et al.*, 2004).

Atualmente os óleos vegetais ocupam uma posição notável no desenvolvimento de combustíveis alternativos, embora existam muitos problemas associados com o seu uso direto em máquinas a diesel (especialmente máquinas de injeção). Entre os principais problemas está a alta viscosidade (cerca de 10-20 vezes maior do que o diesel) e a baixa volatilidade, que

causam a combustão incompleta, formação de depósitos de carbono, obstrução nos filtros de óleo e do sistema de injeção e comprometimento na durabilidade do motor. Para superar esses problemas, os óleos vegetais necessitam de uma pequena modificação química através de um dos seguintes métodos: diluição, microemulsificação, pirólise ou transesterificação. Entre as técnicas desenvolvidas para a modificação do óleo, a transesterificação com álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, etc.) aos ésteres graxos mostra-se a solução mais promissora. Os ésteres graxos produto da transesterificação são chamados de biodiesel (Demirbas, 2006).

2.2 Transesterificação

A transesterificação (também chamada de alcóolise) é a reação de uma gordura ou óleo para formar ésteres e glicerol. A reação é mostrada na Figura 2. Um catalisador é utilizado para melhorar a taxa de reação e o rendimento. Como a reação é reversível, álcool em excesso é utilizado para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos (Ma e Hanna, 1999).

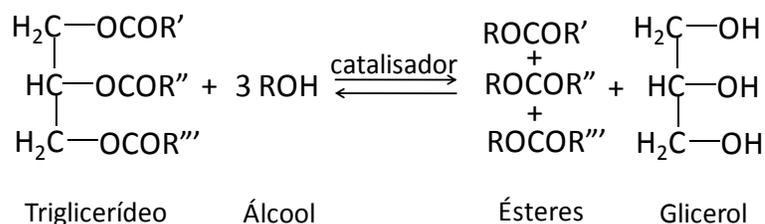


Figura 2: Reação de transesterificação.

Entre os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação estão: metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico. O metanol e o etanol são os mais utilizados devido ao seu baixo custo e suas vantagens químicas e físicas (polaridade e cadeia curta) (Ma e Hanna, 1999). O metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo o mundo para a produção de biodiesel, devido principalmente ao seu baixo custo. Em países como o Brasil, a disponibilidade de matéria-prima e a tecnologia permitem a produção em larga escala de etanol por processos fermentativos. Nestas regiões, o biodiesel de natureza etílica é um produto em potencial (Haas e Foglia, 2005).

A reação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas. Os álcalis incluem NaOH, KOH, carbonatos e os correspondentes alcóxidos de sódio e de potássio. Ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos e ácido clorídrico são comumente utilizados como catalisadores ácidos. Lipases podem ser utilizadas como biocatalisadores (Ma e Hanna, 1999).

A transesterificação catalisada por álcalis é muito mais rápida do que a catalisada por ácidos, e por isso é a mais utilizada comercialmente (Ma e Hanna, 1999).

No caso da transesterificação catalisada por álcalis, os glicerídeos e o álcool devem ser substancialmente anidros, pois a água faz a reação mudar parcialmente para a saponificação, produzindo assim sabão. O sabão diminui o rendimento dos ésteres e dificulta a separação do éster do glicerol. Os triglicerídeos podem ser purificados através da saponificação (conhecido como tratamento álcali) e então transesterificados, utilizando um catalisador alcalino (Ma e Hanna, 1999). A etanólise catalisada por base é mais difícil do que a metanólise, pois na etanólise há a formação de uma emulsão estável que dificulta a separação e purificação dos ésteres (Meher *et al.*, 2006).

Após a reação de transesterificação dos triglicerídeos, os produtos são uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador e glicerídeos, sendo necessária uma etapa de purificação (Ma e Hanna, 1999).

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

2.3 Matérias-Primas para a Produção do Biodiesel

Em todo o mundo, as matérias-primas graxas típicas para a produção do biodiesel são os óleos vegetais refinados. Neste grupo, a escolha da matéria-prima varia de uma localização à outra de acordo com a disponibilidade; e a matéria graxa mais abundante é geralmente a mais comumente utilizada. As razões para isto não estão apenas relacionadas ao desejo de se ter uma ampla oferta de combustível, mas também devido à relação inversa que existe entre oferta e custo. Óleos refinados podem ser relativamente dispendiosos mesmo sob as melhores condições, quando comparados com os produtos derivados do petróleo, e a opção pelo óleo para a produção do biodiesel depende da disponibilidade local e da viabilidade econômica correspondente. Assim, os óleos de colza e girassol são utilizados na União Européia, o óleo de palma predomina na produção de biodiesel em países tropicais, e o óleo de soja e gorduras animais representam as principais matérias-primas nos Estados Unidos. Qualquer lipídio de origem animal ou vegetal deve ser considerado como adequado para a produção de biodiesel. Vários fatores, como disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustível irão determinar o potencial de uma determinada matéria-prima para ser adotada na produção comercial do biodiesel (Haas e Foglia, 2005). A Tabela 1 mostra as principais matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel em diferentes países (Bajpai e Tyagi, 2006).

Decisões governamentais podem afetar a opção pela matéria-prima, já que subsídios estabelecidos em programas nacionais favorecem uma matéria-prima em relação à outra e podem interferir seriamente na adoção de um determinado modelo. Assim, os primeiros programas de financiamento nos Estados Unidos favoreceram o uso de óleo de soja refinado como matéria-prima. No Brasil tem destaque o óleo de soja, pois o país é segundo maior produtor mundial de soja (Haas e Foglia, 2005), e as gorduras animais também tem sido bastante utilizadas para a produção de biodiesel.

Tabela 1: Matérias-primas para a produção de biodiesel em diferentes países (Bajpai e Tyagi, 2006).

País	Matéria-prima para produção de biodiesel
EUA	Óleo de soja
Brasil	Óleo de soja
Espanha	Óleo de oliva e de linhaça
França	Óleo de girassol
Itália	Óleo de girassol
Irlanda	Gordura animal
Indonésia	Óleo de palma
Malásia	Óleo de palma
Austrália	Gordura animal, óleo de colza
Alemanha	Óleo de colza
Canadá	Óleo vegetal, gordura animal

2.4 Estrutura química de óleos e gorduras

Os óleos vegetais e gorduras são compostos principalmente de triglicerídeos, que são constituídos por ácidos graxos de cadeia longa quimicamente ligados a um glicerol (Moser, 2009). Os ácidos graxos variam no comprimento da cadeia e no número de duplas ligações (nível de insaturação), e podem ser designados pelo nome trivial ou sistemático ou ainda pelo símbolo numérico (acrônimo) como 16:0, que indica que o ácido possui 16 carbonos na cadeia e nenhuma insaturação. O nome sistemático, trivial e acrônimo de alguns ácidos graxos se encontram no Apêndice A.

A composição química do biodiesel é dependente da matéria-prima a partir do qual ele foi produzido. Assim, a composição de ésteres graxos do biodiesel é idêntica ao do óleo ou gordura que lhe deu origem. Propriedades importantes do biodiesel como operabilidade a baixa temperatura, estabilidade oxidativa, estabilidade de estocagem, viscosidade, emissões de exaustão, número de cetano e teor energético dependem da sua composição (Moser, 2009). As

distribuições de ácidos graxos de algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel estão relacionadas na Tabela 2.

Neste trabalho, o acrônimo utilizado para designar os ésteres etílicos é o mesmo do ácido graxo que lhe deu origem. Por exemplo, para o laurato de etila será utilizado o acrônimo C_{12:0}, que é o acrônimo do ácido láurico. Vale lembrar que os ésteres etílicos possuem dois carbonos do grupo etila além dos carbonos provenientes do ácido graxo.

Tabela 2: Composição de ácidos graxos de algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (Knothe *et al.*, 2006).

Óleo ou gordura	Composição em ácidos graxos (% m/m)									
	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Babaçu	2,6-7,3	1,2-7,6	40-45	11-27	5,2-11	1,8-7,4	9-20	1,4-6,6		
Canola					1,5-6	1-2,5	52-66,9	16,1-31	6,4-14,1	1-2
Coco	4,6-9,5	4,5-9,7	44-51	13-20,6	7,5-10,5	1-3,5	5-8,2	1,0-2,6	0-0,02	
Milho				0-0,3	7-16,5	1-3,3	20-43	29-62,5	0,5-1,5	
Algodão				0,6-1,5	21,4-26,4	2,1-5	14,7-21,7	46,7-58,2		
Linhaça					6-7	3,2-5	13-37	5-23	26-60	
Azeitona				0-1,3	7-20	0,5-5,0	55-84,5	3,5-21		
Palma			0-0,4	0,5-2,4	32-47,5	3,5-6,3	36-53	6-12		
Amendoim				0-0,5	6-14	1,9-6	36,4-67,1	13-43		
Colza				0-1,5	1-6	0,5-3,5	8-60	9,5-23	1-13	5-64
Açafrão					5,3-8,0	1,9-2,9	8,4-23,1	67,8-83,2		
Gergelim					7,2-9,2	5,8-7,7	35-46	35-48		
Soja					2,3-13,3	2,4-6	17,7-30,8	49-57,1	2-10,5	0-0,3
Girassol										
Sebo				2,1-6,9	25-37	9,5-34,2	14-50	26-50		

2.5 Processos de Produção do Biodiesel

2.5.1 Processo em Batelada

O processo mais simples de produção do biodiesel é através do sistema em batelada. Os catalisadores mais utilizados neste tipo de processo são o NaOH e o KOH. O tempo de reação é de cerca de 20 minutos, podendo se estender por até uma hora. Primeiramente, o reator é carregado com óleo e posteriormente com álcool e o catalisador. O sistema permanece sob agitação durante o tempo requerido de reação. Terminada a reação, a agitação é cessada e a mistura reacional é bombeada para um decantador ou para uma centrífuga. O excesso de álcool é eliminado, tanto dos ésteres quanto do glicerol, mais comumente por evaporação. As etapas seguintes do processo são a neutralização do catalisador, lavagem e estocagem do produto (Garcia, 2006).

2.5.2 Processo Lurgi

O processo Lurgi opera a pressão atmosférica e este processo exige o uso do óleo degomado e desadificado.

Neste processo, óleo vegetal refinado, álcool e catalisador são misturados em um reator que permite a separação das fases. A fase leve, cujo componente majoritário é o éster graxo, é misturada com álcool e catalisador adicional em um segundo reator seguido pela decantação. Este segundo reator maximiza a produção de biodiesel. A fase leve é lavada com água para remover o glicerol residual e o álcool dissolvido na fase éster, seguido pela secagem a vácuo para fornecer o biodiesel. A fase pesada, constituída principalmente por glicerol, é encaminhada para a coluna de destilação, onde o produto de topo é o álcool que retorna ao processo e o produto de fundo é a glicerina. A glicerina é encaminhada para uma coluna de evaporação de água em que glicerina bruta com pureza de 80-85% é obtida (Srivastava e Prasad, 2000). A Figura 3 é um esquema do processo Lurgi.

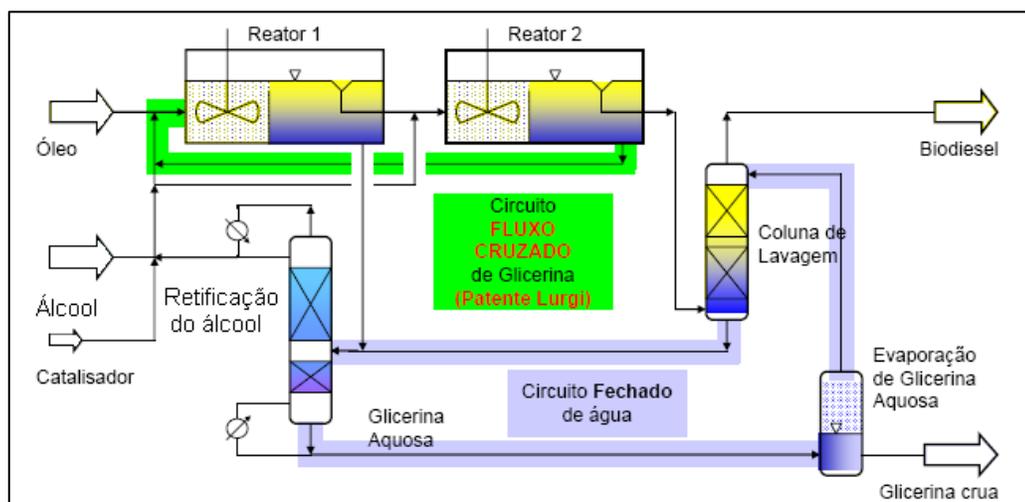


Figura 3: Esquema do processo Lurgi (Technical brochure nº 0310e, Lurgi GmbH).

2.5.3 Processo Henkel

Óleo não refinado, álcool em excesso e um catalisador alcalino são pré-aquecidos a 240 °C e são alimentados para o reator. Terminada a reação, a mistura reacional sofre uma evaporação flash para retirar o excesso de metanol. O metanol retirado da mistura reacional é encaminhado para uma coluna de destilação de pratos do tipo “bubble-cap” onde é purificado e reciclado para a etapa de transesterificação. A mistura que deixa o reator entra em um separador no qual glicerina com 90% de pureza é obtida. O éster é purificado em uma coluna de destilação a vácuo (Kreutzer, 1984 e Srivastava e Prasad, 2000). A Figura 4 representa um esquema do processo Henkel.

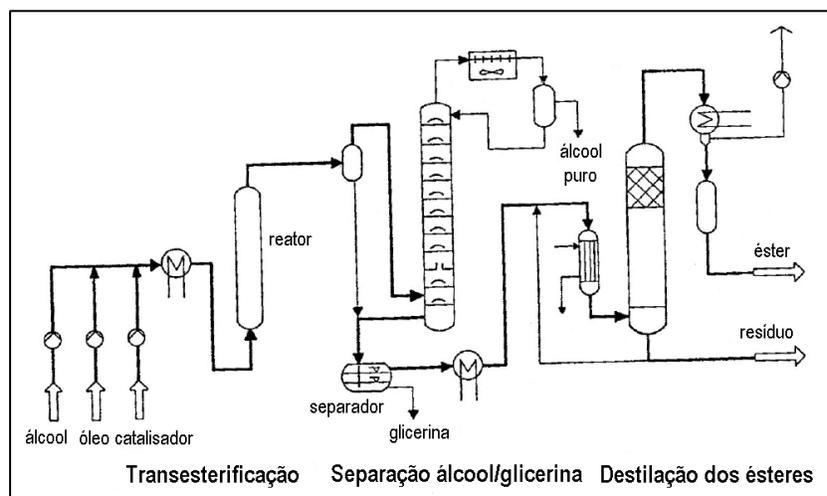


Figura 4: Esquema do processo Henkel (Kreutzer, 1984).

2.5.4 Processo CD (“Continuous Deglycerolization”)

No processo CD para a produção contínua de ésteres alquílicos de ácidos graxos, o álcool e um óleo ou uma gordura são sujeitos a transesterificação catalítica a temperaturas acima de 100 °C na presença de um catalisador alcalino (Conneman *et al.*, 1994). Este processo consiste nas seguintes etapas:

- 1) Introduzir a mistura reacional, que é uma combinação pré-misturada de óleo, álcool e catalisador na temperatura da reação, no topo da coluna reator, tal que a vazão dos reagentes seja menor do que a taxa de sedimentação da glicerina que se separa da mistura reacional; o que permite a separação da glicerina livre dos produtos da coluna de transesterificação.
- 2) Transferir o produto da coluna de transesterificação que contém glicerina dissolvida, ésteres, álcool, catalisador, óleo e óleo parcialmente reagido, para um segundo reator que está na temperatura de reação e realizar uma nova transesterificação.
- 3) Lavar a mistura reacional obtida com um extratante aquoso no primeiro separador.
- 4) Introduzir a mistura reacional, álcool e o catalisador no terceiro reator na temperatura de reação e com a mesma vazão da etapa 1).

- 5) Introduzir o produto de transesterificação resultante em uma solução aquosa extratante em um segundo separador onde álcool, glicerina, sabões formados e catalisador são separados do produto de transesterificação.
- 6) Secar o produto da transesterificação.

Um esquema do processo CD está representado na Figura 5.

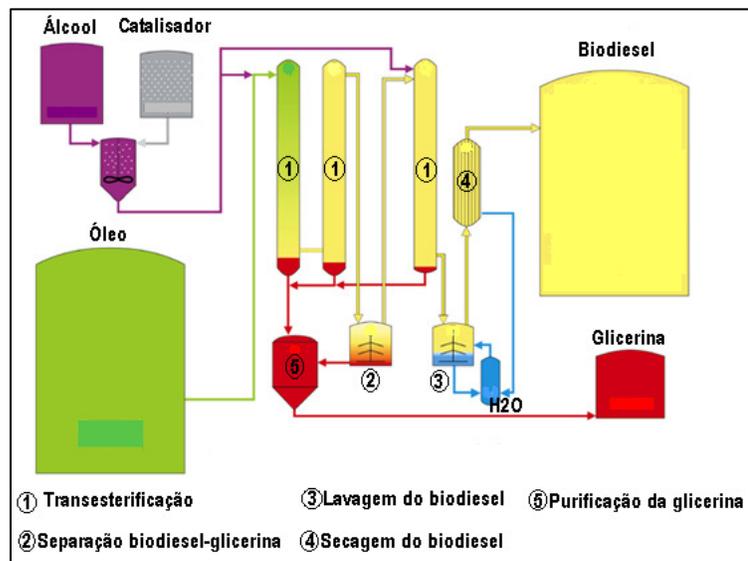


Figura 5: Esquema do processo CD ("continuous deglycerolization") (ADM Biodiesel).

2.6 Propriedades e Especificações do Biodiesel

O biodiesel é produzido a partir de matérias-primas de diversas origens e qualidades; por isso é necessário estabelecer uma padronização da qualidade do combustível para garantir que não ocorram problemas operacionais.

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

teor de fósforo, índice de iodo, índice de acidez e estabilidade a oxidação (Meher *et al.*, 2006 e Garcia, 2006).

As especificações do biodiesel diferem entre os países. Nos países da União Européia, a norma EN 14214 fornece os valores máximo e/ou mínimo para o teor de éster, densidade, viscosidade, ponto de fulgor, teor de enxofre, número de cetano, teor de água, estabilidade oxidativa, índice de acidez, índice de iodo, teor de metanol, glicerol, monoacilglicerol, diacilglicerol, fósforo e outras propriedades. Nos EUA a norma D6751 da ASTM (American Society for Testing and Materials) abrange o ponto de fulgor, teor de água e sedimentos, resíduo de carbono, teor de cinzas sulfatadas, viscosidade, teor de enxofre, número de cetano, ponto de névoa, índice de acidez, glicerol total e livre. O índice de iodo não está incluído (Gunstone *et al.*, 2007). No Brasil a qualidade do biodiesel é monitorada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução nº 7 de 19/03/2008. A Tabela 3 mostra as especificações do biodiesel de acordo com a Resolução nº 7 da ANP.

Tabela 3: Especificação do biodiesel. Resolução nº 7, ANP, 2008.

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850-900
Viscosidade cinemática a 40 °C	Mm ² /s	3,0-9,0
Teor de água, máx.	mg/kg	500
Contaminação total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín.	% massa	96,5
Resíduo de carbono	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	50
Sódio + potássio, máx.	mg/kg	5

Tabela 3: Especificação do biodiesel. Resolução nº 7, ANP, 2008 (continuação).

Característica	Unidade	Limite
Cálcio + magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número de cetano *	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19
Índice de acidez	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Mono, di, triacilglicerol *	% massa	Anotar
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de iodo *	g/100g	Anotar
Estabilidade oxidativa à oxidação a 110 °C	h	6

*Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de matérias-primas utilizadas.

2.7 Impacto das Emissões para o Biodiesel

O uso do biodiesel em substituição ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente. Um dos benefícios são as menores emissões de gases poluentes como: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), compostos policíclicos aromáticos (CPAs), materiais particulados (MP), óxidos de enxofre (SOx) e dióxido de carbono (CO₂) (Garcia, 2006). Além disso, a contribuição do biodiesel para o efeito estufa é insignificante, pois o CO₂ emitido durante a combustão é reciclado no processo de fotossíntese que ocorre nas plantas e que são utilizadas como matérias-primas na produção do biodiesel. No caso das emissões de NOx, o biodiesel emite maior quantidade de óxidos de nitrogênio (NOx) do que o diesel mineral. Knothe e Dunn (2005) relataram que a estrutura da cadeia dos ácidos graxos tem um impacto significativo nas emissões de NOx, sendo que o aumento de duplas ligações acarreta em um aumento das emissões de NOx.

