Índice

Índice de Figuras....3

Índice de Tabelas....5

Nomenclatura....8

Sumário....11

1. O Biodiesel....13
   1.1. Propriedades do Fluxo a Frio – Ponto de Turvação....15

2. Modelos Termodinâmicos....19
   2.1 Ésteres metílicos....19
      2.1.1 Temperaturas de fusão....19
      2.1.2 Entalpias de fusão....21
      2.1.3 Entalpias de vaporização....23
      2.1.4 Pressões de vapor e temperaturas de ebulição....25
      2.1.5 Propriedades críticas....28
         a) Métodos de estimativa....28
         2.1.5.1 Temperaturas críticas....32
         2.1.5.2 Pressões críticas....33
      2.1.6 Factores acêntricos....35
   2.2 Ésteres etílicos....38
      2.2.1 Temperaturas de fusão....38
      2.2.2 Entalpias de fusão....40
      2.2.3 Entalpias de vaporização....41
      2.2.4 Pressões de vapor e temperaturas de ebulição....45
      2.2.5 Propriedades críticas....47
         2.2.5.1 Temperaturas críticas....47
         2.2.5.2 Pressões críticas....49
      2.2.6 Factores acêntricos....50
   2.3 Ésteres metílicos insaturados....52
      2.3.1 Temperaturas de fusão....52
      2.3.2 Entalpias de fusão....53
      2.3.3 Entalpias de vaporização....53
      2.3.4 Pressões de vapor e temperaturas de ebulição....54

2.3.5 Propriedades críticas....56
2.3.5.1 Temperaturas críticas....56
2.3.5.2 Pressões críticas....57
2.3.6 Factores acêntricos....57

3. Desenvolvimento de correlações gerais para ésteres....59

4. Modelação....67

5. Sistemas binários....71
5.1 Ésteres metílicos....71
5.2 Ésteres etílicos....79
5.3 Ésteres metílicos e etílicos....81
5.4 Pontos de Turvação de Biodieseis....82

6. Trabalho futuro....85

Bibliografia....87

APÊNDICES....91

APÊNDICES A: Dados da literatura dos ésteres metílicos....91
Apêndice A1 – Temperatura de Fusão....91
Apêndice A2 – Entalpia de Fusão....93
Apêndice A3 – Entalpia de Vaporização....94
Apêndice A4 – Temperatura de Ebulição....95
Apêndice A5 – Pressão de Vapor....96

APÊNDICES B: Dados da literatura dos ésteres etílicos....101
Apêndice B1 – Temperatura de Fusão....101
Apêndice B2 – Entalpia de Fusão....102
Apêndice B3 – Entalpia de Vaporização....102
Apêndice B4 – Temperatura de Ebulição....103
Apêndice B5 – Pressão de Vapor....103

APÊNDICES C: Sistemas Binários - Equilíbrio sólido–líquido....105
Apêndice C1 – Ésteres Metílicos....105
Apêndice C2 – Ésteres Etílicos....109
Apêndice C3 – Ésteres Metílicos e Etílicos....109

Índice de Figuras

Figura 1: Reacção de transesterificação entre triglicerídeos e metanol, na presença de NaOH, com a formação de ésteres de metilo (Biodiesel) e glicerol….....…….14

Figura 2: Temperatura de Fusão dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21}…….....….21

Figura 3: Entalpia de Fusão dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21}….....……22

Figura 4: Entalpia de Vaporização dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21}, a 298,15 K e 1 atm.....24

Figura 5: Comparação entre a Entalpia de Vaporização dos Ésteres Metílicos saturados e dos Alcanos, a 298,15 K e 1 atm.....25

Figura 6: Temperatura de Ebulição dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21} – comparação de resultados.....26

Figura 7: Pressão de Vapor dos Ésteres Metílicos saturados: valores experimentais e calculados a partir de T_{eb} da Tabela 5.....27

Figura 8: Pressão de Vapor dos Ésteres Metílicos saturados: valores experimentais e calculados a partir de T_{eb} obtida pela Eq. (7).....28

Figura 9: Temperatura Crítica dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21} – comparação de resultados.....33

Figura 10: Pressão Crítica dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21} – comparação de resultados.....34

Figura 11: Factor Acêntrico dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21} – comparação de resultados.....37

Figura 12: Temperatura de Fusão dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20}.....39

Figura 13: Entalpia de Fusão dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20}.....41

Figura 14: Entalpias de Vaporização dos Ésteres Etílicos saturados e do Acetatos de Alquilo entre C_{10} e C_{20}, a 298,15 K e 1 atm.....43

Figura 15: Comparação entre as Entalpias de Vaporização dos Ésteres Etílicos e Metílicos saturados, dos Alcanos e dos Acetatos de Alquilo, a 298,15 K e 1 atm.....44

Figura 16: Entalpias de Vaporização dos Ésteres Etílicos e Metílicos saturados, dos Alcanos e dos Acetatos de Alquilo, a 298,15 K e 1 atm.....45

Figura 17: Temperatura de Ebulição dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20}.....46

Figura 18: Pressão de vapor dos Ésteres Etílicos saturados: valores experimentais e calculados a partir de T_{eb}.....47

Figura 19: Temperatura Crítica dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20} – comparação de resultados.....48

Figura 20: Pressão Crítica dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20} – comparação de resultados.....49

Figura 21: Factor Acêntrico dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20} – comparação de resultados.....51

Figura 22: Entalpias de Vaporização dos Ésteres Metílicos mono-insaturados, entre C_{10} e C_{21}, a 298,15K e 1 atm....54
Figura 23: Pressão de Vapor dos ésteres metílicos mono-insaturados: valores experimentais e calculados a partir de T_{eb}....55
Figura 24: Comparação entre as Temperaturas de Fusão dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}....59
Figura 25: Estrutura cristalina do metil estearato [21]....60
Figura 26: Estrutura cristalina do etil estearato [21]....60
Figura 27: Comparação entre as Entalpias de Fusão dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}....61
Figura 28: Comparação entre as Entalpias de Vaporização dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}....62
Figura 29: Comparação entre as Temperaturas de Ebulição dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}....63
Figura 30: Comparação entre as Temperaturas Críticas dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}....64
Figura 31: Comparação entre as Pressões Críticas dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}....65
Figura 32: Comparação entre os Factores Acêntricos dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}....65
Figura 33: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Miristato + Metil Palmitato (C_{15}+C_{17}) [5] [23] [24]....72
Figura 34: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Estearato (C_{17}+C_{19}) [5] [25]....73
Figura 35: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Laurato + Metil Palmitato (C_{13}+C_{17}) [5]....74
Figura 36: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Margarato (C_{17}+C_{18}) [25]....74
Figura 37: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Eicosanoato (C_{17}+C_{21}) [25]....75
Figura 38: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Oleato (C_{17}+$C_{19:1}$) [5]....76
Figura 39: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Linoleato (C_{17}+$C_{19:2}$) [5]....76
Figura 40: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Estearato + Metil Oleato (C_{19}+$C_{19:1}$) [5]....77
Figura 41: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Estearato + Metil Linoleato (C_{19}+$C_{19:2}$) [5]....77
Figura 42: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Oleato + Metil Linoleato ($C_{19:1}$+$C_{19:2}$) [5]....78
Figura 43: Equilíbrio sólido–líquido do Etil Laurato + Etil Miristato (C_{14}+C_{16}) [24]....79
Figura 44: Equilíbrio sólido–líquido do Etil Laurato + Etil Palmitato (C_{14}+C_{18}) [24]....80
Figura 45: Equilíbrio sólido–líquido do Etil Laurato + Etil Estearato (C_{14}+C_{20}) [24]....80
Figura 46: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Estearato + Etil Estearato (C_{19}+C_{20}) [26]....82

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Ésteres Metílicos saturados: nome, fórmula e estrutura química.....20
Tabela 2 – Compilação dos valores médios da Temperatura de Fusão dos ésteres metílicos saturados.....20
Tabela 3 – Compilação dos valores médios da Entalpia de Fusão dos ésteres metílicos saturados.....22
Tabela 4 – Compilação dos valores médios da Entalpia de Vaporização dos ésteres metílicos saturados, a 298,15 K e 1 atm.....23
Tabela 5 – Compilação dos valores médios da Temperatura de Ebulição dos ésteres metílicos saturados.....26
Tabela 6 – Contribuições atómicas para as Eqs. (8) e (10), do modelo de *Wilson* e *Jasperson* [14].....29
Tabela 7 – Contribuições dos grupos para as Eqs. (8) e (10), do modelo de *Wilson* e *Jasperson* [14].....29
Tabela 8 – Contribuições de grupos para as Eqs. (11) e (12), do modelo de *Marrero* e *Pardillo* [14].....30
Tabela 9 – Contribuições de grupos para as Eqs. (13) e (14), do modelo de *Ambrose* [15].....30
Tabela 10 – Parâmetros das Eqs. (15) e (16) do modelo de *Nikitin et al.*[16].....31
Tabela 11 – Resultados obtidos da Temperatura Crítica dos ésteres metílicos saturados, para cada modelo estudado.....32
Tabela 12 – Resultados obtidos da Pressão Crítica dos ésteres metílicos saturados, para cada modelo estudado.....34
Tabela 13 – Contribuições de grupos para a Eq. (19), do modelo de *Han* e *Peng* [17].....35, 50
Tabela 14 – Resultados obtidos do Factor Acêntrico dos ésteres metílicos saturados, para cada modelo estudado.....36
Tabela 15 – Ésteres Etílicos saturados: nome, fórmula e estrutura química.....38
Tabela 16 – Compilação dos valores médios da Temperatura de Fusão dos ésteres etílicos saturados.....39
Tabela 17 – Compilação dos valores médios da Entalpia de Fusão dos ésteres etílicos saturados.....40
Tabela 18 – Compilação dos valores médios da Entalpia de Vaporização dos ésteres etílicos saturados, a 298,15 K e 1 atm.....41
Tabela 19 – Análise estatística aos valores da Entalpia de Vaporização de cada grupo de compostos estudados.....44
Tabela 20 – Compilação dos valores médios da Temperatura de Ebulição dos ésteres etílicos saturados.....46
Tabela 21 – Resultados obtidos da Temperatura Crítica dos ésteres etílicos saturados, para cada modelo estudado.....48
Tabela 22 – Resultados obtidos da Pressão Crítica dos ésteres etílicos saturados, para cada modelo estudado.....50
Tabela 23 – Resultados obtidos do Factor Acêntrico dos ésteres etílicos saturado, para cada modelo estudado.....51
Tabela 24 – Ésteres Metílicos insaturados: nome, fórmula e estrutura química.....52
Tabela 25 – Compilação dos valores da Temperatura de Fusão dos ésteres metílicos insaturados.....53
Tabela 26 – Compilação dos valores da Entalpia de Vaporização dos ésteres metílicos insaturados, encontrados na literatura, a 298,15K e 1 atm.....53

Tabela 27 – Compilação dos valores da Temperatura de Ebulição dos ésteres metílicos insaturados.....54
Tabela 28 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos ésteres metílicos insaturados.....55
Tabela 29 – Contribuições de grupos para as Eqs. (11) e (12), do modelo de *Marrero* e *Pardillo* [14].....56
Tabela 30 – Contribuições de grupos para as Eqs. (13) e (14), do modelo de *Ambrose* [15].....56
Tabela 31 – Resultados obtidos da Temperatura Crítica dos ésteres metílicos insaturados, para cada modelo estudado.....56
Tabela 32 – Resultados obtidos da Pressão Crítica dos ésteres metílicos insaturados, para cada modelo estudado.....57
Tabela 33 – Contribuições de grupos insaturados para a Eq. (19), do modelo de *Han* e *Peng* [17].....57
Tabela 34 – Resultados obtidos do Factor Acêntrico dos ésteres metílicos insaturados, para cada modelo estudado.....58
Tabela 35 – Sistemas Binários de ésteres metílicos estudados e respectiva fonte.....71
Tabela 36 – Sistemas Binários de ésteres etílicos estudados e respectiva fonte.....79
Tabela 37 – Sistemas Binários de ésteres metílicos e etílicos estudados e respectiva fonte.....81
Tabela 38 – Composições químicas dos biodieseis estudados.....82
Tabela 39 – Composições químicas (%mol) das misturas de ésteres metílicos.....83
Tabela 40 – Pontos de Turvação: comparação.....84

Tabela A1 – Compilação dos valores da Temperatura de Fusão dos ésteres metílicos.....91
Tabela A2 – Compilação dos valores da Entalpia de Fusão dos ésteres metílicos.....93
Tabela A3 – Compilação dos valores da Entalpia de Vaporização dos ésteres metílicos, a 298,15 K e 1 atm.....94
Tabela A4 – Compilação dos valores da Temperatura de Ebulição dos ésteres metílicos.....95
Tabela A5 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos ésteres metílicos.....98
Tabelas A6 a A10 – Valores experimentais da Pressão de Vapor e Temperatura dos ésteres metílicos, segundo *Bommel et al.* [37].....99 e 100

Tabela B1 – Compilação dos valores da Temperatura de Fusão dos ésteres etílicos.....101
Tabela B2 – Compilação dos valores da Entalpia de Fusão dos ésteres etílicos.....102
Tabela B3 – Compilação dos valores da Entalpia de Vaporização dos ésteres etílicos a 298,15 K e 1 atm.....102
Tabela B4 – Compilação dos valores da Temperatura de Ebulição dos ésteres etílicos.....103
Tabela B5 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos ésteres etílicos.....104
Tabela B6 e B7 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos acetatos de alquilo [18].....104

Tabelas C1 e C2 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de dois ésteres metílicos saturados.....105 e 106
Tabela C3 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de ésteres metílicos saturado-insaturado.....107
Tabela C4 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de dois ésteres metílicos insaturados.....108
Tabela C5 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de dois ésteres etílicos saturado-saturado.....109
Tabela C6 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de ésteres metílicos e etílicos saturados.....109

Nomenclatura

α_V – parâmetro de *Huron-Vidal*

α_M – parâmetro de *Michelsen*

ε_i – contribuição do grupo i

ϕ_i^l – coeficiente de fugacidade do componente *i*, no estado líquido

γ_i^s – coeficiente de actividade do componente *i*, no estado sólido

λ_{ii} – energia de interacção entre duas moléculas idênticas

λ_{ij} – energia de interacção entre duas moléculas diferentes

σ – desvio padrão

ω – factor acêntrico

a, *b* – parâmetros da equação de *Peng–Robinson*

C_n – nº de átomos de carbono

$C_{n,par}$ – nº par de átomos de carbono

$C_{n,ímpar}$ – nº ímpar de átomos de carbono

f_i^l – fugacidade do componente *i*, no estado líquido

f_i^s – fugacidade do componente *i*, no estado sólido

G^E – energia livre de *Gibbs* em excesso

$\Delta_{fus}H$ – entalpia de fusão…….....……...(kJ.mol^{-1})

$\Delta_{fus}H_{n,par}$ – entalpia de fusão dos compostos com um nº par de átomos de carbono…….....…….(kJ.mol^{-1})

$\Delta_{fus}H_{n,ímpar}$ – entalpia de fusão dos compostos com um nº ímpar de átomos de carbono.....……...(kJ.mol^{-1})

$\Delta_{sub}H$ – entalpia de sublimação…….....……(kJ.mol^{-1})

$\Delta_{vap}H^o$ – entalpia de vaporização padrão (298,15 K e 1 atm).....…….....……..(kJ.mol^{-1})

M_j – nº de grupos j

M_w – massa molecular…….....……(g.mol^{-1})

n_i – nº de grupos i

$N_{átomos}$ – nº total de átomos no composto

N_k – nº de átomos k, do modelo de *Wilson* e *Jasperson*

N_k – nº de grupos k, do modelo de *Joback* e de *Marrero* e *Pardillo*

N_r – nº de anéis no composto, do modelo de *Wilson* e *Jasperson*

P – pressão…….....…….(Pa)

P_0 – pressão atmosférica

P_c – pressão crítica…….....…….(Pa)

pck – contribuições dos grupos, relativas à pressão, do modelo de *Joback*

pcb_k – contribuições atómicas, relativas à pressão, do modelo de *Marrero* e *Pardillo*

P_v – pressão de vapor…….....…….....(Pa)

Δ_P – contribuição dos grupos, relativamente à pressão, do modelo de *Ambrose*

Δpc_j – contribuições dos grupos de 2ª ordem, relativas à pressão, do modelo de *Wilson* e *Jasperson*

Δpc_k – contribuições atómicas de 1ª ordem, relativas à pressão, do modelo de *Wilson* e *Jasperson*

$\Delta Platt$ – variação do nº de *Platt*, do modelo de *Ambrose*

r, q – parâmetros estruturais do modelo UNIQUAC modificado

r_{iorg}, q_{iorg} – parâmetros estruturais UNIFAC

R – constante molar universal dos gases…….....……..($Pa.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$)

T – temperatura…….....……...(K)

T_{eb} – temperatura de ebulição…….....…….(K)

T_{fus} – temperatura de fusão…….....…….(K)

$T_{fus}|_{n,par}$ – temperatura de fusão dos compostos com um nº par de átomos de carbono……(K)

$T_{fus}|_{n,ímpar}$ – temperatura de fusão dos compostos com um nº ímpar de átomos de carbono…….(K)

T_c – temperatura crítica…….....……...(K)

tck – contribuições dos grupos, relativamente à temperatura, do modelo de *Joback*

tcb_k – contribuições atómicas, relativas à temperatura, do modelo de *Marrero* e *Pardillo*

Δ_T – contribuição dos grupos, relativamente à temperatura, do modelo de *Ambrose*

Δtc_j – contribuições dos grupos de 2ª ordem, relativas à temperatura, do modelo de *Wilson* e *Jasperson*

Δtc_k – contribuições atómicas de 1ª ordem, relativas à temperatura, do modelo de *Wilson* e *Jasperson*

V – volume…….....…….....(m^3)

x_i – fracção molar do componente *i*

x_i^l – fracção molar do componente *i*, no estado líquido

x_i^s – fracção molar do componente *i*, no estado sólido

z – nº de coordenação

Sumário

As propriedades dos biodieseis dependem, principalmente, das matérias-primas que lhes dão origem, nomeadamente o tipo e concentração de triglicerídeos presentes nos óleos utilizados na produção.

O Ponto de Turvação é o valor de temperatura para o qual o líquido, por arrefecimento, começa a cristalizar. A capacidade de prever o ponto de turvação de um biodiesel a partir do conhecimento da sua composição pode ser usada para optimizar a sua produção, a sua formulação e o seu desempenho a baixas temperaturas.

Este estudo pretende avaliar a aplicabilidade de uma abordagem anteriormente desenvolvida para a previsão dos pontos de turvação de combustíveis tradicionais aos biodieseis. Esta abordagem é um modelo *gama-phi* em que a fase sólida é descrita pelo modelo UNIQUAC preditivo e a fase líquida pela equação de *Peng–Robinson* com a regra de mistura LCVM.

Para o efeito vai-se começar por compilar, avaliar e correlacionar as propriedades termofísicas dos ésteres de metilo e de etilo puros, saturados e insaturados, com um número total de átomos de carbonos entre 10 e 21, necessárias à aplicação do modelo em estudo. Faz-se seguidamente um levantamento dos dados de equilíbrio sólido–líquido existentes para misturas de ésteres metílicos e etílicos. Dadas as limitações existentes a nível de dados experimentais de pontos de turvação para biodieseis ou para ésteres metílicos e etílicos de ácidos gordos a avaliação do modelo é feita tendo por base um reduzido número de misturas binárias. Os resultados obtidos permitem no entanto verificar que o modelo produz boas previsões das temperaturas de cristalização dos sistemas estudados permitindo antecipar um bom comportamento do modelo na previsão de pontos de turvação de biodieseis.

1. O Biodiesel

Há mais de 100 anos, *Rudolf Diesel* testava o seu motor usando óleo vegetal como combustível. Devido aos baixos preços dos derivados de petróleo durante o séc. XX a utilização de óleos vegetais como combustível ou fonte de combustíveis foi residual. Recentemente, devido aos aumentos dos preços do petróleo, às reservas limitadas desta energia fóssil e à necessidade de minimizar os impactos ambientais resultantes do consumo de combustíveis líquidos surgiu um renovado interesse pelo biodiesel [1].

O uso continuado e crescente do petróleo como fonte de energia intensifica a poluição do ar local e amplia os problemas do aquecimento global causados pela emissão de CO_2. O biodiesel tem a capacidade de reduzir o nível dos poluentes e de potenciais ou prováveis fontes cancerígenas [1]. Este combustível é biodegradável, não-tóxico e a presença de oxigénio permite-lhe uma combustão ainda mais completa, resultando em baixas emissões de CO, partículas e fumo quando comparado com o diesel de petróleo, ou petrodiesel [2]. A sua origem em fontes renováveis e a partir de produtos naturais minimizam o impacto a nível de emissões de CO_2. O biodiesel pode ser usado puro ou misturado com o petrodiesel – Ecodiesel – nos motores de diesel actuais sem necessidade de ajustes, podendo suplementar os combustíveis fósseis como fonte de energia. O índice de lubrificação do biodiesel é superior ao do petrodiesel, além de ser também um solvente mais eficaz, o que diminui o depósito de resíduos ao longo das linhas de combustível nos veículos [2].

O biodiesel é quimicamente bastante simples. É constituído essencialmente por uma mistura de ésteres de ácidos gordos, presentes nos óleos ou gorduras extraídos da matéria-prima vegetal ou animal. Trata-se de um líquido de cor amarelada e é imiscível em água. Tem um ponto de ebulição elevado (450 a 610 K) (ASTM PS 121) e uma pressão de vapor baixa, é pouco inflamável (370 a 440 K) (ASTM PS 121), a sua densidade é inferior à da água (~0,86 $g.cm^{-3}$) (ASTM PS 121) e a sua viscosidade é semelhante à do petrodiesel [3], [4].

São quatro os principais métodos para se obter o biodiesel: a mistura directa, a micro-emulsão, a pirólise e a transesterificação. O método mais vulgarmente usado é a transesterificação dos óleos vegetais e/ou das gorduras animais [1].

As gorduras e os óleos são substâncias insolúveis em água, hidrofóbicas, constituídas por uma parte de glicol e de três partes de ácidos gordos, designadas

geralmente por triglicerídeos. Os ácidos gordos são ácidos monocarboxílicos, onde o grupo –COOH se encontra ligado a um radical alquilo de cadeia saturada ou insaturada. Um grau elevado de insaturação faz diminuir o ponto de fusão dos óleos, aumentando no entanto a sua vulnerabilidade à oxidação [5]. A extensão da reacção de transesterificação depende da relação molar entre os triglicerídeos e o álcool, do catalizador, da temperatura e do tempo de reacção, dos ácidos gordos livres e do índice de água nos óleos ou nas gorduras. O óleo cru contém ácidos gordos livres, fosfolípidos, esteróis, água, aromáticos e outras impurezas. Após a refinação restam pequenas quantidades de ácidos gordos livres e de água que têm efeitos significativos na transesterificação dos triglicerídeos [1]. A reacção de transesterificação é mostrada na Figura 1. O produto consta de uma mistura de ésteres, glicol, álcool, catalizador e tri-, di- e monoglicerídeos. Os grupos 'R' do óleo vegetal representam cadeias longas de hidrocarboneto e podem ser saturadas ou insaturadas.

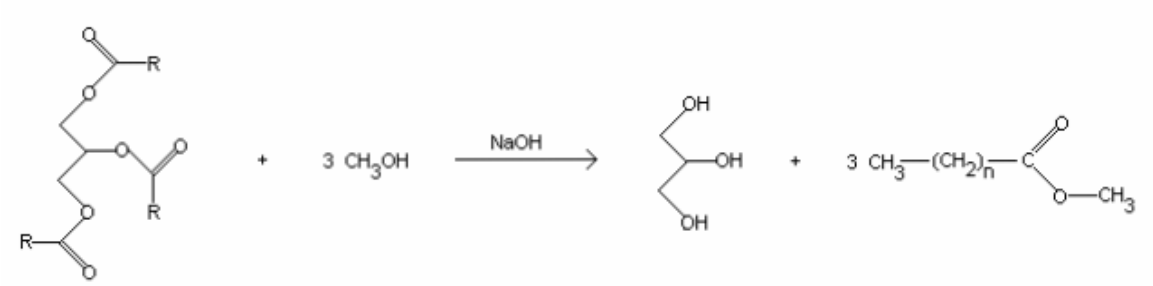


Figura 1: Reacção de transesterificação entre triglicerídeos e metanol, na presença de NaOH, com a formação de ésteres de metilo (Biodiesel) e glicerol.

A relação molar entre o álcool e os triglicerídeos é, estequiometricamente, 3:1. Os óleos ou as gorduras usados na transesterificação devem ser substancialmente anidros ($\leq$0,06% w/w) [1]. Temperaturas de reacção altas aumentam a cinética e encurtam o tempo de reacção [1]. O co-produto, o glicerol (ou glicerina), é recuperado para outras indústrias químicas. É separado por forças centrífugas ou gravíticas. Os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação são o metanol, o etanol, o propanol e o butanol. O metanol e o etanol são usados mais frequentemente, especialmente o metanol devido ao seu baixo custo e às suas vantagens físico-químicas (álcool polar e de cadeia curta) [1]. Na transesterificação é usado um catalizador para aumentar a velocidade da reacção, que pode ser alcalino, ácido, ou enzimas. Os catalizadores alcalinos são mais eficazes do que os ácidos e as enzimas [1]. A transesterificação catalizada por uma base é a mais usada comercialmente. A reacção é rápida e completa, e ocorre a uma temperatura e pressão baixas (~338,7 K e ~1,38 bar) [1].

Apesar de hidrofóbico, o biodiesel pode conter pequenas quantidades de água que são problemáticas. Uma parte desta água é residual e provém do processo de produção, a outra parte tem origem na condensação durante o armazenamento do combustível. A existência de água é inconveniente porque reduz o calor de combustão (potência), provoca a corrosão dos componentes do sistema de distribuição do combustível (bombas, injectores, etc.) e cristaliza a 273,15 K.

O biodiesel tem muitas vantagens, dados os seus benefícios ambientais e de ser um combustível com origem em fontes renováveis conforme discutido acima. O seu custo é, porém, o principal obstáculo à comercialização deste produto. O custo do biodiesel varia dependendo da matéria-prima, da área geográfica, da facilidade de produção e muitos outros factores. São dois os principais contributos para o custo total do biodiesel: o custo da matéria-prima (gorduras e óleos) e o custo do processo. O primeiro constitui 60 a 75% do custo total do combustível. O uso de óleos alimentares usados diminui o custo total, contudo a qualidade deles afecta o produto final [1].

1.1. Propriedades do biodiesel a frio – Ponto de Turvação

O comportamento dos biodieseis a baixas temperaturas depende da matéria-prima (triglicerídeos dos óleos) e do álcool utilizados na reacção de transesterificação. São particularmente susceptíveis às baixas temperaturas os biodieseis produzidos a partir de óleos com moléculas de cadeias saturadas com um grande número de carbonos (cadeias longas), dada a sua maior facilidade para cristalizar a temperaturas baixas [6].

Os biodieseis apresentam pontos de turvação mais elevados do que os dieseis convencionais sendo este um dos inconvenientes na sua utilização.

São várias as especificações dos biodieseis que tratam o desempenho do combustível a baixas temperaturas: o Ponto de Turvação (*Cloud Point* - CP, EN 23015, ASTM D-2500), o Ponto de Escoamento (*Pour Point* – PP, ASTM D-97, ASTM D-5949), a Temperatura Limite de Filtrabilidade (*Cold Filter Plugging Point* - CFPP, EN 116, IP-309, ASTM D-6371) e o Teste de Filtrabilidade a Baixas Temperaturas (*Low Temperature Filterability Test* – LTFT, ASTM D-4539) [3] [4] [6], [7] [8].

O Ponto de Turvação (CP) é o valor de temperatura para o qual o líquido, por arrefecimento, começa a cristalizar. Ocorre, a esta temperatura, a formação uma fase sólida no seio do líquido, tornando o biodiesel turvo. As partículas sólidas e cristalinas crescem e aglomeram-se rapidamente dificultando o escoamento do líquido. Estudos anteriores [5] revelaram que o ponto de turvação é determinado principalmente pela quantidade de ésteres saturados e não depende da composição dos insaturados na mistura. Os compostos gordos saturados apresentam uma temperatura de fusão muito superior à dos insaturados e, quando misturados, cristalizam a uma temperatura também superior à dos compostos gordos insaturados [9]. Com isto, um biodiesel derivado de óleos ou gorduras ricas em compostos saturados vai apresentar pontos de turvação mais elevados [9]. O método ASTM D-2500 é um teste padrão usado para determinar o ponto de turvação de produtos petrolíferos. Consiste no arrefecimento de uma amostra de combustível através de um banho frio, que se encontra a uma temperatura constante (0 ± 1,5 ºC), até se observar a formação de turvação. A temperatura à qual ocorre a turvação representa o CP. Este teste assegura também que a formação de turvação ocorre sempre no fundo do recipiente onde a temperatura do fluido é sempre mais baixa visto estar em contacto directo com o banho frio [3].

O Ponto de Escoamento (PP) é o valor mínimo da temperatura para o qual o escoamento/fluidez do combustível é comprometido devido ao efeito da cristalização. Está relacionado com o ponto de turvação, mas é inferior ao CP. O método ASTM D-5949 é um teste padrão usado para determinar o ponto de escoamento de produtos petrolíferos. Consiste num impulso de azoto gasoso pressurizado aplicado na superfície da amostra de combustível e na monitorização do movimento do fluido por sensores ópticos enquanto a temperatura diminui à taxa de 0.1 $°C.min^{-1}$. A temperatura à qual o movimento do fluido é inexistente é tida como o PP [3].

O Ponto Limite de Filtrabilidade (CFPP) e o Teste de Filtrabilidade a Baixas Temperaturas (LTFT) são testes que indicam a temperatura limite de operação de combustíveis sem aditivos, quando expostos a temperaturas baixas. O método ASTM D-6371 determina a temperatura mais alta à qual um volume de combustível não passa através de um mecanismo de filtração, quando arrefecido (CFPP). O método ASTM D-4539 determina a temperatura mais baixa à qual um volume de combustível arrefecido é filtrado num período de tempo igual ou inferior a 60 seg. (LTFT) [3]. Em combustíveis

formados por uma grande %vol de ésteres metílicos, os resultados do CFPP e do LTFT são funções lineares do ponto de turvação, CP [9].

A cristalização de alguns compostos no seio do biodiesel vai afectar a viscosidade, a volatilidade e a fluidez/escoamento do líquido [5]. A temperatura ambiente é a principal causa deste efeito, nomeadamente em determinadas zonas geográficas do planeta onde durante algumas estações do ano o seu valor desce consideravelmente. O seu conhecimento é importante no que diz respeito ao armazenamento, transporte e utilização deste combustível.

A maioria das propriedades dos biodieseis pode ser prevista a partir do conhecimento da sua composição que pode ser facilmente obtida por cromatografia gasosa. Neste trabalho vamos concentrar-nos no ponto de turvação e na sua previsão a partir do conhecimento da composição do fluido. Para desenvolver um modelo para a previsão do ponto de turvação dos biodieseis é necessário começar por conhecer as propriedades termofísicas dos ésteres que os constituem. Para o efeito foram compilados os dados existentes na literatura das propriedades termofísicas dos ésteres de ácidos gordos saturados e insaturados, em particular no que se refere às temperaturas de fusão e de ebulição, as entalpias de fusão e de vaporização, a pressão de vapor, a temperatura e pressão críticas e o factor acêntrico. Foram estabelecidas correlações para estas propriedades e/ou identificadas entre as correlações existentes as mais fiáveis para prever os valores que não estavam disponíveis experimentalmente.

Após a caracterização dos compostos puros descreve-se o modelo utilizado para o cálculo de equilíbrio sólido–líquido que será utilizado para prever os pontos de turvação. Este é baseado numa abordagem *gamma–phi* em que a fase líquida é descrita por uma equação de estado e a fase sólida por um modelo de energia livre. A equação de estado adoptada neste trabalho é a equação de *Peng–Robinson* com a regra de mistura LCVM e o modelo de energia livre para a fase sólida é o modelo UNIQUAC preditivo [10] [11].

Uma compilação dos dados disponíveis na literatura para soluções ou misturas de ésteres de ácidos gordos é apresentada. São escassos os dados existentes mas permitem uma avaliação do comportamento do modelo em relação a misturas binárias de ésteres de ácidos gordos mostrando que o modelo em estudo parece ser capaz de prever com rigor a temperatura de cristalização dos sistemas estudados.

2. Propriedades termofísicas de ésteres de ácidos gordos

A descrição do equilíbrio sólido líquido de ésteres de ácidos gordos em solução requer o conhecimento de várias propriedades termofísicas destes compostos. Apesar da sua importância industrial estes compostos estão ainda mal caracterizados pelo que algumas das mais importantes propriedades termofísicas não estão disponíveis para vários compostos desta família. Para ultrapassar esta limitação vão-se desenvolver correlações para as propriedades dentro da série homóloga e vão-se testar várias correlações disponíveis na literatura com o objectivo de escolher a que melhor descreve a propriedade em causa. Começou-se por compilar a informação relativa às propriedades termofísicas experimentais disponíveis e que se apresentam de seguida bem assim como as correlações estudadas.

2.1. Ésteres metílicos

Na Tabela 1 abaixo encontram-se listados os ésteres metílicos saturados estudados e é apresentada a sua fórmula de estrutura e o seu nome comum.

