



ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE ÉSTERES ETÍLICOS E COMPOSTOS PRESENTES NO DIESEL DE PETRÓLEO

María Dolores Robustillo-Fuentes¹, Luís Fernando Mercier Franco¹, Duclerc Fernandes Parra², Antonio José de Almeida Meirelles³, Pedro de Alcântara Pessôa Filho¹

¹GenBio – Grupo de Engenharia de Bioprocessos, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), São Paulo, SP, Brasil.

³ExTrAE – Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA), Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo, SP, Brasil.

Neste trabalho foram caracterizadas misturas binárias de {laurato de etila (1) + decano (2)}, {laurato de etila (1) + decilbenzeno (3)} e {laurato de etila (1) + dodecilciclohexano (3)} por meio de calorimetria exploratória diferencial. Os resultados experimentais confirmaram o polimorfismo do laurato de etila, do decilbenzeno e do dodecilciclohexano. Todos os sistemas apresentam ponto eutético. No entanto, os sistemas formados pelo {laurato de etila (1) + decano (2)} e {laurato de etila (1) + decilbenzeno (3)} também apresentam possíveis pontos de fusão peritético e monotético, respectivamente. O complexo comportamento de fase dessas misturas pode ter impactos inesperados no desempenho do biodiesel a baixas temperaturas e na estrutura e propriedades dos compostos do biocombustível.

Palavras-chave: ésteres etílicos, equilíbrio sólido-líquido, DSC, biodiesel, diesel

Introdução

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável formado pelos ésteres de ácidos graxos (metila, etila ou propila) de cadeia longa. Normalmente é obtido a partir da reação de transesterificação de óleos ou gorduras, bem de origem animal como de origem vegetal, com um álcool na presença de um catalisador. O biodiesel é feito para ser usado em motores diesel e poderia ser usado puro ou misturado ao diesel derivado de petróleo em diversas proporções. No entanto, geralmente não se usa o biodiesel puro devido à cristalização de seus componentes a baixas temperaturas, conduzindo a problemas de escoamento e danos aos motores. A produção do biodiesel pode cooperar com o desenvolvimento econômico de diversas regiões do Brasil, porque no país há numerosas matérias primas apropriadas para sua produção. As fontes de óleos vegetais mais usadas são óleo de amendoim, soja, mamona, dendê, girassol, algodão, dentre outros. Mas existe uma fonte alternativa promissora como o Côco (*Cocos nucifera* L.), utilizado atualmente para a produção do óleo, que poderia tornar o processo mais econômico, porque contem ácido láurico em teores bastante elevados, característica pela qual é também muito valorizado na indústria dos cosméticos. Além disso, o coqueiro pode ser cultivado predominantemente por pequenos produtores, pois prolifera em solos de baixa fertilidade e com pouca capacidade agrícola, o que poderia permitir a inclusão social de um segmento da população situado à margem do desenvolvimento (Araújo et al., 2009).

A modelagem termodinâmica apropriada do equilíbrio sólido-líquido (SLE – do inglês: Solid-Liquid Equilibrium) ajudaria na escolha da proporção das matérias-primas de modo a produzir um biodiesel com uma composição favorável em ambientes frios, bem como na formulação, no transporte e no armazenamento de misturas diesel e biodiesel.

Em relação à modelagem termodinâmica destas misturas, a escassez de dados experimentais para verificar a confiabilidade do ajuste é um dos fatores que dificultam as previsões do comportamento de fases. Alguns autores analisaram compostos puros individuais e misturas binárias ou ternárias dos ésteres de ácidos graxos (Costa et al 2012; Robustillo et al. 2013), mas poucos diagramas de fase de sistemas de ésteres de etila ou metila e componentes do diesel convencional foram obtidos. Exceções são as referências (Collinet et al. 2005), (Benziane et. al., 2012) e (Benziane et. al., 2013), em que misturas de miristato de etila e p-xileno, bem como de ésteres metílicos de ácidos graxos com alcanos pesados e compostos poliaromáticos, respectivamente, foram estudadas.

Por outro lado, em trabalhos anteriores demonstrou-se a existência de fases sólidas metaestáveis (formas cristalinas do mesmo composto, com diferentes pontos de fusão ou também chamado de fenômeno de polimorfismo (Lutton et al., 1948)) em alcanos (Milhet et al., 2005), alquilciclohexanos (Milhet et al., 2007) ou alquilbenzenos (Milhet et al., 2008) com cadeias alquílicas longas, que dificultam a modelagem termodinâmica porque adicionam incerteza na seleção da forma polimórfica que está se manifestando realmente dentro do sistema binário, uma vez que não tem porque ser a mesma forma que em estado puro, é aparentemente estável, dadas as condições de pressão e temperatura. Além disso, a descrição da fase sólida (eutética, peritética ou solução sólida) é também um fator relevante para a predição do equilíbrio sólido-líquido.