2.8 Dados de Pressão de Vapor de Compostos Graxos

Dados de pressão de vapor de compostos puros são fundamentais no projeto e desenvolvimento de processos de separação, como a destilação.

No caso dos combustíveis, a pressão de vapor, juntamente com outras propriedades como, densidade, calor latente de vaporização, viscosidade e tensão superficial são importantes na modelagem do processo de combustão (Yuan *et al.*, 2003). Além disso, a pressão de vapor está diretamente relacionada com o ponto de fulgor, que é uma das propriedades utilizada no controle de qualidade dos combustíveis.

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

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

A pressão de vapor de ésteres metílicos dos ácidos capróico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico foram medidos a 2, 4, 6, 8, 10, 20 e 40 °C por Althouse e Triebold (1944). Estes autores mediram a pressão de vapor dos ésteres metílicos através de um método dinâmico descrito por Ramsay e Young (1885)

Norris e Terry (1945) com o objetivo de estudar a destilação fracionada de ésteres metílicos graxos determinaram a pressão de vapor do miristato de metila, palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila e linoleato de metila no intervalo de 1 a 20 mmHg através da ebuliometria.

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

Perry e Weber (1949) mediram o ponto de ebulição de triglicerídeos puros e de misturas de triglicerídeos utilizando o método do tensímetro.

Scott *et al.* (1952) determinaram a pressão de vapor dos ésteres metílicos dos ácidos saturados do $C_{8:0}$ ao $C_{18:0}$ e dos ácidos insaturados, oléico, linoléico e linolênico empregando o tensímetro.

Shigley *et al.* (1955) determinaram a pressão de vapor de ésteres etílicos de ácidos graxos de C_6 a C_{18} , utilizando o aparato experimental desenvolvido por Bonhorst *et al.* (1948).

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

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

Propriedades físico-químicas como a pressão de vapor e o calor de vaporização de ésteres metílicos foram determinados através do método da cromatografia gás-líquido (GLC – gas-liquid chromatography) por Husain *et al.* (1993).

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

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

Ndiaye *et al.* (2005) determinaram dados de pressão de vapor do óleo de soja, do óleo de mamona e dos seus respectivos ésteres etílicos através do método estático no intervalo de temperatura de 373 a 674 K.

2.9 Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Envolvendo Compostos Graxos

São raros na literatura os dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de compostos graxos.

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

Rose e Supina (1961) determinaram através da ebulliometria dados de equilíbrio líquido-vapor isobáricos dos sistemas: caproato de metila + caprilato de metila, caprilato de metila + caprato de metila, caprato de metila + laurato de metila, laurato de metila + miristato de metila, miristato de metila + palmitato de metila e palmitato de metila + estearato de metila nas pressões de 20, 30, 40, 50, e 100 mmHg.

Rose e Schrodts (1964) determinaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema oleato de metila + estearato de metila a 119 °C utilizando a técnica da pressão total.

O equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de metila + linoleato de metila a 30 mmHg foi medido por Goodwin e Newsham (1975), através da ebulliometria.

Falleiro et al. (2010), utilizando o DSC, mediu o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas ácido mirístico + ácido palmítico, ácido mirístico + ácido esteárico e ácido palmítico + ácido esteárico a 50 mmHg.

2.10 Análise térmica

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas em que a propriedade física de uma substância e/ou seus produtos é medida como uma função da temperatura, enquanto a substância está submetida a um programa de temperatura controlada (Skoog *et al.*, 1992). Estas propriedades incluem qualquer propriedade relacionada à variação de temperatura (especialmente o aumento de temperatura). Como exemplos têm-se a mudança de fases e degradações, cristalizações, capacidades caloríficas, calores de reação e transição vítrea. As propriedades são observadas tanto pelo monitoramento da temperatura ou do fluxo de calor que entra e sai da amostra quanto pelo monitoramento do peso da amostra durante o processo. Entre os métodos de análise térmica tem-se a termogravimetria, a análise térmica diferencial e a calorimetria exploratória diferencial.

A termogravimetria é uma técnica em que a massa de uma amostra é monitorada durante o programa de temperatura controlada. A análise térmica diferencial é a técnica em que a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida enquanto ambas estão sujeitas a um programa de temperatura controlada. A calorimetria exploratória diferencial, que foi utilizada neste trabalho, é uma técnica em que a diferença do fluxo de calor é monitorada enquanto a amostra e a referência estão sujeitas a um programa de temperatura controlada (Kenkel, 2003).

2.11 Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica térmica em que a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência é medida como uma função da temperatura da amostra enquanto ambas estão sujeitas a um programa de temperatura controlada (Skoog *et al.*, 1992). Atualmente, a calorimetria exploratória diferencial tem se tornado o mais utilizado de todos os métodos térmicos, com sucesso na determinação da transição vítrea, cristalização, fusão, estabilidade de produtos, cinética de cura e estabilidade oxidativa. Pode ser empregado no estudo da mudança de fases líquido→vapor, sólido→vapor e sólido→líquido e medir as entalpias de vaporização, sublimação e fusão.

Dois tipos de métodos são utilizados para obter dados na calorimetria exploratória diferencial. No DSC com compensação de potência, a amostra e o material de referência são aquecidos através de aquecedores separados de tal maneira que as suas temperaturas são mantidas iguais enquanto estas temperaturas são aumentadas (ou diminuídas) linearmente. No DSC com fluxo de calor, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é medida quando a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente. Embora os dois métodos forneçam a mesma informação, a instrumentação é fundamentalmente diferente (Skoog *et al.*, 1992).

2.11.1 DSC com Potência Compensada

A Figura 6 é um esquema de um calorímetro com potência compensada para a realização de medidas de DSC. O instrumento tem dois fornos independentes, um para aquecer a amostra e o outro para aquecer o material de referência. Em um modelo comercial baseado neste projeto, os fornos são pequenos, pesando cerca de 1 g, uma característica que leva a rápidas taxas de aquecimento, resfriamento e equilíbrio. Acima dos fornos estão os suportes da

amostra e do material de referência, que possuem um termoresistor embutido neles para monitorar os dois materiais continuamente (Skoog *et al.*, 1992).

Dois circuitos de controle são empregados na obtenção dos termogramas diferenciais com o instrumento mostrado na Figura 6, um para o controle de temperatura média e o outro para o controle da temperatura diferencial. No circuito de controle de temperatura média, um programador fornece um sinal elétrico que é proporcional à temperatura média desejada dos suportes da amostra e da referência como uma função do tempo. Este sinal é comparado em um computador com o sinal médio dos detectores da amostra e da referência embutidos nos suportes. Qualquer diferença entre o sinal programado e o sinal médio do sensor de platina é utilizado para ajustar a temperatura média da amostra e da referência. A temperatura média serve como a abscissa para o termograma (Skoog *et al.*, 1992).

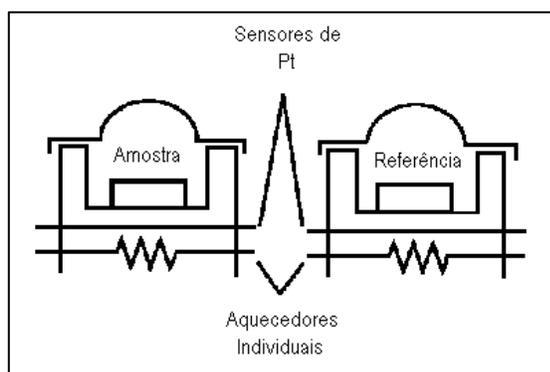


Figura 6: Esquema do DSC com compensação de potência.

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

aquisição de dados. Esta diferença na potência, frequentemente em miliwatts, é a informação graficada como uma função da temperatura da amostra (Skoog *et al.*, 1992).

2.11.2 DSC com Fluxo de Calor

A Figura 7 é um esquema de uma célula DSC comercial de fluxo de calor.

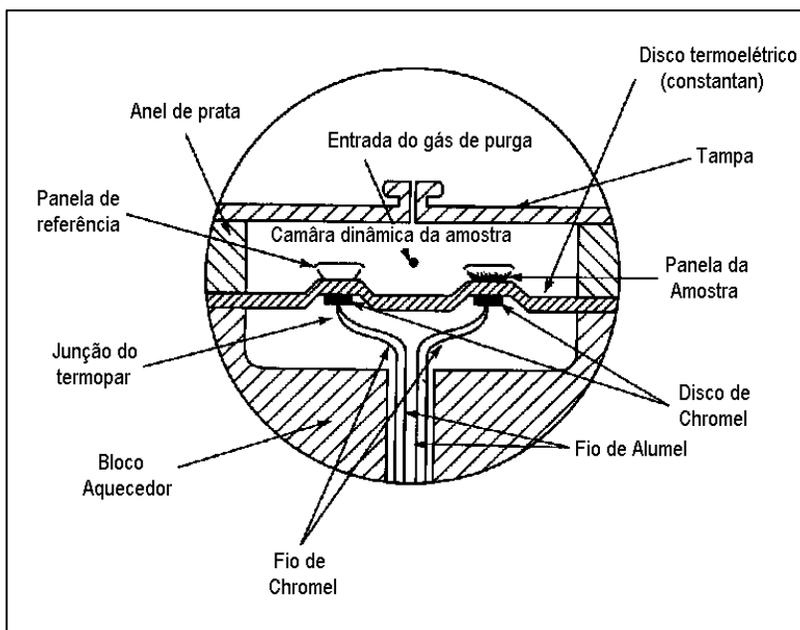


Figura 7: Esquema de uma célula de fluxo de calor.

O calor flui para a amostra e para o material de referência através de um disco termoeletrico de constantan aquecido. Os recipientes nos quais a amostra e o material de referência são colocados são denominados de cadinhos. Os cadinhos com a amostra e o material de referência ficam na plataforma formada pelo disco de constantan. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência através dos cadinhos. O fluxo de calor diferencial para a amostra e a referência é monitorado por termopares de chromel / constantan formados pela junção entre a plataforma de constantan e os discos de chromel fixados no lado inferior da plataforma. O fluxo de calor diferencial dos dois cadinhos é diretamente

proporcional à diferença na saída das duas junções do termopar. A temperatura da amostra é estimada por meio de uma junção chromel / alumel sob o disco da amostra (Skoog *et al.*, 1992).

2.11.3 PDSC (Pressure Differential Scanning Calorimetry)

O PDSC mede a temperatura e o fluxo de calor associado com as transições nos materiais como uma função do tempo, temperatura e pressão. O PDSC realiza as mesmas medidas que o DSC convencional com a capacidade adicional de operar a pressões de 7 MPa e pode atingir um vácuo de até 1 Pa com um bom sistema de bombeamento. A Figura 8 mostra um esquema da célula de pressão.

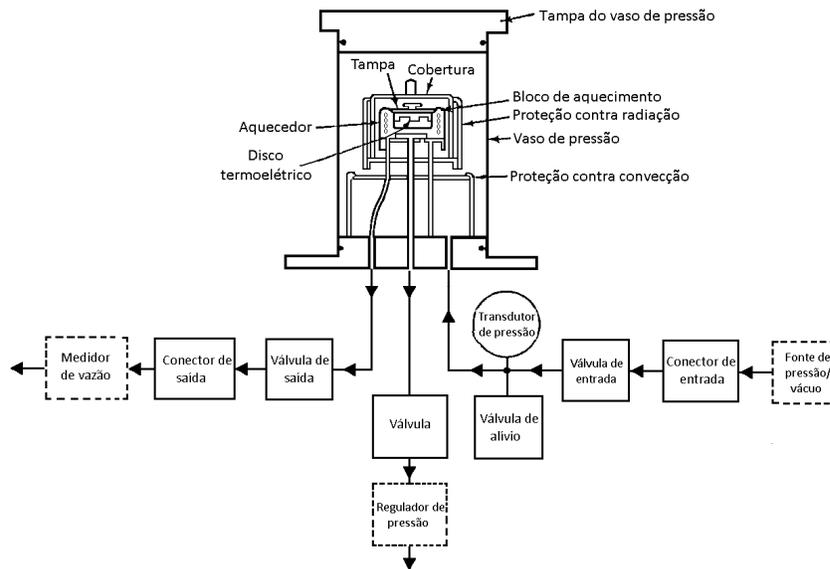


Figura 8: Esquema da célula de pressão do DSC. Levy *et al.* (1970).

2.11.4 Curva do DSC e seus termos característicos

Conforme relatado por Höhne *et al.* (2003) os resultados determinados pelo DSC são representados através de uma curva que relaciona o fluxo de calor com a temperatura ou com o tempo. A Figura 9 representa uma curva medida típica do DSC. Os principais termos característicos que descrevem uma curva medida são:

- Linha zero: é a curva medida com o instrumento vazio (sem amostra e sem cadinho), ou com os cadinhos vazios. Ela mostra o comportamento térmico do próprio sistema de medição e o grau e a influência de assimetrias inevitáveis. Quanto menor seu intervalo de variação com a temperatura ou o tempo, melhor o instrumento.
- Linha base: é a parte da curva de fluxo de calor do DSC gerada em condições estacionárias. A linha base é a soma da linha zero e da taxa de fluxo de calor causada pela diferença da capacidade calorífica entre a amostra e a referência.
- Linha base inicial: seção da curva medida antes do pico.
- Linha base final: seção da curva medida depois do pico.
- Pico: o pico na curva medida aparece quando o estado estacionário é perturbado pela geração ou consumo de calor pela amostra. O pico começa em T_i (o primeiro desvio da linha base) ascendente/descendente ao pico máximo/mínimo, T_p , e une-se novamente a linha base em T_f .
- Linha base interpolada: é a linha construída no intervalo do pico, de tal maneira que ela conecta a curva medida antes e depois do pico como se nenhum calor fosse trocado.
- T_i , temperatura inicial de pico: é a temperatura onde começa o desvio da linha base.
- T_e , temperatura “onset” extrapolada: é definida pela intersecção da tangente à linha do pico e a linha base inicial. É esta temperatura que representa a ebulição da amostra.

- T_p , temperatura máxima/mínima de pico: temperatura que designa a máxima diferença no fluxo de calor entre o pico e a linha base interpolada.
- T_c , temperatura “offset” extrapolada: é definida pela intersecção da tangente à linha do pico com a linha base final.
- T_f , temperatura final de pico: temperatura do último desvio detectável da curva medida na região do pico.

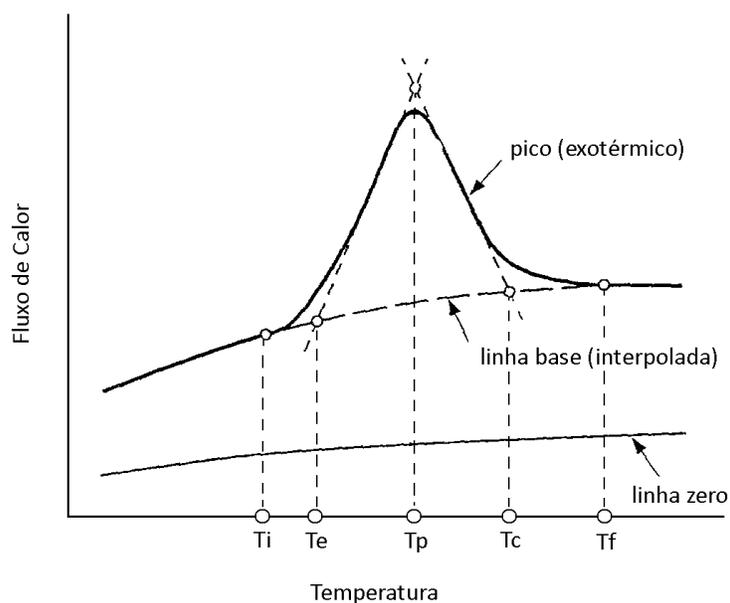


Figura 9: Curva do DSC. Definição de linha zero, linha base, pico e temperaturas características (Höhne *et al.*, 2003).

2.12 Determinação de Dados de Equilíbrio de Fases através do DSC

A calorimetria exploratória diferencial é uma importante ferramenta para o estudo do comportamento térmico e das transições de fases de substâncias orgânicas e inorgânicas. Conforme relatado por Barrall (1973), a determinação do ponto de fusão e do ponto de ebulição através do DSC apresenta alto grau de exatidão e de reprodutibilidade.

A calorimetria exploratória diferencial é largamente utilizada na determinação de dados de equilíbrio sólido-líquido. Existem na literatura vários trabalhos que determinaram o diagrama de fases por meio do DSC. Para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor, o DSC ainda é pouquíssimo utilizado. Falleiro *et al.* (2010) determinaram com sucesso o equilíbrio líquido-vapor do tipo P-T-X de misturas binárias envolvendo ácidos graxos através do DSC.

A utilização do DSC para medir a pressão de vapor de uma substância ainda é pouco difundida, mas existem na literatura alguns trabalhos que determinaram com sucesso dados de pressão de vapor. Casserino *et al.* (1996) determinaram a pressão de vapor do decano, dodecano e tetradecano através do DSC e obtiveram bons resultados quando comparados com os dados obtidos através da ebulliometria. Back *et al.* (1996) utilizaram o PDSC para medir a pressão de vapor e a entalpia de vaporização de bifenil, decafluorobifenil, o-terfenil, naftaleno, quinolina, e perfluoro-1,3,5-trifenilbenzeno entre 50 kPa e 1,4 MPa.

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

Tilinski e Puderbach (1989) mediram a pressão de vapor de compostos orgânicos por meio do DSC e os resultados obtidos concordaram com os dados da literatura. Os autores também determinaram a temperatura de ebulição de misturas de álcoois graxos, que está representada na Figura 10. O primeiro pico indica a fusão da amostra e o segundo pico representa a ebulição da amostra, e como pode ser visto, o pico que indica a vaporização da amostra é um pico bem definido.

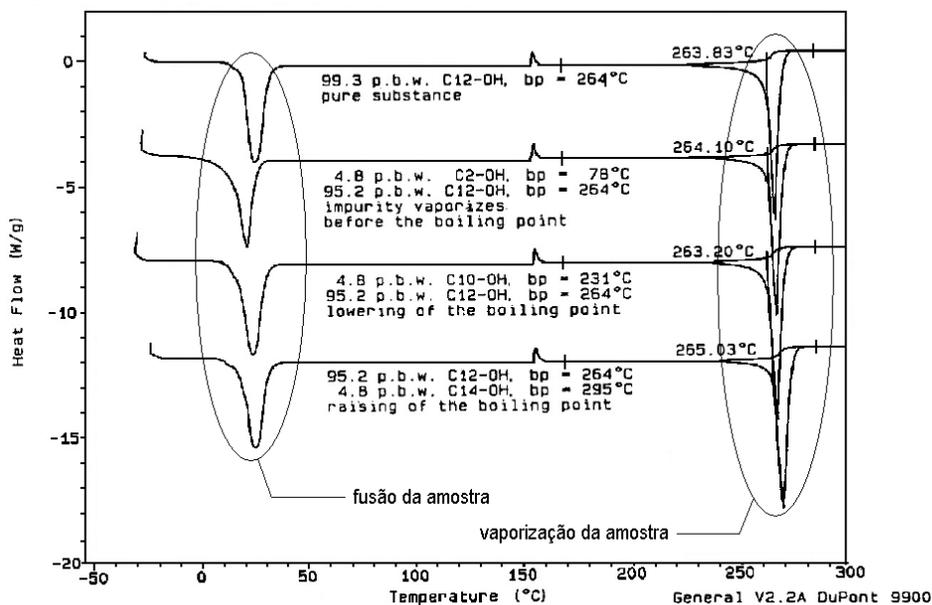


Figura 10: Temperaturas de fusão e de ebulição de álcoois graxos. Dados de Tilinski e Puderbach (1989).

2.13 Parâmetros que Afetam a Determinação da Pressão de Vapor através do DSC

A qualidade dos dados de pressão de vapor medidos através do DSC é fortemente afetada por parâmetros como: a configuração do cadinho, taxa de aquecimento e quantidade de amostra.