2.1.1 Temperaturas de fusão

Na Tabela 2 encontra-se o valor da temperatura de fusão para cada éster metílico saturado estudado. Este valor resulta da média aritmética dos resultados encontrados na literatura e que podem ser consultados no Apêndice A1. As incertezas reportadas são os valores dos desvios padrão dos dados experimentais. Na Figura 2 representa-se a variação da T_{fus} com o comprimento da cadeia molecular. Há um aumento da T_{fus} com o aumento do nº total de átomos de carbono C_n na cadeia molecular do éster, e é possível observar um efeito de paridade, mais acentuado nos ésteres de cadeia mais curta (C_{10}-C_{13}) que se esbate nos ésteres de cadeia mais longa (C_{17}-C_{21}). Este efeito de paridade é devido às diferenças no empacotamento molecular dos compostos no estado sólido.

Tabela 1 – Ésteres Metílicos saturados: nome, fórmula e estrutura química:

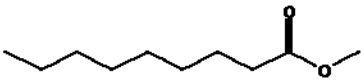
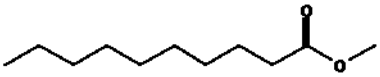
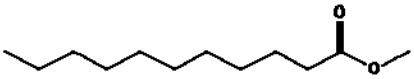
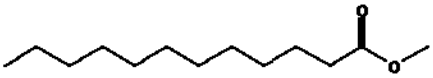
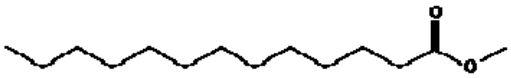
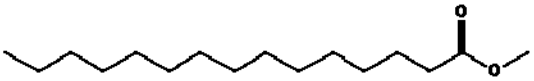
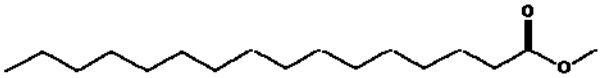
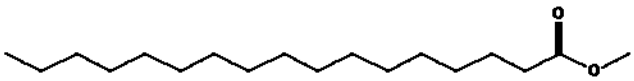
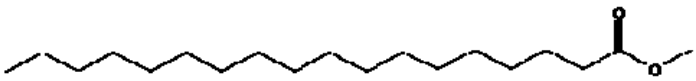
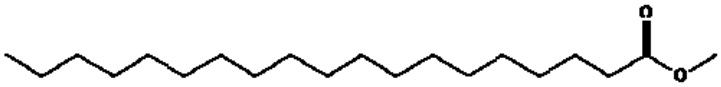
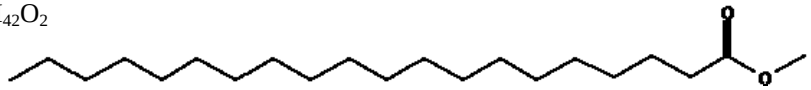
Nome	Fórmula e estrutura química	
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	

Tabela 2 – Compilação dos valores médios da Temperatura de Fusão dos ésteres metílicos saturados:

Nome	Fórmula química	T_{fus} (K)	σ (+/–)
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	238,76	0,05
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	260,37	0,04
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	261,80	0,00
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	278,20	0,16
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	278,86	0,35
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	291,63	0,65
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	291,39	1,60
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	302,59	1,42
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	303,09	0,71
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	311,45	0,75
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	311,99	0,68
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	319,36	0,52

As correlações obtidas para cada conjunto de valores de T_{fus} são bastante satisfatórias. Para os compostos com um nº total de átomos de carbono C_n par, na Figura 2 a linha sólida é representada por:

$$T_{fus}|_{n,par} = -0{,}4114\ C_{n,par}^2 + 19{,}52\ C_{n,par} + 85{,}54 \qquad (1)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9987;

e no caso de C_n ímpar, a linha a tracejado é dada por:

$$T_{fus}|_{n,ímpar} = -0{,}3033\ C_{n,ímpar}^2 + 15{,}502\ C_{n,ímpar} + 127{,}09 \qquad (2)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9992.

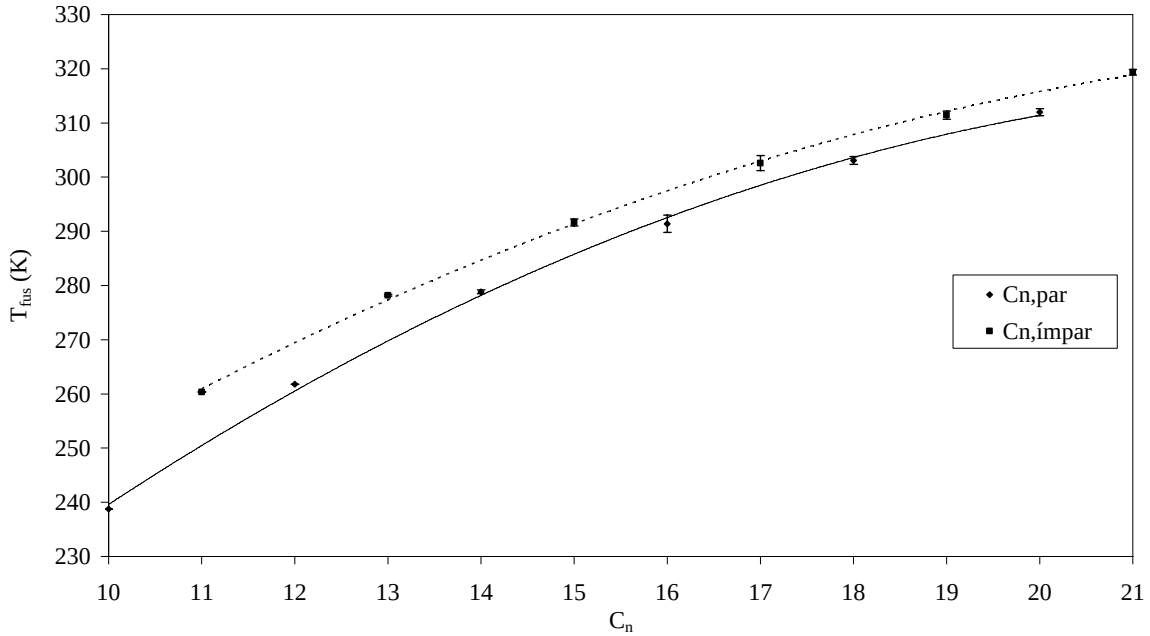


Figura 2: Temperatura de Fusão dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21}.

2.1.2 Entalpias de fusão

Na Tabela 3 apresentam-se os valores da entalpia de fusão para os ésteres metílicos saturados estudados. Tal como anteriormente este valor resulta da média aritmética dos resultados encontrados na literatura e que podem ser consultados no Apêndice A2. As incertezas reportadas são os valores dos desvios padrão dos dados experimentais. Na Figura 3 encontra-se a representação dos valores de $\Delta_{fus}H$ em função do nº total de átomos

de carbono C_n na cadeia molecular. Há um aumento de $\Delta_{fus}H$ com o aumento do comprimento na cadeia molecular do éster. Verifica-se também um efeito de paridade, mais acentuado nos ésteres de cadeia mais curta (C_{10}-C_{13}) que se vai atenuando nos de cadeia mais longa (C_{17}-C_{21}).

Tabela 3 – Compilação dos valores médios da Entalpia de Fusão dos ésteres metílicos saturados:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{fus}H$ (kJ.mol^{-1})	σ (+/–)
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	27,43	0,15
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	35,38	0,93
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	36,14	0,21
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	43,13	0,03
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	44,81	1,31
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	51,34	1,16
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	52,19	3,63
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	56,85	2,19
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	58,10	0,00
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	64,84	1,28
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	65,51	4,24
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	74,00	0,30

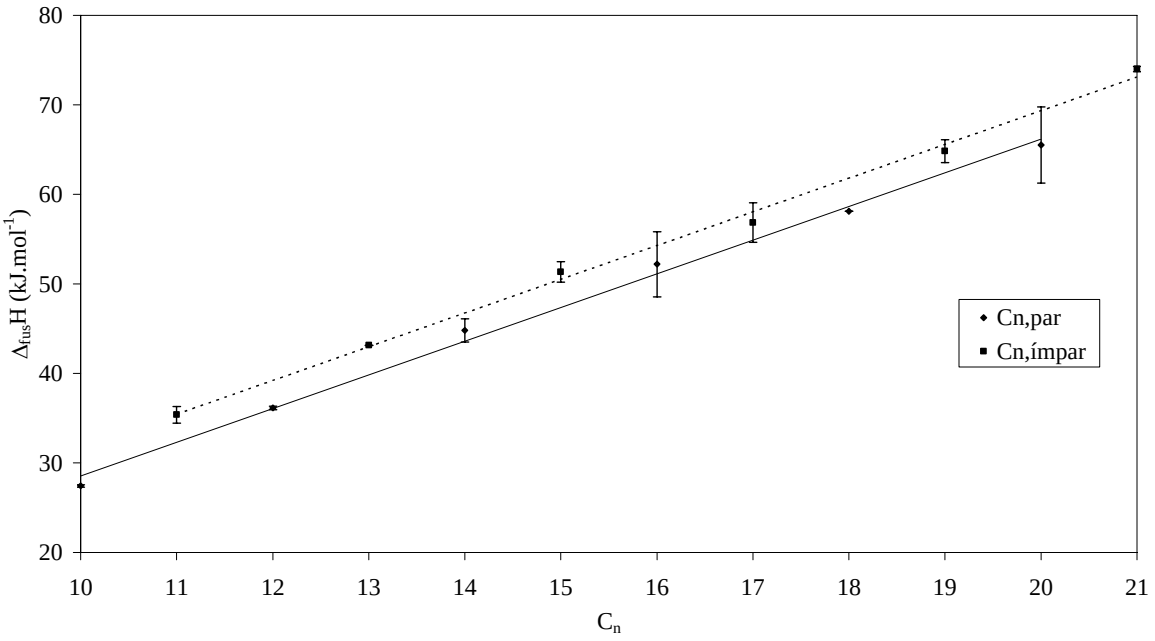


Figura 3: Entalpia de Fusão dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21}.

As correlações obtidas para cada conjunto de valores de $\Delta_{fus}H$ são apresentadas seguidamente. Na Figura 3, para os compostos com um nº total de átomos de carbono C_n par a linha sólida é representada por:

$$\Delta_{fus}H_{n,par} = 3{,}932\ C_{n,par} - 10{,}98 \qquad (3)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9901;

e no caso de C_n ímpar, a linha a tracejado é dada por:

$$\Delta_{fus}H_{n,ímpar} = 3{,}828\ C_{n,ímpar} - 7{,}427 \qquad (4)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9931.

2.1.3 Entalpias de vaporização

A Tabela 4 exibe o valor da entalpia de vaporização no estado padrão (298,15 K e 1 atm) para cada éster metílico saturado estudado. Este valor resulta uma vez mais da média aritmética dos resultados encontrados na literatura e que podem ser consultados no Apêndice A3. As incertezas reportadas são os valores dos desvios padrão dos dados experimentais. Na Figura 4 apresenta-se a evolução de $\Delta_{vap}H^o$ ao longo do comprimento da cadeia molecular. Há um aumento linear de $\Delta_{vap}H^o$ com o nº total de átomos de carbono C_n do éster.

Tabela 4 – Compilação dos valores médios da Entalpia de Vaporização dos ésteres metílicos saturados, a 298,15 K e 1 atm:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{vap}H^o$ (kJ.mol^{-1})	σ (+/–)
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	61,99	0,70
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	66,26	0,33
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	71,25	0,69
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	76,62	0,57
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	81,12	1,22
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	86,25	0,58
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	90,01	1,91
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	96,58	0,55
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	98,54	2,06
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	105,92	0,10
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	109,78	0,57
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	116,26	0,37

Desprezou-se o valor para o margarato de metilo no desenvolvimento da correlação devido ao seu desvio relativamente aos restantes valores.

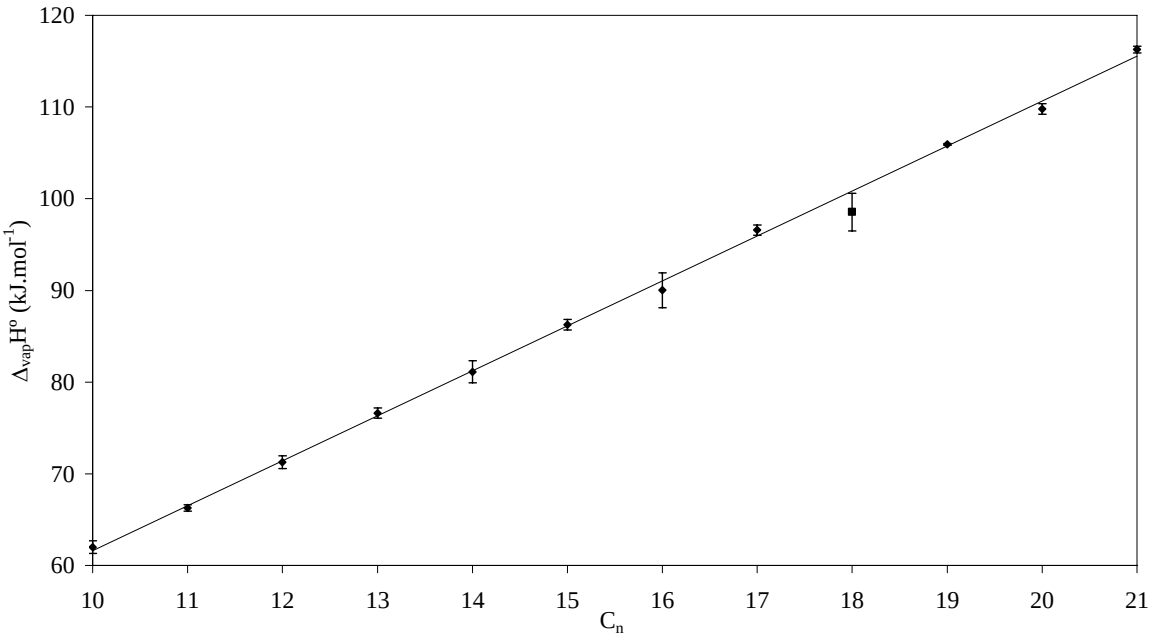


Figura 4: Entalpia de Vaporização dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21}, a 298,15 K e 1 atm.

A correlação obtida para o conjunto de valores de $\Delta_{vap}H^o$ está representada na Figura 4 por uma linha e pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\Delta_{vap}H^o = 4{,}904\ C_n + 12{,}56 \qquad (5)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9991.

Relacionando o aumento de $\Delta_{vap}H^o$ com o nº total átomos de carbono presentes na cadeia molecular dos ésteres de metilo e dos alcanos [12], entre C_{10} e C_{25}, chegou-se ao resultado apresentado na Figura 5.

Como seria de esperar o declive das duas séries de dados é idêntico mostrando que em ambos os casos o aumento da entalpia de vaporização por introdução de um grupo metilo é o mesmo, sendo os valores da entalpia de vaporização superiores para os ésteres devido à mais forte interacção existente entre os grupos éster. Este facto mostra que os resultados das entalpias de vaporização dos ésteres metílicos são de confiança. Isto é muito importante dada a relevância deste parâmetro na descrição da não idealidade da fase sólida no modelo UNIQUAC preditivo como se descreve abaixo.

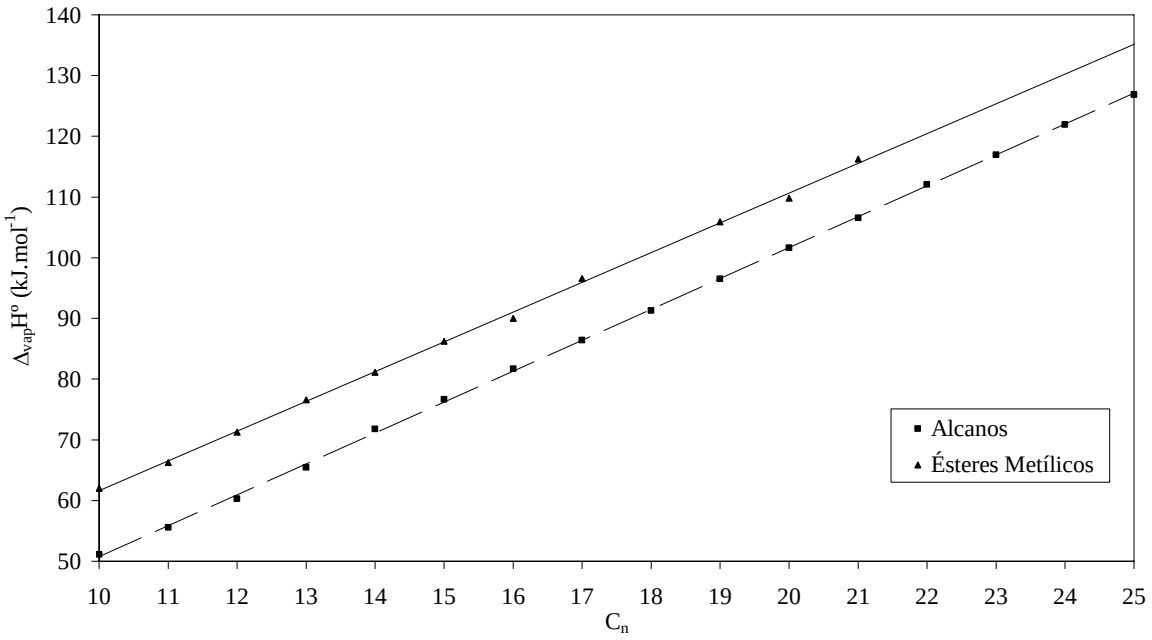


Figura 5: Comparação entre a Entalpia de Vaporização dos Ésteres Metílicos saturados e dos Alcanos, a 298,15 K e 1 atm.

2.1.4 Pressões de vapor e temperaturas de ebulição

A estimativa da temperatura de ebulição (T_{eb}) é muito importante, não por si mesma mas porque é utilizada na estimativa das propriedades críticas em várias correlações. Pequenos erros na estimativa do seu valor vão-se reflectir, posteriormente, nas propriedades críticas. Na Tabela 5 estão os valores de T_{eb} que resultam da média aritmética dos resultados encontrados na literatura e que podem ser consultados no Apêndice A4. As incertezas reportadas são os valores dos desvios padrão dos dados experimentais. Na Figura 6 representa-se a T_{eb} em função do comprimento da cadeia molecular. Verifica-se um aumento de T_{eb} com o aumento do nº total de átomos de carbono C_n na cadeia molecular do éster.

Foi também proposta por *Yuan et al.* [13] uma correlação com o objectivo de estimar a T_{eb} de compostos saturados e mono-insaturados de cadeia longa (entre 10 a 24 átomos de carbono na cadeia do ácido gordo):

$$T_{eb} = 218{,}49 \times \ln(C_n) - 6{,}933 \qquad (6)$$

Na Figura 6 apresenta-se um estudo comparativo dos valores experimentais para a temperatura de ebulição de ésteres de metilo com os calculados pelo método de *Yuan et al.* [13]. Os valores que resultaram da média aritmética dos encontrados na literatura são representados por pontos.

Tabela 5 – Compilação dos valores médios da Temperatura de Ebulição dos ésteres metílicos saturados:

Nome	Fórmula química	T_{eb} (K)	σ (+/–)
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	493,98	6,04
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	500,28	8,19
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	536,20	2,49
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	546,74	9,53
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	569,56	1,92
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	592,37	6,60
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	603,37	6,04
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	612,10	0,00
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	625,68	1,83
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	636,40	0,00
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	647,30	0,43
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	658,26	0,00

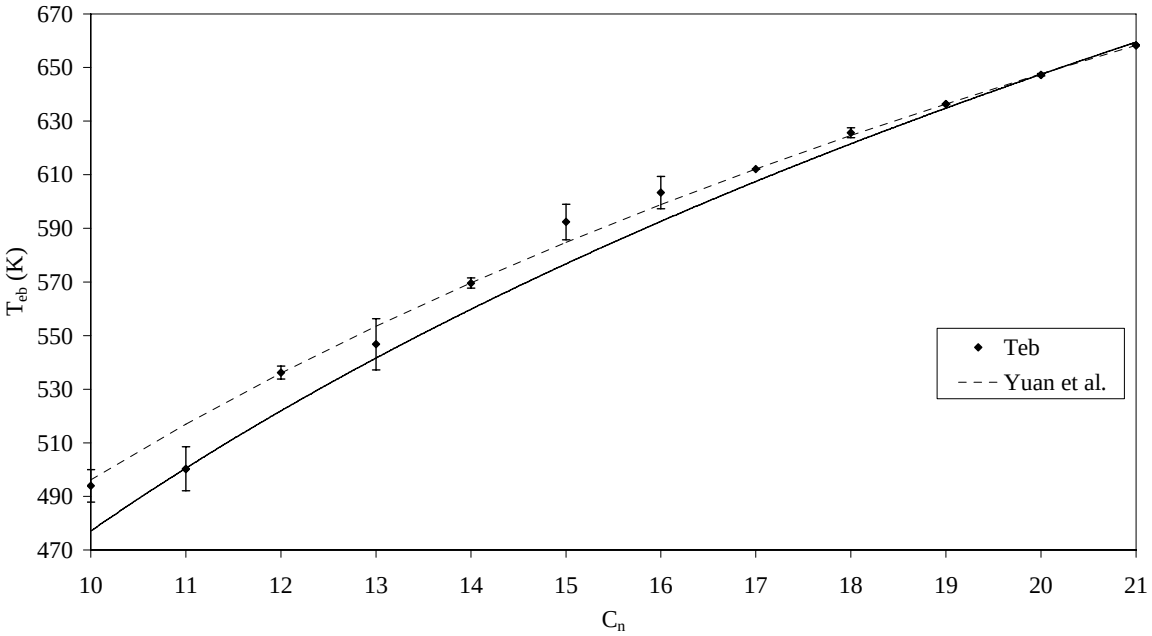


Figura 6: Temperatura de Ebulição dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21} – comparação de resultados.

Como o importante é o desenvolvimento ou identificação de correlações para as propriedades críticas que permitam uma correcta descrição da fugacidade da fase líquida os valores das temperaturas de ebulição obtidos foram avaliados através da qualidade das previsões das pressões de vapor que se obtêm utilizando a equação de *Peng–Robinson*, *PR-EoS*. Os resultados apresentados na Figura 7 mostram que só foi obtida uma boa descrição

nos ésteres de metilo com 11, 19, 20 e 21 átomos de carbono na cadeia molecular. Perante isto, foi desenvolvida uma nova correlação para as temperaturas de ebulição considerando apenas os valores de T_{eb} destes 4 ésteres, representada na Figura 6 por uma linha contínua.

Considerando somente os resultados obtidos para os 4 compostos já mencionados, e após a comparação das P_v experimentais (Apêndice A5) e estimadas, chegou-se à seguinte relação:

$$T_{eb} = 245{,}79 \times \ln(C_n) - 88{,}86 \qquad (7)$$

Uma nova estimativa da pressão de vapor através da *PR-EoS* mostra uma muito melhor descrição das pressões de vapor como se pode verificar na Figura 8. Foi assim adoptada esta correlação das temperaturas de ebulição para a estimativa das propriedades críticas como se descreve abaixo.

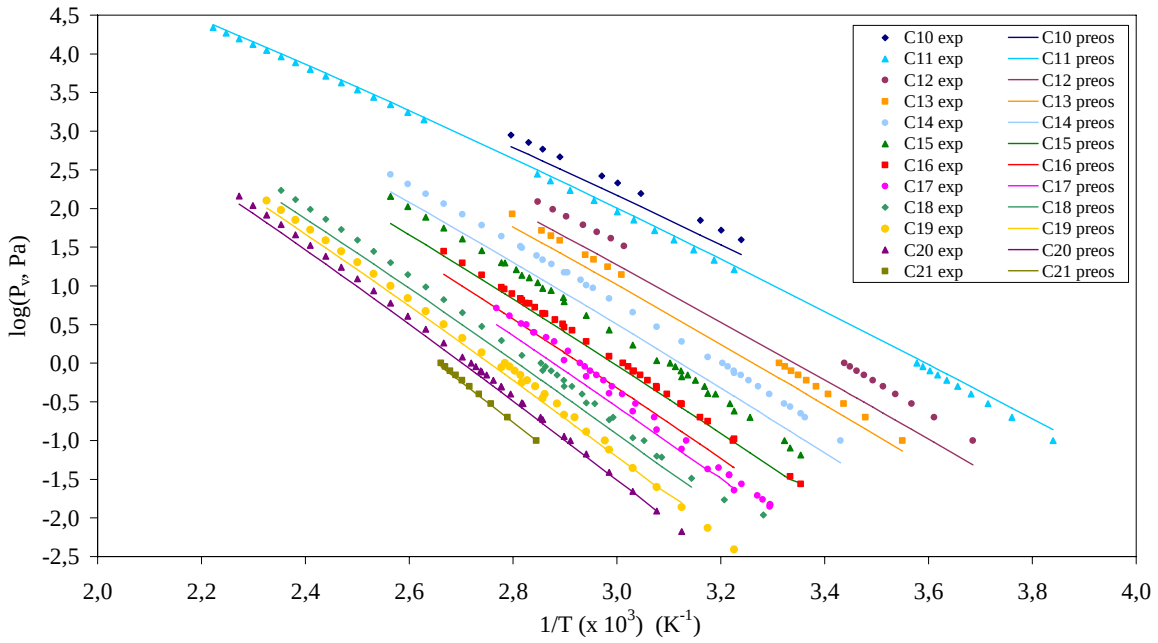


Figura 7: Pressão de Vapor dos Ésteres Metílicos saturados: valores experimentais e calculados a partir de T_{eb} da Tabela 5.

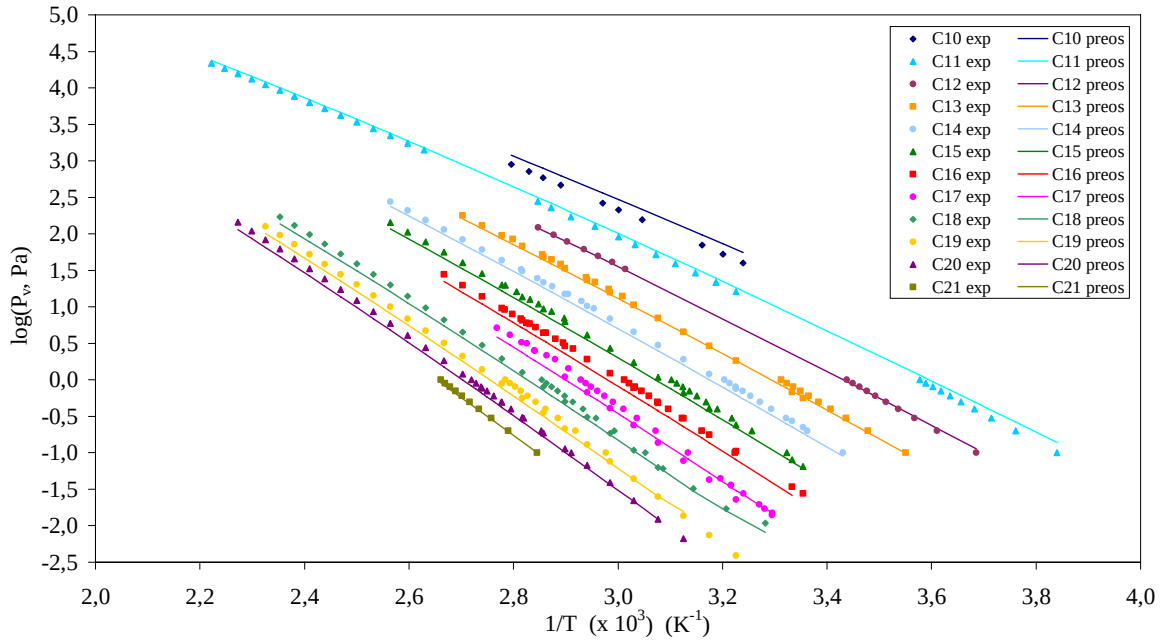


Figura 8: Pressão de Vapor dos Ésteres Metílicos saturados: valores experimentais e calculados a partir de T_{eb} obtida pela Eq. (7).

2.1.5 Propriedades críticas

O ponto crítico de um composto é, no espaço P–T, o ponto acima do qual deixa de ser possível uma transição líquido–gás. É definido assim por uma temperatura crítica, T_c e uma pressão crítica, P_c. Valores para estas propriedades foram estimados através de 5 modelos disponíveis na literatura: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999), *Ambrose* (1980), *Nikitin*, *Pavlov* e *Bogatishcheva* (2005) e *Joback* (1984; 1987).

a) Métodos de estimativa

Wilson e *Jasperson* [14] desenvolveram 3 métodos de determinação das propriedades críticas de compostos orgânicos e inorgânicos: o método de Ordem Zero que relaciona a temperatura de ebulição, a densidade e a massa molecular, o método de Primeira Ordem que depende da temperatura de ebulição, das contribuições atómicas e do nº de anéis e o método de Segunda Ordem que difere do anterior por incluir a contribuição dos grupos. O método de Ordem Zero é iterativo e muito pouco rigoroso, segundo o autor

[14]. Os restantes métodos, o de Primeira e o de Segunda Ordem usam as seguintes equações:

$$T_c = \frac{T_{eb}}{\left[0{,}048271 - 0{,}019846 \times N_r + \sum_k N_k(\Delta tc_k) + \sum_j M_j(\Delta tc_j)\right]^{0{,}2}} \quad (8)$$

$$P_c = \frac{1862{,}33 \times T_c}{-0{,}96601 + e^{Y}} \quad (9)$$

onde:

$$Y = -0{,}00922295 - 0{,}0290403 \times N_r + 0{,}041 \times \left(\sum_k N_k(\Delta pc_k) + \sum_j M_j(\Delta pc_j)\right) \quad (10)$$

Os valores correspondentes às contribuições atómicas (Δtck e Δpck) e de grupos (Δtcj e Δpcj) do modelo de *Wilson* e *Jasperson* encontram-se nas Tabelas 6 e 7.

O método de Segunda Ordem estima as propriedades críticas de um composto (orgânico ou inorgânico) com uma boa precisão [14]. Contudo, só é possível aplicá-lo com rigor se os valores da temperatura de ebulição usados não estiverem afectados por qualquer tipo de erros e assim evitar oscilações nos resultados.

Tabela 6 – Contribuições atómicas para as Eqs. (8) e (10), do modelo de *Wilson* e *Jasperson* [14]:

Átomo	**Δtck**	**Δpck**
H	0,002793	0,12660
C	0,008532	0,72983
O	0,020341	0,43360

Tabela 7 – Contribuições dos grupos para as Eqs. (8) e (10), do modelo de *Wilson* e *Jasperson* [14]:

Grupo	**Δtcj**	**Δpcj**
–COO–	-0,0150	0,00

Marrero e *Pardillo* [14] descrevem um método de contribuição das ligações inter-atómicas e intermoleculares:

$$T_c = \frac{T_{eb}}{\left[0{,}5851 - 0{,}9286 \times \left(\sum_k N_k(tcb_k)\right) - \left(\sum_k N_k(tcb_k)\right)^2\right]} \quad (11)$$

$$P_c = \left[0{,}1285 - 0{,}0059 \times N_{átomos} - \sum_k N_k(pcb_k)\right]^{-2} \quad (12)$$

Os valores correspondentes às contribuições atómicas e de grupos (*tcbk* e *pcbk*) do modelo de *Marrero* e *Pardillo* encontram-se na Tabela 8.

Este modelo é bastante preciso na determinação de T_c. Contudo, verificam-se erros consideráveis na determinação de P_c, particularmente em compostos como os ácidos orgânicos, alguns ésteres, álcoois de cadeia longa, espécies multi-halogenadas e com anéis [14].

Tabela 8 – Contribuições de grupos para as Eqs. (11) e (12), do modelo de *Marrero* e *Pardillo* [14]:

Átomo/Grupo	***tcbk***	***pcbk***
CH_3– e –CH_2–	-0,0227	-0,0430
CH_3– e –COO[–]	0,0267	0,1462
–CH_2– e –CH_2–	-0,0206	-0,0272
–CH_2– e [–]COO–	-0,0993	-0,2150

Para os hidrocarbonetos puros, o método de *Ambrose* é o mais exacto [15] e representa-se pelas seguintes correlações:

$$T_c = T_{eb} \times \left[1 + \frac{1}{1{,}242 + \sum \Delta_T - 0{,}023 \times \Delta \mathrm{Platt}} \right] \tag{13}$$

$$P_c = \frac{101325 \times M_w}{\left[0{,}339 + \sum \Delta_P - 0{,}026 \times \Delta Platt\right]^2} \tag{14}$$

Os valores correspondentes às contribuições atómicas e de grupos (Δ_T e Δ_P) do modelo de *Ambrose* encontram-se na Tabela 9.

Depende de vários factores como a contribuição dos grupos, a massa molecular do composto e a variação do nº de *Platt*. O nº de *Platt* corresponde ao nº de átomos de carbono da cadeia menos 3, a variação consta do valor do nº de *Platt* da cadeia do alquilo menos o valor do nº de *Platt* do *n*-alcano. Este modelo de cálculo é afectado por um erro que surge na determinação de $\Delta Platt$ dado este ser um factor relativo aos alcanos.