Este estudo é uma continuação de outros trabalhos de pesquisa realizados sobre o estudo das propriedades termodinâmicas e comportamento de fase de compostos orgânicos presentes no biodiesel e que agora se estende a misturas de diesel / biodiesel. Neste trabalho analisaram-se, por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC – do inglês: Differential Scanning Calorimetry), misturas binárias de laurato de etila com n-decano, decilbenzeno e dodecilciclohexano (componentes usuais do diesel de petróleo (Buczynsky, 2009)). Os resultados mostram a presença de uma transição eutética em todos os casos, o que indica imiscibilidade na fase sólida. No entanto, os sistemas contendo decano e decilbenzeno apresentam também transições peritéticas. O sistema formado por laurato de etila e decilbenzeno possivelmente apresenta, além disso, mais uma transição monotética (transformação de um líquido em outro líquido e um sólido). O complexo comportamento de fase destas misturas pode ter impactos inesperados no desempenho do biodiesel a baixas temperaturas e na estrutura e propriedades dos compostos do biocombustível.

A modelagem termodinâmica para esses sistemas do tipo eutético e peritético foi realizada por meio de uma análise de estabilidade segundo o procedimento previamente desenvolvido por Barbosa e Pessôa Filho (Barbosa et al., 2013). Os resultados foram satisfatórios considerando as fases sólidas imiscíveis, as propriedades dos polimorfos adequadas e a equação de Flory-Huggins para a não-idealidade da fase líquida.

Metodologia

Materials

As propriedades e os fornecedores dos compostos utilizados no presente trabalho (laurato de etila, n-decano, decilbenzeno e dodecilciclohexano) são apresentados na Tabela 1. O equipamento de calorimetria exploratória diferencial foi calibrado com índio, naftaleno, ciclohexano e n-decano; suas purezas e fornecedores são também apresentados na Tabela 1.

Nenhuma purificação adicional foi realizada. As análises foram realizadas no equipamento comercializado pela Mettler Toledo modelo DSC822e e as massas foram medidas em uma balança Sartorius.

Tabela 1. Propriedades e fornecedores dos compostos utilizados nos experimentos.

Nome químico	Fornecedor	Pureza	Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Laurato de etila	Sigma Aldrich	≥ 0.98	228.37
Decilbenzeno	Sigma Aldrich	≥ 0.98	218.38
Dodecilciclohexano	TCI America	≥ 0.98	252.49
Indio ^a	TA Instruments	0.9999	114.80
Naftaleno ^a	Merck	≥ 0.99	128.17
Ciclohexano ^a	Merck	≥ 0.99	84.16
n-decano ^a	Sigma Aldrich	≥ 0.99	142.28

^a Compostos utilizados para calibrar o aparelho de DSC.

Métodos

O procedimento para a obtenção do perfil de temperatura por meio da calorimetria exploratória diferencial foi o mesmo utilizado em trabalho anterior (Robustillo, 2013):

(1) Pesaram-se entre 2 e 5 mg da mistura, que foram colocados em recipientes de alumínio herméticos.

(2) A amostra foi aquecida aproximadamente 15 K acima da temperatura de fusão do componente puro com maior ponto de fusão.

(3) A amostra foi esfriada a uma taxa de resfriamento de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até 25 K abaixo da temperatura do composto puro de menor ponto de fusão e equilibrada a essa temperatura por 10 min.

(4) A amostra foi aquecida a uma taxa de aquecimento de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até fusão completa.

Nitrogênio (99,99% de pureza) foi alimentado à vazão de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura de transição foi considerada como aquela correspondente ao mínimo absoluto do fluxo de calor no termograma de aquecimento. Os resultados foram obtidos usando o *software* comercial fornecido pela Mettler Toledo.