A configuração do cadinho utilizado para acondicionar a substância a ser analisada afeta os resultados obtidos. No caso de cadinhos abertos, a substância volatiliza rapidamente ocasionando endotermas largas, e frequentemente a perda da amostra antes da temperatura de ebulição ser atingida. Cadinhos hermeticamente fechados evitam a perda de amostra, mas resultam em auto-pressurização, ocasionando um alargamento da endoterma de ebulição e conseqüentemente elevação da temperatura. Outro problema que este tipo de cadinho pode apresentar é a presença de múltiplas endotermas. Estas limitações podem ser remediadas, utilizando um cadinho hermeticamente fechado com um pequeno orifício na tampa, que é

denominado de “pinhole”. O “pinhole” permite que a amostra assuma a mesma pressão do equipamento sem a perda substancial de líquido antes do ponto de ebulição. O tamanho do “pinhole” também é um fator importante a ser analisado. Se o “pinhole” é muito grande, a substância analisada pode ser completamente volatilizada antes da temperatura de ebulição ser atingida. Se o “pinhole” é muito pequeno, a pressão pode aumentar no interior do cadinho durante o processo de ebulição, deslocando a temperatura de ebulição para um valor maior do que o valor do equilíbrio. Jones e Seyler (1994) estudaram o efeito da configuração do cadinho nos resultados de pressão de vapor da água através do DSC que estão representados na Figura 11.

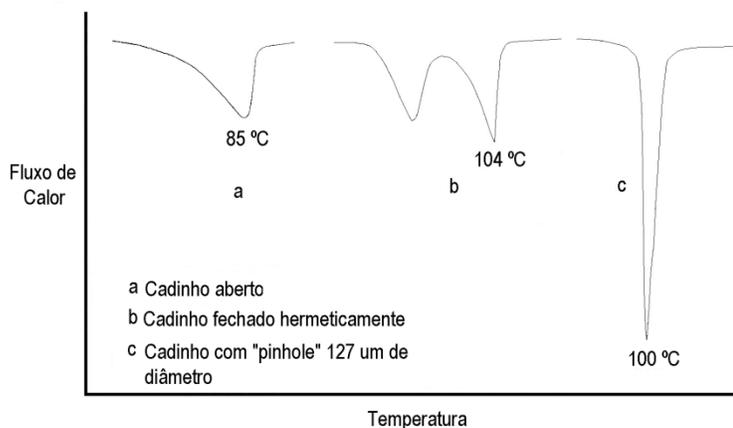


Figura 11: Efeito da configuração do cadinho na endoterma de ebulição. Dados de pressão vapor da água de Jones e Seyler (1994).

A quantidade de amostra é uma variável que pode exercer influência significativa na endoterma de ebulição. Para quantidades muito pequenas de amostra pode ocorrer a vaporização da substância antes do ponto de ebulição. Grandes quantidades de amostra resultam em um superaquecimento antes da isoterma de ebulição ser atingida. Além disso, quando grandes quantidades de amostra são utilizadas, no decorrer do experimento, parte da amostra pode sair do cadinho através do “pinhole” como consequência da expansão de líquido com o aumento da temperatura. Isto aparece como endotermas múltiplas nos correspondentes

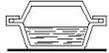
termogramas, dificultando a observação do ponto de ebulição real do líquido (Contreras *et al.*, 1993).

A temperatura de ebulição de uma substância determinada através do DSC é afetada pela taxa de aquecimento e por isso ela deve ser avaliada. De acordo com Seyler (1976) e Tilinski e Puderbach (1989), quando taxas de aquecimento lentas são empregadas, pode ocorrer perda de massa através de uma vaporização que antecede a ebulição da amostra e fornece temperaturas de ebulição mais baixas. Altas taxas de aquecimento podem ocasionar o superaquecimento da amostra, proporcionando uma temperatura “onset” alta.

É importante avaliar a influência dos parâmetros citados anteriormente simultaneamente, para garantir que bons resultados sejam obtidos. Jones e Seyler (1994) aconselham utilizar uma massa de 2 a 4 mg, uma taxa de aquecimento de 5 a 10 °C/min e um “pinhole” de 25 a 127 µm de diâmetro, para a determinação da pressão de vapor através do DSC. A norma E 1782-03 (ASTM) recomenda uma quantidade de amostra de 1 a 5 mg de sólido ou 1 a 5 µL de líquido, taxa de aquecimento de 5 K/min e um “pinhole” com dimensões de 50 a 70 µm de diâmetro para a medida da pressão de vapor no intervalo de pressão de 5 kPa a 2 MPa. Butrow e Seyler (2003) verificaram que para pressões abaixo de 5 kPa, o uso de “pinhole” com diâmetro entre 175-375 µm resultam em picos mais definidos, fornecendo melhores resultados.

A Tabela 4 apresenta de forma resumida a influência da configuração do cadinho, da taxa de aquecimento e da quantidade de amostra nos resultados de pressão de vapor obtidos pelo DSC.

Tabela 4: Influência dos parâmetros nos dados de pressão de vapor medidos pelo DSC.

Configuração do cadinho	
Configuração do cadinho	Problemas
 Aberto	Rápida volatilização da amostra. Endotermas largas.
 Hermeticamente fechado	Auto-pressurização. Elevação do ponto de ebulição. Endotermas múltiplas e irregulares.
 Hermeticamente fechado com “pinhole”	-
Taxa de aquecimento	
Taxa de aquecimento	Problemas
Lenta	Pré- <i>evaporação</i> da amostra. Temperatura de ebulição mais baixa
Alta	Superaquecimento da amostra. Temperatura “onset” alta.
Quantidade de amostra	
Quantidade de amostra	Problemas
Pequena	Pré- <i>evaporação</i> da amostra.
Grande	Superaquecimento da amostra. Endotermas múltiplas.

2.14 Conclusões

Neste capítulo foi apresentada a revisão da literatura referente ao biodiesel sua produção e suas propriedades. O levantamento bibliográfico mostrou que os dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor dos ésteres etílicos graxos, que são os principais constituintes do biodiesel obtido através da etanólise, são escassos na literatura. Apresentaram-se os fundamentos teóricos da calorimetria exploratória diferencial (DSC), que foi utilizada neste trabalho para a determinação experimental dos dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor. Esta técnica é influenciada por parâmetros como: configuração do cadinho, taxa de aquecimento e quantidade de amostra. Sendo importante avaliar o impacto destes parâmetros na determinação experimental, para garantir a qualidade dos resultados obtidos.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo está descrito os materiais, a montagem e o procedimento experimental adotado para a determinação dos dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor envolvendo os ésteres etílicos. A calorimetria exploratória diferencial foi a técnica utilizada para a medida dos dados experimentais. Nos experimentos realizados foi utilizada a taxa de aquecimento de 25 °C/min e “pinhole” com diâmetro de 0,25 mm. O estabelecimento da melhor taxa de aquecimento e do diâmetro do “pinhole” mais adequada para a medida dos dados experimentais está descrito na seção “Determinação das Melhores Condições Operacionais”.

3.1 Materiais

Os ésteres etílicos utilizados neste trabalho, bem como a sua fórmula química, acrônimo, fornecedor e pureza estão relacionados na Tabela 5. Nenhuma purificação adicional foi realizada nas substâncias.

Tabela 5: Ésteres etílicos usados neste trabalho e sua fórmula química, acrônimo, fornecedor e pureza.

Éster	Fórmula química	Acrônimo	Fornecedor	Pureza (base molar)
Laurato de etila	$C_{14}H_{28}O_2$	C _{12:0}	Sigma-Aldrich	99 %
Miristato de etila	$C_{16}H_{32}O_2$	C _{14:0}	Nu-Check prep. Inc.	99 %
Palmitato de etila	$C_{18}H_{36}O_2$	C _{16:0}	Sigma-Aldrich	99 %
Estearato de etila	$C_{20}H_{40}O_2$	C _{18:0}	Sigma-Aldrich	99 %
Oleato de etila	$C_{20}H_{38}O_2$	C _{18:1}	Sigma-Aldrich	98 %
Linoleato de etila	$C_{20}H_{36}O_2$	C _{18:2}	Sigma-Aldrich	99 %

3.2 Montagem experimental

O equipamento utilizado nos experimentos foi o DSC com fluxo de calor, modelo 2920, da TA Instruments (Figura 12), do Laboratório ExTRAE da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

A montagem experimental utilizada para operar a pressões abaixo da pressão atmosférica está representada na Figura 13, e baseou-se nas recomendações da norma E 1782-03 da ASTM, que consiste em:

1. Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) que é composto por:
 - 1.1. Célula de pressão do DSC: composto por um forno que fornece um aquecimento controlado e uniforme da amostra e da referência a uma taxa constante; um sensor de temperatura que indica a temperatura da amostra/forno; um sensor diferencial que detecta a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência. Este célula pode operar na faixa de pressão de 1,3 kPa a 7 MPa.
 - 1.2. Controlador de temperatura.
 - 1.3. Registrador eletrônico: registra e exibe a curva medida pelo DSC.
2. Sistema de vácuo que é formado por:
 - 2.1. Bomba de alto vácuo (Edwards – E2M5): utilizada para evacuar o sistema.
 - 2.2. Válvula agulha: para ajustar a pressão no interior da célula.
 - 2.3. Manômetro de mercúrio em U com precisão de $\pm 0,5$ mmHg, utilizado para medir a pressão absoluta no interior da célula.
 - 2.4. Tanque pulmão com volume de 1500 cm^3 para evitar a oscilação da pressão no sistema.
 - 2.5. Válvula de alívio de pressão: usada para igualar a pressão no interior da célula com a pressão ambiente.



Figura 12: DSC de fluxo de calor, modelo 2920, TA Instruments. Laboratório EXTRAE, FEA, UNICAMP.

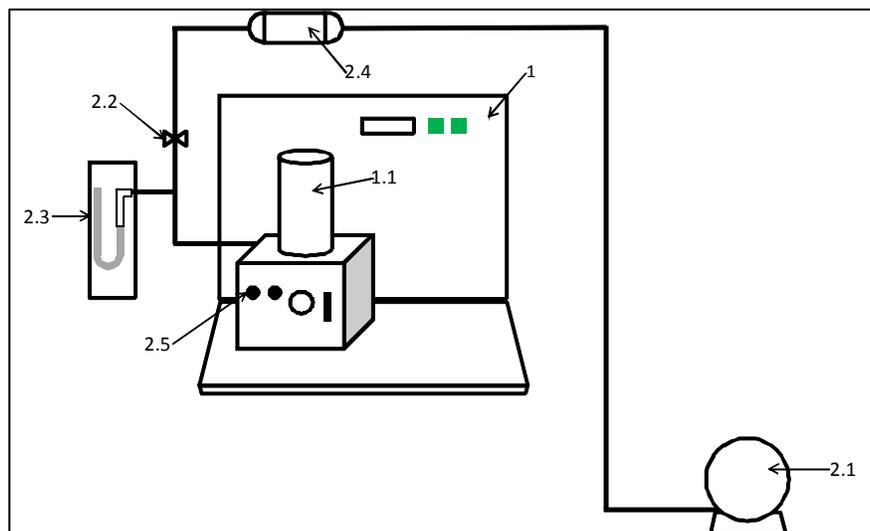


Figura 13: Esquema da montagem experimental.

3.3 Calibração

A calibração significa estabelecer uma relação definida quantitativamente entre o valor de uma variável medida pelo equipamento e o valor real (Gmelin e Sarge, 1995). A calibração do DSC é composta de três elementos: temperatura, linha base e constante da célula.

A calibração da temperatura assegura que a leitura do termopar é correta sob as condições experimentais escolhidas. Durante esta calibração, padrões de alta pureza (como o índio e o gálio) são aquecidos até o seu ponto de fusão utilizando a mesma taxa de aquecimento e tipo de cadinho utilizado nos experimentos. O ponto de fusão observado é comparado com o ponto de fusão teórico; a diferença calculada é usada para a calibração da temperatura (Marangoni, 2005).

A calibração da linha base compensa diferenças sutis entre os termopares da referência e da amostra. Durante esta calibração, a célula vazia é aquecida no intervalo de temperatura usada nas corridas experimentais sob as mesmas condições dos experimentos que serão realizados. Com a célula vazia, o sinal do fluxo de calor deveria ser zero e a linha base deveria ser uma linha reta sem inclinação. Na realidade, isto não acontece. O resultado da calibração é o cálculo da inclinação da linha base e os valores “offset”, que são utilizados para nivelar a linha base e o sinal do fluxo de calor zero (Marangoni, 2005).

A calibração da constante da célula é um fator de calibração utilizado para corrigir diferenças nas respostas calorimétricas da célula do DSC. Durante esta calibração, um padrão de alta pureza é aquecido até o seu ponto de fusão utilizando as mesmas condições experimentais que serão usadas nos experimentos subsequentes. A constante da célula é a proporção entre o calor de fusão teórico e o calor de fusão experimental medido do padrão de alta pureza utilizado (Marangoni, 2005).

Neste trabalho, a calibração da temperatura foi realizada com os padrões de índio (temperatura de fusão de 156,6 °C) e zinco (temperatura de fusão de 419,5 °C). Para a calibração da constante da célula utilizou-se o padrão de índio ($\Delta H_{\text{fusão}} = 28,71 \text{ J/g}$). As calibrações da temperatura e da constante da célula foram realizadas à pressão atmosférica,

pois a pressão exerce pouca influência na temperatura de fusão (Casserino *et al.*, 1996 e Back *et al.*, 1996).

Também foi realizada a calibração da linha base, que consistiu em aquecer a célula vazia na faixa de temperatura em que os experimentos foram realizados. O programa de calibração calcula os valores de inclinação e “offset” para alinhar a linha base e zerar o sinal do fluxo de calor.

A taxa de aquecimento utilizada nas calibrações da temperatura, da constante da célula e da linha base foi de 25 °C/min, a mesma taxa de aquecimento utilizada nos experimentos.

A calibração do equipamento foi realizada antes das medidas experimentais e o procedimento de calibração foi repetido quando houve mudanças nas condições operacionais (como por exemplo: mudança de taxa de aquecimento, mudança de célula no equipamento). No Apêndice B encontra-se a calibração de linha base, da temperatura e da constante da célula realizada no DSC.

3.4 Preparação de Amostra de Misturas Binárias

Para a determinação do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas palmitato de etila (C_{16:0}) + estearato de etila (C_{18:0}), palmitato de etila (C_{16:0}) + oleato de etila (C_{18:1}) e palmitato de etila (C_{16:0}) + linoleato de etila (C_{18:2}), foi necessário preparar amostras de misturas binárias, cobrindo todo intervalo de composição de 10 % a 90 % de palmitato de etila (C_{16:0}) em fração molar. A massa apropriada de cada éster, a fim de obter a fração molar desejada, foi pesada em uma balança analítica (TECNAL) com precisão de 0,0001 g. Em seguida os ésteres foram fundidos em uma manta de aquecimento, a fim de garantir a homogeneização da mistura. As amostras foram mantidas refrigeradas até a análise no DSC.

3.5 Procedimento Experimental

As massas de 2 a 5 mg de amostra foram pesadas em uma balança microanalítica (Perkin Elmer, AD6), com uma precisão de $\pm 0,01$ mg e foram acondicionadas em cadinhos herméticos de alumínio (TA Instruments), cuja tampa possuía um “pinhole” com diâmetro de 0,25 mm. O “pinhole” foi confeccionado manualmente com auxílio de um mandril e de uma broca no diâmetro apropriado.

O cadinho com a amostra e um cadinho vazio (referência) foram colocados sobre o disco de constantan, no interior da célula do DSC. A célula do DSC foi fechada, e então o sistema foi evacuado na pressão desejada. Estabilizada a pressão, iniciou-se o aquecimento com uma taxa de 25 °C/min, a partir da temperatura ambiente até a ebulição completa da amostra, que foi constatado pelo retorno da curva endotérmica à linha base.

O procedimento descrito anteriormente foi adotado para a determinação dos dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor.

3.6 Determinação das Melhores Condições Operacionais

A qualidade dos dados de pressão de vapor é afetada por parâmetros como: pureza da amostra, tipo de cadinho, taxa de aquecimento, quantidade de amostra, intervalo de temperatura e pressão (Seyler, 1976). É importante utilizar um diâmetro de “pinhole” adequado para uma dada taxa de aquecimento, pois a taxa de formação de vapor deve ser igual à taxa de remoção do vapor, para evitar o seu acúmulo no interior do cadinho. Por isso determinou-se as melhores condições operacionais para a medida da pressão de vapor dos ésteres etílicos. A temperatura de ebulição do laurato de etila ($C_{12:0}$) foi determinada a 40 mmHg utilizando as taxas de aquecimento de 5 °C/min e 25 °C/min, e “pinhole” com diâmetro de 0,25 mm e 0,45 mm. Na literatura foi encontrado que diferentes autores (Back *et al.* (1996), Casserino *et al.* (1996), Contreras *et al.* (1993), Seyler (1976) e Tilinski e Puderbach (1989)) utilizaram taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 25 °C/min para a determinação da pressão de vapor de compostos

orgânicos. Devido a isto, as taxas de 5 e 25 °C/min foram escolhidas neste estudo, pois cobrem toda faixa de taxa de aquecimento que já foi utilizada em medidas de pressão de vapor através do DSC. Quanto ao diâmetro do “pinhole”, Butrow *et al.* (2003) recomenda que para a medida da pressão de vapor para pressões abaixo de 5 kPa (37,5 mmHg) deve-se utilizar “pinhole” com diâmetro entre 175 µm (0,175 mm) e 375 µm (0,375 mm). Para determinar as melhores condições operacionais utilizaram-se os diâmetros de 0,25 e 0,45 mm, que são os diâmetros disponíveis para as brocas utilizadas na confecção do “pinhole”. A temperatura de ebulição medida pelo DSC foi então comparada com o valor de 178,4 °C, encontrado por Shigley *et al.* (1955). A condição experimental que forneceu o menor desvio relativo em relação ao dado da literatura foi adotada em todos os experimentos para a determinação dos dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor. A Tabela 6 mostra que a taxa de aquecimento de 25 °C/min e um pinhole de 0,25 mm de diâmetro forneceu o menor desvio em relação aos dados de Shigley *et al.* (1955), e portanto a melhor condição de operação.

Tabela 6: Determinação da temperatura de ebulição do laurato de etila (C_{12:0}) a 40 mmHg para diferentes condições de operação.

Taxa de Aquecimento: 5°C/min			
Diâmetro do “pinhole” (mm)	T (°C) (Este Trabalho)	T (°C) (Shigley <i>et al.</i> , 1955)	% Desvio Relativo
0,25	129,10	178,4	27,63
0,45	137,72	178,4	22,80
Taxa de Aquecimento: 25°C/min			
Diâmetro do “pinhole” (mm)	T (°C) (Este Trabalho)	T (°C) (Shigley <i>et al.</i> , 1955)	% Desvio Relativo
0,25	177,90	178,4	0,28
0,45	177,27	178,4	0,63

Para as condições da taxa de aquecimento de 25 °C/min e “pinhole” com 0,25 mm de diâmetro a temperatura de ebulição do laurato de etila foi medida em triplicata e obteve-se um desvio padrão de 0,37.

Os dados da Tabela 6 mostram que para as condições estudadas a taxa de aquecimento tem maior influência nos resultados obtidos do que o diâmetro do “pinhole”. Os altos desvios para a taxa de aquecimento de 5°C/min devem-se provavelmente a pré-
evaporação da amostra antes de se atingir o seu ponto de ebulição, conforme já foi relatado por Seyler (1976).

4 Resultados e Discussões

No capítulo 4, primeiramente será apresentados os dados de pressão de vapor do laurato de etila ($C_{12:0}$), miristato de etila ($C_{14:0}$), palmitato de etila ($C_{16:0}$), estearato de etila ($C_{18:0}$), oleato de etila ($C_{18:1}$) e linoleato de etila ($C_{18:2}$); bem como as constantes de Antoine e as entalpias de vaporização que foram determinadas através destes dados. Também serão apresentados os dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas palmitato de etila ($C_{16:0}$) + estearato de etila ($C_{18:0}$) a 40 mmHg, palmitato de etila ($C_{16:0}$) + oleato de etila ($C_{18:1}$) a 40 e 70 mmHg e palmitato de etila ($C_{16:0}$) + linoleato de etila ($C_{18:2}$) a 70 mmHg e os parâmetros de interação binária dos modelos de G^E (Wilson, NRTL e UNIQUAC) destes sistemas.