Tabela 9 – Contribuições de grupos para as Eqs. (13) e (14), do modelo de *Ambrose* [15]:

Grupo	Δ_T	Δ_P
CH_3–	0,138	0,2260
–CH_2–	0,438	0,2260
–COO–	0,330	0,470

Nikitin, *Pavlov* e *Bogatishcheva* [16] propõem outra abordagem, aplicável a todas as moléculas lineares do tipo $H(CH_2)_nR$, onde R representa os seguintes grupos terminais: H (alcanos), C_2H_3 (1-alcenos), OH (1-álcoois), $COCH_3$ (2-cetonas), COC_2H_5 (3-cetonas), COC_3H_7 (4-cetonas), C_6H_5 (n-alquilbenzenos) e COOH (ácidos n-alquílicos). Este modelo distingue-se por considerar o nº total de grupos CH_2 presentes na molécula *n* e de um ponto base *k* com T_c e P_c conhecidos, e é definido pelas seguintes equações:

$$T_c(n) = \left\{ \left[a_1 a_3 (1-\nu)(n-k) + \left(T_c(k)^{a_3} + a_2 \right)^{1-\nu} \right]^{1/(1-\nu)} - a_2 \right\}^{1/a_3} \tag{15}$$

$$P_c(n) = \left[P_c(k)^{1-\lambda} + b^{-\lambda}(\lambda - 1)(n-k) \right]^{1/(1-\lambda)} \tag{16}$$

onde a_1, a_2, a_3, ν, λ e b são parâmetros definidos na Tabela 10.

É desejável que nº total de grupos CH_2 na molécula do componente base seja $k \geq 5$, 6 [16]. Neste trabalho foi tomado o valor de k = 13. Este método é baseado na hipótese da similaridade funcional do comportamento sequencial das constantes críticas das moléculas de cadeia longa [16].

Tabela 10 – Parâmetros das Eqs. (15) e (16) do modelo de *Nikitin et al.*[16]:

Parâmetro	Valor
a_1	2371,12
a_2	-0,76388
a_3	-0,03734
ν	3
λ	5/3
b	6,036

Joback [14] reavaliou o esquema de contribuições de grupos de *Lydersen* (1955), um dos primeiros métodos de contribuições de grupos para estimar propriedades críticas com sucesso. Introduziu novos grupos funcionais, determinou novos valores de contribuições e sugeriu as seguintes relações:

$$T_c(n) = \frac{T_{eb}}{\left[0{,}584 + 0{,}965 \sum_k N_k(tck) - \left(\sum_k N_k(tck) \right)^2 \right]} \tag{17}$$

$$P_c(n) = \frac{1}{\left[0{,}113 + 0{,}0032 N_{átomos} - \sum_k N_k(pck) \right]^2} \tag{18}$$

onde *tck* e *pck* representam as contribuições do grupo *k* e N_k o nº total de grupos *k*.

2.1.5.1 Temperaturas críticas

Na Tabela 11 encontram-se os valores obtidos resultantes de T_c para cada um dos modelos testados, representados na Figura 9 onde é possível observar o comportamento de cada um deles com o nº total de átomos de Carbono C_n na cadeia molecular. Foi encontrado na literatura um único valor experimental de T_c, referente ao laurato de metilo: 712,15 [a]. A temperatura crítica foi estimada através dos 5 modelos descritos atrás: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999), *Ambrose* (1980), *Nikitin*, *Pavlov* e *Bogatishcheva* (2005) e *Joback* (1984; 1987).

Tabela 11 – Resultados obtidos da Temperatura Crítica dos ésteres metílicos saturados, para cada modelo estudado:

Nome	**Fórmula química**	**T_c (K)** ***Ambrose***	**T_c (K)** ***Marrero* e *Pardillo***	**T_c (K)** ***Wilson* e *Jasperson***	**T_c (K)** ***Nikitin, Pavlov* e *Bogatishcheva***	**T_c (K)** ***Joback***
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	638,71	644,32	648,73	665,01	657,51
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	662,18	666,92	671,66	681,92	676,81
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	683,59	687,64	692,37	697,53	704,36
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	702,48	706,13	710,41	712,00	711,91
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	719,55	723,15	726,51	725,46	743,33
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	735,11	739,05	740,97	738,04	754,80
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	749,39	754,12	754,04	749,82	774,93
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	762,57	768,59	765,92	760,89	782,79
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	774,81	782,65	776,77	771,33	787,87
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	788,14	798,42	788,63	781,19	
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	796,73	810,02	795,68	790,52	
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	805,53	822,50	802,90	799,38	

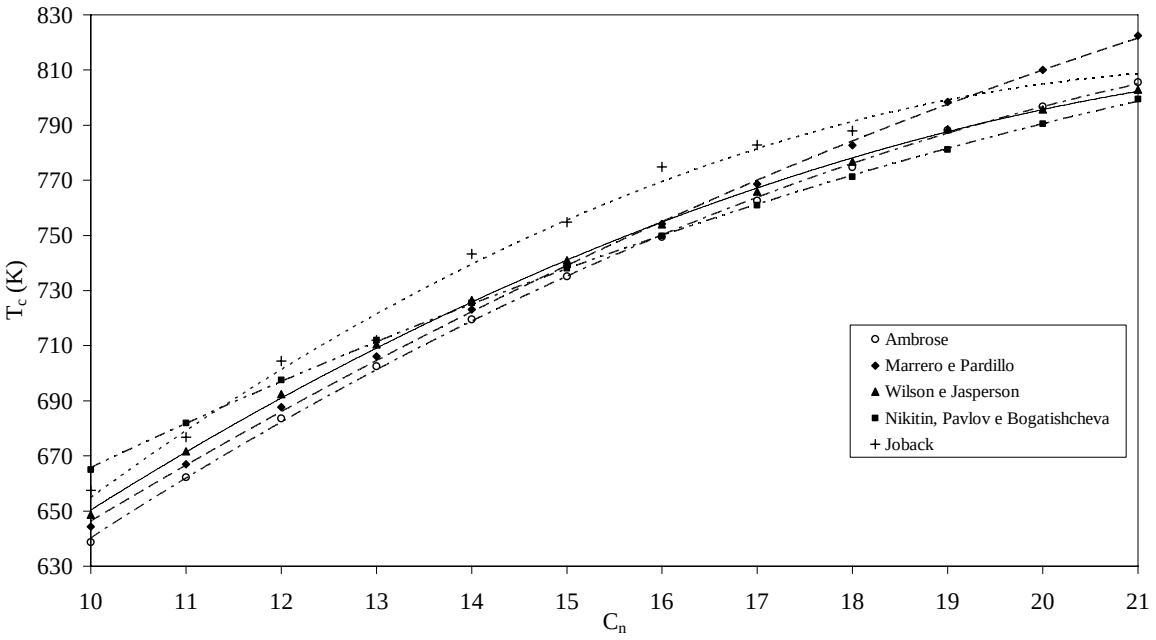


Figura 9: Temperatura Crítica dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21} – comparação de resultados.

A irregularidade dos pontos propostos por *Joback* [b] levanta algumas dúvidas quanto à sua qualidade. Os restantes modelos apresentam uma boa coerência entre si sendo o melhor o de *Wilson* e *Jasperson* (1996). Isto é fundamentado pelo cálculo das pressões de vapor, que mostraram um bom ajuste às pressões de vapor experimentais na Figura 8, e que foram determinadas através do *PR-EoS* utilizando os resultados de T_c e P_c de *Wilson* e *Jasperson*, e os de *Han* e *Peng* para o factor acêntrico, ω.

2.1.5.2 Pressões críticas

Na Tabela 12 encontram-se os resultados de P_c para cada um dos modelos testados, representados na Figura 10 onde é possível observar o comportamento de cada um deles com o nº total de átomos de Carbono C_n na cadeia molecular. Assim como a temperatura crítica, a pressão crítica foi estimada através dos 5 modelos relatados anteriormente: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999), *Ambrose* (1980), *Nikitin*, *Pavlov* e *Bogatishcheva* (2005) e *Joback* (1984; 1987) [b].

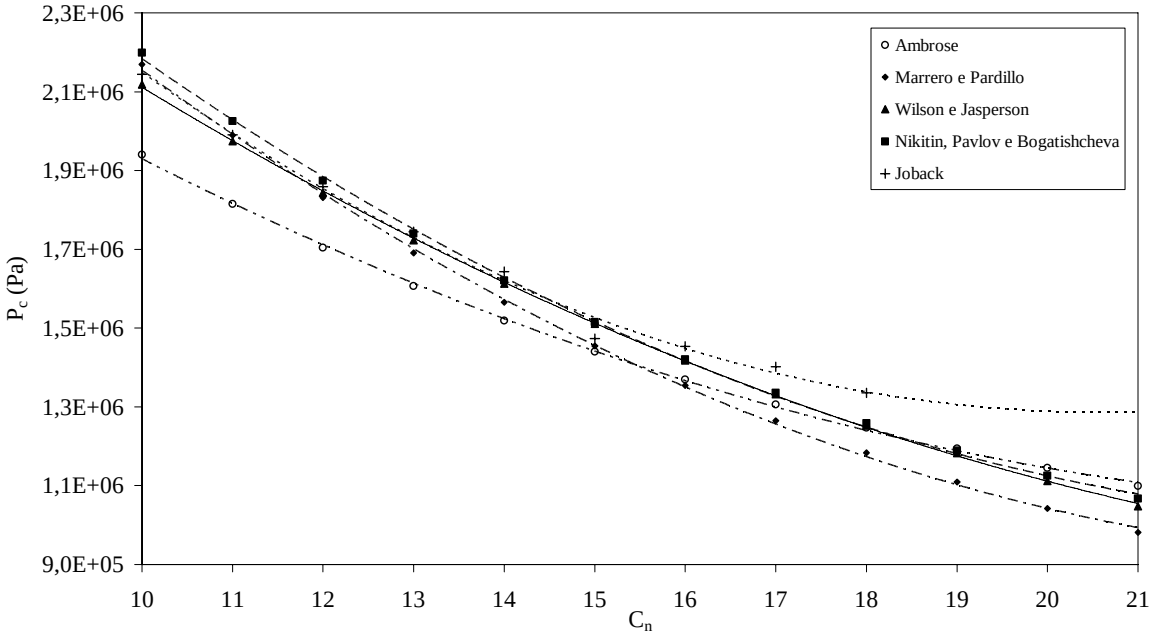


Figura 10: Pressão Crítica dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21} – comparação de resultados.

Tabela 12 – Resultados obtidos da Pressão Crítica dos ésteres metílicos saturados, para cada modelo estudado:

Nome	**Fórmula química**	**P_c (Pa)** ***Ambrose***	**P_c (Pa)** ***Marrero* e *Pardillo***	**P_c (Pa)** ***Wilson* e *Jasperson***	**P_c (Pa)** ***Nikitin, Pavlov* e *Bogatishcheva***	**P_c (Pa)** ***Joback***
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	1,941E+06	2,169E+06	2,118E+06	2,199E+06	2,144E+06
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	1,815E+06	1,989E+06	1,975E+06	2,026E+06	1,991E+06
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	1,704E+06	1,831E+06	1,844E+06	1,874E+06	1,859E+06
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	1,606E+06	1,691E+06	1,723E+06	1,740E+06	1,744E+06
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	1,519E+06	1,566E+06	1,613E+06	1,621E+06	1,644E+06
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	1,441E+06	1,455E+06	1,511E+06	1,516E+06	1,474E+06
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	1,370E+06	1,355E+06	1,418E+06	1,421E+06	1,454E+06
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	1,306E+06	1,265E+06	1,332E+06	1,336E+06	1,401E+06
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	1,247E+06	1,183E+06	1,253E+06	1,259E+06	1,336E+06
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	1,194E+06	1,110E+06	1,182E+06	1,189E+06	
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	1,145E+06	1,043E+06	1,112E+06	1,125E+06	
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	1,100E+06	9,815E+05	1,048E+06	1,067E+06	

A irregularidade dos pontos propostos por *Joback* [b] é novamente verificada o que reforça as dúvidas quanto à sua qualidade. Os restantes modelos apresentam uma boa coerência entre si sendo o melhor o de *Wilson* e *Jasperson* (1996). Como já foi referido, é provado pelo cálculo das pressões de vapor, que mostraram um bom ajuste às pressões de

vapor experimentais na Figura 8, e que foram determinadas através do *PR-EoS* utilizando os resultados de T_c e P_c de *Wilson* e *Jasperson* e de *Han* e *Peng* no factor acêntrico ω, para os mesmos valores de temperatura dos dados experimentais.

2.1.6 Factores acêntricos

O factor acêntrico ω, mede o desvio do comportamento de substâncias puras relativamente às moléculas esféricas, e é relevante para a descrição das propriedades de um fluido através de um modelo baseado na teoria dos estados correspondentes como é o caso da equação de estado utilizado no presente trabalho.

Na ausência de dados de pressão de vapor a temperaturas altas torna-se impossível obter uma adequada estimativa do factor acêntrico a partir dos dados experimentais. Os valores utilizados neste trabalho foram obtidos usando o modelo de contribuição de grupos proposto por *Han* e *Peng* (1993). A sua validade e coerência com as demais propriedades críticas foi estabelecida comparando os valores das previsões de pressão de vapor e densidades destes compostos usando a equação de *Peng–Robinson* (41) com os respectivos valores experimentais.

A correlação de *Han* e *Peng* [17] é um método de contribuição de grupos é aplicável a uma vasta gama de compostos orgânicos e, para além da sua simplicidade, é também bastante precisa. Pode ser descrita por:

$$\omega = 0{,}004423 \times \left[\ln\left(3{,}3063 + \sum_i n_i \times \varepsilon_i \right) \right]^{3{,}651} \qquad (19)$$

onde n_i representa o nº de grupos i e ε_i a contribuição do grupo i.

Os valores correspondentes às contribuições de grupos (ε_i) do modelo de *Han* e *Peng* encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Contribuições de grupos para a Eq. (19), do modelo de *Han* e *Peng* [17]:

Grupo i	ε_i
CH_3–	3,4381
–CH_2–	3,4381
–COO–	14,4390

Alternativamente estimaram-se os factores acêntricos ajustando-os aos valores experimentais de pressão de vapor através da equação de *Peng–Robinson* utilizando para o efeito as propriedades críticas de *Wilson* e *Jasperson.* Esta abordagem permite avaliar da qualidade dos factores acêntricos obtidos pelo método de *Han* e *Peng*.

Na Tabela 14 encontram-se os valores obtidos do factor acêntrico, determinados segundo os dois métodos acima descritos. Na Figura 11 estão representados os resultados para uma melhor comparação entre eles.

Tabela 14 – Resultados obtidos do Factor Acêntrico dos ésteres metílicos saturados, para cada modelo estudado:

Nome	**Fórmula química**	**ω** ***Peng-Robinson***	**ω** ***Han* e *Peng***
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	0,681	0,628
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	0,668	0,669
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	0,708	0,709
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	0,734	0,749
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	0,763	0,787
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	0,795	0,825
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	0,829	0,862
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	0,861	0,899
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	0,907	0,935
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	0,934	0,970
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	0,983	1,005
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	1,031	1,039

O modelo *Han* e *Peng* , pela sua boa descrição das pressões de vapor utilizando as propriedades críticas de *Wilson* e *Jasperson* conforme mostrado na Figura 8 é o modelo definido a usar para a previsão das propriedades críticas dos ésteres de metilo saturados em estudo.

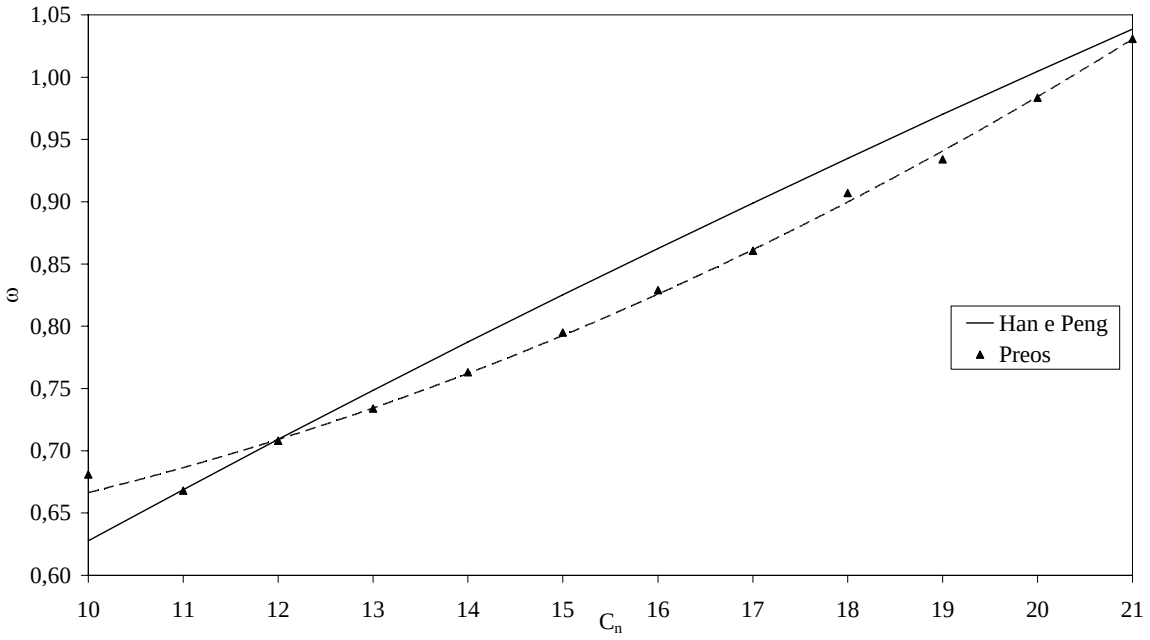
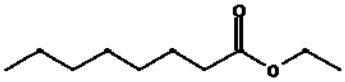
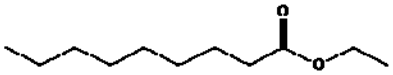
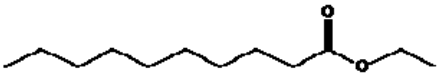
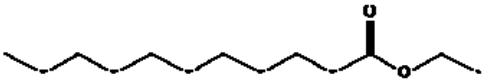
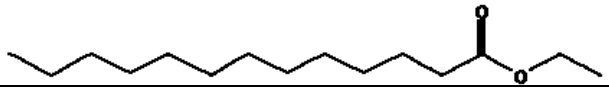
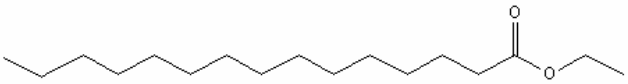
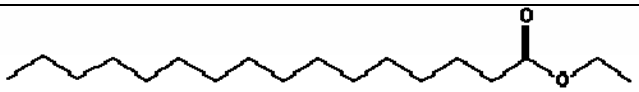
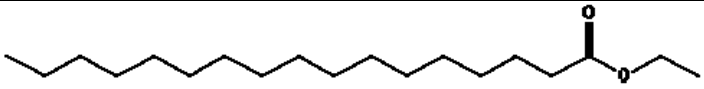
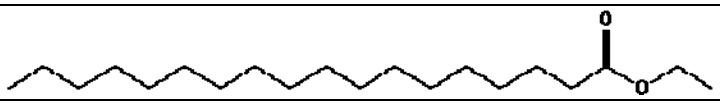


Figura 11: Factor Acêntrico dos Ésteres Metílicos saturados, entre C_{10} e C_{21} – comparação de resultados.

2.2. Ésteres etílicos

Na Tabela 15 encontram-se listados os ésteres etílicos saturados estudados e é apresentada a sua fórmula de estrutura e o seu nome comum.

Tabela 15 – Ésteres Etílicos saturados: nome, fórmula e estrutura química

Nome	Fórmula e estrutura química	
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	
Tridecanoato de Etilo	$C_{15}H_{30}O_2$	
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	
Pentadecanoato de Etilo	$C_{17}H_{34}O_2$	
Palmitato de Etilo	$C_{18}H_{36}O_2$	
Margarato de Etilo	$C_{19}H_{38}O_2$	
Estearato de Etilo	$C_{20}H_{40}O_2$	

2.2.1 Temperaturas de fusão

Na Tabela 16 encontra-se o valor da temperatura de fusão para cada éster etílico saturado estudado. Este valor resulta da média aritmética dos resultados encontrados na literatura e que podem ser consultados no Apêndice B1. As incertezas reportadas são os

valores dos desvios padrão dos dados experimentais. Na Figura 12 representa-se a variação da T_{fus} com o comprimento da cadeia molecular. Devido à ausência de resultados, é impossível falar em efeito de paridade evidente, como o verificado nos ésteres de metilo. É, contudo, possível estabelecer uma relação entre os valores de T_{fus} dos ésteres de etilo com C_n par. O mesmo não se pode observar para os ésteres de etilo com C_n ímpar. A escassez de valores experimentais dos ésteres de etilo será um obstáculo constante ao longo deste trabalho.

Tabela 16 – Compilação dos valores médios da Temperatura de Fusão dos ésteres etílicos saturados:

Nome	Fórmula química	T_{fus} (K)	σ (+/–)
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	229,23	1,17
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	228,70	0,00
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	253,15	0,00
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	258,95	0,39
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	271,33	0,04
Tridecanoato de Etilo	$C_{15}H_{30}O_2$	272,37	0,06
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	285,27	0,25
Palmitato de Etilo	$C_{18}H_{36}O_2$	296,84	1,12
Estearato de Etilo	$C_{20}H_{40}O_2$	306,13	1,29

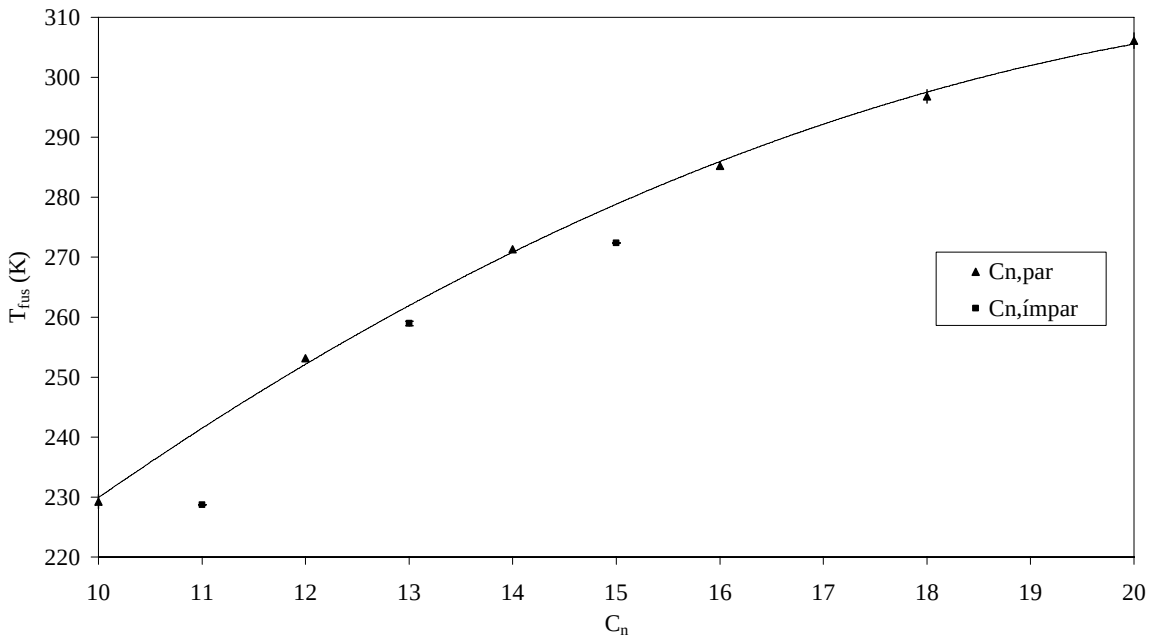


Figura 12: Temperatura de Fusão dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20}.

A correlação obtida para cada conjunto de valores de T_{fus} para os compostos com um nº total de átomos de carbono C_n par é bastante satisfatória e é dada por:

$$T_{fus}|_{n,par} = -0{,}445\ C_{n,par}^2 + 20{,}90\ C_{n,par} + 65{,}337 \quad (20)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9993.

2.2.2 Entalpias de fusão

Na Tabela 17 apresenta-se o valor da entalpia de fusão para cada éster etílico saturado estudado. Este valor resulta da média aritmética dos resultados encontrados na literatura e que podem ser consultados no Apêndice B2. As incertezas reportadas são os valores dos desvios padrão dos dados experimentais. Na Figura 13 encontra-se a representação dos valores de $\Delta_{fus}H$ em função do nº total de átomos de carbono C_n na cadeia molecular. Há um aumento de $\Delta_{fus}H$ com o aumento do comprimento na cadeia molecular do éster. Mais uma vez, devido à ausência de resultados, é impossível falar em efeito de paridade evidente, como o verificado nos ésteres de metilo. No entanto, é possível estabelecer uma relação entre os valores de $\Delta_{fus}H$ dos ésteres de etilo com C_n par. O mesmo não se pode observar para os ésteres de etilo com C_n ímpar.

Tabela 17 – Compilação dos valores médios da Entalpia de Fusão dos ésteres etílicos saturados:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{fus}H$ (kJ.mol^{-1})	σ (+/–)
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	36,12	0,03
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	38,00	0,00
Tridecanoato de Etilo	$C_{15}H_{30}O_2$	41,33	1,10
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	43,69	0,00
Palmitato de Etilo	$C_{18}H_{36}O_2$	53,95	0,00
Estearato de Etilo	$C_{20}H_{40}O_2$	61,45	0,00

Desprezou-se o valor para o miristato de etilo no desenvolvimento da correlação dado o seu desvio relativamente aos restantes valores.

A correlação obtida para cada conjunto de valores de $\Delta_{fus}H$ é satisfatória. Na Figura 13, para os compostos com um nº total de átomos de carbono C_n par a linha sólida contínua é representada por:

$$\Delta_{fus}H_{n,par} = 3{,}919\ C_{n,par} - 16{,}795 \quad (21)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9998.

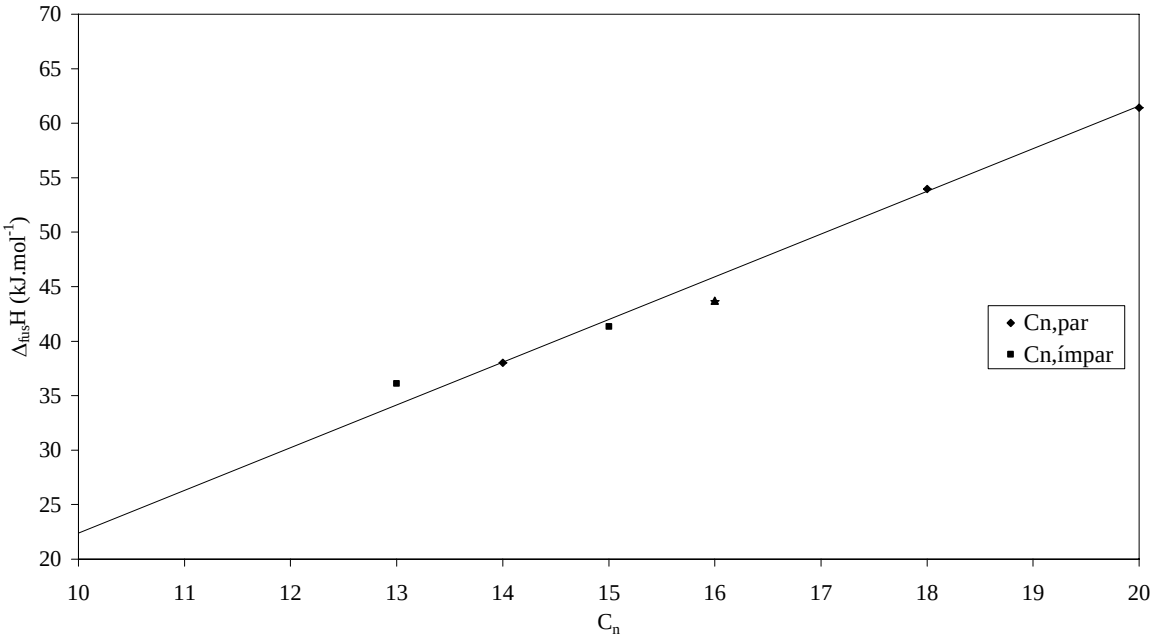


Figura 13: Entalpia de Fusão dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20}.

2.2.3 Entalpias de vaporização

A Tabela 18 exibe o valor da entalpia de vaporização no estado padrão (298,15 K e 1 atm) para cada éster etílico saturado estudado. Este valor resulta da média aritmética dos resultados encontrados na literatura, que podem ser consultados no Apêndice B3. As incertezas reportadas são os valores dos desvios padrão dos dados experimentais. Na Figura 14 apresenta-se a evolução de $\Delta_{vap}H^o$ ao longo do comprimento da cadeia molecular. Há um aumento linear de $\Delta_{vap}H^o$ com o aumento do nº total de átomos de carbono C_n na cadeia molecular do éster.

Tabela 18 – Compilação dos valores médios da Entalpia de Vaporização dos ésteres etílicos saturados, a 298,15 K e 1 atm:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{vap}H^o$ (kJ.mol^{-1})	σ (+/–)
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	59,0	0,00
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	64,0	0,00
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	67,0	0,00
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	72,0	0,00

A correlação obtida para o conjunto de valores de $\Delta_{vap}H^o$ dos ésteres etílicos está representada na Figura 14 por uma linha sólida e resultou na seguinte expressão:

$$\Delta_{vap}H^o = 4{,}2\ C_n + 17{,}2 \qquad (22)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,991.

A ausência de valores conhecidos de $\Delta_{vap}H^o$ dos ésteres de etilo, na literatura, foi superada considerando as entalpias de vaporização dos acetatos de alquilo com igual nº total de átomos de carbono na cadeia molecular. Os acetatos de alquilo são compostos moleculares do tipo CH_3CO_2R onde R representa um grupo alquilo de cadeia saturada ligado a um oxigénio. Diferem dos ésteres de etilo ($RCO_2CH_2CH_3$) no posicionamento do grupo etilo (CH_3CH_2) relativamente ao grupo alquilo. Nos acetatos de alquilo o grupo etilo faz parte da cadeia principal e nos ésteres de etilo é o alquilo. Esta é uma desigualdade estrutural que não é muito relevante nas propriedades termofísicas de cada um dos compostos, tais como a $\Delta_{vap}H^o$, T_{eb} e P_v.

É conhecida uma correlação proposta por *Krasnykh et al.* [18] para os acetatos de alquilo, que se segue:

$$\Delta_{vap}H^o = 4{,}56\ C_n + 16{,}01 \qquad (23)$$

Esta dependência da entalpia de vaporização no nº total de carbonos C_n só é aplicável para $C_n \geq 2$. Na Figura 14 encontram-se os resultados obtidos de $\Delta_{vap}H^o$ para os ésteres de etilo e para os acetatos de alquilo.

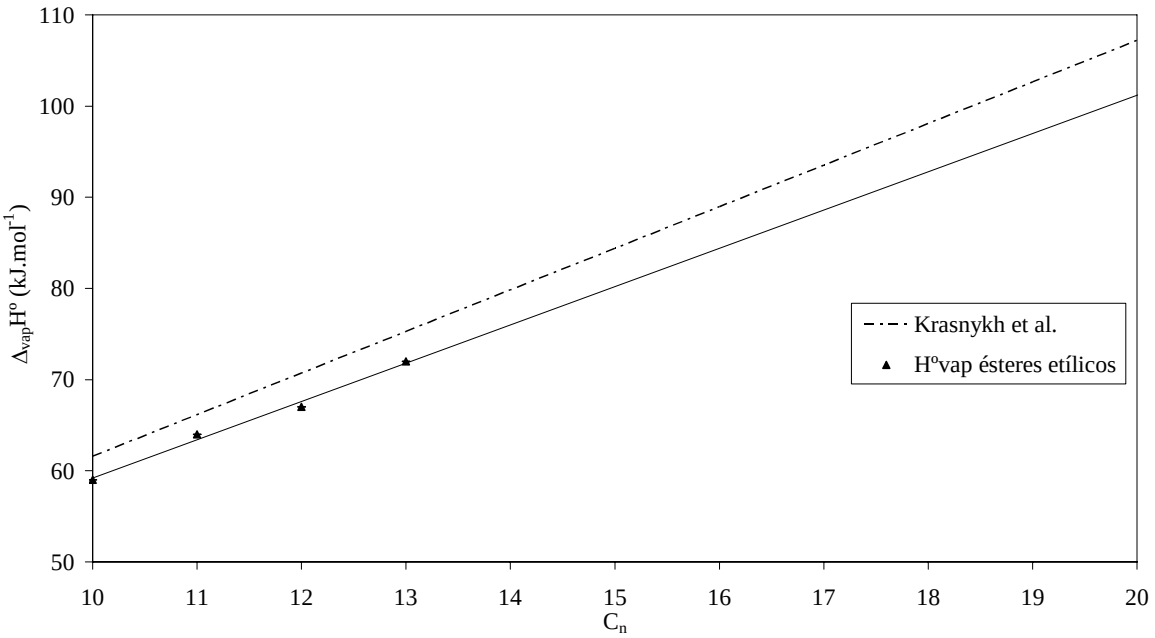


Figura 14: Entalpias de Vaporização dos Ésteres Etílicos saturados e do Acetatos de Alquilo entre C_{10} e C_{20}, a 298,15 K e 1 atm.

Relacionando o aumento de $\Delta_{vap}H^o$ com o nº total de átomos de carbono presentes na cadeia molecular dos ésteres de etilo, dos alcanos, dos acetatos de alquilo e dos ésteres de metilo, entre C_{10} e C_{25}, chegou-se ao resultado apresentado na Figura 15, onde é possível verificar que as rectas obtidas de cada conjunto de pontos não são paralelas. No caso dos ésteres de etilo, a escassez de valores conhecidos na literatura contribuiu para que os resultados apresentados não permitam uma boa comparação e análise.