Modelagem termodinâmica

Diferentes situações podem ser encontradas no equilíbrio sólido-líquido: os compostos podem ser imiscíveis, total ou parcialmente miscíveis em fase sólida. A condição de equilíbrio termodinâmico para um determinado componente *i*, considerando-se desprezível a influência da pressão sobre as propriedades das fases densas, é a seguinte:

$$x_i \gamma_i^L f_i^L(T) = z_i \gamma_i^S f_i^S(T) \quad (1)$$

Em que *x* e *z* correspondem à fração molar de *i* na fase líquida e sólida, respectivamente; γ é o coeficiente de atividade e f_i é a fugacidade do componente puro à temperatura de sistema, na fase líquida (L) ou sólida (S).

A relação entre a fugacidade do composto puro em ambas as fases pode ser calculado por meio de:

$$\ln \left(\frac{f_i^L(T)}{f_i^S(T)} \right) = - \int_{T_f}^T \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{RT^2} dT \quad (2)$$

A entalpia de fusão ($\Delta_{\text{fus}}H$) depende da temperatura de acordo com a equação:

$$\Delta_{\text{fus}}H_i(T) = \Delta_{\text{fus}}H_i(T_{\text{fi}}) + \int_{T_{\text{fi}}}^T \Delta_{\text{fus}}C_{\text{pi}} dT \quad (3)$$

Onde T_{fi} é a temperatura de fusão do composto i e $\Delta_{\text{fus}}C_{\text{pi}}$ é a variação da capacidade calorífica do composto i .

A análise das informações da fase sólida, para os sistemas estudados neste trabalho, mostra que há formação de peritéticos ou monotéticos.

A temperatura T da linha de *liquidus* nessas regiões pode ser calculada através de (Barbosa et al., 2013):

$$\sum_i^j v_i \left(\frac{\Delta_{\text{fus}}G_i}{RT} + \ln(a_i^L) \right) + \ln(K_{ij}) = 0 \quad (4)$$

Onde $\Delta_{\text{fus}}G$ representa a variação da energia de Gibbs para a fusão, v_i é o fator de proporcionalidade do composto i na formação de uma fase sólida, K_{ij} é a constante de equilíbrio da reação peritética entre i e j e seu logaritmo pode também ser escrito como uma função linear da temperatura:

$$\ln(K_{ij}) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S^0}{R} = \frac{b}{T} + a \quad (5)$$

ΔH^0 e ΔS^0 são a entalpia e entropia associada com a reação peritética, respectivamente.

A variação da energia de Gibbs para a fusão de qualquer composto i pode ser escrita como segue:

$$\Delta_{\text{fus}}G_i = \Delta_{\text{fus}}H_i \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fi}}} \right) + \int_{T_{\text{fi}}}^T \Delta_{\text{fus}}C_{\text{pi}} dT - T \int_{T_{\text{fi}}}^T \frac{\Delta_{\text{fus}}C_{\text{pi}}}{T} dT \quad (6)$$

Supondo-se que a contribuição de $\Delta_{\text{fus}}C_{\text{pi}}$ é desprezível, a temperatura T da linha de *liquidus* nessas regiões de formação de complexos pode ser calculada como segue:

$$\sum_i^j v_i \left(\frac{\Delta_{\text{fus}}H_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fi}}} \right) + \ln(a_i^L) \right) + \ln(K_{ij}) = 0 \quad (7)$$

A descrição da linha de *liquidus* da região não peritética pode ser feita usando a equação (1) e considerando a fase sólida constituída por um composto puro. Considerando-se a entalpia de fusão constante no intervalo de temperatura, obtém-se:

$$\ln(a_i^L) = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H_i(T_{\text{fi}})}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fi}}} \right) \quad (8)$$

Para uma determinada composição da fase líquida, a equação (6) é aplicada a todos os compostos presentes; a temperatura de fusão é a temperatura mais alta calculada. A não-idealidade da fase líquida pode ser calculada por meio do modelo de Flory-Huggins:

$$\ln(a_i^L) = 1 + \ln(\phi_i) - v_i \sum_j \frac{\phi_j}{v_j} + v_i \left(\sum_j \chi_{ij} \phi_j - \sum_j \sum_{k>j} \chi_{jk} \phi_j \phi_k \right) \quad (9)$$

As frações volumétricas (ϕ) são calculadas por meio:

$$\phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j} \quad (10)$$

Onde v_i e v_j são os volumes molares dos compostos i e j , respectivamente, e as somas são realizadas sobre todos os compostos.

Discussão de Resultados

Dados experimentais

Os valores de pontos de fusão dos compostos puros determinados neste trabalho por meio de DSC são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Pontos de fusão experimentais e entalpias de compostos puros.