4.1 Pressão de Vapor dos Ésteres Etílicos

Os dados de pressão de vapor dos ésteres laurato de etila ($C_{12:0}$), miristato de etila ($C_{14:0}$), palmitato de etila ($C_{16:0}$), estearato de etila ($C_{18:0}$), oleato de etila ($C_{18:1}$) e linoleato de etila ($C_{18:2}$) foram medidos no intervalo de pressão de 10 a 70 mmHg. Esta faixa de pressão foi escolhida para evitar a degradação térmica destes compostos. No caso dos ésteres metílicos, a faixa de pressão em que ocorre a degradação térmica foi determinada por Althouse e Triebold (1944) e está compreendida entre 11 e 160 mmHg, como pode ser observado na Tabela 7. De acordo com Zhang *et al.* (2003) as colunas de destilação para a purificação do biodiesel devem operar a pressões que mantenham a temperatura da coluna abaixo de 250 °C, para evitar a decomposição térmica dos ésteres.

Tabela 7: Pressão de decomposição dos ésteres metílicos (Althouse e Triebold, 1944).

Éster	P (mmHg)
Laurato de metila	160
Miristato de metila	60
Palmitato de metila	25
Estearato de metila	18
Oleato de metila	16
Linoleato de metila	11

A temperatura de ebulição foi determinada através da temperatura “onset” extrapolada, que é definida pela intersecção das retas tangentes à curva endotérmica, como pode ser observado na Figura 14. Falleiro *et al.* (2010) estudou a influência do ponto da linha base no qual traça-se a reta tangente nos resultados obtidos; e concluiu que a temperatura de ebulição não apresenta variações significativas ao longo da linha base.

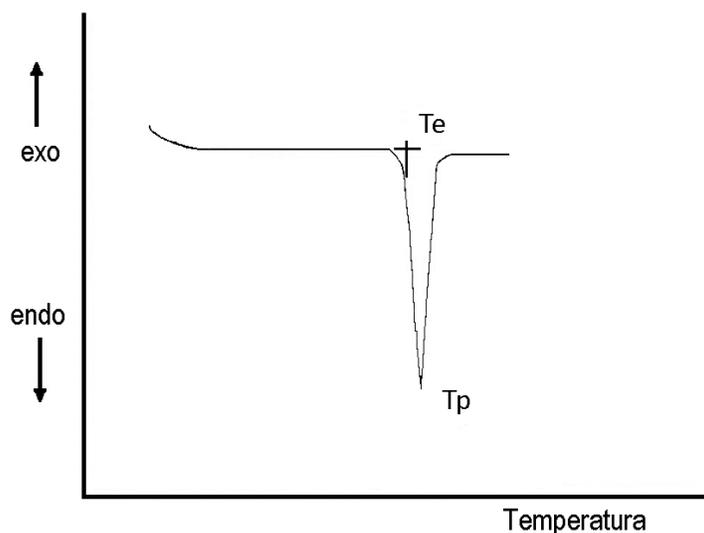


Figura 14: Endoterma de ebulição. Te, temperatura "onset" extrapolada; Tp, temperatura de pico.

As Figuras 15, 16, 17, 18, 19 e 20 representam as endotermas de ebulição obtidas pelo DSC na medida da pressão de vapor do laurato de etila ($C_{12:0}$), miristato de etila ($C_{14:0}$), palmitato de etila ($C_{16:0}$), estearato de etila ($C_{18:0}$), oleato de etila ($C_{18:1}$) e linoleato de etila ($C_{18:2}$), respectivamente.

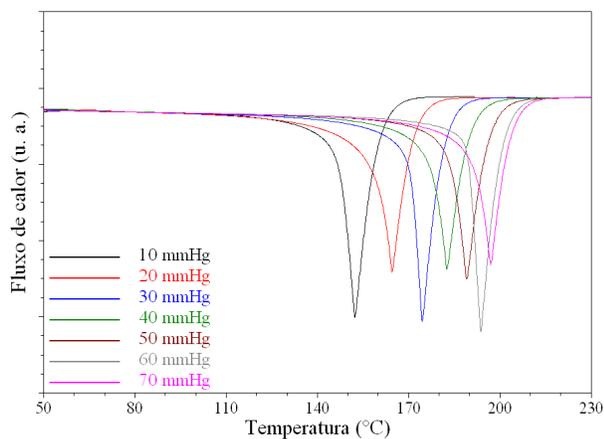


Figura 15: Endotermas de ebulição. Laurato de etila ($C_{12:0}$).

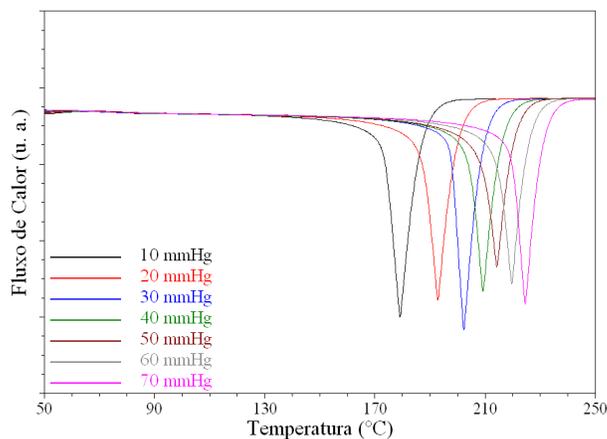


Figura 16: Endotermas de ebulição. Miristato de etila ($C_{14:0}$).

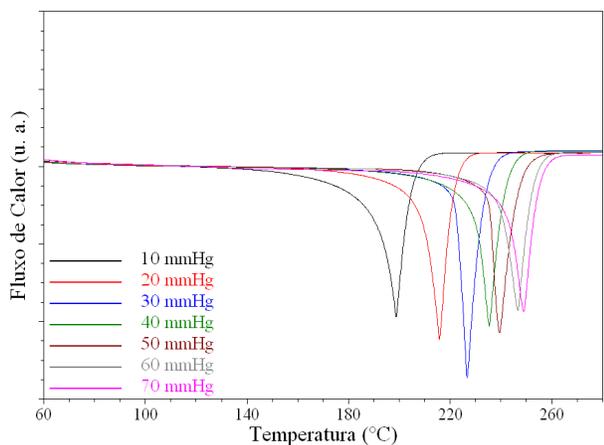


Figura 17: Endotermas de ebulição. Palmitato de etila ($C_{16:0}$).

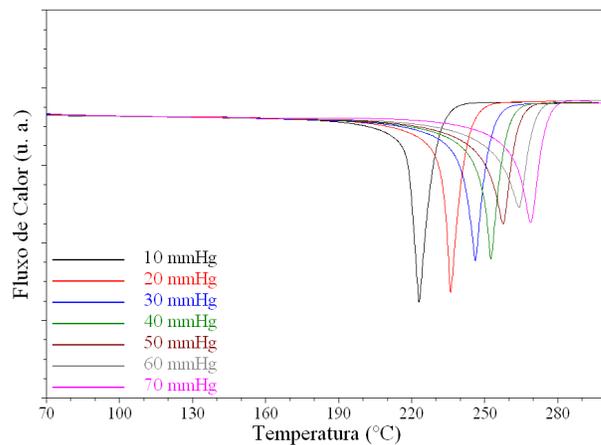


Figura 18: Endotermas de ebulição. Estearato de etila ($C_{18:0}$).

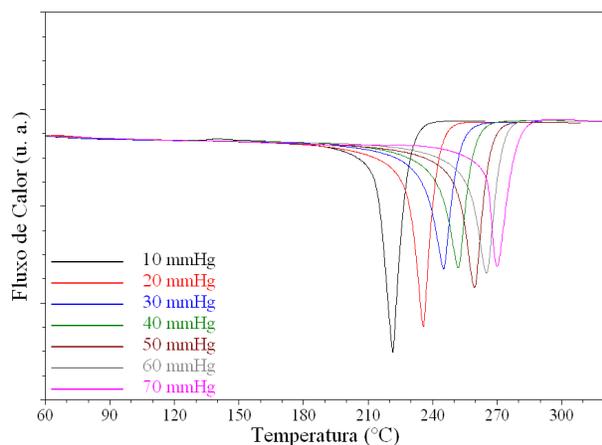


Figura 19: Endotermas de ebulição. Oleato de etila (C_{18:1}).

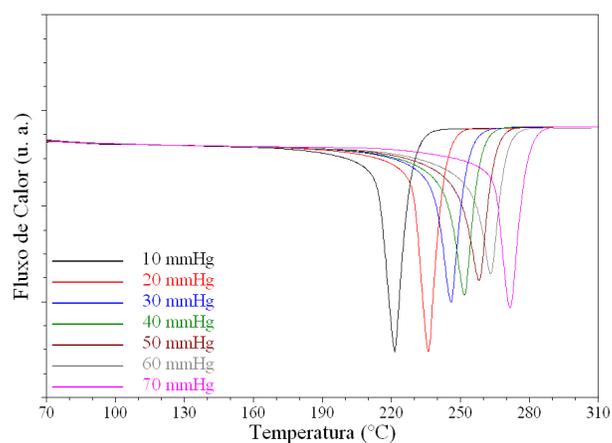


Figura 20: Endotermas de ebulição. Linoleato de etila (C_{18:2}).

Um problema comum na determinação da pressão de vapor de compostos graxos é a decomposição térmica. Nas análises através do DSC, as decomposições podem ser identificadas através de variações na forma dos picos, que são extremamente largos e chatos (Tilinski e Puderbach, 1989). De acordo com as Figuras 15, 16, 17, 18, 19 e 20, a decomposição térmica dos ésteres etílicos não ocorreu, pois não houve quaisquer variações na forma dos picos obtidos. Isto se deve ao fato de que as análises no DSC eram rápidas (≈ 10 minutos), pois foi utilizada uma alta taxa de aquecimento (25 °C/min).

Para avaliar a qualidade dos dados obtidos pelo DSC realizou-se a comparação com os dados medidos por Shigley *et al.* (1955) através da ebuliometria. A Tabela 8 mostra que o DSC é uma técnica adequada para a obtenção de dados de pressão de vapor de ésteres etílicos, pois os dados medidos neste trabalho através do DSC apresentaram um desvio relativo menor do que 2,5 % em relação aos dados de Shigley *et al.* (1955).

Tabela 8: Comparação da temperatura de ebulição (T) dos ésteres etílicos determinados neste trabalho e dados da literatura.

Éster	P (mmHg)	T (°C)		% Desvio relativo
		(Este trabalho)	(Shigley <i>et al.</i> , 1955)	
Laurato de etila (C _{12:0})	10	146,90	146,00	0,62
	20	158,98	161,50	1,56
	40	177,90	178,4	0,28
Miristato de etila (C _{14:0})	10	172,91	168,70	2,50
	20	186,88	184,80	1,13
Palmitato de etila (C _{16:0})	10	191,64	192,6	0,65

$$\% \text{ Desvio relativo} = \frac{|T^{Exp} - T^{Lit}|}{T^{Lit}} \cdot 100$$

A Tabela 9 apresenta os dados de pressão de vapor dos ésteres etílicos medidos através do DSC, no intervalo de 10 a 70 mmHg.

Tabela 9: Dados de pressão de vapor dos ésteres etílicos medidos neste trabalho.

P (mmHg)	Temperatura de ebulição (°C)					
	Laurato de etila	Miristato de etila	Palmitato de etila	Estearato de etila	Oleato de etila	Linoleato de etila
	(C _{12:0})	(C _{14:0})	(C _{16:0})	(C _{18:0})	(C _{18:1})	(C _{18:2})
10	146,90	172,91	191,34	217,82	213,49	213,49
20	158,98	186,88	208,75	232,40	227,83	228,79
30	170,26	197,11	222,08	239,83	234,88	237,50
40	177,90	203,60	229,12	247,41	241,46	242,55
50	183,32	208,17	234,95	251,30	250,54	247,76
60	189,29	213,86	239,08	252,63	255,41	254,32
70	191,20	219,32	241,98	260,82	263,68	264,24

A partir da regressão não-linear dos dados da Tabela 9 foram determinadas as constantes de Antoine, que estão na Tabela 10. A equação de Antoine pode ser escrita da seguinte forma:

$$\log P(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C} \quad (1)$$

em que P é a pressão, T é a temperatura, A , B e C são as constantes da equação de Antoine.

Para a determinação das constantes A , B e C minimizou-se a seguinte função objetivo (FO) com auxílio do software DDBSP 2003 – versão educacional:

$$FO = \sum_{i=1}^n \frac{|P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}|}{P_i^{\text{exp}}} \cdot \frac{1}{n} \quad (2)$$

A análise estatística do modelo ajustado encontra-se no Apêndice C.

As curvas de pressão de vapor dos ésteres etílicos saturados, Figura 21, mostram que a temperatura de ebulição aumenta com o aumento do número de carbonos na cadeia. A Figura 22 mostra as curvas de pressão de vapor do estearato de etila ($C_{18:0}$), do oleato de etila ($C_{18:1}$) e do linoleato de etila ($C_{18:2}$), que são muito próximas uma das outras, indicando que a separação destes componentes por destilação apresenta grandes dificuldades. A partir destes resultados, pode-se afirmar que a pressão de vapor dos ésteres etílicos depende principalmente do número de carbonos presente na cadeia e que o número de insaturações tem pouca influência. As Figuras 21 e 22 também mostram que a equação de Antoine é adequada para a representação da pressão de vapor dos ésteres etílicos.

Tabela 10: Constantes de Antoine dos ésteres etílicos.

Éster	A	B	C	Intervalo de validade (°C)	% desvio relativo médio em T
Laurato de etila (C _{12:0})	4,7661	604,6152	14,1967	146,90 a 191,20	0,54
Miristato de etila (C _{14:0})	5,2975	802,2593	13,6854	172,91 a 219,32	0,23
Palmitato de etila (C _{16:0})	6,8278	1602,59	78,5311	191,34 a 241,98	0,84
Estearato de etila (C _{18:0})	6,5548	1276,84	11,5369	217,82 a 260,82	0,41
Oleato de etila (C _{18:1})	6,0838	1183,11	20,9070	213,49 a 263,68	0,83
Linoleato de etila (C _{18:2})	8,9217	2969,27	161,3364	213,49 a 264,24	0,58

% Desvio relativo médio:
$$\frac{\sum_{i=1}^n \frac{|T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}}|}{T_i^{\text{exp}}}}{n} \cdot 100$$

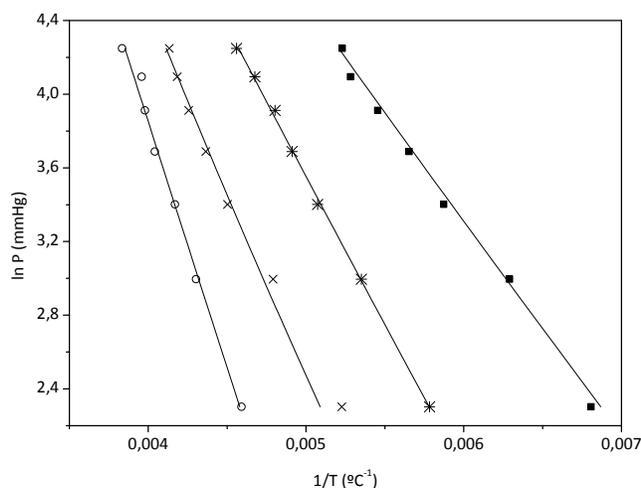


Figura 21: Pressão de vapor dos ésteres etílicos saturados. ■, laurato de etila (C_{12:0}); *, miristato de etila (C_{14:0}); ×, palmitato de etila (C_{16:0}); ○, estearato de etila (C_{18:0}).

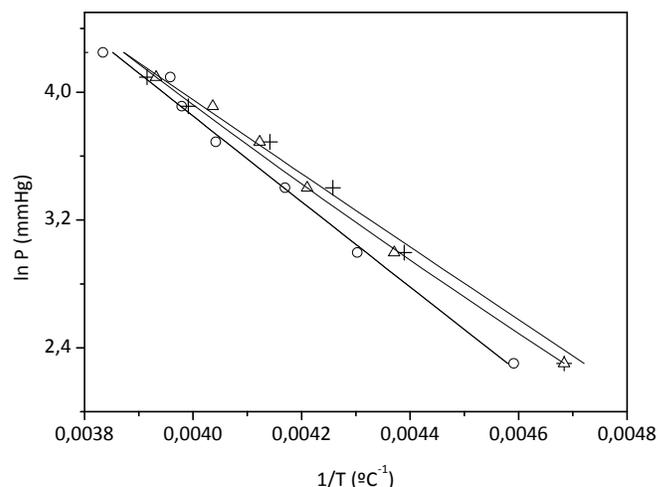


Figura 22: Pressão de vapor dos ésteres com 18 carbonos na cadeia. ○, estearato de etila (C_{18:0}); +, oleato de etila (C_{18:1}); Δ, linoleato de etila (C_{18:2}).

4.2 Determinação da Entalpia de Vaporização dos Ésteres Etílicos

A entalpia de vaporização corresponde à quantidade de energia necessária para transformar uma substância da fase líquida para a fase vapor, sendo uma propriedade importante no projeto de equipamentos de processos químicos.

A integração da curva medida pelo DSC com a subtração da linha base fornece o calor de transição ou de reação, e este é o procedimento que vem sendo adotado para a determinação da entalpia de fusão. Para a medida da entalpia associada com a vaporização de uma substância, o uso do DSC apresenta algumas dificuldades experimentais, pois não é possível associar o fluxo de calor com a massa real da amostra em um dado instante (Artiaga *et al.*, 2005), devido a perda de massa durante o processo de vaporização. Por isso a entalpia de vaporização foi determinada indiretamente através dos dados de pressão de vapor, utilizando a relação de Clausius-Clapeyron que é dada por:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{R \cdot T^2} \quad (3)$$

em que P é a pressão, T é a temperatura, ΔH^{vap} é a entalpia de vaporização, R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K).

Combinando a Equação (3) com a equação de Antoine (Equação (1)), a entalpia de vaporização pode ser calculada por:

$$\Delta H^{vap} \text{ (J/mol)} = \frac{\ln(10) \cdot B \cdot R \cdot T(\text{K})}{(T(\text{K}) + C - 273,15)^2} \quad (4)$$

no qual B e C são as constantes da equação de Antoine.

A Tabela 11 apresenta a entalpia de vaporização do laurato de etila ($C_{12:0}$), miristato de etila ($C_{14:0}$) e palmitato de etila ($C_{16:0}$) a 191 °C e do estearato de etila ($C_{18:0}$), oleato de etila ($C_{18:1}$) e linoleato de etila ($C_{18:2}$) a 240 °C. De acordo com a Tabela 11, o aumento do número de carbonos na cadeia provoca um aumento na entalpia de vaporização. Analisando a influência do número de insaturações na entalpia de vaporização, esperava-se que a entalpia de vaporização diminuísse com o aumento do número de insaturações; porém isto não foi observado nos dados da Tabela 11. Tal fato deve-se provavelmente às incertezas experimentais dos dados de pressão de vapor; uma vez que as curvas de pressão de vapor do estearato de etila, oleato de etila e linoleato de etila são muito próximas uma das outras. Além disso, o oleato de etila ($C_{18:1}$) possui uma pureza menor (98 % em base molar) do que o estearato de etila ($C_{18:0}$) e o linoleato de etila ($C_{18:2}$) (99 % em base molar), o que provavelmente influenciou nos resultados obtidos. Conforme relatado por Majer *et al.* (1989), o sucesso da determinação indireta da entalpia de vaporização depende da precisão dos dados de pressão de vapor.

Tabela 11: Entalpia de vaporização dos ésteres etílicos.

Éster	T (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Laurato de etila (C _{12:0})	191,0	59,22
Miristato de etila (C _{14:0})	191,0	78,97
Palmitato de etila (C _{16:0})	191,0	90,98
Estearato de etila (C _{18:0})	240,0	101,74
Oleato de etila (C _{18:1})	240,0	87,61
Linoleato de etila (C _{18:2})	240,0	92,93

4.3 Equilíbrio líquido-vapor

Neste trabalho, o DSC foi utilizado para determinar dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas que estão relacionados na Tabela 12.