Utilizando dados de entalpias de vaporização dos acetatos de alquilo disponíveis na literatura [18] verificou-se um comportamento aproximadamente semelhante ao dos ésteres de metilo discutidos anteriormente, em que os declives das rectas de cada conjunto de pontos são muito semelhantes. Contudo, neste caso esse paralelismo não é tão evidente uma vez que se denota uma certa convergência dos valores à medida que o comprimento da cadeia aumenta.

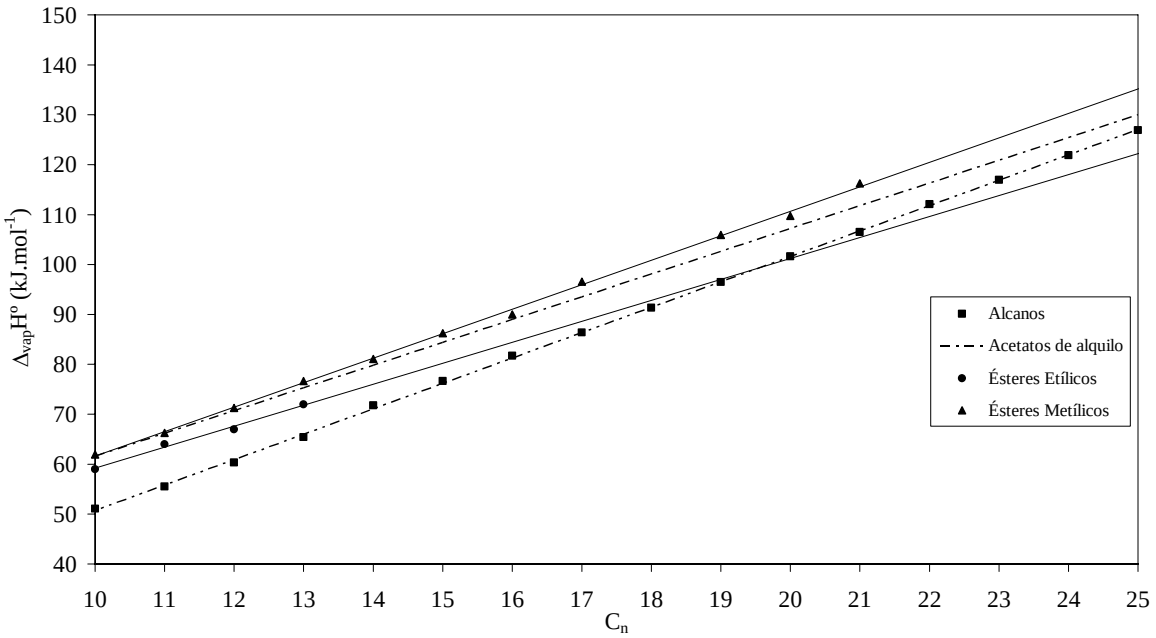


Figura 15: Comparação entre as Entalpias de Vaporização dos Ésteres Etílicos e Metílicos saturados, dos Alcanos e dos Acetatos de Alquilo, a 298,15 K e 1 atm.

Este estudo prévio indica que os valores apresentados para $\Delta_{vap}H^o$ dos ésteres etílicos poderão estar afectados por erros, e não são suficientes para permitir o desenvolvimento de uma correlação para a sua descrição. Uma análise mais detalhada aos valores apresentados, que se encontra na Tabela 19, vem reforçar essa hipótese. Por comparação com os restantes grupos de compostos, alcanos e acetatos, o declive da regressão que melhor descreve a variação da entalpia de vaporização dos ésteres etílicos com o tamanho da cadeia deveria ser ~5, e é este o valor adoptado e representado na Figura 16 onde é possível verificar uma maior coerência de resultados.

Tabela 19 – Análise estatística aos valores da Entalpia de Vaporização de cada grupo de compostos estudados:

Grupo	Declive (m)	95% inferior	95% superior
Alcanos	5,09	5,05	5,13
Acetatos de Alquilo	4,56	4,56	4,56
Ésteres de Metilo saturados	4,90	4,80	5,01
Ésteres de Etilo saturados	4,20	2,98	5,42

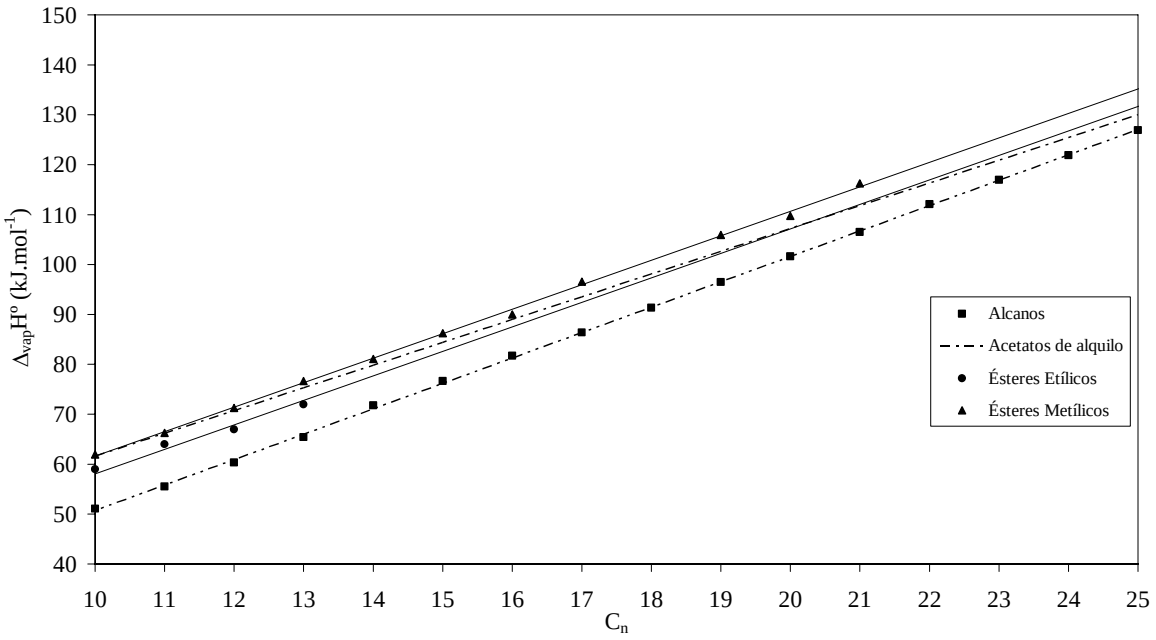


Figura 16: Entalpias de Vaporização dos Ésteres Etílicos e Metílicos saturados, dos Alcanos e dos Acetatos de Alquilo, a 298,15 K e 1 atm.

A correlação adoptada para o conjunto de valores de $\Delta_{vap}H^o$ dos ésteres etílicos é a seguinte:

$$\Delta_{vap}H^o = 4{,}9\ C_n + 9 \qquad (24)$$

2.2.4 Pressões de vapor e temperaturas de ebulição

Como já discutimos acima a temperatura de ebulição (T_{eb}) é muito importante, pois é utilizada na estimativa das propriedades críticas em várias correlações. Pequenos erros na estimativa do seu valor vão-se reflectir, posteriormente, nas propriedades críticas. Na Tabela 20 estão os valores de T_{eb} que resultam da média aritmética dos resultados encontrados na literatura e que podem ser consultados no Apêndice B4. As incertezas reportadas são os valores dos desvios padrão dos dados experimentais. Na Figura 17 representa-se a T_{eb} em função do comprimento da cadeia molecular. Verifica-se um aumento linear de T_{eb} com o aumento do nº total de átomos de carbono C_n na cadeia molecular do éster. Devido à ausência de dados experimentais, para alguns dos compostos estudados, foi feita uma extrapolação a partir dos valores conhecidos, para obter as respectivas temperaturas de ebulição.

Tabela 20 – Compilação dos valores médios da Temperatura de Ebulição dos ésteres etílicos saturados:

Nome	Fórmula química	T_{eb} (K)	σ (+/–)
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	481,19	2,54
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	499,16	4,04
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	516,83	1,88
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	544,89	3,37
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	575,10	9,76

A correlação dos valores experimentais de T_{eb} é representada por uma linha sólida contínua, na Figura 17, e é dada pela expressão que se segue:

$$T_{eb} = 197{,}94 \times \ln(C_n) + 24{,}74 \qquad (25)$$

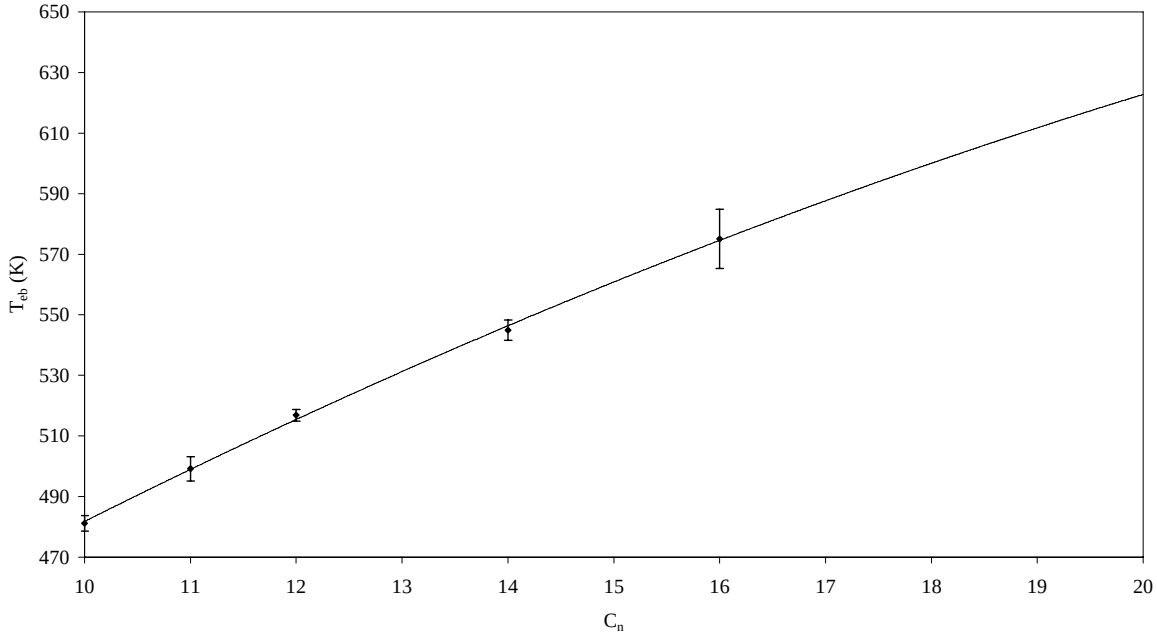


Figura 17: Temperatura de Ebulição dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20}.

Tal como se procedeu com os ésteres de metilo, os valores das temperaturas de ebulição dos ésteres de etilo obtidos foram avaliados através da qualidade das previsões das pressões de vapor que se obtêm utilizando a equação de *Peng–Robinson*, *PR-EoS*. Na Figura 18 encontram-se os valores experimentais de $\log(P_v)$ em função do inverso da temperatura de alguns ésteres de etilo (pontos sólidos e coloridos) e dos acetatos de alquilo (pontos delineados sem preenchimento) (Apêndice B5). Foram testados dois modelos de estimativa das propriedades críticas T_c e P_c: o de *Wilson* e *Jasperson* (W-J) representado na forma de uma linha descontínua, e o modelo de *Nikitin et al.* (N-P-B) que se representa por uma linha contínua. O factor acêntrico usado foi o determinado segundo a relação de *Han* e

Peng. Verifica-se que foi obtida uma boa descrição dos ésteres de etilo com o modelo de *Nikitin et al*.

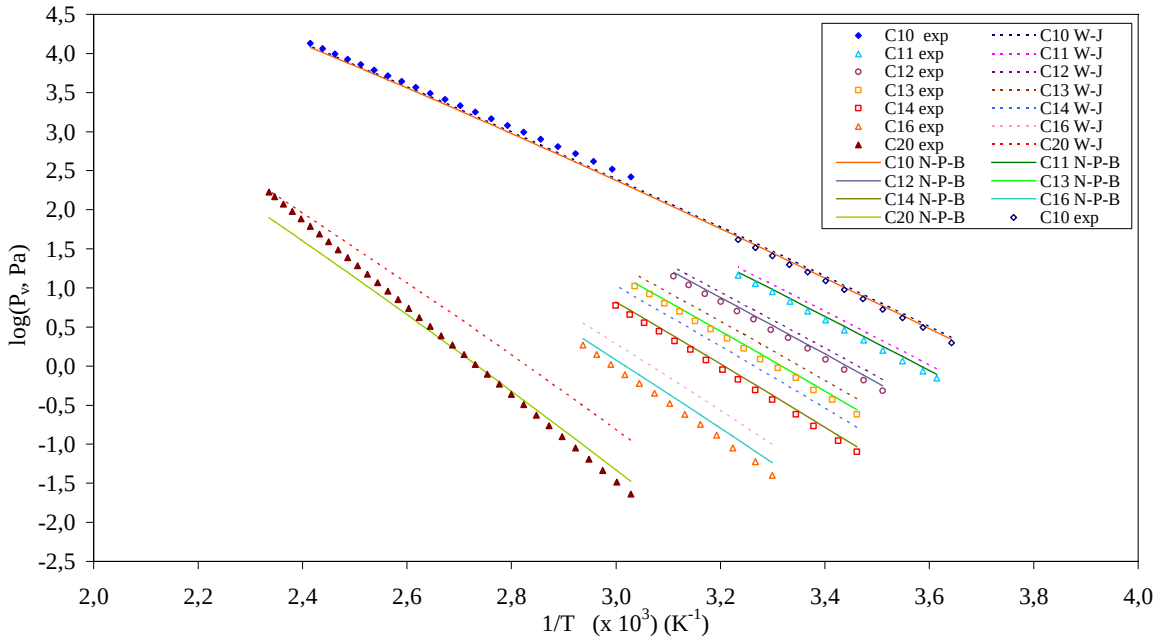


Figura 18: Pressão de Vapor dos Ésteres Etílicos saturados: valores experimentais e calculados a partir de T_{eb}.

2.2.5 Propriedades críticas

As propriedades críticas foram estimadas através dos 5 modelos disponíveis na literatura descritos anteriormente: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999), *Ambrose* (1980), *Nikitin*, *Pavlov* e *Bogatishcheva* (2005) e *Joback* (1984; 1987).

2.2.5.1 Temperaturas críticas

Na Tabela 21 encontram-se os valores obtidos resultantes de T_c para cada um dos modelos testados, representados na Figura 19 onde é possível observar o comportamento de cada um deles com o nº total de átomos de Carbono C_n na cadeia molecular. Foram encontrados na literatura dois valores experimentais de T_c, referentes ao caprilato e ao pelargonato de etilo: 658,71 [a] e 673,96 [a] respectivamente. A temperatura crítica foi

estimada através dos 5 modelos relatados atrás: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999), *Ambrose* (1980), *Nikitin*, *Pavlov* e *Bogatishcheva* (2005) e *Joback* (1984; 1987).

Tabela 21 – Resultados obtidos da Temperatura Crítica dos ésteres etílicos saturados, para cada modelo estudado:

Nome	**Fórmula química**	**T_c (K)** ***Ambrose***	**T_c (K)** ***Marrero* e *Pardillo***	**T_c (K)** ***Wilson* e *Jasperson***	**T_c (K)** ***Nikitin, Pavlov* e *Bogatishcheva***	**T_c (K)** ***Joback***
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	644,46	641,27	654,57	656,39	667,51
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	660,34	656,89	669,79	674,00	676,81
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	677,00	673,54	685,70	690,21	694,36
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	686,63	683,49	694,39	705,21	709,91
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	698,96	696,49	705,72	719,13	723,33
Tridecanoato de Etilo	$C_{15}H_{30}O_2$	713,90	712,49	719,59	732,12	734,80
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	727,24	727,35	731,75	744,27	744,93
Pentadecanoato de Etilo	$C_{17}H_{34}O_2$	741,66	743,81	744,92	755,68	754,79
Palmitato de Etilo	$C_{18}H_{36}O_2$	755,70	760,44	757,61	766,41	765,87
Margarato de Etilo	$C_{19}H_{38}O_2$	769,82	777,77	770,30	776,54	
Estearato de Etilo	$C_{20}H_{40}O_2$	784,02	795,86	783,00	786,12	

Os modelos apresentam uma boa coerência entre si sendo o melhor o de *Nikitin*, *Pavlov* e *Bogatishcheva* (2005). Isto é fundamentado através do cálculo das pressões de vapor, que mostraram um bom ajuste às pressões de vapor experimentais na Figura 18, e que foram determinadas através do *PR-EoS* utilizando os resultados de T_c e P_c de *Nikitin et al.*, e os de *Han* e *Peng* para o factor acêntrico, ω.

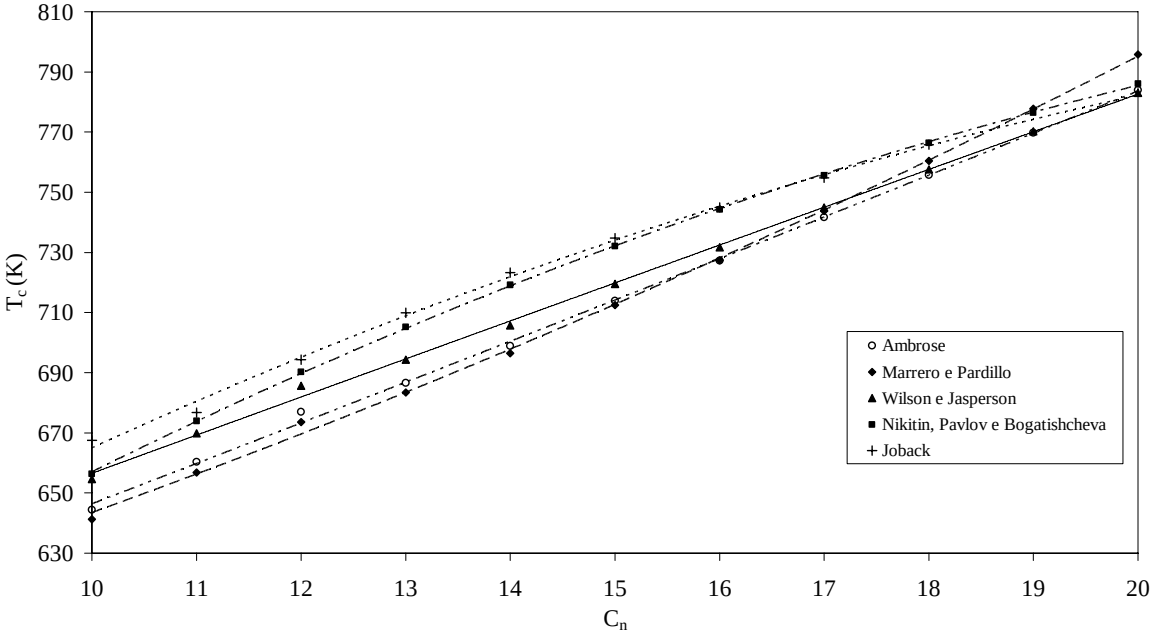


Figura 19: Temperatura Crítica dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20} – comparação de resultados.

2.2.5.2 Pressões críticas

Na Tabela 22 encontram-se os resultados de P_c para cada um dos modelos testados, representados na Figura 20 onde é possível observar o comportamento de cada um deles com o nº total de átomos de Carbono C_n na cadeia molecular. Assim como a temperatura crítica, a pressão crítica foi estimada através dos 5 modelos já nomeados: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999), *Ambrose* (1980), *Nikitin*, *Pavlov* e *Bogatishcheva* (2005) e *Joback* (1984; 1987).

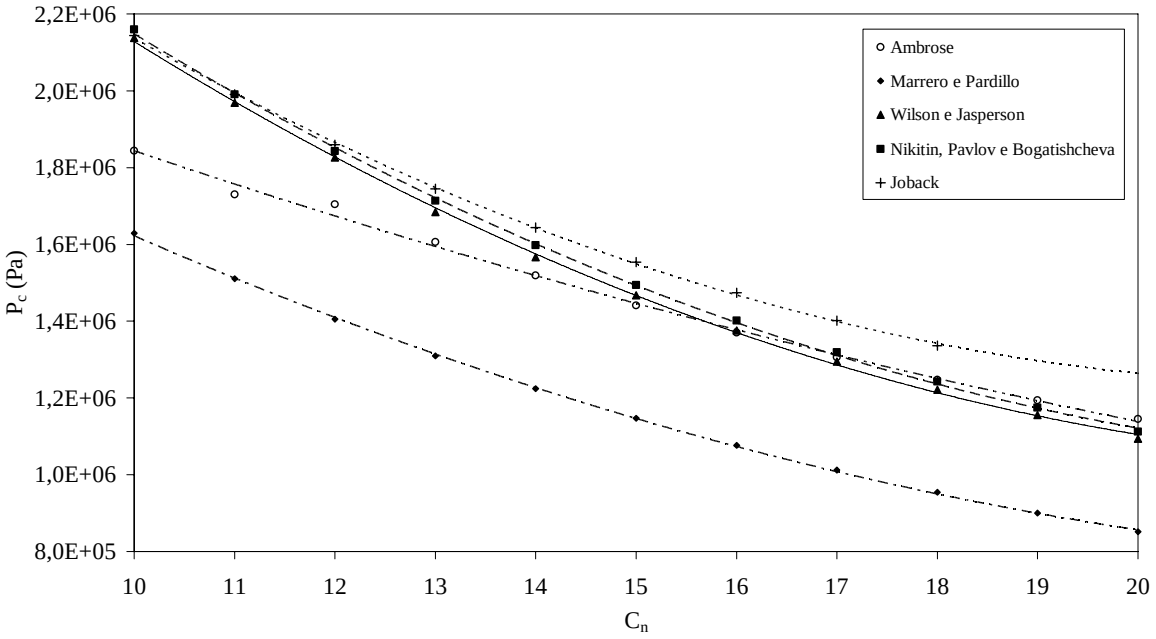


Figura 20: Pressão Crítica dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20} – comparação de resultados.

O modelo que apresenta as melhores estimativas é o de *Nikitin*, *Pavlov* e *Bogatishcheva* (2005). Como já foi referido, é provado pelo cálculo das pressões de vapor, que mostraram um bom ajuste às pressões de vapor experimentais na Figura 18, e que foram determinadas através do *PR-EoS* utilizando os resultados de T_c e P_c de *Nikitin et al.* e de *Han* e *Peng* no factor acêntrico ω, para os mesmos valores de temperatura dos dados experimentais.

Tabela 22 – Resultados obtidos da Pressão Crítica dos ésteres etílicos saturados, para cada modelo estudado:

Nome	Fórmula química	P_c (Pa) *Ambrose*	P_c (Pa) *Marrero* e *Pardillo*	P_c (Pa) *Wilson* e *Jasperson*	P_c (Pa) *Nikitin, Pavlov* e *Bogatishcheva*	P_c (Pa) *Joback*
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	1,844E+06	1,629E+06	2,138E+06	2,160E+06	2,144E+06
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	1,730E+06	1,510E+06	1,969E+06	1,991E+06	1,991E+06
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	1,704E+06	1,405E+06	1,826E+06	1,843E+06	1,859E+06
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	1,606E+06	1,310E+06	1,684E+06	1,713E+06	1,744E+06
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	1,519E+06	1,224E+06	1,566E+06	1,597E+06	1,644E+06
Tridecanoato de Etilo	$C_{15}H_{30}O_2$	1,441E+06	1,147E+06	1,467E+06	1,494E+06	1,554E+06
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	1,370E+06	1,076E+06	1,376E+06	1,402E+06	1,474E+06
Pentadecanoato de Etilo	$C_{17}H_{34}O_2$	1,306E+06	1,012E+06	1,295E+06	1,318E+06	1,401E+06
Palmitato de Etilo	$C_{18}H_{36}O_2$	1,247E+06	9,538E+05	1,222E+06	1,243E+06	1,336E+06
Margarato de Etilo	$C_{19}H_{38}O_2$	1,194E+06	9,002E+05	1,155E+06	1,174E+06	
Estearato de Etilo	$C_{20}H_{40}O_2$	1,145E+06	8,510E+05	1,094E+06	1,112E+06	

2.2.6 Factores acêntricos

Os valores utilizados neste trabalho foram obtidos usando o modelo de contribuição de grupos proposto por *Han* e *Peng* (1993). Da mesma forma adoptada nos ésteres de metilo, a sua validade e coerência com as demais propriedades críticas foi estabelecida comparando os valores das previsões de pressão de vapor e densidades dos ésteres de etilo usando a equação de *Peng–Robinson* (41) com os respectivos valores experimentais.

A correlação de *Han* e *Peng* [17] é dada por:

$$\omega = 0{,}004423 \times \left[\ln\left(3{,}3063 + \sum_i n_i \times \varepsilon_i \right) \right]^{3{,}651} \qquad (19)$$

onde n_i representa o nº de grupos i e ε_i a contribuição do grupo i.

Os valores correspondentes às contribuições de grupos (ε_i) do modelo de *Han* e *Peng* encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Contribuições de grupos para a Eq. (19), do modelo de *Han* e *Peng* [17]:

Grupo i	ε_i
CH_3–	3,4381
–CH_2–	3,4381
–COO–	14,4390

Alternativamente estimaram-se os factores acêntricos ajustando-os aos valores experimentais de pressão de vapor através da equação de *Peng–Robinson* utilizando para o

efeito as propriedades críticas de *Nikitin et al*. Esta abordagem permite avaliar da qualidade dos factores acêntricos obtidos pelo método de *Han* e *Peng*.

Na Tabela 23 encontram-se os valores obtidos do factor acêntrico, determinados segundo os dois métodos acima descritos. Na Figura 21 estão representados os resultados para uma melhor comparação entre eles.

O modelo *Han* e *Peng* , pela sua boa descrição das pressões de vapor utilizando as propriedades críticas de *Wilson* e *Jasperson* conforme mostrado na Figura 18 é o modelo definido a usar para a previsão das propriedades críticas dos ésteres de etilo saturados em estudo.

Tabela 23 – Resultados obtidos do Factor Acêntrico dos ésteres etílicos saturados, para cada modelo estudado:

Nome	Fórmula química	ω *Peng-Robinson*	ω *Han* e *Peng*
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	0,608	0,628
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	0,680	0,669
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	0,724	0,709
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	0,762	0,749
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	0,802	0,787
Tridecanoato de Etilo	$C_{15}H_{30}O_2$	-	0,825
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	0,892	0,862
Pentadecanoato de Etilo	$C_{17}H_{34}O_2$	-	0,899
Palmitato de Etilo	$C_{18}H_{36}O_2$	-	0,935
Margarato de Etilo	$C_{19}H_{38}O_2$	-	0,970
Estearato de Etilo	$C_{20}H_{40}O_2$	0,967	1,005

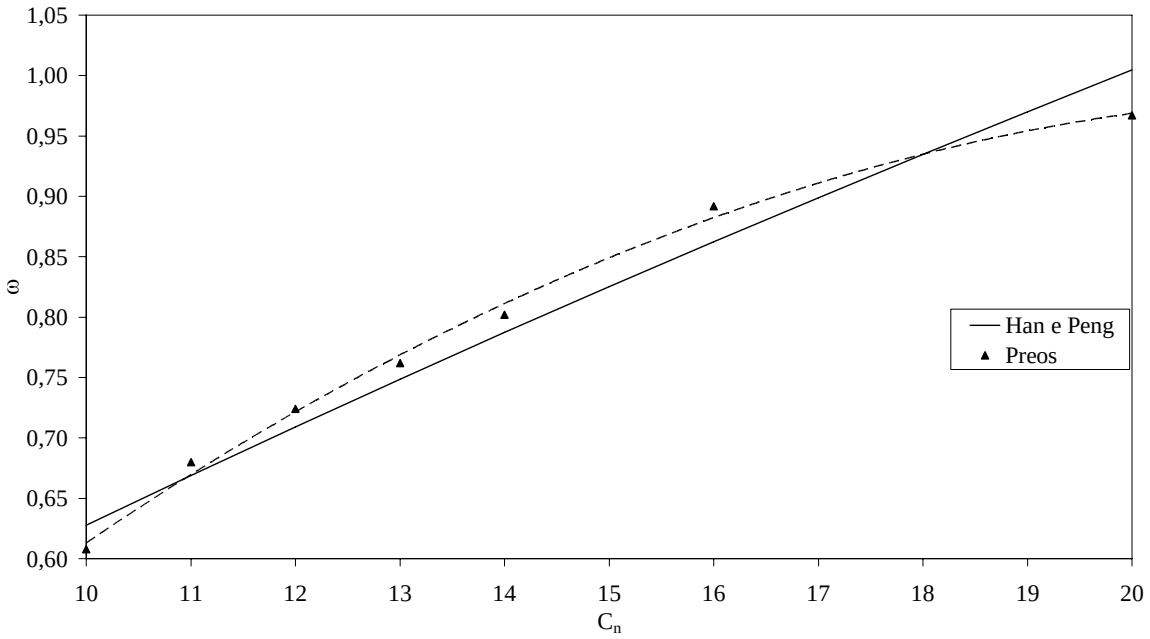


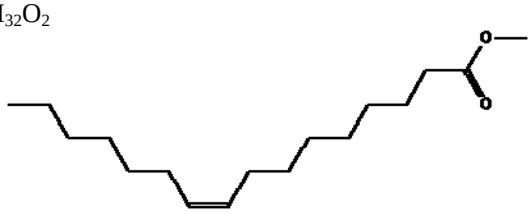
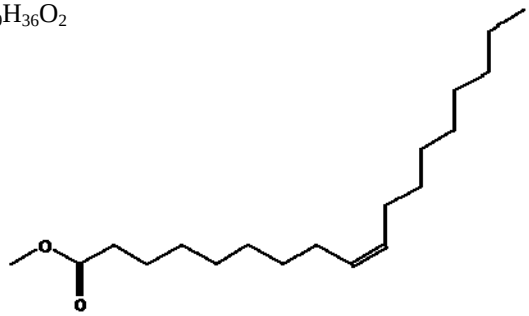
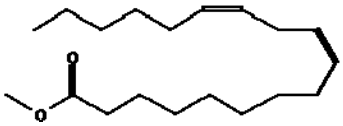
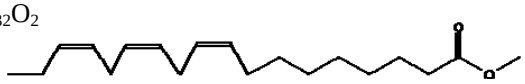
Figura 21: Factor Acêntrico dos Ésteres Etílicos saturados, entre C_{10} e C_{20} – comparação de resultados.

2.3 Ésteres metílicos insaturados

Na Tabela 24 encontram-se listados alguns dos ésteres de metilo insaturados estudados e é apresentada a sua fórmula de estrutura e o seu nome comum.

De seguida são apresentados os resultados obtidos das propriedades termofísicas estudadas para os ésteres insaturados. Devido à escassez de valores conhecidos para estes compostos é difícil efectuar um estudo mais aprofundado e rigoroso.

Tabela 24 – Ésteres Metílicos insaturados: nome, fórmula e estrutura química:

Nome	Fórmula e estrutura química
Palmitoleato de Metilo ou Z-9-Hexadecenoato de Metilo	$C_{17}H_{32}O_2$ 
Oleato de Metilo ou Z-9-Octadecenoato de Metilo	$C_{19}H_{36}O_2$ 
Linoleato de Metilo ou Z,Z-9,12-Octadecadienoato de Metilo	$C_{19}H_{34}O_2$ 
Linolenato de Metilo ou Z,Z,Z-9,12,15-Octadecatrienoato de Metilo	$C_{19}H_{32}O_2$ 

2.3.1 Temperaturas de fusão

Na Tabela 25 encontra-se o valor da temperatura de fusão para cada éster insaturado estudado e a respectiva fonte. A escassez de valores experimentais será um obstáculo constante ao longo deste trabalho.

Tabela 25 – Compilação dos valores da Temperatura de Fusão dos ésteres metílicos insaturados:

Nome	Fórmula química	T_{fus} (K)	Ref.
Palmitoleato de Metilo	$C_{17}H_{32}O_2$	273,05	[c]
Oleato de Metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	260	[5], [19]
Linoleato de Metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	221	[5], [19]
Linolenato de Metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	216,15	[19]

2.3.2 Entalpias de fusão

A ausência de resultados experimentais das entalpias de fusão foi total.

2.3.3 Entalpias de vaporização

Na Tabela 26 encontra-se o valor da entalpia de vaporização padrão para cada éster insaturado estudado e a respectiva fonte. Na Figura 22 é representada a entalpia de vaporização padrão dos ésteres metílicos mono-insaturados em função do n.º total de átomos de carbono na cadeia molecular.

Tabela 26 – Compilação dos valores da Entalpia de Vaporização dos ésteres metílicos insaturados, encontrados na literatura, a 298,15K e 1 atm:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{vap}H^o$ (kJ.mol^{-1})	Ref.
Z-9-Tetradecenoato de Metilo	$C_{15}H_{28}O_2$	87,1	[20]
Z-10-Pentadecenoato de Metilo	$C_{16}H_{30}O_2$	91,7	[20]
Z-9-Hexadecenoato de Metilo	$C_{17}H_{32}O_2$	96,4	[20]
Z-10-Heptadecenoato de Metilo	$C_{18}H_{34}O_2$	100,8	[20]
Z-9-Octadecenoato de Metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	106,2	[20]
Z-11-Eicosenoato de Metilo	$C_{21}H_{40}O_2$	115,8	[20]
Z,Z-9,12-Octadecadienoato de Metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	107,8	[20]
Z,Z-11,14-Eicosadienoato de Metilo	$C_{21}H_{38}O_2$	117,5	[20]
Z,Z,Z-9,12,15-Octadecatrienoato de Metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	110,5	[20]

Na Figura 22, a linha sólida contínua representa a seguinte expressão:

$$\Delta_{vap}H^o = 4{,}793\ C_{n:1} + 14{,}993 \qquad (26)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9994.

