

NATÁLIA DANIELE DORIGHELLO CARARETO

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS
BINÁRIOS DE ÁLCOOIS GRAXOS ATRAVÉS DA CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

CAMPINAS

2010

NATÁLIA DANIELE DORIGHELLO CARARETO

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS
BINÁRIOS DE ÁLCOOIS GRAXOS ATRAVÉS DA CALORIMETRIA
EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Co-orientadora: Dra. Mariana Conceição da Costa

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C176e Carareto, Natália Daniele Dorighello
Estudo do equilíbrio sólido-líquido em sistemas binários de álcoois graxos através da calorimetria exploratória diferencial / Natália Daniele Dorighello Carareto. -- Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: Mariana Conceição da Costa
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Álcoois graxos. 2. Calorimetria. 3. Modelagem. 4.
Microscopia ótica. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Costa,
Mariana Conceição da. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Titulo em inglês: Solid-liquid equilibrium for fatty alcohols binary system by differential scanning calorimetry

Palavras-chave em inglês (Keywords): Fatty alcohols, Calorimetry, Modelling, Light microscopy

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles
Maria Alvina Krähenbühl
Rosiane Lopes da Cunha

Data de defesa: 16/03/2010

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Natália Daniele Dorighello Carareto aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de março 2010:

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Orientador

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
Membro Titular da Banca Julgadora

Profa. Dra. Rosiane Lopes da Cunha
Membro Titular da Banca Julgadora

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
Membro Suplente da Banca Julgadora

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Membro Suplente da Banca Julgadora

*“É impossível para um homem aprender
aquilo que ele acha que já sabe”*

Epiteto, filósofo grego

Aos meus pais, Euvaldenir e Jussara.
Aos meus irmãos, Vitor e Paula.
À minha juventude e aos que fazem parte dela.

Agradecimentos

A Deus por ter me guiado.

Aos meus pais por terem me apoiado incondicionalmente nas escolhas do meu caminho.

Ao Prof. Tonzé por ter confiado na minha capacidade, por todos os ensinamentos e oportunidades proporcionadas.

À Mariana por ser, antes de tudo, companheira.

Ao Prof. Eduardo por ser tão querido e por toda sua ajuda na minha vida acadêmica.

Às Professoras Rosiane e Maria Alvina pelas ótimas sugestões ao meu trabalho.

Aos Professores da UFMA, Marlus, Marilza, Auro e Roberto, por terem me recebido tão bem em São Luís.

Às minhas amigas e companheiras da vida, Marlene, Florence, Janine e Julien por me compreenderem quando nem mesmo eu sou capaz de fazer.

Às minhas outras amigas e família de Campinas, Renatas (Rezinha e Rezona), Fabi, Aninha, Martha, Maitê, Gláucia, Natália por aguentar minhas loucuras e mau-humor.

Aos meus amigos do laboratório EXTRAE, Andrea, Losi, Hugo, Irede, Caiçara, Klícia, Helena, Simone, Thiago, César, Rodrigo, Clere, Thomás, Guilherme, Érica, Folegati, Bruna, Cecília, Elis pela amizade e por dividirem os seus dias comigo.

Aos outros amigos do DEA Margarita, Elen, Andréia, Luís, Renata, Juliana, Júlio César, Flávio, Mirko, Pitico e Nirse pela amizade e momentos alegres.

Aos funcionários da FEA Jonas, Cosme, Marcos, Graça, Frederico, Mauro, Marcelo Silva, Flor, Zezé, Seu Francisco, e as moças da limpeza por todo o suporte.

Aos meus amigos de Unicamp, Rafael, Gustavo, Paola, Candice, Mattan, por me fazer rir em todas as horas.

Aos meus amigos Rafael, Glauco, Diego e Daniel por serem parceiros que para toda a vida quero levar.

Aos órgãos brasileiros de fomento à pesquisa, FAPESP, CNPQ, CAPES, FAEPEX/UNICAMP pelo investimento financeiro.

E acima de tudo à minha família por ser aquilo por quem sempre vou viver e lutar.