Nome químico	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$			$\Delta H \text{ (KJ/mol)}$		
	Estável	Metaestável	Literatura	Estável	Metaestável	Literatura
Laurato de etila (1)	273.20	272.94	272.59 ^a	36.07	27.39	38.07 ^a
n-decano (2)	244.54	-	243.5 ^b	28.86	-	28.7 ^b
Decilbenzeno (3)	259.41	253.37	258.74 ^c	32.60	16.90	NA
Dodecilciclohexano (4)	286.47	285.27	285.0 ^d	46.38	9.82	45.84 ^b

a (Costa et al., 2012); b (Domalsky et al. 1996); c (NIST); d (Schmidt, 1942).

Os resultados obtidos para as formas estáveis concordam razoavelmente com os dados encontrados na literatura.

Os termogramas dos sistemas binários estudados são mostrados na Figura 1.

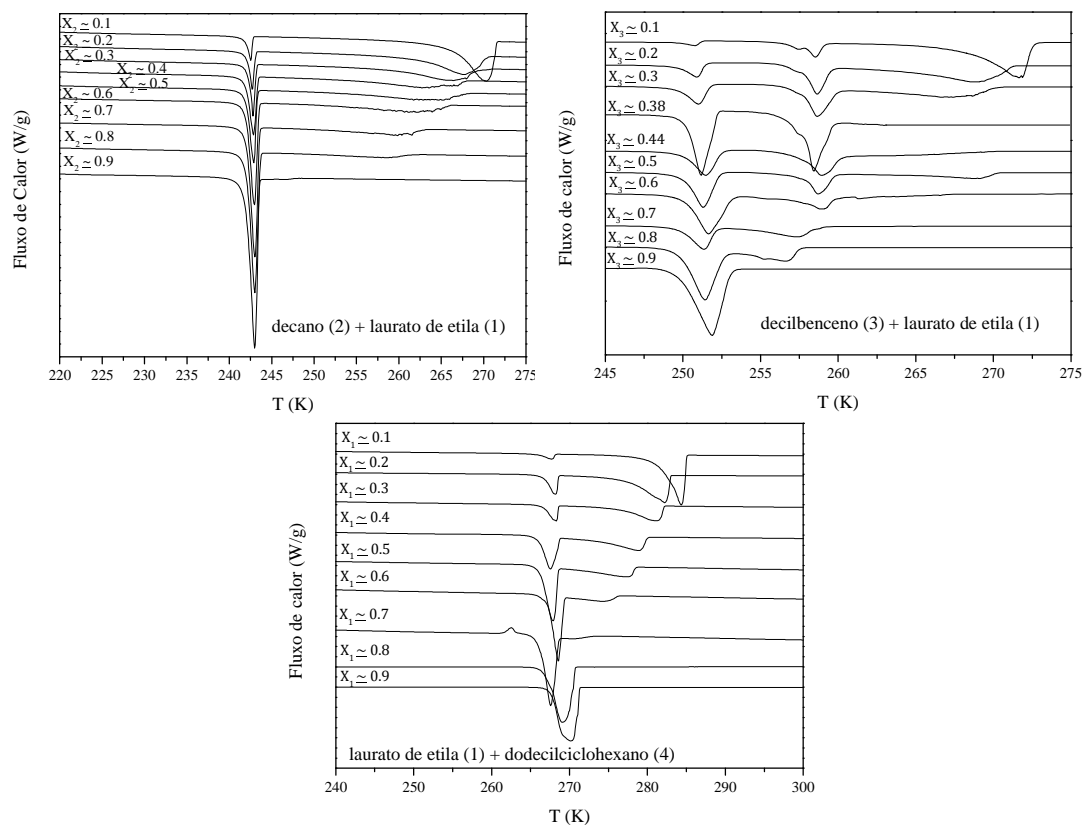


Figura 1. Termogramas dos sistemas binários estudados neste trabalho

Nos termogramas do sistema decano + laurato de etila, em uma mesma temperatura, observa-se para todas as composições um pico bem nítido localizado à esquerda, o qual corresponde à transição eutética. O sinal deste pico é mais definido ao aumentar a concentração do composto com temperatura de fusão mais baixa em estado puro. O pico mais à direita é atribuído à fusão da mistura (linha *liquidus*), que diminui com a redução da concentração do composto com maior temperatura de fusão (laurato de etila na Fig. 1a, decilbenzeno na Figura 1b dodecilciclohexano na Figura 1c), como esperado. Nos termogramas das misturas de laurato de etila com decano (Figura 1a) ou decilbenzeno (Figura 1b) é observado um maior número de sinais de pico e, conseqüentemente, os diagramas de fase destes sistemas podem ser mais complexos.