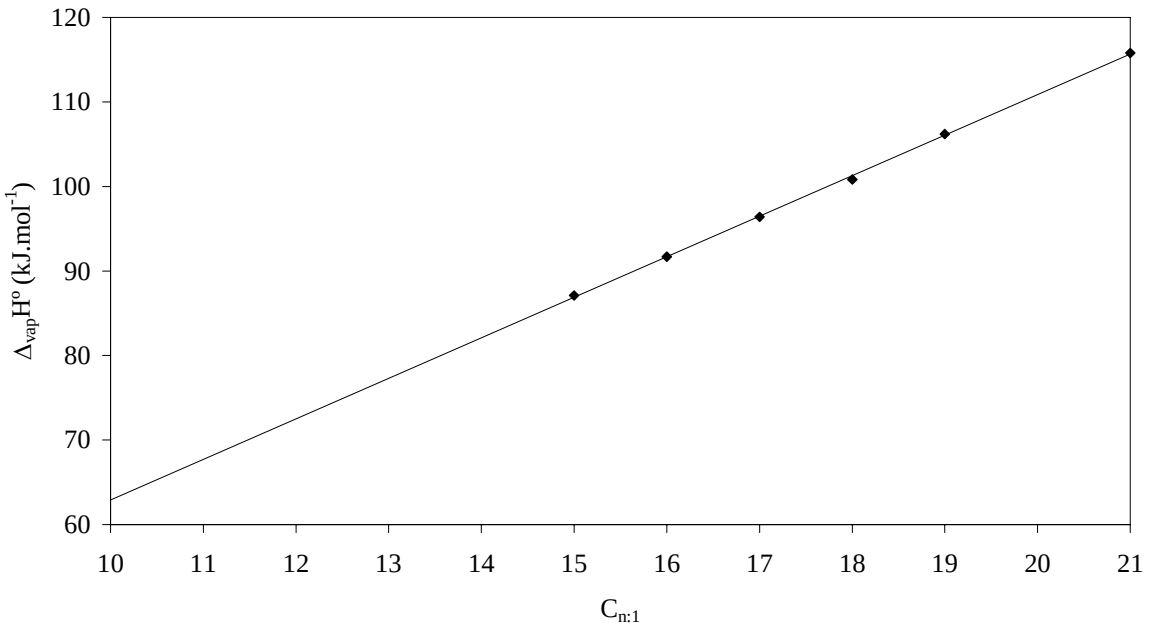


Figura 22: Entalpias de Vaporização dos ésteres metílicos mono-insaturados, entre C_{10} e C_{21}, a 298,15K e 1 atm.

2.3.4 Pressões de vapor e temperaturas de ebulição

Na Tabela 27 estão os valores de T_{eb} encontrados na literatura e a respectiva fonte.

Tabela 27 – Compilação dos valores da Temperatura de Ebulição dos ésteres metílicos insaturados:

Nome	Fórmula química	T_{eb} (K)	Ref.
Palmitoleato de Metilo	$C_{17}H_{32}O_2$	612,1	[13]
Oleato de Metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	622,2	[13]
		622,2	[13]
		622,2	[13]
Linoleato de Metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	632,0	[13]
Linolenato de Metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	639	[13]

Uma vez mais, para o desenvolvimento ou identificação de correlações para as propriedades críticas que permitam uma correcta descrição da fugacidade da fase líquida os valores das temperaturas de ebulição obtidos foram avaliados através da qualidade das previsões das pressões de vapor que se obtêm utilizando a equação de *Peng–Robinson*, *PR-EoS*. Os resultados apresentados na Figura 23 mostram que foi obtida uma boa descrição do oleato de metilo, enquanto que para o linoleato de metilo verifica-se um certo desvio entre os valores experimentais e os calculados. Estes foram os únicos compostos para os

quais foi possível comparar os resultados obtidos com valores experimentais recolhidos na literatura e que se encontram na Tabela 28.

Tabela 28 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos ésteres metílicos insaturados:

Éster Metílico	Modelo		Coeficientes				
	Autor	**Gama de T (K)**	**A**	**B**	**C**	**D**	**Ref.**
$C_{17}H_{32}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[298.15 , 450]	3,230E+08	-4,002E+06	4046,2	2,473	[20]
$C_{19}H_{36}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[298.15 , 450]	3,827E+08	-4,766E+06	5734,1	0,97	[20]
	Antoine	[428.72 , 485.22]	5,2252	2723,18	-91,822		[a]
$C_{19}H_{34}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[298.15 , 450]	3,573E+08	-4,565E+06	5053	1,606	[20]
$C_{19}H_{32}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[298.15 , 450]	3,736E+08	-4,759E+06	5126,5	1,269	[20]

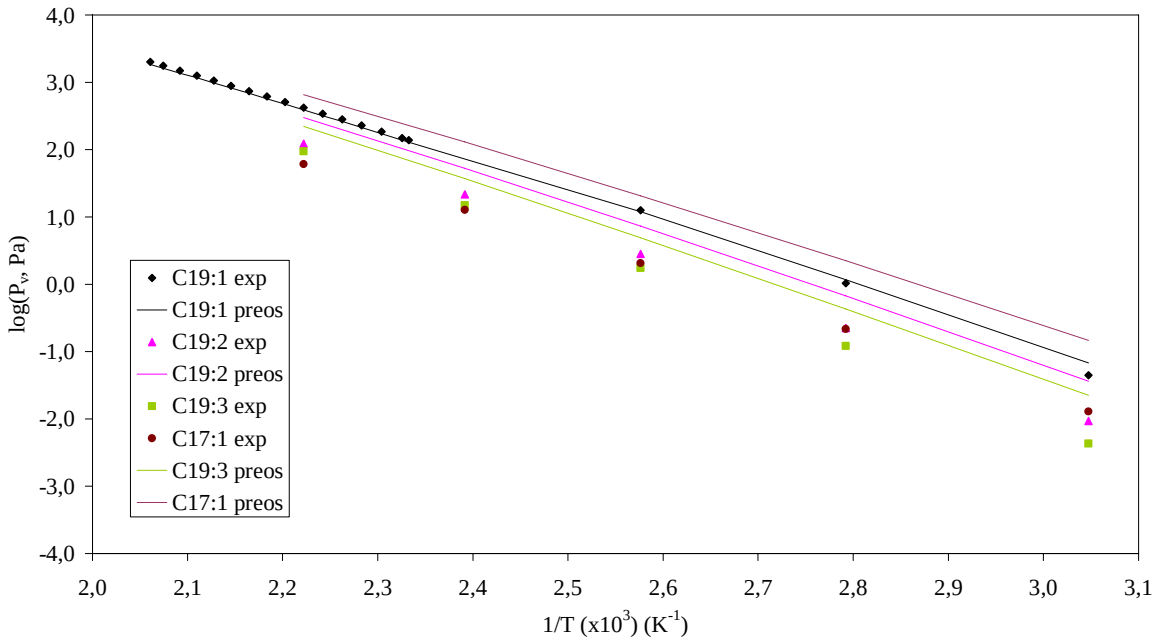


Figura 23: Pressão de Vapor dos ésteres metílicos insaturados: valores experimentais e calculados a partir de T_{eb}.

O oleato de metilo é o único para o qual o ajuste dos pontos é bom. O mesmo não se verifica para os restantes ésteres de metilo insaturados estudados, sendo a falta de dados na literatura um dos motivos para a falta de rigor neste estudo.

2.3.5 Propriedades críticas

Estas propriedades foram estimadas através de 3 dos 5 modelos disponíveis na literatura descritos anteriormente: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999) [14] e *Ambrose* (1980) [15]. Apenas os modelos de *Marrero* e *Pardillo* (1999) e *Ambrose* (1980) consideram a existência de grupos insaturados na cadeia molecular, o que valida a sua aplicação no estudo das propriedades críticas destes ésteres. O modelo de *Wilson* e *Jasperson* (1996) não pondera a presença de insaturações, contudo foi aplicado neste estudo para uma comparação mais ampla dos resultados obtidos.

Para os compostos insaturados, os valores correspondentes às contribuições atómicas e de grupos (*tcbk* e *pcbk*) do modelo de *Marrero* e *Pardillo* encontram-se na Tabela 29. Os valores correspondentes às contribuições atómicas e de grupos (Δ_T e Δ_P) do modelo de *Ambrose* encontram-se na Tabela 30.

Tabela 29 – Contribuições de grupos para as Eqs. (11) e (12), do modelo de *Marrero* e *Pardillo* [14]:

Átomo/Grupo	***tcbk***	***pcbk***
CH= e =CH	1,7377	0,1944
CH= e CH=	-1,766	-0,2291

Tabela 30 – Contribuições de grupos para as Eqs. (13) e (14), do modelo de *Ambrose* [15]:

Grupo	Δ_T	Δ_P
CH=	0,113	0,1935

2.3.5.1 Temperaturas críticas

Na Tabela 31 encontram-se os valores obtidos resultantes de T_c para cada um dos modelos testados. A temperatura crítica foi estimada através dos 3 modelos relatados atrás: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999) e *Ambrose* (1980).

Tabela 31 – Resultados obtidos da Temperatura Crítica dos ésteres metílicos insaturados, para cada modelo estudado:

Nome	**Fórmula química**	**T_c (K)** ***Ambrose***	**T_c (K)** ***Marrero* e *Pardillo***	**T_c (K)** ***Wilson* e *Jasperson***
Palmitoleato de Metilo	$C_{17}H_{32}O_2$	770,34	777,11	774,47
Oleato de Metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	772,34	782,29	773,58
Linoleato de Metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	786,37	796,66	788,40
Linolenato de Metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	797,26	808,16	800,10

2.3.5.2 Pressões críticas

Na Tabela 32 encontram-se os resultados de P_c para cada um dos modelos testados. Assim como a temperatura crítica, a pressão crítica foi estimada através dos 3 modelos já nomeados: *Wilson* e *Jasperson* (1996), *Marrero* e *Pardillo* (1999) e *Ambrose* (1980).

Tabela 32 – Resultados obtidos da Pressão Crítica dos ésteres metílicos insaturados, para cada modelo estudado:

Nome	Fórmula química	P_c (Pa) *Ambrose*	P_c (Pa) *Marrero* e *Pardillo*	P_c (Pa) *Wilson* e *Jasperson*
Palmitoleato de Metilo	$C_{17}H_{32}O_2$	1,334E+06	1,339E+06	1,374E+06
Oleato de Metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	1,217E+06	1,170E+06	1,182E+06
Linoleato de Metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	1,241E+06	1,236E+06	1,227E+06
Linolenato de Metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	1,266E+06	1,308E+06	1,269E+06

2.3.6 Factores acêntricos

Foi novamente aplicado o modelo de contribuição de grupos proposto por *Han* e *Peng* (1993) [17]. Da mesma forma adoptada nos ésteres de metilo e de etilo saturados, a sua validade e coerência com as demais propriedades críticas foi estabelecida comparando os valores das previsões de pressão de vapor e densidades usando a equação de *Peng–Robinson* (41) com os respectivos valores experimentais.

Han e *Peng* consideram a existência de insaturações na cadeia molecular. Os valores correspondentes às contribuições de grupos (ε_i) do modelo de *Han* e *Peng* encontram-se na Tabela 33.

Tabela 33 – Contribuições de grupos insaturados para a Eq. (19), do modelo de *Han* e *Peng* [17]:

Grupo i	ε_i
CH=	3,5129

Alternativamente estimaram-se os factores acêntricos ajustando-os aos valores experimentais de pressão de vapor através da equação de *Peng–Robinson* utilizando para o efeito as propriedades críticas de *Wilson* e *Jasperson*. Esta abordagem permite avaliar da qualidade dos factores acêntricos obtidos pelo método de *Han* e *Peng*.

Na Tabela 34 encontram-se os valores obtidos do factor acêntrico, determinados segundo os dois métodos acima descritos.

Tabela 34 – Resultados obtidos do Factor Acêntrico dos ésteres metílicos insaturados, para cada modelo estudado:

Nome	**Fórmula química**	**ω** ***Peng-Robinson***	**ω** ***Han* e *Peng***
Palmitoleato de Metilo	$C_{17}H_{32}O_2$	1,369	0,901
Oleato de Metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	0,956	0,972
Linoleato de Metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	1,586	0,973
Linolenato de Metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	1,194	0,975

3. Desenvolvimento de correlações gerais para ésteres

É agora efectuada uma análise aos ésteres metílicos e etílicos, quanto às suas propriedades termofísicas estudadas nos capítulos anteriores, com o objectivo de desenvolver correlações válidas para ambos. Na Figura 24 está representado o comportamento da temperatura de fusão destes dois compostos em função do n.º total de átomos de carbono na cadeia molecular do éster correspondente. Verifica-se que a T_{fus} dos ésteres metílicos é superior à dos ésteres etílicos.

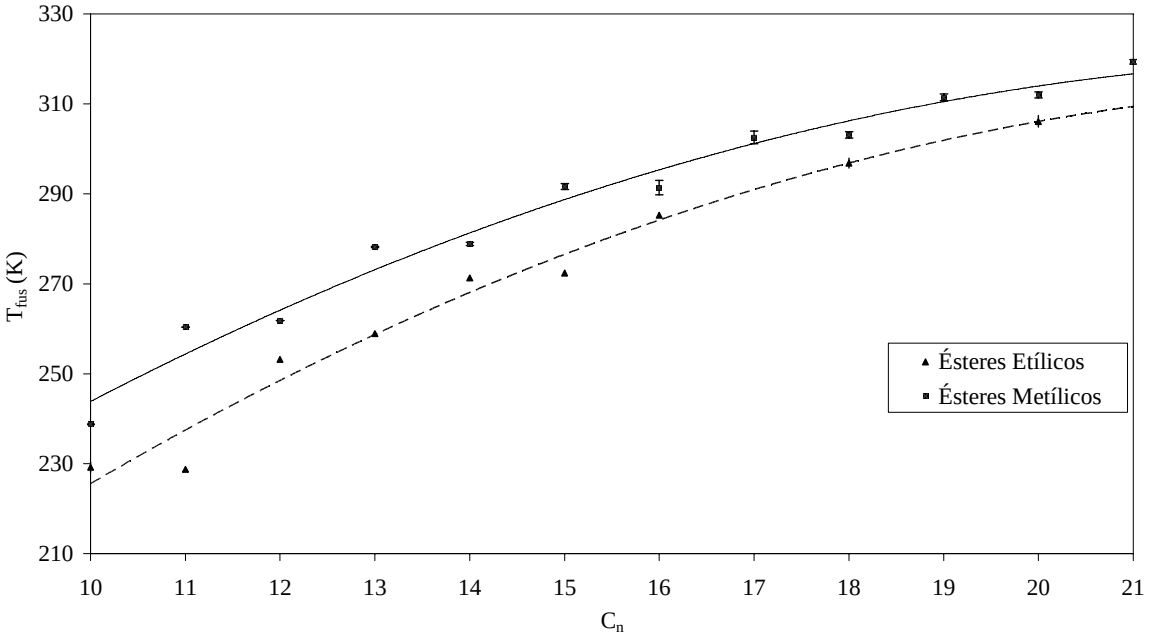


Figura 24: Comparação entre as Temperaturas de Fusão dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}.

Comparando as correlações obtidas, verifica-se que não existe uma correlação única que permita descrever o comportamento dos ésteres em conjunto:

$$T_{fus|ést.metílicos} = -0{,}392\ C_n^2 + 18{,}79\ C_n^2 + 95{,}195 \qquad (27)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,978.

$$T_{fus|ést.etílicos} = -0{,}429\ C_n^2 + 20{,}94\ C_n + 50{,}08 \qquad (28)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9763.

Este comportamento é anómalo, ao contrário do que se esperava. Deve-se possivelmente ao tipo de empacotamento molecular dos compostos, na fase sólida, como se pode observar nas Figuras 25 e 26 [21].

Figura 25: Estrutura cristalina do metil estearato [21].

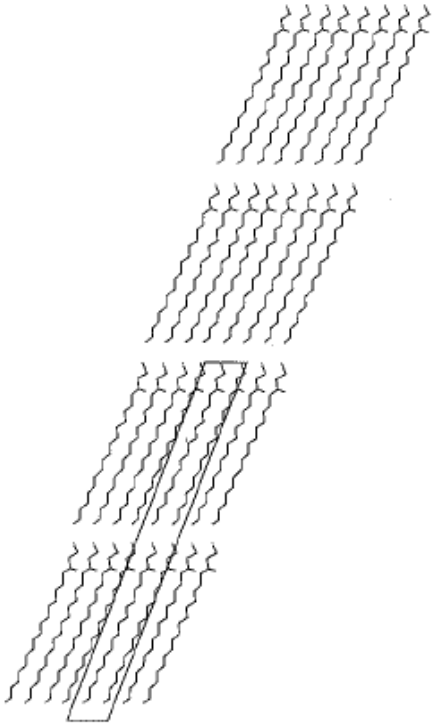


Figura 26: Estrutura cristalina do etil estearato [21].

Nos ésteres etílicos (Figura 26) a polaridade entre as ligações intermoleculares é inferior à dos ésteres metílicos (Figura 25) devida ao tipo de empacotamento verificado, o que faz com que as forças envolvidas nessas ligações sejam mais fracas sendo, então, necessária uma quantidade de energia inferior à dos ésteres metílicos quando ocorre a transição de fase.

Na Figura 27 está representado o comportamento da entalpia de fusão dos ésteres de metilo e de etilo em função do n.º total de átomos de carbono na cadeia molecular do éster correspondente. Verifica-se que a $\Delta_{fus}H$ dos ésteres metílicos é superior à dos ésteres etílicos.

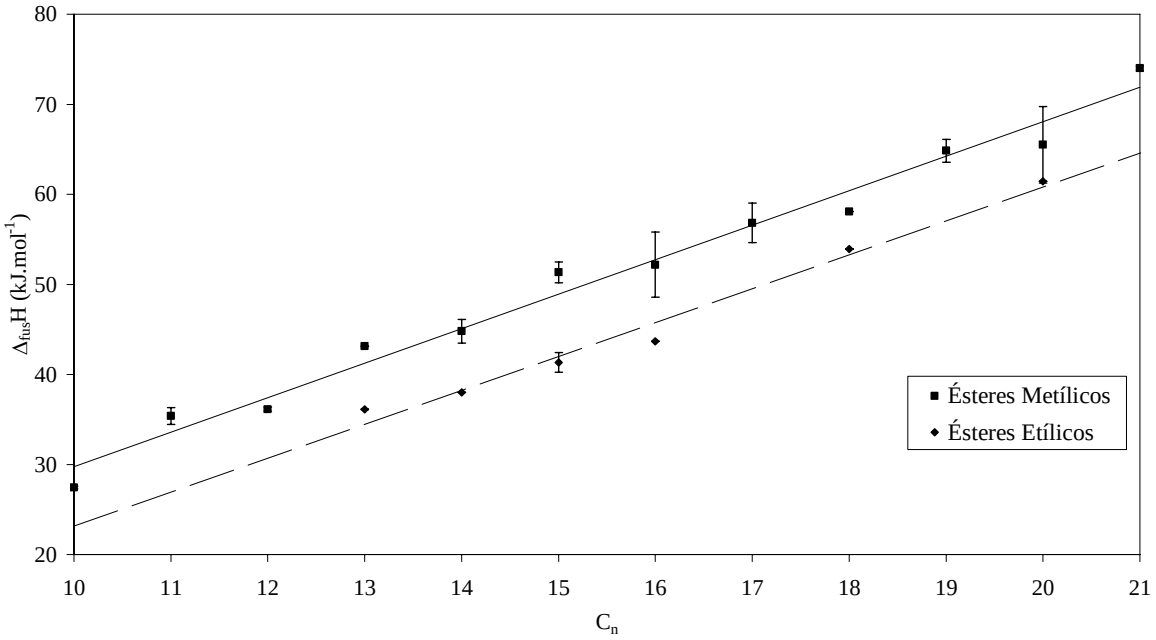


Figura 27: Comparação entre as Entalpias de Fusão dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}.

Comparando as correlações obtidas, verifica-se que também não existe uma correlação única que permita descrever o comportamento dos ésteres em conjunto:

$$\Delta_{fus}H_{\text{ést.metílicos}} = 3{,}833\ C_n - 8{,}60 \qquad (29)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,9828.

$$\Delta_{fus}H_{\text{ést.etílicos}} = 3{,}764\ C_n - 14{,}47 \qquad (30)$$

com um coeficiente de correlação, r^2 de 0,983.

Verifica-se o mesmo comportamento observado anteriormente, isto é, contrariamente ao esperado, a $\Delta_{fus}H_{\text{ést.metílicos}} > \Delta_{fus}H_{\text{ést.etílicos}}$. O facto destes compostos apresentarem empacotamentos diferentes pode estar no origem desta anomalia, como já foi referido previamente.

Na Figura 28 está representado o comportamento da entalpia de vaporização dos ésteres de metilo e de etilo em função do n.º de átomos de carbono na cadeia molecular do éster em causa. Verifica-se que a $\Delta_{vap}H$ dos ésteres metílicos é superior à dos ésteres etílicos.

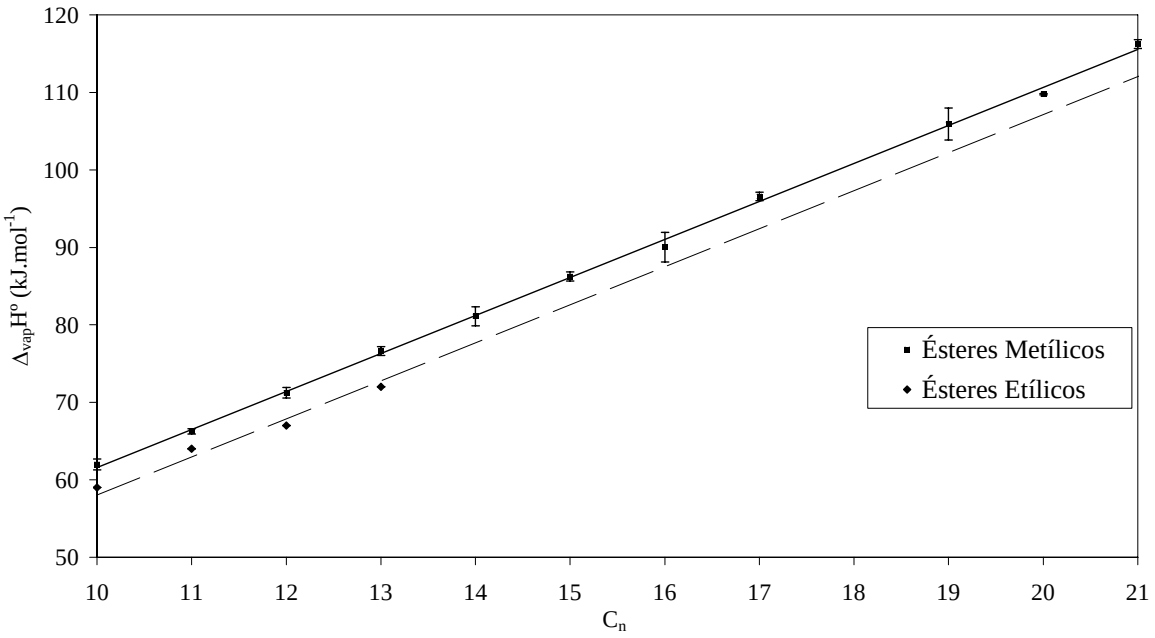


Figura 28: Comparação entre as Entalpias de Vaporização dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}.

O estudo efectuado nos capítulos anteriores revelou que existe uma relação entre as entalpias de vaporização dos ésteres metílicos e etílicos, em função do n.º total de átomos de carbono na cadeia molecular do éster. Tendo em conta os resultados deste estudo, as correlações obtidas foram as seguintes:

$$\Delta_{vap}H^o_{\text{ést.metílicos}} = 4{,}904\ C_n + 12{,}56 \qquad (5)$$

e

$$\Delta_{vap}H^o_{\text{ést.etílicos}} = 4{,}906\ C_n + 9 \qquad (24)$$

O efeito notado na fase sólida, devido ao tipo de empacotamento dos compostos, é atenuado na fase líquida, contudo ainda se verifica tal como é possível observar na Figura 28.

Na Figura 29 está representado o comportamento da temperatura de ebulição dos ésteres etílicos e metílicos estudados, em função do n.º total de carbonos na cadeia molecular do éster. Verifica-se que a T_{eb} dos ésteres metílicos é superior à dos ésteres etílicos e, à medida que aumenta a cadeia do éster esta diferença é mais acentuada.

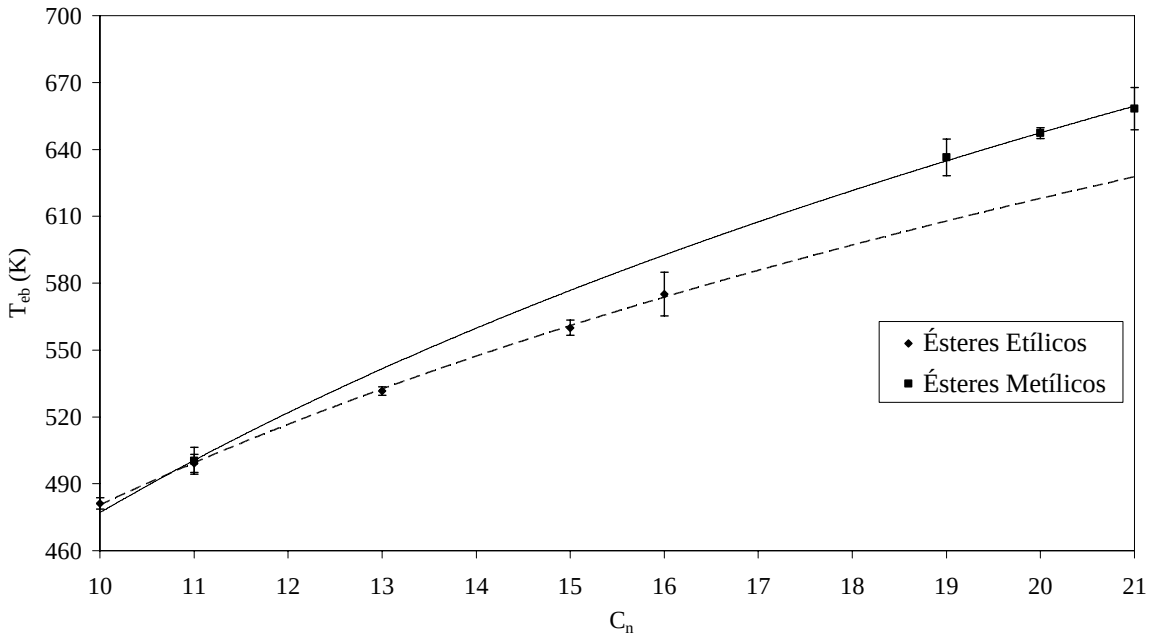


Figura 29: Comparação entre as Temperaturas de Ebulição dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}.

A escassez de resultados experimentais não permite uma comparação mais aprofundada. As correlações que resultaram do estudo efectuado anteriormente são as seguintes:

$$T_{eb\,|\,\acute{e}st.metíli\cos} = 245{,}79 \times \ln(C_n) - 88{,}86 \qquad (7)$$

e

$$T_{eb\,|\,\acute{e}st.etíli\cos} = 197{,}94 \times \ln(C_n) + 24{,}74 \qquad (25)$$

Na Figura 30 está representado o comportamento da temperatura crítica dos ésteres etílicos e metílicos estudados, em função do n.º total de carbonos na cadeia molecular do éster. As temperaturas críticas dos ésteres metílicos foram determinadas segundo o modelo de *Wilson* e *Jasperson*, enquanto que o modelo que melhor representou os ésteres etílicos foi o de *Nikitin et al*. Verifica-se que a T_c dos ésteres metílicos é, de uma forma geral, superior à dos ésteres etílicos e, à medida que aumenta a cadeia do éster esta diferença é mais acentuada.

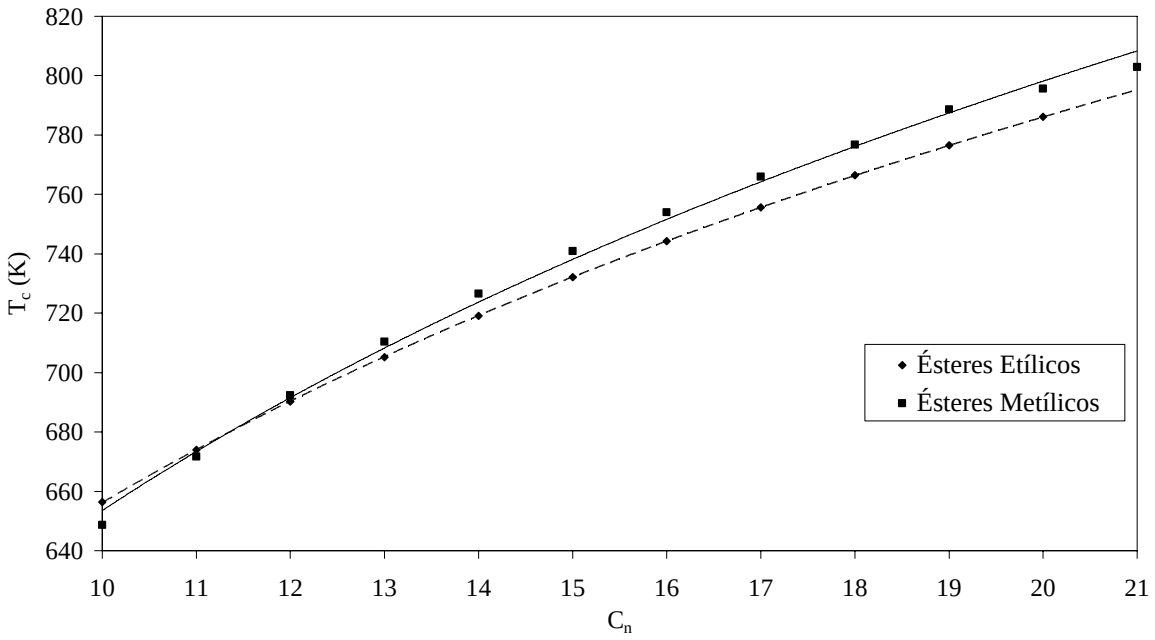


Figura 30: Comparação entre as Temperaturas Críticas dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}.

Na Figura 31 está representado o comportamento da pressão crítica dos ésteres etílicos e metílicos estudados, em função do n.º total de carbonos na cadeia molecular do éster. As pressões críticas dos ésteres metílicos foram determinadas segundo o modelo de *Wilson* e *Jasperson*, enquanto que o modelo que melhor representou os ésteres etílicos foi o de *Nikitin et al*. Verifica-se que a P_c dos ésteres metílicos é muito semelhante à dos ésteres etílicos.

Na Figura 32 está representado o comportamento do factor acêntrico dos ésteres etílicos e metílicos estudados. O modelo de cálculo aplicado nos dois compostos foi o de *Han* e *Peng*. Este modelo considera os grupos presentes na molécula, assim como o nº total de carbonos na cadeia, daí ter o mesmo valor para os ésteres com igual n.º de carbonos na cadeia molecular.

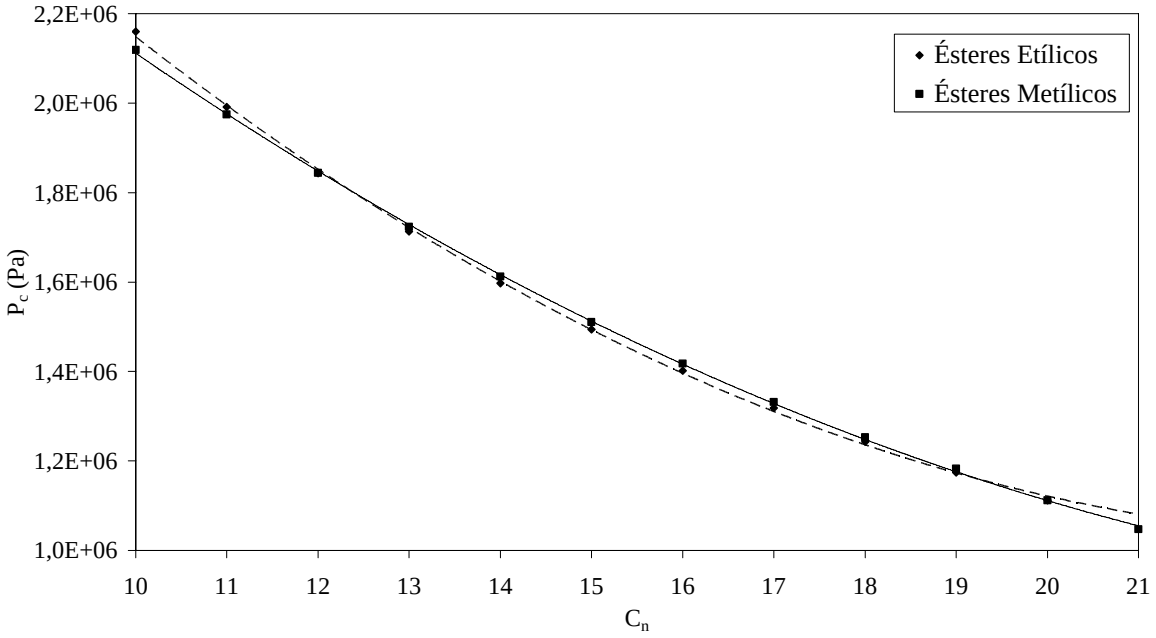


Figura 31: Comparação entre as Pressões Críticas dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}.

