

ENTROPIA DE FUSÃO PARA SUBSTÂNCIAS GRAXAS E BIODIESEL

Mirella Simões Santos, FURG, engenheiramirella@gmail.com

Fábio Carvalho Magalhães, FURG, , fabiocm@ymail.com

Eriksen Koji Miyasaki, FURG, erik.ea.furg@gmail.com

Maurício de Mello Garim, FURG, dqmgarim@furg.br

Rosilene Maria Clementin, FURG, dqmrmc@furg.br

Marcelo Gonçalves Montes D'Oca, FURG, dqmdoca@furg.br

Joaquín Ariel Morón-Villarreyes, FURG, joaquinariel@gmail.com

RESUMO: O sebo bovino e outras misturas envolvendo gorduras animais sólidas apresentam-se como potenciais matérias primas para a produção de biodiesel. O estudo de processamento de gorduras animais implica o conhecimento de propriedades no estado sólido como a entropia de fusão (DS_f), esta dificilmente disponível na literatura para substâncias graxas de cadeia longa. Com o conhecimento das propriedades termodinâmicas no estado sólido podem ser determinados os requerimentos energéticos da produção de biodiesel de gorduras animais. Neste trabalho apresentam-se correlações QSPR (*Quantitative Structure Property-Relationships*) para a entropia de fusão de ácidos graxos, triglicerídeos (α , β e β') e biodiesel (ésteres metílicos, etílicos e outros). Os valores calculados com as correlações foram comparados aos da literatura com resultados aceitáveis.

PALAVRAS CHAVE: Biodiesel, Sebo, Métodos de estimativa de propriedades, Modelagem molecular.

INTRODUÇÃO

O conhecimento das propriedades físicas e químicas é indispensável para o desenvolvimento de tecnologias que lidam com a transformação de matéria como a Química e a Engenharia Química. Atualmente existe um grande aumento nas pesquisas que usam gorduras sólidas (sebos animais) para produzir biodiesel tornando necessário o conhecimento dos requerimentos energéticos para fundir essas substâncias e assim obter o balanço de energia adequado. Com essas informações é possível realizar o correto dimensionamento de equipamentos e cálculo dos custos da produção.

Analogamente a outros lipídios de cadeia longa, os triglicerídeos apresentam polimorfismo e, dependendo das condições externas como temperatura, pressão, solvente e agitação, vários estados cristalinos ocorrem (figura 1) e se transformam de formas metaestáveis em estáveis, através de diversos mecanismos. (SATO *et. al.*, 1999 citado por RUSCHEINSKY, 2005).

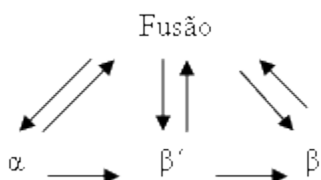


Figura 1. Esquema geral do polimorfismo de triglicerídeos

O polimorfismo das gorduras naturais se deve às diversas possibilidades de empacotamento lateral das cadeias e do empilhamento tridimensional das moléculas dos triglicerídeos. Existem diferentes formas polimórficas, denominadas na literatura como α , β e β' . (MALSSEM *et al.*, 1996 (a e b); SATO *et al.*, 1999, citado por RUSCHEINSKY, 2005).

A cristalização polimórfica é determinada, principalmente, pela taxa de nucleação, governada por fatores termodinâmicos e cinéticos. A primeira referência à nucleação polimórfica é dada pela “Regra de Ostwald” a qual prediz que a mudança de fase ocorrerá passo-a-passo, sucessivamente em direção à maior estabilidade das fases (MUTAFTSCHIEV (1993), citado por RUSCHEINSKY, 2005).

Em uma substância sólida, os estados polimórficos possuem diferentes propriedades físicas, mas após a fusão resultam em líquidos idênticos, desde que os diferentes estados sejam resultado unicamente das diferenças de empacotamento das cadeias carbônicas presentes nas moléculas dos triglicerídeos na cristalização. (NARINE & MARANGONI, 1999; citado por RUSCHEINSKY, 2005)

As formas polimórficas diferenciam-se em função da sua estrutura subcelular e estrutura em camadas. A estrutura subcelular refere-se ao modo como a cadeia hidrocarbonada está empacotada, enquanto a estrutura em camadas surge por causa da seqüência repetitiva de rede acil, que forma uma unidade lamelar ao longo do eixo de cadeia hidrocarbonada. (NARINE & MARANGONI, 1999; citado por RUSCHEINSKY, 2005).