RESUMO

Álcoois graxos são constituintes minoritários de tecidos vegetais, sendo encontrados principalmente em ceras. São utilizados na indústria como emulsificantes, surfactantes ou emolientes. Atualmente, existem muitos estudos sobre o uso de álcoois graxos associados a ácidos graxos como substitutos do processo de hidrogenação para a fabricação de margarinas e outras emulsões. O conhecimento do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de álcoois graxos é uma ferramenta importante para se entender o comportamento de misturas mais complexas. Assim, neste trabalho se objetivou construir diagramas de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de álcoois graxos saturados pares contendo de oito a dezoito átomos na cadeia carbônica, a partir da calorimetria Exploratória Diferencial, com método experimental previamente utilizado por Rolemberg (2002) e Costa (2004) para ácidos graxos e triacilgliceróis. Para complementar os resultados também foram capturadas imagens de microscopia óptica com controle de temperatura. Os sistemas aqui estudados apresentaram três comportamentos diferentes da linha *liquidus*: no primeiro grupo estão os sistemas que apresentaram apenas o ponto eutético, no segundo aqueles com ponto eutético e ponto peritético e o último grupo exibe nenhum desses pontos. Para os sistemas que apresentaram ponto peritético, pode-se observar nas imagens de microscopia a recristalização de algumas amostras com o aumento de temperatura, o que evidencia a ocorrência da reação metatética para tais sistemas. Foram utilizados os modelos termodinâmicos para coeficiente de atividade Margules 2 e 3-sufixos e NRTL para ajuste dos dados experimentais dos sistemas que apresentaram apenas ponto eutético simples e ponto eutético e peritético e obteve-se um valor de DQM satisfatório para todos os casos. Já para o modelo preditivo UNIFAC original, os desvios com relação aos valores experimentais foram altos, o que se supõe ser proveniente de simplificações, como a hipótese de uma fase sólida pura, o que neste trabalho se mostrou inadequado.

Palavras-chave: Álcoois graxos – Calorimetria Exploratória Diferencial – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido

ABSTRACT

Fatty alcohols are minor constituents of vegetal tissues, being mainly found in vegetal waxes. Fatty alcohols are used in industry as emulsifiers, surfactants or emollients agents. There are many studies about the use of fatty alcohol associated with fatty acids as substitutes for the hydrogenation process of margarine manufacturing and other edible emulsions, for example. Solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols is an important tool for understanding the behavior of fatty complex mixtures. Thus, this work aimed to study diagrams of solid-liquid equilibrium of binary systems of even saturated fatty alcohols from eight to eighteen atoms in the carbon chain by differential scanning calorimetry (DSC). This method was previously used by Rolemberg (2002) and Costa et al. (2007a, 2009a, 2009b, 2009c) for fatty acids and triacylglycerols systems. To complement the study were also captured images for some systems by optical microscope with temperature control. The *liquidus* line of the studied systems showed three different behaviors: one showed only the eutectic point, another the eutectic and peritectic points or neither eutectic nor peritectic point. For systems that had peritectic point, it could be observed in the microscopy images the recrystallization of the compositions that was investigated on the microscopy, even with the temperature increase. This behavior corroborates the existence of the metatetic reaction in these systems. Margules-2-suffix, Margules-3-suffix, NRTL, UNIFAC and UNIFAC-Dortmund models were applied to fit the experimental data. The best fit for the systems that exhibit peritectic and eutectic points were obtained through Margules and NRTL models. UNIFAC and UNIFAC-Dortmund models have showed high deviation compared to experimental data of the modeled systems.

Keywords: Fatty alcohols – Differential Scanning Calorimetry – Solid-liquid phase equilibrium.

ÍNDICE

1.	Introdução e Justificativa.....	1
2.	Revisão bibliográfica	3
2.1.	Álcoois graxos	3
2.2.	Polimorfismo.....	5
2.3.	Termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido.....	7
2.3.1.	<i>Diagramas de equilíbrio sólido-líquido</i>	9
2.3.2.	<i>A Regra das Fases</i>	12
2.3.3.	<i>A Regra da Alavanca</i>	14
2.4.	Determinação experimental dos diagramas de fase	16
2.4.1.	<i>Métodos Estáticos</i>	16
2.4.1.1.	Métodos Analíticos	16
2.4.1.2.	Métodos Sintéticos	17
2.4.2.	<i>Métodos Dinâmicos</i>	17
2.4.2.1.	Análise térmica	18
o	Análise térmica diferencial (DTA)	18
o	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	18
2.4.2.2.	Observação visual	19
2.4.2.3.	Método dilatométrico	19
2.5.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	19
2.5.1.	<i>Tipos de calorímetros exploratórios diferenciais (DSCs)</i>	21
2.5.1.1.	DSC de compensação de potência.....	22
2.5.1.2.	DSC de fluxo de calor.....	23
2.6.	Modelos para coeficiente de atividade.....	24
2.6.1.	<i>Modelo de Margules</i>	25
2.6.2.	<i>NRTL</i>	26
2.6.3.	<i>UNIFAC</i>	27
3.	Objetivos.....	29
4.	Procedimento experimental.....	31