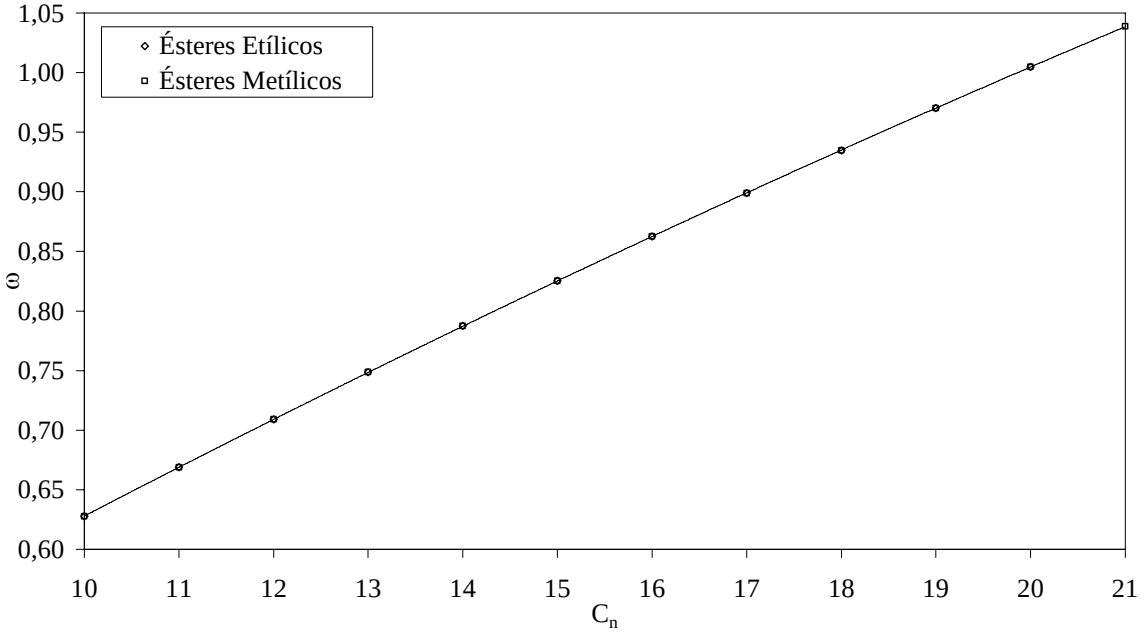


Figura 32: Comparação entre os Factores Acêntricos dos Ésteres Metílicos e Etílicos, entre C_{10} e C_{21}.

4. Modelação

Neste trabalho é utilizado um modelo preditivo do equilíbrio sólido–líquido que permite prever o equilíbrio das fases sólida e líquida a partir do conhecimento da composição da mistura e das propriedades dos componentes puros.

As condições de equilíbrio entre as fases sólida e líquida podem-se descrever através da igualdade das fugacidades de cada componente *i*, no estado sólido f_i^s e no estado líquido f_i^l:

$$f_i^s(T, P, x_i^s) = f_i^l(T, P, x_i^l) \quad (31)$$

Tomando a pressão atmosférica, P_0, como referência, a fugacidade no estado sólido pode ser descrita em termos dos coeficientes de actividade:

$$f_i^s(T, P_0, x_i^s) = x_i^s\, \gamma_i^s(P_0)\, f_i^{s_o}(T, P_0, x_i^{s_o}=1) \quad (32)$$

onde γ_i^s é o coeficiente de actividade no estado sólido e $f_i^{s_o}(T, P_0, x_i^{s_o}=1)$ é a fugacidade do componente puro no estado sólido, à mesma temperatura e pressão [22].

A fugacidade do componente puro no estado sólido, $f_i^{s_o}$, no estado de referência, está relacionada com a fugacidade do líquido subarrefecido, $f_i^{l_o}$, assumindo que os termos relacionados com o calor específico são desprezáveis, através da seguinte expressão [22]:

$$\ln\left(\frac{f_i^{s_o}}{f_i^{l_o}}\right) = -\frac{G^E}{RT} = -\frac{\Delta H_{fus}}{RT}\left(1 - \frac{T}{T_{fus}}\right) \quad (33)$$

Utilizando uma equação de estado para estimar o valor da fugacidade da fase líquida e utilizando os valores das propriedades termofísicas associadas à transição de fase é possível estimar o valor da fugacidade do componente *i* puro no estado sólido.

O cálculo do coeficiente de fugacidade do composto *i* na mistura obtém-se a partir da Eq. (34) em que a não-idealidade da fase sólida é descrita usando o modelo preditivo UNIQUAC:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^{n} x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2}\sum_{i=1}^{n} q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) - \sum_{i=1}^{n} q_i x_i \ln\left[\sum_{j=1}^{n} \theta_i \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{q_i RT}\right)\right] \quad (34)$$

onde G^E representa a energia livre de *Gibbs* em excesso e:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{35}$$

e

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \tag{36}$$

Os parâmetros estruturais *r* e *q* são determinados, no caso do modelo predictivo UNIQUAC, directamente da tabela de parâmetros UNIFAC [11].

É possível estimar a energia de interacção λ_{ii} entre duas moléculas idênticas através do valor do calor de sublimação do componente puro:

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{z}\left(\Delta_{sub}H_i - RT\right) \tag{37}$$

onde *z* é o nº de coordenação e toma o valor de 6 no modelo UNIQUAC modificado, T a temperatura, R a constante molar universal do gases e o calor de sublimação $\Delta_{sub}H$ é dado por:

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{vap}H + \Delta_{fus}H \tag{38}$$

onde as entalpias de sublimação são calculadas à temperatura de fusão dos componentes puros, as entalpias de vaporização $\Delta_{vap}H$ e de fusão $\Delta_{fus}H$ são determinadas pelas correlações apresentadas anteriormente.

Para duas moléculas não idênticas, a energia de interacção λ_{ij} é:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} = \lambda_{jj} \tag{39}$$

onde *j* representa o éster com a cadeia mais curta do par *ij*.

Na fase líquida e nas mesmas condições PT, a fugacidade de um componente, f_i^l, é estimada a partir da equação de *Peng–Robinson* com a regra de mistura LCVM:

$$f_i^l(T, P, x_i^l) = P x_i^l \phi_i^l \tag{40}$$

onde o coeficiente de fugacidade ϕ_i^l é determinado pela equação de estado de *Peng–Robinson*.

O modelo termodinâmico preditivo alia a *EoS* de *Peng–Robinson* à regra da mistura LCVM. A equação cúbica de *Peng–Robinson* (1976) usada para determinar o equilíbrio líquido–vapor é dada por:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \tag{41}$$

A regra da mistura LCVM proposta por *Boukouvalas et al.* (1994) foi obtida por combinação linear de *Huron-Vidal* (1979) ($P \rightarrow \infty$) e *Michelsen* (1990) ($P \rightarrow 0$).

É definida por:

$$\alpha = \lambda \times \alpha_V + (1-\lambda) \times \alpha_M \tag{42}$$

onde α_V é dado por *Huron-Vidal*, α_M por *Michelsen* e λ é um parâmetro que varia entre 0 e 1.

Pode-se representar α por:

$$\alpha = \left(\frac{a}{bRT}\right) = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M}\right)\frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{A_M}\sum_i x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) + \sum_i x_i \alpha_i \tag{43}$$

O valor original de λ é 0,36. A_V e A_M tomam o valor de 0,623 e –0,52 respectivamente, para a *EoS* de *Peng–Robinson*. G^E é calculada pelo modelo modificado UNIQUAC. Numa mistura a regra linear é dada pelo parâmetro *b*:

$$b = \sum_i x_i b_i \tag{44}$$

A fugacidade do líquido subarrefecido, $f_i^{l\circ}$, é estimada utilizando também esta equação de estado.

5. Sistemas binários e Multicomponente

Conhecidas as propriedades termofísicas dos compostos puros e o modelo utilizado para o cálculo de equilíbrio sólido–líquido para prever os pontos de turvação, são apresentados de seguida os sistemas binários que se utilizaram para testar o modelo proposto, neste estudo.

Posteriormente, é efectuada uma comparação entre os pontos de turvação de biodíeseis recolhidos na literatura e os resultados obtidos pelo modelo de previsão.

5.1 Ésteres metílicos

Nos sistemas binários dos ésteres metílicos constam misturas de compostos saturado–saturado (Figuras 33 a 37), saturado–insaturado (Figuras 38 a 41) e insaturado–insaturado (Figura 42). Relativamente aos compostos insaturados, estes podem apresentar na cadeia molecular uma única insaturação (mono–insaturados) ou duas ligações duplas (di–insaturados).

Na Tabela 35 estão apresentados os sistemas binários estudados e a respectiva fonte.

Tabela 35 – Sistemas Binários de ésteres metílicos estudados e respectiva fonte:

Mistura	Compostos	Sistema Binário	Ref.
Saturado–Saturado	Metil Laurato + Metil Palmitato	C_{13}+C_{17}	[5]
	Metil Miristato + Metil Palmitato	C_{15}+C_{17}	[5] [23]
	Metil Palmitato + Metil Margarato	C_{17}+C_{18}	[23] [25]
	Metil Palmitato + Metil Estearato	C_{17}+C_{19}	[5] [25]
	Metil Palmitato + Metil Eicosanoato	C_{17}+C_{21}	[25]
Saturado–Insaturado	Metil Palmitato + Metil Oleato	C_{17}+$C_{19:1}$	[5]
	Metil Palmitato + Metil Linoleato	C_{17}+$C_{19:2}$	[5]
	Metil Eicosanoato + Metil Oleato	C_{19}+$C_{19:1}$	[5]
	Metil Eicosanoato + Metil Linoleato	C_{19}+$C_{19:2}$	[5]
Insaturado–Insaturado	Metil Oleato + Metil Linoleato	$C_{19:1}$+$C_{19:2}$	[5]

Nos diagramas binários apresentados, é possível distinguir com clareza o ponto eutético somente nas misturas de dois ésteres saturados (C_{13}+C_{17}, C_{15}+C_{17}, C_{17}+C_{18}, C_{17}+C_{19} e C_{17}+C_{21}) e na mistura de dois ésteres insaturados ($C_{19:1}$+$C_{19:2}$). Nos diagramas

binários de dois ésteres saturado–insaturado o ponto eutético não é observável em alguns casos.

Seguidamente são apresentadas e discutidas as comparações entre as previsões dos diagramas de fase obtidas utilizando o modelo descrito acima e os dados experimentais, bem assim como a validade dos dados experimentais disponíveis na literatura para estes sistemas binários.

Na Figura 33 estão apresentados os pontos experimentais do equilíbrio sólido–líquido da mistura de metil miristato e metil palmitato, segundo vários autores. É de notar que os resultados de *Imahara et al.* e de *Lockemann et al.* foram obtidos através da leitura de pontos num gráfico o que introduz uma incerteza adicional nestes dados. Os valores destes autores. apresentam desvios importantes mesmo a nível dos compostos puros o que é indicativo de uma má técnica experimental. Optou-se por fazer uma translação dos valores experimentais de forma a anular o desvio nos compostos puros.

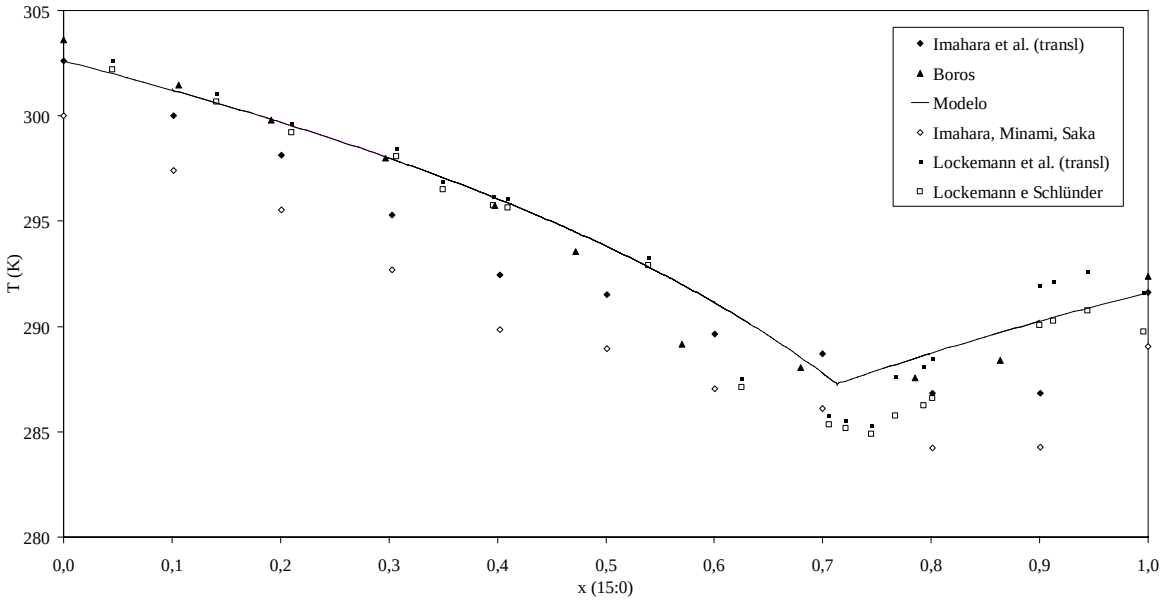


Figura 33: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Miristato + Metil Palmitato (C_{15}+C_{17}) [5] [23] [24].

Considerando os resultados obtidos por *Boros*, verifica-se alguma concordância com valores de *Lockemann et al.* translacionados o que confere alguma confiança nos resultados obtidos, apesar de ainda não ser suficiente para apurar conclusões quanto à sua qualidade. O mesmo não ocorre com os resultados de *Imahara et al.* onde a diferença entre eles é bastante acentuada, apesar da translação, o que sugere a má qualidade destes dados.

Quanto ao comportamento do modelo, é possível observar um bom ajuste aos dados experimentais mencionados, excepto aos de *Imahara et al*.

Na Figura 34 estão apresentados os pontos experimentais do equilíbrio sólido–líquido da mistura de metil palmitato e metil estearato, segundo vários autores. Os resultados de *Imahara et al.* e de *Dörfler et al.* foram obtidos através da leitura de valores a partir de um gráfico ou imagem [d]. Tal como discutido acima os valores obtidos sofreram uma translação, desde um extremo até ao ponto eutético, com base na temperatura de fusão de cada éster puro envolvido e no desvio respectivo.

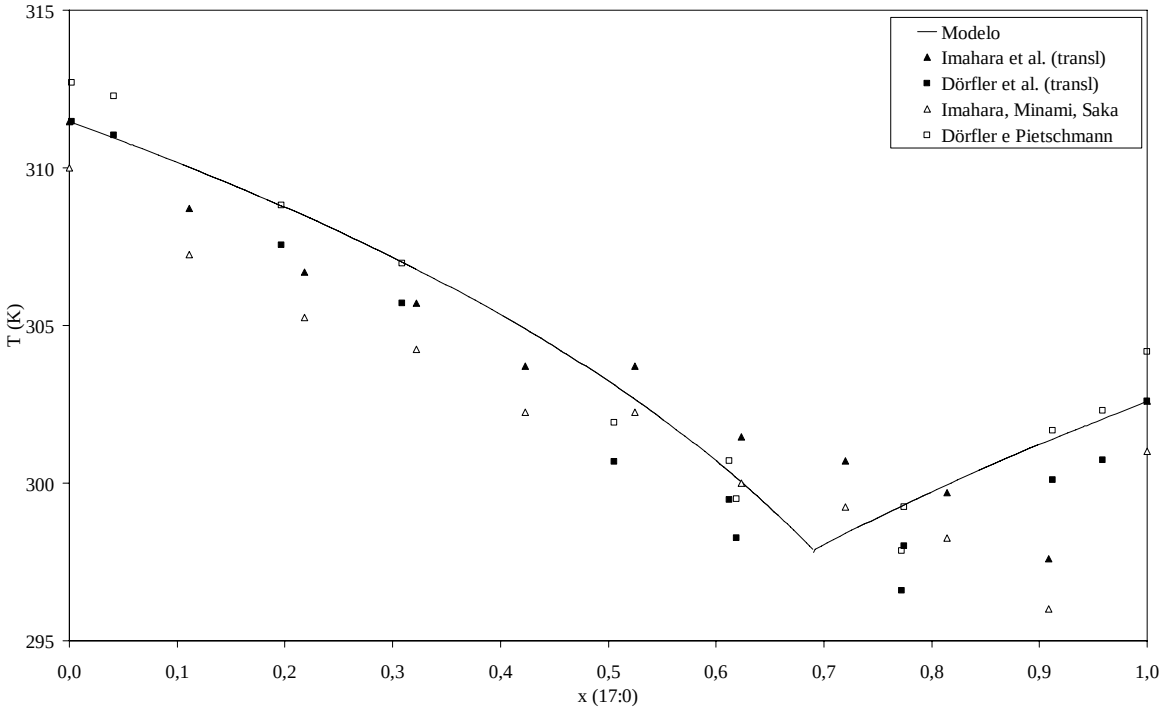


Figura 34: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Estearato (C_{17}+C_{19}) [5] [25].

Considerando os resultados experimentais obtidos por *Dörfler et al.* e *Imahara et al.* verifica-se um certo desvio entre eles que é atenuado após a translação realizada. A descrição do modelo dos dados translacionados está dentro da incerteza dos dados experimentais como se pode observar na Figura 34.

Na Figura 35 estão apresentados os pontos experimentais do equilíbrio sólido–líquido da mistura de metil laurato e metil palmitato, segundo *Imahara et al*.

Existe um certo desvio entre comportamento do modelo e os dados experimentais, que é atenuado após a translação dos resultados, originando num melhor ajuste do modelo. Mais uma vez é posta em causa a qualidade dos dados de *Imahara et al*.

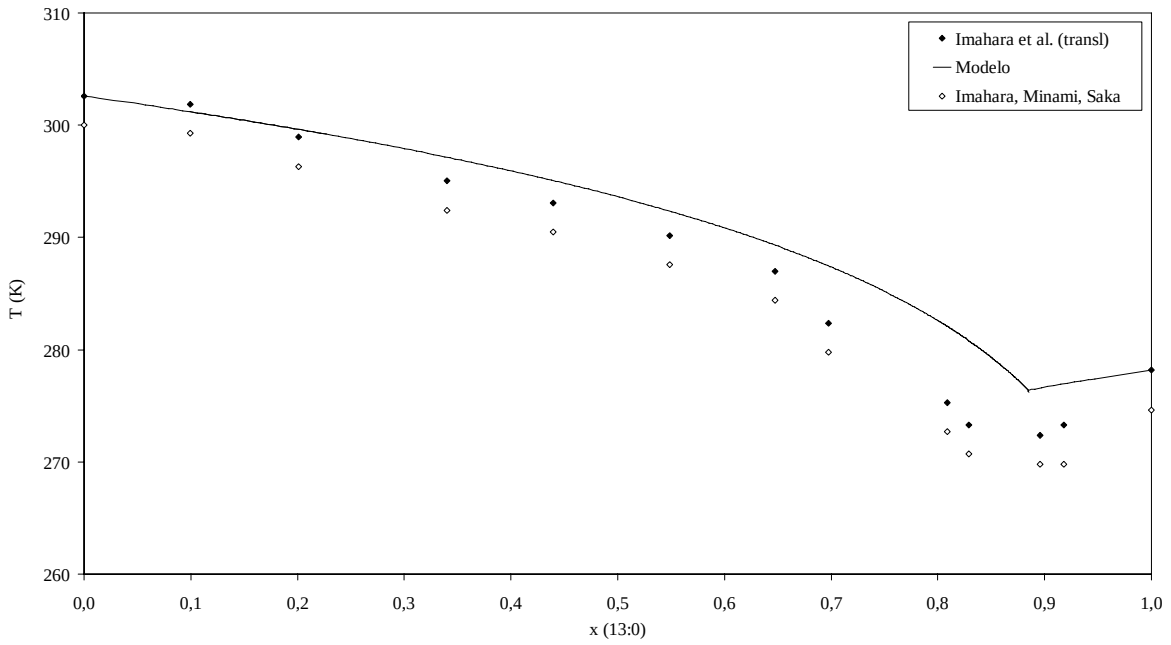


Figura 35: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Laurato + Metil Palmitato (C_{13}+C_{17}) [5].

Nas figuras seguintes são apresentados os pontos experimentais do equilíbrio sólido–líquido da mistura de metil palmitato e metil margarato (Figura 36) e da mistura de metil palmitato e metil eicosanoato (Figura 37), de *Dörfler et al*. Estes resultados foram obtidos por leitura de valores a partir de um gráfico ou imagem [d].

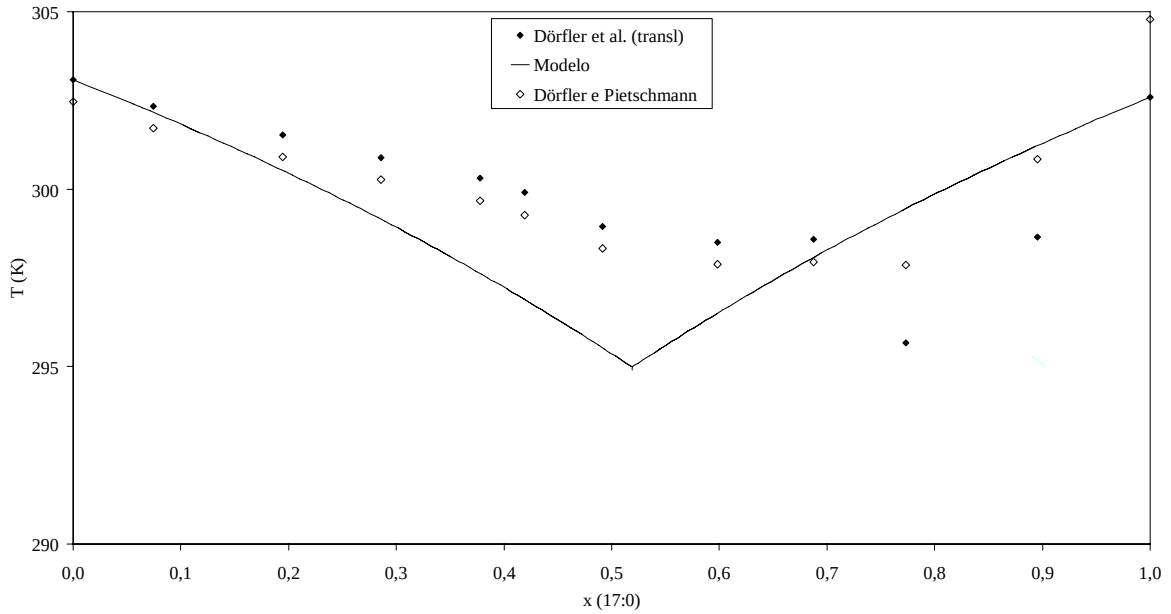


Figura 36: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Margarato (C_{17}+C_{18}) [25].

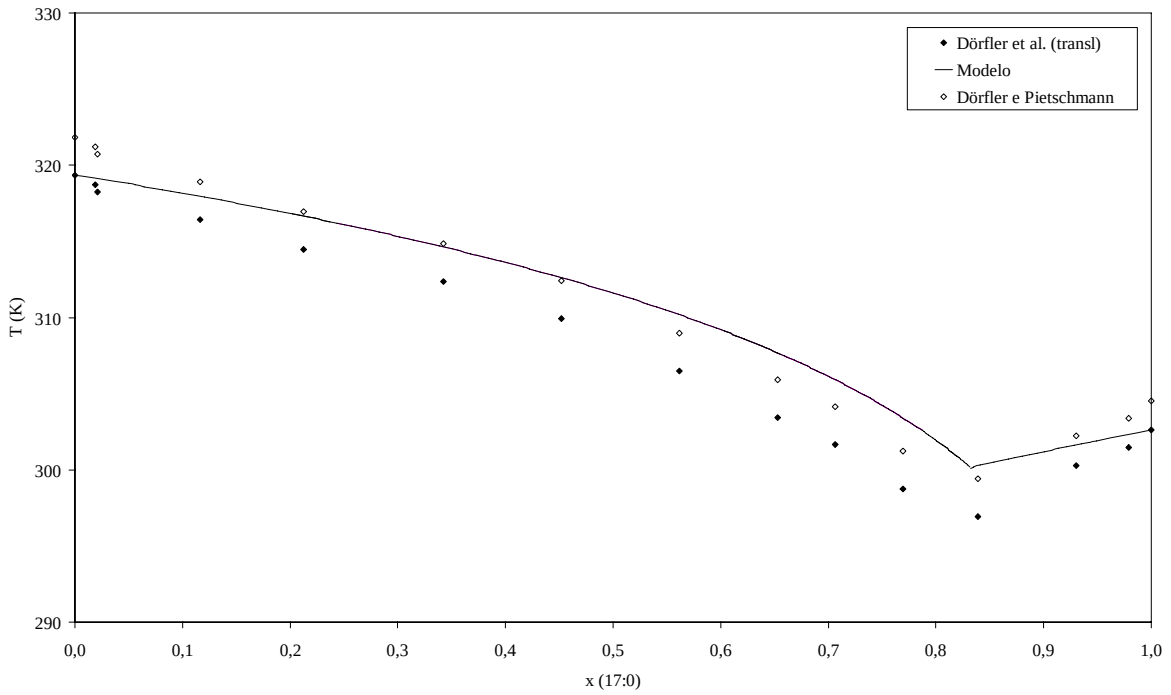


Figura 37: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Eicosanoato (C_{17}+C_{21}) [25].

É possível observar uma discrepância entre o comportamento do modelo e os dados experimentais, e entre os dados translacionados também. Este desvio poderá ser reflexo da possível má qualidade dos dados experimentais associada ao método de leitura de dados usado.

Nas Figuras 38 a 41 estão apresentados os pontos experimentais do equilíbrio sólido–líquido de misturas de ésteres metílicos saturado–insaturado, obtidos por *Imahara et al*. Estes resultados foram obtidos por leitura de valores a partir de um gráfico ou imagem [d].

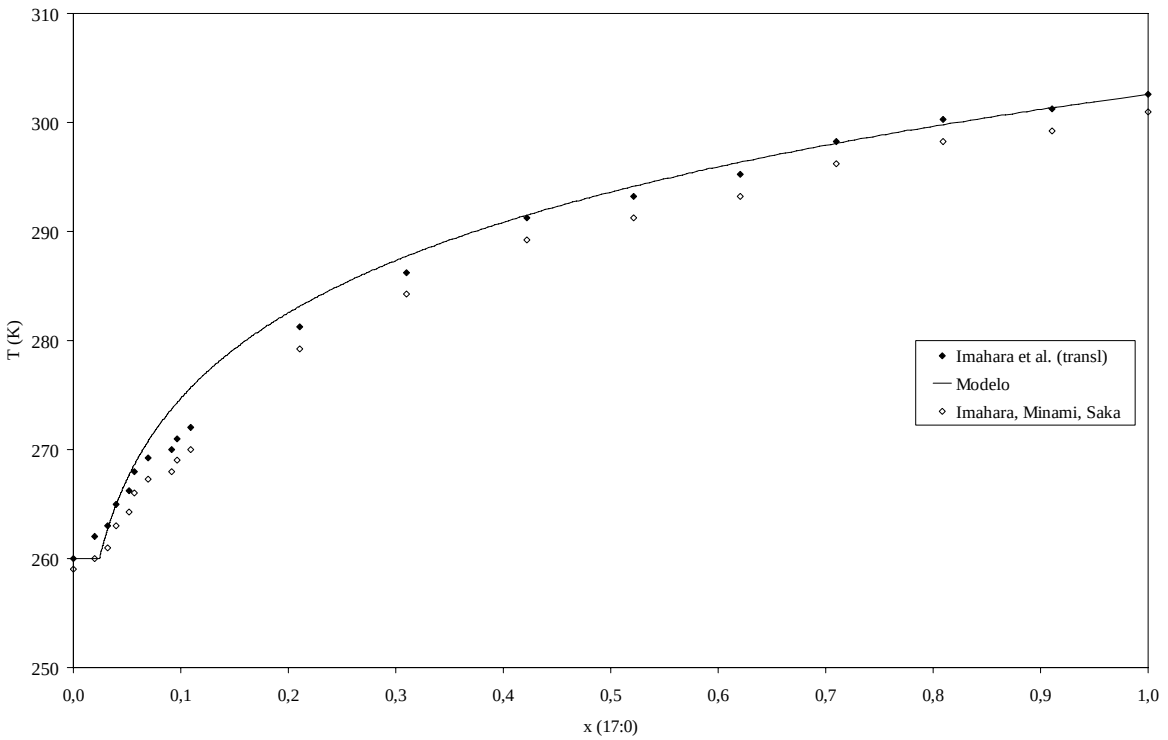


Figura 38: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Oleato (C_{17}+$C_{19:1}$) [5].

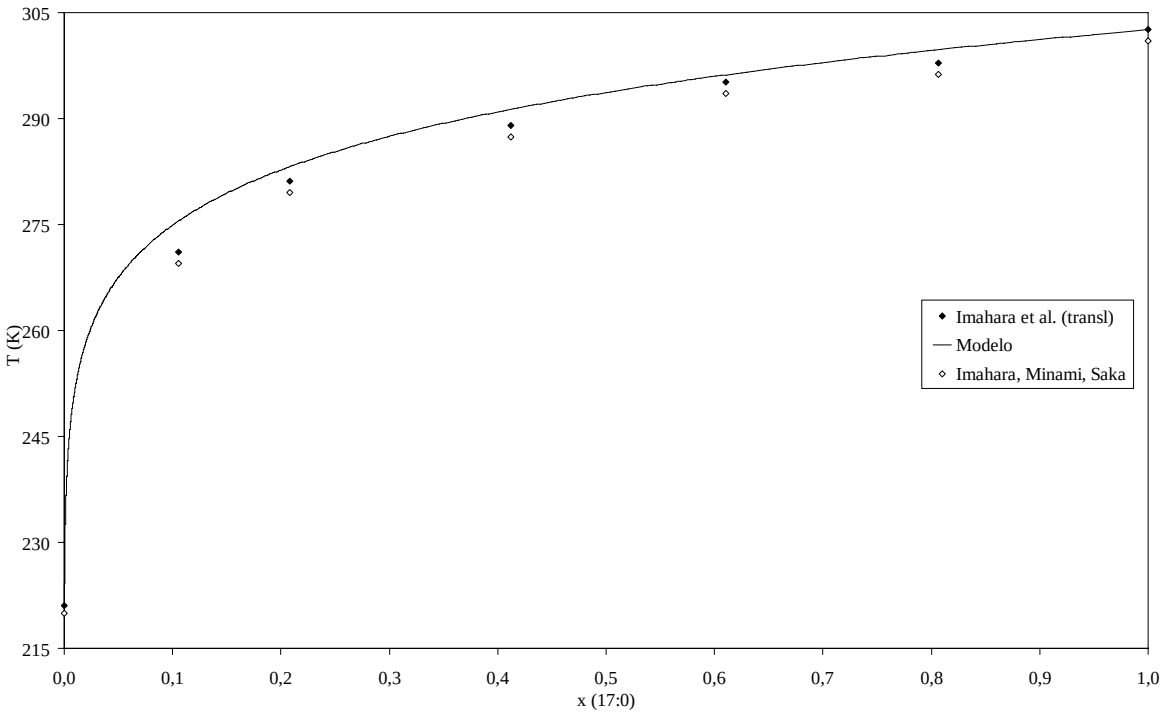


Figura 39: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Palmitato + Metil Linoleato (C_{17}+$C_{19:2}$) [5].

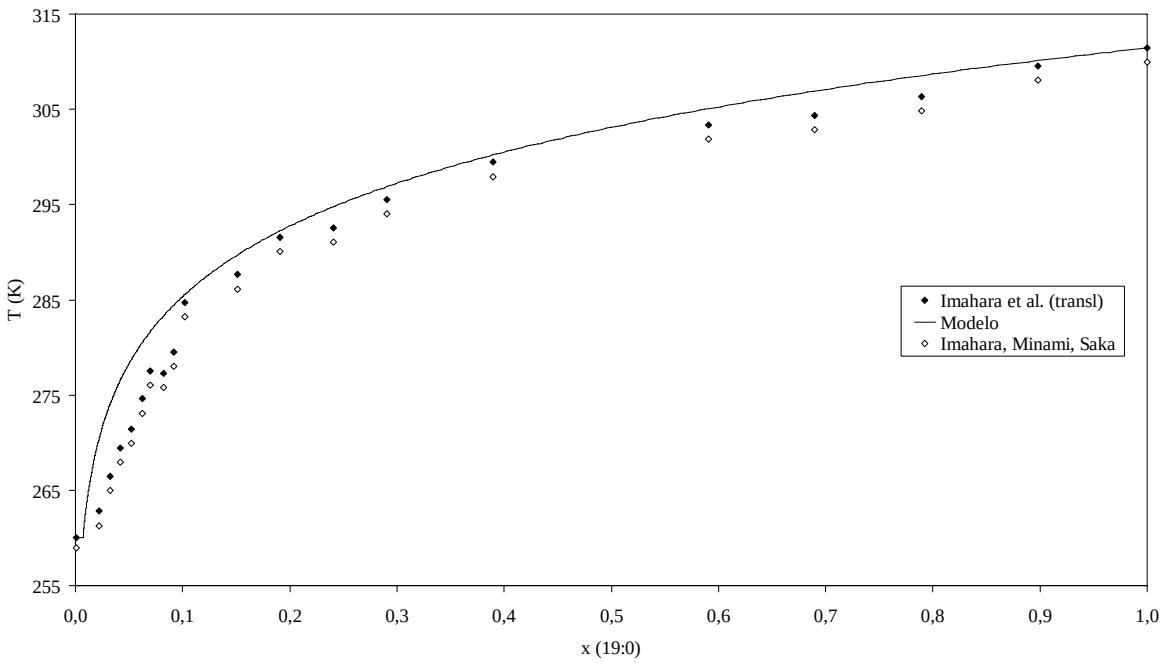


Figura 40: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Estearato + Metil Oleato (C_{19}+$C_{19:1}$) [5].

