DEISE FERNANDA BARBOSA

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE COMPOSTOS GRAXOS

São Paulo
2012

DEISE FERNANDA BARBOSA

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE COMPOSTOS GRAXOS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

São Paulo
2012

DEISE FERNANDA BARBOSA

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE COMPOSTOS GRAXOS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Livre-Docente Pedro de Alcântara Pessôa Filho

São Paulo
2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência do seu orientador.

São Paulo,

FICHA CATALOGRÁFICA

Barbosa, Deise Fernanda
Modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de compostos graxos / D.F. Barbosa. -- São Paulo, 2012.
121 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Termodinâmica química 2. Equilíbrio sólido-líquido 3. Modelos matemáticos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todos os momentos dessa caminhada e pelas pessoas com que compartilhei.

Pela compreensão, apoio, motivação, amizade, carinho, amor, companheirismo, paciência e tantas outras, agradeço ao meu noivo Carlos. Amo o muito!

Também sou grata a minha mãe, irmã, madrinhas e padrinhos e pelo auxílio e apoio.

Agradeço ao meu orientador Pedro de Alcântara que conduziu essa pesquisa de forma agradável e me ajudou a entender um pouco sobre essa deslumbrante área da ciência.

Para as meninas da casa em que morava, em especial Luiza, Nicole, Tatiane e Karen, obrigada por me fazerem rir, pelos passeios e mini festas.

Aos meus colegas do GEnBio – pesquisadores discentes, professores e técnicos. Ao grupo de termodinâmica pelas boas discussões e em especial a Maira Robustillo por ter participado da banca de qualificação e das boas dicas para a melhoria deste trabalho.

Ao Centro de Práticas Esportivas da USP – CEPEUSP, que conta com uma ótima estrutura – obviamente precisa de reforma – e com funcionários muito dedicados e atenciosos, que fazem de tudo para que suas aulas sejam as melhores possíveis. Certamente é o lugar que mais sinto falta de São Paulo. Obrigada: Carol, Erika e Paula! Também a Nanami pelas caronas para casa.

Agradeço a companhia do pessoal da FEA-Unicamp nos congressos, pelas conversas sobre a modelagem e dados experimentais, pelos passeios, horas divertidas e especialmente a Natália – sempre atenciosa para explicar a técnica de DSC.

Aos professores da Universidade Federal do Paraná – UFPR – que me incentivaram, principalmente profa. Luciana Igarashi e profa. Regina Weinshutz – agora acho que entendi que a termodinâmica não sai da “cartola”!

Por fim, a todos aqueles que estiveram comigo – mesmo que para atrapalhar, pois espero que tenham aprendido algo comigo e eu com vocês.

“...Se chorei ou se sorri
O importante é que emoções eu vivi
São tantas já vividas
São momentos que eu não me esqueci
Detalhes de uma vida
Histórias que eu contei aqui...”

(Roberto Carlos e Erasmo Carlos)

RESUMO

O equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de alcoóis graxos e de ésteres graxos foi descrito por meio de modelagem termodinâmica baseada na análise de estabilidade da fase líquida. A metodologia foi aplicada a três tipos de diagramas de fases: (a) sistemas cujos constituintes apresentam miscibilidade completa, em que as substâncias são miscíveis tanto na fase sólida quanto na líquida, (b) sistemas que apresentam ponto eutético simples, (c) sistemas que apresentam ponto eutético e reação peritética. A caracterização da não-idealidade foi feita com o modelo de coeficientes de atividade de Flory-Huggins para descrição dos diferentes comportamentos, que resultou em bom ajuste dos dados. A uniformidade do valor dos parâmetros ajustados mostra que há diferentes interações moleculares comparando-se as funções químicas – álcool, éster etílico e éster metílico – e a presença de insaturação na cadeia carbônica. Observa-se que os resultados são fortemente afetados pelos valores de entalpia e temperatura de fusão dos compostos puros. A metodologia desenvolvida foi implementada em linguagem Fortran. Do ponto de vista formal, a análise apresentada mostra que a ocorrência de peritéticos pode ser descrita sem que seja necessário postular um modelo de coeficiente de atividade para a fase sólida quando houver imiscibilidade total.

Palavras chave: termodinâmica química, equilíbrio sólido-líquido, modelos matemáticos.

ABSTRACT

In this work, the modeling of solid-liquid equilibrium of binary systems containing fatty alcohols or fatty esters is presented. Phase equilibrium calculations were carried out using a phase stability analysis which describes the onset of the solid phase formation. The developed methodology was applied to the modeling of three distinct types of phase diagrams: (a) systems wherein the components are miscible in both phases, (b) systems with a single eutectic point, (c) systems with eutectic point and peritectic reaction. The liquid phase non-ideality was accounted for through the Flory-Huggins model for the excess Gibbs energy. It was possible to describe the different types of phase diagrams with excellent agreement with the experimental data. The values of the adjustable parameters are rather low and depend on both the chemical function of the species considered (alcohol, methyl ester or ethyl ester) and the presence of unsaturation in their molecules. The calculated phase diagrams are strongly affected by the experimental values of enthalpy of fusion and temperature of fusion of the pure compounds. Concerning the thermodynamic description of the solid-liquid equilibrium, the presented analysis showed that it is possible to account for the peritectic reaction without assigning a model for the solid phase activity coefficient when the compounds are not miscible in this phase.

Key words: chemical thermodynamics, solid-liquid equilibrium, mathematical models.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração de um sistema isolado contendo duas fases. 21

Figura 2 - Diagrama de imiscibilidade na fase sólida contendo ponto eutético, *e*, tipo I-a1 (adaptado de WALAS, 1984). 25

Figura 3 - Diagrama de imiscibilidade na fase sólida com pontos eutético e peritético, *p*, tipo I-b2 (adaptado de WALAS, 1984). 25

Figura 4 - Diagrama sólido-líquido de completa miscibilidade, tipo II-a1 (adaptado de WALAS, 1984).....26

Figura 5 - Exemplos de estruturas de ésteres graxos. 31

Figura 6 - Exemplos de estruturas de alcoóis graxos. 33

Figura 7 - Representação da energia de Gibbs para o estado inicial do sistema, em uma dada temperatura. 47

Figura 8 - Energia de Gibbs do sistema após a redução da temperatura. 48

Figura 9 - Ilustração das curvas de fusão com ponto peritético.....51

Figura 10 - Sistema 1-octanol (A) e 1-dodecanol (B). 62

Figura 11 - Sistema 1-decanol (A) e 1-tetradecanol (B). 63

Figura 12 - Sistema 1-octanol (A) e 1-tetradecanol (B). 63

Figura 13 - Sistema 1-decanol (A) e 1-hexadecanol (B).....64

Figura 14 - Sistema 1-dodecanol (A) e 1-octadecanol (B).....64

Figura 15 - a) Sistema 1-octanol (C_8) e 1-tetradecanol; b) Sistema 1-decanol (C_{10}) e 1-tetradecanol; 66

Figura 16 - Sistema 1-hexadecanol (C_{16}) e 1-octadecanol.....68

Figura 17 - Sistema 1-tetradecanol (C_{14}) e 1-hexadecanol. 68

Figura 18 - Sistema 1-dodecanol (C_{12}) e 1-tetradecanol. 69

Figura 19 – Sistema 1-hexadecanol (C_{16}) e 1-octadecanol. 71

Figura 20 - Sistema 1-octanol (A) e 1-decanol (B). 73

Figura 21 - Sistema 1-decanol (A) e 1-dodecanol (B). 73

Figura 22 - Sistema 1-dodecanol (A) e 1-hexadecanol (B).....74

Figura 23 - Sistema 1-tetradecanol (A) e 1-octadecanol (B).....74

Figura 24 - Sistema 1-octanol (A) e 1-decanol (B). 77

Figura 25 - Sistema 1-decanol (A) e 1-dodecanol (B). 78

Figura 26 - Sistema 1-dodecanol (A) e 1-hexadecanol (B).....78

Figura 27 - Sistema 1-tetradecanol (A) e 1-octadecanol (B).....79

Figura 28 - Sistema metil miristato (A) e metil palmitato (B).....81

Figura 29 - Sistema metil palmitato (A) e metil estearato (B). 83

Figura 30 - Sistema metil laurato (A) e metil palmitato (B). 83

Figura 31 - Sistema metil palmitato (A) e metil oleato (B).....84

Figura 32 - Sistema metil estearato (A) e metil oleato (B). 84

Figura 33 - Sistema metil palmitato (A) e metil eicosanoato (B). 85

Figura 34 - Sistema etil laurato (A) e etil miristato (B). 86

Figura 35 - Sistema etil laurato (A) e etil palmitato (B). 87

Figura 36 - Sistema etil laurato (A) e etil estearato (B).....88

Figura 37 - Sistema etil caprilato (A) e etil estearato (B). 89

Figura 38 - Sistema etil caprato (A) e etil estearato (B).....89

Figura 39 - Sistema etil miristato (A) e etil estearato (B). 90

Figura 40 - Sistema etil oleato (A) e etil estearato (B). 90

Figura 41 - Sistema etil linolato (A) e etil estearato (B). 91

Figura 42 - Sistema 1-decanol (A) e 1-tetradecanol (B). 93

Figura 43 - Sistema 1-hexadecanol (C_{16}) e 1-octadecanol (C_{18}). 94

Figura 44 - Sistema 1-octanol (A) e 1-decanol (B). 95

Figura 45 - Sistema 1-decanol (A) e 1-tetradecanol (B). 98

Figura 46 - Sistema 1-hexadecanol (C_{16}) e 1-octadecanol (C_{18}). 99

Figura 47 - Sistema 1-octanol (A) e 1-decanol (B). 100

Figura 48 - Sistema imidazol (A) e tetrazol (B).....103

Figura 49 - Sistema benzofenona (A) e difenilamina (B). 103

Figura 50 - Sistema índio (A) e antimônio (B).....104

Figura 51 – Sistema ácido tricloroacético (A) e dimetilpirona (B). 104

Figura 52 - Sistema imidazol (A) e tetrazol (B). 106

Figura 53 - Sistema benzofenona (A) e difenilamina (B). 106

Figura 54 - Sistema índio (A) e antimônio (B).....107

Figura 55 – Sistema ácido tricloroacético (A) e dimetilpirona (B). 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de sistemas binários em equilíbrio sólido-líquido. (NYVLT, 1977) 24

Tabela 2 - Valores para a temperatura e entalpia de fusão em diferentes referências. 34

Tabela 3 - Resumo de modelos termodinâmicos utilizados para descrição do ESL de compostos graxos na literatura. 36

Tabela 4 – Resumo de metodologias para a modelagem de sistemas peritéticos na literatura. 36

Tabela 5 - Características dos sistemas de alcoóis graxos de 8 a 18 átomos de carbono e cadeia par saturada. (CARARETO, 2010).....44

Tabela 6 - Sistemas de alcoóis graxos de cadeia par saturada para teste da modelagem proposta.....44

Tabela 7 - Sistemas de ésteres graxos.....45

Tabela 8 - Parâmetros para a contribuição de grupos. (GMEHLING; LI; SCHILLER, 1993) 56

Tabela 9 - Parâmetros de fusão para as substâncias participantes dos sistemas....58

Tabela 10 - Desvio padrão dos ajustes em sistemas eutéticos de alcoóis graxos....65

Tabela 11 - Comparação entre valores de desvio padrão para sistemas eutéticos de alcoóis graxos. 67

Tabela 12 - Desvio padrão dos ajustes da linha liquidus para os sistemas miscíveis de alcoóis graxos. 70

Tabela 13 - Pontos peritético e eutético para sistemas de alcoóis graxos.....72

Tabela 14 - Desvio padrão dos ajustes para os sistemas peritéticos de alcoóis graxos com ΔG^o constante. 75

Tabela 15 - Parâmetros para a reação peritética considerando que ΔG^o é variável. 76

Tabela 16 - Desvio padrão dos ajustes para os sistemas peritéticos de alcoóis graxos com ΔG^o variável. 79

Tabela 17 - Desvio padrão para o sistema metil miristato e metil palmitato. 81

Tabela 18 - Desvio padrão para sistemas de ésteres metílicos.....86

Tabela 19 – Desvio padrão para a Figura 36. 88

Tabela 20 - Desvio padrão para sistemas de ésteres etílicos. 91

Tabela 21 - Desvio padrão para a análise de sensibilidade na T_{fus} em sistemas de alcoóis graxos. 96

Tabela 22 - Desvio padrão para a análise de sensibilidade na H_{fus} em sistemas de alcoóis graxos. 101

Tabela 23 - Coeficientes de equilíbrio para diversos sistemas peritéticos e ΔG^o variável. 102

Tabela 24 - Desvio padrão para sistemas peritéticos diversos com ΔG^o variável... 105

Tabela 25 - Desvio padrão para sistemas peritéticos diversos com ΔG^o constante. 108

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CFPP	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
CP	Ponto de Nuvem
DISQUAC	Modelo termodinâmico Dispersive Quasi-Chemical
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
EGC	Equal Gibbs Curve
LIQFIT	Programa desenvolvido para cálculo de equilíbrio de fases, incluindo o sólido-líquido
NRTL	Modelo termodinâmico *Non-Random Two Liquid*
PC-SAFT	Modelo termodinâmico *Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*
UNIFAC	Modelo termodinâmico *Universal Functional Activity Coefficient*
UNIQUAC	Modelo termodinâmico *Universal Quasi-Chemical*

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos

$\bar{\ }$	Representação para propriedade extensiva
$*$	Estimativa inicial

Letras latinas

a	Atividade
a	Coeficiente angular
b	Coeficiente linear
c	Número de compostos participantes da reação peritética
ΔCp	Diferença entre a capacidade calorífica do líquido e do sólido
E	Desvio padrão, em kelvin
e	Ponto eutético
FO	Função objetivo
G	Energia de Gibbs, em J/mol
ΔG^o	Energia de Gibbs padrão de reação, em J/mol
ΔH_i^{fus}	Entalpia de fusão do componente *i*, em J/mol
ΔH^o	Calor de reação, em J/mol
K	Constante de equilíbrio químico
L	Fase líquida
n_i	Mols do componente *i*
n_K	Número de vezes que cada grupo funcional participa da molécula
N°	Número de pontos ajustados
P	Pressão
p	Ponto peritético
R	Constante dos gases, igual a 8,314 J/mol.K
R_k	Volume de cada grupo funcional que compõe uma molécula
S	Fase sólida
T	Temperatura, em kelvin
v	Volume molecular

x	Fração molar

Letras gregas

α	Forma cristalina
β	Forma cristalina
δ_i	Número de mols do composto *i* na fase sólida
μ	Potencial químico
γ	Coeficiente de atividade
γ	Forma cristalina na fase sólida
ν	Coeficiente estequiométrico
χ	Parâmetro de interação do modelo de Flory-Huggins
ϕ	Fração volumétrica
Ω	Parâmetro de interação do modelo de Solução Regular
ε	Incremento infinitesimal
π	Número de fases do sistema
λ	Fase
θ	Fase

Subscritos

A	Composto A
B	Composto B
ex	Propriedade de excesso
fus	Refere-se à fusão
i	Componente da mistura
j	Componente na mistura diferente de *i*
ij	Interação entre as moléculas da substância *i* e *j*
k	Grupo funcional que compõe uma molécula
N	Número de componentes do sistema
P	Composto formado na reação peritética

Sobrescritos

I	Estado inicial do sistema

II	Estado final do sistema
Calc	Valor calculado
Eq	Equilíbrio
Exp	Valor experimental
ref	Estado de referência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18

1.1 OBJETIVO 20

1.2 REVISÃO DA LITERATURA 20

1.2.1 Equilíbrio Sólido-Líquido 20

1.2.2 Técnicas Experimentais para o Estudo do ESL 26

1.2.3 Fatores que Influenciam as Medidas Experimentais de ESL 29

1.2.4 ESL de Compostos Graxos 31

1.2.4.1 Avaliações Experimentais 31

1.2.4.2 Métodos para a Modelagem de Dados ESL 35

1.3 AQUISIÇÃO DE DADOS PARA MODELAGEM 43

2 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO 46

2.1 PLANO TANGENTE A CURVA DE ENERGIA DE GIBBS DO SISTEMA 46

2.1.1 Algoritmos para Aplicação da Metodologia 52

2.2 MODELOS PARA A ATIVIDADE 54

2.2.1 Flory-Huggins 55

2.2.2 Solução Regular 56

2.3 PARAMETRIZAÇÃO 57

2.3.1 Parâmetro de Interação Molecular, χ_{ij}^{π} 58

2.3.2 Energia de Gibbs Padrão de Reação, ΔG^{o} 59

3 RESULTADOS 62

3.1 ALCOÓIS GRAXOS 62

3.1.1 Sistemas Eutéticos 62

3.1.2 Sistemas Miscíveis 67

3.1.3 Sistemas Peritéticos 72
3.1.3.1 ΔG^o Constante 72
3.1.3.1 ΔG^o Variável 76
3.2 ÉSTERES GRAXOS 80
3.2.1 Ésteres Metílicos 80
3.2.2 Ésteres Etílicos 86
3.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA OS PARÂMETROS DE FUSÃO DOS ALCOOIS GRAXOS PUROS 92
3.3.1 Temperatura de Fusão 92
3.3.2 Entalpia de Fusão 96
3.4 TESTE DA METODOLOGIA EM DIVERSOS SISTEMAS PERITÉTICOS 101
3.4.1 ΔG^o Variável 102
3.4.2 ΔG^o Constante 105
4 CONCLUSÕES 109
5 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS 111
REFERÊNCIAS 112
APÊNDICE – EXEMPLO NUMÉRICO DA APLICAÇÃO DA METODOLOGIA 116

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda de biocombustíveis, como etanol e biodiesel, tem gerado oportunidades para substituir produtos petroquímicos por derivados de fontes renováveis, baseadas em açúcar ou em gorduras e óleos.

Na produção de etanol, por exemplo, há geração de subprodutos de alto valor, como os alcoóis graxos, dos quais a purificação é feita por meio da cristalização – cujo entendimento depende de informações do equilíbrio sólido-líquido.

A importância industrial dos alcoóis graxos é devida ao grande número de reações que o grupo hidroxila pode realizar. A etoxilação com óxidos de etileno resulta em ésteres de poliglicol que tem grande importância para a indústria de detergentes. Seu caráter anfifílico permite sua utilização para a formação de emulsões para a indústria cosmética. Já o caráter polar permite o uso como lubrificante na produção de polímeros e como matéria-prima para graxas de aplicações técnicas. Também são usados para aumentar o índice de viscosidade em óleos e apresentam grande aplicação na área de fragrâncias e flavorizantes. (NOWECK; GRAFAHREND, 2002)

Os alcoóis graxos apresentam polimorfismo – diferentes formas cristalinas no estado sólido – e isso pode afetar as propriedades físico-químicas dos materiais e gerar variações na qualidade final dos produtos. Nos alimentos, por exemplo, as estruturas cristalinas podem resultar em diferentes texturas, enquanto em medicamentos elas exercem influência na fusão e solubilidade. Neste caso, conhecer detalhadamente o comportamento da transição entre as fases líquida e sólida é de grande importância.

No caso do biodiesel, que é constituído por ésteres de ácidos graxos, seu desempenho em baixas temperaturas pode ser prejudicado pela cristalização destes compostos, e por isso o conhecimento do equilíbrio de fases também se torna importante.

A redução de temperatura do biodiesel forma núcleos de cristais, e, com uma diminuição adicional da temperatura, estes cristais crescem e podem restringir o fluxo através de linhas de combustível e filtros, levando a falhas de motor. Esta

situação, por formar uma suspensão turva, é denominada de *ponto de nuvem* ou *ponto de turvação* – CP (do inglês *cloud point*) – e é um estado de equilíbrio que se relaciona com outras propriedades de especificação do biocombustível, como o *ponto de entupimento de filtro a frio* – CFPP. (BOROS et al., 2009)

O CFPP é a menor temperatura em que um combustível continua a fluir através de um filtro. Esta é uma propriedade utilizada para medir a performance do combustível e geralmente é mais baixa que o CP.

A Resolução ANP n° 7 de 19/3/2008, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, estabelece as especificações para o biodiesel a ser comercializado no território brasileiro. Nesta resolução encontra-se a tabela de especificação do biodiesel e para o CFPP o limite máximo é de 19°C, válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia.

Se comparado ao óleo diesel automotivo comercial, Resolução ANP n° 42 de 9/12/2011, o CFPP máximo, na região Sul, por exemplo, é 0°C nos meses de maio a setembro, 7°C em março, abril, outubro e novembro, 10°C nos meses restantes. Observa-se que o óleo diesel consegue fluir em temperaturas mais baixas que o biodiesel, porque as temperaturas de fusão das parafinas, que compõem o primeiro, são mais baixas do que as dos ésteres do biocombustível.

Devido a essa cristalização inoportuna do biodiesel, é necessário limitar a quantidade que pode ser adicionada ao diesel de petróleo, de forma que seja mantido o CFPP máximo para o óleo.

Na literatura são encontrados diferentes tipos de diagramas sólido-líquido para sistemas binários de alcoóis e de ésteres graxos. Todavia, poucos trabalhos incluem a modelagem dos dados experimentais, e, quando isso é feito, são utilizados modelos que, em alguns casos, ou não consideram os conceitos físicos e termodinâmicos ou requerem uma programação matemática complexa. Desta observação surge a justificativa para o desenvolvimento deste trabalho.

1.1 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo principal a elaboração de uma modelagem termodinâmica adequada para a descrição do equilíbrio sólido-líquido de compostos graxos, principalmente para os sistemas que, em fase sólida, formam um novo composto por meio de reação química e de modificações na estrutura cristalina. Para atingir este objetivo, gerou-se uma rotina de cálculo capaz de prever diferentes tipos de comportamentos para o equilíbrio sólido-líquido, baseada não somente nas condições necessárias para o equilíbrio, mas também na descrição da estabilidade de fases.

1.2 REVISÃO DA LITERATURA

1.2.1 Equilíbrio Sólido-Líquido

Não somente a indústria química, mas todo o quotidiano humano faz uso de uma variedade de misturas de compostos químicos; em cada ação humana há transferência deles de uma fase para outra. Isso deriva da tendência de troca de substâncias quando duas ou mais fases estão em contato até que a composição de cada uma delas se mantenha constante; quando esse estado é alcançado, diz-se que as fases estão em equilíbrio e, de maneira geral, cada uma terá composição diferente da outra. Essa condição permite separar as misturas por operações como destilação, cristalização e extração. (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1986)

A composição do equilíbrio depende de muitas variáveis, como temperatura, pressão, concentração e natureza química das espécies da mistura. Por isso, a termodinâmica de sistemas multifásicos é um assunto de fundamental importância, para o dimensionamento e operação das unidades de separação.

Para entender como estão relacionadas as variáveis que descrevem o estado de equilíbrio, observemos o sistema fechado ilustrado na Figura 1.

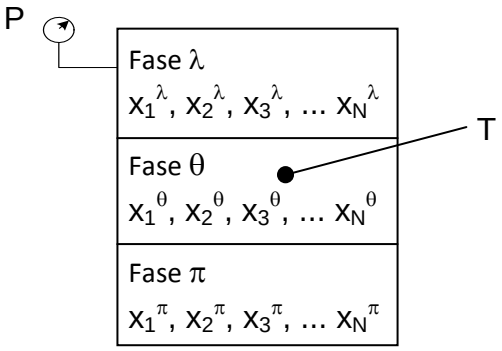


Figura 1 - Ilustração de um sistema isolado contendo duas fases.

O sistema representa várias fases, contém várias substâncias e alcança o estado de equilíbrio. Os possíveis arranjos que podem ser feitos para descrever o equilíbrio do sistema são: estabelecer a composição de uma das fases e a temperatura, para determinar a composição das outras fases e a pressão; estabelecer a composição de uma fase e a pressão, para determinar a temperatura e a composição das outras fases; estabelecer a pressão e a temperatura para determinar a composição das fases. No caso do equilíbrio sólido-líquido é comum estabelecer a pressão do sistema e a composição da fase líquida, assim é possível determinar a composição da fase sólida e a temperatura do sistema.

A condição de equilíbrio fornece inter-relações entre as propriedades intensivas – aquelas que independem do tamanho do sistema, como temperatura, pressão, composição – de cada fase. Os equilíbrios mecânico e térmico são representados pela igualdade de pressão e temperatura nas fases. Se o gradiente do potencial químico conduz a transferência de massa entre as fases, espera-se que o potencial químico seja uniforme em todo o sistema. Assim, para um sistema isolado, as condições necessárias para o equilíbrio são: (SANDLER, 1999)

$$P^\lambda = P^\theta = \ldots = P^\pi \tag{1}$$

$$T^\lambda = T^\theta = \ldots = T^\pi \tag{2}$$

$$\begin{cases} \mu_1^{\lambda} = \mu_1^{\theta} = \ldots = \mu_1^{\pi} \\ \mu_2^{\lambda} = \mu_2^{\theta} = \ldots = \mu_2^{\pi} \\ \vdots \\ \mu_N^{\lambda} = \mu_N^{\theta} = \ldots = \mu_N^{\pi} \end{cases} \tag{3}$$

nas quais os sobrescritos representam as diferentes fases presentes no sistema; os subscritos representam os componentes do sistema; P é a pressão do sistema; T é a temperatura do sistema; μ é o potencial químico; π é o número de fases; N é o número de componentes.

Em um sistema isolado e em equilíbrio térmico e mecânico, a igualdade de potenciais químicos, como na Equação 3, para as fases sólida e líquida resulta: (SANDLER, 1999)

$$\mu_i^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln\left(x_i^L \cdot \gamma_i^L\right) = \mu_i^{S,ref} + R \cdot T \cdot \ln\left(x_i^S \cdot \gamma_i^S\right) \tag{4}$$

em que $\mu_i^{\pi,ref}$ é o potencial químico no estado de referência; R é a constante dos gases; γ_i^{π} é o coeficiente de atividade; x_i^{π} é a fração molar do componente *i*.

A escolha para o estado de referência deve incluir a pressão e o estado físico das substâncias – o mais estável na temperatura do sistema. A diferença entre os potenciais químicos de referência se relaciona à energia de Gibbs de fusão: (SANDLER, 1999)

$$\mu_i^{L,ref} - \mu_i^{S,ref} = \Delta H_i^{fus} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^{fus}}\right) + \int_{Tfus}^{T} \Delta C_p dT - T \cdot \int_{Tfus}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \tag{5-a}$$

na qual ΔH_i^{fus} é a entalpia de fusão, na temperatura de fusão e pressão do sistema; T_i^{fus} é a temperatura de fusão; ΔCp é a diferença entre a capacidade calorífica do líquido e a do sólido.

Usualmente os termos em ΔC_p assumem valores muito pequenos e podem ser desprezados, visto que o termo relativo à variação de entalpia apresenta um valor muito superior. Assim, a Equação 5-a se torna:

$$\mu_i^{L,ref} - \mu_i^{S,ref} = \Delta H_i^{fus} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^{fus}}\right) \tag{5-b}$$

A igualdade de potenciais químicos não é suficiente para descrever a estabilidade da mistura em equilíbrio. A mistura em equilíbrio é estável, em uma dada temperatura e pressão, se e somente se a energia de Gibbs total corresponde a um mínimo global – ou seja, é menor que a energia de Gibbs de todos os outros estados possíveis sujeitos às mesmas restrições de temperatura, pressão e composição global. A mudança na energia de Gibbs pela transferência de δn_i mols do componente *i* da fase λ para a fase θ é: (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007)

$$\delta G = \left(\mu_i^{\lambda} - \mu_i^{\theta}\right)\delta n_i \tag{6}$$

No mínimo global, δG deve ser zero para qualquer transferência de substância, resultando na condição de igualdade de potenciais químicos. Deste modo, a condição de estabilidade da mistura representa um requisito necessário e suficiente para a descrição do estado de equilíbrio, porque a energia de Gibbs é uma função da temperatura, pressão e composição.

Na literatura poucos são os trabalhos encontrados sobre o equilíbrio de fases de alcoóis e ésteres graxos. Se uma busca for realizada, em bases de dados científicos, sobre trabalhos que contemplem o equilíbrio sólido-líquido, a maioria dos resultados será para misturas contendo sais em solução, ácidos orgânicos, metais, parafinas, dióxido de carbono, polímeros, fluidos refrigerantes, compostos aromáticos, ácidos graxos, gliceróis e biocompostos – proteínas, açúcares, aminoácidos, compostos farmacêuticos.

Para o estudo do comportamento de sistemas contendo fases líquida e sólida em equilíbrio é necessário avaliar o limite de miscibilidade na fase líquida, o limite de miscibilidade de soluções sólidas, o polimorfismo do estado sólido e a formação de compostos intermoleculares estáveis ou não na fase sólida. (WALAS, 1984)

Uma classificação prática do equilíbrio sólido-líquido – ESL – para misturas binárias é mostrada na Tabela 1. (NYVLT, 1977)

Tabela 1 - Classificação de sistemas binários em equilíbrio sólido-líquido. (NYVLT, 1977)

Classe	Grupo		Características
I			✓ Componentes imiscíveis na fase sólida
	A		Componentes **não** formam um composto estequiométrico
		a1	Componentes completamente miscíveis na fase líquida
		a2	Componentes parcialmente miscíveis na fase líquida
		a3	Componentes imiscíveis na fase líquida
	B		Componentes **formam** um composto estequiométrico
		b1	Composto estável até o seu ponto de fusão
		b2	Composto instável no seu ponto de fusão
II			✓ Componentes completamente miscíveis na fase sólida
	A		Componentes **não** formam um composto sólido
		a1	Curva de fusão sem um máximo ou mínimo
		a2	Curva de fusão exibe um máximo ou mínimo
	B		Componentes **formam** um composto sólido
III			✓ Componentes parcialmente miscíveis na fase sólida
	A		Componente possuem pontos de fusão próximos
	B		Componentes possuem pontos de fusão distantes

Em sistemas com componentes imiscíveis na fase sólida um dos comportamentos característicos é apresentado na Figura 2. L é a fase líquida, S_A e S_B são as substâncias A e B que cristalizam como fases puras na fase sólida e são miscíveis em todas as proporções na líquida. A linha que separa a região de líquido das fases sólidas é chamada *curva de fusão*. As duas curvas de fusão se encontram em um ponto mínimo chamado *eutético*, *e*. Uma característica desse comportamento, em sistemas binários, é que cada substância reduz o ponto de fusão uma da outra. (WALAS, 1984)

Para o diagrama com ponto eutético simples, as curvas de fusão também são conhecidas como curva de solubilidade do componente A no componente B, ou vice versa. (HAASE; SCHÖNERT, 1969)

Segundo Hasse e Shönert (1969) no ponto eutético a fase líquida é congruente com as fases sólida dos compostos A e B, ou seja, a composição da fase líquida é sintetizada a partir das fases sólidas A e B.

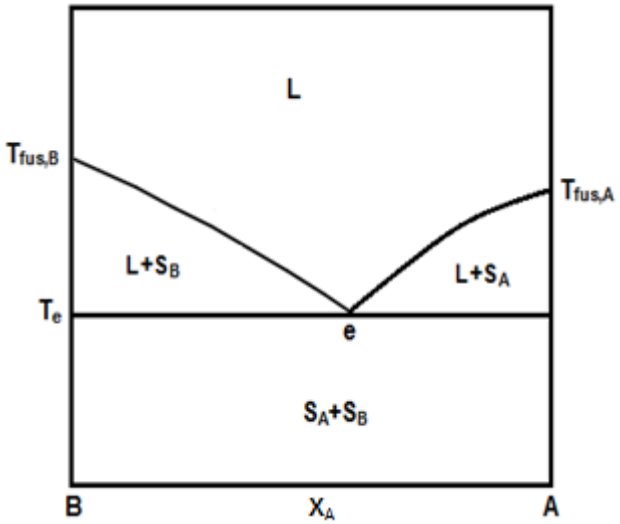


Figura 2 - Diagrama de imiscibilidade na fase sólida contendo ponto eutético, *e*, tipo I-a1 (adaptado de WALAS, 1984).

Alguns diagramas apresentam uma tortuosidade na curva de fusão, ocasionada por transições químicas e mudanças na estrutura do sólido. Nesta sinuosidade encontra-se o ponto *peritético*, *p*, como mostra a Figura 3, no qual o composto P é formado – representado pela reação A + B ↔ P. (WALAS, 1984)

Diferente do ponto eutético, no ponto peritético a fase líquida é dita incongruente com respeito às fases sólidas B e P, ou seja, a composição da fase líquida não é sintetizada pelos sólidos B e P. (HAASE; SCHÖNERT, 1969)

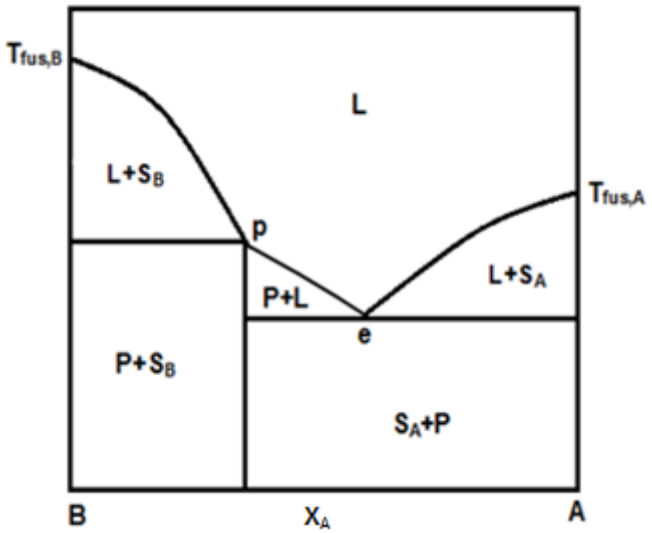


Figura 3 - Diagrama de imiscibilidade na fase sólida com pontos eutético e peritético, *p*, tipo I-b2 (adaptado de WALAS, 1984).

No caso de fases sólidas miscíveis os diagramas se assemelham ao apresentado na figura a seguir.