4.1.	Materiais e métodos	31
4.1.1.	<i>Equipamentos:</i>	31
4.1.2.	<i>Reagentes</i>	31
4.2.	Calibração do Calorímetro Exploratório Diferencial	33
4.3.	Procedimento experimental	36
4.3.1.	<i>Determinação da Temperatura Característica</i>	39
4.4.	Desvios Experimentais	41
4.4.1.	<i>Determinação do Desvio da Técnica</i>	41
4.5.	Determinação do diagrama de fases e interpretação das curvas térmicas diferenciais.....	45
4.6.	Microscopia óptica.....	48
4.7.	Modelagem termodinâmica	49
4.8.	Comparação dos dados experimentais com valores encontrados na literatura 50	
5.	Resultados e discussão	53
5.1.	Avaliação dos desvios experimentais	53
5.1.1.	<i>Desvio relacionado à fração molar</i>	53
5.1.2.	<i>Desvios relacionados ao equipamento e ao operador</i>	54
5.1.3.	<i>Desvios relacionados à técnica experimental</i>	55
5.2.	Diagramas de fase	59
5.2.1.	Sistemas com ponto eutético simples.....	62
5.2.1.1.	Microscopia óptica.....	70
5.2.1.2.	Diagrama de equilíbrio sólido-líquido.....	74
5.2.1.3.	Comparação com resultados da literatura	76
5.2.2.	Sistemas com pontos eutético e peritético.....	79
5.2.2.1.	Microscopia óptica.....	87
5.2.2.2.	Diagrama de equilíbrio sólido-líquido.....	96
5.2.3.	Sistemas sem reação eutética e peritética.....	105
5.2.3.1.	Microscopia óptica.....	110
5.2.3.2.	Diagrama de equilíbrio sólido-líquido.....	118
5.3.	Modelagem termodinâmica	122

5.3.1.	<i>Modelagem termodinâmica para sistemas com ponto eutético simples.....</i>	123
5.3.2.	<i>Modelagem termodinâmica para sistemas com pontos eutético e peritético</i>	133
6.	Conclusões	141
7.	Sugestões para trabalhos futuros.....	143
	Referências Bibliográficas	145
	Apêndice 1.....	153
	Apêndice 2.....	167

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Fórmula química, massa molar, temperatura normal de fusão e ebulição dos álcoois graxos utilizados no projeto.	32
Tabela 2: Sistemas binários de álcoois graxos estudados no projeto.	32
Tabela 3: Faixas de temperatura utilizadas para realização do tratamento térmico e corrida experimental no equipamento de DSC.....	39
Tabela 4: Valores médios de Δx_1 para os sistemas estudados.	54
Tabela 5: Média dos desvios padrões e absolutos das corridas de calibração e corridas realizadas para quantificar o erro inerente ao operador.	55
Tabela 6: Desvios padrão encontrados para os sistemas 1-hexadecanol + 1-octadecanol, 1-decanol + 1-tetradecanol e 1-octanol + 1-tetradecanol feitas em triplicata para a fração molar $x_1 \approx 0,5$	57
Tabela 7: Temperatura de fusão para os álcoois graxos, valores experimentais e da literatura, e desvio relativo entre os resultados.	58
Tabela 8: Composição e temperatura do ponto eutético para os sistemas binários de álcoois graxos saturados que apresentaram diagrama de equilíbrio com ponto eutético simples.	65
Tabela 9: Desvio quadrático médio para os resultados experimentais e medidos por Domńska e Gonzalez (1997) dos sistemas 1-octanol + 1-tetradecanol, 1-decanol + 1-tetradecanol e 1-decanol + 1-hexadecanol.	77
Tabela 10: Composição e temperatura dos pontos eutético e peritético para os sistemas binários de álcoois graxos saturados que apresentaram diagrama de equilíbrio com ponto eutético e peritético.....	84
Tabela 11: Temperaturas e entalpias de fusão para os álcoois graxos saturados utilizados na modelagem termodinâmica dos resultados.....	123
Tabela 12: Resultados obtidos utilizando os modelos termodinâmicos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL para cálculo de γ_i^L para sistemas que apresentaram ponto eutético simples.	124
Tabela 13: Desvio quadrático médio (DQM) dos resultados experimentais e dos modelos ajustados para sistemas que apresentaram ponto eutético simples.....	124
Tabela 14 Valores de coeficiente de atividade da fase líquida e temperatura de fusão para os modelos preditivos UNIFAC e UNIFAC-Dortmund referentes ao sistema 1-octanol + 1-tetradecanol.....	132