Tabela 12: Equilíbrio líquido-vapor. Sistemas estudados neste trabalho.

Sistema	Pressão (mmHg)
Palmitato de etila (C _{16:0}) + Estearato de etila (C _{18:0})	40
Palmitato de etila (C _{16:0}) + Oleato de etila (C _{18:1})	40
Palmitato de etila (C _{16:0}) + Oleato de etila (C _{18:1})	70
Palmitato de etila (C _{16:0}) + Linoleato de etila (C _{18:2})	70

Para os sistemas laurato de etila (C_{12:0}) + oleato de etila (C_{18:1}) a 40 mmHg, laurato de etila (C_{12:0}) + palmitato de etila (C_{16:0}) a 40 mmHg e laurato de etila (C_{12:0}) + palmitato de etila (C_{16:0}) + linoleato de etila (C_{18:2}) a 70 mmHg, o DSC mostrou-se ser uma técnica inviável e as suas causas serão discutidas mais adiante.

4.3.1 Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2)

Para validar a técnica experimental, mediu-se o equilíbrio líquido-vapor do sistema miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg e comparou-se com os dados de Rose e Supina (1961) determinados por meio da ebuliometria, como pode ser observado na Figura 23.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor medidos pelo DSC são do tipo P-T-x, assim a composição da fase vapor (y) foi calculada através da Equação Geral da Coexistência. A Equação Geral da Coexistência é uma forma particular da equação de Gibbs-Duhem aplicada às fases em equilíbrio onde pressão, temperatura e composição dos componentes são relacionados diretamente. Em sua forma mais genérica, essa equação diferencial se aplica a sistemas

multifásicos, multicomponentes e para resolvê-la é necessário integrar um conjunto de equações parciais (Krähenbühl, 1987). No caso isobárico, a Equação Geral da Coexistência pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_P = \frac{y_1 \cdot (y_1 - 1) \cdot \left[x_1 \cdot \bar{H}_1^V + (1 - x_1) \cdot \bar{H}_2^V - \bar{H}^L \right]}{(y_1 - x_1) \cdot R \cdot T^2 \cdot \left[1 + y_1 \cdot \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_1^V}{\partial y_1} \right)_{T,P} \right]} \quad (5)$$

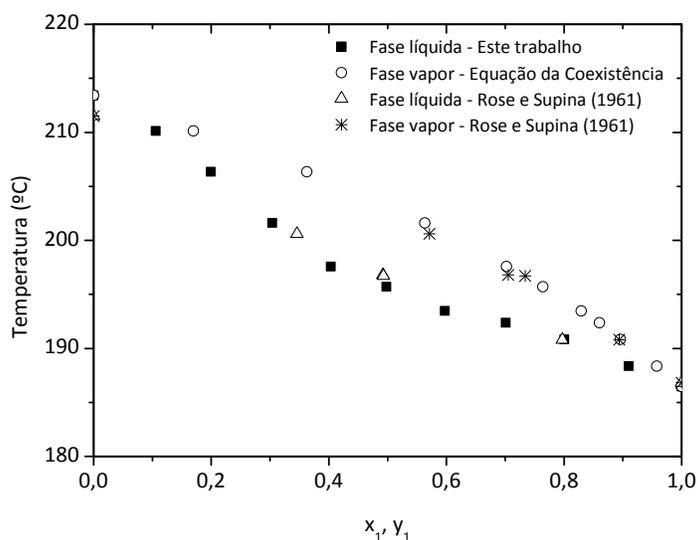


Figura 23: Equilíbrio líquido-vapor. Sistema: miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

A Tabela 13 mostra a comparação entre os dados de Rose e Supina (1961) e a temperatura obtida através da interpolação da spline cúbica dos dados medidos pelo DSC. Conforme mostra a Tabela 13, houve uma boa concordância entre os dados determinados pelo DSC e os dados da literatura, mostrando que o DSC é uma técnica que pode ser utilizada para a medida de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 13: Comparação dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema miristato de metila (1) + palmitato de metila (2) a 30 mmHg.

x_1	T (°C)		% Desvio relativo
	Este Trabalho	Rose e Supina (1961)	
0	211,5	213,42	0,90
0,346	200,6	199,69	0,46
0,492	196,8	195,82	0,50
0,496	196,7	195,74	0,49
0,797	190,8	190,91	0,06
1	186,8	186,47	0,18

$$\% \text{ Desvio relativo} = \frac{|T^{\text{exp}} - T^{\text{Lit}}|}{T^{\text{exp}}} \cdot 100$$

4.3.2 Sistema: palmitato de etila (1) + estearato de etila (2)

A temperatura de ebulição da mistura binária foi determinada da mesma forma que a temperatura de ebulição dos compostos puros, através da temperatura “onset” extrapolada.

As curvas endotérmicas obtidas na determinação do equilíbrio líquido-vapor para o sistema palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg encontram-se na Figura 24.

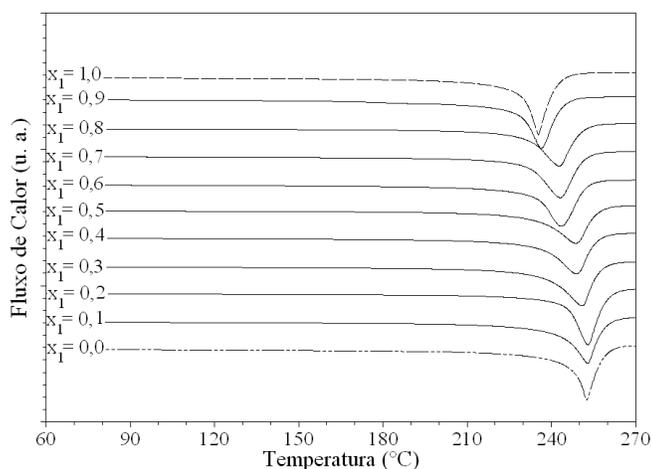


Figura 24: Endotermas de ebulição do sistema palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg.

A Figura 25 mostra a curva de líquido saturado medida pelo DSC do sistema palmitato de etila (1) + estearato de etila (2), onde pode-se observar alguns desvios

Um problema enfrentado no decorrer dos experimentos foi o controle da pressão, que variou durante o aquecimento da amostra, e que ocasionou estes desvios na curva de líquido saturado. Deve-se ressaltar que todos os pontos experimentais medidos neste trabalho sofreram a influência da variação da pressão.

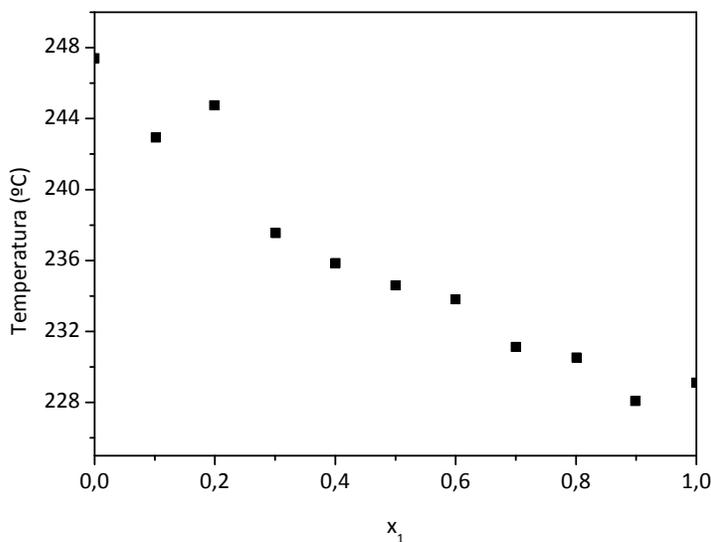


Figura 25: Curva de líquido saturado. Palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg.

A Figura 26 é o termograma obtido na determinação da temperatura de ebulição da mistura, com $x_1 \approx 0,20$. De acordo com esta figura, o pico referente à vaporização está compreendido entre 8 e 11 minutos, nesta fração de tempo houve um aumento da pressão como pode ser observado na Figura 27, e isto levou a determinação de uma temperatura de ebulição mais alta.

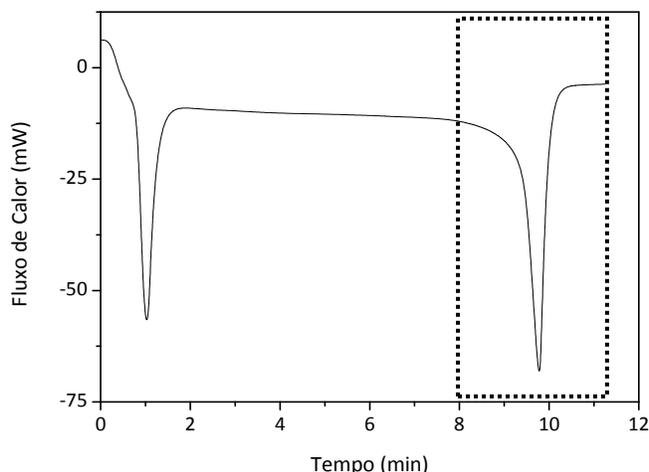


Figura 26: Termograma. Palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1 \approx 0,20$.

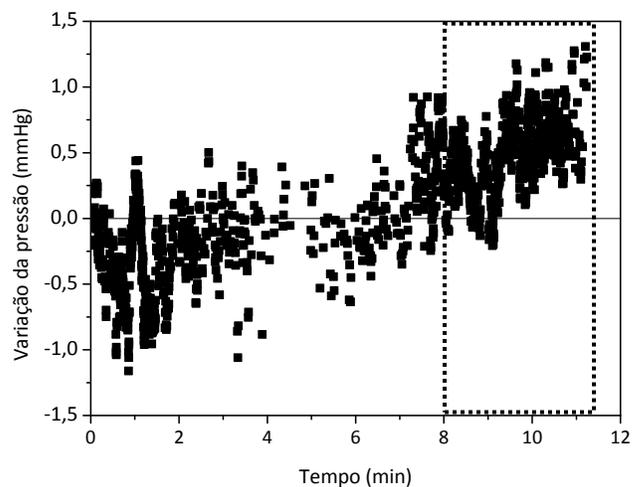


Figura 27: Variação da pressão. Palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1 \approx 0,20$.

A Tabela 14 mostra que uma variação de ± 1 mmHg na pressão provoca uma variação de aproximadamente $\pm 0,6$ °C na temperatura de ebulição dos ésteres puros; o que comprova que a variação da pressão durante as determinações experimentais com o DSC gerou os desvios na curva do líquido saturado.

Tabela 14: Variação da temperatura de ebulição do palmitato de etila ($C_{12:0}$) e do esterato de etila ($C_{18:0}$) com variação da pressão.

P (mmHg)	Temperatura de ebulição* (°C)	
	Palmitato de etila ($C_{12:0}$)	Estearato de etila ($C_{18:0}$)
41	228,77	246,85
40	228,14	246,41
39	227,50	245,72

* Temperaturas calculadas através da equação de Antoine.

Para contornar este problema fez-se uma correção da temperatura de ebulição da mistura binária a partir dos valores da temperatura de ebulição e da entalpia de vaporização dos compostos puros. De acordo com Malesinski *et al.* (1965), a temperatura de ebulição isobárica de uma mistura binária pode ser derivada a partir da energia livre de Gibbs em excesso da mistura:

$$G^E = R \cdot T \cdot (x_1 \cdot \ln \gamma_1 + x_2 \cdot \ln \gamma_2) \quad (6)$$

em que:

$$\gamma_i = \frac{y_i \cdot \hat{\phi}_i \cdot P}{x_i \cdot P_i^{vap} \cdot \hat{\phi}_i^{vap}} \quad (7)$$

Como os dados foram determinados em uma pressão baixa (40 mmHg), a fase vapor tem um comportamento ideal e portanto pode-se considerar que $\hat{\phi}_i = 1$ e $\hat{\phi}_i^{sat} = 1$, logo a Equação (7) pode ser escrita como:

$$\gamma_i = \frac{y_i \cdot P}{x_i \cdot P_i^{vap}} \quad (8)$$

Substituindo a equação (8) em (6):

$$G^E = R \cdot T \cdot \left(x_1 \cdot \ln \frac{y_1 \cdot P}{x_1 \cdot P_1^{vap}} + x_2 \cdot \ln \frac{y_2 \cdot P}{x_2 \cdot P_2^{vap}} \right) \quad (9)$$

ou,

$$G^E = x_1 \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_1^{vap}} + x_2 \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_2^{vap}} + R \cdot T \cdot \underbrace{\left(x_1 \cdot \ln \frac{y_1}{x_1} + x_2 \cdot \ln \frac{y_2}{x_2} \right)}_{=0} \quad (10)$$

mas,

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i^{vap}}{P} = \Delta S_i^{vap} (T - T_i) \quad (11)$$

Substituindo a equação (11) na equação (10), tem-se:

$$G^E = x_1 \cdot \Delta S_1^{vap} (T_1 - T) + x_2 \cdot \Delta S_2^{vap} \cdot (T_2 - T) + R \cdot T \cdot \omega \quad (12)$$

Assim a temperatura pode ser escrita como:

$$T = T_1 \cdot \frac{x_1 \cdot \Delta S_1^{vap}}{\Delta S_0} + T_2 \cdot \frac{x_2 \cdot \Delta S_2^{vap}}{\Delta S_0} - \frac{G^E}{\Delta S_0} + \frac{R \cdot T \cdot \omega}{\Delta S_0} \quad (13)$$

na qual:

$$\Delta S_0 = x_1 \cdot \Delta S_1^{vap} + x_2 \cdot \Delta S_2^{vap} \quad (14)$$

Considerando que o líquido obedece a Regra de Trouton, $\Delta S_1^{vap} = \Delta S_2^{vap}$ e as frações entrópicas são iguais às frações molares:

$$\frac{x_1 \cdot \Delta S_1^{vap}}{x_1 \cdot \Delta S_1^{vap} + x_2 \cdot \Delta S_2^{vap}} = x_1 \quad (15)$$

Como os componentes da mistura têm estrutura molecular semelhantes, pode-se considerar que a solução tem comportamento ideal, $G^E = 0$ e a Equação (13) pode ser escrita como:

$$T = T_1 \cdot x_1 + T_2 \cdot x_2 + \frac{R \cdot T \cdot \omega}{\Delta S_0} \quad (16)$$

mas,

$$\Delta S_i^{vap} = \frac{\Delta H_i^{vap}}{T_i} \quad (17)$$

logo,

$$\Delta S_0 = x_1 \cdot \Delta S_1^{vap} + x_2 \cdot \Delta S_2^{vap} = \Delta H_0 = x_1 \cdot \frac{\Delta H_1^{vap}}{T_1} + x_2 \cdot \frac{\Delta H_2^{vap}}{T_2} \quad (18)$$

Assim a temperatura de ebulição para uma mistura binária a pressão constante é dada por:

$$T = \frac{T_1 \cdot x_1 + T_2 \cdot x_2}{1 - \frac{R \cdot \omega}{\Delta S_0}} \quad (19)$$

Na Tabela 15 estão os valores da temperatura de ebulição da mistura palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) medidos pelo DSC e a temperatura calculada através da Equação (19). A Figura 28 mostra que a correção da temperatura eliminou os desvios na curva de líquido saturado devido às variações de pressão.

Tabela 15: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + esterato de etila (2) a 40 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.

x_1	Temperatura de ebulição medida pelo DSC (°C)	Temperatura calculada (°C)
0,0000	247,41	247,41
0,1017	242,93	244,61
0,1991	244,75	242,22
0,3012	237,55	239,61
0,4004	235,85	237,72
0,5003	234,60	236,39
0,5998	233,81	235,15
0,7001	231,13	233,60
0,8010	230,53	231,99
0,8984	228,08	230,58
1,0000	229,12	229,12

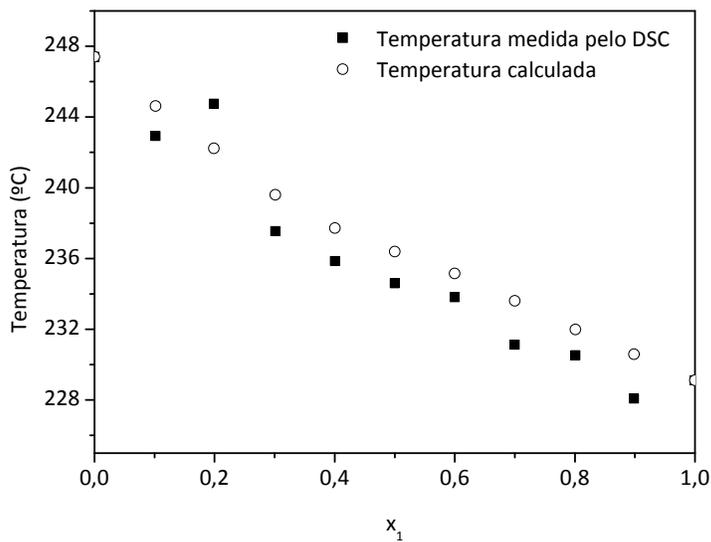


Figura 28: Temperaturas de equilíbrio para o sistema palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg. Valores medidos pelo DSC e valores calculados

A Tabela 16 apresenta os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila + estearato de etila a 40 mm Hg, em que a composição da fase vapor foi calculada através da Equação da Coexistência (Equação (5)).

Tabela 16: Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) +estearato de etila (2) a 40 mmHg.

x_1	y_1	T (°C)
0,0000	0,0000	247,41
0,1017	0,2084	244,61
0,1991	0,3670	242,22
0,3012	0,5198	239,61
0,4004	0,6215	237,72
0,5003	0,6901	236,39
0,5998	0,7485	235,15
0,7001	0,8179	233,60
0,8010	0,8869	231,99
0,8984	0,9436	230,58
1,0000	1,0000	229,12

A partir dos dados da Tabela 16 determinaram-se os parâmetros de interação binária dos modelos de G^E , Wilson, NRTL e UNIQUAC através da minimização da seguinte função objetivo:

$$FO = \sum_j \sum_i \left(\frac{\gamma_{exp} - \gamma_{calc}}{\gamma_{exp}} \right)^2_{i,j} \quad (20)$$

O método de minimização utilizado foi o método simplex modificado por Nelder e Mead (1965).

Os parâmetros de interação binária de cada modelo e o respectivo desvio padrão na temperatura estão relacionados na Tabela 17. As Figuras 29 e 30 e os valores do desvio padrão da Tabela 17 mostram que os modelos, Wilson, NRTL e UNIQUAC representam igualmente bem o equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg.

Tabela 17: Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg.

Modelo	A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α	Desvio padrão em T
Wilson	-260,1597	530,9586	-	0,47
NRTL	595,6012	-303,8005	0,3055	0,48
UNIQUAC	162,1036	-130,8214	-	0,48

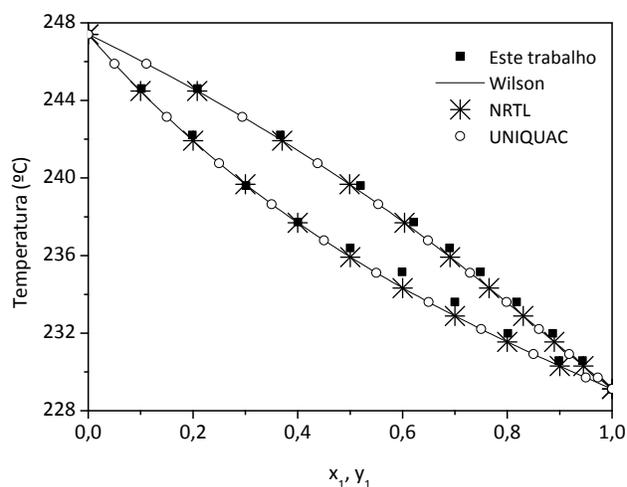


Figura 29: Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg. Dados experimentais e calculados.