Forma α : A forma α é termodinamicamente instável, mas cineticamente favorável. Sua temperatura de fusão é a mais baixa entre as três estruturas citadas. Caracteriza-se por um sistema cristalino hexagonal que apresenta um eixo de rotação senário (eixo de ordem seis) e 27 grupos espaciais. Neste sistema todos os cristais possuem um eixo ternário de simetria, ou um eixo senário de simetria. Possuem quatro eixos cristalográficos, dos quais três são horizontais, com comprimentos iguais e cruzando-se em ângulos de 120° , e o quarto é o vertical, com comprimento diferente dos demais. Por vezes é considerado como mera variante do sistema trigonal (por duplicação). O empacotamento hexagonal não revela orientação específica das cadeias. Em vez disso, elas estão submetidas a grande movimento torsional com uma conformação alifática, fazendo essa subcélula ser a menos estável quando comparadas as outras. A morfologia cristalina é amorfa.

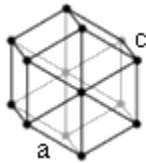


Figura 1. Sistema hexagonal ($a \neq c$).

Forma β . A forma β é termodinamicamente estável e possui temperatura de fusão mais alta em relação às estruturas α e β' . Seu sistema cristalino é caracterizado como triclinico, este exibe apenas simetria translacional ou inversão. Permite apenas 2 grupos espaciais. Os cristais com este sistema caracterizam-se pela ausência de eixos ou planos de simetria, apresentando três eixos cristalográficos com comprimentos desiguais e oblíquos entre si. Sua morfologia cristalina é de forma de agulhas. Como exemplo, a gordura de cupuaçu bruta que possui tendência a cristalização na forma β . Assim como os chocolates de mais alta qualidade.

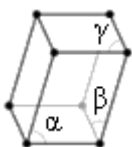


Figura 2. Sistema triclinico ($\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$).

Forma β' . A forma β' é uma forma de estabilidade intermediária que funde a uma temperatura maior do que a forma α . Seu sistema cristalino é definido como ortorrômbico e este caracteriza-se por três eixos binários de rotação ou um eixo de rotação binário e dois planos de imagem reflexa. Permite 59 grupos espaciais. Produz estruturas de grande complexidade tendo como característica comum a todos os cristais deste sistema apresentar, ao menos, um eixo binário de simetria. Possuem três eixos cristalográficos perpendiculares entre si, todos com comprimentos diferentes. Sua morfologia cristalina tem a forma de minúsculas partículas.

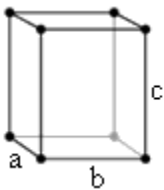


Figura 3. Sistema ortorrômbico ($a \neq b \neq c$)

As formas α e β' são termodinamicamente instáveis sob quaisquer condições, porém recristalizam na forma termodinamicamente estável (β) (ZEBERG-MIKKELSEN & STENBY, 1999).

Mudanças de estado, como a fusão, ocorrem a temperatura constante. Nessas condições a entropia é definida como o quociente entre a variação da entalpia pela temperatura de mudança de fase.

Austin (1930) propôs um modelo para a determinação da entropia de fusão baseado na frequência característica de vibração dos átomos num sólido monoatômico, porém esse modelo resulta inadequado para substâncias graxas por serem moléculas de cadeia carbônica longa.

Joback (1987) propôs um método de fácil utilização para a entropia de fusão baseado em contribuição de grupos, porém com resultados insatisfatórios.