Tabela 15: Valores de coeficiente de atividade da fase líquida obtidos para o ajuste dos dados experimentais aos modelos Margules e NRTL referentes ao sistema 1-octanol + 1-tetradecanol.	132
Tabela 16: Parâmetros dos modelos termodinâmicos Margules 2 e 3 sufixos para sistemas que apresentaram ponto eutético e peritético, com a proporção estequiométrica 2-1-1.	134
Tabela 17: Parâmetros do modelo termodinâmico NRTL para sistemas que apresentaram ponto eutético e peritético, com a proporção estequiométrica 2-1-1.	134
Tabela 18: Desvio quadrático médio (DQM) dos resultados experimentais e dos modelos ajustados para sistemas que tem ponto eutético e peritético.	134
Tabela 18: Valores de coeficiente de atividade da fase líquida para os modelos preditivos UNIFAC e UNIFAC-Dortmund referentes ao sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol.	140
Tabela 19: Valores de coeficiente de atividade da fase líquida para o ajuste dos dados experimentais aos modelos Margules e NRTL referentes ao sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol.	140
Tabela I 1: Dados de ESL para o sistema 1-octanol (1) + 1-dodecanol (3).....	154
Tabela I 2: Dados de ESL para o sistema 1-octanol (1) + 1-tetradecanol (4).....	155
Tabela I 3: Dados de ESL para osistema 1-decanol (2) + 1-tetradecanol (4).....	156
Tabela I 4: Dados de ESL para o sistema 1-decanol (2) + 1-hexadecanol (5).....	157
Tabela I 5: Dados de ESL para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-octadecanol (6).....	158
Tabela I 6: Dados de ESL para o sistema 1-octanol (1) + 1-decanol (2).....	159
Tabela I 7: Dados de ESL para o sistema 1-decanol (2) + 1-dodecanol (3).....	160
Tabela I 8: Dados de ESL para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-hexadecanol (5).....	161
Tabela I 9 Dados de ESL para o sistema 1-tetradecanol (4) + 1-octadecanol (6).....	162
Tabela I 10: Dados de ESL para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-tetradecanol (4).....	163
Tabela I 11: Dados de ESL para o sistema 1-tetradecanol (4) + 1-hexadecanol (5).....	164
Tabela I 12: Dados de ESL para o sistema 1-hexadecanol (5) + 1-octadecanol (6).....	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético e eutético; (c) com solubilidade parcial na fase sólida.....	11
Figura 2: Diagrama de fases do sistema binário formado pelos compostos A e B.	15
Figura 3: Termograma para calibração da linha base do equipamento DSC.	34
Figura 4: Esquema do equipamento com atmosfera inerte para fusão das amostras.	37
Figura 5: Representação do cadinho hermético de e sua respectiva tampa de alumínio utilizados no equipamento DSC.....	38
Figura 6: Sinal do fluxo de calor de um DSC em uma transição..	40
Figura 7: Construção do diagrama de fases a partir dos termogramas para o sistema 1-octanol + 1-decanol.	47
Figura 8: Representação dos termogramas dos álcoois graxos puros.....	56
Figura 9: Exemplos de alguns termogramas encontrados neste trabalho	60
Figura 10: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol.....	63
Figura 11: Termogramas para o sistema 1-octanol + 1-dodecanol..	64
Figura 12: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-octanol + 1-dodecanol	65
Figura 13: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-octanol + 1-tetradecanol ..	66
Figura 14: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-decanol + 1-tetradecanol .	66
Figura 15: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-decanol + 1-hexadecanol.	67
Figura 16: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol	67
Figura 17: Gráfico de Tamman para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol.....	69
Figura 18: Imagens de microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol para $x_3 \approx 0,7$	71
Figura 19: Imagens de microscopia óptica para o sistema 1-decanol + 1-hexadecanol ...	73
Figura 20: Representação do diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol.....	75

Figura 21: Diagramas de equilíbrio sólido-líquido para os sistemas binários de álcoois graxos. (a) 1-octanol + 1-tetradecanol e 1-decanol + 1-hexadecanol. (b) 1-decanol + 1-tetradecanol.....	78
Figura 22: Termogramas para o sistema 1-octanol + 1-decanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_1 \approx 0,90$	80
Figura 23: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-octanol + 1-decanol	81
Figura 24: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-decanol + 1-dodecanol	82
Figura 25: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol.	82
Figura 26: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol	83
Figura 27: Diagrama de Tamman para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol.....	85
Figura 28: Diagrama de Tamman para o sistema 1-octanol + 1-decanol	86
Figura 29: Microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para $x_3 \approx 0,70$	88
Figura 30: Microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para $x_3 \approx 0,40$	89
Figura 31: Microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para $x_3 \approx 0,20$	91
Figura 32: Microscopia óptica para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol para $x_4 \approx 0,20$	93
Figura 33: Microscopia óptica para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol para diferentes composições	95
Figura 34: Diagrama de fases do sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol	98
Figura 35: Diagrama de fases do sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol	101
Figura 36: Diagrama de fases do sistema 1-octanol + 1-decanol.....	103
Figura 37: Diagrama de fases do sistema 1-decanol + 1-dodecanol.....	104
Figura 38: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol	106