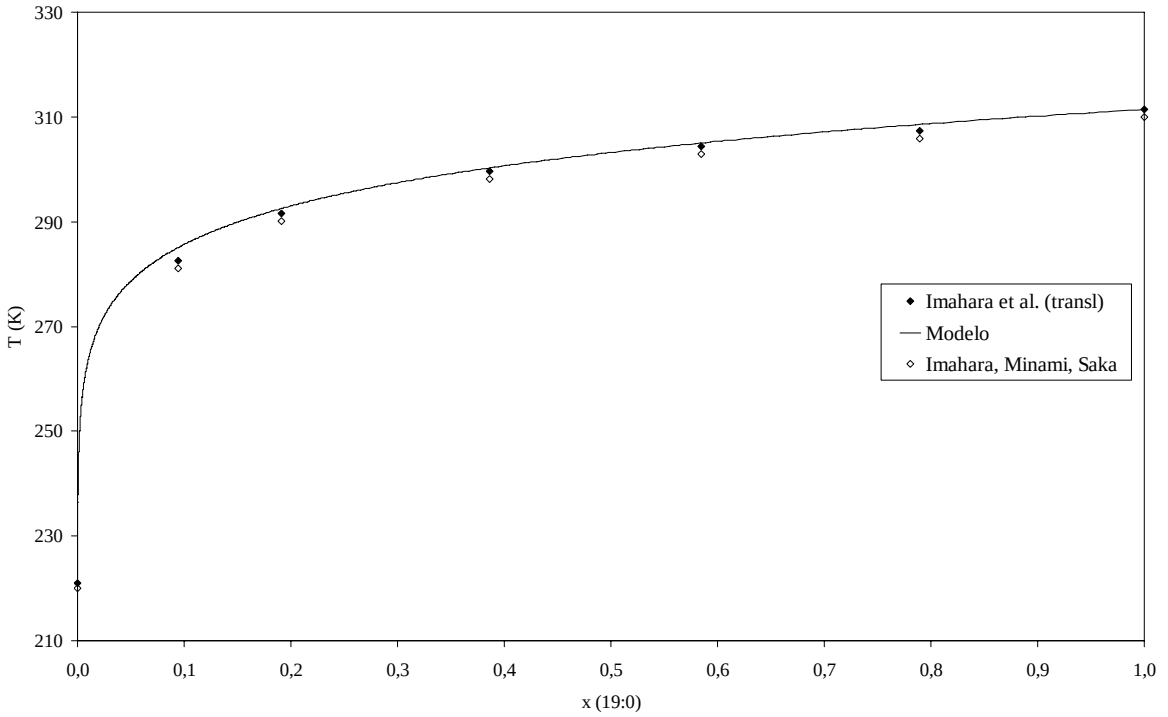


Figura 41: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Estearato + Metil Linoleato (C_{19}+$C_{19:2}$) [5].

Existe uma boa descrição dos dados experimentais, que é acentuado após a translação dos resultados. Nas misturas binárias onde o éster insaturado apresenta duas insaturações (Figuras 39 e 41), a detecção visual do ponto eutético não é evidente visto encontrar-se muito próximo do eixo dos yy. O mesmo não acontece com as misturas

binárias onde o éster é mono-insaturado (Figuras 38 e 40), permitindo distinguir o ponto eutético previsto pelo modelo. Quanto aos dados experimentais, o ponto eutético não é observável em nenhum dos diagramas apresentados.

Na Figura 42 estão apresentados os pontos experimentais do equilíbrio sólido–líquido de uma mistura de dois ésteres metílicos insaturados, obtidos por *Imahara et al*.

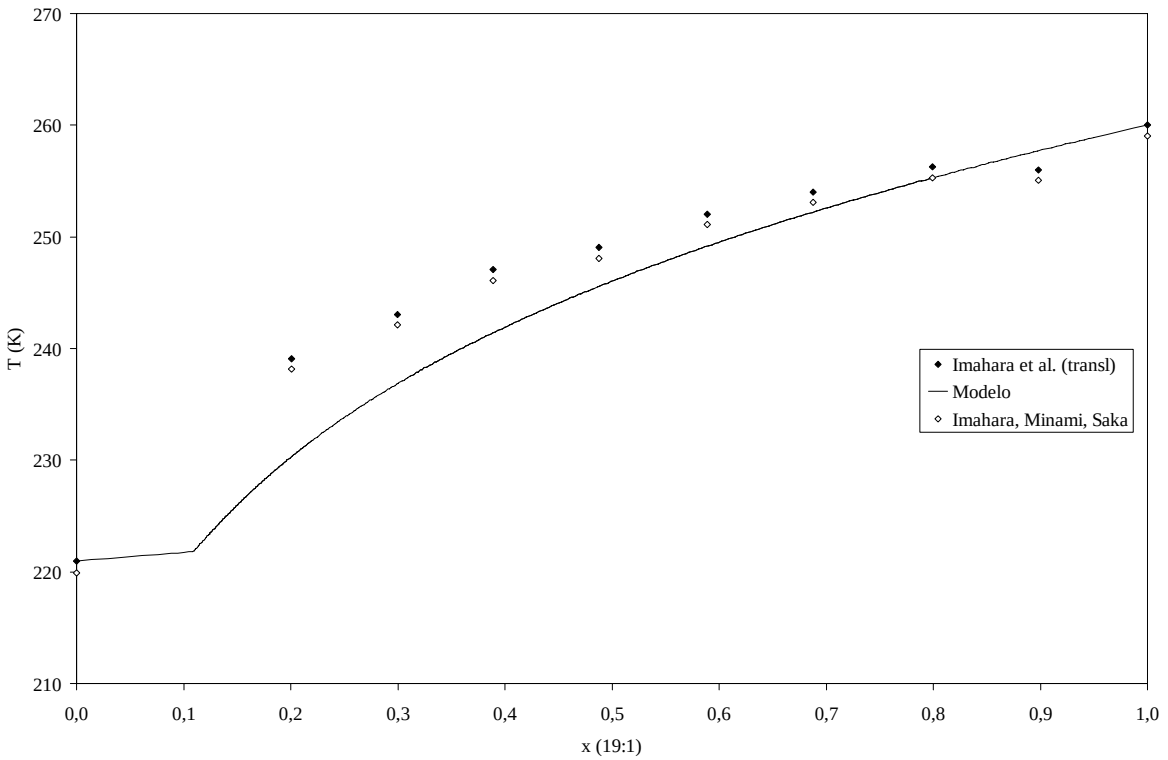


Figura 42: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Oleato + Metil Linoleato ($C_{19:1}$+$C_{19:2}$) [5].

A descrição dos pontos experimentais e/ou translacionados não é muito bom, o que possivelmente se deve ao conjunto de incertezas relacionadas com a obtenção dos mesmos.

De uma forma geral, tendo em conta os desvios associados e discutidos ao longo deste capítulo, o modelo estudado parece ser capaz de descrever com êxito o equilíbrio sólido–líquido de sistemas binários de ésteres metílicos, saturados e insaturados. A qualidade e a escassez de dados experimentais não permite uma análise mais objectiva dos resultados obtidos.

5.2 Ésteres etílicos

Nos sistemas binários dos ésteres etílicos constam misturas de compostos saturado–saturado (Figuras 42 a 44). Na Tabela 36 estão apresentados os sistemas binários estudados e a respectiva fonte.

Tabela 36 – Sistemas Binários de ésteres etílicos estudados e respectiva fonte:

Mistura	Compostos	Sistema Binário	Ref.
Saturado–Saturado	Etil Laurato + Etil Miristato	C_{14}+C_{16}	[24]
	Etil Laurato + Etil Palmitato	C_{14}+C_{18}	[24]
	Etil Laurato + Etil Estearato	C_{14}+C_{20}	[24]

Nas Figura 43 a 45 estão apresentados os pontos experimentais do equilíbrio sólido–líquido de misturas de dois ésteres etílicos saturados, obtidos por *Boros*. Nas misturas a seguir apresentadas, é possível distinguir com clareza o ponto eutético previsto pelo modelo mas, o mesmo não se aplica se considerarmos somente os dados experimentais. O ponto eutético neste caso, só é detectado na mistura binária apresentada na Figura 43.

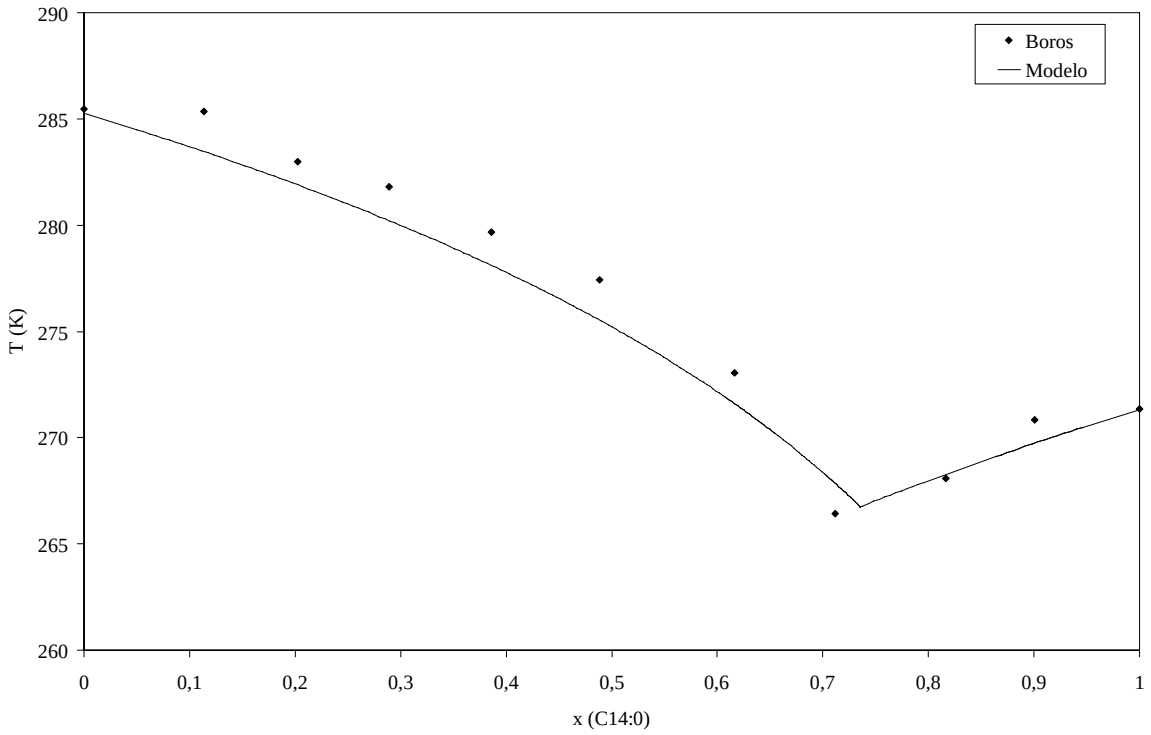


Figura 43: Equilíbrio sólido–líquido do Etil Laurato + Etil Miristato (C_{14}+C_{16}) [24].

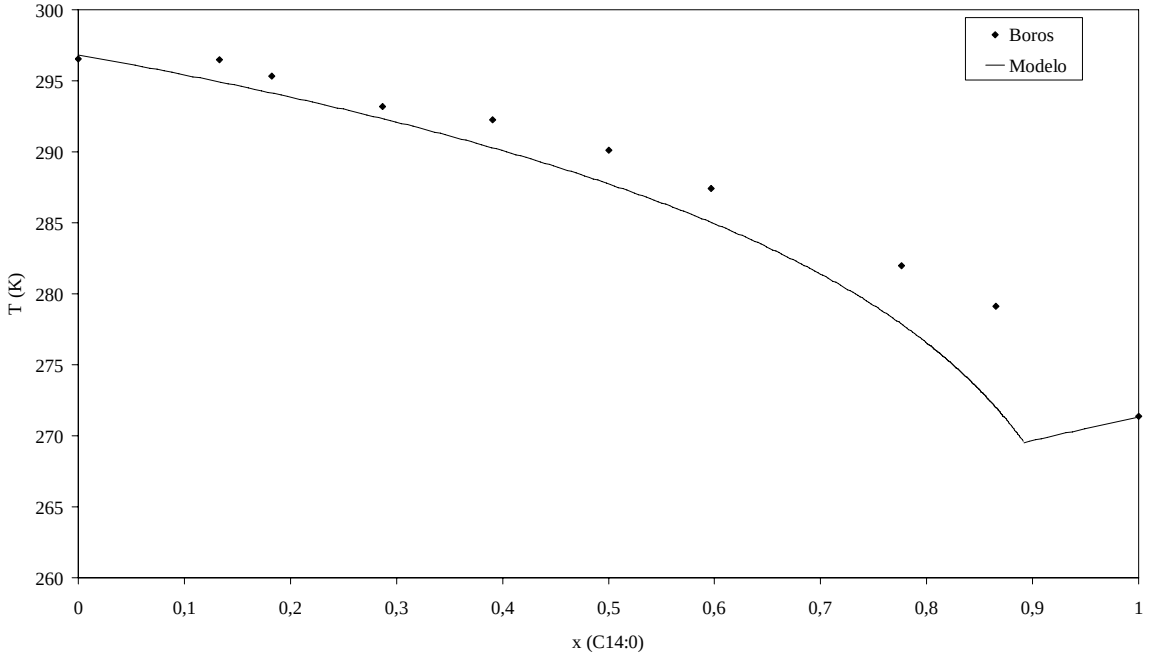


Figura 44: Equilíbrio sólido–líquido do Etil Laurato + Etil Palmitato (C_{14}+C_{18}) [24].

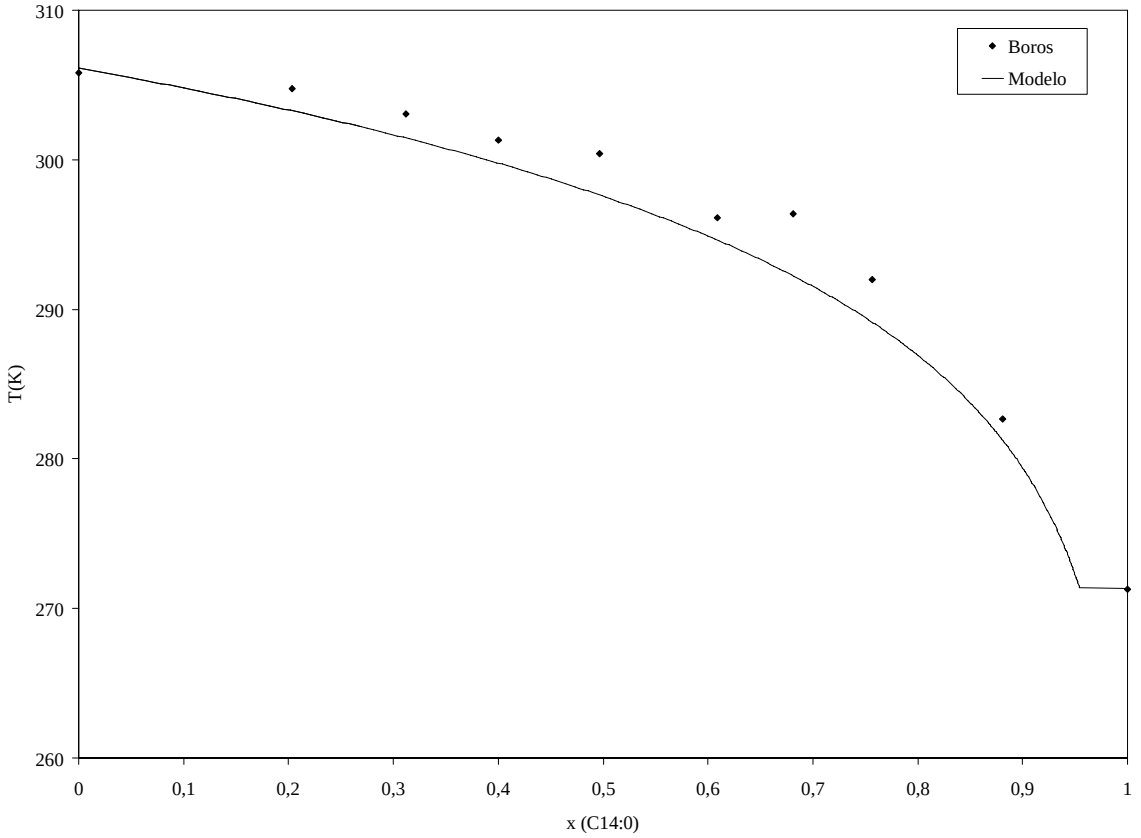


Figura 45: Equilíbrio sólido–líquido do Etil Laurato + Etil Estearato (C_{14}+C_{20}) [24].

Nestes sistemas em que os dados experimentais são de melhor qualidade observa-se uma muito melhor descrição dos dados experimentais pelo modelo. De uma forma geral, o modelo estudado descreve com êxito o equilíbrio sólido–líquido de sistemas binários de ésteres etílicos saturados. A escassez de dados experimentais não permite no entanto uma análise mais objectiva dos resultados obtidos.

5.3 Ésteres metílicos e etílicos

A Figura 46 apresenta o equilíbrio sólido–líquido de um sistema binário onde consta o éster metílico e o éster etílico do ácido esteárico. Na Tabela 37 estão apresentados os sistemas binários estudados e a respectiva fonte.

Tabela 37 – Sistemas Binários de ésteres metílicos e etílicos estudados e respectiva fonte:

Mistura	Compostos	Sistema Binário	Ref.
Saturado–Saturado	Metil Estearato + Etil Estearato	C_{19}+C_{20}	[26]

Os pontos experimentais de *Lutton et al.*, apresentados na Figura 46, foram obtidos através de um programa informático de extracção de valores a partir de um gráfico ou imagem [d].

O ajuste do modelo aos pontos experimentais não é muito bom, o que possivelmente se deve ao conjunto de incertezas relacionadas com a obtenção dos mesmos. A qualidade e a escassez de dados experimentais não permite uma análise mais objectiva dos resultados obtidos.

O facto destes dois ésteres apresentarem empacotamentos diferentes [21], como é possível observar nas Figuras 25 e 26, poderá influenciar o comportamento deles quando misturados, e isto reflecte-se no equilíbrio sólido–líquido mostrado na Figura 46.

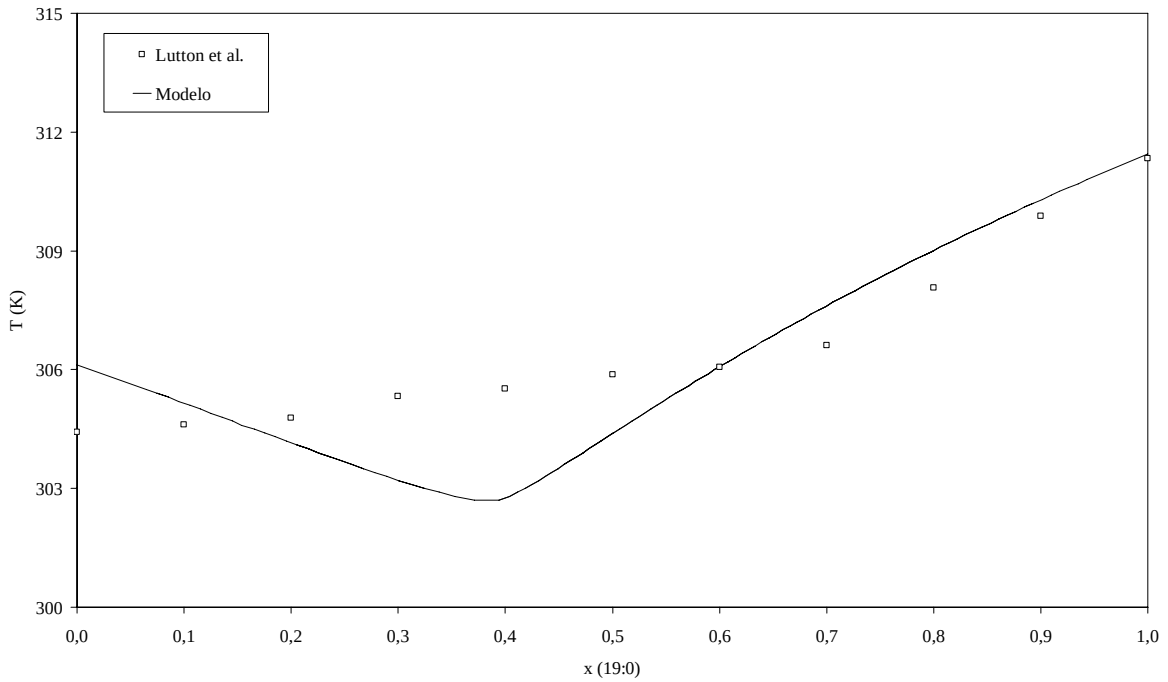


Figura 46: Equilíbrio sólido–líquido do Metil Estearato + Etil Estearato (C_{19}+C_{20}) [26].

5.4 Pontos de Turvação de Biodieseis

Para se testar o modelo de previsão de pontos de turvação de biodieseis, é necessário ter conhecimento de algumas características das misturas. Na literatura ([27] a [33]), foram recolhidas as informações essenciais, tais como as composições químicas e os pontos de turvação de cada biodiesel, e são reveladas nas Tabelas 38 e 39.

Tabela 38 – Composições Químicas dos Biodieseis estudados:

Nome	Fórmula química	%mol			
		Biodiesel 1	**Biodiesel 2**	**Biodiesel 3**	**Biodiesel 4**
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	-	-	-	0,24
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	15,84	11,52	11,56	30,55
Palmitoleato de Metilo	$C_{17}H_{32}O_2$	-	-	-	2,79
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	4,88	4,23	4,21	20,06
Oleato de Metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	25,76	24,19	24,14	41,76
Linoleato de Metilo	$C_{19}H_{34}O_2$	43,95	51,81	51,79	4,20
Linolenato de Metilo	$C_{19}H_{32}O_2$	9,57	8,24	8,29	0,39
	Ref.	[27], [28]	[29], [30]	[31]	[29], [30]

Biodiesel 1 a 3: ésteres metílicos do óleo de soja;
Biodiesel 4: ésteres metílicos de gordura animal.

Tabela 39 – Composições Químicas (%mol) das misturas de ésteres metílicos estudadas:

Mistura	Fórmula química				
	$C_{17}H_{34}O_2$	$C_{19}H_{38}O_2$	$C_{19}H_{36}O_2$	$C_{19}H_{34}O_2$	Ref.
1	0,11	-	0,79	0,1	[5]
2	0,11	-	0,69	0,2	[5]
3	0,11	-	0,59	0,3	[5]
4	0,1	0,1	-	0,8	[5]
5	0,1	0,1	0,8	-	[5]
6	0,21	-	0,69	0,1	[5]
7	0,31	-	0,59	0,1	[5]
8	0,36	0,05	0,59	-	[5]
9	0,54	0,06	0,4	-	[5]
10	0,73	0,08	0,19	-	[5]
11	0,81	0,09	0,1	-	[5]
12	0,21	-	0,79	-	[5]
13	0,16	0,05	0,79	-	[5]
14	0,05	0,16	0,79	-	[5]
15		0,21	0,79	-	[5]

Substituindo as composições químicas das misturas de ésteres metílicos no modelo, foi possível prever o ponto de turvação de cada biodiesel (CP_{modelo}) e compará-lo com os valores da literatura ($CP_{literatura}$), tal como se encontra na Tabela 40.

Tabela 40 – Pontos de Turvação: comparação

Mistura	$CP_{literatura}$ (K)	Ref.	CP_{modelo} (K)	σ
Biodiesel 1	272,85 273,15	[27], [28] [32], [33]	280,1	5,13 4,91
Biodiesel 2	273,15	[29], [30]	277,1	2,79
Biodiesel 3	273,15	[31]	277,1	2,79
Biodiesel 4	290,15 286,15	[32] [33]	293,0	2,02 4,84
1	270	[5]	275,7	4,03
2	270	[5]	275,8	4,10
3	271	[5]	275,8	3,39
4	280	[5]	285,6	3,96
5	280	[5]	285,5	3,89
6	279	[5]	283,1	2,90
7	285	[5]	287,7	1,91
8	284	[5]	289,6	3,96
9	290	[5]	294,6	3,25
10	293	[5]	298,5	3,89
11	294	[5]	299,9	4,17
12	279	[5]	283,1	2,90
13	276	[5]	280	2,83
14	284	[5]	290,4	4,53
15	290	[5]	293,3	2,33

O desvio observado entre os valores de $CP_{literatura}$ apresentados por *Imahara et al.* e os de CP_{modelo} é, em média, ~3,5 K. Comparando estes resultados com os obtidos pelo mesmo autor [5], para os compostos puros nos sistemas binários saturados apresentados

antes, verifica-se que o desvio encontrado é, em média ~1,4 K Isto poderá ser reflexo da possível má qualidade dos dados experimentais. Além disso, são conhecidas [34] as limitações da determinação experimental dos pontos de turvação, o que vem contribuir para esta diferença entre os resultados.

6. Trabalho futuro

As características do biodiesel são fortemente influenciadas pelas propriedades dos seus componentes individualmente, como os ésteres dos ácidos gordos e o álcool usado na reacção de transesterificação. Propriedades como o ponto de fusão, o ponto de ebulição e a temperatura crítica aumentam à medida que a cadeia molecular aumenta e diminuem com o aumento de insaturações. Uma das principais limitações reside na ausência de dados experimentais para alguns dos componentes, principalmente os ésteres etílicos de ácidos gordos e os ésteres insaturados.

Relacionando isto com as propriedades conhecidas do biodiesel no frio e os problemas que elas envolvem, será razoável seleccionar-se a(s) matéria(s)-prima(s) que optimizem este combustível de forma a evitar situações comprometedoras. No futuro poderá até ser possível alterar essas propriedades, através da engenharia genética aplicada à matéria-prima , enriquecendo-a em componentes insaturados e/ou saturados de cadeia mais curta que permitem melhorar o biodiesel no frio, e diminuindo a presença dos componentes menos favoráveis a esta situação.

Destaco o artigo de *Lipkind et al.* [20], ao qual tive acesso quando este estudo se encontrava no fim, pelo que só foi possível incorporar os dados relativos aos compostos insaturados, mas fica para uma referência futura.

Permanece a necessidade de determinar com rigor os pontos de turvação de misturas binárias e multicomponente de ésteres de ácidos gordos e em biodieseis reais de forma a testar o modelo e, eventualmente, melhorá-lo.

Bibliografia

Literatura:

[1] Hanna, M.A.; Ma, F.; *"Biodiesel production: a review"*, Bioresource Technology 70 (1999), 1-15;

[2] Carraretto, C.; Macor, A.; Mirandola, A.; Stoppato, A.; Tonon, S.; *"Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations"*, Energy 29 (2004) 2195–2211;

[3] Tayal, S.; *"Detection of cold flow properties of diesel and biodiesel fuel using optical sensor"*, a thesis presented to the Faculty of the Graduate School University of Missouri, Columbia, MAY 2006;

[4] NREL/TP-580-30004, September 2001;

[5] Imahara, H.; Minami, E.; Saka, S.; *"Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition"*, Fuel 85 (2006), 1666-1670;

[6] Clements, L. D.; *"Blending Rules for Formulating Biodiesel Fuel"*, 1996;

[7] European Standard EN 590:2004 (E), European Committee for Standardization;

[8] *American Society for Testing and Materials*: ASTM D975-92a;

[9] Knothe, G.; "*Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*", Fuel Processing Technology 86 (2005) 1059-1070;

[10] Coutinho, J.A.P.; Daridon, J.L.; Dirand, M.; Milhet, M.; Pauly, J.; *"Liquid-solid Equilibria under high pressure of tetradecane+pentadecane and tetradecane+hexadecane binary systems"*, Fluid Phase Equilibria 235 (2005) 173-181;

[11] Coutinho, J.A.P.; Mirante, F.; Pauly, J.; *"A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids"*, Fluid Phase Equilibria 247 (2006) 8-17;

[12] Chickos, J.S.; Hanshaw, W.; *"Vapour pressures and vaporization enthalpies of the n-alkanes from C_{21} to C_{30} at 298.15 K by correlation gas chromatography"*, je0301747, 2003;

[13] Yuan, W.; Hansen, A.C.; Zhang, Q.; *"Vapour pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels"*; Fuel 84 (2005) 943-950;

[14] O´Connell; Poling; Pravsnit; *"The properties of gases and liquids"*, Chap. 2: *"Pure components constants"*, p. 2.9-2.19, McGraw-Hill;

[15] Green, D.W.; Maloney, J.O.; Perry, H.; *"Perry's Chemical Engineers' Handbook"*, Chap. 2: *"Physical and chemical data"*;

[16] Nikitin, E.D.; Pavlov, P.A.; Bogatishcheva, N.S.; *"Critical properties of long-chain sunbstances from the hypothesis of functional self-similarity"*, Fluid Phase Equilibria 235 (2005)1-6;

[17] Han, B.; Peng, D.; *"A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds"*, The Canadian Journal of Chem. Eng. (1993), 71, 332-333;

[18] Krasnykh, E.L.; Doubsky, J.; Koutek, B.; Verevkin, S.P.; *"Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates"*, J. Chem. Thermodynamics 38 (2006) 717-723;

[19] Knothe, G.; Dunn, R.O.; Bagby, M.O.; *"The use of vegetable oils and their derivates as alternative diesel fuels"*, Oil Chemical Research, USDA, ARS, NCAUR, Peoria, Illinois 61604;

[20] Lipkind, D.; Kapustin, Y.; Umnahanant, P.; Chickos, J.S.; "*The vaporization enthalpies and vapour pressures of a series of unsaturated fatty acid methyl esters by correlation gas chromatography*", Thermochimica Acta 456 (2007)94-101;

[21] Dorset, D.L; "Crystallography of the polymethylene chain – An inquiry into the structure of waxes", International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 160-161;

[22] Pauly, J.; Daridon, J.L.; Coutinho, J.A.P.; Lindeloff, N.; Andersen, S.I.; "*Prediction of solid–fluid phase diagrams of light gases–heavy paraffin systems up to 200 MPa using an equation of state–GE model*", Fluid Phase Equilibria 167 (2000) 145–159;

[23] Lockemann, C.A.; Schlünder, E.U.; *"Solid-liquid phase Equilibria of mixtures of methyl myristate and methyl palmitate"*, J. Chem. Eng. Data 1993, 38, 432-433;

[24] Boros, L.; Comunicação pessoal;

[25] Dörfler, H.D.; Pietschmann, N.; *"Phase and miscibility behaviour of binary lipid systems"*, Colloid Polym Sci 268:567-577 (1990);

[26] Hugenberg, F.R.; Lutton, E.S.; *"Binary systems of fatty esters: ethyl stearate - methyl stearate"*, J. Chem. Eng. Data 1961, 7, 208-209;

[27] Dunn, R.O.; *"Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils"*, Oil Chemical Research, USDA, ARS, NCAUR, Peoria, Illinois 61604;

[28] Dunn, R.O.; Shockley M.W.; Bagby, M.O.; *"Winterized methyl esters from soybean oil: an alternative diesel fuel with improved low-temperature flow properties"*, Oil Chemical Research, USDA, ARS, NCAUR;

[29] Dunn, R.O.; Shockley M.W.; Bagby, M.O.; *"Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived esters"*, Oil Chemical Research, USDA, ARS, NCAUR, Peoria, Illinois 61604;

[30] Dunn, R.O.; Bagby, M.O.; *"Low-temperature filterability properties of alternative diesel fuels from vegetable oils"*, Oil Chemical Research, USDA, ARS, NCAUR, Peoria, Illinois 61604;

[31] Dunn, R.O.; Bagby, M.O.; *"Low-temperature properties of triglyceride-based diesel fuels: transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends"*, Oil Chemical Research, USDA, ARS, NCAUR, Peoria, Illinois 61604;

[32] Wu, Wen-Hsin; Foglia T.A.; Marmer, W.N.; Dunn, R.O.; Goering C.E.; Briggs T.E.; *"Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease"*, Oil Chemical Research, USDA, ARS, NCAUR, Peoria, Illinois 61604;

[33] Foglia T.A.; Nelson, L.A.; Dunn, R.O.; Marmer, W.N.; *"Low-temperature properties of alkyl esters of tallow and grease"*, Oil Chemical Research, USDA, ARS, NCAUR, Peoria, Illinois 61604;

[34] Coutinho, J.A.P., Daridon, J.L., *"The influence of the paraffin distribution on cloud point detection and the limitations of the measurement techniques"* Petrl. Sci. Technl. 23 (2005) 1113-1128;

[35] Bommel, M.J.; Miltenburg, J.C.; Oonk H.A.J.; *"Heat capacity measurements of 13 methyl esters of n-carboxylic acids from methyl octanoate to methyl eicosanoate between 5 K and 350 K"*, J. Chem. Eng. Data 2004, 49, 1036-1042;

[36] Chickos, J. S.; Nichols, G.; Zhao, H.; *"The vaporization enthalpies and vapour pressures of fatty acid methyl esters C_{18}, C_{21} to C_{23} and C_{25} to C_{29} by correlation-gas chromatography"*, Thermochimica Acta 424 (2004) 111-121;

[37] Bommel, M.J.; Berg, G.J.K.; Blok, J.G.; Ekeren P.J.; Genderen, A.C.G.; Miltenburg J.C.; Oonk, H.A.J.; *"Liquid-vapour equilibria of the methyl esters of alkanoic acids: vapour pressures as a function of temperature and standard thermodynamic function changes"*, Fluid Phase Equilibria 202 (2002) 109-120;

Sites e Programas informáticos:

[a] http://webbook.nist.gov/chemistry/

[b] http://www.pirika.com/

[c] http://en.wikipedia.org/wiki/Palmitoleic_acid

[d] GetData® Graph Digitizer 2.22

[e] http://www.fiz-chemie.de/infotherm/

[f] http://www.thegoodscentscompany.com/

[g] http://www.cheric.org/

[h] DIPPR® Data Compilation of Pure Compound Properties, version 9.02, AIChE

[i] WAXTracker®

Apêndices

Apêndices A: Dados da Literatura dos ésteres metílicos

É compilada, de seguida, a informação relativa às propriedades dos ésteres metílicos estudados, que foi encontrada na literatura, tais como: temperaturas de fusão e de ebulição (T_{fus} e T_{eb}), entalpias de fusão e de vaporização ($\Delta_{fus}H$ e $\Delta_{vap}H^o$) e a pressão de vapor (P_v).