Hagemann & Rothfus (1983) desenvolveram um método para a determinação da entropia de fusão para cada forma de cristalização de triglicerídeos em função do número de carbonos da cadeia do ácido graxo propondo as seguintes equações:

Triglicerídeos α :

$$\Delta S_f = 4.6n \quad (1)$$

$$\Delta S_f = 4.6n + 2.3 \quad (2)$$

Triglicerídeos β :

$$\Delta S_f = 6.9n + 2.3 \quad (3)$$

$$\Delta S_f = 8.1n + 24.3 \quad (4)$$

Triglicerídeos β' :

$$\Delta S_f = 4.6n + 4.6 \quad (5)$$

$$\Delta S_f = 4.6n + 6.9 \quad (6)$$

Seu método utiliza modelos probabilísticos em função das possíveis conformações do triglicerídeo. Sua interpretação de características estudadas enfatiza a formação de conformeros rotacionais específicos. Quantidades termodinâmicas associadas à organização conformacional de átomos em moléculas de cadeia longa superam aqueles devido ao posicionamento ou orientação das moléculas em relação a toda uma outra dentro do cristal lático. Esta realidade é inerente às expressões empíricas que predizem propriedades de fusão de lipídeos.

Outros métodos, encontrados na literatura, como o de Dannenfelser & Yalkowsky (1996) consideram que a entropia de fusão total depende de três termos:

$$\Delta S_T = \Delta S_{\text{posição}} + \Delta S_{\text{rotação}} + \Delta S_{\text{conformação}} \quad (7)$$

$\Delta S_{\text{posição}}$

Apresenta um valor constante igual a $50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\Delta S_{\text{rotação}}$

Está definida como $R \ln(\sigma)$, onde σ representa o número de simetria rotacional externa. É determinado empiricamente. Por exemplo, para metano e neônio o valor de σ é $100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta S_{\text{conformação}}$

Está definida como $R \ln(\phi)$, onde ϕ define o número de flexibilidade molecular (ϕ) que é uma função exponencial descrita por:

$$\phi = 2.85^{\tau} \quad (8)$$

onde τ é o número de ângulos de torção que pode ser calculado subtraindo-se 1 do número total de átomos da cadeia (excluindo grupos terminais). Assim, τ será definido como:

$$\tau = SP3 + 0.5SP2 + 0.5RING - 1 \quad (9)$$

Assume-se que para todos os átomos com hibridização sp^3 tem-se o mesmo valor de rotação torsional e que átomos com hibridização sp^2 e anéis possuem o valor de rotação torsional de módulo igual à metade do que para aqueles de hibridização sp^3 e que para átomos de hibridização sp este valor é nulo.

Finalmente, a entropia de fusão total fica assim definida:

(10)

$$\Delta S_f = C - R \ln \sigma + R \ln \phi$$

MATERIAL E MÉTODOS

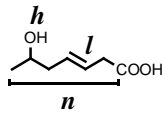
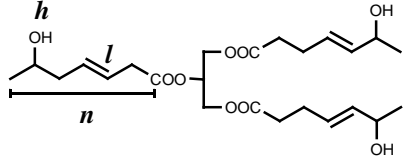
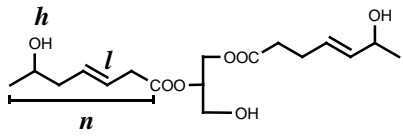
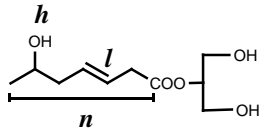
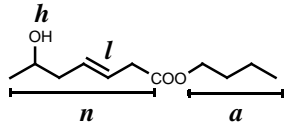
Em Oleoquímica, os ácidos graxos se identificam aplicando uma nomenclatura simples que usa o número de átomos de carbono (n) e de insaturações (l) da cadeia graxa como parâmetros descritores da molécula. Nos óleos e gorduras naturais estes ácidos graxos apresentam-se esterificados ao glicerol formando glicerídeos e no biodiesel, esterificados com álcoois de cadeia curta formam ésteres metílicos, etílicos etc.

Muitas das propriedades físicas dos ácidos graxos, óleos naturais e biodiesel podem estimar-se em função dos números n e l devido à previsibilidade na variação das propriedades das substâncias das séries homólogas.

Uma propriedade (P) qualquer pode ser calculada através de correlações QSPR (*Quantitative Structure–Property Relationships*) do tipo $P=f(n,l)$. Estas correlações ainda podem ser estendidas para óleos com ácidos graxos incomuns acrescentando-se apenas as variáveis que descrevam as características moleculares incomuns como a presença de grupos funcionais ou outras. Por exemplo, o óleo de mamona (*Ricinus communis*) contém os ácidos ricinoleico e densipólico que são incomuns por apresentarem um e dois grupos hidroxila na cadeia ácida. Representando com h o número de hidroxilas, as equações ficam na forma $P=f(n,l,h)$.