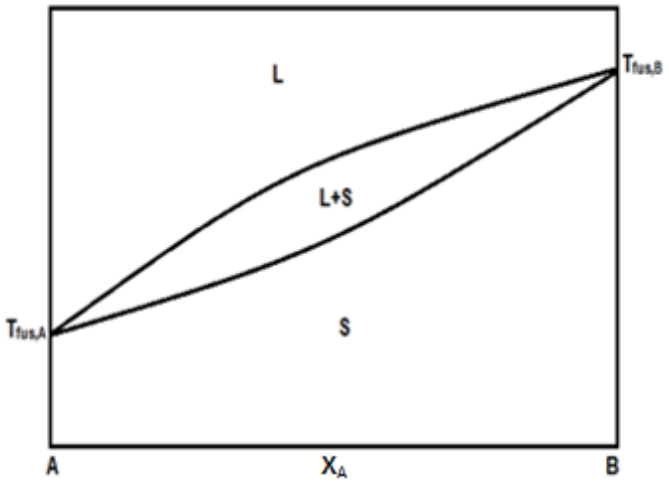


Figura 4 - Diagrama sólido-líquido de completa miscibilidade, tipo II-a1 (adaptado de WALAS, 1984).

Na Figura 4, em todas as composições, o ponto de fusão da mistura está entre aqueles das substâncias puras. A linha que separa a região de líquido do equilíbrio é denominada *linha liquidus*; a *linha solidus* é aquela que separa a fase sólida da região de equilíbrio.

1.2.2 Técnicas Experimentais para o Estudo do ESL

A investigação experimental de diagramas de fases é geralmente trabalhosa, seja porque o equilíbrio é estabelecido de forma incompleta ou muito lenta, seja porque os próprios dados são sujeitos a diferentes interpretações. O equilíbrio sólido-líquido pode ser caracterizado quando um sistema de composição conhecida é continuamente aquecido ou resfriado e o perfil de temperatura é analisado durante o processo.

As técnicas experimentais para obtenção do ESL estão baseadas em propriedades físicas que identificam as mudanças de fase no sistema – entalpia, volume, condutância elétrica e propriedades ópticas. A seguir são descritas as

técnicas comumente encontradas na literatura para obtenção de dados experimentais para o ESL de compostos graxos.

- Análise Visual:

Esta é uma técnica simples, mas requer bastante habilidade do operador para a determinação da temperatura de equilíbrio, que é feita por meio da observação visual do processo de fusão em uma amostra.

Um mecanismo bastante citado na literatura é apresentado no trabalho de Jakob et al. (1995), que denominam esta técnica de *método sintético*.

O equipamento consiste em uma célula de equilíbrio inserida em um vaso com 3 jaquetas: a mais externa, na qual é feito vácuo, assegura que em baixas temperaturas não ocorra condensação da umidade do ar ambiente e atrapalhe a observação visual da amostra; a intermediária contém um fluido criogênico que troca calor com a célula de equilíbrio; a jaqueta interna contém um meio de contato entre a célula de equilíbrio e o fluido criogênico. As temperaturas de equilíbrio são medidas com um termômetro de resistência, inserido na amostra. O volume de amostra é de 160 cm^3 e a célula de equilíbrio contém um agitador magnético. (JAKOB et al., 1995)

Para a obtenção do ESL a amostra líquida é subresfriada em nitrogênio líquido por um curto período de tempo. Depois que a célula é instalada no equipamento ocorre a cristalização da amostra na forma de partículas finas. A mistura é aquecida até fusão completa com uma taxa de 0,3 K/h e a temperatura de fusão é anotada. A linha *liquidus* é obtida utilizando-se misturas de diferentes composições. (JAKOB et al., 1995)

- Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC:

Esta é a técnica de maior utilização para análises térmicas. Nela, a diferença no fluxo de calor entre a amostra e uma amostra de referência – ou um cadinho vazio – é medida em função do tempo enquanto as amostras são expostas a variações de temperatura. O tipo de calorímetro depende dos seguintes métodos de medida: (HAINES; READING; WILBURN, 1998)

a) DSC de Fluxo de Calor: a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é registrada como uma medida direta da diferença na taxa de fluxo de calor ou diferença em energia;
b) DSC de Compensação de Potência: a diferença de energia fornecida para a amostra e para a referência, a fim de manter a temperatura das mesmas o mais próximo possível, é determinada;

Uma modificação do DSC que tem sido aplicada em análises térmicas é a *Temperatura Modulada*, ou seja, o programa de variação de temperatura do DSC usual é modificado por alguma perturbação modulada. O sinal do fluxo de calor resultante é analisado utilizando uma rotina matemática apropriada para reverter os efeitos da modulação para o programa usual. Uma vantagem desta variação é a melhor resolução no sinal de temperatura. (HAINES; READING; WILBURN, 1998)

Uma vantagem da técnica de DSC é a pequena quantidade de amostra necessária para a análise: cerca de 5 mg são suficientes para medir calores de fusão. A preparação adequada da amostra e a escolha do cadinho são importantes para obter os melhores resultados em um experimento. Bom contato e baixa resistência térmica entre o sensor e a amostra em seu cadinho são essenciais. (HAINES; READING; WILBURN, 1998)

- Microscopia óptica:

Esta técnica também é uma análise visual, porém é realizada com auxílio de um microscópio e permite a observação de mudanças morfológicas e estruturais em função da temperatura, devido a processos físicos ou químicos. Para esta técnica, o microscópio é constituído de: unidade para calor ou frio, porta-amostra, fonte de luz, dispositivos para registro óptico e documentação de dados e processamento e análise de imagens. (WIEDEMANN; FELDER-CASAGRANDE, 1998)

Outro equipamento que pode ser acoplado ao microscópio é um fotômetro que registra a transmissão de luz através da amostra. Neste arranjo a técnica é conhecida como *termoptometria* e é bastante útil na determinação de pontos de fusão ou temperaturas de transição, na fase líquida. (WIEDEMANN; FELDER-CASAGRANDE, 1998)

- Difração de Raios-X:

Embora as técnicas já citadas forneçam informações sobre as mudanças de fases, a caracterização cristalográfica dos cristais da mistura pode auxiliar na interpretação termodinâmica dos fenômenos, principalmente quando o sólido apresenta polimorfismo.

Uma vantagem da difração de raios-X é que para materiais orgânicos a flexibilidade das moléculas permite a existência de uma variedade de conformações e a difração de raios-X, por ser capaz de revelar a estrutura do sólido cristalino, permite distinguir fases miscíveis de imiscíveis. (OONK; TAMARIT, 2005)

Equipamentos mais modernos permitem a união do DSC com microscópio ou difração de raios-X; isso permite realizar as análises simultaneamente e melhorar a interpretação dos eventos que ocorrem durante o experimento.

1.2.3 Fatores que Influenciam as Medidas Experimentais de ESL

Diferentemente do equilíbrio que envolve apenas fases fluidas, o ESL em diagramas de completa miscibilidade é afetado pela preparação da amostra a ser analisada. Uma mistura cristalina não pode ser formulada apenas colocando os componentes em contato; além disso, quanto maior a homogeneidade da amostra mais confiável serão os dados experimentais para a linha *solidus*. (OONK; TAMARIT, 2005)

Oonk e Tamarit (2005) mencionam dois métodos para a preparação de amostra: zona de nivelamento e co-precipitação com solvente altamente volátil. Na primeira delas, uma pequena zona de fusão distribui o material enquanto o mesmo é movimentado lentamente – cerca de 4 cm por dia – através de um tubo com material sólido. Uma desvantagem é o longo tempo e a pequena quantidade de material preparada. Estas inconveniências são solucionadas com a técnica de co-precipitação, na qual as substâncias do sistema são dissolvidas e depois precipitadas por rápida evaporação do solvente. Isso permite a preparação rápida da mesma quantidade de amostra que seria obtida com a primeira técnica.

É possível que nas técnicas analíticas que utilizam pequena quantidade de amostra não ocorra formação de gradiente de concentração ao solidificar uma mistura líquida por simples resfriamento. Não foi possível encontrar informações na literatura a respeito do custo de preparação de amostras pelos métodos citados anteriormente. Também não se sabe se o solvente utilizado no método de co-precipitação pode restar como impureza na amostra e alterar os resultados do ESL.

Também deve ser considerada a possibilidade da amostra apresentar polimorfismo e dificultar a interpretação das medidas de entalpia e temperatura de fusão. Quando uma substância é polimórfica, os cristais originais iniciam a fusão e recristalizam na forma de outra estrutura, a qual estará presente até o final do processo de fusão. Por isso, a utilização da técnica de difração de raios-X se torna importante e auxilia a interpretação dos dados experimentais obtidos em outras técnicas. (GABBOTT, 2008)

O fator que possivelmente exerce maior influência sobre a medida dos dados experimentais é a taxa de aquecimento, porque ela atua no perfil de temperatura dentro da amostra. Quanto maior a taxa de aquecimento, maior a diferença de temperatura dentro e fora da amostra.

No DSC, por exemplo, os gradientes de temperatura podem ser reduzidos por diminuição do tamanho da amostra, aumento de contato com o cadinho e injeção de gás inerte na atmosfera da amostra. Por outro lado, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a sensibilidade do equipamento, ou seja, maiores serão os sinais resultantes quando transições ocorrem no processo. Isso acontece porque a energia de qualquer transição é fixa e deve ser a mesma em qualquer taxa de varredura. No DSC, o fluxo de energia é medido e durante uma taxa rápida este fluxo aumenta. Se a taxa é alta também se pode prevenir a recristalização de substâncias polimórficas e o material em sua estrutura cristalina original será observado. Todavia, eventos lentos, como reações, podem não ocorrer se uma taxa elevada de exploração é utilizada (GABBOTT, 2008).

Outro fator de influência, em DSC, é o traçado da linha base, que afeta a avaliação de entalpias de fusão ou transição e a calibração do equipamento. Diferentes procedimentos são propostos para estabelecer a linha base em função dos possíveis casos de curvas de DSC e deve ser escolhido aquele que melhor representa o comportamento termodinâmico do fenômeno resultante.

1.2.4 ESL de Compostos Graxos

1.2.4.1 Avaliações Experimentais

Ésteres graxos são derivados de ácidos graxos obtidos principalmente pela reação de esterificação, que ocorre entre um ácido carboxílico com um álcool; um de seus principais usos é como biocombustível, constituindo o biodiesel. Diferentemente do diesel de petróleo, o biodiesel é uma mistura de poucos ésteres graxos, sendo os de maior representação em massa provenientes dos seguintes ácidos: esteárico, oleico, linoleico, linolênico e palmítico. Na Figura 5 são mostrados exemplos de estruturas de ésteres graxos.

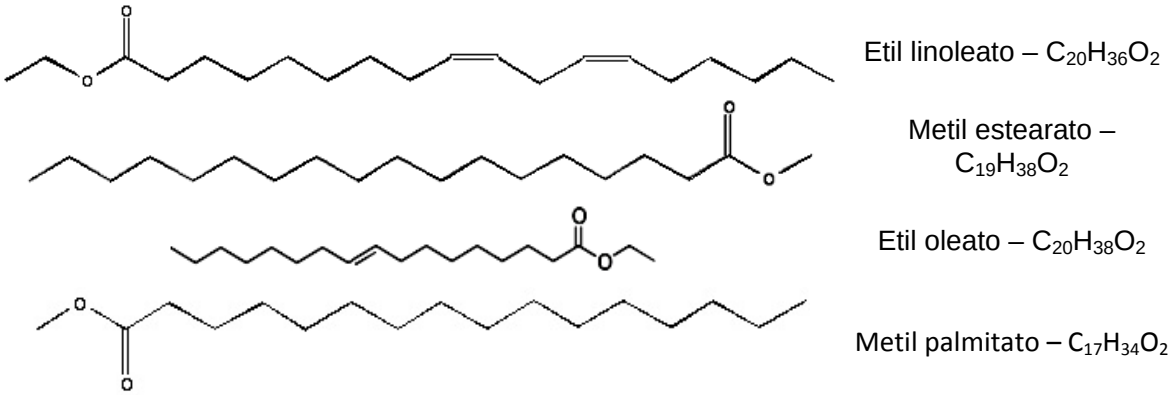


Figura 5 - Exemplos de estruturas de ésteres graxos.

O biodiesel é um líquido de cor amarelada, com densidade específica menor que a água e nela imiscível. Suas propriedades dependem da matéria-prima utilizada na produção. Em geral, ácidos graxos insaturados apresentam baixo ponto de fusão, ou seja, são líquidos a temperatura ambiente. Ao contrário, os saturados contém elevada temperatura de fusão e são sólidos. Sendo assim, um biodiesel fabricado a partir de óleos vegetais apresenta melhor fluidez em baixa temperatura se comparado ao que é produzido com gordura animal. Entretanto, se a composição de ácidos graxos insaturados é elevada, o biodiesel sofre oxidação mais facilmente. (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006)

A predição das características do biodiesel constituído por ésteres metílicos a partir de diferentes matérias primas foi feita por Imahara et al. (2006). Segundo os autores, uma boa previsão das propriedades em baixa temperatura pode eliminar medidas trabalhosas e auxiliar na seleção da matéria prima apropriada para a produção de um biodiesel que pode atender as especificações exigidas.

Nos sistemas binários contendo um composto insaturado, oleato ou linoleato, não foi possível obter o ponto eutético experimentalmente, devido à grande diferença entre os pontos de fusão dos compostos puros. Entretanto, nas misturas de compostos saturados o ponto eutético é evidente. (IMAHARA; MINAMI; SAKA, 2006)

Uma análise interessante realizada por Imahara et al. (2006) é a aferição do *ponto de nuvem* de misturas multicomponentes, constituídas com mais de três ésteres metílicos. Os resultados podem ser divididos da seguinte maneira:

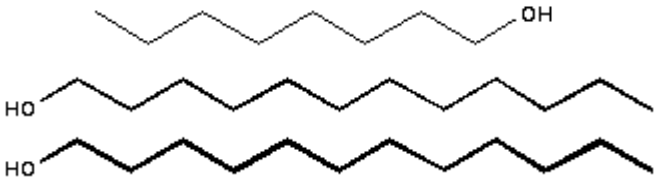
- Misturas de 3 componentes – sendo 1 ou 2 insaturados:
  - ✓ Mantendo-se constante a composição do composto saturado e sendo ela inferior à composição do composto insaturado, o CP resulta no mesmo valor quando é modificada a composição deste último;
  - ✓ O CP aumenta quando a quantidade de éster saturado aumenta, se comparado ao resultado obtido com as condições do item anterior.
- Misturas com 5 ou 6 componentes – sendo 3 insaturados:
  - ✓ Se a quantidade de ésteres saturados é inferior à de ésteres insaturados, o CP resultante apresenta valores pouco variáveis ao serem modificadas as composições dos compostos insaturados.
  - ✓ O valor de CP aumenta com o aumento da quantidade de ésteres saturados.

Com isso, os autores concluíram que o ponto de nuvem – menor temperatura para solidificação da mistura – é determinado principalmente pela quantidade de ésteres saturados, independente da composição dos insaturados.

O ESL de sistemas binários de ésteres graxos etílicos foi avaliado por Boros et al. (2009). Misturas contendo etil-estearato com ésteres etílicos de 10 a 18 átomos de carbono e cadeia par saturada ou com 20 átomos e cadeia com uma ou duas insaturações foram analisadas. Observou-se ponto eutético nos sistemas somente quando a diferença entre os pontos de fusão dos compostos puros era

inferior a 45 K. Por outro lado, os diagramas de fase mostram que a curva de fusão é dominada pelo etil estearato e os outros compostos atuam como solventes no biodiesel.

Por sua vez, os alcoóis graxos são compostos alifáticos de cadeia carbônica longa, geralmente saturada e contendo uma hidroxila. A cadeia carbônica desses compostos contém de 6 a 22 átomos de carbono – a Figura 6 a seguir ilustra alguns exemplos – e a fórmula molecular genérica é representada por $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$, sendo n = 4 a 20. (NOWECK; GRAFAHREND, 2002)



1-Octanol – $C_8H_{18}O$

1-Dodecanol – $C_{12}H_{26}O$

1-Hexadecanol – $C_{16}H_{34}O$

Figura 6 - Exemplos de estruturas de alcoóis graxos.

Em temperatura ambiente, os alcoóis graxos com cadeia saturada até 12 carbonos são líquidos; os que contêm de 12 a 14 carbonos exibem consistência macia; e acima de 14 carbonos apresentam consistência de graxa. Os pontos de bolha e fusão aumentam com o tamanho da cadeia carbônica e a influência da polaridade, devida à hidroxila, diminui. Todos os alcoóis saturados apresentam densidade especifica menor que a água, e nela são imiscíveis os que contêm acima de oito carbonos. Durante o período de armazenagem é observada uma leve afinidade higroscópica, mesmo para aqueles de longa cadeia. No meio ambiente são facilmente degradados. (NOWECK; GRAFAHREND, 2002)

Na literatura são relatados diferentes valores de entalpia e temperatura de fusão para os mesmos alcoóis graxos; alguns exemplos são mostrados na Tabela 2. A discrepância entre os valores é devida aos fatores que influenciam a obtenção de dados de ESL; dentre eles, o mais importante é a ocorrência de polimorfismos.

Tabela 2 - Valores para a temperatura e entalpia de fusão em diferentes referências.

	$T_{fusão}$ (K)	$\Delta H_{fusão}$ (kJ/mol)	Referência
1-Octanol	258,9	23,70	DOMANSKA; LACHWA, 2002
	282,3±1,0	24,3±0,6	NICHOLS et al., 2006
1-Decanol	279,82	28,79	DOMANSKA; LACHWA, 2002
	280,1	37,7	NICHOLS et al., 2006
1-Dodecanol	300,2	40,17	CHICKOS; ACREE Jr; LIEBMAN, 1999
	297,15	18,78	DOMANSKA; GONZÁLEZ, 1996
	297,89	38,42	DOMANSKA; LACHWA, 2002
1-Tetradecanol	311,0	49,37	CHICKOS; ACREE Jr; LIEBMAN, 1999
	311,05	20,14	DOMANSKA; GONZÁLEZ, 1996
1-Hexadecanol	322,2	58,4±0,4	NICHOLS et al., 2006
	321,6	33,1±1,3	VENTOLÀ et al., 2004
1-Octadecanol	334,2	70,08	CHICKOS; ACREE Jr; LIEBMAN, 1999
	331,15	47,20	DOMANSKA; GONZÁLEZ, 1996
	330,3	40,1±1,0	VENTOLÀ et al., 2004

O polimorfismo foi investigado por Mosselman; Mourik e Dekker (1974); com um calorímetro de construção própria foram relacionadas três formas cristalinas – α, β e γ – às mudanças de energia e à temperatura de fusão. Na estrutura α as moléculas são perpendiculares ao plano do grupo hidroxila, o que permite livre rotação sobre o eixo e resulta uma configuração de maior entropia; a forma β é semelhante a anterior, mas não há livre rotação da molécula sobre seu eixo; na forma γ as moléculas são inclinadas e também não rotacionam.

Para o 1-tetradecanol, por exemplo, é possível verificar o efeito do polimorfismo sobre as propriedades de fusão. Se a mudança do estado sólido para o líquido ocorrer diretamente da estrutura α, a entalpia de fusão será de 25,1 kJ/mol na temperatura de 310,79 K; se essa transformação acontece a partir da estrutura γ são requeridos 47,0 kJ/mol de energia em 311,21 K; e no caso da estrutura β a fusão se dá a 311 K e necessita 49,11 kJ/mol de energia. (MOSSELMAN; MOURIK; DEKKER, 1974)

Domanska e Gonzalez (1997) observaram a ocorrência de polimorfismo em misturas binárias de cadeia carbônica par. Nos diagramas de fases o ponto eutético é visualizado quando um dos alcoóis contém a partir de 10 átomos de carbono. Do contrário os pontos de fusão são dominados pelo componente de maior massa molar do sistema. Os autores descrevem duas formas cristalinas, β e γ, estáveis ou metaestáveis em baixas temperaturas e uma forma α estável até o ponto de fusão.

O trabalho de Ventolà et al. (2002) enfoca principalmente o polimorfismo em alcoóis graxos de 17 a 20 átomos de carbono, que em temperatura ambiente existem em duas formas, γ e β. Quando as fases γ e β são aquecidas seguem mudanças similares, ambas se transformam em uma nova fase e é esta última que participa do fenômeno de fusão. Os resultados do trabalho mostram uma grande diferença na entalpia de transformação da fase γ, ou β, para a última fase e desta para a fase líquida; no entanto, as temperaturas de transição são próximas. Por exemplo, para o octadecanol, a transição da fase γ para a última fase requer 26,5 kJ/mol na temperatura de 329,5 K; já o fenômeno de fusão propriamente dito, que ocorre em 330,3 K, requer uma energia de 40,1 kJ/mol.

Em 2004, Ventolà et al. também mostram o comportamento sólido-líquido de sistemas binários de alcoóis graxos de cadeia com 15 a 20 átomos de carbono. Os diagramas de fase indicam que os compostos são miscíveis na fase sólida e o comportamento da fusão está relacionado com diferentes estruturas sólidas formadas por essas substâncias dependendo do tamanho da cadeia carbônica.

O fenômeno de fusão de misturas binárias de alcoóis graxos, de cadeia carbônica saturada e par – contendo de 8 a 18 átomos de carbono, também foi investigado por Carareto (2010). Neste trabalho foram identificados os três tipos de diagramas de fases sólido-líquido representados nas Figuras 2 a 4.

1.2.4.2 Métodos para a Modelagem de Dados ESL

Os diferentes modelos termodinâmicos utilizados para o ajuste de dados ESL de compostos graxos, descritos na literatura, são resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Resumo de modelos termodinâmicos utilizados para descrição do ESL de compostos graxos na literatura.

Tipo de substância	Modelo termodinâmico		Referência
	Fase líquida	Fase sólida	
Ésteres etílicos	Ideal	Ideal	BOROS et al., 2009
	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong	Preditivo UNIQUAC	
	Equação de estado de Peng-Robinson	Preditivo UNIQUAC	LOPES, 2007
Ésteres metílicos	Ideal	Ideal	IMAHARA et al., 2006
Alcoóis graxos	DISQUAC	Ideal	DOMANSKA E GONZALEZ, 1997
	Igualdade da curva de energia de Gibbs; utilizou o software LIQFIT e não menciona os modelos para atividade		VENTOLÀ et al., 2002
	Margules com 2 ou 3 parâmetros	Slaughter e Doherty	CARARETO, 2010

Para sistemas peritéticos, em particular, são descritas metodologias para o ajuste de dados experimentais, como resumido na Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo de metodologias para a modelagem de sistemas peritéticos na literatura.

Modelo termodinâmico		Referência
Fase líquida	Fase sólida	
Margules com 1 parâmetro	Modificação para imiscibilidade	SLAUGHTER E DOHERTY, 1995
Margules com 2 parâmetros	Slaughter e Doherty modificado	ROCHA E GUIRARDELLO, 2009
Equação de estado PC-SAFT	Ideal	TUMAKAKA; PRIKHODKO E SADOWSKI, 2007

Para os sistemas de ésteres graxos foram encontradas duas abordagens para a modelagem dos dados experimentais.

Boros et al. (2009), testaram as duas abordagens para os sistemas de ésteres etílicos: a idealidade, aplicando o modelo de Solução Ideal para ambas as fases; a não idealidade, avaliada por meio do modelo Preditivo UNIQUAC para o coeficiente de atividade do sólido e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong para o coeficiente de fugacidade do líquido. Como resultado, todos os modelos descreveram o comportamento dos dados experimentais fundamentalmente da mesma forma.

Lopes (2007), que apresenta uma compilação de dados experimentais da literatura para ésteres graxos metílicos e etílicos com cadeia ímpar ou par, saturados ou não, modelou todos os sistemas considerando apenas a ocorrência de ponto eutético simples. Para o coeficiente de atividade da fase sólida a autora utilizou o modelo Preditivo UNIQUAC e o coeficiente de fugacidade da fase líquida com a equação cúbica de Peng-Robinson. O comportamento de alguns sistemas foi bem representado e em outros há um distanciamento entre a curva de ajuste e os dados experimentais.

O modelo UNIQUAC se baseia na mecânica estatística e permite que a composição local da mistura resulte das diferenças entre tamanho e forma – termo combinatorial – e energia das moléculas – termo residual, que contém dois parâmetros de interação molecular ajustáveis. Os parâmetros de área superficial e volume são normalmente avaliados com método de contribuição de grupos. (SANDLER, 1999)

O modelo UNIQUAC Preditivo foi desenvolvido para prever o ESL de hidrocarbonetos. Nele, os parâmetros de área superficial e volume são função do número de carbonos que compõem as moléculas do sistema. Além disso, a energia de interação entre duas moléculas é estimada a partir da entalpia de sublimação do componente puro. (BOROS et al., 2009)

O fato de o modelo UNIQUAC Preditivo resultar em comportamento semelhante ao ideal mostra que o desvio da idealidade para a fase sólida não é elevado. Efetivamente, as substâncias diferem apenas no número de grupos metila, o que deve fazer com que os valores calculados para o termo combinatorial sejam próximos ao comportamento ideal; além disso, sendo semelhantes também as interações, será pequena a influência do termo residual.

Outro ponto a ser analisado na modelagem é a utilização de uma equação de estado para a descrição da fase líquida. Para sistemas contendo mais de uma substância é necessário utilizar regras de mistura, que podem, em alguns casos, apresentar formulação trabalhosa, mas que usualmente reproduzem o comportamento do modelo de Solução Regular, o qual é expresso de maneira mais simples.

A idealidade do sistema para ambas as fases, aplicando o modelo de Solução Ideal, também foi testada na modelagem de dados experimentais de ésteres

metílicos em Imahara et al. (2006). Segundo os autores, o CP é a temperatura em que a fase sólida inicia sua formação e pode ser termodinamicamente predita por meio do equilíbrio sólido-líquido. Os autores assumiram que, à pressão ambiente, a não idealidade da fase líquida é muito pequena. No caso da fase sólida, eles observaram que esta é constituída majoritariamente por um composto saturado. Como resultado, obtiveram uma diferença de até 5 K entre o valor calculado e o experimental para o CP – que é a menor temperatura do sistema em que o ESL está presente.

Novamente, o modelo ideal, para ambas as fases, mostra que o desvio da idealidade para a interação entre os ésteres metílicos não é elevado.

Em contrapartida aos ésteres graxos, para os alcoóis graxos são encontradas diversas formas para a modelagem dos dados experimentais.

No trabalho de Domanska e Gonzalez (1997) para a modelagem termodinâmica foi utilizado o modelo DISQUAC para o coeficiente de atividade da fase líquida, a fase sólida foi mantida com comportamento ideal, e as transições sólido-sólido baseadas no polimorfismo – entre as formas α, β e γ – também foram incluídas no cálculo. Os autores obtiveram como resultado baixos valores de desvio entre a curva ajustada e os dados experimentais.

O modelo DISQUAC é caracterizado pela consideração do contato entre as superfícies das moléculas do sistema, que podem ser do mesmo tipo ou não. O modelo é constituído pelos termos combinatorial, representado pela equação de Flory-Huggins, para contabilizar o efeito entrópico do processo de mistura por meio da fração volumétrica, dispersivo, que descreve a contribuição das forças dispersivas, e quasi-químico, gerado pela anisotropia dos campos de força das moléculas em solução. (DOMANSKA; GONZALEZ, 1997)

Como a hidroxila dos alcoóis é capaz de exercer diferentes campos de força foram estabelecidos três tipos de contato entre superfícies. Com isso, fez-se necessário ajustar 9 parâmetros de interação para cada composto participante da mistura. Embora este modelo apresente significado físico e termodinâmico para ser aplicado, ele exige a determinação de muitos parâmetros. Isso torna sua utilização dispendiosa, e essa quantidade de parâmetros pode enviesar o ajuste de dados.

Em 2004, Ventolà et al. utilizaram um programa denominado LIQFIT para a formulação termodinâmica. Este programa está baseado no conceito da igualdade

da curva de energia de Gibbs - EGC. Como resultado, os autores observaram que os sistemas completamente miscíveis na fase sólida apresentam um mínimo na curva de fusão e obtiveram bons ajustes dos dados experimentais.

O conceito EGC indica a interseção da função de Gibbs nas duas fases. Neste ponto a variação da energia de Gibbs se torna nula. (OONK et al., 1998)

No ajuste dos dados experimentais de misturas binárias de alcoóis graxos, Carareto (2010) aplicou os modelos NRTL, UNIFAC original, UNIFAC Dortmund e Margules com 2 e 3 parâmetros. O modelo que forneceu menores desvios para as curvas ajustadas foi o de Margules com 3 parâmetros. Para os sistemas com ponto peritético, também foi utilizada a abordagem de Slaughter e Doherty (1995) para o coeficiente de atividade do sólido.

Para um conjunto de dados experimentais, o coeficiente de atividade dos compostos pode ser representado por meio de expansões polinomiais apropriadas. O mais simples desses polinômios é o modelo de Margules com 2 parâmetros de interação entre as espécies do sistema. Este modelo prevê uma reprodução satisfatória dos dados experimentais somente para misturas líquidas contendo substâncias similares em tamanho, forma e natureza química. Para sistemas de moléculas diferentes é feita uma expansão para o polinômio e o número de termos depende da complexidade do sistema, da exatidão dos dados experimentais e do ajuste desejado. (SANDLER, 1999)

No caso dos sistemas de alcoóis graxos, cujos compostos participantes diferem apenas no número de grupos metila, não seria em princípio necessário utilizar o modelo de Margules com 3 parâmetros, porque essas misturas apresentam as características do modelo com 2 parâmetros. Além disso, quanto maior o número de parâmetros ajustáveis, mais trabalhosa a metodologia de ajuste, e maior o tempo computacional envolvido.

No modelo desenvolvido por Slaughter e Doherty (1995) para a predição de um novo composto no ponto peritético, o equilíbrio químico da reação em fase sólida é representado pela constante de equilíbrio K.

$$K = \prod_{i=1}^{c} \left(x_i^S \cdot \gamma_i^S \right)^{\nu_i} \tag{7}$$

na qual c é o número de compostos participantes da reação; ν_i é o coeficiente estequiométrico – positivo para produtos e negativo para reagentes.

A constante de equilíbrio da reação se relaciona com a energia livre de Gibbs padrão de reação, ΔG^o, por:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^o}{R \cdot T} \right) \tag{8}$$

Slaughter e Doherty (1995) enfatizam que tanto os reagentes quanto o novo composto formado são sólidos imiscíveis. Deste modo, $x_i^S.\gamma_i^S$ se torna igual a 1 e resulta $K \equiv 1$ que é inconsistente com a Equação 8. Os autores modificam essa inconsistência pela inclusão de um modelo para o coeficiente de atividade da fase sólida.

$$\gamma_i^S = \frac{1}{x_i^S + \varepsilon} \tag{9}$$

em que ε é um número positivo muito pequeno. Com isso, a atividade de um componente em fase sólida é muito próxima da unidade, exceto no limite em que sua fração tenda a zero.

A Eq. 9 mantém a fase sólida imiscível. Embora forneça bons resultados para uma variedade de misturas, ela não obedece à relação de Gibbs-Duhem:

$$\sum x_i \, d\ln(\gamma_i) = 0 \tag{10}$$

A Eq. 10 inter-relaciona o coeficiente de atividade de todos os componentes em uma mistura, para temperatura e pressão constantes. Por isso, se dados experimentais são disponíveis para todos os coeficientes de atividade, esses dados

devem obedecer à equação de Gibbs-Duhem, caso contrário os dados não estão corretos. (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1986)

Embora o modelo de Slaughter e Doherty apresente esta deficiência em seu significado termodinâmico, ele tem sido bastante utilizado na descrição de sistemas graxos com ponto peritético. Sua aplicação consome muito tempo computacional, devido a um processo matemático iterativo, e o critério de parada é determinado pela mínima diferença entre o coeficiente de atividade do sólido de uma iteração e a anterior.

No trabalho de Rocha e Guirardello (2009), para modelagem de sistemas binários de ácidos graxos, é apresentada uma modificação do modelo de Slaughter e Doherty para que o mesmo passe a obedecer à equação de Gibbs-Duhem. Nesse caso, o modelo usado para a energia de Gibbs excedente é tal que:

$$G_{ex}^{\pi} = -R \cdot T \cdot \sum_i n_i^S \cdot \ln x_i^S \tag{11}$$

A partir da qual obtém-se:

$$\begin{aligned} \gamma_i^S \cdot x_i^S &= 1{,}0 \quad \text{para } 0 < x_i^S \leq 1 \\ \gamma_i^S \cdot x_i^S &= 0{,}0 \quad \text{para } x_i^S = 0 \end{aligned} \tag{12}$$

A Equação 12 fornece resultados semelhantes à Eq. 9 para valores pequenos de ε, mas não viola a equação de Gibbs-Duhem e mantém a fase sólida imiscível. Para a fase líquida os autores utilizaram o modelo de Margules com 2 parâmetros.

Aplicando as Condições de Kuhn-Tucker – necessárias para determinação de pontos de mínimo local – Rocha e Guirardello (2009) propuseram expressões para a temperatura em função da composição da fase líquida. O procedimento de cálculo divide o diagrama de fases em três regiões – substância A sólida, substância B sólida e novo composto sólido – as quais são analisadas separadamente. Um importante ponto a ser destacado na metodologia dos autores é o desenvolvimento de uma correlação para a energia livre de Gibbs de excesso para a fase sólida.

Uma abordagem interessante a respeito de sistemas peritéticos é apresentada em Tumakaka; Prikhodko e Sadowski (2007), que consideram a formação de um sólido complexo por pontes de hidrogênio. Esta formação é representada por uma reação dos compostos em fase líquida resultando em um composto em fase sólida, e isso faz com que na, Eq. 7, a constante de equilíbrio não resulte 1. Em termos puramente físicos, essa abordagem é mais coerente com a formação do peritético do que a reação dos compostos em fase sólida.

Para o coeficiente de atividade do líquido utilizaram a equação de estado PC-SAFT e o sólido imiscível é considerado ideal. O cálculo da curva de fusão, na região peritética, é realizado por meio de iterações utilizando a Eq. 7 para a fase líquida, e a Eq. 13, derivada a partir da equação de Gibbs-Helmholtz.

$$\ln(K) = \ln\left(K^{ref}\right) + \frac{\Delta H^{ref}}{R}\left(\frac{1}{T^{ref}} - \frac{1}{T}\right) \tag{13}$$

na qual a temperatura de referência, T^{ref}, corresponde à máxima temperatura que o novo composto formado é sólido – não é necessariamente o ponto de fusão e ΔH^{ref} é a entalpia de fusão desse sólido complexo na temperatura T^{ref}.

Acredita-se que uma dificuldade que este método pode apresentar está relacionada à ΔH^{ref}, que, segundo aqueles autores, pode ser estimada por diferentes métodos baseados em dados experimentais de temperatura-concentração ou as entalpias e temperaturas de fusão dos compostos puros. Por depender de dados experimentais, este parâmetro está sujeito a variações que podem alterar o resultado da modelagem.