Apêndice A1 – Temperaturas de fusão

Tabela A1 – Compilação dos valores da Temperatura de Fusão dos ésteres metílicos:

Nome	Fórmula química	T_{fus} (K)	Ref.
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	238,72	[35]
		238,8	[35]
		238,8	[a]
		238,72	[e]
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	260,33	[35]
		260,4	[35]
		260,4	[a]
		260,33	[e]
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	261,8	[35]
		261,8	[35]
		261,8	[a]
		261,8	[e]
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	278,18	[35]
		278,2	[35]
		278,45	[a]
		278	[a]
		278,18	[e]
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	279,07	[35]
		278,9	[35]
		278,25	[a]
		279	[a]
		279,07	[e]
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	291,15	[23]
		291,25	[23]
		291,75	[23]
		291,95	[23]
		292,14	[35]
		292,2	[35]
		291,5	[35]
		290	[a]
		291,85	[a]
		292	[a]
		292,14	[e]

Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	292,35	[35]
		292,2	[35]
		291,45	[a]
		288,61	[a]
		292,35	[e]
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	299,85	[23]
		300,05	[23]
		302,15	[23]
		302,25	[23]
		303,75	[23]
		302,71	[35]
		303,7	[35]
		302,2	[35]
		305,15	[36]
		302	[a]
		302,74	[a]
		303,05	[a]
		304	[a]
		302,71	[e]
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	303,09	[35]
		302,8	[35]
		304,2	[36]
		302,25	[a]
		303,09	[e]
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	311,84	[35]
		312,15	[35]
		310,9	[35]
		310,9	[36]
		310	[a]
		311,2	[a]
		312,1	[a]
		312,15	[a]
		311,84	[e]
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	311,49	[35]
		311,6	[35]
		311,8	[35]
		313,2	[36]
		312,35	[a]
		311,49	[e]
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	319,48	[35]
		320,00	[35]
		319,75	[35]
		318,50	[35]
		319,2	[36]
		319,20	[a]

Apêndice A2 – Entalpias de fusão

Tabela A2 – Compilação dos valores da Entalpia de Fusão dos ésteres metílicos:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{fus}H$ (kJ.mol^{-1})	Ref.
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	27,342	[35]
		27,6	[35]
		27,342	[e]
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	35,917	[35]
		34,3	[35]
		35,917	[e]
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	36,304	[35]
		35,9	[35]
		36,204	[e]
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	43,147	[35]
		43,1	[35]
		43,147	[e]
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	45,566	[35]
		43,3	[35]
		45,566	[e]
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	44,48*	[5]
		52,008	[35]
		50	[35]
		44,5*	[35]
		52,008	[e]
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	54,283	[34]
		48	[34]
		54,283	[e]
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	55,35	[5]
		60,039	[35]
		55,4	[35]
		55,4	[36]
		56	[36]
		55,7	[36]
		60,039	[e]
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	63,895*	[35]
		58,1	[36]
		63,895*	[e]
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	64,43	[5]
		66,354	[35]
		64,4	[35]
		64,4	[36]
		61,7*	[36]
		63,1	[36]
		66,354	[e]
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	70,925	[35
		62,2	[35]
		62,2	[36]
		63,8	[36]
		63	[36]
		70,925	[e]
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	74,3	[36]
		73,7	[36]
		74	[36]
		76,25*	[a]

* Valores desprezados no cálculo da média aritmética da entalipa de fusão dos ésteres metílicos

Apêndice A3 – Entalpias de vaporização

Tabela A3 – Compilação dos valores da Entalpia de Vaporização dos ésteres metílicos, a 298,15 K:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{vap}H^o$ (kJ.mol^{-1})	Ref.
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	61,59	[36]
		61,59	[37]
		61,99	[a]
		63,2	[a]
		61,59	[e]
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	66,1	[36]
		66,1	[37]
		66,75	[a]
		66,1	[e]
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	70,82	[36]
		70,82	[37]
		71,37	[a]
		72,4	[a]
		70,82	[e]
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	76,59	[36]
		75,6	[36]
		76,59	[37]
		77,17	[a]
		77,17	[a]
		76,59	[e]
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	79,99	[36]
		80,9	[36]
		79,99	[37]
		82,68	[a]
		82,68	[a]
		81,6	[a]
		79,99	[e]
Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	85,94	[36]
		85,7	[36]
		85,94	[37]
		86,98	[a]
		86,98	[a]
		85,94	[e]
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	89,29	[36]
		90,7	[36]
		89,29	[37]
		93,49	[a]
		88	[a]
		89,29	[d]
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	96,8	[36]
		95,6	[36]
		96,84	[36]
		96,84	[37]
		96,84	[e]
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	100,8	[36]
		97,03	[36]
		100,8	[36]
		97,03	[37]
		97,03	[e]
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	105,9	[36]
		106,1	[36]

		105,87	[36]
		105,87	[37]
		105,87	[e]
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	109,5	[36]
		110,8	[36]
		109,53	[36]
		109,53	[37]
		109,53	[e]
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	116,43	[36]
		115,6	[36]
		116,4	[36]
		116,43	[37]
		116,43	[a]

Apêndice A4 – Temperatura de Ebulição

Tabela A4 – Compilação dos valores da Temperatura de Ebulição dos ésteres metílicos:

Nome	Fórmula química	T_{eb} (K)	Ref.
Pelargonato de Metilo	$C_{10}H_{20}O_2$	496,16	[13]
		497,2	[13]
		504	[13]
		501,6	[13]
		496,2	[13]
		486,7	[a]
		486,85	[a]
		486,7	[a]
		486,15	[f]
		487,15	[f]
Caprionato de Metilo	$C_{11}H_{22}O_2$	516,98	[13]
		497,15	[15]
		496,15	[15]
		497,15	[a]
		497,2	[a]
		497,05	[f]
Undecanoato de Metilo	$C_{12}H_{24}O_2$	535,99	[13]
		535,2	[13]
		536	[13]
		535	[13]
		535	[13]
		541,6	[13]
		539,8	[13]
		534,15	[a]
		534,15	[f]
		535,15	[f]
Laurato de Metilo	$C_{13}H_{26}O_2$	553,48	[13]
		540	[g]
Tridecanoato de Metilo	$C_{14}H_{28}O_2$	569,97	[13]
		568	[13]
		569	[13]
		568,2	[13]
		573,4	[13]
		570,5	[13]
		568,15	[15]

Miristato de Metilo	$C_{15}H_{30}O_2$	584,755 596,2 596,1	[13] [a] [f]
Pentadecanoato de Metilo	$C_{16}H_{32}O_2$	598,85 611 611,2 601 599,4 598,8	[13] [13] [13] [13] [13] [13]
Palmitato de Metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	612,1	[13]
Margarato de Metilo	$C_{18}H_{36}O_2$	624,58 625 625,3 628,9 624,6	[13] [13] [13] [13] [13]
Estearato de Metilo	$C_{19}H_{38}O_2$	636,40	[13]
Nonadecanoato de Metilo	$C_{20}H_{40}O_2$	647 647,6	[13] [13]
Eicosanoato de Metilo	$C_{21}H_{42}O_2$	658,26	[13]

Apêndice A5 – Pressão de Vapor

As pressões de vapor não sendo uma grandeza essencial para este trabalho, permitiram identificar quais os conjuntos de propriedades críticas que produziam uma melhor descrição das fugacidades destes compostos em fase líquida. Para efectuar este trabalho fomos fazer um levantamento dos dados experimentais disponíveis para esta propriedade.

A equação de *Antoine* (A1) é aplicada para determinar a pressão de vapor P_v de alguns ésteres dos ácidos gordos:

$$\log(P_v) = A - \frac{B}{T + C} \qquad \text{(bar)} \qquad \text{(A1)}$$

É a mais usada industrialmente dada a sua simplicidade e precisão, contudo limitada aos compostos saturados e insaturados com uma única ligação dupla. Para além desta lei, foram testadas outras equações encontradas na literatura, tais como o método de *Riedel* (A2) [h], de *Clarke* e *Glew* (A3) [35] e da KDB (*Korea Thermophysical Properties Data Bank*) (A4) [g] e também valores experimentais recolhidos por *Bommel et al.* [36] que podem ser consultados nas Tabelas de A6 a A9. Os valores encontrados foram posteriormente comparados com outros determinados pelo *PR-EoS*, utilizando os resultados de T_c e P_c da correlação de *Wilson* e *Jasperson* e os ω de *Han* e *Peng*.

$$\ln(P_v) = A + \frac{B}{T} + C\ln(T) + D \times E \times T \qquad \text{(Pa)} \qquad \text{(A2)}$$

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_o}\right) = \frac{A}{T^3} + \frac{B}{T^2} + \frac{C}{T} + D \qquad \text{(bar)} \qquad \text{(A3)}$$

$$\ln(P_v) = A \times \ln(T) + \frac{B}{T} + C + D \times T^2 \qquad \text{(kPa)} \qquad \text{(A4)}$$

Na Tabela A5 encontram-se a lista dos métodos estudados e o respectivo autor, assim como o valor das constantes que deles fazem parte. Nas Figuras 8 e 9 representa-se a variação de log(P_v) em função do inverso da temperatura, para cada éster metílico estudado, quer os valores experimentais adquiridos na literatura quer os valores calculados no *PR-EoS*, permitindo desta forma uma comparação visual mais concreta dos resultados.

Tabela A5 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos ésteres metílicos:

Éster Metílico	Modelo		Coeficientes					
	Autor	**Gama de T (K)**	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**Ref.**
$C_{10}H_{20}O_2$	*Bommel et al.*	[308.71 , 353.4]						[37]
$C_{11}H_{22}O_2$	*Bommel et al.*	[260.41 , 279.54]						[37]
	Bommel et al.	[310.03 , 351.31]						[37]
	Antoine	[380.4 , 461.3]	4,67603	2037,656	-68,246			[a]
	Riedel	[255.15 , 671.0]	241,990	-15907	-34,395	0,029952	1	[h]
$C_{12}H_{24}O_2$	*Bommel et al.*	[271.35 , 290.88]						[37]
	Bommel et al.	[331.81 , 351.21]						[36]
$C_{13}H_{26}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[298.15 , 370.0]	2,1871E+08	-2,7272E+06	1633,21	4,862		[36]
	Bommel et al.	[281.68 , 301.91]						[37]
	Bommel et al.	[332.38 , 357.29]						[37]
	Antoine	[373.0 , 439.0]	4,81707	2303,546	-61,592			[a]
	Riedel	[255.15 ,671.0]	162,620	-14907	-19,99	7,935E-06	2	[h]
	KDB	[278.15 , 712.0]	-23,6787	-16024,13	180,2262	1,0421E-05		[g]
$C_{14}H_{28}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[298.15 , 390.0]	1,7689E+08	-2,2058E+06	-626,33	7,233		[36]
	Bommel et al.	[281.68 , 301.91]						[37]
	Bommel et al.	[332.38 , 357.29]						[37]
$C_{15}H_{30}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[298.15 , 390.0]	2,3258E+08	-2,9002E+06	1270,55	5,341		[36]
	Bommel et al.	[300.94 , 322.36]						[37]
	Bommel et al.	[345.2 ,359.13]						[37]
	Antoine	[439 , 510.9]	3,62632	1492,807	-162,674			[a]
$C_{16}H_{32}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[298.15 , 445.0]	1,9732E+08	-2,4605E+06	-651,2	7,312		[36]
	Bommel et al.	[310.17 , 332.04]						[37]
	Bommel et al.	[343.2 , 359.29]						[37]
$C_{17}H_{34}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[310.0 , 395.0]	4,1179E+08	-5,1349E+06	8019,92	-1,553		[36]
	Bommel et al.	[303.46 , 312.88]						[37]
	Bommel et al.	[319.11 ,341.45]						[37]
	Bommel et al.	[344.18 , 361.21]						[37]
$C_{18}H_{36}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[325.0 , 425.0]	3,2089+08	-3,9938E+06	3615,89	3,0564		[36]
	Bommel et al.	[304.7 , 324.03]						[37]
	Bommel et al.	[327.6 , 350.43]						[37]
$C_{19}H_{38}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[310.0 , 430.0]	3,0426E+08	-3,7941E+06	2433,18	4,364		[36]
	Bommel et al.	[335.95 , 359.12]						[37]
	Antoine	[427.16 , 484.82]	5,88185	3249,472	-59,659			[a]
$C_{20}H_{40}O_2$	*Clarke* e *Glew*	[320.0 , 440.0]	3,0638E+08	-3,8505E+06	2153,49	4,705		[36]
	Bommel et al.	[343.57 , 367.74]						[37]
$C_{21}H_{42}O_2$	*Bommel et al.*	[351.5 , 375.84]						[37]

Tabela A6 – Valores experimentais da Pressão de Vapor e Temperatura dos ésteres metílicos, segundo *Bommel et al.* [37]:

$C_{10}H_{20}O_2$		$C_{11}H_{22}O_2$				$C_{12}H_{24}O_2$			
T (K)	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**
308,71	39,72	310,03	16,13	260,41	0,1	331,81	32,80	271,35	0,1
312,45	52,75	313,75	21,57	265,89	0,2	334,6	41,21	276,95	0,2
316,38	70,46	317,65	29,17	269,2	0,3	337,66	49,89	280,33	0,3
328,28	157,00	321,56	39,15	271,6	0,4	340,71	61,26	282,78	0,4
333,21	214,00	325,48	52,18	273,49	0,5	344,52	78,80	284,71	0,5
336,6	263,90	329,75	70,80	275,06	0,6	347,6	97,17	286,31	0,6
345,97	465,80	333,23	90,20	276,4	0,7	351,21	122,30	287,67	0,7
357,68	894,70	338,32	126,50	277,57	0,8			288,87	0,8
350,03	588,90	343,64	171,80	278,61	0,9			289,93	0,9
353,4	714,60	348,19	228,90	279,54	1,0			290,88	1,0
		351,31	277,60						

Tabela A7 – Valores experimentais da Pressão de Vapor e Temperatura dos ésteres metílicos, segundo *Bommel et al.* [37]:

$C_{13}H_{26}O_2$				$C_{14}H_{28}O_2$			
T (K)	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**
332,38	13,97	281,68	0,1	338,54	9,44	291,53	0,1
335,33	17,54	287,48	0,2	341,31	12,01	297,46	0,2
338,35	21,89	290,98	0,3	344,3	14,91	301,03	0,3
340,25	25,30	293,52	0,4	347,92	19,19	303,62	0,4
346,01	38,66	295,52	0,5	351,43	24,72	305,66	0,5
348,06	44,47	297,17	0,6	355,31	32,44	307,35	0,6
350,24	51,95	298,59	0,7			308,79	0,7
357,29	84,76	299,82	0,8			310,05	0,8
		300,92	0,9			311,17	0,9
		301,91	1,0			312,18	1,0

Tabela A8 – Valores experimentais da Pressão de Vapor e Temperatura dos ésteres metílicos, segundo *Bommel et al.* [37]:

$C_{15}H_{30}O_2$				$C_{16}H_{32}O_2$			
T (K)	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**
345,2	7,044	300,94	0,1	343,2	2,658	310,17	0,1
348,06	8,683	307,08	0,2	345,38	3,215	316,45	0,2
351,15	10,97	310,79	0,3	347,17	3,641	320,24	0,3
353,2	12,69	313,48	0,4	349,42	4,384	322,98	0,4
356,36	16,20	315,6	0,5	351,83	5,254	325,14	0,5
359,13	19,75	317,35	0,6	353,22	5,906	326,93	0,6
		318,84	0,7	354,04	6,005	328,45	0,7
		320,15	0,8	355,35	6,843	329,79	0,8
		321,31	0,9	357,42	7,974	330,97	0,9
		322,36	1,0	359,29	9,137	332,04	1,0

Tabela A9 – Valores experimentais da Pressão de Vapor e Temperatura dos ésteres metílicos, segundo *Bommel et al.* [37]:

$C_{17}H_{34}O_2$						$C_{18}H_{36}O_2$			
T (K)	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**
344,18	1,429	319,11	0,1	303,46	0,015	327,6	0,1	304,7	343,57
347,32	1,915	325,52	0,2	303,48	0,015	334,15	0,2	311,85	350,51
349,23	2,157	329,39	0,3	303,54	0,014	338,11	0,3	318,06	354,7
351,99	2,500	332,2	0,4	304,82	0,017	340,98	0,4	324,03	357,73
352,16	2,514	334,41	0,5	305,75	0,019	343,23	0,5		360,12
353,88	3,160	336,23	0,6	308,67	0,028	345,1	0,6		362,09
355,17	3,264	337,79	0,7	310,89	0,036	346,69	0,7		363,78
358,04	4,107	339,15	0,8	310,92	0,036	348,08	0,8		365,25
361,21	5,153	340,36	0,9	312,88	0,045	349,32	0,9		366,56
		341,45	1,0			350,43	1,0		367,74

Tabela A10 – Valores experimentais da Pressão de Vapor e Temperatura dos ésteres metílicos, segundo *Bommel et al.* [37]:

$C_{19}H_{38}O_2$		$C_{20}H_{40}O_2$		$C_{21}H_{42}O_2$	
T (K)	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**	**T (K)**	**P_v (Pa)**
0,1	0,011	335,95	0,1	351,5	0,1
0,2	0,017	342,6	0,2	358,49	0,2
0,3	0,032	346,62	0,3	362,71	0,3
0,4	0,061	349,53	0,4	365,76	0,4
0,5		351,81	0,5	368,16	0,5
0,6		353,71	0,6	370,15	0,6
0,7		355,32	0,7	371,85	0,7
0,8		356,73	0,8	373,33	0,8
0,9		357,99	0,9	374,65	0,9
1,0		359,12	1,0	375,84	1,0

APÊNDICES B: Dados da literatura dos ésteres etílicos

É compilada, de seguida, a informação relativa às propriedades dos ésteres etílicos estudados, que foi encontrada na literatura, tais como: temperaturas de fusão e de ebulição (T_{fus} e T_{eb}), entalpias de fusão e de vaporização ($\Delta_{fus}H$ e $\Delta_{vap}H^o$) e a pressão de vapor (P_v).

Apêndice B1 – Temperatura de Fusão

Tabela B1 – Compilação dos valores da Temperatura de Fusão dos ésteres etílicos:

Nome	Fórmula química	T_{fus} (K)	Ref.
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	230,05	[9]
		228,4	[a]
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	228,7	[a]
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	253,15	[9]
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	259,17	[35]
		258,5	[35]
		259,17	[e]
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	271,35	[23]
		271,3	[23]
		262,5*	[a]
Tridecanoato de Etilo	$C_{15}H_{30}O_2$	272,4	[35]
		272,3	[35]
		272,4	[e]
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	285,45	[23]
		285,09	[a]
Palmitato de Etilo	$C_{18}H_{36}O_2$	296,54	[23]
		297,15	[35]
		297,55	[35]
		295,2	[a]
		295,2	[a]
		297,15	[a]
		297,7	[a]
		298,2	[a]
Estearato de Etilo	$C_{20}H_{40}O_2$	305,84	[35]
		307,15	[35]
		307,05	[35]
		304,05	[a]
		304,3	[a]
		306,55	[a]
		306,9	[a]
		307,2	[a]

* Valor desprezado no cálculo da média aritmética da temperatura de fusão do éster etílico.

Apêndice B2 – Entalpia de Fusão

Tabela B2 – Compilação dos valores da Entalpia de Fusão dos ésteres etílicos:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{fus}H$ (kJ.mol^{-1})	Ref.
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	36,1	[35]
		36,1	[35]
		36,1	[e]
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	38,0	[25]
Tridecanoato de Etilo	$C_{15}H_{30}O_2$	40,7	[35]
		42,6	[35]
		40,7	[e]
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	43,69	[25]
Palmitato de Etilo	$C_{18}H_{36}O_2$	53,95	[25]
Estearato de Etilo	$C_{20}H_{40}O_2$	61,45	[25]

Apêndice B3 – Entalpia de Vaporização

Tabela B3 – Compilação dos valores da Entalpia de Vaporização dos ésteres etílicos a 298,15 K e 1 atm:

Nome	Fórmula química	$\Delta_{vap}H^o$ (kJ.mol^{-1})	Ref.
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	59,0	[a]
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	64,0	[a]
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	67,0	[a]
Undecanoato de Etilo	$C_{13}H_{26}O_2$	72,0	[a]

Apêndice B4 – Temperatura de Ebulição

Tabela B4 – Compilação dos valores da Temperatura de Ebulição dos ésteres etílicos:

Nome	Fórmula química	T_{eb} (K)	Ref.
Caprilato de Etilo	$C_{10}H_{20}O_2$	480,15	[15]
		481,15	[15]
		480,2	[a]
		479	[a]
		487	[a]
		479,15	[f]
		481,15	[f]
		481,7	[g]
Pelargonato de Etilo	$C_{11}H_{22}O_2$	500,15	[15]
		501,15	[15]
		500,15	[a]
		490,15	[a]
		500,15	[f]
		502,15	[f]
		500,2	[g]
Caprionato de Etilo	$C_{12}H_{24}O_2$	517,75	[15]
		518,2	[a]
		514,7	[a]
		518,05	[a]
		514,15	[f]
		518,15	[f]
Laurato de Etilo	$C_{14}H_{28}O_2$	542,15	[15]
		548	[a]
		543	[a]
		545,15	[f]
		546,15	[f]
Miristato de Etilo	$C_{16}H_{32}O_2$	568,2	[a]
		582	[a]

Apêndice B5 – Pressão de Vapor

Foi testada uma única equação encontrada na literatura, da KDB (*Korea Thermophysical Properties Data Bank*) (A4) [g]. A escassez de resultados experimentais da pressão de vapor dos ésteres de etilo foi um obstáculo superado pelos valores conhecidos da P_v dos acetatos de alquilo com o mesmo nº de átomos de carbono. Os valores encontrados foram posteriormente comparados com outros determinados pelo *PR-EoS*, utilizando os resultados de T_c e P_c da correlação de *Nikitin et al* e os ω de *Han* e *Peng*.

$$\ln(P_v) = A \times \ln(T) + \frac{B}{T} + C + D \times T^2 \qquad \text{(kPa)} \qquad \text{(A4)}$$

Na Tabela B5 encontram-se a lista dos métodos estudados e o respectivo autor, assim como o valor das constantes que deles fazem parte. Na Tabela B6 estão os valores da pressão de vapor dos acetatos de alquilo [18]. Na Figura 18 representa-se a variação de log(P_v) em função do inverso da temperatura, para cada éster etílico estudado, quer os valores experimentais adquiridos na literatura quer os valores calculados no *PR-EoS*, permitindo desta forma uma comparação visual mais concreta dos resultados.

Tabela B5 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos ésteres etílicos:

Éster Etílico	Modelo		Coeficientes				
	Autor	Gama de T (K)	A	B	C	D	Ref.
$C_{10}H_{20}O_2$	*KDB*	[330.15 , 414.15]	-6,14E-04	-6,40E+03	18,04867	7,52E-10	[g]
$C_{20}H_{40}O_2$	*KDB*	[330.15 , 428.15]	4,77E-03	-1,28E+04	2,82E+01	-8,25E-09	[g]

Tabela B6 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos acetatos de alquilo [18]:

$C_{10}H_{20}O_2$		$C_{11}H_{22}O_2$		$C_{12}H_{24}O_2$	
T (K)	P_v (Pa)	T (K)	P_v (Pa)	T (K)	P_v (Pa)
274,5	1,97	276,7	0,7	284,8	303,1
278,7	3,12	278,7	0,86	287,8	306,1
281,8	4,13	281,8	1,17	290,9	310,2
284,8	5,29	284,8	1,59	294	313,2
287,9	7,28	287,8	2,14	297	316,3
290,9	9,48	290,9	2,89	300,3	319,3
294	12,26	294	3,89	303,3	322,3
297	15,93	297	5,04	306,4	325,3
300,1	19,94	300	6,72	309,4	328,4
303,1	25,75	303,1	8,95	312,4	331,4
306,1	32,64	306,1	11,38	315,4	

Tabela B7 – Compilação dos modelos usados na determinação da Pressão de Vapor dos acetatos de alquilo [18]:

$C_{13}H_{26}O_2$		$C_{14}H_{28}O_2$		$C_{16}H_{32}O_2$	
T (K)	P_v (Pa)	T (K)	P_v (Pa)	T (K)	P_v (Pa)
0,04	0,48	288,9	0,24	288,9	0,08
0,06	0,66	292,9	0,37	291,9	0,11
0,09	0,9	296	0,49	296	0,17
0,13	1,21	299	0,71	299	0,24
0,18	1,67	302,1	0,95	303,1	0,37
0,24	2,28	305,2	1,23	306,1	0,49
0,33	2,92	308,2	1,67	309,2	0,67
0,45	3,95	311,2	2,26	312,1	0,9
0,60	5,04	314,3	2,98	315,2	1,19
0,78	6,66	317,3	3,76	318,2	1,63
	8,37	320,3	4,99	321,3	2,08

APÊNDICES C: Sistemas Binários - Equilíbrio sólido–líquido

É compilada, de seguida, a informação encontrada na literatura relativa aos equilíbrios sólido - líquido dos sistemas binários estudados.

Apêndice C1 – Ésteres Metílicos

Tabela C1 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de dois ésteres metílicos saturados:

Sistema Binário	**$C_{13:0}/C_{13:0}+C_{17:0}$**		**$C_{15:0}/C_{15:0}+C_{17:0}$**					
Ref.	[5]		[5]		[23]		[24]	
	$x_{13:0}$	**T (K)**	**$x_{15:0}$**	**T (K)**	**$x_{15:0}$**	**T (K)**	**$x_{15:0}$**	**T (K)**
	0,0	300,0	0,0	300,0	0,045	302,20	0,0	303,63
	0,099	299,27	0,102	297,41	0,141	300,65	0,106	301,48
	0,201	296,34	0,201	295,52	0,210	299,22	0,192	299,81
	0,340	292,44	0,303	292,69	0,307	298,05	0,297	298,01
	0,439	290,49	0,402	289,86	0,350	296,50	0,398	295,75
	0,548	287,56	0,501	288,93	0,396	295,75	0,472	293,56
	0,648	284,39	0,600	287,05	0,410	295,65	0,570	289,14
	0,697	279,76	0,700	286,12	0,539	292,90	0,680	288,05
	0,809	272,68	0,801	284,24	0,625	287,12	0,785	287,56
	0,829	270,73	0,901	284,26	0,706	285,35	0,864	288,38
	0,896	269,76	1,0	289,05	0,721	285,15	1,0	292,39
	0,918	269,76			0,745	284,90		
	1,0	274,63			0,767	285,75		
					0,793	286,25		
					0,801	286,60		
					0,900	290,05		
					0,913	290,25		
					0,944	290,75		
					0,996	289,75		

Tabela C2 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de dois ésteres metílicos saturados:

Sistema Binário	**$C_{17:0}/C_{17:0}+C_{18:0}$**		**$C_{17:0}/C_{17:0}+C_{19:0}$**				**$C_{17:0}/C_{17:0}+C_{21:0}$**	
Ref.	[24]		[24]		[5]		[24]	
	$x_{17:0}$	**T (K)**	**$x_{17:0}$**	**T (K)**	**$x_{17:0}$**	**T (K)**	**$x_{17:0}$**	**T (K)**
	0,0	302,46	0,0	312,70	0,0	310,0	0,0	321,84
	0,074	301,72	0,042	312,28	0,111	307,25	0,019	321,20
	0,194	300,90	0,197	308,81	0,218	305,25	0,021	320,74
	0,286	300,26	0,309	306,96	0,322	304,25	0,117	318,91
	0,378	299,68	0,505	301,93	0,423	302,25	0,212	316,95
	0,419	299,28	0,613	300,71	0,525	302,25	0,343	314,85
	0,491	298,34	0,619	299,50	0,624	300,0	0,452	312,41
	0,598	297,88	0,772	297,84	0,720	299,25	0,562	308,96
	0,688	297,96	0,775	299,25	0,814	298,25	0,653	305,94
	0,773	297,85	0,912	301,67	0,908	296,0	0,706	304,15
	0,895	300,84	0,958	302,31	1,0	301,0	0,769	301,25
	1,0	304,78	1,0	304,16			0,839	299,41
							0,930	302,23
							0,979	303,38
							1,0	304,53

Tabela C3 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de ésteres metílicos saturado-insaturado:

Sistema Binário	**$C_{17:0}/C_{17:0}+C_{19:1}$**		**$C_{17:0}/C_{17:0}+C_{19:2}$**		**$C_{19:0}/C_{19:0}+C_{19:1}$**		**$C_{19:0}/C_{19:0}+C_{19:2}$**	
Ref.	[5]		[5]		[5]		[5]	
	$x_{17:0}$	**T (K)**	**$x_{17:0}$**	**T (K)**	**$x_{19:0}$**	**T (K)**	**$x_{19:0}$**	**T (K)**
	0,0	259,0	0,0	220,0	0,001	259,0	0,0	220,0
	0,020	260,0	0,105	269,54	0,022	261,31	0,094	281,16
	0,032	261,0	0,208	279,56	0,032	265,0	0,191	290,10
	0,040	263,0	0,412	287,42	0,042	267,95	0,386	298,08
	0,052	264,25	0,610	293,56	0,052	269,92	0,585	302,91
	0,057	266,0	0,806	296,29	0,062	273,12	0,790	305,81
	0,069	267,25	1,0	301,01	0,069	276,07	1,0	309,98
	0,092	268,0			0,082	275,82		
	0,097	269,0			0,092	278,03		
	0,109	270,0			0,102	283,20		
	0,211	279,25			0,151	286,15		
	0,310	284,25			0,191	290,08		
	0,422	289,25			0,241	291,07		
	0,521	291,25			0,290	294,02		
	0,620	293,25			0,390	297,95		
	0,710	296,25			0,591	301,89		
	0,809	298,25			0,690	302,87		
	0,911	299,25			0,789	304,84		
	1,0	301,0			0,898	308,03		
					1,0	309,95		

Tabela C4 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de dois ésteres metílicos insaturados:

Sistema Binário	**$C_{19:1}/C_{19:1}+C_{19:2}$**	
Ref.	[5]	
	$x_{19:1}$	**T (K)**
	0,0	259,0
	0,020	260,0
	0,032	261,0
	0,040	263,0
	0,052	264,25
	0,057	266,0
	0,069	267,25
	0,092	268,0
	0,097	269,0
	0,109	270,0
	0,211	279,25
	0,310	284,25
	0,422	289,25
	0,521	291,25
	0,620	293,25
	0,710	296,25
	0,809	298,25
	0,911	299,25
	1,0	301,0

Apêndice C2 – Ésteres Etílicos

Tabela C5 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de dois ésteres etílicos saturado-saturado:

Sistema Binário	$C_{14:0}/C_{14:0}+C_{16:0}$		$C_{14:0}/C_{14:0}+C_{16:0}$		$C_{14:0}/C_{14:0}+C_{16:0}$	
Ref.	[24]		[24]		[24]	
	$x_{14:0}$	**T (K)**	$x_{14:0}$	**T (K)**	$x_{14:0}$	**T (K)**
	0,0	285,45	0,0	296,54	0,0	305,84
	0,113	285,34	0,133	296,48	0,204	304,77
	0,203	282,98	0,183	295,33	0,312	303,07
	0,289	281,79	0,287	293,18	0,40	301,33
	0,386	279,69	0,391	292,23	0,496	300,43
	0,488	277,41	0,501	290,12	0,609	296,12
	0,616	273,03	0,597	287,42	0,682	296,39
	0,711	266,43	0,776	282,0	0,757	292,01
	0,817	268,08	0,865	279,11	0,881	282,65
	0,901	270,84	1,0	271,35	1,0	271,3
	1,0	271,35				

Apêndice C3 – Ésteres Metílicos e Etílicos

Tabela C6 – Compilação dos resultados experimentais do equilíbrio sólido–líquido dos sistemas binários de ésteres metílicos e etílicos saturados:

Sistema Binário	$C_{19:0}/C_{19:0}+C_{20:0}$	
Ref.	[26]	
	$x_{19:0}$	**T (K)**
	0,0	304,42
	0,1	304,61
	0,2	304,79
	0,3	305,33
	0,4	305,51
	0,5	305,88
	0,6	306,06
	0,7	306,61
	0,8	308,06
	0,9	309,88
	1,0	311,33