Os modelos para estimar as propriedades do biodiesel dependem também do álcool utilizado na esterificação dos ácidos graxos. Sendo a o número de átomos de carbono do álcool utilizado, as correlações adquirem a forma $P=f(n,l,h,a)$.

Tabela 1. Modelos moleculares para substâncias graxas.

	Modelo geométrico *	Fórmula (C _x H _y O _z)
AG ¹	 $R\text{COOH}$	$x = n$ $y = 2n - 2l$ $z = h + 2$
TG ²	 $(R_1\text{OOC})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR}_2)\text{CH}_2(\text{COOR}_3)$	$x = 3n + 3$ $y = 6n - 6l + 2$ $z = 3h + 6$
DG ³	 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{COOR}_1)\text{CH}_2(\text{COOR}_2)$	$x = 2n + 3$ $y = 4n - 4l + 4$ $z = 2h + 5$
MG ³	 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{COOR})\text{CH}_2\text{OH}$	$x = n + 3$ $y = 2n - 2l + 6$ $z = h + 4$
BD	 $R\text{COO}(\text{CH}_2)_{a-1}\text{CH}_3$	$x = n + a$ $y = 2n - 2l + 2a$ $z = h + 2$

* Modelo de molécula isolada (*Standard geometry*) útil para apresentar os descritores moleculares relevantes.

¹ Onde $R = -(CH_2)_6(CH_2CH=CH)_l[(CH_2)_2CH(OH)]_h(CH_2)_{n-3l-3h-8}CH_3$

² Considerando: $R_1 = R_2 = R_3 = R$

³ Podem existir outros isômeros de posição.

O modelo para a entropia de fusão proposto por Dannenfelser e Yalkowsky foi adaptado através dos modelos moleculares apresentados anteriormente a fim de se obter equações *QSPR* para a entropia de fusão de ácidos graxos, triglicerídeos (α , β e β') e ésteres alquílicos. Todas elas do tipo $\Delta S = f(n, l, a)$.

Chamando os termos $[C-R \ln \sigma]$ do modelo, de δ pode escrever-se:

$$\Delta S_f = \delta + R \ln \phi \quad (11)$$

Para ácidos graxos, usando os modelos da tabela 1 e aplicando obteve-se:

$$\tau = n - l - 2,5 \quad (12)$$

Cálculo do termo δ para ácidos graxos.

Foi observado então, através de alguns valores da entropia de fusão que o termo δ variava linearmente com o aumento do número de carbonos na cadeia do ácido graxo. Com isso foi possível obter uma correlação que representa a expressão para este termo.

Tabela 2. Valores do termo δ para ácidos graxos

$n:l$	$\Delta S_{conformação}$ calculado	ΔS_f literatura	δ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Referências
12:0	82,720	115,800	33,080	CRC Hanbook Of Chemistry & Physics, 2002
14:0	100,135	137,612	37,477	CRC Hanbook Of Chemistry & Physics, 2002
16:0	117,550	161,032	43,482	CRC Hanbook Of Chemistry & Physics, 2002
18:0	134,965	182,201	47,236	CRC Hanbook Of Chemistry & Physics, 2002

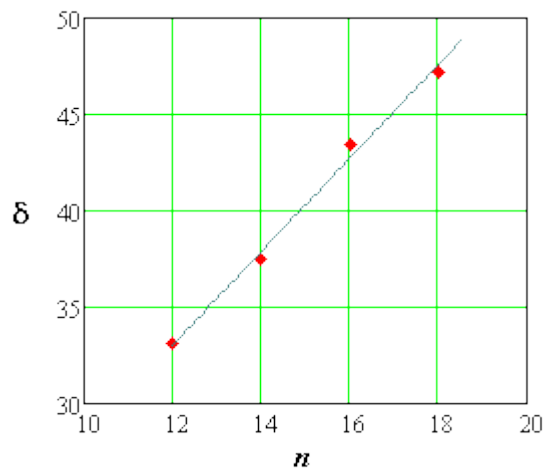


Figura 6. Obtenção do termo δ para ácidos graxos.