No caso do sistema formado pelo laurato de etila e decano, a integração dos termogramas foi especialmente complexa devido à grande quantidade de sinais observadas principalmente a partir de uma concentração de decano entre aproximadamente 0.4 e até 0.8 molar, o que atrapalha a determinação da temperatura de fusão, como observado na Figura 2, na qual os termogramas são ampliados na faixa de temperatura dos picos correspondentes à fusão. Essas transições provavelmente estão relacionadas à formação dos peritéticos. Os picos utilizados para a determinação da linha de *liquidus* correspondem ao mínimo absoluto do fluxo de calor no termograma de aquecimento e são marcados por uma flecha.

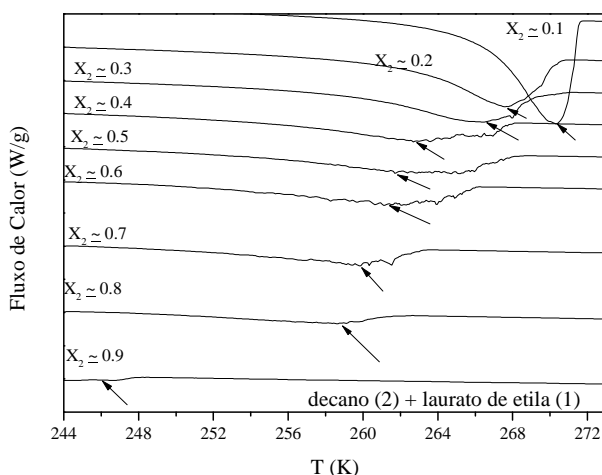


Figura 2. Termogramas ampliados do sistema decano + laurato de etila

No caso do sistema formado pelo decilbenzeno e laurato de etila, observam-se três picos bem definidos para concentrações entre 0.1 e 0.3 de decilbenzeno e o de maior temperatura desaparece para uma composição de 0.38 molar e aparece de novo a 0.44 e alcança o seu valor máximo de temperatura a 0.5 molar. O fato de que o sinal intermediário tem uma entalpia elevada indica que essa transição corresponde provavelmente a uma mudança de fase sólido-líquido, e portanto a composição de 0.38 molar seria a de um monotético.

Os diagramas de fases dos sistemas binários aqui estudados são apresentados na Figura 3. Apenas os símbolos são dados experimentais. As curvas pontilhadas representam possíveis distribuições de fases, por isso devem ser consideradas com cautela. Técnicas adicionais como a microscopia são necessárias para verificar essas regiões e isso está sendo objeto de um trabalho futuro.

Todos os sistemas apresentam um ponto eutético. No entanto, os sistemas contendo decilbenzeno e dodecilciclohexano apresentam também possíveis transições peritéticas. O sistema formado pelo decilbenzeno e laurato de etila é mais complexo ainda e apresenta

também uma possível transição monotética, como inferido anteriormente na análise dos termogramas.

A composição eutética aumenta com o aumento da diferença de temperatura de fusão dos compostos puros que formam o sistema binário.