Esta revisão de trabalhos fornece um ponto de partida para o desenvolvimento de uma metodologia que, preferencialmente, seja capaz de representar os diferentes comportamentos do equilíbrio sólido-líquido de compostos graxos e não empregar uma correlação para o coeficiente de atividade do sólido quando as substâncias sejam imiscíveis neste estado.

1.3 AQUISIÇÃO DE DADOS PARA MODELAGEM

Os dados experimentais de ESL para o desenvolvimento deste trabalho foram obtidos da literatura.

A modelagem de diagramas binários contendo alcoóis graxos foi feita principalmente sobre os dados de Carareto (2010), que apresenta o conjunto mais completo de diagramas contendo esses compostos. Neste caso, o procedimento experimental para obtenção dos dados ESL consistiu em:

1. Preparação de amostras de diferentes concentrações molares: misturaram-se quantidades conhecidas das substâncias puras; se, em temperatura ambiente, alguma substância era sólida a mesma foi fundida e a mistura foi feita com um bastão de vidro.
2. Determinação do ESL no DSC: cada amostra sólida foi aquecida, em uma taxa de 5 K/min, a uma temperatura 15 K acima da maior temperatura de fusão das substâncias participantes e assim mantida por 20 minutos. Depois, a amostra foi resfriada, com taxa de 1 K/min, até uma temperatura de 45 K abaixo da menor temperatura de fusão do sistema mantendo-se por 30 minutos esta condição. Posteriormente, iniciou-se a coleta de dados experimentais com aquecimento de 1 K/min.
3. Microscopia óptica: a amostra sólida foi observada em microscópio óptico durante aquecimento com taxa de 0,1 K/min. Isso possibilita visualizar o surgimento de líquido e delimitar as regiões de equilíbrio.

Segundo Carareto (2010), os desvios experimentais para a determinação da temperatura de fusão foram: pesagem das massas para a determinação das frações molares, equipamento de DSC, operador do equipamento de DSC e técnica experimental utilizada. Somando-os, a autora obteve um desvio de 0,3 K.

Uma observação a ser destacada é que, em sistemas de miscibilidade completa, obtiveram-se por meio do DSC apenas os dados experimentais da linha *liquidus*. Segundo a autora, por meio da análise das imagens de microscopia óptica, a região de equilíbrio sólido-líquido é muito estreita, apresentando no máximo uma distância de 6 K entre as linhas *liquidus* e *solidus*.

Os diagramas de fases apresentam as características resumidas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características dos sistemas de alcoóis graxos de 8 a 18 átomos de carbono e cadeia par saturada. (CARARETO, 2010)

Característica	Sistema
Ponto eutético	1-Octanol + 1-Dodecanol 1-Decanol + 1-Tetradecanol 1-Octanol + 1-Tetradecanol 1-Decanol + 1-Hexadecanol 1-Dodecanol + 1-Octadecanol
Ponto eutético e peritético	1-Octanol + 1-Decanol 1-Decanol + 1-Dodecanol 1-Dodecanol + 1-Hexadecanol 1-Tetradecanol + 1-Octadecanol
Miscibilidade completa nas fases sólida e líquida	1-Dodecanol + 1-Tetradecanol 1-Tetradecanol + 1-Hexadecanol 1-Hexadecanol + 1-Octadecanol

Também foram ajustados dados experimentais de sistemas binários de alcoóis graxos descritos por Domanska e Gonzalez (1997) e por Ventolà et al. (2004). Assim, poderá ser comparado o desvio dos ajustes feitos por diferentes modelos termodinâmicos. Na Tabela 6 são mostradas as características dos sistemas estudados pelos referidos autores.

Tabela 6 - Sistemas de alcoóis graxos de cadeia par saturada para teste da modelagem proposta.

Fonte	Característica	Sistema
DOMANSKA E GONZALEZ (1997)	Ponto eutético	1-Decanol + 1-Tetradecanol 1-Octanol + 1-Tetradecanol 1-Decanol + 1-Hexadecanol
VENTOLÀ et al. (2004)	Miscibilidade completa nas fases sólida e líquida	1-Hexadecanol + 1-Octadecanol

Em Ventolà et al. (2004), os dados experimentais foram obtidos por DSC e difração de raios-X. Diferentemente, Domanska e Gonzalez (1997) utilizaram o método sintético, no qual as misturas foram aquecidas, com taxa de 2 K/h, e continuamente agitadas na célula de equilíbrio. O desaparecimento dos cristais de sólido foi detectado visualmente na temperatura medida. Nestes trabalhos não há descrição da preparação das amostras.

Por último, a modelagem desenvolvida foi aplicada a sistemas binários de ésteres graxos. Os dados experimentais para o ESL de misturas de ésteres graxos existentes na literatura foram publicados por Lopes (2007), Boros et al. (2009) e Costa et al. (2011), cujos sistemas são resumidos na Tabela 7. O procedimento

experimental de Boros et al. (2009) foi efetuado da mesma forma como descrito no trabalho de Carareto (2010); entretanto, não foi utilizada a microscopia óptica.

Tabela 7 - Sistemas de ésteres graxos.

Fonte	Tipo de Éster	Sistema
BOROS et al. (2009)	Etílico	Caprilato + Estearato
		Caprato + Estearato
		Laurato + Estearato
		Miristato + Estearato
		Oleato + Estearato
		Linoleato + Estearato
LOPES (2007)		Laurato + Miristato
		Laurato + Palmitato
		Laurato + Estearato
	Metílico	Laurato + Palmitato
		Miristato + Palmitato
		Palmitato + Eicosanoato
		Palmitato + Estearato
		Palmitato + Oleato
		Estearato + Oleato
COSTA (2011)		Miristato + Palmitato
		Palmitato + Estearato

2 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

2.1 PLANO TANGENTE À CURVA DE ENERGIA DE GIBBS DO SISTEMA

A metodologia para a modelagem dos diagramas de fases binários consiste em avaliar a estabilidade da fase inicial – líquida – em relação à formação de uma fase sólida. Uma nova fase será formada se a energia de Gibbs combinada das duas fases for menor que a da fase inicial. O limite de estabilidade ocorre na situação em que a variação da energia de Gibbs pela formação de uma quantidade infinitesimal de uma nova fase seja nula; se essa variação for positiva para qualquer nova fase, a mistura líquida é estável; se for negativa, o ponto referente se situa na região de duas fases.

Este conceito para a descrição de diagramas de fases foi utilizado por Michelsen (1982) em seu artigo sobre métodos numéricos para o cálculo de flash isotérmico. Segundo o autor, a abordagem convencional para o cálculo de flash consiste em assumir um número de fases em equilíbrio e estimar valores iniciais para os fatores de equilíbrio. Depois, as equações de balanço de massa para as frações das fases são resolvidas e as composições resultantes servem como novas estimativas para os fatores de equilíbrio. Isso é feito até que a convergência seja obtida. Um método alternativo é a formulação do problema em termos da minimização da energia de Gibbs, mas ambos os procedimentos podem falhar se as estimativas iniciais forem imprecisas.

Por isso, Michelsen (1982) sugere o estudo do equilíbrio de fases por meio da análise de estabilidade. O teste de estabilidade não necessita de estimativas iniciais do número de fases ou dos fatores de equilíbrio, está baseado no critério do plano tangente à curva de energia de Gibbs do sistema e como resultado é obtida, para sistemas instáveis, a composição de uma nova fase que pode existir pela redução da energia de Gibbs da mistura.

Para iniciar o desenvolvimento da metodologia faz-se necessário definir um estado de referência para as substâncias do sistema. Aqui, o estado de referência para cada substância será a substância pura no estado líquido e na temperatura de

fusão; nesta condição será atribuído o valor zero para a energia de Gibbs. Também se faz a consideração de que a pressão não influencia as propriedades das fases líquida ou sólida. Como a maioria dos dados é obtida em pressão ambiente, essa hipótese é plenamente justificada.

Considerando, inicialmente, que o sistema contém uma fase líquida homogênea, ou seja, as substâncias são miscíveis em qualquer proporção neste estado. Em uma determinada temperatura e em pressão ambiente a energia de Gibbs do sistema, em função da fração molar de um dos compostos pode ser representada pela curva mostrada na Figura 7.

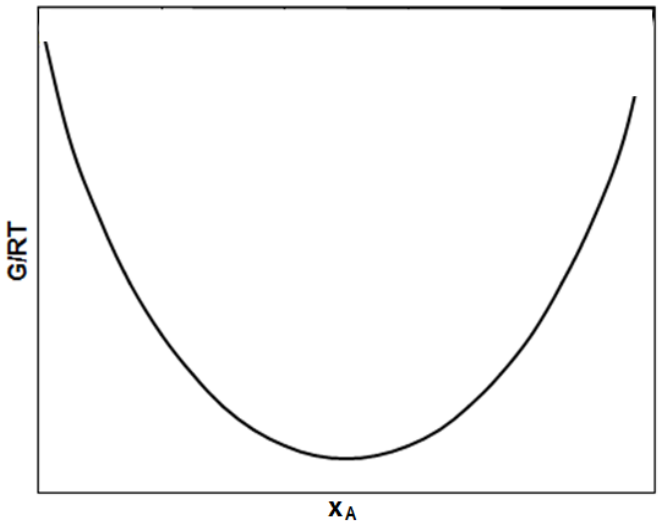


Figura 7 - Representação da energia de Gibbs para o estado inicial do sistema, em uma dada temperatura.

A energia de Gibbs do sistema pode ser descrita por:

$$\underline{G}^{I} = \sum_{i} n_i \cdot \left(\mu_i^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln\left(a_i^{L}\right)\right) \tag{14}$$

em que $\underline{G}^{I}$ é a energia de Gibbs inicial do sistema; a_i^{L} é a atividade de cada componente na fase líquida.

Supondo que a redução de temperatura do sistema cause a formação de uma fase sólida, na qual os compostos também são miscíveis, em equilíbrio com a fase líquida, sendo mantida a pressão ambiente, a energia de Gibbs do sistema agora será representada pelas curvas apresentadas na Figura 8.

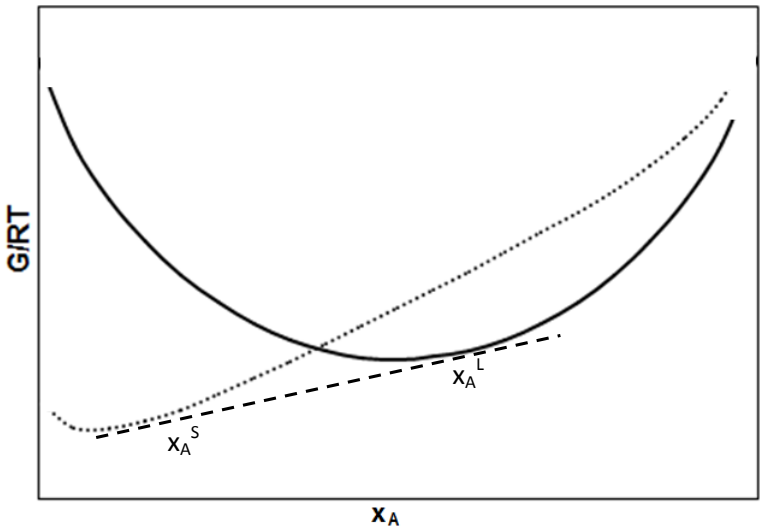


Figura 8 - Energia de Gibbs do sistema após a redução da temperatura. —— Fase líquida; ····· Fase sólida; – – Dupla tangente.

Agora a energia de Gibbs do sistema é descrita por:

$$\underline{G}^{II} = \sum_i (n_i - \delta_i) \cdot \left(\mu_i^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln\left(a_i^L\right)\right) + \sum_i \delta \cdot \left(\mu_i^{S,ref} + R \cdot T \cdot \ln\left(a_i^S\right)\right) \tag{15}$$

na qual δ_i representa a quantidade em mols do componente *i* que forma a fase sólida.

Embora a Eq. 15 represente a miscibilidade de compostos fase sólida ela também pode ser utilizada para substâncias imiscíveis neste estado. Para isso a atividade do sólido, a_i^S, será igual a 1.

O estado de equilíbrio, com a divisão da fase líquida inicial em duas fases, uma sólida e outra líquida, representa a maior redução na energia de Gibbs alcançada. Graficamente essa redução é representada pela dupla tangente, ou seja, a corda que conecta as composições de líquido e de sólido – x_A^L e x_A^S respectivamente. Composições na faixa $x_A^L < x < x_A^S$ são instáveis e há formação das duas fases em equilíbrio, enquanto composições fora dessa faixa são estáveis e apenas uma fase existirá. (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007)

A inclinação da dupla tangente pode ser determinada por:

$$\frac{\partial\left(\frac{\underline{G}}{R \cdot T}\right)}{\partial \delta} = \lim_{\delta \to 0} \frac{\partial\left(\frac{\underline{G}}{R \cdot T}\right)}{\partial \delta} = 0 \tag{16}$$

A aplicação da Eq. 16 em conjunto com a Eq. 5-b resulta:

$$\lim_{\delta \to 0} \frac{\left(\frac{\underline{\underline{G}}^{II} - \underline{G}^{I}}{R \cdot T} \right)}{\delta} = -\frac{\Delta H_i^{fus}}{R \cdot T} . \left(1 - \frac{T}{T_i^{fus}} \right) - \ln\left(a_i^L\right) + \ln\left(a_i^S\right) = 0 \tag{17}$$

O cálculo é feito para todos os compostos na fase líquida e a temperatura de equilíbrio é a maior temperatura calculada.

Em sistemas peritéticos a formação de um novo composto será descrita pela reação química, em fase sólida: $\nu_A.A + \nu_B.B \leftrightarrow \nu_P.P$, sendo ν_i o coeficiente estequiométrico. A energia de Gibbs do sistema passa a ser calculada por:

$$\underline{G}^{II} = \sum_i \left(n_i - \nu_i^L \cdot \delta\right) \cdot \left(\mu_i^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln\left(a_i^L\right)\right) + \sum_i \left(\nu_i^S \cdot \delta\right) \cdot \left(\mu_i^{S,ref} + R \cdot T \cdot \ln\left(a_i^S\right)\right) \tag{18}$$

Considerando que o coeficiente estequiométrico seja o número de mols do composto *i* que se altera em cada fase. Aplicando-se a Equação 16 para o limite de estabilidade, tem-se:

$$\lim_{\delta \to 0} \frac{\left(\frac{\underline{\underline{G}}^{II} - \underline{G}^{I}}{R \cdot T} \right)}{\delta} = -\sum_i \nu_i^L \cdot \left(\mu_i^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln\left(a_i^L\right)\right) + \sum_i \nu_i^S \cdot \left(\mu_i^{S,ref} + R \cdot T \cdot \ln(a_i^S\right) = 0 \tag{19}$$

Agora, fazendo uma análise para os possíveis casos de equilíbrio:

- Compostos imiscíveis em fase sólida:

Neste caso, para uma situação em que o composto j esteja presente em fase sólida tem-se: $\nu_j^L = \nu_j^S = 1$; $\nu_i^L = \nu_i^S = 0$ para $i \neq j$. Assim, a Eq. 19 se torna:

$$-\mu_i^{L,ref} - R \cdot T \cdot \ln\left(a_i^L\right) + \mu_i^{S,ref} = 0 \tag{20}$$

A Eq. 20 em conjunto com a Eq. 5 se torna a equação ordinária para o cálculo de ESL em sistemas com sólido único:

$$\frac{\Delta H_i^{fus}}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^{fus}}\right) + \ln\left(a_i^L\right) = 0 \qquad (21)$$

A Equação 21 é a própria Eq. 17 para fase sólida imiscível em que $a_i^S = 1$.

- Compostos imiscíveis em fase sólida com formação de peritético:

Considerando que a fase líquida binária – constituída por A e B – forma um peritético P por meio de reação química tem-se: $\nu_A^L = \nu_A^L$; $\nu_B^L = \nu_B^L$; $\nu_P^L = 0$; $\nu_A^S = 0$; $\nu_B^S = 0$; $\nu_P^S = \nu_P$. Ou seja, não há composto A e B em fase sólida como não há composto P no líquido, por isso os coeficientes estequiométricos são nulos devido a não variação das quantidades desses compostos nestas fases.

A Equação 19 se torna:

$$-\nu_A \cdot (\mu_A^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln(a_A^L)) - \nu_B \cdot (\mu_B^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln(a_B^L)) + \nu_P \cdot \mu_P^{S,ref} = 0 \qquad (22)$$

Definindo a constante de equilíbrio para a reação em fase sólida como:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G^o}{R \cdot T} = \frac{\nu_A \cdot \mu_A^S + \nu_B \cdot \mu_B^S - \nu_P \cdot \mu_P^S}{R \cdot T} \qquad (23)$$

Finalmente, isolando o potencial químico do composto P e substituindo na Equação 22, obtém-se:

$$\begin{aligned} -\nu_A \cdot (\mu_A^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln(a_A^L)) - \nu_B \cdot (\mu_B^{L,ref} + R \cdot T \cdot \ln(a_B^L)) - R \cdot T \cdot \ln(K) \\ + \nu_A \cdot \mu_A^{S,ref} + \nu_B \cdot \mu_B^{S,ref} = 0 \end{aligned} \qquad (24)$$

Rearranjando os termos e em conjunto com a Eq. 5-b resulta:

$$\sum_i -\nu_i \cdot \left[\frac{\Delta H_i^{fus}}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^{fus}} \right) + \ln\left(a_i^L\right) \right] + \frac{\Delta G^o}{R \cdot T} = 0 \qquad (25)$$

Na Eq. 25 $\Delta G^o/RT$ pode ser substituído por -ln(K), segundo a Equação 23.

A constante de equilíbrio químico, K, devido a formação de um composto no ponto peritético, é definida pela Equação 8. Para avaliar K em qualquer temperatura, sendo conhecida a energia de Gibbs padrão de reação em uma temperatura de referência, utiliza-se a Eq. 13. Neste trabalho, ΔH^{ref} será simbolizado por ΔH^o e representa o calor padrão de reação.

A Equação 13 pode ser interpretada como uma função linear do tipo y = a.x + b, em que y representa ln(K); a é o coeficiente angular identificado por $-\Delta H^o/R$; x equivale a 1/T; $\Delta H^o/(R.T^{ref})+\ln(K^{ref})$ o coeficiente linear, b. Deste modo, para determinar a dependência da constante de equilíbrio químico com a temperatura é possível construir gráficos de ln(K) versus 1/T.

Substituindo essa relação linear na Eq. 25 obtém-se:

$$\sum -\nu_i \cdot \left[\frac{\Delta H_i^{fus}}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_i^{fus}} \right) + \ln\left(a_i^L\right) \right] - \left(\frac{a}{T_i} + b \right) = 0 \qquad (26)$$

A Figura 9 ilustra o perfil de temperatura dos compostos quando o sistema apresenta reação peritética.

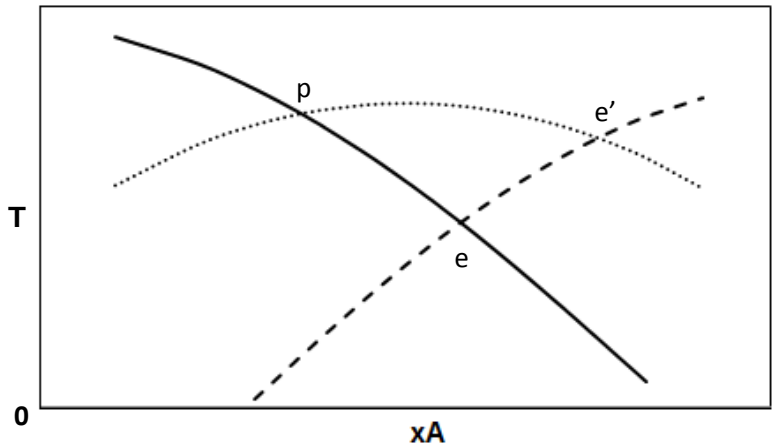


Figura 9 - Ilustração das curvas de fusão com ponto peritético.Perfil de temperatura:—— Composto B; – – Substância A; ····· Sólido formado no ponto peritético.

Observa-se na Figura 9 que para valores pequenos de x_A a temperatura do componente B é a maior de todas, isso indica que nestas frações a fase sólida contém apenas B. No ponto p a temperatura do composto formado na reação peritética passa a ser maior que a de B até *e'*, que é o ponto eutético entre as substâncias P e A. A partir de e' é a temperatura do componente A que passa a ser a maior de todas, caracterizando a fase sólida constituída apenas A. No ponto e tem-se o ponto eutético que seria formado entre as substâncias do sistema se não houvesse a reação peritética.

Neste trabalho serão analisados para os sistemas peritéticos os resultados obtidos com ΔG^o constante, com um valor ajustado, e variável com a temperatura, segundo a relação linear entre ln(K) e a temperatura.

2.1.1 Algoritmos para Aplicação da Metodologia

A implementação computacional para buscar as coordenadas do ponto de inflexão, neste caso a mínima energia de Gibbs, em que a derivada é nula, foi feita em linguagem Fortran de acordo com os algoritmos mostrados a seguir.

- Sistema miscível – Equação 17 simultaneamente para as substâncias A e B do sistema:

1) Atribuir valores para x_i^L;
2) Estimar a temperatura de equilíbrio, T*: média aritmética entre as temperaturas de fusão dos compostos puros;
3) Calcular o coeficiente de atividade do líquido;
4) Estimar a composição para o sólido por meio de:

$$x_i^{S,*} = x_i^L \cdot \gamma_i^L \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_i^{fus}}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T^*}{T_i^{fus}}\right)\right] \quad (27)$$

5) Calcular o coeficiente de atividade do sólido;

6) Corrigir a fração molar do sólido por:

$$x_i^S = x_i^L \cdot \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \tag{28}$$

7) Avaliar se $\Sigma x_i^S = 1$:

   a. Se sim: T* é a temperatura e x_i^S é a composição de equilíbrio;

   b. Caso contrário: T* deve ser corrigida pela Eq. 29 e retornar ao passo 3:

$$T^*_{corrigida} = T^* . \left(\sum x_i^S\right)^{0,05} \tag{29}$$

O algoritmo para sistemas completamente miscíveis também pode ser utilizado para sistemas com ponto eutético simples. Para isso, a Eq. 21 deve ser utilizada e os passo 5 e 6 não devem ser realizados, porque em sistemas com ponto eutético a fase sólida é imiscível e o coeficiente da atividade será igual a 1. Assim, a própria Eq. 27 irá corrigir a fração molar do sólido ao ser alterado o valor da temperatura no passo 8-b.

Um algoritmo mais simples para os sistemas que contêm ponto eutético simples é mostrado a seguir.

- Sistema contendo ponto eutético simples – Equação 21 para cada substância do sistema, A e B, separadamente:

1) Atribuir valores para x_i^L;
2) Calcular a temperatura de equilíbrio – T_A e T_B – utilizando o método da bissecção;
3) Temperatura de equilíbrio: valor máximo entre T_A e T_B.

Nos sistemas que apresentam ponto eutético simples é possível utilizar o método da bissecção porque apenas a temperatura deve ser calculada. Em sistemas de fase sólida miscível além da temperatura a composição da fase sólida também deve ser determinada e por isso um algoritmo iterativo foi utlizado.

Para sistemas que contêm pontos eutético e peritético, um algoritmo para o cálculo da temperatura de equilíbrio é mostrado abaixo. Lembrando que para estes sistemas o valor de ΔG^o ou a relação linear entre ln(K) e a temperatura – cujo algoritmo é descrito na Seção 2.3.2 – deve ser previamente conhecida.

- Sistema contendo pontos eutético e peritético – Eq. 25 ou 26:

1) Atribuir valores para x_i^L;
2) Estimar a temperatura de equilíbrio, T*: média aritmética entre as temperaturas de fusão dos compostos puros;
3) Calcular o coeficiente de atividade do líquido;
4) Calcular a temperatura de equilíbrio como se o sistema fosse eutético simples – T_A e T_B – por meio da Eq. 21 e o método da bissecção;
5) Calcular a temperatura para sistema peritético – T_P – com o método da bissecção;
6) Temperatura de equilíbrio: valor máximo entre T_A, T_B e T_P.

A convexidade da região viável foi analisa por método gráfico utilizando o software Matlab. Por inspeção constatou-se que a região viável de energia de Gibbs apresenta um único ponto de mínimo. Isso garante que o mínimo local obtido por meio dos algoritmos desenvolvidos é, na verdade, global.

2.2 MODELOS PARA A ATIVIDADE

Para a descrição dos sistemas graxos, utilizaram-se os modelos de Flory-Huggins, Solução Ideal, Solução Regular e de Slaughter e Doherty (1995), na situação em que haja a formação de peritético.

2.2.1 Flory-Huggins

Este modelo foi desenvolvido para descrever o comportamento de misturas de um solvente com um polímero de longa cadeia formada por segmentos. Assume-se que a estrutura desta mistura, no estado líquido, assemelha-se a um pseudo-lattice – pseudo-rede ou pseudo-reticulado – constituído por células que são ocupadas tanto por uma molécula de solvente quanto por um segmento da cadeia do polímero que tem o mesmo tamanho da molécula de solvente. (FLORY, 1944)

A diferença entre este modelo e o modelo de solução ideal é que a entropia de mistura é descrita em termos de frações volumétricas e não molares. Além disso, o modelo Ideal pode ser aplicado somente para soluções em que as espécies são do mesmo tamanho, ou seja, em que as frações volumétricas sejam iguais – ou muito semelhantes – às molares.

Para o modelo de Flory-Huggins a expressão para a atividade será:

$$\ln\left(a_i^{\pi}\right) = 1 + \ln\left(\phi_i^{\pi}\right) - v_i \cdot \left(\sum \frac{\phi_i^{\pi}}{v_i} + \chi_{ij}^{\pi} \cdot \phi_i^{\pi} \cdot \phi_j^{\pi} \right) + v_i \cdot \chi_{ij}^{\pi} \cdot \phi_j^{\pi}$$

$$\phi_i^{\pi} = \frac{x_i^{\pi} \cdot v_i}{\sum_{j=1}^{N} x_j^{\pi} \cdot v_j} \tag{30}$$

em que ϕ_i^{π} é a fração volumétrica; v_i é o volume molar; χ_{ij}^{π} é o parâmetro de interação molecular e x_i^{π} é a fração molar de cada substância nas fases.

No modelo de Flory-Huggins χ_{ij}^{π} deve ser ajustado com os dados experimentais para cada fase em equilíbrio e o volume molar – calculado com a Eq. 31 – será idêntico ao parâmetro volumétrico calculado pelo método UNIFAC-Dortmund, obtido por contribuição de grupos. Deve-se observar que, do ponto de vista de parâmetros a determinar, é indiferente utilizar-se como volume molar o próprio parâmetro UNIFAC-Dortmund ou seu valor multiplicado pelo volume de um grupo metil.

$$v_i = \sum n_K \cdot R_k \quad (31)$$

em que n_K é o número de vezes que cada grupo participa na molécula; R_K é o volume de cada grupo.

Para os alcoóis graxos os grupos que formam as moléculas são: CH_3, CH_2 e OH. Nos ésteres graxos a hidroxila é substituída pelo grupo COO e se a cadeia carbônica contiver insaturações o grupo CH deve ser considerado.

Na Tabela 8 são mostrados os parâmetros referentes a cada grupo e o volume molecular.

Tabela 8 - Parâmetros para a contribuição de grupos. (GMEHLING; LI; SCHILLER, 1993)

Grupo	**R_K**
CH3	0,6325
CH2	0,6325
OH	1,2302
COO	1,270
CH	1,2832

2.2.2 Solução Regular

Uma solução regular é definida como aquela em que a mistura de substâncias não gera entropia de excesso e variação no volume. Nesta teoria o estado líquido é considerado como um sólido no estado quasi-cristalino, em que as moléculas tendem a se movimentar em uma pequena região. A expressão para o coeficiente de atividade se assemelha ao modelo de Margules com dois parâmetros, entretanto, na Solução Regular o parâmetro ajustável apresenta significado físico - por considerar que cada molécula de líquido contém uma energia potencial em relação às suas moléculas vizinhas. (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1986)

O coeficiente de atividade, em um sistema binário, é dado por:

$$\ln \gamma_i^{\pi} = \frac{\Omega^{\pi}}{RT} \cdot \left(x_j^{\pi}\right)^2 \tag{32}$$

em que Ω^{π} é o parâmetro de interação molecular em cada fase.

2.3 PARAMETRIZAÇÃO

Na descrição do ESL utilizando a metodologia proposta devem ser determinados os valores do parâmetro de interação molecular para o líquido e para o sólido – χ_{ij}^{S} e χ_{ij}^{L} – e a relação linear entre a constante de equilíbrio químico, K, e a temperatura.

As entalpias de fusão dos alcoóis graxos utilizados na modelagem são aquelas publicadas por Nichols et al. (2006), e a temperatura de fusão é obtida nos sistemas binários de Carareto (2010) quando a fração molar do componente corresponde a 1. Para os ésteres graxos as entalpias e temperaturas são aquelas presentes em Lopes (2007), Boros et al. (2009) e Costa et al. (2011). Os valores para estes dados encontram-se reunidos na Tabela 9.

Observa-se na Tabela 9 que a temperatura de fusão dos compostos puros apresenta valores diferentes em trabalhos de autores diversos. Isso pode ser ocasionado pela diferença de pureza do produto analisado ou pelo tipo de técnica utilizada para obtenção dos dados experimentais e os fatores que as influenciam.

Tabela 9 - Parâmetros de fusão para as substâncias participantes dos sistemas.

Substância	T_{fus} (K)	ΔH_{fus} (kJ/mol)	Substância	T_{fus} (K)	ΔH_{fus} (kJ/mol)
			Alcoóis graxos		
1-Octanol	258,70	24,30	1-Tetradecanol	311,31	49,40
1-Decanol	280,08	37,70	1-Hexadecanol	323,27	58,40
1-Dodecanol	297,84	40,20	1-Octadecanol	331,60	69,60
			Ésteres Metílicos		
Laurato	274,63	43,13	Miristato	-----	51,34
Palmitato	-----	56,85	Oleato	259,00	40,90
Estearato	-----	64,84	Eicosanoato	321,84	74,00
Referência/T_{fus} (K)		Miristato	Palmitato		Estearato
LOPES (2007)		289,05	+ laurato ou miristato: 300,00 + estearato: 304,16 + eicosanoato: 304,53 + oleato 301,00		+ palmitato: 312,7 + oleato 311,45
COSTA et al. (2011)		292,98	303,93		314,07
			Ésteres Etílicos		
Caprilato	228,19	22,40	Caprato	254,51	30,23
Estearato	-----	61,6	Laurato	-----	38,00
Miristato	-----	45,91	Palmitato	296,54	53,95
Oleato	254,61	25,39	Linolato	220,68	24,39
Referência/T_{fus} (K)		Miristato	Estearato		Laurato
BOROS et al. (2009)		285,74	307,93		272,51
LOPES (2007)		285,45	305,84		271,35

2.3.1 Parâmetro de Interação Molecular, χ_{ij}^{π}

Para a determinação do parâmetro de interação molecular são necessários dados experimentais de equilíbrio de fases, porque esta é a grandeza que permite representar as características principais do conjunto de dados. Portanto, o valor do parâmetro será aquele que fornece o melhor ajuste do modelo sobre os dados experimentais. Para isso, a soma dos valores absolutos dos desvios relativos é a função objetivo, FO, a ser minimizada:

$$FO = \sum \frac{\left| T_{eq}^{calc} - T_{eq}^{exp} \right|}{T_{eq}^{exp}} \tag{33}$$

na qual T_{eq}^{calc} é a temperatura de equilíbrio calculada; T_{eq}^{exp} é a temperatura de equilíbrio experimental;

A busca pelo valor do parâmetro de interação é feita com o método Simplex de Nelder e Mead (PRESS et al.; 1990), e a rotina computacional segue o algoritmo:

- Parametrização χ_{ij}^{π}:

1) Estimar um valor inicial para o parâmetro de interação molecular;
2) Estimar os valores limites, máximo e mínimo, para o parâmetro;
3) Calcular a temperatura de equilíbrio, segundo o algoritmo para sistemas eutéticos ou miscíveis;
4) Calcur de FO;
5) Buscar um novo valor para o parâmetro de interação com o Método Simplex:
    a) Retornar aos itens 3 e 4 até que o valor de FO seja mínimo;

Um importante detalhe a ser considerado é que nos sistemas peritéticos é necessária a determinação da relação para o equilíbrio químico, que por sua vez só pode ser determinada quando já for sabido o valor do parâmetro de interação molecular.

Este algoritmo apresenta grande sensibilidade quanto à qualidade dos dados experimentais, da entalpia e da temperatura de fusão, ou seja, se há muito desvio nessas aferições o cálculo computacional resultará o limite superior ou o inferior para o parâmetro.

2.3.2 Energia de Gibbs Padrão de Reação, ΔG^o

Nos sistemas binários com ponto peritético, sabendo-se o valor de χ_{ij}^{π}, inicialmente, a partir da análise dos dados experimentais são escolhidas as frações

molares do ponto peritético e do ponto eutético. Esse procedimento é realizado tanto para a modelagem com ΔG^o constante quanto variável.

A seguir são apresentados os algoritmos para a determinação de ΔG^o constante e para a relação linear entre ln(K) e 1/T.

- ΔG^o constante – Eq. 26:

1) Na fração molar escolhida para o ponto peritético calcular a temperatura de equilíbrio – T_B – com a Eq. 21, porque neste ponto a temperatura do composto formado e a do composto B devem ser iguais, como o ponto p na Figura 9;
2) Utilizar a Eq. 25 e T_B para calcular $\Delta G^o(T_B)$, com auxílio do método da bissecção neste ponto;
3) Na fração molar do ponto eutético, calcular com a Eq. 21 a temperatura de equilíbrio, T_A. Como na Figura 9 o ponto e' representa a temperatura comum ao composto formado e a substância A;
4) Calcular, com a Eq. 25 e T_A, um novo valor para a energia de Gibbs padrão de reação – $\Delta G^o(T_A)$;
5) Valor de ΔG^o a ser utilizado: valor médio entre $\Delta G^o(T_B)$ e $\Delta G^o(T_A)$.