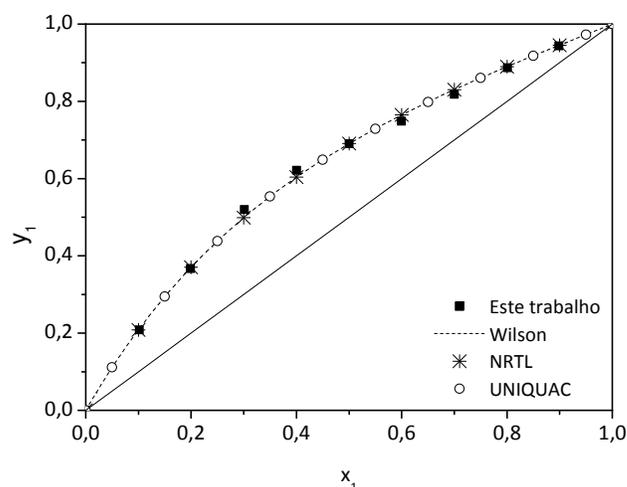


Figura 30: Diagrama x-y. Sistema: palmitato e etila (1) + estearato de etila (2) a 40 mmHg. Dados experimentais e calculados.

4.3.3 Sistema: palmitato de etila (1) + oleato de etila (2)

Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 e 70 mmHg foram medidos através do DSC, e as curva endotérmicas obtidas estão nas Figuras 31 e 32.

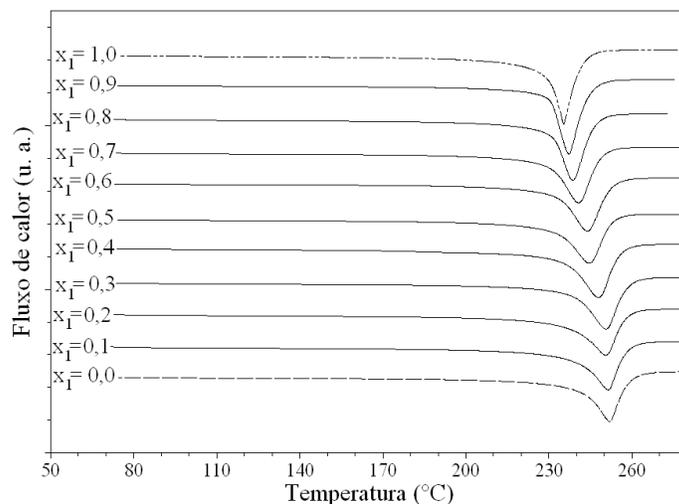


Figura 31: Endotermas de ebulição do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg.

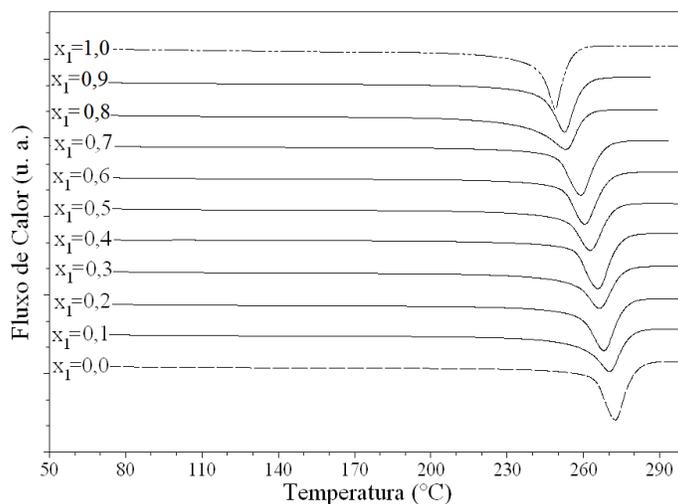


Figura 32: Endotermas de ebulição do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 70 mmHg.

As oscilações da pressão durante a determinação experimental ocasionaram desvios na curva de líquido saturado, por isso utilizou-se a Equação (19) para a determinação da temperatura. Os dados da temperatura de ebulição medida pelo DSC e da temperatura calculada estão nas Tabelas 18 e 19. Os desvios presentes na curva de líquido saturado foram eliminados com a temperatura calculada, como está representado nas Figuras 33 e 34.

Tabela 18: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.

x_1	Temperatura de ebulição medida pelo DSC (°C)	Temperatura calculada (°C)
0,0000	241,46	241,46
0,1017	239,69	239,63
0,1990	237,06	238,82
0,3002	238,32	237,34
0,4021	235,30	235,49
0,5051	232,30	233,93
0,5950	232,45	233,05
0,7007	229,75	232,24
0,7979	230,65	231,32
0,9024	229,93	230,08
1,0000	229,12	229,12

Tabela 19: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.

x_1	Temperatura de ebulição medida pelo DSC (°C)	Temperatura calculada (°C)
0,0000	263,68	263,68
0,1017	262,47	260,94
0,1990	258,05	258,49
0,3002	255,65	256,18
0,3985	255,93	254,09
0,5051	252,64	251,84
0,5950	251,18	249,85
0,7007	248,84	247,39
0,7979	247,46	245,23
0,9024	243,09	243,30
1,0000	241,98	241,98

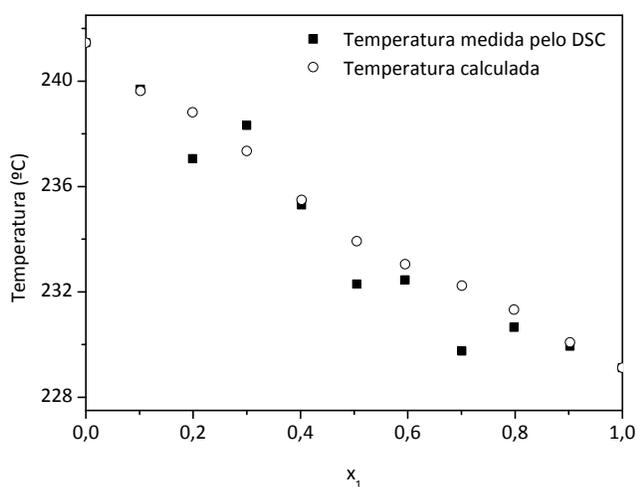


Figura 33: Temperaturas de equilíbrio para o sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg. Valores medidos pelo DSC e valores calculados.

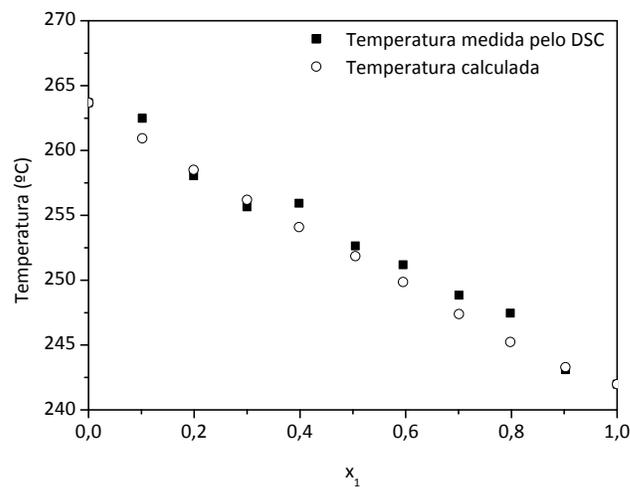


Figura 34: Temperaturas de equilíbrio para o sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 70 mmHg. Valores medidos pelo DSC e valores calculados.

A partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor apresentados nas Tabelas 20 e 21 determinou-se um único conjunto de parâmetros que pudesse representar adequadamente o equilíbrio líquido-vapor a 40 e 70 mmHg concomitantemente. Os parâmetros de interação binária do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) estão relacionados na Tabela 22; e os valores de desvio padrão na temperatura mostram que os dados a 40 mmHg foram melhores correlacionados. As Figuras 35, 36 e 37 mostram os diagramas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) nas duas pressões estudadas.

Tabela 20: Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg.

x_1	y_1	T (°C)
0,0000	0,0000	241,46
0,1017	0,1782	239,63
0,1990	0,2503	238,82
0,3002	0,3866	237,34
0,4021	0,5425	235,49
0,5051	0,6608	233,93
0,5950	0,7294	233,05
0,7007	0,7911	232,24
0,7979	0,8540	231,32
0,9024	0,9384	230,08
1,0000	1,0000	229,12

Tabela 21: Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 70 mmHg.

x_1	y_1	T (°C)
0,0000	0,0000	263,68
0,1017	0,1684	260,94
0,1990	0,3067	258,49
0,3002	0,4264	256,18
0,3985	0,5257	254,09
0,5051	0,6265	251,84
0,5950	0,7134	249,85
0,7007	0,8154	247,39
0,7979	0,8954	245,23
0,9024	0,9582	243,30
1,0000	1,0000	241,98

Tabela 22: Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 e 70 mmHg.

Modelo	A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α	Desvio	Desvio
				padrão em T (40 mmHg)	padrão em T (70 mmHg)
Wilson	-616,3624	1029,6194	-	0,33	0,93
NRTL	32,4059	-20,9980	0,3046	0,35	0,82
UNIQUAC	456,6957	-370,3745	-	0,33	1,05

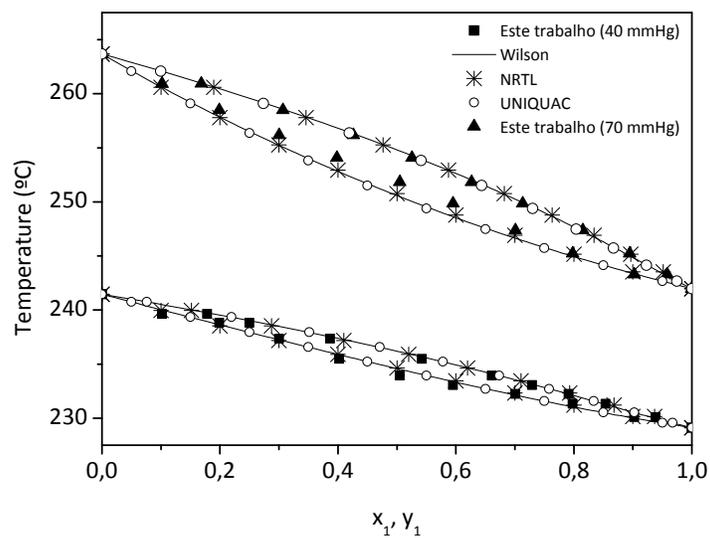


Figura 35: Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 e 70 mmHg. Dados experimentais e calculados.

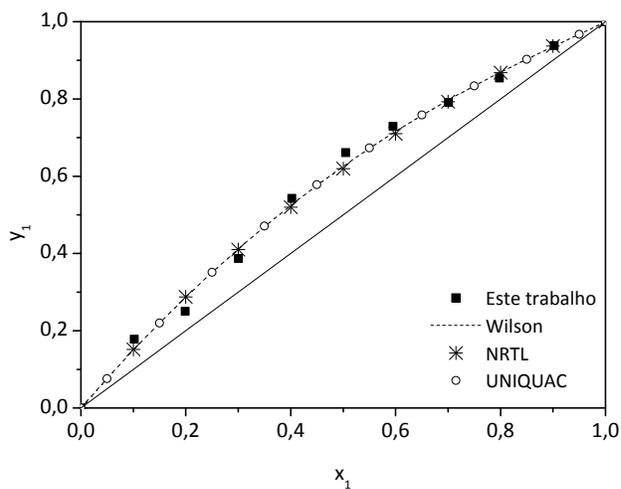


Figura 36: Diagrama x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + oleato de etila a 40 mmHg. Dados experimentais e calculados.

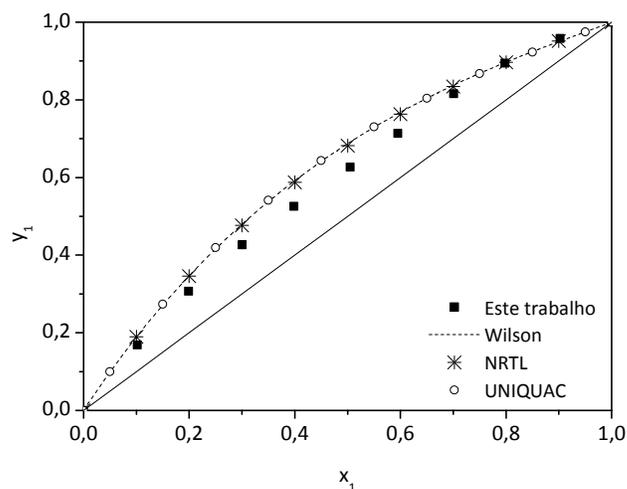


Figura 37: Diagrama x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + oleato de etila a 70 mmHg. Dados experimentais e calculados.

4.3.4 Sistema: palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2)

As endotermas de ebulição obtidas na determinação do equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg estão representadas na Figura 38.

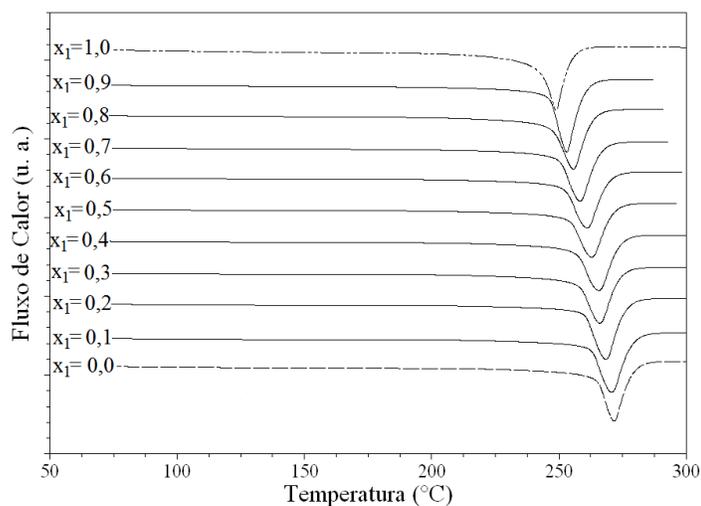


Figura 38: Endotermas de ebulição do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg.

Devido à variação de pressão, foi necessário determinar a temperatura por meio da Equação (19). A temperatura determinada pelo DSC e a temperatura calculada encontram-se na Tabela 23 e na Figura 39.

Tabela 23: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.

x_1	Temperatura de ebulição medida pelo DSC (°C)	Temperatura calculada (°C)
0,0000	264,54	264,54
0,0974	262,16	262,21
0,1935	259,43	259,25
0,2965	257,08	256,72
0,3984	255,37	254,58
0,4977	253,40	252,33
0,6105	251,75	249,47
0,7042	249,51	247,10
0,7958	246,37	245,10
0,8992	245,82	243,36
1,0000	241,98	241,98

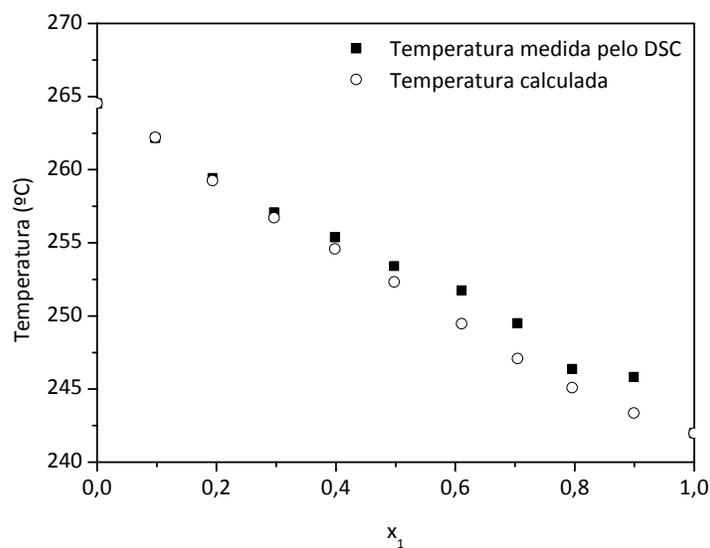


Figura 39: Temperaturas de equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados medidos pelo DSC e valores calculados.

Fazendo os ajustes dos dados de equilíbrio líquido-vapor da Tabela 24 determinaram os parâmetros de interação binária dos modelos de G^E (Tabela 25). As Figuras 40 e 41 mostram que os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC são adequados para a representação do equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg.

Tabela 24: Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg.

x_1	y_1	T (°C)
0,0000	0,0000	264,54
0,0974	0,1291	262,21
0,1935	0,3097	259,25
0,2965	0,4377	256,72
0,3984	0,5325	254,58
0,4977	0,6300	252,33
0,6105	0,7509	249,47
0,7042	0,8394	247,10
0,7958	0,9051	245,10
0,8992	0,9586	243,36
1,0000	1,000	241,98

Tabela 25: Parâmetros de interação binária. Sistema: palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg.

Modelo	A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α	Desvio padrão em T
Wilson	-329,7993	318,9022	-	0,42
NRTL	372,4063	-405,5964	0,3145	0,40
UNIQUAC	90,1500	-92,9405	-	0,39

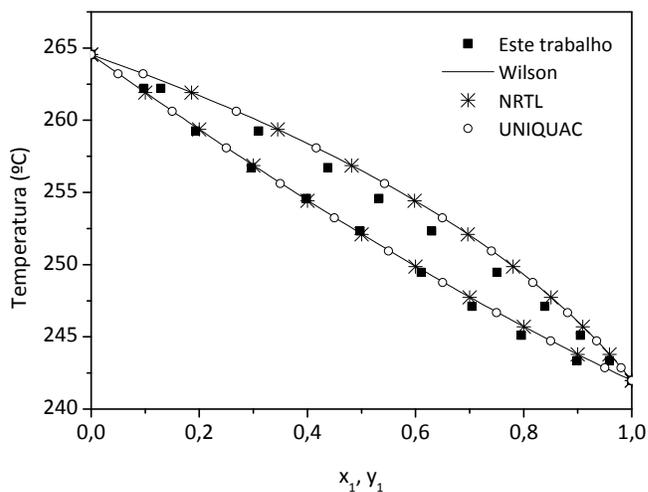


Figura 40: Diagrama T-x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados experimentais e calculados.

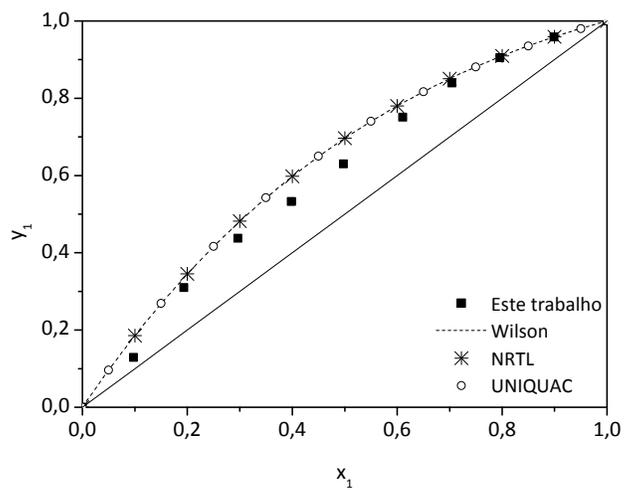


Figura 41: Diagrama x-y. Sistema: palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) a 70 mmHg. Dados experimentais e calculados.

4.3.5 Parâmetros de interação binária dos modelos de G^E

A Tabela 26 relaciona todos os parâmetros de interação binária, determinados neste trabalho, dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC dos sistemas estudados.

Tabela 26: Parâmetros de interação binária dos sistemas estudados.

Palmitato de etila (1) + Estearato de etila (2) a 40 mmHg				
Modelo	A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α	Desvio padrão em T
Wilson	-260,0597	530,9586	-	0,47
NRTL	595,6012	-303,8005	0,3055	0,48
UNIQUAC	162,1036	-130,8214	-	0,48
Palmitato de etila + Oleato de etila (2) a 40 mmHg				
Modelo	A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α	Desvio padrão em T
Wilson	-616,3624	1029,6194	-	0,33
NRTL	32,4059	-20,998	0,3046	0,35
UNIQUAC	456,6957	-370,3745	-	0,33
Palmitato de etila + Oleato de etila (2) a 70 mmHg				
Modelo	A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α	Desvio padrão em T
Wilson	-616,3624	1029,6194	-	0,93
NRTL	32,4059	-20,998	0,3046	0,82
UNIQUAC	456,6957	-370,3745	-	1,05
Palmitato de etila (1) + Linoleato de etila (2) a 70 mmHg				
Modelo	A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α	Desvio padrão em T
Wilson	-329,7993	318,9022	-	0,42
NRTL	372,4063	-405,5694	0,3145	0,40
UNIQUAC	90,1500	-92,9405	-	0,39

4.3.6 Sistema: laurato de etila (1) + oleato de etila (2)

Para o sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, a medida do equilíbrio líquido-vapor utilizando o DSC não foi possível, pois o termogramas obtidos apresentaram dois picos, o que impossibilitou a determinação da temperatura de ebulição da mistura.