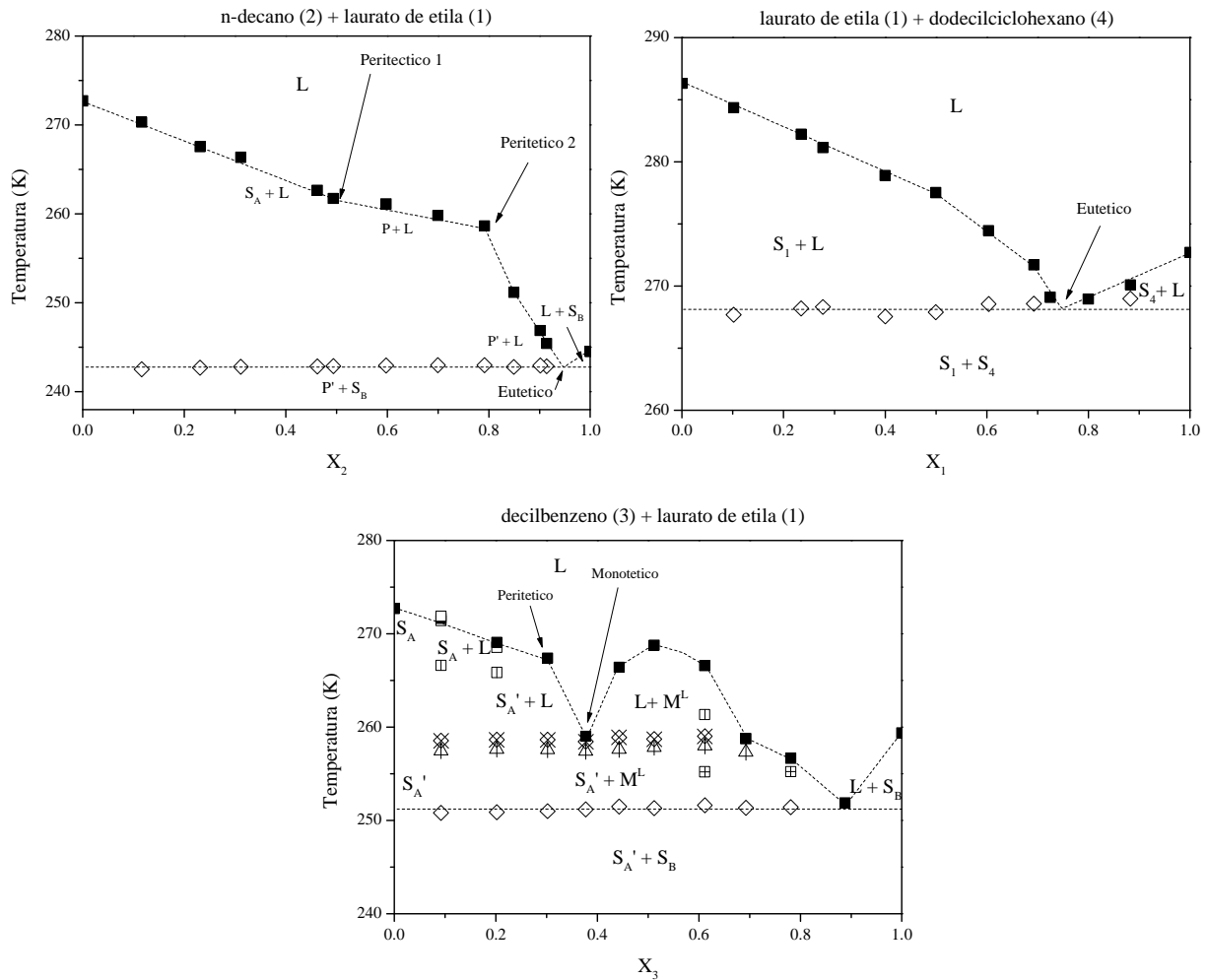


Figura 3. Diagramas de fase dos sistemas binários estudados neste trabalho.

Não foram encontrados na literatura dados experimentais adicionais para comparar com os resultados obtidos neste trabalho.

Modelagem termodinâmica. Os resultados da aplicação da equação de Flory-Huggins e a modelagem ideal para os sistemas binários são apresentados na Figura 4.