Podem ocorrer dois casos relacionados à $\Delta G^o(T_B)$ e $\Delta G^o(T_A)$. Ambos podem resultar em valores bastante próximos, indicando que na região peritética não há grande variação da energia de Gibbs de reação, ou em valores bastante distintos, e a região do composto peritético certamente apresentará variação de ΔG^o, devendo-se utilizar a Eq. 27.

Para modelagem utilizando a Equação 27 a e b podem ser ajustados por meio do algoritmo mostrado a seguir.

- Correlação linear, em função da temperatura, para ln(K):

1) Calcular a temperatura de equilíbrio, T_{eq} – máximo valor entre T_A e T_B, ambas calculadas por meio da Eq. 21;
2) Estimar uma temperatura da região peritética, T^*_p – deve ser sempre maior que T_{eq}, delimitada entre os pontos p e e', como na Figura 9, escolhidos a partir da análise prévia dos dados experimentais;

3) Calcular ln(K) por meio da Eq. 25, na qual substitui-se $\Delta G^o/RT$ por -ln(K), utilizando o método da bissecção para o zero da função;
4) Combinar o conjunto de dados de ln(K) versus $1/T^*_p$ – no mínimo três pontos para formar uma reta;
5) Calcular os coeficientes angular, a, linear, b, e de determinação, r^2, por meio do método dos mínimos quadrados com as combinações do item 4;
6) Testar a correlação linear encontrada no item 5: calcular a temperatura de equilíbrio da região peritética T_p, com o método da bissecção:
    a) Se $T_p > T_{eq}$: correlação linear encontrada;
    b) Se não: retornar ao item 2 e estimar uma nova temperatura.

Depois de encontrada a correlação linear entre o logaritmo da constante de equilíbrio químico e o inverso da temperatura, é possível utilizar o algoritmo para calcular a temperatura de equilíbrio em sistemas peritéticos.

Uma dica para a estimativa para a temperatura do peritético – T^*_p – quando $\Delta G^o(T_B)$ resulta um valor próximo de $\Delta G^o(T_A)$ é um valor em torno de T_{eq}+1.

3 RESULTADOS

3.1 ALCOÓIS GRAXOS

3.1.1 Sistemas Eutéticos

Inicialmente foram avaliados os sistemas contendo apenas ponto eutético. Esse tipo de comportamento parece ser mais simples, se comparado ao peritético e o de miscibilidade completa, porque como a fase sólida é imiscível, a atividade de cada substância nesta é igual a 1 – e, exceto no ponto eutético, essa substância será única. Isso permite explorar o comportamento da mistura líquida isoladamente.

As figuras a seguir mostram o resultado para os sistemas com ponto eutético. Pode-se observar que os modelos de Flory-Huggins e Solução Regular apresentam boa descrição dos dados experimentais, mantendo o valor do parâmetro de interação constante em χ_{ij}^{L} = -0,05 e Ω^{L} = -1000 J/mol, respectivamente.

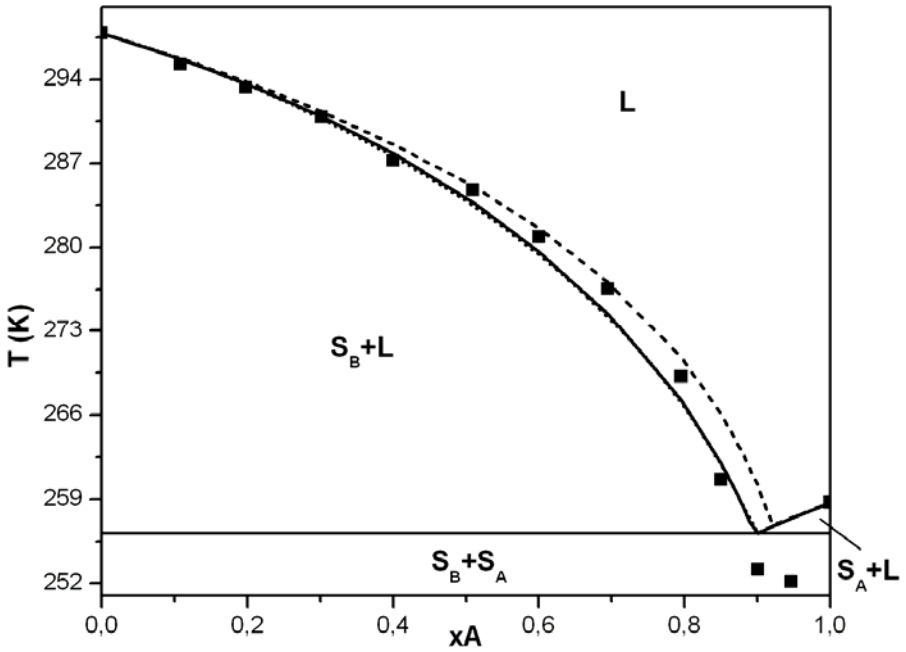


Figura 10 - Sistema 1-octanol (A) e 1-dodecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Solução Regular.

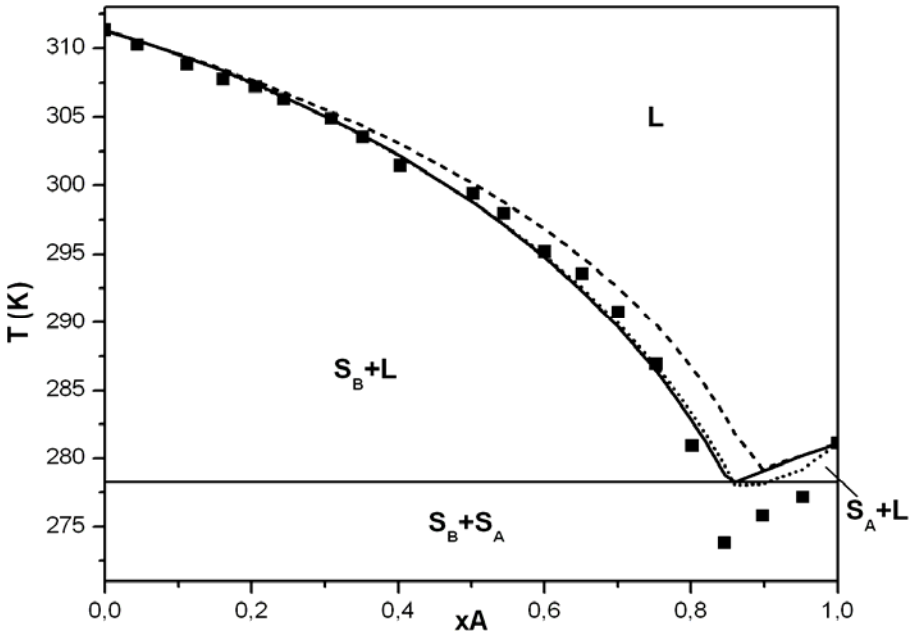


Figura 11 - Sistema 1-decanol (A) e 1-tetradecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Solução Regular.

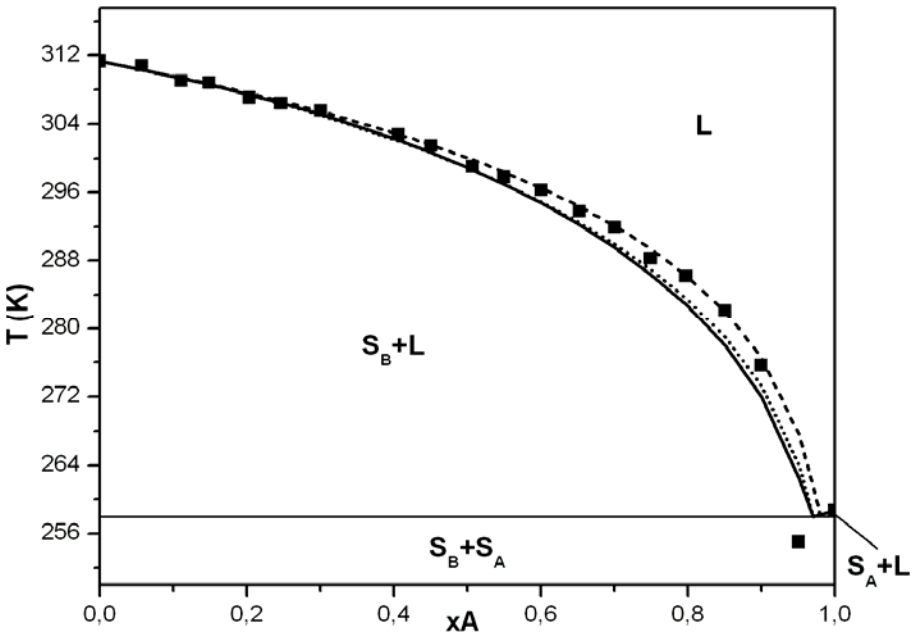


Figura 12 - Sistema 1-octanol (A) e 1-tetradecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Solução Regular.

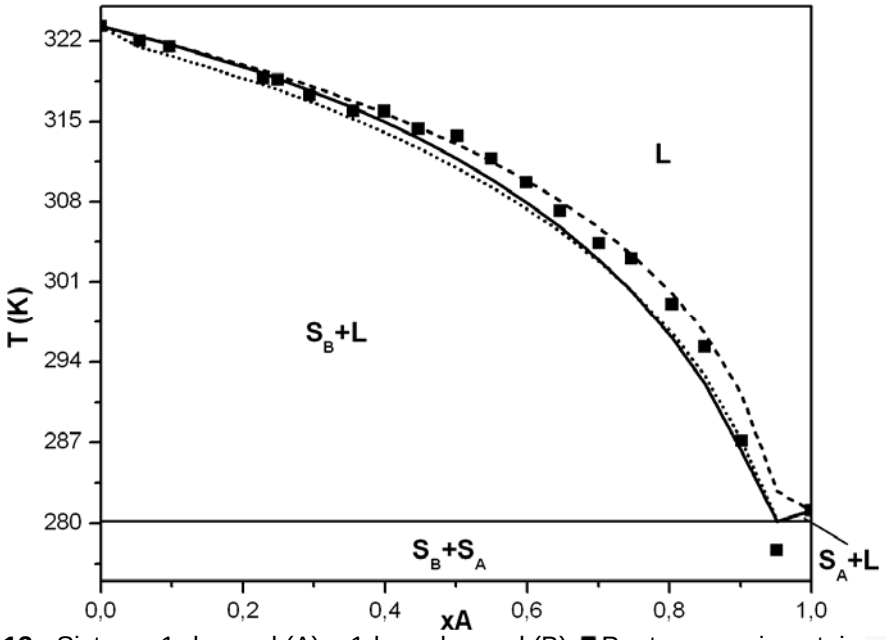


Figura 13 - Sistema 1-decanol (A) e 1-hexadecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Solução Regular.

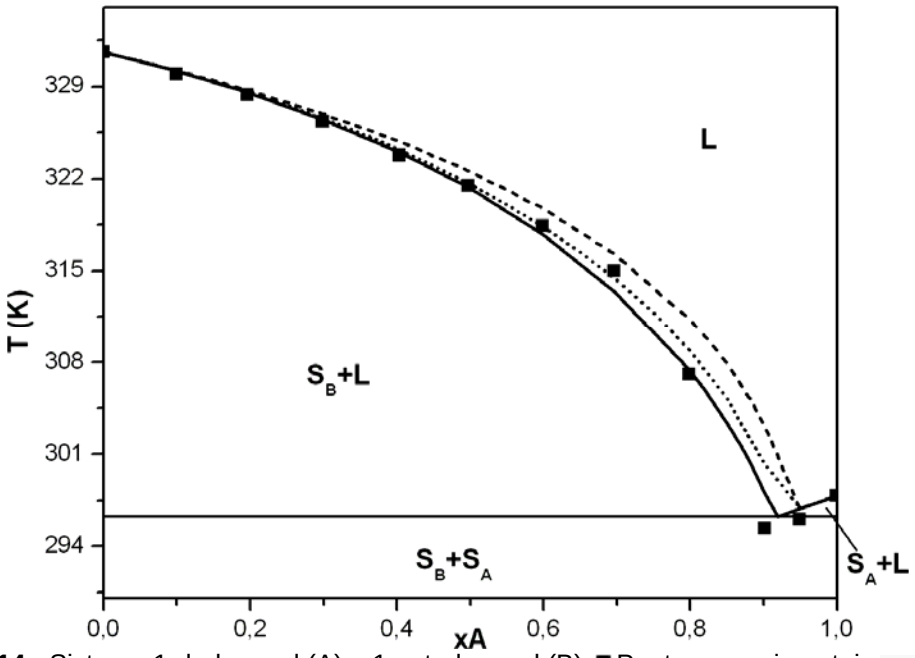


Figura 14 - Sistema 1-dodecanol (A) e 1-octadecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Solução Regular.

Nas Fig. 10 e 13, a distância entre os valores experimentais e as curvas ajustadas na região em torno da composição 0,85 a 1 é resultante da incerteza dos valores de entalpia e temperatura de fusão dos compostos puros. Uma análise específica da sensibilidade do diagrama calculado com respeito a esses valores encontra-se na seção 3.3.

Na Tabela 10 são apresentados os valores do desvio padrão dos ajustes em relação aos dados experimentais, para as Figuras de 10 a 14, calculados por:

$$E = \left[\frac{1}{N^{\circ}} \cdot \sum \left(T_i^{calc} - T_i^{exp} \right)^2 \right]^{0,5} \tag{34}$$

em Nº é o número de pontos experimentais ajustados.

Tabela 10 - Desvio padrão dos ajustes em sistemas eutéticos de alcoóis graxos.

Sistema	Desvio padrão (K)				
	Ideal	Flory-Huggins	Solução Regular	Carareto (2010)	
				Margules 2	Margules 3
Figura 10	3,2	2,1	2,2	2,0	1,8
Figura 11	3,0	1,7	1,7	2,4	1,4
Figura 12	3,0	1,2	2,5	2,0	1,7
Figura 13	1,7	1,7	1,8	1,1	0,8
Figura 14	2,9	1,0	1,7	1,0	0,4

Observa-se na Tabela 10 que os valores do desvio padrão calculados por Carareto (2010) são menores que aqueles obtidos aqui. Nos modelos de Flory-Huggins e Solução Regular foi ajustado apenas um parâmetro de interação, o qual manteve seu valor constante para todos os sistemas eutéticos, característica essa que não ocorre com os modelos de Margules utilizados pela referida autora.

Sistemas binários de alcoóis graxos apresentando comportamento eutético publicados por Domanska e Gonzalez (1997) também foram avaliados. Na Fig. 15 são ilustradas as curvas ajustadas a esses sistemas. Em linha cheia foram utilizadas as entalpias de fusão descritas na Tabela 9 e em linha pontilhada valores descritos no trabalho dos referidos autores – apresentados na Tabela 2.

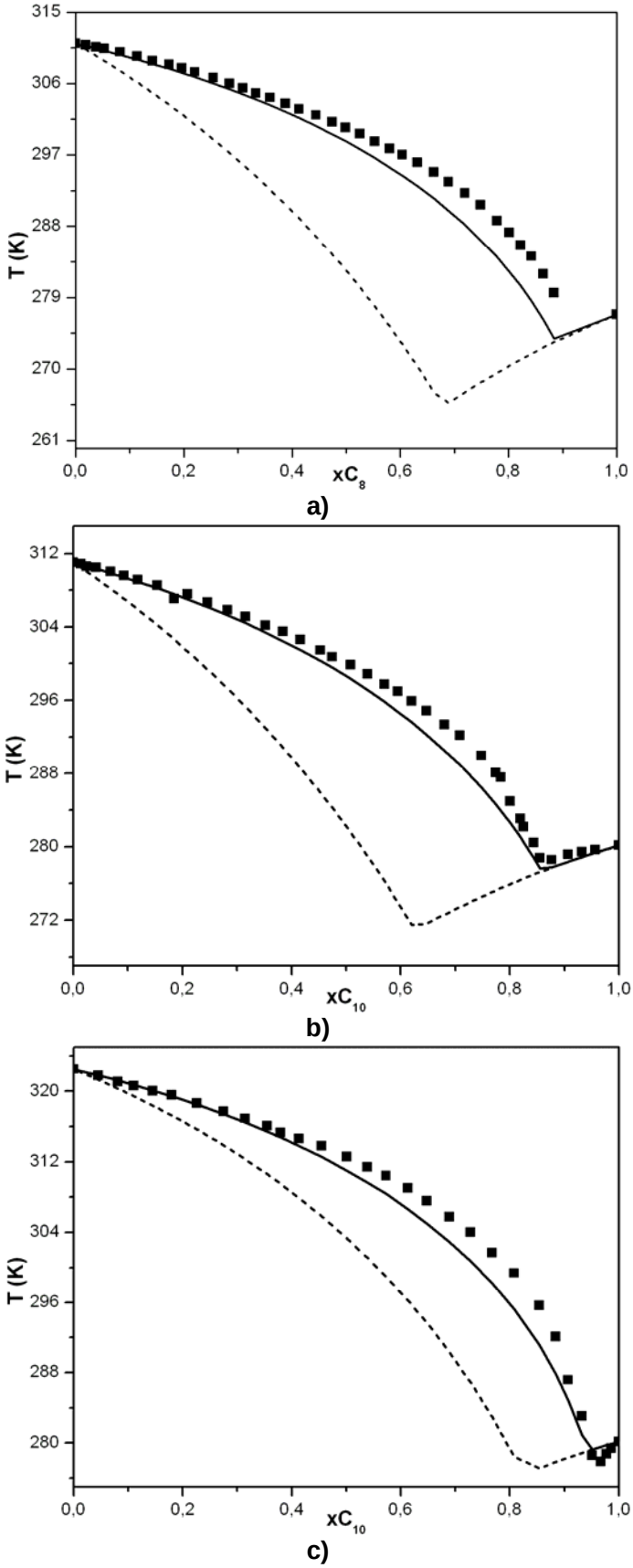


Figura 15 - a) Sistema 1-octanol (C_8) e 1-tetradecanol; b) Sistema 1-decanol (C_{10}) e 1-tetradecanol; c) Sistema 1-decanol (C_{10}) e 1-hexadecanol.■ Pontos experimentais;—— Entalpia de fusão NICHOLS (2006);- - - - Entalpia de fusão DOMANSKA E GONZALEZ (1997)

Observa-se na Fig. 15 a influência do valor da entalpia de fusão na inclinação da curva ajustada. A Tabela 11 contém os valores do desvio padrão para as curvas em linha cheia da Figura 15 e os valores do desvio padrão publicados no trabalho de Domanska e Gonzalez (1997), em que foi utilizado o modelo DIQUAC.

Tabela 11 - Comparação entre valores de desvio padrão para sistemas eutéticos de alcoóis graxos.

Sistema	Desvio padrão	
	Flory-Huggins	**Domanska e Gonzalez (1997)***
1-Octanol e 1-tetradecanol	0,0098	0,0085
1-Decanol e 1-tetradecanol	0,0058	0,0088
1-Decanol e 1-hexadecanol	0,0070	0,0048

$$^{*}E = \left[\frac{1}{N^{\circ}} \left(\frac{T_i^{calc} - T_i^{\exp}}{T_i^{calc}} \right)^2 \right]^{0,5}$$

Pode-se dizer que o ganho no ajuste dos dados é muito pequeno pela inclusão dos 9 parâmetros, provenientes dos termos dispersivo e quasi-químico do modelo DISQUAC para cada composto da mistura, já que o termo combinatorial deste é representado pela equação de Flory-Huggins.

3.1.2 Sistemas Miscíveis

Na modelagem dos sistemas em que as substâncias são miscíveis tanto na fase líquida quanto na fase sólida foi utilizado o mesmo valor do parâmetro de interação da fase líquida, χ_{ij}^{L} = -0,05. Deste modo é possível avaliar a fase sólida, que agora é constituída pela mistura das substâncias. Os resultados são mostrados nas figuras a seguir.

Não foi possível obter um bom ajuste para a linha *solidus* devido à sua representação por poucos dados experimentais. No caso do sistema apresentado na Figura 17 não foram obtidos dados experimentais para a linha *solidus*.

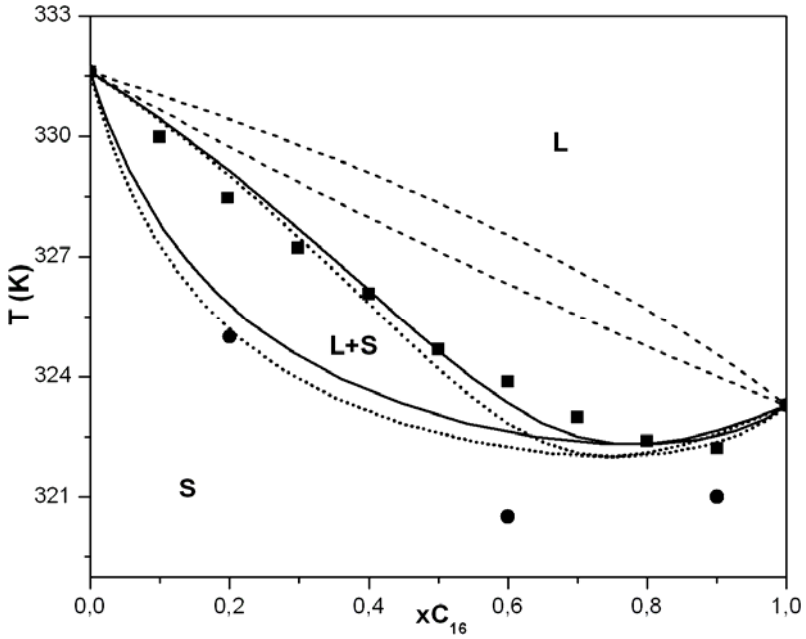


Figura 16 - Sistema 1-hexadecanol (C_{16}) e 1-octadecanol. ●, ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Solução Regular.

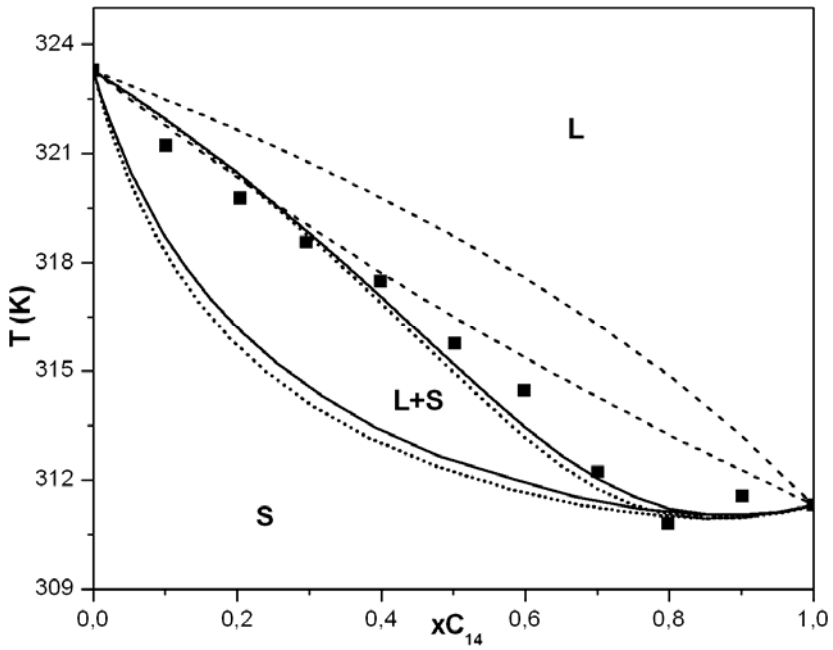


Figura 17 - Sistema 1-tetradecanol (C_{14}) e 1-hexadecanol. ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Solução Regular.

Para o modelo de Solução Regular não foi possível utilizar o mesmo parâmetro de interação determinado no diagrama eutético; além disso, ele não se manteve constante tanto para a fase sólida quanto para a fase líquida nos sistemas miscíveis. No modelo de Flory-Huggins o valor para o parâmetro de interação para o sólido se manteve em χ_{ij}^{S} = 0,05, exceto para o sistema apresentado na Fig. 18.

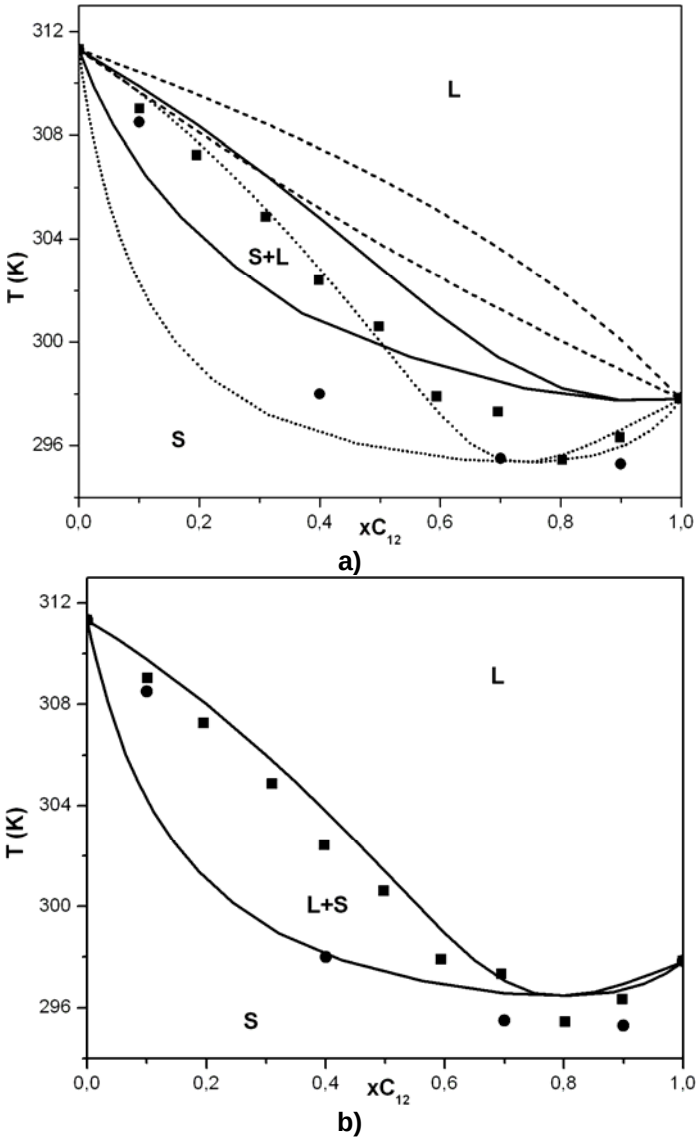


Figura 18 - Sistema 1-dodecanol (C_{12}) e 1-tetradecanol. ●, ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Solução Regular.

Na Figura 18-a χ_{ij}^{S} é 0,05 e observa-se que a linha *liquidus* não foi bem ajustada. Na Fig. 18-b o parâmetro χ_{ij}^{S} passa a ser 0,11 e os dados experimentais são melhor representados. Uma das razões para que isso ocorra no sistema 1-dodecanol e 1-tetradecanol é a grande influência da incerteza nos valores de entalpia e temperatura de fusão.

Pode-se observar na Tabela 2 que os valores da entalpia de fusão, na literatura, para o 1-dodecanol e para o 1-tetradecanol diferem em mais de 20 kJ/mol com pequenas variações na temperatura de fusão. Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros de fusão para alcoóis graxos – determinados por Nichols et al. (2006) – que forneceram melhor ajuste dos dados experimentais dos diferentes sistemas,

tanto para Carareto (2010), quanto para Domanska e Gonzalez (1997) e Ventolà et al. (2004).

Na Tabela 12 são apresentados os valores do desvio padrão para a linha *liquidus*. Observa-se que o modelo de Solução Regular também reproduz os dados experimentais de modo satisfatório, entretanto, o valor do parâmetro de interação não se mantém uniforme ao alterar o comportamento dos sistemas e seus componentes.

Tabela 12 - Desvio padrão dos ajustes da linha liquidus para os sistemas miscíveis de alcoóis graxos.

Sistema	**Desvio padrão (K)**		
	Ideal	**Flory-Huggins**	**Solução Regular**
Figura 16	2,92	0,438	0,572
Figura 17	2,78	0,594	0,678
Figura 18-a	5,05	2,12	0,738
Figura 18-b	-----	0,920	-----

O sistema 1-hexadecanol e 1-octadecanol também foi modelado no trabalho de Ventolà et al. (2004) por meio do método de igualdade da curva de energia de Gibbs. A Figura 19 mostra o ajuste obtido como modelo de Flory-Huggins, para os dados contidos em um gráfico do referido trabalho, mantendo-se χ_{ij}^{L} = -0,05 e χ_{ij}^{S} = 0,05. Em linha cheia foram utilizadas as entalpias de fusão da Tabela 9 e em linha pontilhada aquelas contidas no trabalho daqueles autores, mostradas na Tabela 2.

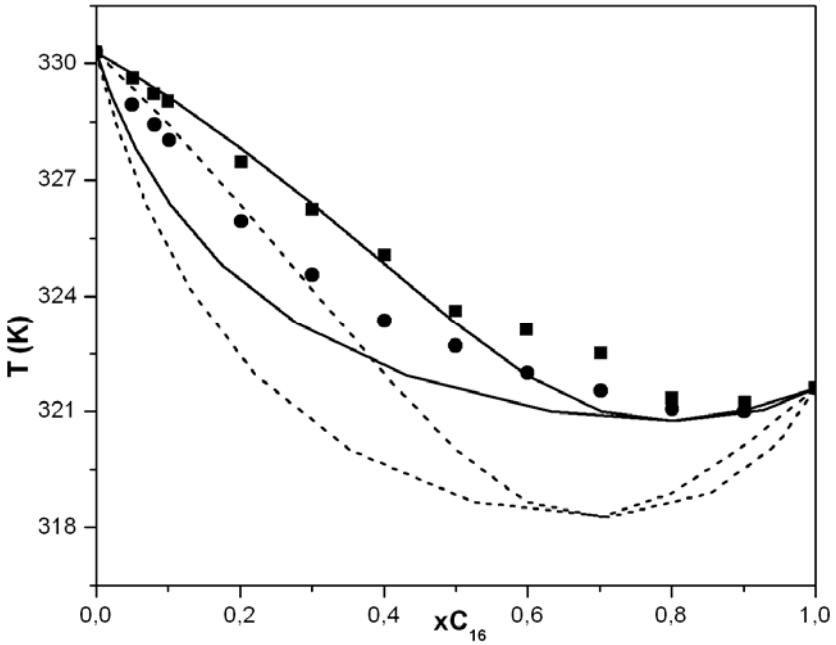


Figura 19 – Sistema 1-hexadecanol (C_{16}) e 1-octadecanol. ●, ■ Pontos experimentais; —— Entalpia de fusão NICHOLS (2006); ---- Entalpia de fusão VENTOLÀ et al. (2004).

Observa-se que novamente não foi possível obter bom ajuste para a linha *solidus* e não há informações a respeito da preparação da amostra formulada para o levantamento dos dados experimentais, por isso não é possível atribuir uma razão para o distanciamento da curva ajustada.

A diferença média entre a temperatura experimental o valor calculado com método EGC, utilizado por Ventolà et al. (2004), é de 0,4 K. Utilizando-se a metodologia aplicada aqui, com o modelo de Flory-Huggins, essa diferença é de 0,45 K. Embora a metodologia EGC esteja também baseada na energia de Gibbs não é possível comparar a proximidade dos desvios, porque não se sabe qual o modelo termodinâmico que os autores utilizaram para descrição da não idealidade do sistema. Além disso, como mostra a Fig. 19, não foi possível utilizar o mesmo valor para a entalpia de fusão que naquele trabalho.

3.1.3 Sistemas Peritéticos

Nestes sistemas, a modelagem foi feita utilizando-se o parâmetro de interação da fase líquida, χ_{ij}^{L}, igual a -0,05 e coeficientes estequiométricos, ν_i, iguais a 1. Os resultados são apresentados a seguir para ΔG^o constante e variável.

3.1.3.1 ΔG^o Constante

Primeiramente foram identificados os pontos peritético e eutético em cada sistema, segundo a descrição de Carareto (2010) para os dados experimentais. Em seguida, estimou-se o valor de ΔG^o, sendo a média aritmética entre os valores encontrados em cada ponto. Na Tabela 13 estão contidos esses resultados.

Tabela 13 - Pontos peritético e eutético para sistemas de alcoóis graxos.

Sistema	x_A	T (K)	ΔG^o (kJ/mol)	x_A	T (K)	ΔG^o (kJ/mol)	$\Delta G^o_{médio}$ (kJ/mol)
	Peritético			Eutético			
1-C_8OH + 1-C_{10}OH	0,65	261,68	-1,33	0,8	253,30	-0,156	-0,742
1-C_{10}OH + 1-C_{12}OH	0,65	277,00	-0,577	0,8	276,90	-1,50	-1,04
1-C_{12}OH + 1-C_{16}OH	0,65	305,54	-2,33	0,8	293,32	0,642	-0,845
1-C_{14}OH + 1-C_{18}OH	0,70	313,20	-1,40	0,85	308,41	-1,13	-1,26

Para comparação, os dados também foram ajustados com a metodologia de Slaughter e Doherty (1995). Nesta, o coeficiente de atividade para a fase sólida é aquele proposto por esses autores – Eq. 9, a atividade para a fase líquida é o modelo de Flory-Huggins e ΔG^o é o valor médio da Tabela 13.

Os resultados são apresentados na figuras abaixo.

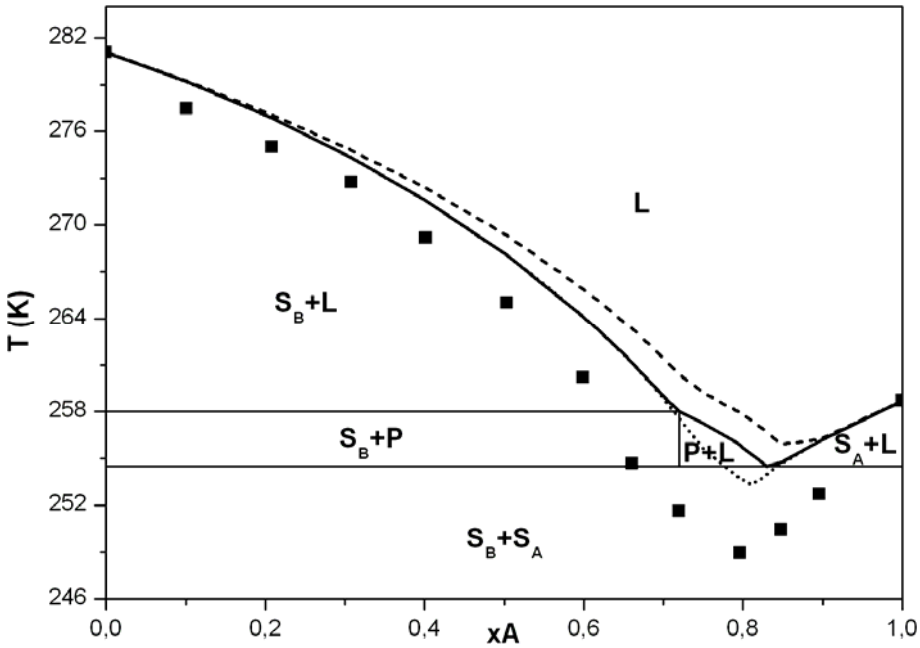


Figura 20 - Sistema 1-octanol (A) e 1-decanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Slaughter e Doherty.