Figura 39: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-tetradecanol + 1-hexadecanol	107
Figura 40: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol.	107
Figura 41: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$	109
Figura 42: Microscopia para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,10$	111
Figura 43: Microscopia para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,40$...	112
Figura 44: Microscopia para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,70$	113
Figura 45: Microscopia para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,90$...	114
Figura 46: Microscopia para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol para $x_5 \approx 0,20$	115
Figura 47: Termograma para o sistema 1-hexadecanol mais 1-octadecanol para $x_5 \approx 0,20$	116
Figura 48: Microscopia para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol para $x_5 \approx 0,60$	117
Figura 49: Microscopia para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol para $x_5 \approx 0,90$	118
Figura 50: Diagrama de fases para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol.	119
Figura 51: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-octanol + 1-dodecanol..	125
Figura 52: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-octanol + 1-tetradecanol.	126
Figura 53: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-decanol + 1-tetradecanol	127
Figura 54: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-decanol + 1-hexadecanol	128
Figura 55: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol	129

Figura 56: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-octanol + 1-decanol...	135
Figura 57: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-decanol + 1-dodecanol.	136
Figura 58: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol	137
Figura 59: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol	138
Figura II 1: Termogramas para o sistema 1-octanol + 1-dodecanol.	168
Figura II 2: Termogramas para o sistema 1-decanol + 1-tetradecanol.	169
Figura II 3: Termogramas para o sistema 1-octanol + 1-tetradecanol	170
Figura II 4: Termogramas para o sistema 1-decanol + 1-hexadecanol.	171
Figura II 5: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol.	172
Figura II 6: Termogramas para o sistema 1-octanol + 1-decanol	173
Figura II 7: Termogramas para o sistema 1-decanol + 1-dodecanol.	174
Figura II 8: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol.	175
Figura II 9: Termogramas para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol.	176
Figura II 10: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol	177
Figura II 11: Termogramas para o sistema 1-tetradecanol + 1-hexadecanol.	178
Figura II 12:: Termogramas para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol	179

NOMENCLATURA

A_{ij} – parâmetro de interação binário dos componentes i e j

C_p - capacidade calorífica

e – ponto eutético

eq - equipamento

f – fugacidade

F – grau de liberdade de um sistema

g – grama

g_{ij} - energia característica da interação dos componentes i e j

G – Energia de Gibbs

H - entalpia

K - Kelvin, constante de equilíbrio de reação

L - líquido

l – líquido

m - massa

min – minutos

n – número de moles

N – número de componentes do sistema

op - operador

p – ponto peritético

P – pressão

PM – massa molecular

R - constante universal dos gases

s - segundos

T – temperatura

tec – técnica experimental

x - fração molar

Letras gregas

α - parâmetro de aleatoriedade da mistura, forma sólida de um álcool graxo

β - forma sólida de um álcool graxo

γ - coeficiente de atividade, forma sólida de um álcool graxo

Δ - diferença (variação) entre uma mesma propriedade

Superescritos

^o - estado padrão

l – fase líquida

s – fase sólida

Subscritos

1 – 1-octanol

2 – 1-decanol

3 – 1-dodecanol

4 – 1-tetradecanol

5 – 1-hexadecanol

6 – 1-octadecanol

E – ponto eutético

fus – fusão

i – componente *i* qualquer da mistura

P – ponto peritético

trans - transição

trans,puro – transição do componente puro

Siglas

DQM – Desvio quadrático médio

DSC – Differential Scanning Calorimetry

DTA – Differential Thermal Analysis

ESL – Equilíbrio sólido-líquido

ESS – Equilíbrio sólido-sólido

ICTAC – International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

NIST – National Institute of Standards and Technology

NRTL – Non-Random two-liquids

1. Introdução e Justificativa

O estudo do equilíbrio de fases ajuda a minimizar custos das indústrias de processo (de alimentos, química e farmacêutica), nas quais os processos de separação podem ser responsáveis pela viabilidade ou não da fabricação de um produto e, por conseqüência, acabam sendo responsáveis por parte do valor agregado do produto final. Para um entendimento adequado destes processos faz-se uso, na grande maioria das vezes, de dados experimentais nas condições em que o processo de separação ocorra.

A agroindústria de óleos vegetais viveu um período de grande prosperidade no Brasil associado à geração de produtos alimentícios e produtos para ração animal. Com o crescente interesse no biodiesel, ela deverá passar por um novo período de expansão e ampliação das escalas de produção, que poderá ser aproveitado para diversificação de produtos e para ampliar as bases da indústria oleoquímica brasileira, com a produção de, por exemplo, álcoois graxos, nutracêuticos e de outros derivados com alto valor agregado.

Álcoois graxos são constituintes naturais de óleos e gorduras, muito encontrados em óleos de peixes e membranas de microorganismos. Devido à baixa pressão de vapor apresentada pelos mesmos, além de sua instabilidade quando submetidos a altas temperaturas, a aplicação do processo de cristalização para separação dos seus componentes é preferível à destilação.