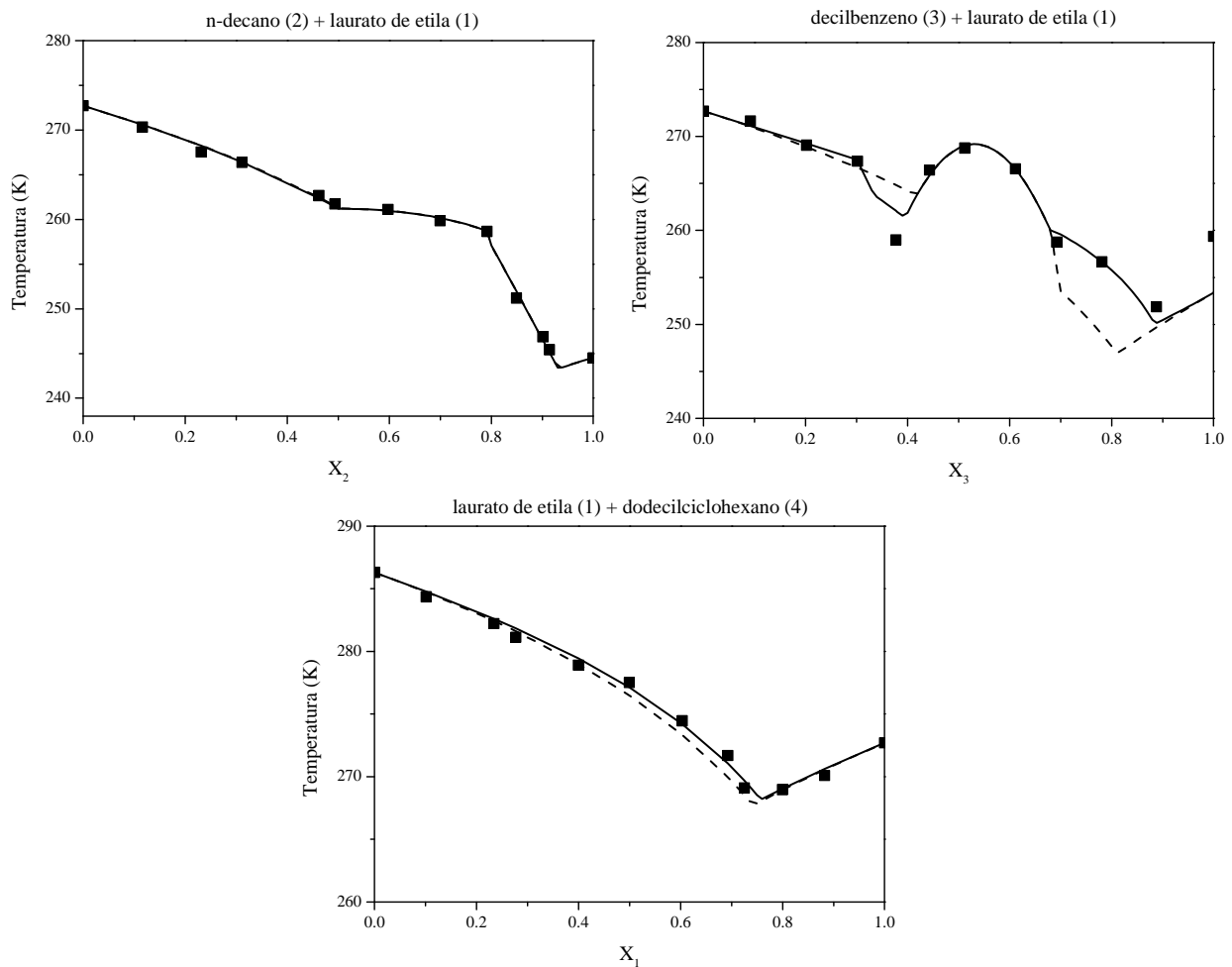


Figura 4. Modelagem dos sistemas binários estudados neste trabalho: ■ - linha liquidus, experimental; — - linha de liquidus, Flory-Huggins; - - - linha liquidus, modelo ideal.

Na aplicação da equação de Flory-Huggins, considerou-se o volume molar v_i igual ao parâmetro de volume da equação UNIFAC-Dortmund, para cada composto, devido à falta de informação sobre os volumes molares dos compostos puros. As previsões foram feitas testando diferentes parâmetros de interação molecular para a fase líquida (χ_{ij}) e as propriedades das formas polimórficas estáveis em estado puro. Os valores obtidos de χ_{ij} são muito baixos o que indica que a não-idealidade da fase líquida é pequena. No entanto, supondo-se que os compostos peritético e/ou monotético formados pela reação entre compostos i e j correspondem a um composto de estequiometria 1:1, no caso do sistema formado pelo laurato de etila e decano as linhas de *liquidus* das regiões consideradas como peritéticas são representadas pelas seguintes equações:

$$\text{Peritético 1: } \ln(K) = 3708.21 \cdot \frac{1}{T} - 12.59 \quad (9)$$

$$\text{Peritético 2: } \ln(K) = -3748.10 \cdot \frac{1}{T} + 16.21 \quad (10)$$

As regiões consideradas como peritética e monotética do sistema formado pelo laurato de etila e decilbenzeno são representadas pela equação (11):

$$\ln(K) = 3622.60 \cdot \frac{1}{T} - 11.40 \quad (11)$$

Para esse sistema, três parâmetros de interação molecular foram necessários devido à interação dos diferentes polimorfos. De 0 a 0.3 molar as duas formas estáveis estão implicadas e o valor de χ_{ij} é de 0.1. Para concentrações entre 0.31 e 0.68 molar são as fases metaestáveis do laurato de etila quem interatua com a fase estável do decilbenzeno; neste caso o valor de χ_{ij} é de -0.19. Finalmente, para concentrações acima de 0.68 molar são as fases metaestáveis as que interatuam. Neste caso o parâmetro de interação molecular é de 0.12.