Na Figura 20 o distanciamento entre os pontos experimentais e as curvas ajustadas segue um padrão que pode ser ocasionado por um erro sistemático. Um melhor ajuste poderia ser obtido se outro valor para χ_{ij}^{L} fosse estabelecido como foi feito para o sistema apresentado na Figura 18.

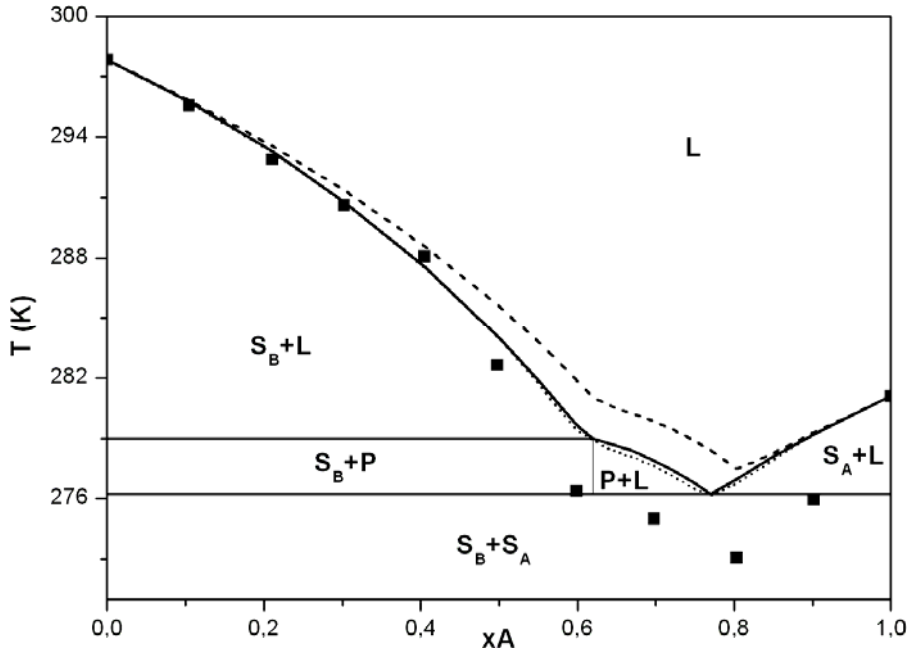


Figura 21 - Sistema 1-decanol (A) e 1-dodecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Slaughter e Doherty.

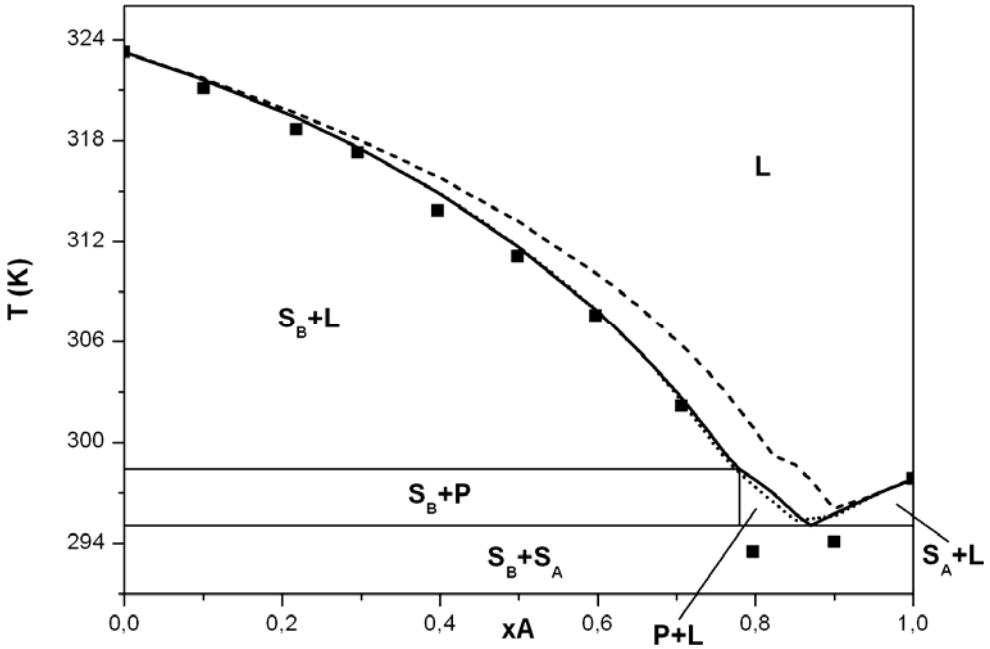


Figura 22 - Sistema 1-dodecanol (A) e 1-hexadecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Slaughter e Doherty.

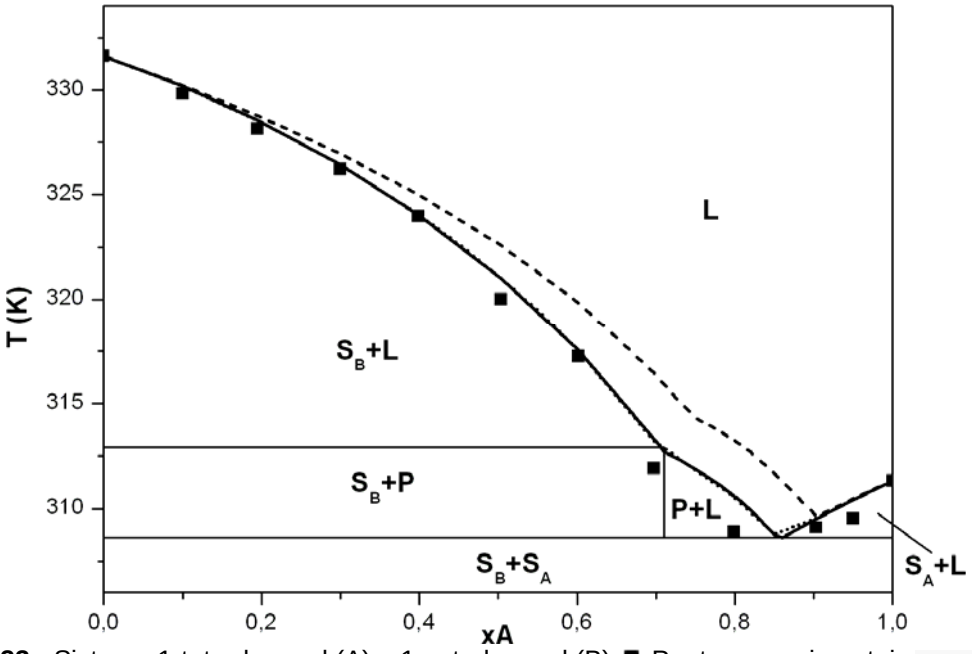


Figura 23 - Sistema 1-tetradecanol (A) e 1-octadecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins; ····· Slaughter e Doherty.

Nos diagramas dos sistemas peritéticos é possível observar que o modelo de Flory-Huggins e a metodologia desenvolvida aqui são capazes de descrever os dados experimentais peritéticos com um bom ajuste.

A distância entre os valores experimentais e as linhas ajustadas é resultante da incerteza relacionada à entalpia e a temperatura de fusão dos compostos puros,

principalmente quando os alcoóis graxos 1-octanol, 1-decanol, ou 1-tetradecanol estão presentes no sistema.

Na Tabela 14, observa-se que os resultados de Carareto (2010), que também ajustou os dados experimentais com ΔG^o constante, são melhores no que diz respeito ao valor do desvio padrão. Entretanto, deve-se observar que, naquele trabalho, o número de parâmetros ajustáveis é maior: além de se ajustarem os parâmetros para o modelo de Margules, cujos valores não são mantidos constantes ao serem trocados os sistemas e as substâncias participantes, também é ajustado o valor da energia de Gibbs padrão de reação.

Outra diferença é a relação estequiométrica utilizada pela referida autora: $\nu_A = 2$, $\nu_B = 1$, $\nu_P = 1$. Segundo Carareto (2010), por meio dos diagramas de fases é possível obter a proporção dos reagentes A e B para a formação de P. Entretanto, a autora utilizou os valores para os coeficientes estequiométricos que foram determinados durante a modelagem dos dados experimentais, sendo escolhidos aqueles que resultaram menor desvio e melhor ajuste.

A dificuldade em se determinar a partir dos dados experimentais a proporção dos componentes A e B que resulta no composto P se deve a fusão incongruente, ou seja, a fase líquida é incongruente em relação às fases sólidas que formam o ponto peritético.

Vale lembrar que neste trabalho os sistemas de alcoóis graxos contendo ponto peritético foram modelados pela metodologia da tangente à curva de Gibbs com coeficiente estequiométrico $\nu_i = 1$.

Tabela 14 - Desvio padrão dos ajustes para os sistemas peritéticos de alcoóis graxos com ΔG^o constante.

Sistema	Desvio padrão (K)				
	Ideal	Flory-Huggins	Flory-Huggins e Slaughter e Doherty	Carareto (2010)	
				Margules 2	Margules 3
Figura 20	5,19	4,06	3,91	1,997	1,920
Figura 21	3,25	2,30	2,18	1,296	1,283
Figura 22	3,14	1,66	1,52	1,137	1,481
Figura 23	2,36	0,853	0,826	0,802	0,569

Comparando-se a aplicação da metodologia desenvolvida aqui e aquela proposta por Slaughter e Doherty (1995), observa-se que os resultados são muito

semelhantes – as diferenças não são significativas, sendo inferiores à precisão dos dados experimentais. Ou seja, o método proposto é capaz de reproduzir a abordagem de Slaughter e Doherty (1995) sem incorrer em uma violação na equação de Gibbs-Duhem e sem propor um modelo de coeficiente de atividade para a fase sólida. Ademais, o modelo proposto prescinde do ajuste do parâmetro ε.

3.1.3.1 ΔG^o Variável

Nos mesmos sistemas peritéticos de alcoóis graxos, a modelagem foi feita utilizando-se a Eq. 26 para a qual a relação linear entre a constante de equilíbrio químico e a temperatura deve ser encontrada.

O parâmetro de interação da fase líquida, χ_{ij}^L, foi mantido em -0,05 e os coeficientes estequiométricos, ν_i, iguais a 1. Na Tabela 15 são apresentados coeficientes obtidos para ln(K) e a energia de Gibbs padrão de reação nas temperaturas máxima e mínima da região peritética.

Tabela 15 - Parâmetros para a reação peritética considerando que ΔG^o é variável.

Sistema	Ideal	Flory-Huggins		
	$\ln(K) = a.\frac{1}{T} + b$	$\ln(K) = a.\frac{1}{T} + b$	$\Delta G^o_{(Tp\ min)}$ (kJ/mol)	$\Delta G^o_{(Tp\ max)}$ (kJ/mol)
1-C_8OH + 1-C_{10}OH	a = 195,0 b = -0,662	a = 1074,0 b = -4,14	-0,235	-0,199
1-C_{10}OH + 1-C_{12}OH	a = 2121,0 b = -7,50	a = 969,7 b = -3,12	-0,892	-0,842
1-C_{12}OH + 1-C_{16}OH	a = 10919,0 b = -36,1	a = 69,30 b = 0,003	-0,5835	-0,5836
1-C_{14}OH + 1-C_{18}OH	a = 155,30 b = -0,190	a = 649,8 b = -1,555	-1,412	-1,357

Para o sistema 1-dodecanol e 1-hexadecanol, ΔG^o mostrou-se invariável nas temperaturas máxima e mínima; todavia, o valor obtido é diferente dos valores da Tabela 13.

Na literatura, muitos trabalhos que contemplam sistemas peritéticos apresentam ΔG^o com valor constante, mas não apresentam referência à temperatura na qual foi obtido. Comparando-se os valores desta propriedade nas Tabelas 13 e 15 é possível compreender a importância em relacioná-la corretamente com a temperatura.

Outro ponto a destacar é o sinal do coeficiente angular a. Sendo ele positivo sugere que a entalpia de reação, ou o calor de reação, é negativo indicando que a formação do novo composto sólido no ponto peritético é exotérmica e favorecida pela redução da temperatura. Já o sinal da energia de Gibbs padrão de reação depende do sinal do coeficiente linear b e do valor da temperatura de referência.

As curvas ajustadas aos dados experimentais com ΔG^o variável são apresentadas nas figuras a seguir.

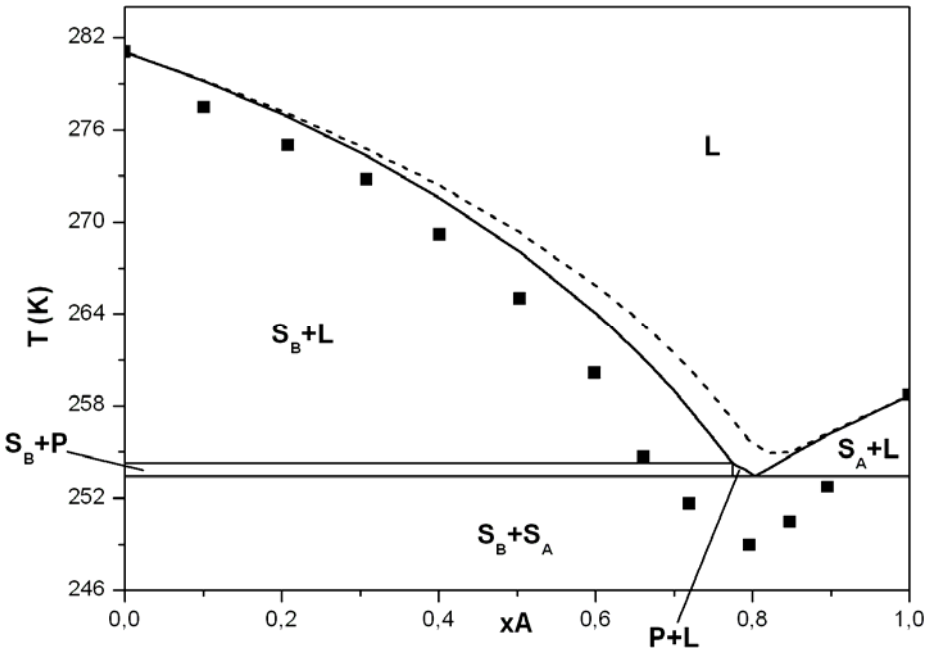


Figura 24 - Sistema 1-octanol (A) e 1-decanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

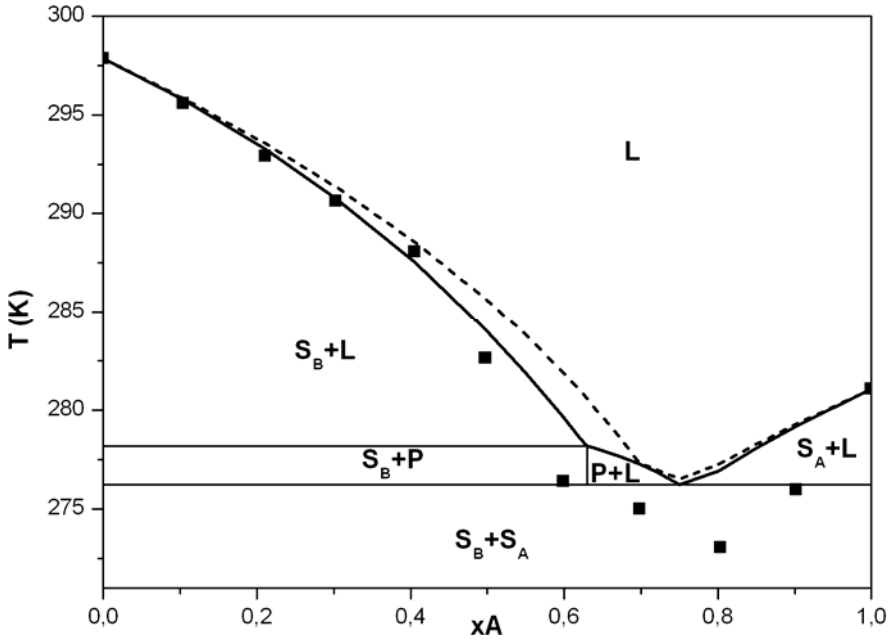


Figura 25 - Sistema 1-decanol (A) e 1-dodecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

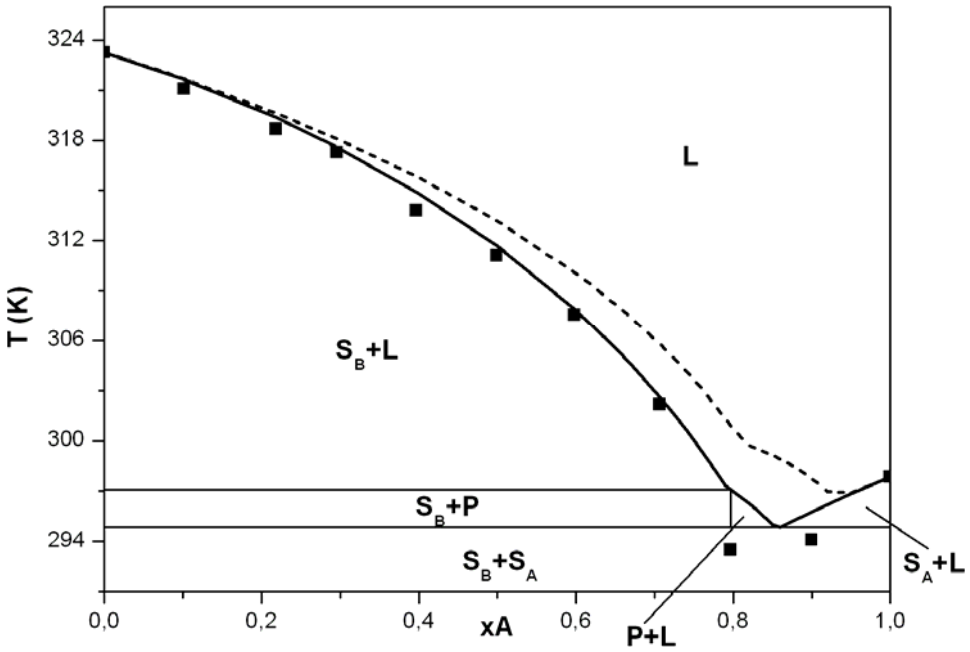


Figura 26 - Sistema 1-dodecanol (A) e 1-hexadecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

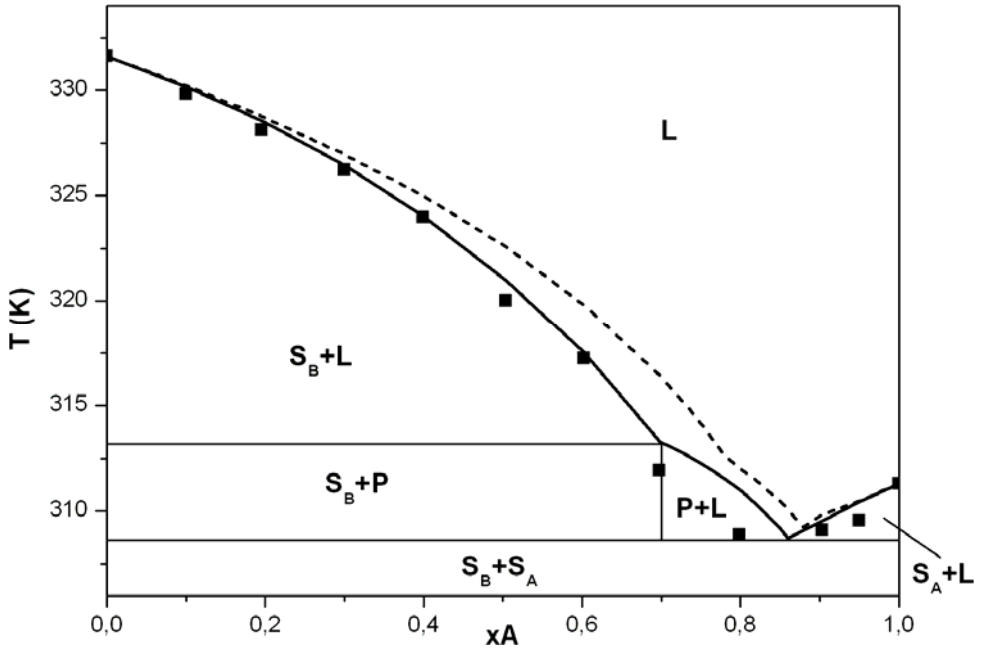


Figura 27 - Sistema 1-tetradecanol (A) e 1-octadecanol (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados para o desvio padrão das Figuras 24 a 27.

Tabela 16 - Desvio padrão dos ajustes para os sistemas peritéticos de alcoóis graxos com ΔG^o variável.

Sistema	Desvio padrão (K)	
	Ideal	**Flory-Huggins**
Figura 24	4,84	3,88
Figura 25	2,90	2,22
Figura 26	3,31	1,43
Figura 27	2,16	0,917

Observa-se que na maioria dos casos houve uma redução no valor do desvio padrão se comparado com os valores da Tabela 14 para os modelos de Flory-Huggins e deste combinado com Slaughter e Doherty (1995).

Sendo assim, é possível obter uma boa representação dos dados experimentais com a metodologia que considera a energia de Gibbs padrão de reação variável com a temperatura.

3.2 ÉSTERES GRAXOS

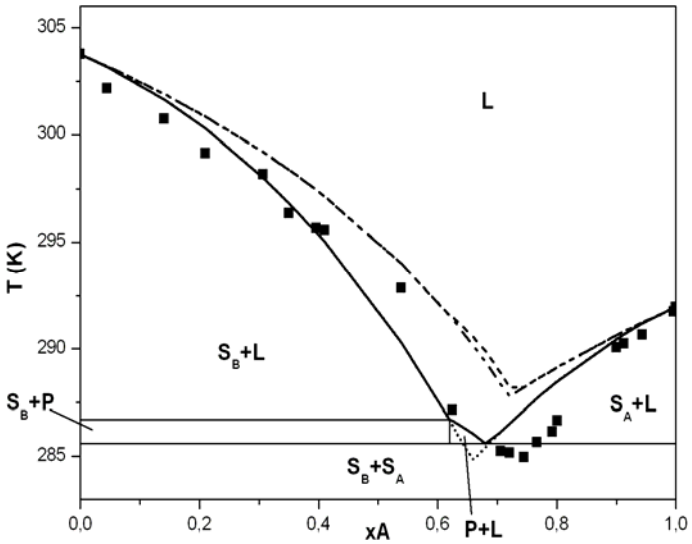
3.2.1 Ésteres Metílicos

Para os sistemas binários de ésteres metílicos, representando o biodiesel, os dados experimentais encontram-se reunidos no trabalho de Lopes (2007), que os ajustou, considerando apenas comportamento eutético, com o modelo UNIQUAC para o sólido e a equação cúbica de Peng-Robinson para o líquido.

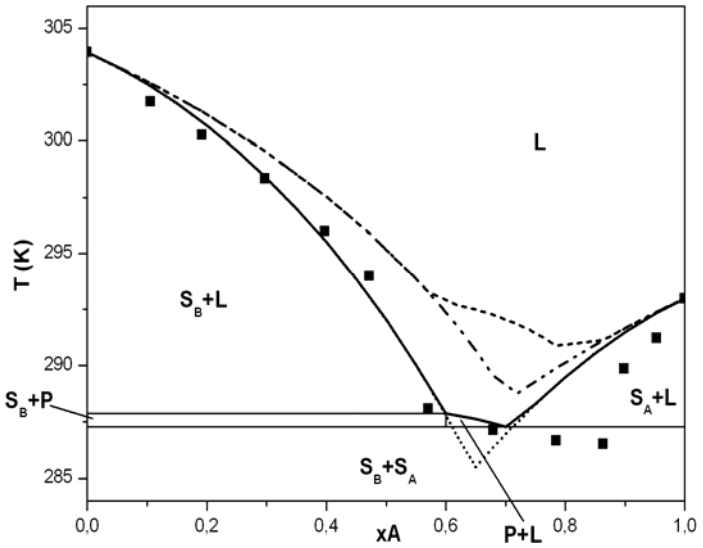
Neste trabalho a modelagem foi realizada com os modelos de Flory-Huggins e de solução Ideal. Alguns dos trabalhos originais, utilizados como fonte de referência para Lopes (2007) e contendo os dados de equilíbrio sólido-líquido, foram examinados e verificou-se que há presença de diagramas com reação peritética, os quais não podem ser descritos considerando apenas comportamento eutético.

Uma importante característica a ser destacada é o valor de -0,1 para o parâmetro de interação da fase líquida para os ésteres metílicos, diferente daquele para os alcoóis graxos – χ_{ij}^{L} = -0,05. As curvas ajustadas são ilustradas nas figuras a seguir.

Na Figura 28 é representado o sistema metil miristato com metil palmitato com dados experimentais obtidos em diferentes anos de publicação.



a) LOCKEMANN E SCHLÜNDER (1993)



b) COSTA et al. (2011)

Figura 28 - Sistema metil miristato (A) e metil palmitato (B).
■ Pontos experimentais; ····· Flory-Huggins eutético; —··—·· Ideal eutético;
—— Flory-Huggins peritético: **a)** $\ln(K) = 3985{,}0 \cdot \frac{1}{T} - 14{,}1$; **b)** $\ln(K) = 16502{,}0 \cdot \frac{1}{T} - 57{,}0$;
– – Ideal peritético: **a)** $\ln(K) = 8922{,}0 \cdot \frac{1}{T} - 31{,}0$; **b)** $\ln(K) = 3632{,}0 \cdot \frac{1}{T} - 11{,}9$.

Segundo Lockemann e Schlünder (1993) este sistema exibe apenas ponto eutético. No entanto Costa et al. (2011) o consideram como sistema peritético. Por isso foram ajustadas diferentes curvas a fim de selecionar, a partir do desvio padrão, qual a melhor representação dos dados experimentais e assim indicar qual seria o comportamento do sistema.

A tabela a seguir mostra os valores do desvio padrão para a Figura 28.

Tabela 17 - Desvio padrão para o sistema metil miristato e metil palmitato.

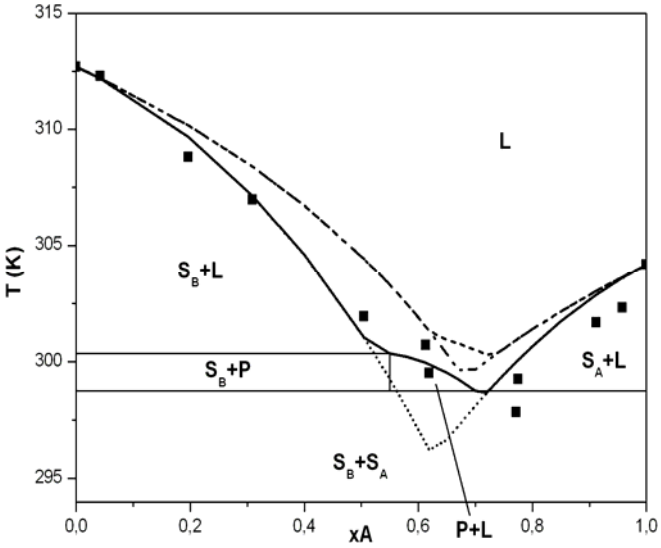
Figura	Eutético		Peritético	
	Ideal	**Flory-Huggins**	**Ideal**	**Flory-Huggins**
28-a	2,14	1,285	2,22	1,279
28-b	2,67	1,70	3,11	1,69

Os valores para o desvio padrão da Tabela 17 são muito próximos quando se considera há existência de ponto peritético ou não. Entretanto, os desvios para a Figura 28-a são inferiores e Lockemann e Schlünder (1993) avaliaram o sistema com comportamento de ponto eutético simples.

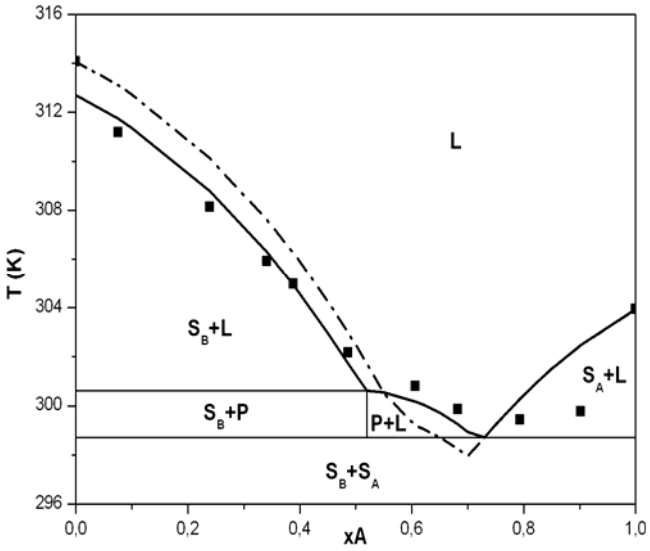
Outro fator que prejudica a análise do sistema por meio da modelagem é o distanciamento entre os dados experimentais e a curva ajustada devido à influência das incertezas nos parâmetros de fusão.

Na Figura 29 é apresentado o sistema metil palmitato com metil estearato. Os dados relacionados à Fig. 29-a fazem parte do trabalho de Lopes (2007), mas foram re-examinados no trabalho original de Dörfler e Pietschmann (1990), devido ao grande desvio obtido com a modelagem considerando apenas o ponto eutético. No trabalho daqueles autores há a descrição de que este sistema apresenta reação peritética que, quando considerada na modelagem, resulta em uma melhor representação dos dados experimentais.

Recentemente, o mesmo sistema foi estudado por Costa et al. (2011), Fig. 29-b. Naquele trabalho não é apresentado o valor para a entalpia de fusão dos compostos puros, portanto foram utilizados os mesmos valores considerados para a Fig. 29-a. Observa-se que, utilizando a temperatura de fusão do trabalho de Costa et al. (2011), 314,07 K, há grande distância entre os dados experimentais e a curva ajustada. Porém, quando utilizada aquela apresentada por Dörfler e Pietschmann (1990) um melhor ajuste é obtido.



a) DÖRFLER; PIETSCHMANN, 1990



b) COSTA et al., 2011

Figura 29 - Sistema metil palmitato (A) e metil estearato (B).

■ Pontos experimentais; ····· Flory-Huggins eutético; —··—·· Ideal eutético; — — Ideal peritético: **a)** $\ln(K) = 3641{,}0 \cdot \frac{1}{T} - 11{,}9$; —— Flory-Huggins peritético: **a)** $\ln(K) = 244{,}9 \cdot \frac{1}{T} - 0{,}170$; **b)** $\ln(K) = 266{,}9 \cdot \frac{1}{T} - 0{,}196$ sendo $T_{fus}^{B} = 312{,}7$ K; —·—·

Flory-Huggins peritético: **b)** $\ln(K) = 168{,}6 \cdot \frac{1}{T} - 0{,}141$ sendo $T_{fus}^{B} = 314{,}07$ K.

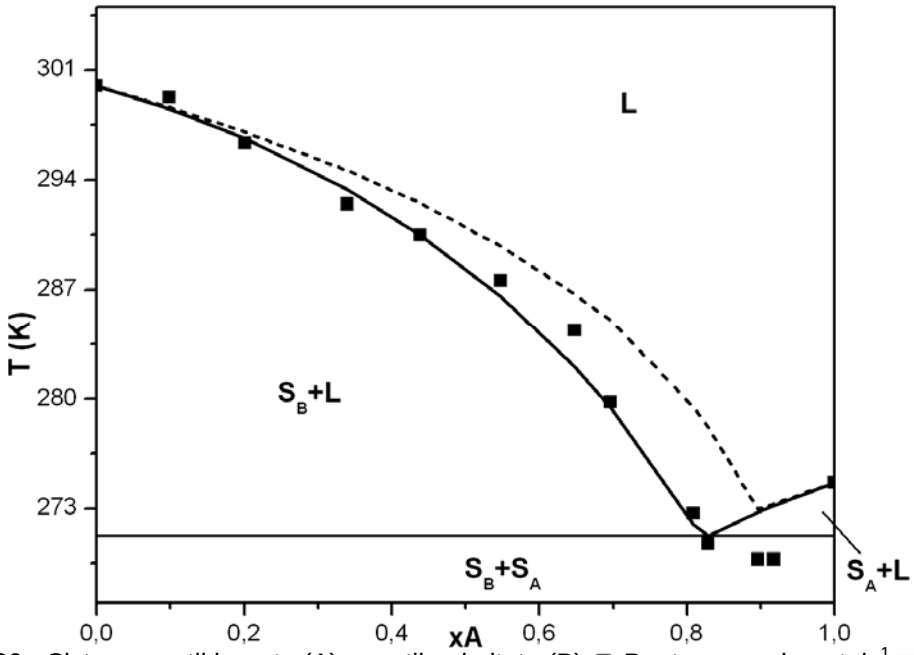


Figura 30 - Sistema metil laurato (A) e metil palmitato (B). ■ Pontos experimentais[1]; — — Ideal; —— Flory-Huggins.