Obtendo assim:

$$\delta = 2,4232n + 3,9638 \quad (13)$$

Obtida com um $r^2=0,9928$

$$\Delta S_f = (2,4232n + 3,9638) + R[\ln(2,85)]^{n-l-2,5} \quad (14)$$

Sendo a constante universal dos gases, R , utilizada como $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. O que implica que as unidades da equação serão de $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

Repetindo o procedimento para triglicerídeos obteve-se

$$\tau = 3n - 5l - 2,5 \quad (15)$$

Cálculo do termo δ para triglicerídios α .

Nesse caso também se observou, através de alguns valores da entropia de fusão, que o termo δ variava linearmente com o aumento do número de carbonos na cadeia do ácido graxo do triglicerídeos α . Com isso foi possível obter uma correlação que representa a expressão para este termo.

Tabela 3. Valores do Termo δ para triglicerídeos α .

$n:l$	$\Delta S_{conformação}$ calculado	ΔS_f literatura	δ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Referências
8:0	187,209	159,060	-28,148	Hagemann & Rothfus, 1983
9:0	213,331	179,989	-33,341	Hagemann & Rothfus, 1983
10:0	239,452	218,95	-30,692	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
11:0	265,576	221,847	-43,727	Hagemann & Rothfus, 1983
12:0	291,696	241,69	-50,2844	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
13:0	317,820	251,148	-66,67	Hagemann & Rothfus, 1983
14:0	343,940	267,82	-69,8768	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
15:0	370,065	305,563	-64,499	Hagemann & Rothfus, 1983
16:0	396,184	301,35	-89,4692	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
17:0	422,309	334,864	-94,832	Hagemann & Rothfus, 1983
18:0	448,428	330,89	-109,062	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
19:0	474,554	364,165	-110,385	Hagemann & Rothfus, 1983
20:0	500,672	367,45	-128,654	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
21:0	526,798	401,837	-124,957	Hagemann & Rothfus, 1983
22:0	552,916	418,84	-148,246	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999

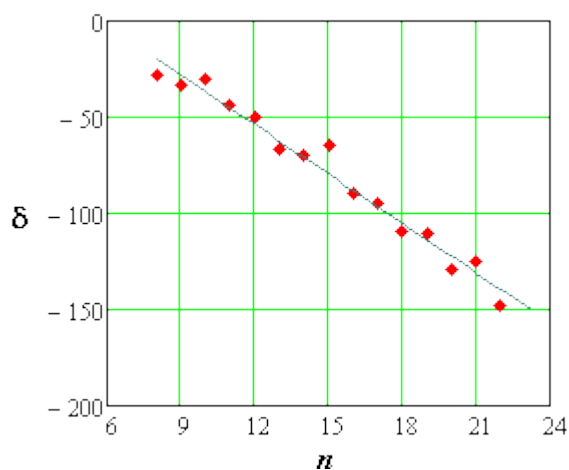


Figura 7. Obtenção do termo δ para triglicerídeos α

Obtendo-se então:

$$\delta = -8,5154n + 48,7$$

(16)

Obtida com um $r^2 = 0,9476$

E da mesma forma que anteriormente chegou-se ao modelo:

$$\Delta S_f = -8,5154n + 48,7 + R[\text{Ln}(2,85)]^{3n-5l-2,5} \quad (17)$$

Para triglicéridos β o termo δ possuía sempre valores próximos e assim foi considerado igual a 97,344 sendo este um valor que se adequou muito bem.

Tabela 4. Valores do Termo δ para triglicerídeos β

<i>n:l</i>	$\Delta S_{conformação}$	ΔS_f literatura	δ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Referências
	calculado			
10:0	239,452	311,680	72,228	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
12:0	291,696	383,192	91,496	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
14:0	343,94	444,440	100,500	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
16:0	396,184	505,161	108,977	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
18:0	448,428	561,759	113,331	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
20:0	500,672	610,256	109,584	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
22:0	552,916	638,208	85,292	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999

Tendo assim,

$$\Delta S_f = 97,344 + R[\text{Ln}(2,85)^{3n-5l-2,5}] \quad (18)$$

Para triglicerídeos β' não foi possível estabelecer nenhuma correlação aceitável entre o termo δ e o número de carbonos da substância.

Tabela 5. Valores do Termo δ para triglicerídeos β' .