Ao se empregar a técnica da cristalização, o conhecimento preciso das regiões de equilíbrio entre o sólido e o líquido, que é representado pelo diagrama de fases, torna-se uma ferramenta poderosa para o desenvolvimento, controle e otimização do processo.

A Calorimetria e a Análise Térmica Diferencial são aplicáveis, dentre tantas áreas, em pesquisas tecnológicas e científicas que envolvem processos físicos, químicos ou biológicos (SABBAH et al., 1999). As técnicas térmicas diferenciais, entre as quais se inclui a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), geralmente

são empregadas para a obtenção de dados de ESL em sistemas inorgânicos, usualmente metálicos. Nos últimos anos, vários autores vêm aplicando a calorimetria exploratória diferencial em sistemas orgânicos (HUANG e CHEN, 2000; PAUNOVIC e MEHROTRA, 2000; INOUE, TOHRU et al., 2004a; INOUE, TOHRU et al., 2004b; INOUE, TOHRU et al., 2004d; COSTA et al., 2007b; COSTA et al., 2009a; COSTA et al., 2009b; COSTA et al., 2009c).

O objetivo principal deste projeto consistiu na determinação experimental de dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) de misturas binárias de alguns álcoois graxos saturados através da Calorimetria Exploratória Diferencial e a construção do diagrama de fases para tais misturas, considerando todos os detalhes sobre a calibração do equipamento, precisão e possíveis fontes de erro nas análises, assim como descrito por Rolemberg (2002) para alguns sistemas graxos. As informações e metodologias matemáticas desenvolvidas poderão auxiliar nos projetos de cristalização destes sistemas.

Dentro do grupo de pesquisa onde se desenvolveu esta pesquisa, vários trabalhos sobre o equilíbrio sólido-líquido de misturas graxas já foram publicados (COSTA et al., 2007a; COSTA et al., 2007b, COSTA et al., 2009a; COSTA et al., 2009b; COSTA et al., 2009c). E vale salientar que uma boa parte dos dados e diagramas de equilíbrio aqui apresentados são publicações inéditas na literatura científica e que a compreensão dos mesmos se mostrou muito complexa e, para um melhor estudo, é necessário o uso de outras técnicas analíticas.

2. Revisão bibliográfica

Nesta seção, são abordados, de maneira resumida, alguns fundamentos necessários para o desenvolvimento do estudo.

2.1. Álcoois graxos

Os álcoois graxos são álcoois de cadeia longa, presentes em pequenas quantidades em óleos vegetais, mas em grande quantidade em alguns óleos marinhos. São encontrados também em ceras de óleos vegetais, esterificados com um ácido graxo (GORDON, c2002).

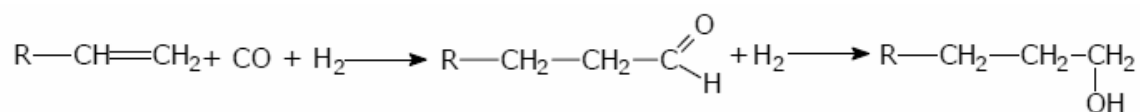
Os álcoois graxos de cadeia longa são usualmente encontrados em ceras de muitos alimentos e já foram isolados da cana-de-açúcar, espinafre e cera de abelha (FERNÁNDEZ-ARCHE et al., 2009). As ceras de girassol, soja e amendoim incluem ésteres de ácidos graxos de cadeia longa e um álcool graxo monoinsaturado, geralmente álcool eicosenóico (HENON et al., 2001).

O álcool láurico (C_{12}) solidifica em à temperatura ambiente e possui um odor suave. Álcoois primários com alta massa molar são sólidos à temperatura ambiente e não possuem odor. A sua solubilidade em água decresce conforme cresce a sua massa molar e a sua solubilidade em solventes orgânicos aumenta (JOHNSON, 1988).

Álcoois graxos também podem ser obtidos através de síntese orgânica preferencialmente por três vias distintas: hidrogenação catalítica de ácidos graxos, a síntese Oxo e o processo Ziegler (JOHNSON, 1988). A purificação dos produtos da reação pode ser realizada por destilação, mas principalmente no caso de componentes termolábeis, como os álcoois de cadeia mais longa e insaturados, a separação por cristalização é mais recomendada.

A síntese Oxo (ou hidroformilação) baseia-se na produção de combustíveis líquidos e produtos químicos a partir do carbono. Consiste na reação de uma

olefina com monóxido de carbono e hidrogênio, resultando em um aldeído e uma cetona (MATAR et al., 1989). Álcoois especiais, como álcoois graxos, são obtidos através de processos de hidrogenação dos aldeídos da reação de hidroformilação representada a seguir.