[1] American Society for Testing Materials: ASTM D975-92a

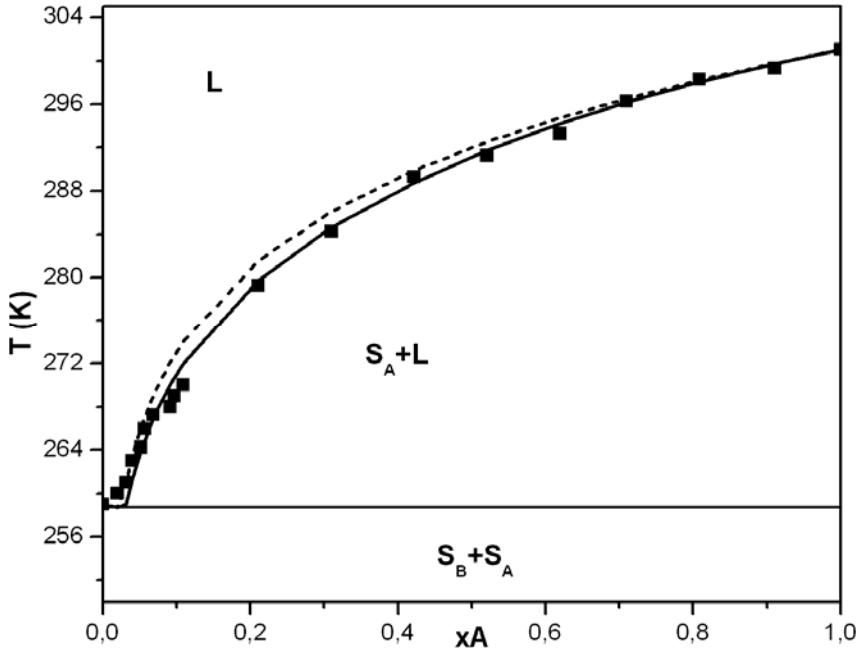


Figura 31 - Sistema metil palmitato (A) e metil oleato (B). ■ Pontos experimentais[1]; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

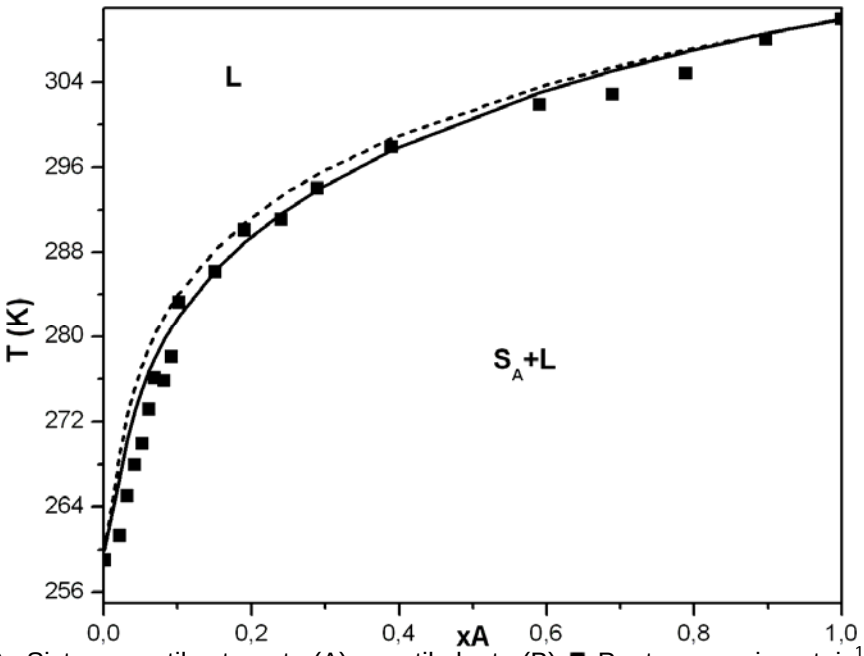


Figura 32 - Sistema metil estearato (A) e metil oleato (B). ■ Pontos experimentais[1]; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

Nos sistemas ilustrados nas Fig. 31 e 32, a presença do metil oleato, composto com cadeia carbônica insaturada, altera o valor do parâmetro de interação molecular da fase líquida para -0,02. Pode-se observar nessas figuras que a curva de fusão é dominada pelo composto saturado.

Na Fig. 33, embora não tenha sido possível verificar o sistema original dos dados experimentais citado por Lopes (2007), este mesmo sistema é encontrado no trabalho de Dörfler e Pietschmann (1990), que o descrevem com comportamento peritético e não apenas eutético.

O ajuste dos dados contidos na Fig. 33 com o modelo de Flory-Huggins também resultou uma melhor descrição dos dados considerando a existência de pontos eutético e peritético, diferentemente do ponto eutético simples considerado por Lopes (2007).

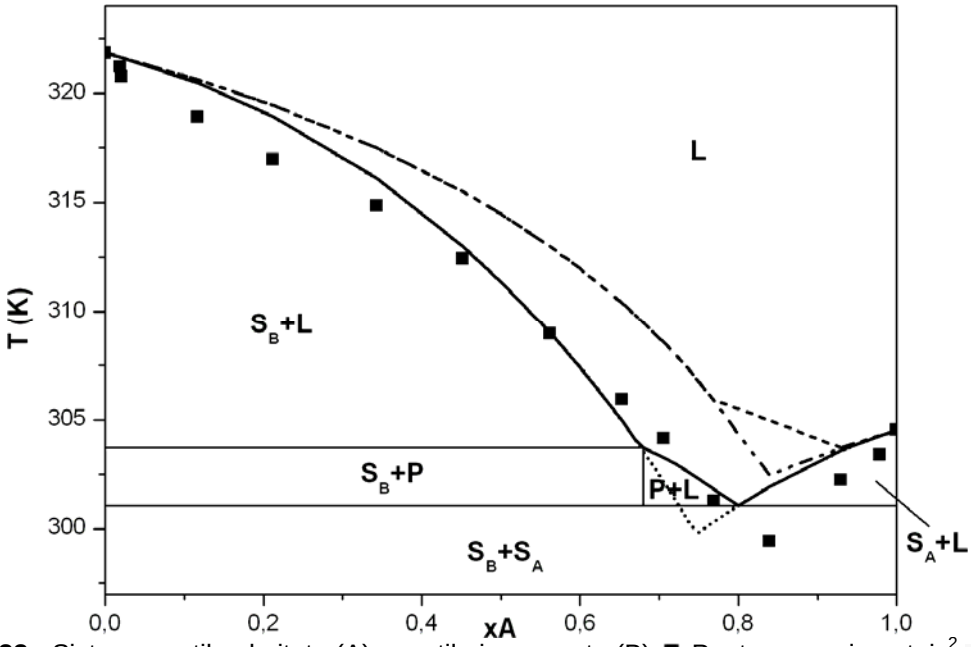


Figura 33 - Sistema metil palmitato (A) e metil eicosanoato (B). ■ Pontos experimentais[2]; — — Ideal peritético: $\ln(K) = 15761{,}0 \cdot \frac{1}{T} - 51{,}21$; —— Flory-Huggins peritético: $\ln(K) = 233{,}8 \cdot \frac{1}{T} - 0{,}313$; ····· Flory-Huggins eutético; —··—·· Ideal eutético.

Na Tabela 18 são apresentados os valores do desvio padrão calculados para os sistemas de ésteres metílicos. Nesta tabela o modelo Ideal se refere ao melhor ajuste dos dados experimentais, por exemplo, na Fig. 29-a o comportamento peritético.

[2] Boros, L; Comunicação pessoal.

Tabela 18 - Desvio padrão para sistemas de ésteres metílicos.

Sistema de Ésteres Metílicos	Desvio padrão (K)		
	Ideal	Flory-Huggins	
		Eutético	Peritético
Figura 29-a	1,65	1,90	1,04
Figura 29-b	----	----	1,05 (T_{fus}^{B} = 312,70 K) 1,70 (T_{fus}^{B} = 314,07 K)
Figura 30	3,95	1,65	----
Figura 31	2,06	1,16	----
Figura 32	4,52	3,32	----
Figura 33	3,26	1,36	1,25

3.2.2 Ésteres Etílicos

No trabalho de Lopes (2007) também estão contidos sistemas binários de ésteres etílicos. Os resultados da modelagem dos dados experimentais com o modelo de Flory-Huggins, para o qual o parâmetro de interação para a fase líquida foi alterado para 0,01, são apresentados nas Figuras 34 a 36-a.

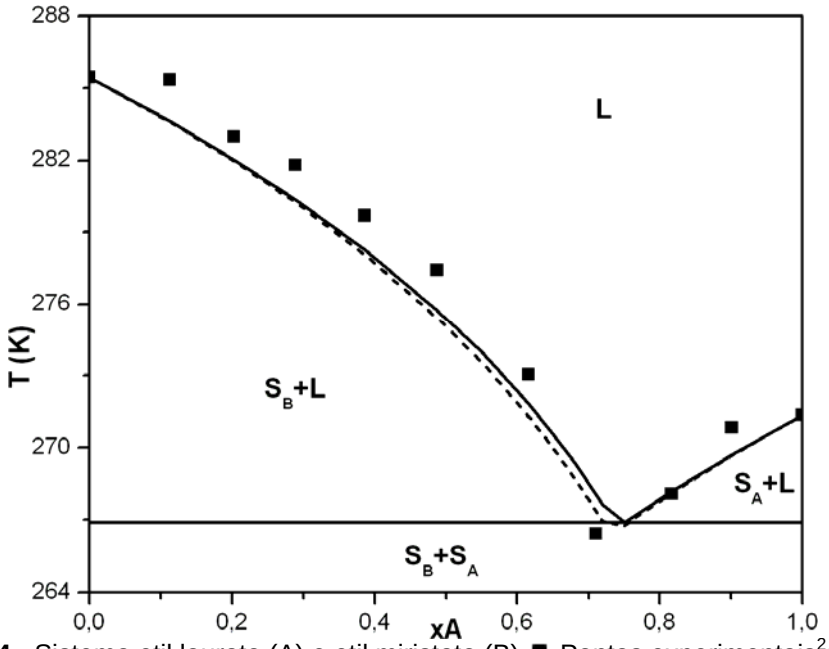


Figura 34 - Sistema etil laurato (A) e etil miristato (B). ■ Pontos experimentais[2]; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

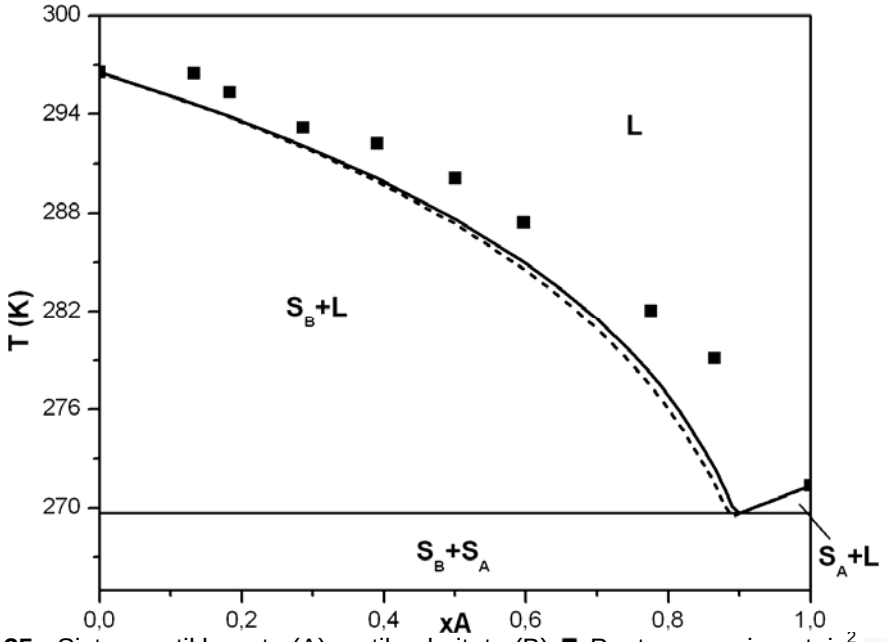
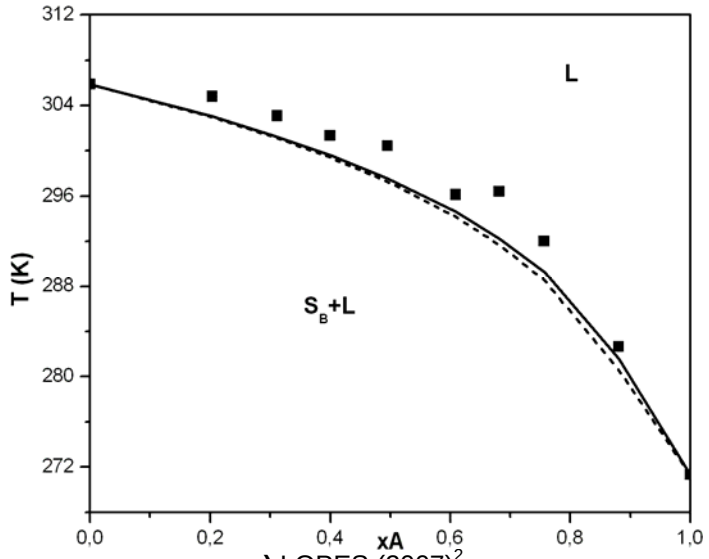


Figura 35 - Sistema etil laurato (A) e etil palmitato (B). ■ Pontos experimentais[2]; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

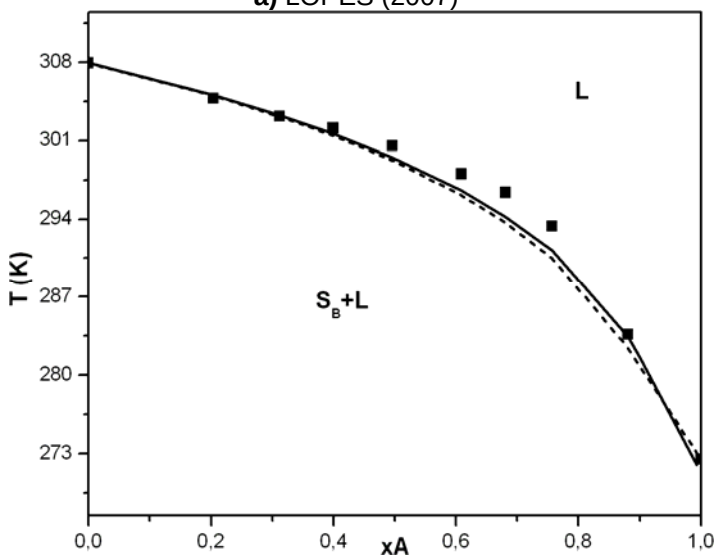
Nas figuras anteriores o distanciamento entre as curvas ajustados e os pontos experimentais ocorre, provavelmente, por incerteza na temperatura de fusão, porque as curvas parecem representar bem o comportamento dos dados, aparecendo apenas deslocadas. Observa-se que os dados para x_A = 0 em ambos os casos são muito semelhantes a x_A = 0,10-0,15, o que não é um comportamento usual; como nesses casos o valor de x_B é muito próximo a 1,0, espera-se uma diminuição próxima àquela prevista pelo modelo de solução ideal.

Analisando-se as Figuras 30 e 35 – sistemas metil laurato com metil palmitato e etil laurato com etil palmitato, respectivamente – é possível examinar a semelhança de comportamento entre ésteres metílicos e etílicos. Observa-se que os ésteres metílicos apresentam temperaturas de fusão, dos compostos puros, maiores que os ésteres etílicos. Assim, o ponto eutético para os ésteres metílicos apresenta temperatura maior que para os ésteres etílicos. Além disso, nos sistemas com ésteres etílicos o modelo de solução ideal ajusta os dados de forma semelhante ao modelo de Flory-Huggins.

Comparando as Figuras 36-a e 36-b e os resultados contidos na Tabela 19 é possível justificar essa hipótese. Pode-se, também, observar na Tabela 9 que as temperaturas de fusão para o etil estearato e etil laurato apresentam diferença para Lopes (2007) e Boros et al. (2009).



a) LOPES (2007)[2]



b) BOROS et al. (2009)

Figura 36 - Sistema etil laurato (A) e etil estearato (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

Tabela 19 – Desvio padrão para a Figura 36.

Referência	Desvio padrão (K)	
	Ideal	**Flory-Huggins**
a)	2,80	2,40
b)	1,69	1,27

Observa-se que uma diferença de cerca de 2 K para o etil estearato, que domina a curva de fusão, pode gerar um desvio 2 vezes maior para o ajuste dos dados.

Os sistemas binários de ésteres etílicos encontrados em Boros et al. (2009), nos quais a curva de fusão é dominada pelo etil estearato, são mostrados nas

Figuras 36-b a 41 e ilustram os resultados do ajuste dos dados experimentais, com parâmetro de interação molecular χ_{ij}^{L} = 0,01.

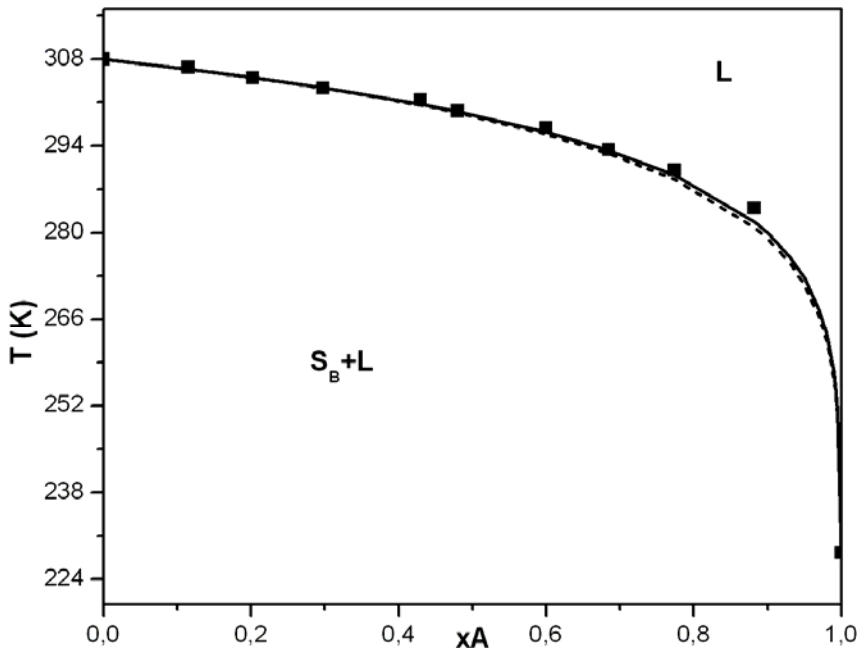


Figura 37 - Sistema etil caprilato (A) e etil estearato (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

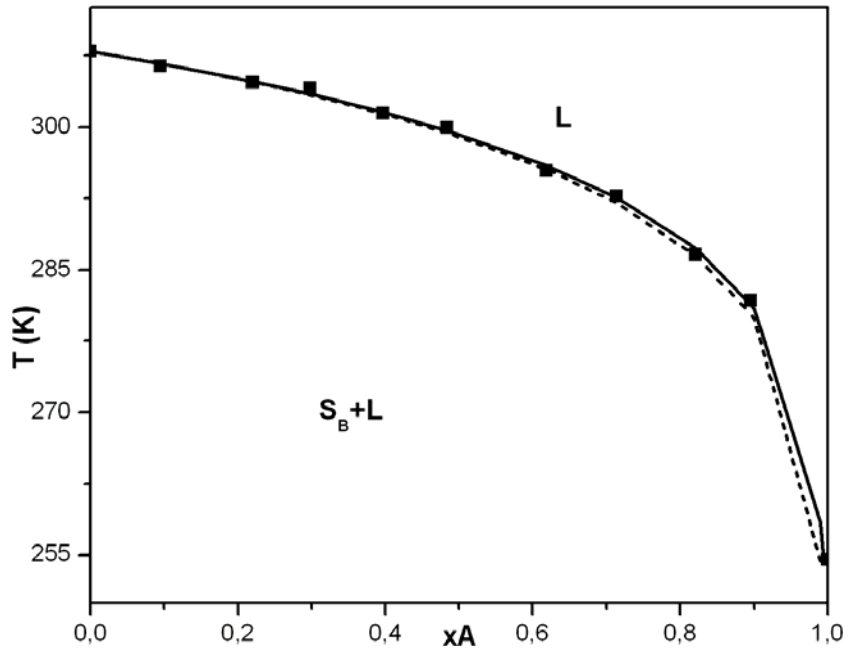


Figura 38 - Sistema etil caprato (A) e etil estearato (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

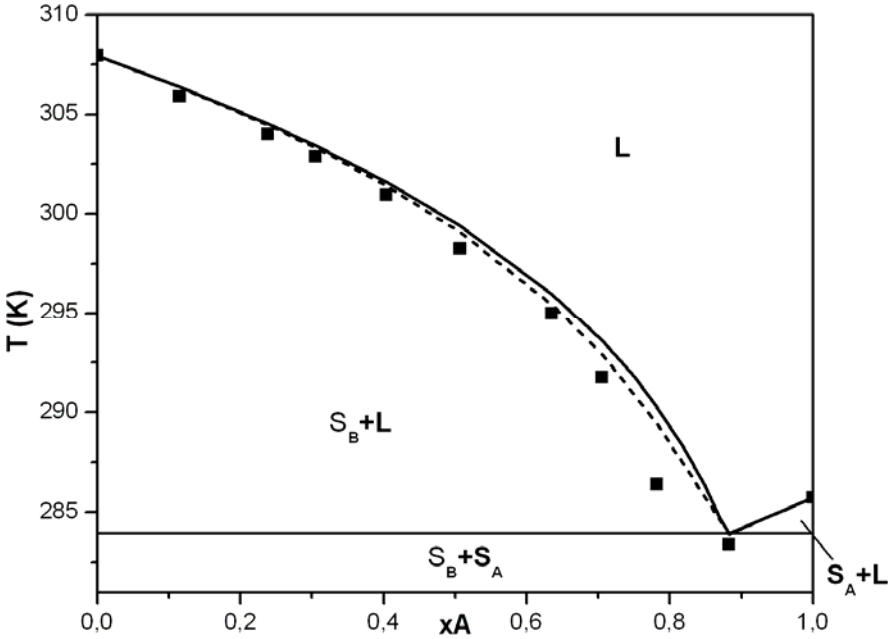


Figura 39 - Sistema etil miristato (A) e etil estearato (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

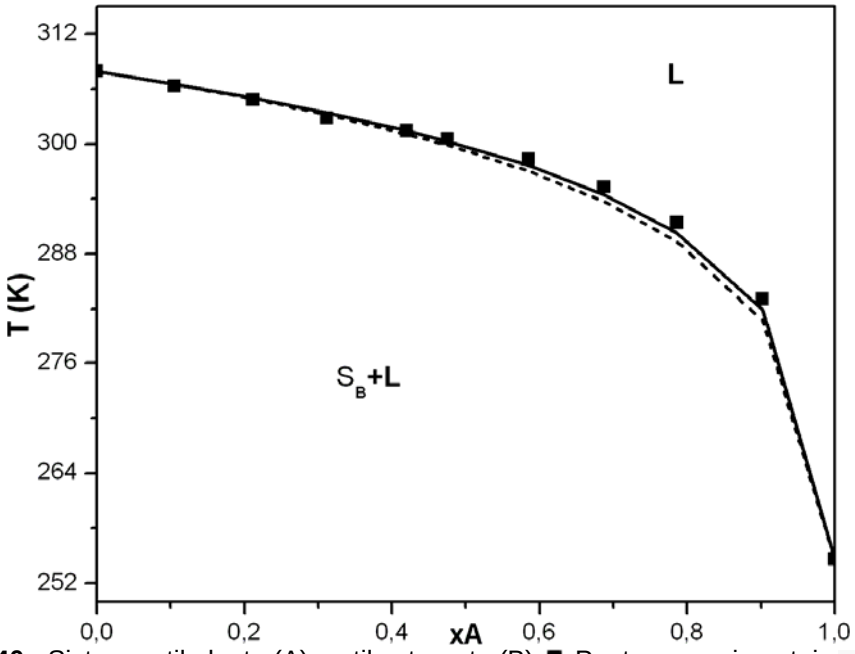


Figura 40 - Sistema etil oleato (A) e etil estearato (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

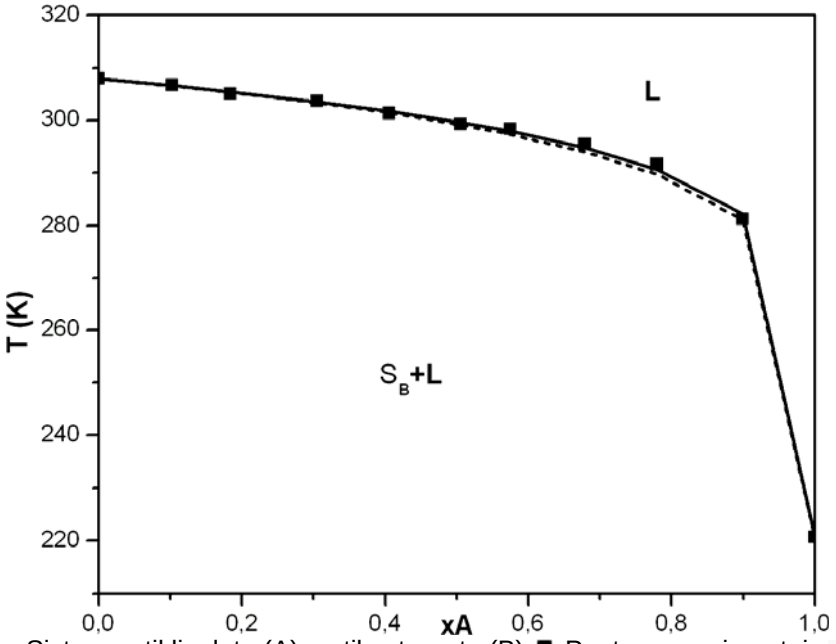


Figura 41 - Sistema etil linolato (A) e etil estearato (B). ■ Pontos experimentais; – – Ideal; —— Flory-Huggins.

A descrição dos sistemas de ésteres etílicos pelo modelo de Flory-Huggins é semelhante ao comportamento ideal, como já havia ocorrido com o modelo UNIQUAC Preditivo utilizado por Boros et al. (2009) e Lopes (2007).

Observa-se que nas Figuras 32 e 40 – sistemas metil estearato com metil oleato e etil oleato com etil estearato, respectivamente – que os ésteres metílicos insaturados apresentam temperaturas de fusão menores que os ésteres insaturados etílicos. Em ambas as figuras o diagrama de fases é dominado pela curva de fusão do estearato.

Na Tabela 20 são mostrados os valores do desvio padrão para os sistemas de ésteres etílicos; segundo Boros et al. (2009), o ajuste dos dados realizado em seu trabalho resultou um desvio médio até 0,5 K.

Tabela 20 - Desvio padrão para sistemas de ésteres etílicos.

Sistema de Ésteres Etílicos	Desvio padrão (K)	
	Ideal	**Flory-Huggins**
Figura 34	1,42	1,34
Figura 35	3,69	3,23
Figura 37	1,22	0,837
Figura 38	0,608	0,402
Figura 39	1,18	1,57
Figura 40	1,27	0,676
Figura 41	0,866	0,587

3.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA OS PARÂMETROS DE FUSÃO DOS ALCOOIS GRAXOS PUROS

Nesta seção serão apresentadas simulações com alterações na temperatura e entalpia de fusão a fim de verificar a influência dessas propriedades na modelagem, e possibilitar um melhor entendimento de como possíveis desvios experimentais nessas medidas alteram o diagrama de fases calculado.

Foram mantidos os valores para o parâmetro de interação molecular para o modelo de Flory-Huggins em χ_{ij}^{L} = -0,05 e χ_{ij}^{S} = 0,05.

3.3.1 Temperatura de Fusão

Alterando-se a temperatura de fusão de um dos compostos participantes do sistema, mantendo o valor da temperatura de fusão do outro componente, é possível verificar que a curva de fusão é deslocada, quando comparada aquela em que são mantidos os valores experimentais originais.

Os resultados do ajuste são mostrados nas figuras a seguir. As temperaturas originais são aquelas apresentas na Tabela 9.

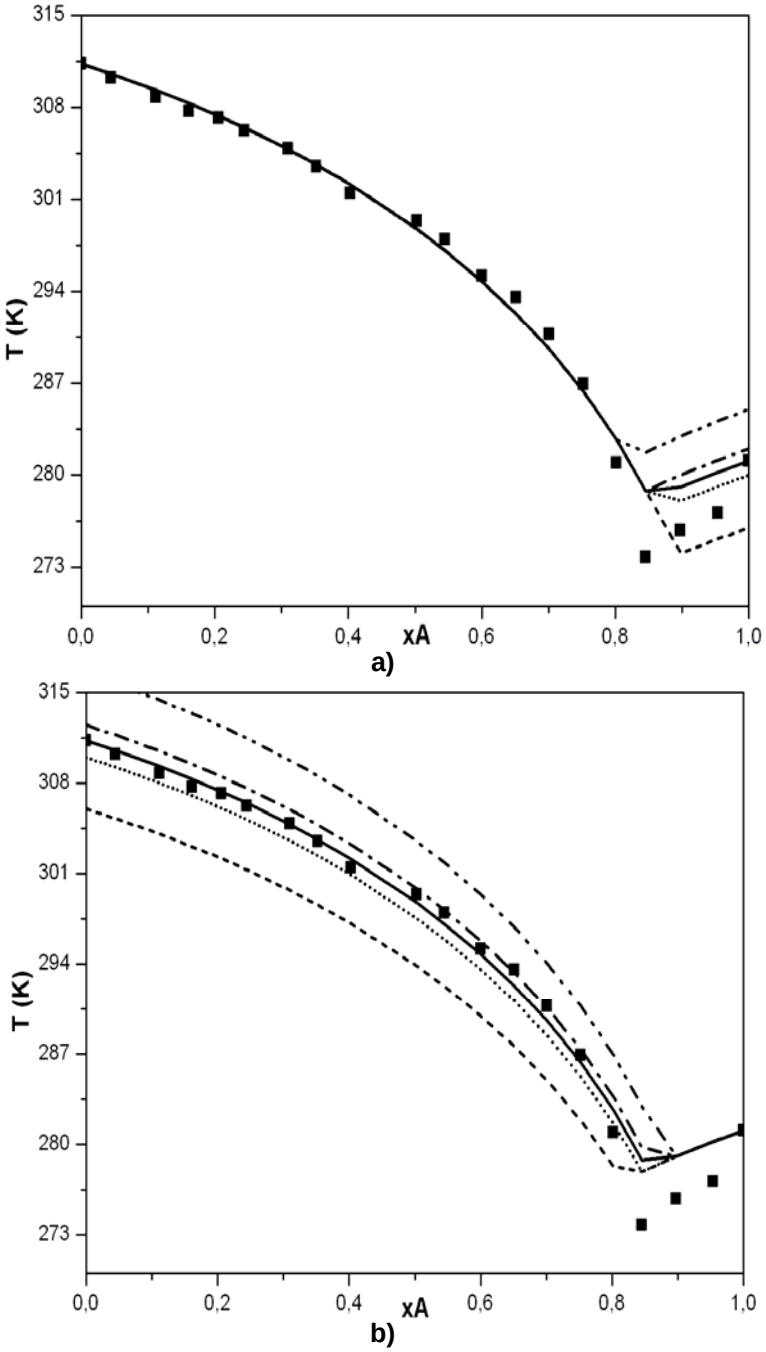


Figura 42 - Sistema 1-decanol (A) e 1-tetradecanol (B).

■ Pontos experimentais; —— Temperaturas de fusão originais.

a) —— T_{fus}^{A} = 281,08 K;
– – T_{fus}^{A} = 276 K;
····· T_{fus}^{A} = 280 K;
—·—· T_{fus}^{A} = 282 K;
—··—·· T_{fus}^{A} = 285 K.

b) —— T_{fus}^{B} = 311,3 K;
– – T_{fus}^{B} = 306 K;
····· T_{fus}^{B} = 310 K;
—·—· T_{fus}^{B} = 312,5 K;
—··—·· T_{fus}^{B} = 316,5 K.

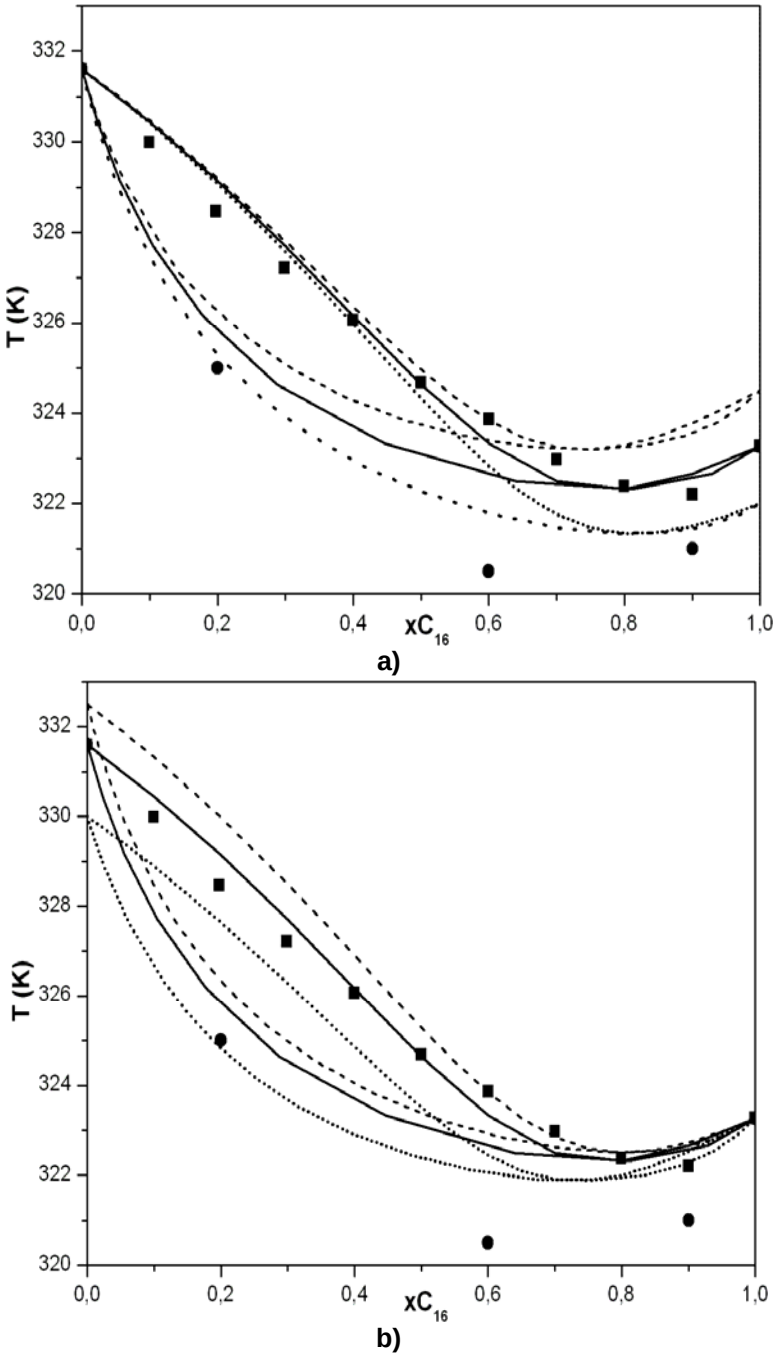


Figura 43 - Sistema 1-hexadecanol (C_{16}) e 1-octadecanol (C_{18}).
●, ■ Pontos experimentais; —— Temperaturas de fusão originais.
a) —— T_{fus}^{C16} = 323,27 K; **b)** —— T_{fus}^{C18} = 331,6 K;
– – T_{fus}^{C16} = 324,5 K; – – T_{fus}^{C18} = 332,5 K;
····· T_{fus}^{C16} = 322 K. ····· T_{fus}^{C18} = 330 K.