<i>n:l</i>	$\Delta S_{conformação}$	ΔS_f	δ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	Referências
	calculado	literatura		
12:0	25,402	278,949	-12,747	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
14:0	-15,01	332,184	-11,756	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
16:0	-56,666	384,615	-11,569	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
18:0	-99,566	463,704	15,276	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
20:0	-143,71	468,048	-32,624	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
22:0	-189,098	450,574	-102,342	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999

No caso dos ésteres alquílicos o procedimento foi o mesmo dos casos anteriores.

Tabela 6. Valores do Termo δ para ésteres alquílicos.

$n:l$	a	$\Delta S_{conformação}$ calculado	ΔS_f literatura	δ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
4:0	1	13,061	64,55	51,4918
14:0	1	100,135	152,51	52,376
16:0	1	117,550	182,25	64,702
18:0	1	134,965	206,75	71,784

Todos os valores de entropia de fusão foram obtidos de CRC Handbook Of Chemistry & Physics, 2002.

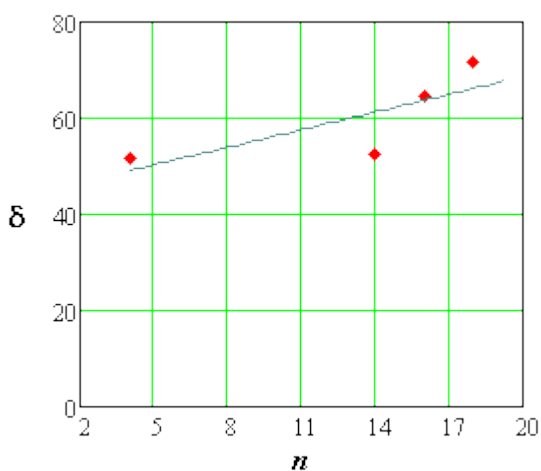


Figura 8. Obtenção do termo δ para ésteres alquílicos

Sendo que para o termo δ obteve-se:

$$\delta = 1.224n + 44.176 \quad (19)$$

Com um $r^2=0,5962$

Obtendo-se assim o seguinte modelo:

$$\Delta S_f = 1,244n + 44,176 + R[\text{Ln}(2,85)^{n-l+a-3,5}] \quad (20)$$

RESULTADOS

Assim, utilizando os modelos geométricos mostrados anteriormente, foram obtidas as seguintes equações

Tabela 4: Modelos QSPR (ΔS_f JK⁻¹mol⁻¹)

Substância graxa	Modelo
Ácidos Graxos	$\Delta S_f = 11,1306n - 8,7074l - 17,5047$
Triglicerídeos α	$\Delta S_f = 17,607n - 43,537l + 26,932$
Triglicerídeos β	$\Delta S_f = 26,122n - 43,537l + 75,576$
Triglicerídeos β'	
Ésteres alquílicos	$\Delta S_f = 9,9314n - 8,7074l + 8,7074a + 13,7$

Os valores obtidos através dos modelos QSPR desenvolvidos encontram-se nas tabelas abaixo juntamente com os valores para a entropia de fusão encontrados na literatura e o erro percentual.

Tabela 5. Entropia de fusão de alguns ácidos graxos

<i>n:l</i>	<i>h</i>	Config.	Nome trivial	ΔS_m (J/mol K)		
				Calculado (Eq. 13)	Literatura	Erro (%)
12:0	0		Láurico	115,7626	115.800	0,032
14:0	0		Mirístico	138,0238	137.612	0,299
16:0	0		Palmítico	160,285	161.032	0,464
18:0	0		Esteárico	182,5463	182.201	0,345
18:1	0	9 <i>c</i>	Oléico	173,8388	138.389	25,61
18:1	0	9 <i>t</i>	Elaidínico	165,1314	128,662	28,34

Todos os valores de entropia de fusão foram obtidos de Crc Handbook Of Chemistry & Physics, 2002.

Os resultados para ácidos graxos insaturados possuem um desvio maior do que o aceitável. Isto pode ser em decorrência ao fato de que as insaturações entre átomos de carbono (ligações duplas ou triplas) tornam a cadeia carbônica mais rígida, o que dificulta o empacotamento das moléculas entre si, aumentando as distâncias intermoleculares e enfraquecendo as forças de atração. Esse fato explica porque a maioria dos ácidos graxos insaturados é líquida à temperatura ambiente.