Outra via de produção de álcoois graxos, nomeada processo Ziegler, tem como matéria-prima compostos orgânicos de alumínio, que contém um radical metileno ligado ao mesmo. O alumínio sofre auto-oxidação quando em contato com oxigênio formando alcóxido e rapidamente se decompõem em álcoois primários quando entra em contato com água e/ou ácidos.

Álcoois graxos são utilizados como emulsificantes, emolientes e espessantes na indústria de alimentos e de cosméticos (JOHNSON, 1988; KOGAN e GARTI, 2006; PERNETTI et al., 2007). São surfactantes não-iônicos usados na fabricação de detergentes, usados como solventes industriais, e também podem ser empregados como bio-combustíveis (JOHNSON, 1988; CANOIRA et al., 2006).

A importância dos álcoois graxos para a nutrição e para a saúde humana ainda não foi muita investigada, mas atividades anti-virais já foram relatadas, indicando seu uso potencial na área médica e como componente de suplementos alimentares (HIROTANI et al., 1991). Alguns outros benefícios de atividade fisiológica já foram atribuídos aos álcoois graxos de cadeia longa como a diminuição na agregação de plaquetas e diminuição nas taxas de colesterol do sangue (SINGH et al., 2006).

2.2. Polimorfismo

Quase todos os triacilgliceróis, ácidos graxos e álcoois graxos possuem duas ou mais formas cristalinas diferentes sob uma determinada condição termodinâmica. Essas diferentes fases sólidas são chamadas de fases *polimórficas* ou de fases *politípicas*.

O politipismo, muito estudado nos materiais cerâmicos e metálicos, é causado por uma mudança na seqüência de empacotamento, em camadas, da parte mais longa da cadeia carbônica em uma direção particular. Essa mudança no empacotamento das cadeias só é percebida no arranjo tridimensional das células unitárias e ocorre apenas quando a energia de interação entre as diferentes camadas é suficientemente fraca para que a seqüência de empacotamento das cadeias seja alterada (GARTI e SATO, 1988).

O polimorfismo é um fenômeno que pode ocorrer em vários sistemas (graxos ou metálicos, por exemplo) e é caracterizado por apresentar diferentes estruturas cristalinas, tendo assim, diferentes pontos de fusão (HAASE e SCHÖNERT, 1969). Nos sistemas graxos, o polimorfismo está relacionado às mudanças de fase e modificações estruturais dos compostos sólidos. Este fenômeno afeta significativamente as propriedades físicas dos produtos finais como gorduras comestíveis (chocolates) e cosméticos e tem uma implicação crítica no entendimento do comportamento biológico de vários sistemas lipídicos (GARTI e SATO, 1988).

Segundo Sato (2001), o polimorfismo pode ser influenciado pela estrutura molecular da cadeia carbônica e por muitos fatores externos, como por exemplo, temperatura, pressão, solventes, taxa de cristalização, impurezas.

A análise térmica diferencial (DTA) fornece informações sobre o número e as temperaturas de transição de fases. Os resultados da análise térmica são importantes para se determinar a estabilidade térmica, a estrutura do cristal e a energia de rede do cristal.

Kolp e Lutton (1951) observaram o polimorfismo dos álcoois graxo 1-hexadecanol e 1-octadecanol por difração de raio-X e por métodos térmicos. Também foram investigadas as transformações de fases em dois tipos de álcool palmítico comercial, um contendo uma pequena quantidade de álcool esteárico e outro com alto grau de pureza, pelo método dilatométrico, raios-X e estudos dielétricos (VINES e MEAKINS, 1959). Watanabe (1961) estudou o polimorfismo para álcoois de cadeia par do C_{12} ao C_{34} por raio-X e por análise térmica, e percebeu que as transições são reversíveis para álcoois de C_{14} a C_{26} , e são irreversíveis para os álcoois de C_{28} a C_{34} aparecendo apenas no resfriamento.

Segundo Watanabe (1961), na nomenclatura das fases polimórficas de álcoois graxos, classificam-se três formas distintas: alfa, beta e gama. A forma “alfa” (α), em que a cadeia carbônica é vertical ao plano do grupo terminal -OH e é rotacional, aparece nos pontos de fusão e congelamento, e existe como uma forma metaestável em uma pequena faixa de temperatura próxima ao ponto de fusão, que gradualmente se transforma na forma estável “gama” (γ). Na forma γ , a cadeia carbônica está inclinada com relação ao plano do grupo terminal -OH e não tem o movimento rotacional. Esta forma aparece abaixo do ponto de transição apenas para álcoois de cadeia par e é estável a baixas temperaturas. O resfriamento abrupto da forma α gera a forma “beta” (β) que apresenta cadeia carbônica vertical em relação ao plano do grupo terminal -OH e também não é rotacional. Esta forma β também se transforma, gradualmente, na forma γ . A forma β aparece abaixo da temperatura de transição principalmente para álcoois de cadeia ímpar e para álcoois de cadeia par com poucos átomos de carbono (WATANABE, 1961).