Para os sistemas peritéticos as análises foram feitas com ΔG^o variável em todos os casos.

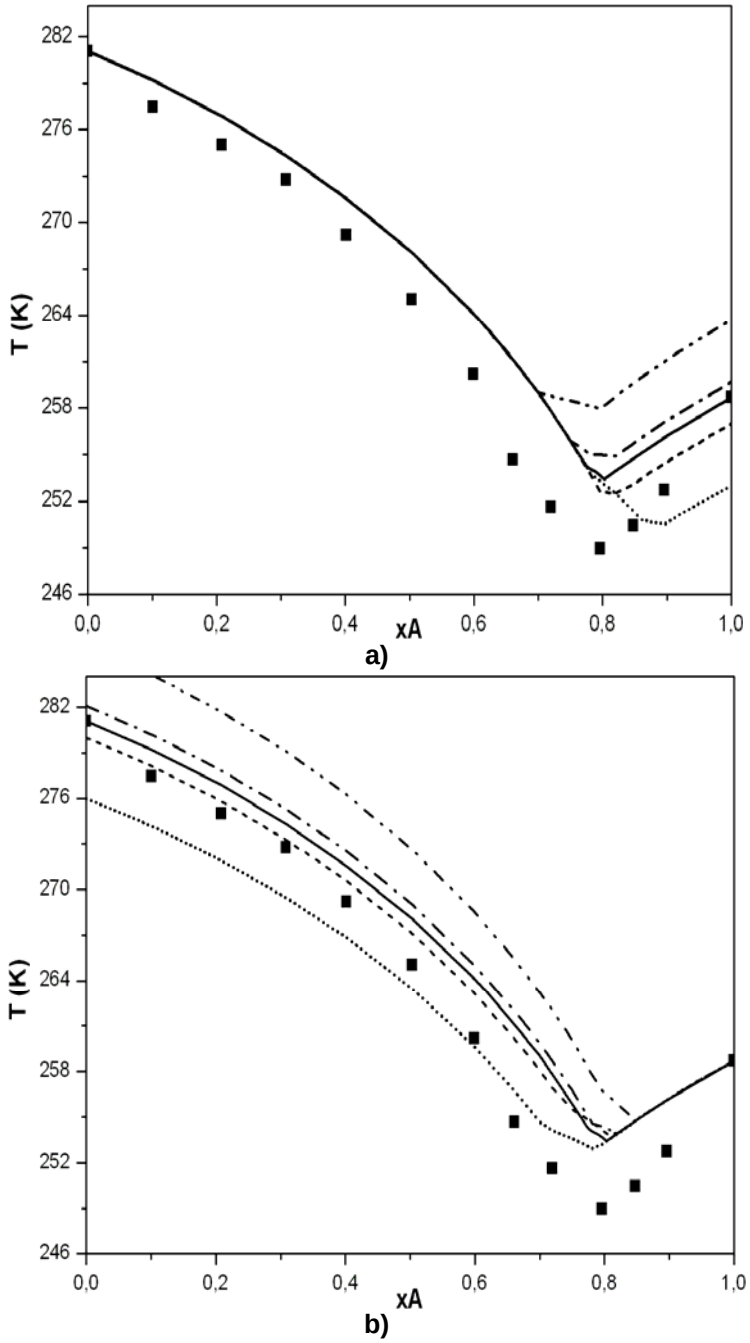


Figura 44 - Sistema 1-octanol (A) e 1-decanol (B).

■ Pontos experimentais; —— Temperaturas de fusão originais.

a) —— T_{fus}^{A} = 258,7 K;
····· T_{fus}^{A} = 253 K;
– – T_{fus}^{A} = 257 K;
—·—· T_{fus}^{A} = 259,7 K;
—··—·· T_{fus}^{A} = 263,7 K.

b) —— T_{fus}^{B} = 281,08 K;
····· T_{fus}^{B} = 276 K;
– – T_{fus}^{B} = 280 K;
—·—· T_{fus}^{B} = 282,1 K;
—··—·· T_{fus}^{B} = 286,1 K.

Observa-se que uma variação de cerca de 1 K, para mais ou para menos, no valor da temperatura de fusão do composto puro é capaz de alterar bastante o ajuste de dados. Os sistemas mais sensíveis a esta modificação são aqueles de miscibilidade completa – Figuras 43-a e 43-b. Nos sistemas com ponto eutético

simples, a variação de 1 K na temperatura de fusão não provoca um grande distanciamento em relação aos valores originais; todavia, se essa variação for de 5 K, a distância é bastante prejudicial ao ajuste. Nos sistemas peritéticos observa-se que há modificações, tanto de posição como de extensão, na região que contém o novo composto formado no ponto peritético.

Sabe-se que variações de cerca de 1 K estão dentro dos limites de desvio experimental, todavia na literatura as diferenças entre as temperaturas de fusão dos compostos puros, publicadas para uma mesma substância, chegam a ser maiores que 1 K.

Sendo assim, quanto maior a variação na temperatura de fusão, maior será o desvio da descrição dos dados em relação aos valores experimentais dessa propriedade. Isso é observado tanto para perturbações na temperatura de fusão do composto de maior massa molar quanto para o de menor massa molar que compõe o sistema.

Na Tabela 21 são mostrados os valores do desvio padrão para as curvas das figuras anteriores. Em alguns casos foi obtido um ajuste melhor que aquele em que as propriedades de fusão experimentais são mantidas.

Tabela 21 - Desvio padrão para a análise de sensibilidade na T_{fus} em sistemas de alcoóis graxos.

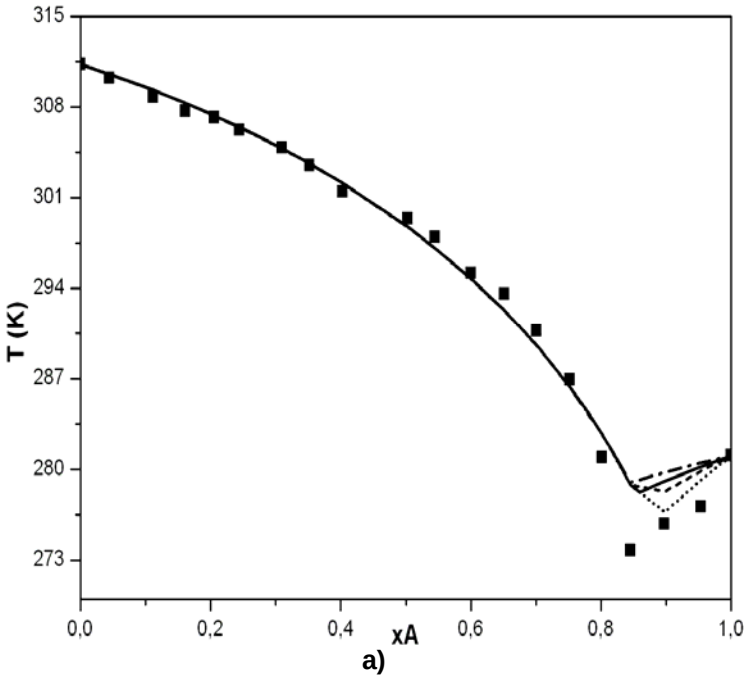
Sistema	**Desvio padrão (K)**			
	– –	·····	—·—·	—··—··
Figura 42-a	4,79	1,96	2,15	5,05
Figura 42-b	1,51	1,55	1,95	3,10
Figura 43-a	0,730	0,746	-----	-----
Figura 43-b	0,903	0,990	-----	-----
Figura 44-a	3,60	3,62	4,29	5,77
Figura 44-b	3,47	2,99	4,63	7,52

3.3.2 Entalpia de Fusão

Nesta seção são alteradas as entalpias de fusão de um dos compostos participantes do sistema, mantendo-se o valor da mesma propriedade para o outro componente e o valor das temperaturas de fusão originais.

As curvas ajustadas são ilustradas nas figuras a seguir. Pode-se observar que modificações na entalpia de fusão também alteram a curva ajustada.

Para sistemas com ponto eutético simples, se a entalpia de fusão do composto de menor massa molar for reduzida em cerca de 10 kJ/mol pouco é modificado na inclinação da curva ajustada; o contrário ocorre se essa redução for de 20 kJ/mol. Por outro lado, se a entalpia de fusão for aumentada não há grandes modificações no ajuste, mesmo com uma alteração de 20 kJ/mol.



a)

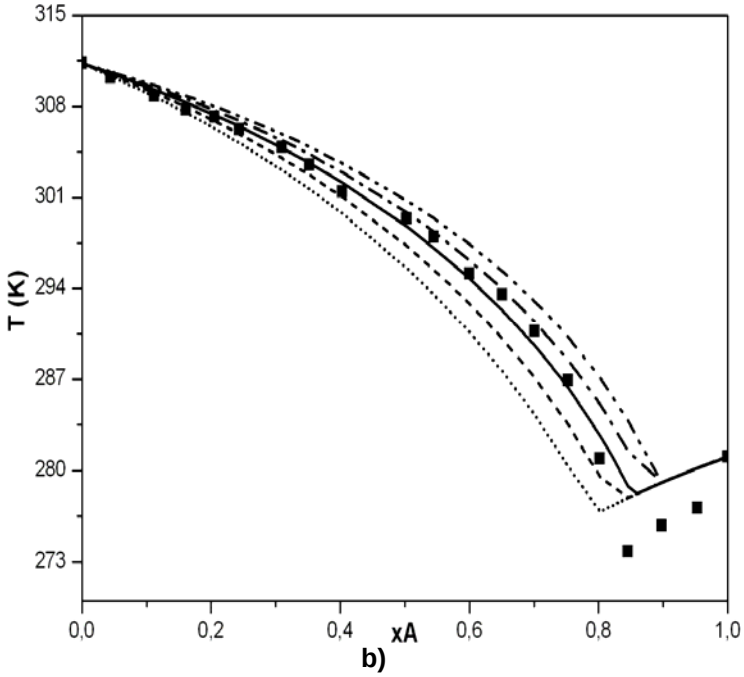


Figura 45 - Sistema 1-decanol (A) e 1-tetradecanol (B).
■ Pontos experimentais; —— Temperaturas de fusão originais.

a) —— H_{fus}^{A} = 37,70 kJ/mol;
····· H_{fus}^{A} = 17,00 kJ/mol;
– – H_{fus}^{A} = 27,00 kJ/mol;
—·—· H_{fus}^{A} = 57,70 kJ/mol.

b) —— H_{fus}^{B} = 49,40 kJ/mol;
····· H_{fus}^{B} = 39,00 kJ/mol;
– – H_{fus}^{B} = 44,00 kJ/mol ;
—·—· H_{fus}^{B} = 54,40 kJ/mol;
—··—·· H_{fus}^{B} = 59,40 kJ/mol.

Nos sistemas completamente miscíveis uma alteração de cerca 20 kJ/mol, na entalpia de fusão do composto com menor massa molar – Fig. 46-a, tanto para mais quanto para menos, influencia pouco o ajuste dos dados. Para o composto de maior massa molar observa-se uma mudança significativa na posição da curva ajustada para uma modificação de cerca de 10 kJ/mol, para mais ou para menos, como mostra a Figura 46-b.

Os sistemas completamente miscíveis parecem ser mais sensíveis a perturbações na temperatura do que na entalpia de fusão, porque para esta última são necessários acréscimos, ou decréscimos, maiores que 20 kJ/mol para que haja grandes modificações na modelagem. Na temperatura de fusão a adição, ou subtração, de 1 K já é suficiente para gerar uma grande alteração na curva ajustada.

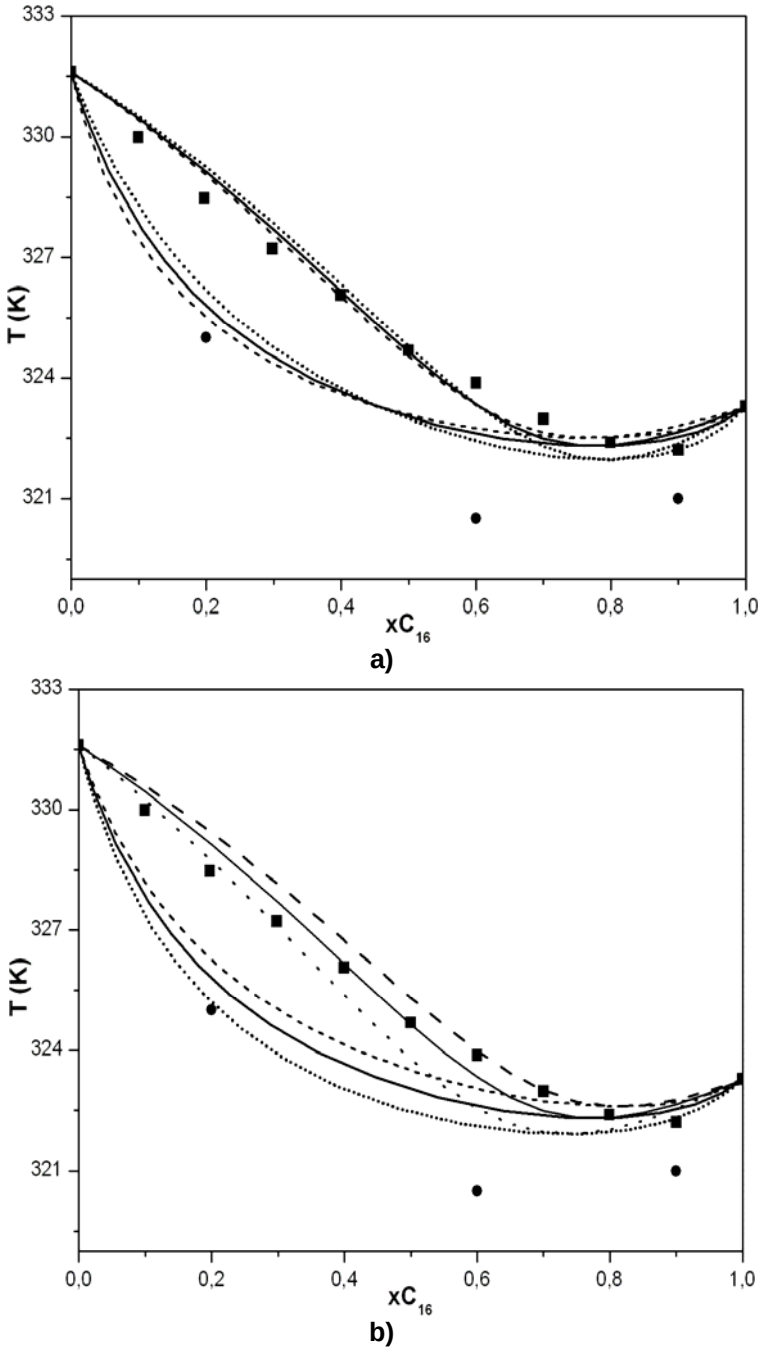
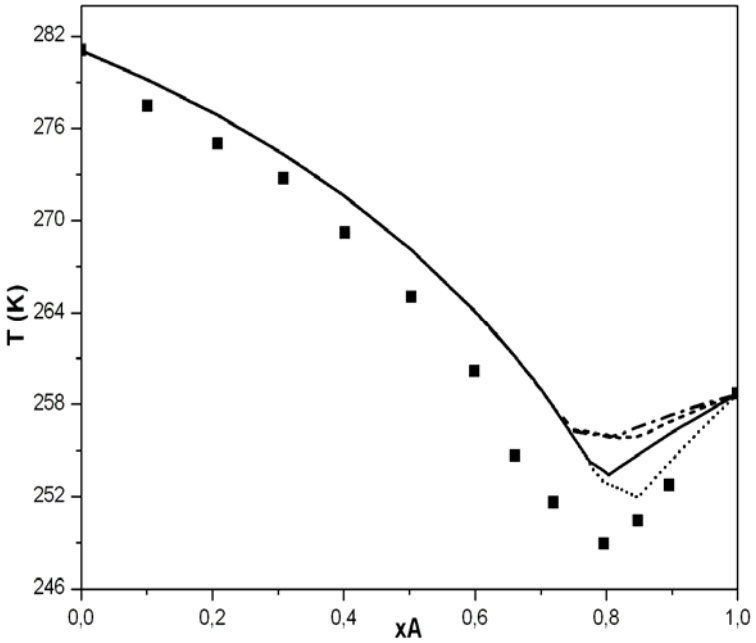


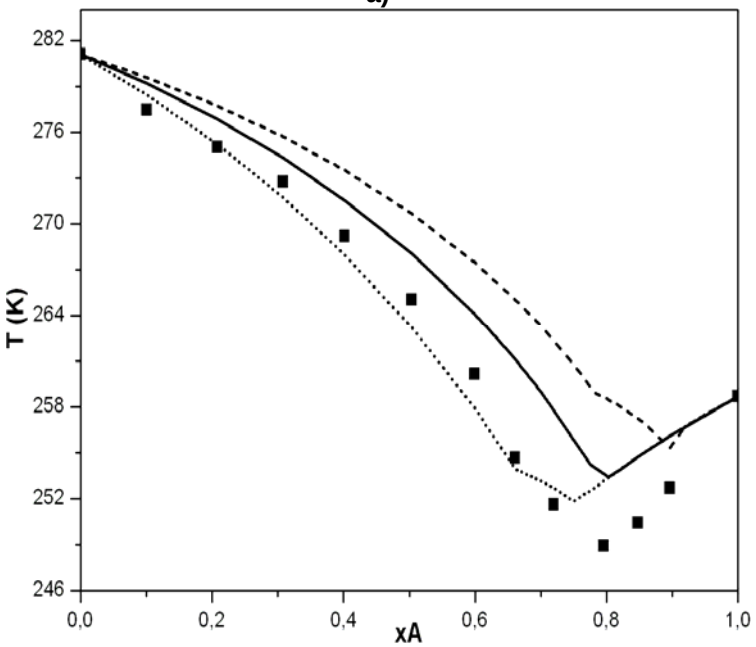
Figura 46 - Sistema 1-hexadecanol (C_{16}) e 1-octadecanol (C_{18}).
●, ■ Pontos experimentais; —— Temperaturas de fusão originais.
a) —— H_{fus}^{A} = 58,40 kJ/mol; ····· H_{fus}^{C16} = 38,00 kJ/mol; – – H_{fus}^{C16} = 78,50 kJ/mol.
b) —— H_{fus}^{C18} = 69,60 kJ/mol; ····· H_{fus}^{C18} = 59,00 kJ/mol ; – – H_{fus}^{C18} = 79,60 kJ/mol.

Em sistemas contendo ponto peritético, se a entalpia de fusão da substância de menor massa molar for alterada – Figura 47-a – são observadas as seguintes alterações: uma redução de cerca de 10 kJ/mol afeta significativamente a inclinação da curva ajustada; aumentos de 10 kJ/mol ou 20 kJ/mol não causam grandes efeitos na inclinação do ajuste. Por outro lado, se for alterada a entalpia de fusão do

componente de maior massa molar – Fig. 47-b – em 10 kJ/mol, tanto para mais quanto para menos, as mudanças na curva de fusão são muito significativas.



a)



b)

Figura 47 - Sistema 1-octanol (A) e 1-decanol (B).
■ Pontos experimentais; —— Temperaturas de fusão originais.

a) —— H_{fus}^{A} = 24,30 kJ/mol;
····· H_{fus}^{B} = 14,00 kJ/mol;
– – H_{fus}^{B} = 34,50 kJ/mol;
—·—· H_{fus}^{B} = 44,50 kJ/mol.

b) —— H_{fus}^{B} = 37,70 kJ/mol;
····· H_{fus}^{A} = 27,00 kJ/mol ;
– – H_{fus}^{A} = 47,70 kJ/mol.

Para os sistemas peritéticos, as análises também foram feitas com ΔG^o variável em todos os casos e pode-se dizer que estes sistemas são os mais sensíveis às variações na entalpia de fusão.

Na Tabela 22 são apresentados os valores do desvio padrão para as curvas obtidas por variações na entalpia de fusão dos compostos puros. Observa-se que em alguns casos houve um melhor ajuste quando comparado àquele obtido com os valores experimentais da propriedade.

Tabela 22 - Desvio padrão para a análise de sensibilidade na H_{fus} em sistemas de alcoóis graxos.

Sistema	Desvio padrão (K)			
	– –	·····	—·—·	—··—··
Figura 45-a	1,64	1,48	1,88	-----
Figura 45-b	2,28	3,65	2,44	3,33
Figura 46-a	0,412	0,517	-----	-----
Figura 46-b	0,625	0,707	-----	-----
Figura 47-a	4,44	3,56	4,54	-----
Figura 47-b	6,71	2,36	-----	-----

3.4 TESTE DA METODOLOGIA EM DIVERSOS SISTEMAS PERITÉTICOS

Uma vez que neste trabalho se desenvolveu uma nova metodologia para a descrição da linha *liquidus* em sistemas que apresentam ponto peritético, é necessário verificar se a metodologia proposta, baseada na minimização da energia de Gibbs, também é capaz de descrever outros sistemas. Para isso, foram considerados os dados experimentais analisados no trabalho de Slaughter e Doherty (1995).

Para a modelagem dos diversos sistemas foram comparados os seguintes métodos: Slaughter e Doherty (1995) como apresentado por esses autores; tangente à curva de energia de Gibbs, com a constante de equilíbrio químico variável com a temperatura; tangente à curva de energia de Gibbs com ΔG^o constante.

Com objetivo de comparar as metodologias de Slaughter e Doherty (1995) e a que foi desenvolvida neste trabalho optou-se por utilizar o mesmo modelo para o coeficiente de atividade da fase líquida que aqueles autores, Margules de 1 parâmetro – quando os 2 parâmetros do modelo apresentam o mesmo valor, sendo

ideal a fase sólida imiscível. A Eq. 32 equivale a este modelo e a diferença entre eles é que, no modelo de Solução Regular, o parâmetro ajustado representa um conceito físico.

Os valores para temperatura e entalpia de fusão e para o parâmetro Ω são aqueles apresentados no trabalho dos autores. Os resultados são apresentados a seguir.

3.4.1 ΔG^o Variável

Na Tabela 23 são apresentados os coeficientes para o equilíbrio químico.

Tabela 23 - Coeficientes de equilíbrio para diversos sistemas peritéticos e ΔG^o variável.

Sistema	$\ln(K) = a.\frac{1}{T} + b$		$\Delta G^o_{(Tp\ min)}$ (kJ/mol)	$\Delta G^o_{(Tp\ max)}$ (kJ/mol)	$\Delta G^o_{Slaugther\ e\ Doherty}$ (kJ/mol)
Figura 48	a = 2108,0 b = -2,08		-12,28	-11,60	-11,67
Figura 49	a = 573,4 b = -0,670		-3,060	-3,023	-3,017
Figura 50	a = 1330,0 b = 0,273		-12,02	-12,87	-12,78
Figura 51	P1	a = 1887,0 b = -3,317	-6,808	-6,754	-6,030
	P2	a = 740,9 b = 1,967	-11,01	-11,54	-11,87

Observa-se que os valores para a energia de Gibbs padrão de reação na temperatura máxima da região peritética são bastante próximos aos valores utilizados por Slaughter e Doherty (1995). Verifica-se uma pequena variação desta propriedade nas temperaturas máxima e mínima de formação do composto P.

Nos sistemas das Figuras 48 a 50 há uma única região peritética e para a modelagem os coeficientes estequiométricos utilizados foram ν_i = 1. No sistema ilustrado na Fig. 51 são duas as regiões com formação de um novo composto sólido. Na modelagem os coeficientes estequiométricos utilizados para o sólido P1 foram ν_i = 1 e para o sólido P2 foram ν_A = 2 e $\nu_B = \nu_{P2}$ = 1.

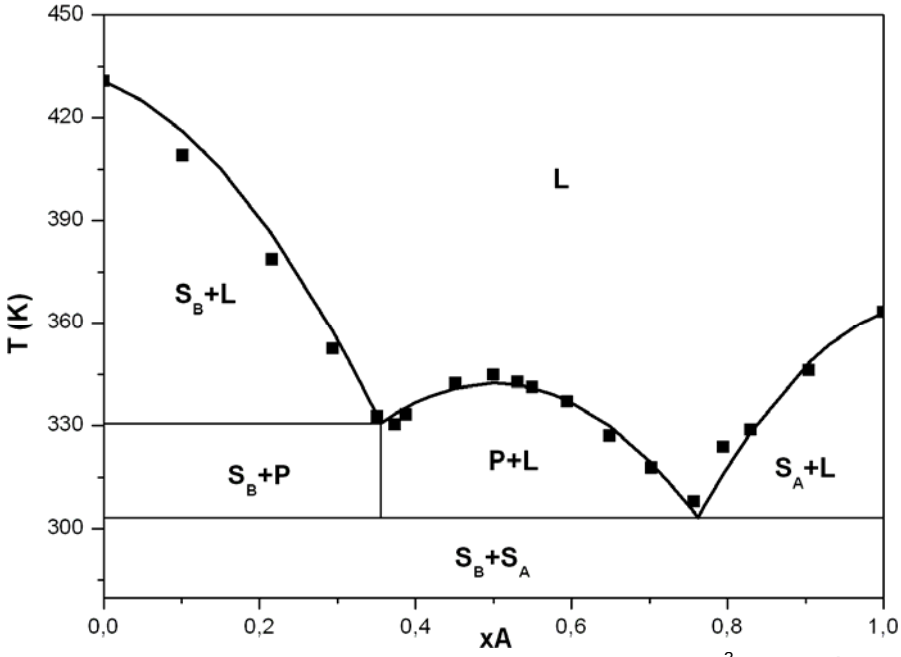


Figura 48 - Sistema imidazol (A) e tetrazol (B). ■ Pontos experimentais[3]; —— Método da tangente à curva de energia de Gibbs.

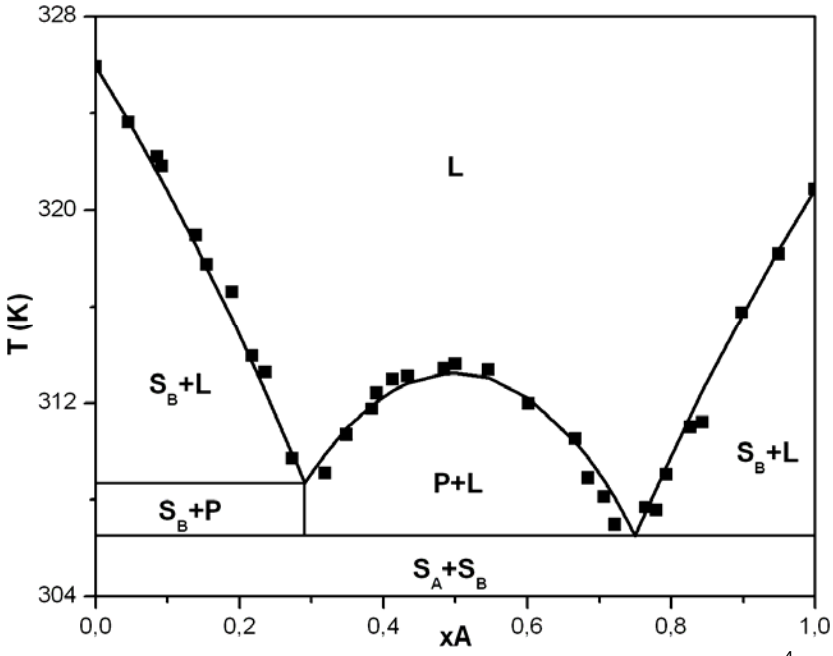


Figura 49 - Sistema benzofenona (A) e difenilamina (B). ■ Pontos experimentais[4];—— Método da tangente à curva de energia de Gibbs.

[3] Hilgeman, F. R.; Mouroux, F. Y. N.; Mok, D.; Holan, M. K.; Phase diagrams of binary solid azole systems. **J. Chem. Eng. Data**. n. 34, p. 220-222, 1989.

[4] Lee, H. H.; Warner, J. C.; The Systems (I) diphenyl-diphenylamine, (II) diphenyl-benzophenone and (III) benzophenone-diphenylamine. **JACS**. n. 55, p. 209-214, 1933a.

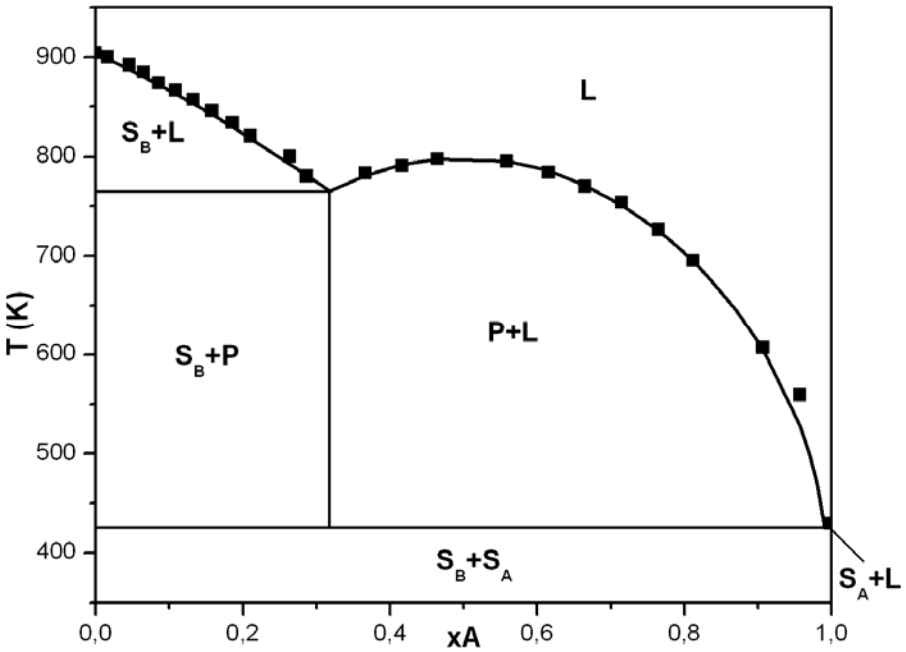


Figura 50 - Sistema índio (A) e antimônio (B). ■ Pontos experimentais[5]; —— Método da tangente à curva de energia de Gibbs.

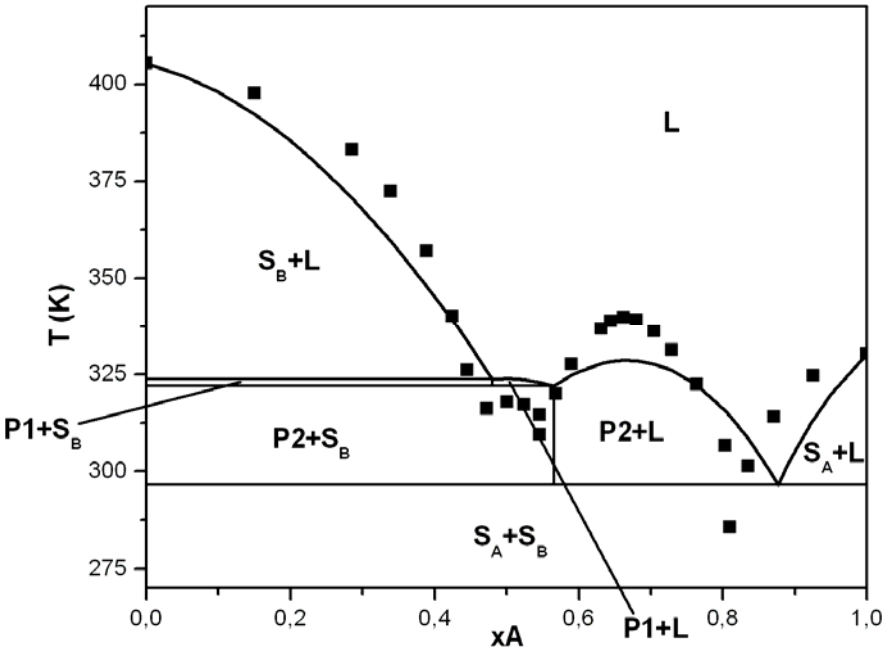


Figura 51 – Sistema ácido tricloroacético (A) e dimetilpirona (B). ■ Pontos experimentais[6]; —— Método da tangente à curva de energia de Gibbs.

[5] Liu, T. S.; Peretti, E. A.; The indium-antimony system. **ASM**. n. 44, p. 539-548, 1952.

[6] Kendall, J.; The addition compounds of dimethylpyrone with organic acids. **JACS**. n. 36, p. 1222-1243, 1914.

Observa-se nas figuras anteriores que as curvas ajustadas representam bem os dados experimentais, exceto na Fig. 51. Isso indica que nos sistemas de compostos graxos, tanto para os alcoóis quanto para os ésteres metílicos e etílicos, os desvios das curvas ajustadas se devem aos desvios experimentais. Ou seja, a aplicação da metodologia proposta permite questionar a qualidade de dados experimentais.

Na Fig. 51, o distanciamento entre os dados experimentais e a curva ajustada provavelmente é causado pelo valor da entalpia de fusão dos compostos puros, e isso afeta a descrição da região peritética, como visto na seção 3.3.2, ou pode ter ocorrido algum desvio experimental na obtenção dos dados de equilíbrio.

Na Tabela 24 são apresentados os valores para os desvios entre as curvas ajustadas e os dados experimentais nas figuras anteriores.

Tabela 24 - Desvio padrão para sistemas peritéticos diversos com ΔG^o variável.

Sistema	Desvio padrão (K)
Figura 48	3,71
Figura 49	0,580
Figura 50	7,20
Figura 51	10,5

3.4.2 ΔG^o Constante

Para a modelagem com ΔG^o constante utilizando o método da tangente foram utilizados os valores propostos por Slaughter e Doherty (1995), já que são bastante próximos aos valores obtidos a temperatura máxima da região que contém o novo composto.