Tabela 6. Entropia de fusão de alguns ésteres alquílicos

<i>n:l</i>	<i>a</i>	ΔS_f (J/mol K)		
		Calculado (Eq. 19)	Literatura	Erro (%)
4:0	1	62,133	64.552	-3,375
	2	70,840	69.502	1,925
14:0	1	161,447	152.511	8,936
16:0	1	181,310	182.252	-0,517
18:0	1	201,173	206.749	-2,697

Todos os valores de entropia de fusão foram obtidos de CRC Handbook Of Chemistry & Physics.

Tabela 7. Entropia de fusão de alguns triglicerídeos

<i>n:l</i>	ΔS_f (J/mol K)			Referência	
	Calculado (Eq. 16)	Literatura	Erro (%)		
α	8:0	167,785	159,06	5,485	Hagemann & Rothfus, 1983
	9:0	185,391	179,989	3,001	Hagemann & Rothfus, 1983
	10:0	202,998	218,95	-7,286	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
		220,605	221,847	-0,560	Hagemann & Rothfus, 1983
	12:0	238,211	241,69	-1,439	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
		255,818	251,148	1,859	Hagemann & Rothfus, 1983
	14:0	273,424	267,82	2,093	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
		291,031	305,563	-4,756	Hagemann & Rothfus, 1983
	16:0	308,638	301,35	2,418	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
		326,244	334,864	-2,574	Hagemann & Rothfus, 1983
	18:0	343,851	330,89	3,917	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
		361,457	364,165	-0,743	Hagemann & Rothfus, 1983
	20:0	379,064	367,45	3,161	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
		396,671	401,837	-1,286	Hagemann & Rothfus, 1983
22:0	414,277	418,84	-1,089	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999	
	Eq. (17)				
β	10:0	336,796	311,680	-8,058	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
	12:0	389,04	383,192	-1,526	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
	14:0	441,284	444,440	0,710	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
	16:0	493,528	505,161	2,303	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
	18:0	545,772	561,759	2,846	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
	20:0	598,016	610,256	2,006	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999
	22:0	650,26	638,208	-1,888	Zeberg-Mikkelsen & Stenby, 1999

CONCLUSÕES:

As correlações apresentadas fornecem valores de propriedades muito próximos aos da literatura, com a vantagem de serem simples dependendo apenas da caracterização oleoquímica (*IS*, *II*) ou das variáveis *n* e *l*. A estimativa de propriedades do biodiesel é

possível partindo da hipótese de que os ácidos graxos dos óleos naturais continuam inalterados nos ésteres etílicos do biodiesel, graças à variação previsível das propriedades ao variar o número de carbonos das substâncias dentro de uma série homóloga

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA:

AUSTIN, J. B. A Relation between the Molecular Weight and Melting Points of Organic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 52:1049-1053. 1930

CRC HANBOOK OF CHEMISTRY & PHYSICS, 82nd Edition, CD ROM, 2002

DANNENFELSER, R.M; YALKOWSKY, S. H.; Estimation of entropy of melting from molecular structure: A non-group contribution method; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 35:1483-1486; 1996

HAGEMANN, J.W.; ROTHFUS, J.A.; Polymorphism and Transformation Energetics of Saturated Monoacid Triglycerides from Differential Scanning Calorimetry and Theoretical Modeling; *JAACS*, 60(6):1123-1131, 1983.

JOBACK K.G.; REID R.C.; Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions; *Chem.Eng. Commun.*, 57, 233-243, 1987

NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Microscopic and rheological studies of a fat crystal networks. *Journal of Crystal Growth*. V.198/199, p. 1315 – 1319, 1999.

RUSCHEINSKY, N.; **Estudo da Cristalização e fracionamento térmico a seco da gordura de cupuaçu**; Dissertação de Mestrado apresentado a Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 2005.

SATO, K.; UENO, S. & YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. *Progress in Lipid Research*. V.38, p.91-116, 1999.

ZEBERG-MIKKELSEN, C.K.; STENBY E.H.; Predicting the melting points and the enthalpies of fusion of saturated triglycerides by a group contribution method; *Fluid Phase Equilibria* , vol. 162:7-17, 1999.