Os valores de χ_{ij} para estes sistemas foram em geral mais elevados do que os valores obtidos para as misturas de ésteres de etila estudadas anteriormente (Robustillo, 2013), como é esperado ao se tratar de compostos de natureza diferente. A Tabela 3 resume os volumes molares e parâmetros χ_{ij} .

Tabela 3. Volumes molares e parâmetros de interação molecular usados na modelagem.

Nome químico	v_i	χ_{ij}
Laurato de etila (1)	8.860	
n-decano (2)	6.325	(1)+(2): 0.003
Decilbenzeno (3)	6.603	(1)+(3): 0.1; -0.19; 0.12
Dodecilciclohexano (4)	7.305	(1)+(4): 0.024

Conclusão

Neste trabalho foram determinados experimentalmente os dados de equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de laurato de etila e três componentes diferentes do diesel convencional. Todos os sistemas apresentam um ponto eutético definido. No entanto os sistemas contendo decilbenzeno e dodecilciclohexano apresentam formação de possíveis compostos peritéticos, e no caso do sistema formado pelo laurato de etila e decilbenzeno também se observou uma possível transição monotética.

A modelagem termodinâmica considerando fases sólidas imiscíveis e a equação de Flory-Huggins para não-idealidade da fase líquida resultou em boa concordância com os dados experimentais, sempre que sejam consideradas as propriedades das formas polimórficas corretas. Mesmo assim, seria necessário determinar com uma maior correção, e com outras técnicas adicionais, as propriedades das formas metaestáveis para diminuir os erros na modelagem.

A exceção do sistema contendo decilbenzeno, a modelagem ideal também ofereceu bons resultados.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (processos 2010/18355-1, 2008/56258-8 e 2011/22070-5), CAPES e CNPq. Agradece-se também a ajuda de membros dos laboratórios ExTrAE (UNICAMP), Síntese e Caracterização de Polímeros (CQMA / IPEN) e GenBio (USP), em apoio ao trabalho experimental.

Referências Bibliográficas

Araújo, G. S.; Carvalho, R. H. R.; de Sousa, E. M. B. D. Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (*Cocos nucifera* L.) Bruto. *2nd International workshop advances in cleaner*

production: “Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change”, São Paulo, 2009.

Barbosa, D. F.; Pessôa Filho, P. A. On the description of the liquidus line of systems presenting peritectic reactions. *Fluid Phase Equilibria* 337 (2013) 379– 383.

Benziane, M.; Khimeche, K.; Dahmani, A.; Nezar, S.; Trache, D. Experimental determination and prediction of (solid plus liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids methyl esters. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1-7 (2012).

Benziane, M.; Khimeche, K.; Trache, D.; Dahmani, A. Experimental determination and prediction of (solid + liquid) phase equilibria for binary mixtures of aromatic and fatty acids methyl esters. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 1-7 (2013).

Buczynsky, A. E. US Patent 2010/0287819 A1. 2009.

Collinet, E.; Gmehling, J. Activity coefficient at infinite dilution, azeotropic data, excess enthalpies and solid-liquid-equilibria for binary systems of alkanes and aromatics with esters. *Fluid Phase Equilibria* 230/1-2 (2005), 131-142.

Costa, M.C.; Boros, L. A. D.; Batista, M. L. S.; Coutinho, J. A. P.; Krähenbühl, M. A.; Meirelles, A. J. A. Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters. *Fuel* 91 (2012), 177–181.

Domalski, E. S.; Hearing, E. D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1996.

Lutton, E. S.; Jackson, F. L.; Quimby, O. T. The polymorphism of the mixed triglycerides of palmitic and stearic acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 2441-5.

NIST: National Institute of Standards and Technology.
<http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>

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

Milhet, M.; Pauly, J.; Coutinho, J. A. P.; Dirand, M.; Daridon, J. L. Solid-Liquid Equilibria under High Pressure of Eight Pure *n*-Alkylcyclohexanes. *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1250-1254.

Milhet, M.; Pauly, J.; Coutinho, J. A. P.; Daridon, J. L. Solid-Liquid Equilibria under High Pressure of Nine Pure *n*-Alkylbenzenes. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 233–237.

Robustillo, M. D.; Barbosa, D. F.; Meirelles, A. J. A.; Pessôa Filho, P. A. Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl oleate, ethyl laurate and ethyl palmitate. *Fluid Phase Equilibria* 339 (2013), 58-66.

Schmidt, A.W., Physical properties of aliphatic compounds, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, 75 (1942), 1399.