As Figuras 42 e 43 mostram as endotermas de ebulição para as frações molares de laurato de etila ($C_{12:0}$) de 0,1 e 0,2, e foi registrado somente um pico que corresponde à ebulição da mistura. Porém, para frações molares maiores de laurato de etila ($x_1=0,3$, $x_1=0,4$ e $x_1=0,7$) houve a presença de dois picos, sendo que o primeiro pico provavelmente se deve a pré-ebulição do laurato de etila ($C_{12:0}$), como pode ser visto nas Figuras 44, 45 e 46.

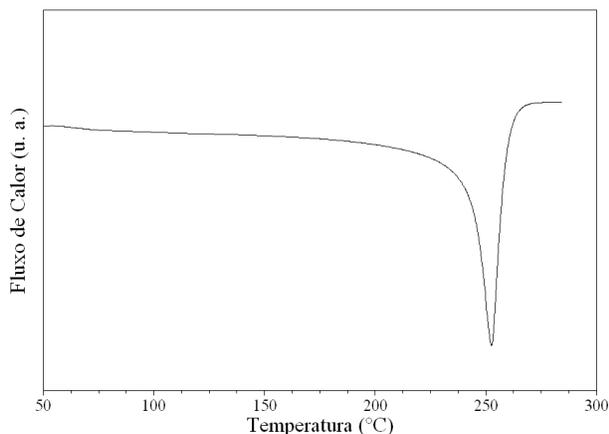


Figura 42: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,1$.

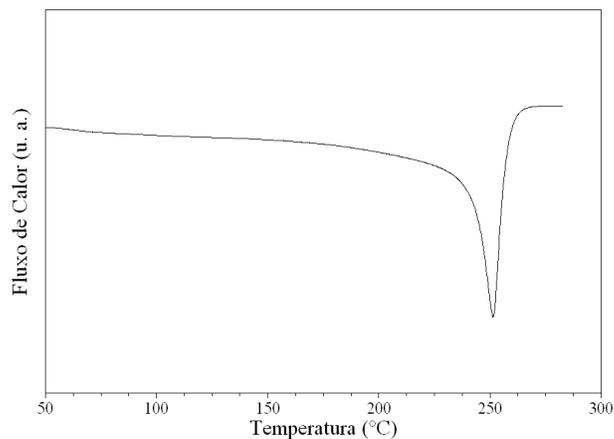


Figura 43: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,2$.

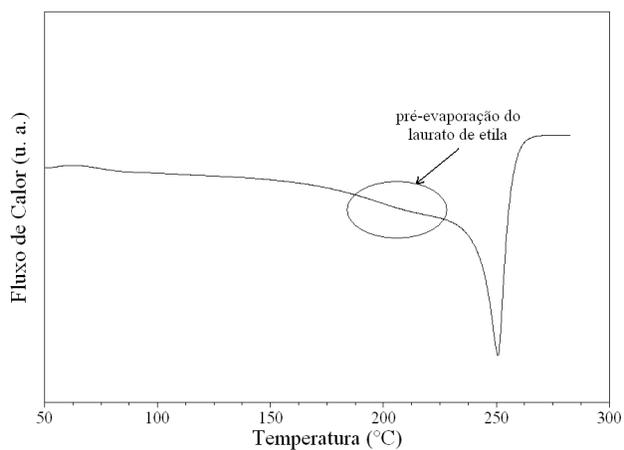


Figura 44: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,3$.

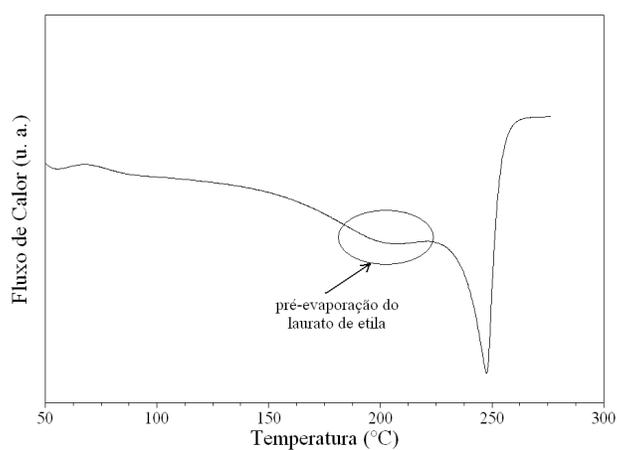


Figura 45: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,4$.

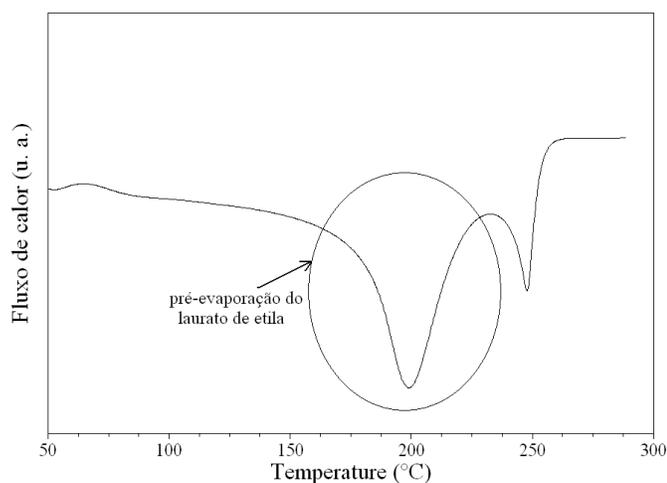


Figura 46: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,7$.

Para contornar este problema aumentou-se a taxa de aquecimento. Foram realizados testes para a mistura com 40 % de laurato de etila (base molar) utilizando as taxas de aquecimento de 35 °C/min e 50 °C/min. A Figura 47 mostra que para todas as taxas de

aquecimento testadas tem-se a presença de dois picos; ou seja, o aumento da taxa de aquecimento não eliminou a pré-evaporação do laurato de etila ($C_{12:0}$).

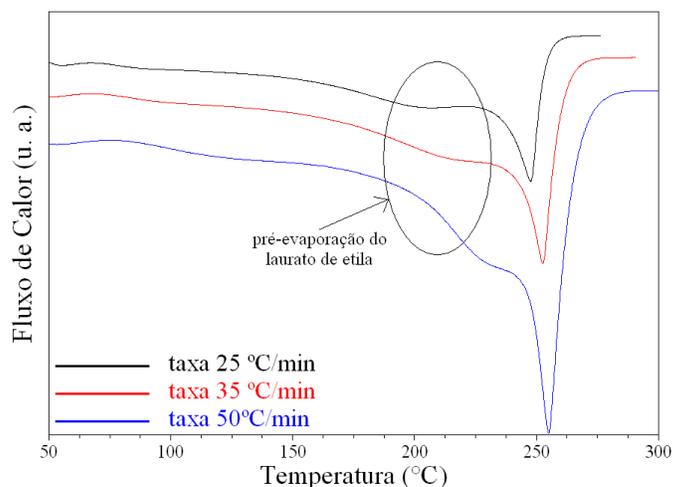


Figura 47: Endotermas de ebulição para o sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,4$; utilizando diferentes taxas de aquecimento.

4.3.7 Sistema: laurato de etila (1) + palmitato de etila (2)

A determinação do equilíbrio líquido-vapor do sistema laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) a 40 mmHg por meio do DSC apresentou os mesmos problemas do sistema laurato de etila (1) + oleato de etila (2). A Figura 48 mostra a presença de dois picos devido à pré-evaporação do laurato de etila ($C_{12:0}$).

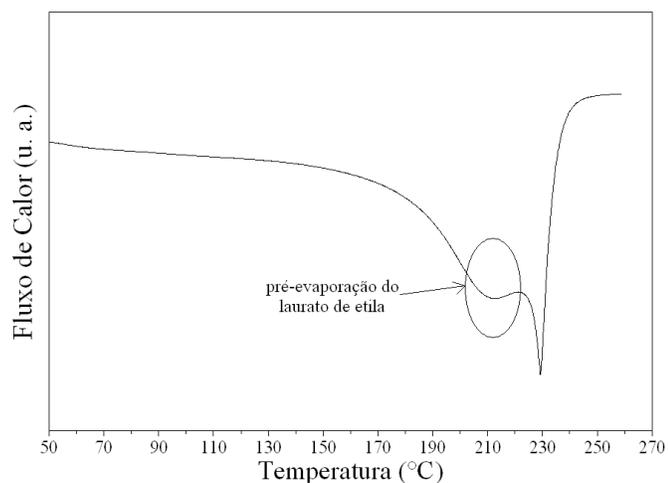


Figura 48: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) a 40 mmHg, $x_1=0,5$.

A Tabela 27 apresenta as diferenças da temperatura de ebulição entre o componente menos volátil e o componente mais volátil dos sistemas envolvendo ésteres etílicos estudados neste trabalho e de sistemas envolvendo ácidos graxos estudados por Falleiro (2009).

Tabela 27: Diferenças da temperatura de ebulição entre o componente menos volátil (2) e o mais volátil (1) de dados de equilíbrio líquido-vapor medidos pelo DSC.

Sistema	Temperatura de ebulição do componente (1) (°C)	Temperatura de ebulição do componente (2) (°C)	ΔT (°C)
Ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2) (50 mmHg) (Falleiro, 2009)	230,25	250,56	20,31
Ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2) (50 mmHg) (Falleiro, 2009)	230,25	272,48	42,23
Ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2) (50 mmHg) (Falleiro, 2009)	250,56	272,48	21,92
Palmitato de etila (1) + estearato de etila (2) (40 mmHg)	229,12	247,41	18,29
Palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) (40 mmHg)	229,12	241,46	12,34
Palmitato de etila (1) + oleato de etila (2) (70 mmHg)	241,98	263,68	21,70
Palmitato de etila (1) + linoleato de etila (2) (70 mmHg)	241,98	264,24	22,26
Laurato de etila (1) + oleato de etila (2) (40 mmHg)	177,90	241,46	63,56
Laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) (40 mmHg)	177,90	229,12	51,22

A Tabela 27 revela que para uma diferença da temperatura de ebulição dos componentes puros maior do que 50 °C ocorre a pré-evaporação do componente mais volátil; o que restringe o uso do DSC para a medida de dados de equilíbrio líquido-vapor, uma vez que não é possível determinar a temperatura de ebulição da mistura.

4.3.8 Sistema: laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) + linoleato de etila (3)

Avaliou-se a possibilidade da utilização do DSC para a medida do equilíbrio líquido-vapor de misturas ternárias. A medida do equilíbrio líquido-vapor da mistura estearato de etila (C_{18:0}) + oleato de etila (C_{18:1}) + linoleato de etila (C_{18:2}) não é possível através do DSC, pois estes compostos possuem temperatura de ebulição muito próximas. Conforme relatado por Falleiro (2009), a calorimetria exploratória diferencial não é aplicável para a medida do equilíbrio líquido-vapor de sistemas cujos componentes possuem temperatura de ebulição muito próximas. Misturas envolvendo o miristato de etila (C_{14:0}) não foram utilizadas neste estudo, devido à escassez deste composto para a preparação das amostras. Por isso, escolheu-se a mistura laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) + linoleato de etila (3) para a determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor

A Figura 49 mostra a presença de dois picos na endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) + linoleato de etila (3) a 70 mmHg. O primeiro pico refere-se à ebulição do laurato de etila (C_{12:0}) e o segundo pico indica a vaporização da mistura palmitato de etila (C_{16:0}) + linoleato de etila (C_{18:2}). A diferença na temperatura de ebulição do palmitato de etila (C_{16:0}) e do laurato de etila (C_{12:0}) é de 50,78 °C e do linoleato de etila (C_{18:2}) com o laurato de etila (C_{14:0}) é de 73,04 °C. Esta diferença de temperatura provavelmente levou à pré-evaporação do laurato de etila (C_{12:0}).

Os resultados obtidos são um forte indicativo de que o DSC não é uma técnica adequada para a determinação do equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas que envolvam componentes com grande diferença de volatilidade.

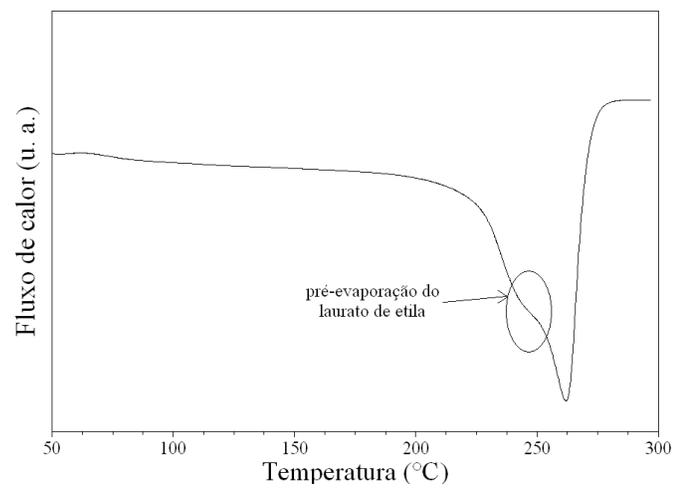


Figura 49: Endoterma de ebulição do sistema laurato de etila (1) + palmitato de etila (2) + linoleato de etila (3) a 70 mmHg. Composição da mistura: $x_1=0,3$, $x_2=0,3$ e $x_3=0,4$.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

Este trabalho contribuiu com novos dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor envolvendo os ésteres etílicos (laurato de etila ($C_{12:0}$), miristato de etila ($C_{14:0}$), palmitato de etila ($C_{16:0}$), estearato de etila ($C_{18:0}$), oleato de etila ($C_{18:1}$) e linoleato de etila ($C_{18:2}$) que são de grande utilidade para o projeto de desenvolvimento dos processos de separação.

A técnica da calorimetria exploratória diferencial mostrou-se adequada para a determinação da pressão de vapor dos ésteres etílicos. Estes compostos ainda são pouco caracterizados, e os dados de pressão de vapor obtidos neste trabalho apresentam precisão suficiente para o uso no projeto e simulação de processos de separação da indústria do biodiesel. Esta técnica apresenta vantagens em relação às técnicas convencionais como: utilização de pequena quantidade de amostra e o menor tempo de análise. A rapidez nas análises é um fator muito importante na determinação da pressão de vapor de compostos graxos para evitar que estes sofram degradação térmica.

A partir dos resultados obtidos foi possível verificar que o aumento do número de carbonos na cadeia provoca um aumento na entalpia de vaporização. Quanto ao número de insaturações, os ésteres com 18 carbonos na cadeia (estearato de etila ($C_{18:0}$), oleato de etila ($C_{18:1}$) e linoleato de etila ($C_{18:2}$) apresentaram curvas de pressão de vapor muito próximas uma das outras, indicando que o número de insaturações na cadeia tem pouca influência na temperatura de ebulição e na entalpia de vaporização.

A equação de Antoine mostrou-se adequada para a representação da pressão de vapor dos ésteres estudados.

Para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor o DSC ainda é pouco utilizado. Para os sistemas palmitato de etila ($C_{16:0}$) + estearato de etila ($C_{18:0}$) a 40 mmHg, palmitato de etila ($C_{16:0}$) + oleato de etila ($C_{18:1}$) a 40 e 70 mmHg e palmitato de etila ($C_{16:0}$) + linoleato de etila ($C_{18:2}$) a 70 mmHg, os dados de equilíbrio líquido-vapor medidos pelo DSC

foram satisfatórios. Houve problemas no controle da pressão durante os experimentos; e devido à variação da pressão ocorreram desvios na curva do líquido saturado. Os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC representaram igualmente bem o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas citados anteriormente.

A determinação do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas laurato de etila ($C_{12:0}$) + oleato de etila ($C_{18:2}$) a 40 mmHg, laurato de etila ($C_{12:0}$) + palmitato de etila ($C_{16:0}$) a 40 mmHg e laurato de etila ($C_{12:0}$) + palmitato de etila ($C_{16:0}$) + linoleato de etila ($C_{18:2}$) a 70 mmHg não foi possível através do DSC. Para estes sistemas as endotermas de ebulição apresentaram dois picos devido à pré-evaporação do laurato de etila ($C_{12:0}$). Isto indica que o uso do DSC para a medida de dados de equilíbrio líquido-vapor é restrita e que deve haver um intervalo de diferença de volatilidade dos componentes puros para qual a técnica pode ser utilizada.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se o estudo criterioso para a determinação da diferença de temperatura de ebulição dos componentes puros de uma mistura binária, no qual a técnica da calorimetria exploratória diferencial é válida para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Verificar a possibilidade de utilizar o DSC para a determinação de pressão de vapor a altas pressões.

Estudar a determinação direta da entalpia de vaporização dos ésteres etílicos através da combinação de técnicas de análise térmica. A determinação da entalpia de vaporização utilizando somente o DSC não é possível, devido à perda de massa durante o processo de vaporização. A combinação da análise termogravimétrica com a calorimetria exploratória diferencial permite a medida da variação da massa e do fluxo de calor no decorrer do tempo, sendo possível determinar a entalpia de vaporização.

Referências Bibliográficas

ADM Biodiesel, *CD Process*.

Disponível em: <http://www.biodiesel.de/index.php3?hid=014123&spid=2>. Acesso em 29/09/2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, Resolução ANP nº7, 19/03/2008, DOU 20/03/2008.

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

ALTHOUSE, P. M. e TRIEBOLD, H. O. Physical Constants of Methyl Esters of Commonly Occurring Fatty Acids. *Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition*, vol. 16, nº 10, p.605-606, 1944.

ASTM (American Society for Testing and Materials). D6751. Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuel.

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

ARTIAGA, R.; NAYA, S.; GARCÍA, A.; BARBADILLO, F. e GARCÍA, L. Subtracting the water effect from DSC curves by using simultaneous TGA data. *Thermochimica Acta*, vol. 428, p. 137-139, 2005.

BACK, D. D.; GRZYLL, L. R. e CORRIGAN, M. DSC enthalpy of vaporization of high temperature two-phase working fluids. *Thermochimica Acta*, vol. 272, p. 53-63, 1996.

Referências Bibliográficas

BAJPAI, D. e TYAGI, V. K. Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits. *Journal of Oil Science*, vol.55, nº 10, p. 487-502, 2006.

BARRALL, E. M. Precise determination of melting and boiling points by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 5, p.377-389, 1973.

Biodiesel, Technical brochure nº 0310e, Lurgi GmbH.

BONHORST, C. W.; ALTHOUSE, P. M. e TRIEBOLD, H. Esters of Naturally Occurring Fatty Acids – Physical Properties of Methyl, Propyl, and Isopropyl Esters of C₆ to C₁₈ Saturated Fatty Acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol.40, nº 12, p. 2379-2384, 1948.

BRASIL, Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União, 14/01/2005, p. 8.

BRASIL, Resolução nº6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), DOU 26/12/2009.

BUTROW, A. B. e SEYLER, R. J. Vapor Pressure by DSC: Extending ASTM E 1782 below 5 kPa. *Thermochimica Acta*, vol. 402, p. 145-142, 2003.

CASSERINO, M.; BLEVINS, D. R. e SANDERS, R. N. An Improved Method for Measuring Vapor Pressure by DSC with Automated Pressure Control. *Thermochimica Acta*, vol. 284, p. 145-1452, 1996.

Referências Bibliográficas

CEN (Comitê Europeu de Normalização) – EN 14214 – Combustíveis automotivos – Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) para motores a diesel – Exigências e métodos de análise, 2003.

CONNEMAM, J.; KRALLMANN, A. e FISCHER, E. *Process for the continuous production of lower alkyl esters of higher fatty acids*. United States Patent, nº 5,354,878, Oct. 11, 1994.

CONTRERAS, M. D.; GIRELA, F. e PARERA, A. The perfection of a method for the determination of the temperature / vapor pressure function of liquids by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 219, p. 167-173, 1993.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion & Management*, vol. 47, p. 2271-2282, 2006.

FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. J. A. e KRÄHENBÜHL, M. A. Experimental determination of the (vapor+liquid) equilibrium data of binary mixtures of fatty acids by differential scanning calorimetry. *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 42, nº 1, p. 70-77, 2010.

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

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

GMELIM, E. e SARGE, S. M. Calibration of differential scanning calorimetry. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 67, nº 11, p. 1789-1800, 1995.

Referências Bibliográficas

GOODRUM, J. W.; GELLER, D. P. e LEE, S. A. Rapid Measurement of Boiling Points and Vapor Pressure of Binary Mixtures of Short-Chain Triglycerides by TGA Method. *Thermochimica Acta*, vol. 311, p. 71-79, 1998.

GOODRUM, J. W. e GELLER, D. P. Rapid Thermogravimetric Measurements of Boiling Points and Vapor Pressure of Saturated Medium- and Long-Chain Triglycerides. *Bioresource Technology*, vol. 84, p.75-80, 2002a.

GOODRUM, J. W. Volatility and Boiling Points of Biodiesel from Vegetable Oils and Tallow. *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, p. 205-211, 2002b.

GOODWIN, S. R. e NEWSHAM, D. M. T. Kinetics of Decomposition of Methyl Linoleate and Vapor-Liquid Equilibria in Mixtures of methyl Palmitate and Methyl Linoleate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 20, nº 2, p. 180-181, 1975.

GUNSTONE, F. D.; ALANDER, J.; ERHAN, S. Z.; SHARMA, B. K.; McKEON, T. A. e LIN, J. T. *Nonfood uses of oils and fats*, em *The Lipid Handbook*. (editado por GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. e DYSKSTRA, A. J.), 3rd edition, CRC Press, 2007.

HAAS, M. J. e FOGLIA, T. A. *Matérias-Primas Alternativas e Tecnologia para a Produção de Biodiesel*, em *Manual do Biodiesel* (editado por KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. e RAMOS, L. P.) Editora Edgar Blücher, 2005.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F. and FLAMMERSHEIM, H. J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

HUSAIN, S.; SARMA, N.; SWAMY, G. Y. S. K. e DEVI, K. S. Determination of Physicochemical Properties of Some Fatty Acid Methyl Esters by Gas Chromatography. *Journal of Oil Chemist's Society*, vol. 70, nº 2, 1993.

Referências Bibliográficas

IPCC, *Climate Change 2007: Synthesis Report*, 2007.

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

KENKEL, J. *Analytical Chemistry for Technicians*, 3rd edition, CRC Press, 2003.

KNOTHE, G. e DUNN, O. *Biodiesel: An Alternative Diesel Fuel from Vegetable Oils or Animals Fats*, em *Industrial Uses of Vegetable Oils*. (editado por Erhan, S. Z.), AOCS Press, 2005.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. e RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. 1^a edição. Editora Edgard Blücher, 2006

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

KREUTZER, U. R. Manufacture of fatty alcohols base on natural fats and oils. *The Journal of the American Oil Chemist's Society*, vol. 61, nº2, p.343-248, 1984.

LEVY, P. F.; NIEUWEBOER, G. e SEMANSKI, L. C. Pressure Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 1, p. 429-439, 1970.

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

MAJER, V.; SVOBODA, V. e PICK, J. *Heats of vaporization of Fluids*. Elsevier, 1989.

Referências Bibliográficas

MALESINSKI, W. *Azeotropy and other theoretical problems of vapour-liquid equilibrium*. Interscience Publisher, 1965.

MARANGONI, A. G. *Fat Crystal Networks*. Marcel Dekker, New York, 2005.

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

MONICK, J. A.; ALLEN, H. D. e MARLIES, C. J. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Fatty Acids and Fatty Methyl Esters at Low Pressure. *Oil & Soap*, p.177-182, June 1946.

MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular and Developmental Biology – Plant*, vol. 45, p. 229-266, 2009.

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

NELDER, J. A. e MEAD, R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, vol.7, nº 4, p. 308-313, 1965.

NORRIS, F. A.; TERRY, D. E. Precise Laboratory Fractional Distillation of Fatty Acid Esters. *Oil and Soap*, vol. 22, p. 41-46, 1945.

OPEP, *World Oil Outlook*, 2009.

PERRY, E. S.; WEBER, W. H. e DAUBERT, B. F. Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 71, p. 3721-3726, 1949.

Referências Bibliográficas

POOL, W. O. e RALSTON, W. Boiling Points of n-Alkyl Acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, p.1104-1105, 1942.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S. e MURALEEDHARAN, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels – A review. *Renewable Energy*, vol. 29, p. 727-742, 2004.

RAMSAY, W. e YOUNG, S. On a new method for determining the vapor pressure of solids and liquids, and on the vapor pressure of acetic acid. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 47, p. 42-45, 1885.

ROJAS, A. e OROZCO, E. Measurement of the enthalpies of vaporization and sublimation of solids aromatics hydrocarbons by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, vol. 405, p.93-107, 2003.

ROSE, A. e SUPINA, W. R. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 6, nº 2, p. 173-179, 1961.

ROSE, A. e SCHRODT, V. N. Vapor-Liquid Equilibria for the Methyl Oleate and Methyl Stearate Binary System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 9, nº1, p.13-16, 1964.

SCOTT, T. A.; MACMILLAN, D. e MELVIN, E. H. Vapor Pressures and Distillation of Methyl Esters of Some Fatty Acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 44, nº 1, p. 172-175, 1952.

SEYLER, R. J. Parameters Affecting the Determination of Vapor Pressure by Differential Thermal Methods. *Thermochimica Acta*, vol. 17, p. 129-136, 1976.

Referências Bibliográficas

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

SINGLETON, W. S. *Properties of the Liquid State*, em *Fatty Acids their Chemistry, Properties, Production, and Uses*. (editado por KLARE, S. M.) Interscience Publisher, vol. 1, 1961.

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

SRIVASTAVA, A. e PRASAD, R. Tryglicerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, p. 111-133, 2000.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, Directive 2003/30/EC. On the promotion of the use of biofuel or other renewable fuels for transport. Official Journal of the European Union, 17/05/2003, L123, p.42-46.

TILINSKI, D. e PUDERBACH, H. Experiences with the Use of DSC in the Determination of Vapor Pressure of Organic Compounds. *Journal of Thermal Analysis*, vol.35, p. 503-513, 1989.

YUAN, W.; HANSEN, A. C. e ZHANG, Q. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling. *Transactions of ASAE*, vol. 46, p. 1487-1493, 2003.

ZHANG, Y.; Dubé, M. A.; MCLEAN, D. D. e KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, vol. 89, p.1-16, 2003.

Anexos

Anexo A: Peso molecular e densidade dos ésteres etílicos.

Tabela A.1: Peso molecular e densidade dos ésteres etílicos.

Éster	Peso molecular (g/gmol)	Densidade (g/cm³)
Laurato de etila	228,37	0,862 (20 °C)
Miristato de etila	256,42	0,860 (25 °C)
Palmitato de etila	284,48	0,857 (25 °C)
Estearato de etila	312,53	0,849 (35 °C)
Oleato de etila	310,51	0,870 (25 °C)
Linoleato de etila	308,50	0,876 (25 °C)

Anexo B: Propriedades críticas dos ésteres etílicos

Tabela A.2: Propriedades críticas dos ésteres etílicos (estimados pelo método de Joback).

Éster	Pc (kPa)	Tc (K)	Vc (cm³/mol)
Laurato de etila	1529,46	743,60	845,5
Miristato de etila	1323,28	788,70	975,5
Palmitato de etila	1156,14	835,25	1069,5
Estearato de etila	1018,78	883,67	1181,5
Oleato de etila	1053,46	891,21	1161,5
Linoleato de etila	1089,94	899,15	1141,5

Anexo C: Parâmetros r, q e q'**Tabela A.3: Parâmetros r, q e q' do modelo UNIQUAC.**

Éster	r	q	q'
Laurato de etila	10,22260	8,51600	8,51600
Miristato de etila	11,57140	9,59600	9,59600
Palmitato de etila	12,92020	10,67600	10,67600
Estearato de etila	14,26900	11,75600	11,75600
Oleato de etila	14,03690	11,54300	11,54300
Linoleato de etila	13,80480	11,33000	11,33000

Anexo D: Volume molar dos ésteres etílicos**Tabela A.4: volume molar dos ésteres etílicos.**

Éster	Volume molar (cm³/mol)
Laurato de etila	264,93
Miristato de etila	298,16
Palmitato de etila	331,95
Estearato de etila	295,68
Oleato de etila	356,92
Linoleato de etila	352,17

Apêndice

Apêndice A: Nome sistemático, trivial e acrônimo de alguns ácidos graxos

Tabela B.1: Nome sistemático, trivial e acrônimo de alguns ácidos graxos.

Nome sistemático	Nome trivial	Acrônimo
Ácido pentanóico	Ácido valérico	5:0
Ácido hexanóico	Ácido capróico	6:0
Ácido heptanóico	Ácido enântico	7:0
Ácido octanóico	Ácido caprilíco	8:0
Ácido nonanóico	Ácido pelargônico	9:0
Ácido decanóico	Ácido cáprico	10:0
Ácido undecanóico	-	11:0
Ácido dodecanóico	Ácido láurico	12:0
Ácido tridecanóico	-	13:0
Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico	14:0
Ácido pentadecanóico	-	15:0
Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico	16:0
Ácido 9(Z)-hexadecenóico	Ácido palmitoléico	16:1
Ácido heptanóico	Ácido margárico	17:0
Ácido octadecanóico	Ácido esteárico	18:0
Ácido 9(Z)-octadecenóico	Ácido oléico	18:1
Ácido 9(Z), 12(Z)-octadecadienóico	Ácido linoléico	18:2
Ácido 9(Z), 12(Z), 15(Z)-octadecatrenóico	Ácido linolênico	18:3
Ácido eicosanóico	Ácido araquídico	20:0
Ácido docosanóico	Ácido behênico	22:0
Ácido tetracosanóico	Ácido lignocérico	24:0
Ácido hexacosanóico	Ácido cerótico	26:0
Ácido octacosanóico	Ácido montânico	28:0
Ácido triacontanóico	Ácido melíssico	30:0

Apêndice B: Calibração do DSC

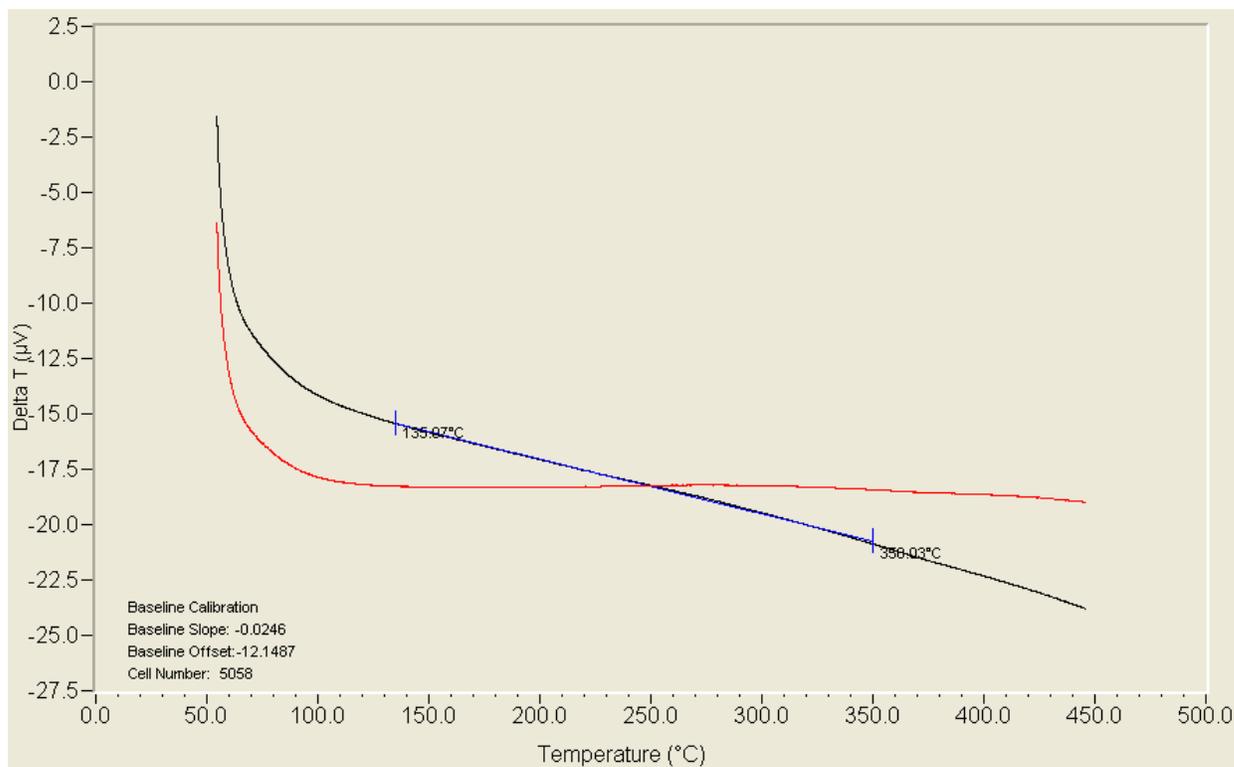


Figura B. 1: Calibração da linha base.

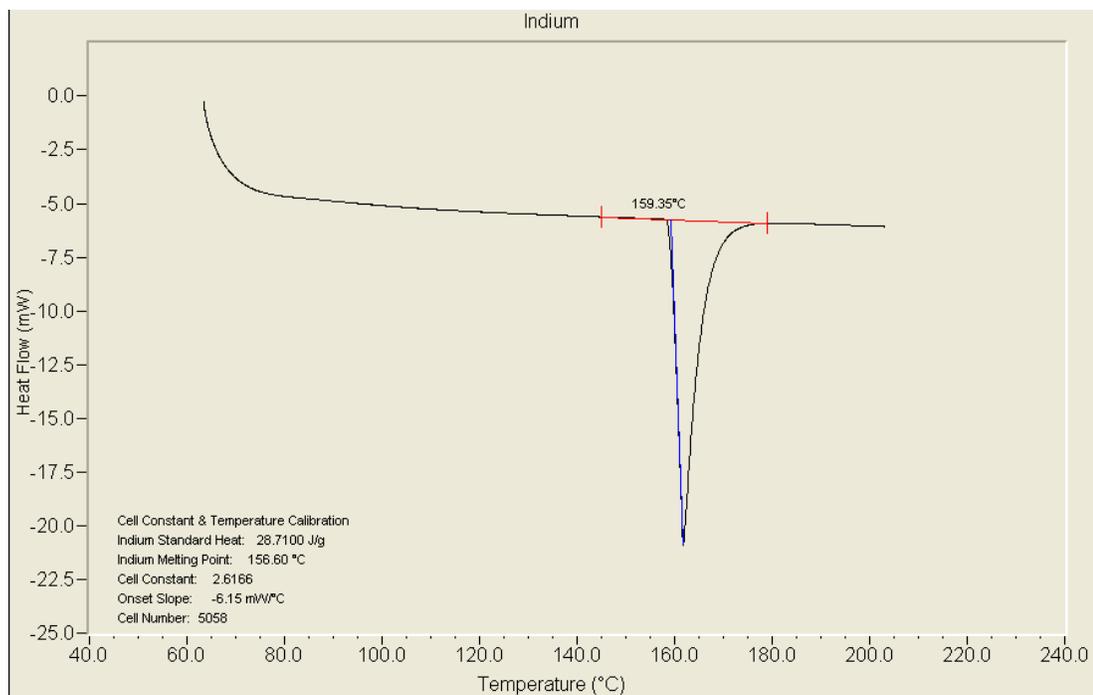


Figura B. 2: Calibração da temperatura e da constante da célula. Padrão: índio.

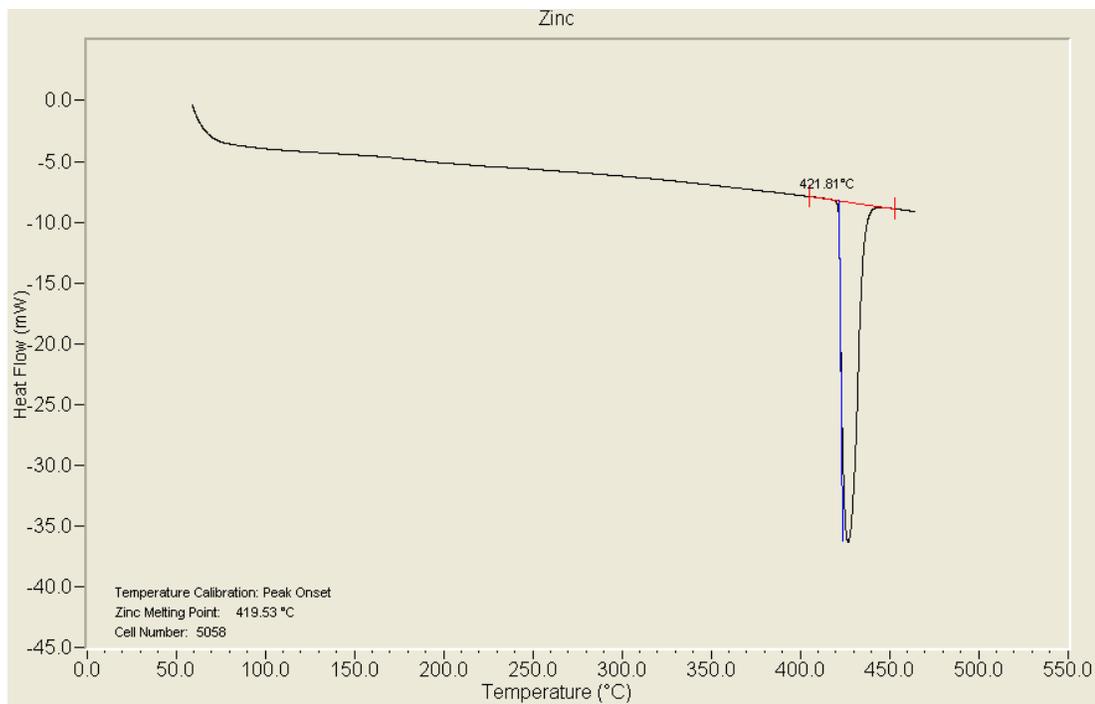


Figura B. 3: Calibração da temperatura. Padrão: zinco.

Apêndice C: Análise estatística do ajuste da equação de Antoine

Tabela B.2: Análise estatística do ajuste da equação de Antoine. Laurato de etila.

	n° de graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F	p	R ²
Regressão	2	1605,6913	802,8456	433,2899	2,1111E-05	0,9954
Resíduos	4	7,4116	1,8529			
Total	6	1613,1029	804,6985			

Tabela B.3: Análise estatística do ajuste da equação de Antoine. Miristato de etila.

	n° de graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F	p	R ²
Regressão	2	1558,9366	779,4683	1268,4012	2,4784E-06	0,9984
Resíduos	4	2,4581	0,6145			
Total	6	1561,3947	780,0828			

Tabela B.4: Análise estatística do ajuste da equação de Antoine. Palmitato de etila.

	n° de graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F	p	R ²
Regressão	2	1999,6582	999,8291	105,4102	0,000347	0,9814
Resíduos	4	37,9405	9,4851			
Total	6	2037,5987	1009,3142			

Tabela B.5: Análise estatística do ajuste da equação de Antoine. Estearato de etila.

	n° de graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F	p	R ²
Regressão	2	1254,8595	627,4298	181,4897	0,000119	0,9891
Resíduos	4	13,8284	3,45711			
Total	6	1268,6880	630,8869			

Tabela B.6: Análise estatística do ajuste da equação de Antoine. Oleato de etila.

	n° de graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F	p	R²
Regressão	2	1780,9451	890,4725	82,3350	0,000562	0,9763
Resíduos	4	43,2610	10,8152			
Total	6	1824,2061	901,2878			

Tabela B.7: Análise estatística do ajuste da equação de Antoine. Linoleato de etila.

	n° de graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F	p	R²
Regressão	2	1683,3654	841,6827	77,8647	0,000627	0,9750
Resíduos	4	43,2382	10,8095			
Total	6	1726,6036	852,4922			