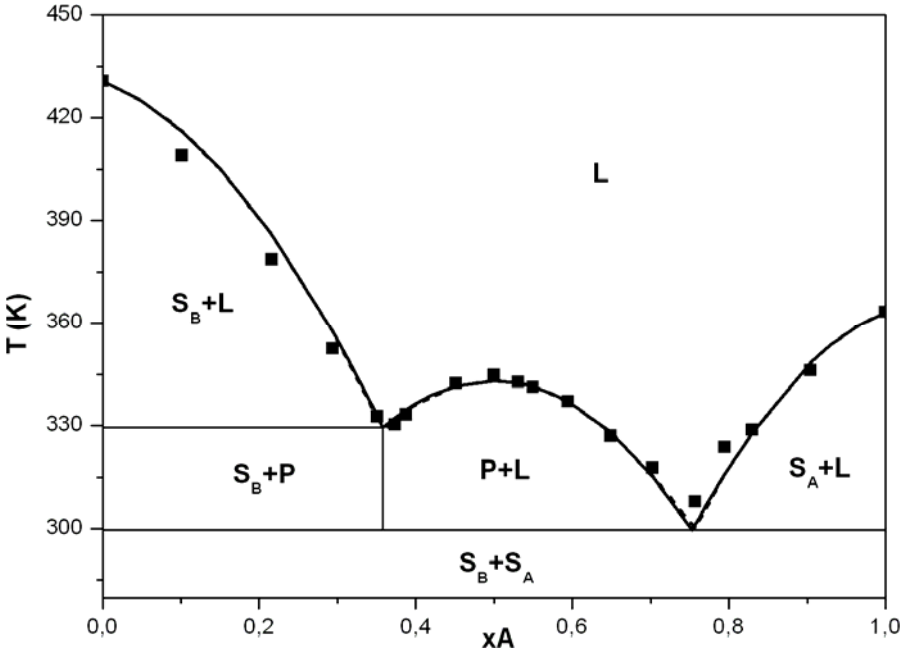


Figura 52 - Sistema imidazol (A) e tetrazol (B). ■ Pontos experimentais; —— Método da tangente à curva de energia de Gibbs; – – Método de Slaughter e Doherty.

Na Fig. 52 as curvas ajustadas estão sobrepostas, indicando que ambos os métodos resultam ajustes muito semelhantes.

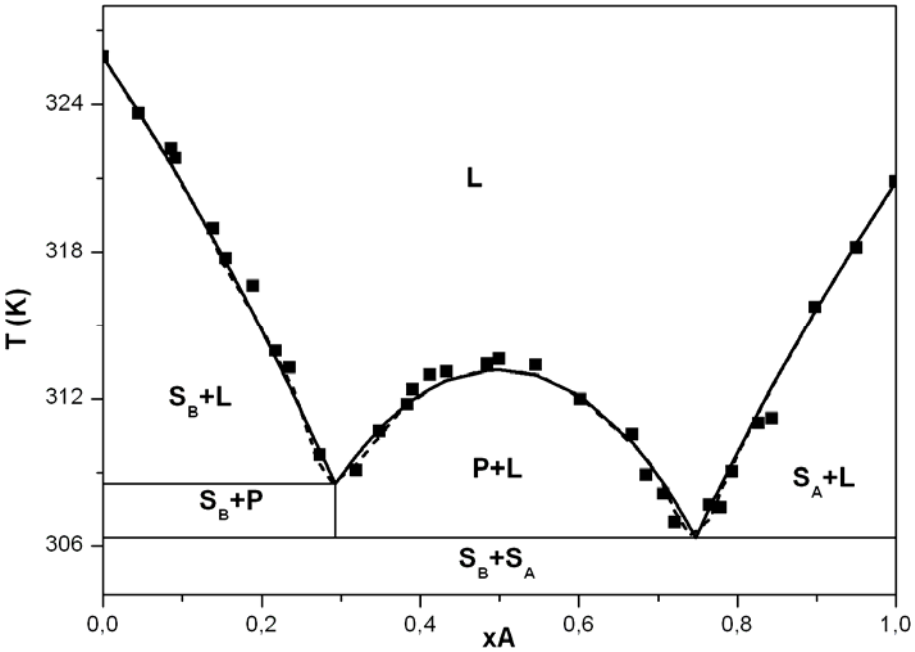


Figura 53 - Sistema benzofenona (A) e difenilamina (B). ■ Pontos experimentais; —— Método da tangente à curva de energia de Gibbs; – – Método de Slaughter e Doherty.

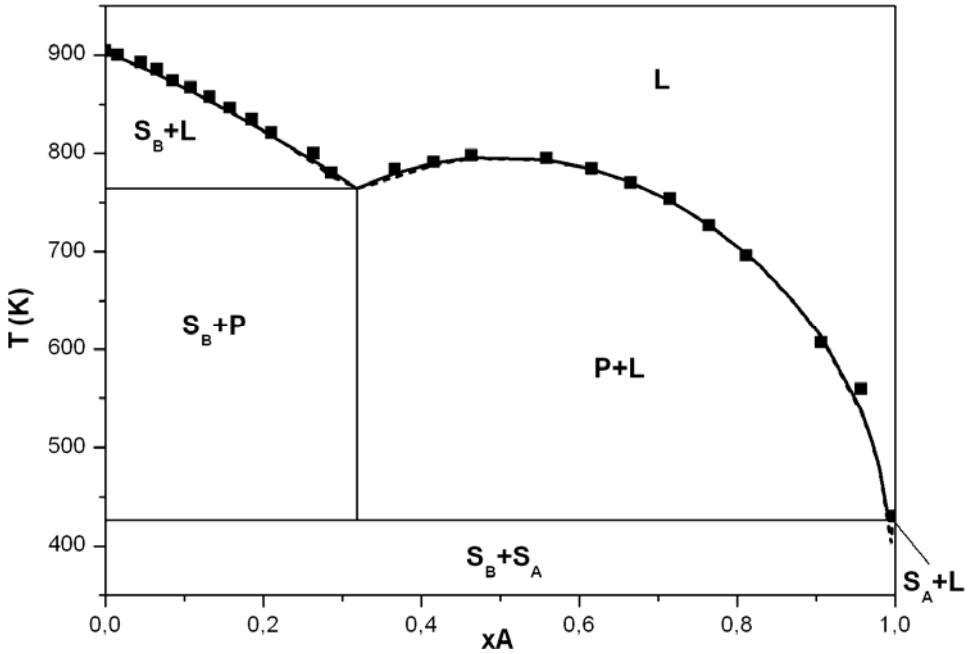


Figura 54 - Sistema índio (A) e antimônio (B). ■ Pontos experimentais; —— Método da tangente à curva de energia de Gibbs; – – Método de Slaughter e Doherty.

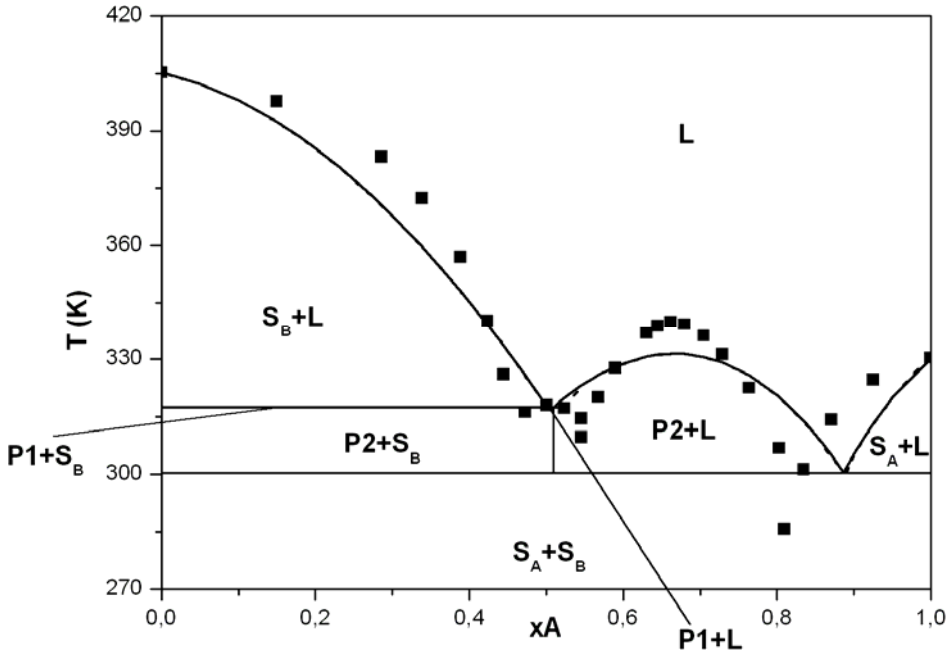


Figura 55 – Sistema ácido tricloroacético (A) e dimetilpirona (B). ■ Pontos experimentais; – – Método de Slaughter e Doherty; —— Método da tangente à curva de energia de Gibbs.

Nas Figuras 54 e 55 as curvas ajustadas também estão sobrepostas e a curva P1+S_B é muito pequena.

Na Tabela 25 estão contidos os valores para o desvio padrão. Comparando-se os valores desta com aqueles apresentados na Tabela 24 verifica-se que um bom

ajuste também é obtido quando se considera $\Delta G°$ é constante em relação à temperatura.

Tabela 25 - Desvio padrão para sistemas peritéticos diversos com ΔG^o constante.

Sistema	Desvio padrão (K)	
	Tangente	**Slaughter e Doherty**
Figura 52	3,85	3,95
Figura 53	0,547	0,519
Figura 54	5,68	6,36
Figura 55	10,6	10,6

Sendo assim, a metodologia baseada na tangente às curvas de energia de Gibbs do sistema é capaz de ajustar satisfatoriamente o comportamento peritético sistemas muito distintos, como os sistemas binários de compostos graxos e compostos semicondutores como o índio e o antimônio. Além disso, o método não necessita de um modelo para o coeficiente de atividade da fase sólida.

4 CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível gerar uma única rotina computacional, dependente apenas das propriedades de fusão dos compostos puros, para representar o equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de alcoóis e de ésteres graxos.

Uma importante característica do método aqui proposto é a de estar baseado nos conceitos termodinâmicos necessários e suficientes para o equilíbrio de fases, que não são considerados em outros trabalhos. Por exemplo, a descrição da ocorrência de peritético pela análise da estabilidade do sistema, e não pela resolução do equilíbrio químico para uma composição constante, faz com que pela primeira vez a ocorrência deste tipo de transição tenha sido consistentemente descrita. Outra singularidade é a não divisão do diagrama em regiões que são descritas por diferentes equações, ou seja, o método proposto é capaz de verificar o mínimo da energia de Gibbs – em cada ponto de equilíbrio.

Em comparação com as metodologias encontrados na literatura a que foi desenvolvida aqui exibe maior simplicidade de implementação, fator este bastante importante para aplicação em processos industriais.

O modelo termodinâmico para a atividade que fornece uma boa descrição dos diferentes diagramas de fases para compostos graxos é o de Florry-Huggins, com o qual foram obtidos melhores ajustes de dados ESL se comparado com resultados de modelagens já existentes na literatura.

Embora o valor absoluto ajustado para o parâmetro de interação molecular seja pequeno não é possível dizer que os sistemas apresentam comportamento ideal, porque negligenciá-los leva a uma descrição incorreta do comportamento de fases. Como nas misturas os componentes são quimicamente semelhantes e χ é pequeno, os desvios da idealidade podem ser resultantes das diferenças no tamanho molecular.

Para descrever os diferentes tipos de diagramas sólido-líquido de alcoóis graxos, o valor de χ foi mantido em -0,05 para a fase líquida e 0,05 para a fase sólida. Nos sistemas de ésteres metílicos χ para a fase líquida foi mantido em -0,1. Se um dos compostos participantes do sistema metílico apresenta insaturação o

valor de χ_{ij}^{L} passa a ser -0,02. Para os sistemas com ésteres etílicos, χ_{ij}^{L} ajustado foi de 0,01.

Com isso, observa-se que o modelo de Flory-Huggins aplicado a compostos graxos não requer o ajuste de muitos parâmetros, sendo esta uma vantagem para aplicações nas rotinas computacionais de indústrias. Pode-se dizer, também, que a partir dos valores de χ é possível diferenciar as iterações moleculares de alcoóis, de ésteres metílicos e etílicos e de cadeias saturadas e insaturadas.

Ainda que tenha sido obtido um bom ajuste com o modelo de Solução Regular o valor do parâmetro de interação não se mantém constante ao ser alterado o tipo de sistema ou as substâncias que o compõe.

Em alguns dos sistemas binários de ésteres etílicos representativos do biodiesel o ponto eutético não é observado devido à grande diferença entre as temperaturas de fusão dos compostos puros – acima de 45 K. Sendo assim, uma melhor análise das propriedades do biodiesel poderia ser obtida se fossem exploradas combinações diferentes dos compostos, como por exemplo, a formulação de sistemas ternários de ésteres do biocombustível.

Dentre as dificuldades encontradas na modelagem do ESL pode-se citar a exatidão nos parâmetros relacionados ao evento de fusão. Como observado na análise de sensibilidade, a entalpia de fusão altera a inclinação das curvas ajustadas para os dados experimentais, e a modelagem dos sistemas que contém ponto peritético é facilmente perturbada por desvios no valor dessa propriedade. Em relação à temperatura de fusão dos compostos puros, os sistemas de miscibilidade completa são os mais sensíveis às incertezas relacionadas a esta.

Desta forma, quanto melhor for o estudo do polimorfismo dos compostos graxos e mais preciso o valor da entalpia e temperatura de fusão das substâncias puras, melhor será o ajuste de dados de equilíbrio utilizando a metodologia desenvolvida.

Também foi possível aplicar o método do plano tangente às curvas de energia de Gibbs em sistemas bastante diversificados, como aqueles encontrados no trabalho de Slaughter e Doherty (1995), que inclui compostos semicondutores. Os resultados mostram que é possível descrever sistemas complexos com ponto peritético e reproduzir os resultados da literatura sem a necessidade de se definir um modelo para a energia de Gibbs em excesso da fase sólida.

5 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade deste trabalho podem ser feitas os seguintes estudos:

- Melhor investigação da linha *solidus* para sistemas de miscibilidade completa da fase sólida;
- Determinação acurada da entalpia fusão para ésteres graxos, porque na literatura não há muitas referências sobre esse parâmetro e os valores existentes geram desvios na modelagem;
- Avaliar o equilíbrio sólido-líquido em misturas ternárias de ésteres graxos, assim talvez seja possível obter um melhor conhecimento sobre o comportamento do biodiesel em baixas temperaturas. Além disso, não há na literatura diagramas ternários para substâncias graxas.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Legislação Biodiesel – Resolução ANP N° 7**. 2008. Disponível em: <http://www.ellopuma.com.br/pdf/resolucao_anp_n7_de_19.3.2008_dou20.3.2008.pdf>. Acesso em: 08 mar. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Legislação Óleo Diesel – Resolução ANP N° 42**. 2011. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucao_anp/2009/dezembro/ranp%2042%20-%202009.xml>. Acesso em: 08 mar. 2012.

BOROS, L. et al. Crystallization Behavior of Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters with Ethyl Stearate. **Energy & Fuels**, n. 23, p. 4625-4629, 2009.

CARARETO, N. D. D. **Estudo do Equilíbrio Sólido-Líquido em Sistemas Binários de Álcoois Graxos Através da Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2010. 179 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

CHICKOS, J. S.; ACREE, W.; LIEBMAN, J. F. Estimating Solid-Liquid Phase Change Enthalpies and Entropies. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 28, n. 6, p.1535-1673, 1999.

COSTA, M. C. et al. Low-Temperature Behavior of Biodiesel: Solid-Liquid Phase Diagrams of Binary Mixtures Composed of Fatty Acid Methyl Esters. **Energy & Fuels**, n. 25, p.3244-3250, 2011.

DOMANSKA, U.; GONZALEZ, J. A. Solid-liquid equilibria for systems containing long-chain 1-alkanols I. experimental data for 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol or 1-icosanol-benzene or toluene mixtures. Characterization in terms of DISQUAC. **Fluid phase Equilibria**, n. 119, p. 131-151, 1996.

DOMANSKA, U.; GONZALEZ, J. A. Solid-liquid equilibria for systems containing long-chain 1-alkanols III. Experimental data for 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol or 1-icosanol + 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol ou 1-decanol mixtures. Characterization in terms of DISQUAC. **Fluid Phase Equilibria**, n. 129, p. 139-163, 1997.

DOMANSKA, U.; LACHWA, J. (Solid + liquid) phase equilibria of binary mixtures containing N-methyl-2-pyrrolidinone and long-chain n-alkanols at atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, n. 198, p. 1-14, 2002.

DÖRFLER, H.-D.; PIETSCHMANN, N. Phase and miscibility behavior of binary lipid systems. **Colloid & Polymer Science**, n. 268, p.567-577, 1990.

FLORY, P. J. Thermodynamics of Heterogeneous Polymers and Their Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 12, n. 11, p. 425-438, 1944.

GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1st ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd., 2008. 464 p.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Differrent Thermodynamic Properties. **Ind. Eng. Chem**. **Res.**, n. 32, p. 178-193, 1993.

HAASE, R.; SCHÖNERT, H. **Solid-Liquid Equilibrium**. 1st ed. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1969. 260 p.

HAINES, P. J.; READING, M.; WILBURN, F. W. Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry. In: **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry – Principles and Practice**; 1st ed. Amsterdam: ELSEVIER SCIENCE B. V., 1998. V. 1, p. 279-361.

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

JAKOB, A. et al. Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, n. 113, p. 117-126, 1995.

LOCKEMANN, C. A.; SCHLÜNDER, E.-U. Solid-Liquid Phase Equilibria of Mixtures of Methyl Myristate and Methyl Palmitate. **J. Chem. Eng. Data**, n. 38, p. 432-433, 1993.

LOPES, J. C. A. **Previsão de pontos de turvação de biodieseis**. 2007. 110 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2007.

MICHELSEN, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. **Fluid Phase Equilibria**, n. 9, p. 1-19, 1982.

MICHELSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2nd ed. Denmark: Tie-Line Publications, 2007. 382 p.

MOSSELMAN, C.; MOURIK, J.; DEKKER, H. Enthalpies of phase change and heat capacities of some long-chain alcohols. Adiabatic semi-microcalorimeter for studies of polymorphism. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 6, p. 477-487, 1974.

NICHOLS, G. et al. Evaluation of the Vaporization, Fusion, and Sublimation Enthalpies of the 1-Alkanols: The Vaporization Enthalpy of 1-, 6-, 7-, and 9-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Eicosanol, 1-Docosanol,1-Hexacosanol, and Cholesterol at T=298.15 K by Correlation Gas Chromatography. **J. Chem. Eng. Data**, n. 51, p. 475-482, 2006.

NOWECK, K.; GRAFAHREND, W. Fatty Alcohols. In: **Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry**; 2002; 6ª ed., Wiley-VCH, Weinheim.

NYVLT, J. **Solid-Liquid Phase Equilibria**. New York: Elsevier Science Ltd, 1977. 248 p.

OONK, H. A. J. et al. Perfect families of mixed crystals: The rotator I N-alkane case. **J. Chem. Phys.**, v. 108, n. 2, p. 715-722, 1998.

OONK, H. A. J.; TAMARIT, J. L_L. Condensed Phases of Organic Materials: Solid-Liquid and Solid-Solid Equilibrium. In: **Measurement of the Thermodynamic Properties of Multiple Phases - Experimental Thermodynamics**; 1st ed. Amsterdam: ELSEVIER SCIENCE B. V., 2005. v. 7, p. 201-274.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 2nd ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1986. 600 p.

PRESS, W. H.; FLANNERY, B. P.; VETTERLING, W. T.; **Numerical Recipes in Fortran.** 1st. ed. New York: Cambridge University Press, 1989. 702 p.

ROCHA, S. A.; GUIRARDELLO, R. An Approach to calculate solid-liquid phase equilibrium for binary mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, n. 281, p. 12-21, 2009.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 772 p.

SLAUGHTER, D. W.; DOHERTY, M. F. Calculation of Solid-Liquid equilibrium and Crystallization Paths for Melt Crystallization Processes. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 11, p. 1679-1694, 1995.

TUMAKAKA, F.; PRIKHODKO, I. V.; SADOWSKI,G. Modeling of solid-liquid equilibria for systems with solid-complex phase formation. **Fluid Phase Equilibria**, n. 260, p. 98-104, 2007.

VENTOLÀ, L. et al. Polymorphism of N-Alkanols: 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, and 1-Eicosanol. **Chem. Mater.**, n. 14, p. 508-517, 2002.

VENTOLÀ, L. et al. Melting behavior in the n-alkanol family. Entalpy-entropy compensation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, n. 6, p. 1786-1791, 2004.

WALAS, S. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Stoneham: Butterworth-Heinemann. 1985. 671 p.

WIEDEMANN, H. G.; FELDER-CASAGRANDE, S. **Thermomicroscopy**. In: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry – Principles and Practice; 1st ed. Amsterdam: ELSEVIER SCIENCE B. V., 1998. V. 1, p. 473-496.

APÊNDICE – EXEMPLO NUMÉRICO DA APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados exemplos numéricos da aplicação da metodologia de ajuste de dados seguindo os algoritmos apresentados no texto do trabalho.

SISTEMAS EUTÉTICOS

Sistema 1-octanol e 1-dodecanol:

Propriedades dos compostos puros:

Compostos	T^{fus} (K)	ΔH^{fus} (J/mol)
1-Octanol	258,7	24300
1-Dodecanol	297,84	40200

Seguindo o algoritmo da seção 2.1.1 e utilizando a Equação 21;

Modelo para a atividade do líquido: Flory-Huggins;

Parâmetro de interação molecular para a fase líquida: χ_{ij}^{L} = -0,05;

Fase sólida: componente puro;

Estimativa inicial para a temperatura: T* = 278,25 K – é a média aritmética das temperaturas de fusão dos compostos puros;

Resultados:

x_A	x_B	$\ln(a_A^L)$	$\ln(a_B^L)$	T_A (K)	T_B (K)	T_{eq} (K)
0,05	0,95	-3,335	-0,052	199,74	296,85	296,85
0,10	0,90	-2,616	-0,108	210,06	295,83	295,83
0,20	0,80	-1,872	-0,235	221,94	293,54	293,54
0,30	0,70	-1,417	-0,385	229,87	290,90	290,90
0,40	0,60	-1,083	-0,564	236,07	287,79	287,79
0,50	0,50	-0,816	-0,782	241,27	284,11	284,11
0,60	0,40	-0,595	-1,053	245,76	279,66	279,66
0,70	0,30	-0,407	-1,403	249,70	274,11	274,11
0,80	0,20	-0,247	-1,888	253,16	266,76	266,76
0,90	0,10	-0,112	-2,682	256,16	255,58	256,16
0,95	0,05	-0,053	-3,435	257,49	245,80	257,49

SISTEMAS MISCÍVEIS

Sistema 1-dodecanol e 1-tetradecanol:

Propriedades dos compostos puros:

Compostos	T^{fus} (K)	ΔH^{fus} (J/mol)
1-Dodecanol	297,84	40200
1-Tetradecanol	311,31	49400

Seguindo o algoritmo da seção 2.1.1 e utilizando a Equação 17;

Modelo para a atividade do líquido: Flory-Huggins;

Modelo para a atividade do sólido: Flory-Huggins;

Parâmetro de interação molecular para a fase líquida: χ_{ij}^{L} = -0,05;

Parâmetro de interação molecular para a fase solída: χ_{ij}^{L} = 0,05;

Estimativa inicial para a temperatura: T* = 304,56 K;

Resultados:

➔ A atividade da fase líquida não é função da temperatura:

x_A	x_B	$\ln(a_A^L)$	$\ln(a_B^L)$
0,05	0,95	-3,407	-0,052
0,10	0,90	-2,676	-0,109
0,15	0,85	-2,234	-0,172
0,20	0,80	-1,912	-0,240
0,25	0,75	-1,656	-0,314
0,30	0,70	-1,442	-0,395
0,35	0,65	-1,258	-0,483
0,40	0,60	-1,096	-0,581
0,45	0,55	-0,951	-0,687
0,50	0,50	-0,821	-0,805
0,55	0,45	-0,703	-0,936
0,60	0,40	-0,595	-1,082
0,65	0,35	-0,496	-1,247
0,70	0,30	-0,405	-1,435
0,75	0,25	-0,322	-1,656
0,80	0,20	-0,245	-1,920
0,85	0,15	-0,175	-2,253
0,90	0,10	-0,111	-2,707
0,95	0,05	-0,053	-3,453

➔ A atividade da fase sólida é função da temperatura:

T*	$x_A^{S,*}$	$x_B^{S,*}$	$\ln(a_A^S)$	$\ln(a_B^S)$	x_A^s	x_B^S	Σx_i^S	$T_{corrigida}$*
304,56	0,023	1,449	-3,731	-0,016	0,032	1,397	1,429	310,04
304,56	0,048	1,368	-2,975	-0,034	0,065	1,269	1,334	308,98
304,56	0,075	1,286	-2,509	-0,055	0,098	1,145	1,243	307,89
304,56	0,103	1,201	-2,162	-0,080	0,133	1,024	1,157	306,78
304,56	0,133	1,115	-1,882	-0,109	0,167	0,908	1,076	305,67
304,56	0,165	1,029	-1,645	-0,142	0,202	0,798	1,001	304,57
304,56	0,199	0,941	-1,439	-0,180	0,238	0,695	0,933	303,50
304,56	0,234	0,854	-1,256	-0,223	0,274	0,598	0,872	302,48
304,56	0,270	0,768	-1,093	-0,274	0,311	0,508	0,819	301,54
304,56	0,308	0,682	-0,947	-0,332	0,349	0,425	0,774	300,69
304,56	0,346	0,599	-0,813	-0,400	0,387	0,351	0,737	299,95
304,56	0,386	0,517	-0,692	-0,480	0,425	0,283	0,709	299,36
304,56	0,426	0,439	-0,582	-0,574	0,464	0,224	0,688	298,91
304,56	0,466	0,363	-0,480	-0,687	0,502	0,172	0,674	298,62
304,56	0,507	0,292	-0,386	-0,827	0,540	0,127	0,668	298,47
304,56	0,547	0,224	-0,299	-1,007	0,577	0,090	0,667	298,45
304,56	0,587	0,160	-0,217	-1,251	0,612	0,059	0,671	298,54
304,56	0,625	0,102	-0,140	-1,614	0,644	0,034	0,678	298,70
304,56	0,663	0,048	-0,068	-2,268	0,673	0,015	0,688	298,91

A temperatura corrigida passa a ser a nova estimativa para a temperatura. Após 5 iterações a convergência é alcançada para todos os pontos e tem-se:

$T^* = T_{eq}$	$x_A^{S,*}$	$x_B^{S,*}$	$\ln(a_A^S)$	$\ln(a_B^S)$	x_A^s	x_B^S	Σx_i^S
310,25	0,017	1,013	-3,666	-0,017	0,022	0,978	1,000
309,16	0,038	1,024	-2,925	-0,036	0,049	0,951	1,000
308,03	0,063	1,032	-2,472	-0,058	0,079	0,921	1,000
306,88	0,092	1,036	-2,138	-0,082	0,115	0,885	1,000
305,73	0,126	1,035	-1,870	-0,110	0,156	0,844	1,000
304,57	0,165	1,028	-1,644	-0,142	0,202	0,798	1,000
303,44	0,211	1,012	-1,448	-0,178	0,255	0,745	1,000
302,34	0,262	0,985	-1,274	-0,219	0,314	0,686	1,000
301,31	0,320	0,947	-1,118	-0,266	0,379	0,621	1,000
300,36	0,384	0,897	-0,975	-0,320	0,448	0,552	1,000
299,51	0,452	0,832	-0,845	-0,383	0,521	0,479	1,000
298,79	0,524	0,754	-0,724	-0,457	0,596	0,404	1,000
298,22	0,597	0,665	-0,613	-0,545	0,670	0,329	1,000
297,79	0,668	0,566	-0,509	-0,652	0,741	0,259	1,000
297,53	0,737	0,462	-0,411	-0,786	0,806	0,194	1,000
297,40	0,801	0,358	-0,320	-0,959	0,863	0,137	1,000
297,41	0,859	0,257	-0,233	-1,195	0,911	0,089	1,000
297,50	0,912	0,162	-0,151	-1,550	0,949	0,051	1,000
297,66	0,958	0,076	-0,073	-2,195	0,978	0,022	1,000

SISTEMAS PERITÉTICOS

Sistema 1-tetradecanol e 1-octadecanol:

Propriedades dos compostos puros:

Compostos	T^{fus} (K)	ΔH^{fus} (J/mol)
1-Tetradecanol	311,31	49400
1-Octadecanol	331,60	69600

ΔG^o Constante:

Seguindo o algoritmo da seção 2.1.1 e utilizando a Equação 25;

Modelo para a atividade do líquido: Flory-Huggins;

Parâmetro de interação molecular para a fase líquida: χ_{ij}^L = -0,05;

Fase sólida: componente puro;

Estimativa inicial para a temperatura: T* = 321,46 K;

Análise dos pontos experimentais, cálculo das temperaturas T_A e T_B utilizando a Eq. 17 nos pontos eutético e peritético, respectivamente, e de ΔG^o utilizando a Eq. 25:

Pontos	x_A^L	T_i (K)	ΔG^o (J/mol)
Peritético	0,70	313,20	-1399,37
Eutético	0,85	308,41	-1130,62

$\Delta G^o_{médio}$ = -1264,99 J/mol;

Resultados:

x_A	x_B	$\ln(a_A^L)$	$\ln(a_B^L)$	T_A (K)	T_B (K)	T_P (K)	T_{eq}
0,1000	0,9000	-2,7473	-0,1098	272,15	330,17	306,54	330,17
0,2998	0,7002	-1,4969	-0,3994	288,67	326,44	312,91	326,44
0,3991	0,6009	-1,1431	-0,5888	293,72	324,04	314,04	324,04
0,5039	0,4961	-0,8456	-0,8335	298,10	321,00	314,39	321,00
0,6022	0,3978	-0,6148	-1,1196	301,58	317,52	314,02	317,52
0,7000	0,3000	-0,4207	-1,4833	304,60	313,20	312,86	313,20
0,7300	0,2700	-0,3673	-1,6174	305,42	311,63	312,32	312,32
0,7500	0,2500	-0,3332	-1,7145	305,96	310,51	311,89	311,89
0,7700	0,2300	-0,3002	-1,8189	306,48	309,32	311,41	311,41
0,8012	0,1988	-0,2511	-1,9991	307,27	307,26	310,54	310,54
0,8200	0,1800	-0,2228	-2,1202	307,72	305,90	309,92	309,92
0,8500	0,1500	-0,1797	-2,3390	308,41	303,48	308,76	308,76
0,9032	0,0968	-0,1091	-2,8469	309,53	298,00	305,90	309,53
0,9503	0,0497	-0,0530	-3,5814	310,44	290,40	301,58	310,44

ΔG^o Variável:

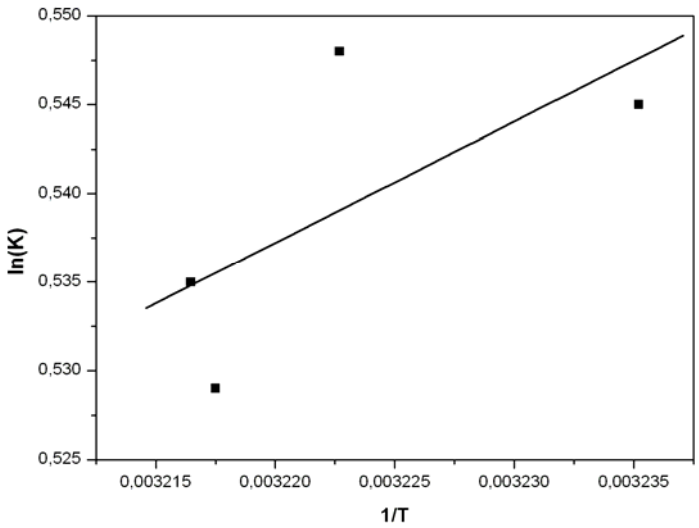
A estimativa para a temperatura, na região escolhida para o novo composto formado, deve ser maior que T_A e T_B, da tabela anterior:

x_A	x_B	T_A (K)	T_B (K)	T* (K)
0,7100	0,2900	304,87	312,70	313,00
0,7300	0,2700	305,42	311,63	312,70
0,7500	0,2500	305,96	310,51	312,20
0,7700	0,2300	306,48	309,32	311,80
0,7800	0,2200	306,74	308,69	311,50
0,7992	0,2008	307,21	307,41	310,90
0,8012	0,1988	307,27	307,26	310,80
0,8200	0,1800	307,72	305,90	310,30

Cálculo de ln(K) por meio da Eq. 25 em que $\Delta G^o/RT$ é substituído por –ln(K).

ln(K)	1/T*
0,532	0,00319
0,544	0,00320
0,533	0,00320
0,546	0,00321
0,541	0,00321
0,535	0,00322
0,529	0,00322
0,548	0,00322

Correlação linear: $\ln(K) = 649{,}8 \cdot \frac{1}{T} - 1{,}555$.



Deve-se observar que não foram utilizados todos os pontos de ln(K) e 1/T* para encontrar a relação linear, nesse caso específico, em razão da proximidade entre os valores calculados para ln(K). Procurou-se, entretanto, limitar o número de dados de ln(K) e 1/T* a um mínimo de três pontos.

Cálculo da temperatura de equilíbrio utilizando a Equação 26.

x_A	x_B	T_A (K)	T_B (K)	T_P (K)	T_{eq} (K)
0,100	0,9000	272,15	330,17	306,97	330,17
0,2998	0,7002	288,67	326,44	313,15	326,44
0,3991	0,6009	293,72	324,04	314,23	324,04
0,5039	0,4961	298,10	321,00	314,58	321,00
0,6022	0,3978	301,58	317,52	314,21	317,52
0,7000	0,3000	304,60	313,20	313,09	313,20
0,7300	0,2700	305,42	311,63	312,57	312,57
0,7500	0,2500	305,96	310,51	312,16	312,16
0,7700	0,2300	306,48	309,32	311,69	311,69
0,8012	0,1988	307,27	307,26	310,84	310,84
0,8200	0,1800	307,72	305,90	310,24	310,24
0,8500	0,1500	308,41	303,48	309,12	309,12
0,9032	0,0968	309,53	298,00	306,35	309,53
0,9503	0,0497	310,44	290,40	302,15	310,44