2.3. Termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido

Um sistema alcança o equilíbrio termodinâmico quando suas propriedades são independentes do tempo e não há transferência de energia ou matéria entre o sistema e suas redondezas. As fases do sistema mantêm igualdade de pressão, temperatura e fugacidade dos componentes (SAGE, 1965).

O desenvolvimento dos modelos para representação do equilíbrio de fases parte da igualdade das fugacidades de cada composto presente em cada fase. O equilíbrio entre c componentes em uma mistura sólido-líquido, à temperatura (T) e pressão (P) constantes, é representado pela igualdade das fugacidades, f_i , de cada componente i em cada uma das fases sólida (s) e líquida (L) (SANDLER, 1999).

$$f_i^s = f_i^L \quad (1)$$

ou, partindo-se da definição de atividade, o equilíbrio sólido-líquido pode ser descrito através da seguinte equação:

$$x_i^s \gamma_i^s f_i^{\circ s} = x_i^L \gamma_i^L f_i^{\circ L} \quad (2)$$

x_i é a fração molar, γ_i o coeficiente de atividade e f_i° é a fugacidade do componente i puro, nas condições de temperatura e pressão do sistema. A derivação das equações de equilíbrio sólido-líquido pode ser obtida em várias fontes, como, por exemplo Prausnitz et al. (1986).

Um ciclo termodinâmico, passando pelo ponto triplo, é utilizado para obter a expressão da razão das fugacidades dos componentes puros no estado de referência relacionando esta razão à variação da energia de Gibbs, o que resulta em (PRAUSNITZ et al., 1986):

$$\ln\left(\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^L \gamma_i^L}\right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,trp}} \left(\frac{T_{i,trp}}{T} - 1\right) - \frac{Cp_i}{R} \left(\frac{T_{i,trp}}{T} - 1\right) + \frac{\Delta Cp_i}{R} \ln \frac{T_{i,trp}}{T} \quad (3)$$

sendo $\Delta H_{i,fus}$ a entalpia de fusão do composto i , $T_{i,trp}$ a temperatura do ponto triplo do composto i , ΔCp_i a diferença entre a capacidade calorífica do composto i nas fases líquida e sólida. Na equação mostrada acima, não foi levada em consideração a transição de fases que pode ocorrer no estado sólido, o que acarretaria na adição de mais um termo de entalpia relacionado à mesma. Supondo que, na maioria dos casos, a temperatura do ponto triplo se aproxima bastante da temperatura de fusão e a diferença entre as entalpias de fusão a estas temperaturas é praticamente desprezível, pode-se substituir a temperatura do ponto triplo pela temperatura de fusão do componente e utilizar a entalpia de fusão a esta mesma temperatura. Considerando que as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida não diferem significativamente, e que a contribuição do termo entalpia é bastante superior aos termos das capacidades caloríficas, a equação (3) se reduz a:

$$\ln\left(\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^L \gamma_i^L}\right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,fus}} \left(\frac{T_{i,fus}}{T} - 1\right) \quad (4)$$

Para alguns sistemas graxos não existe a formação de uma solução na fase sólida em toda a faixa de composição dos diagramas, isto é, há uma imiscibilidade dos componentes nesta fase e cada composto se cristaliza como um sólido puro. Desta maneira, a atividade do componente i na fase sólida no equilíbrio, representada por $x_i^s \gamma_i^s$, pode ser substituída pela atividade do sólido puro ($x_i^s \gamma_i^s = 1$). Assim, a equação (4) torna-se:

$$\ln\left(\frac{1}{x_i^L \gamma_i^L}\right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,fus}} \left(\frac{T_{i,fus}}{T} - 1\right) \quad (5)$$

2.3.1. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido

Os compostos de uma mistura, quando estão em equilíbrio sólido-líquido podem apresentar comportamentos diversos, gerando alguns tipos de sistemas, cada qual com uma característica própria. Estes sistemas podem ser classificados a partir do número de componentes, das suas propriedades e da miscibilidade desses componentes. As combinações possíveis aumentam em número e complexidade, de acordo com o número de componentes do sistema (NÝVLT, 1977).

A partir dos muitos sistemas de equilíbrio sólido-líquido são formados muitos tipos, complexos ou não, de diagramas de fase. Para misturas graxas, muitos autores já mostraram que os seus diagramas podem apresentar dois tipos de comportamento: sistemas que apresentam apenas o ponto eutético e sistemas que apresentam o ponto eutético e o ponto peritético. Este último surge devido à formação de um composto na fase sólida com ponto de fusão incongruente (DOMANSKA e GONZALEZ, 1997; COSTA, 2004; HIMAWAN et al., 2006). Sistemas graxos que diferem de dois e quatro átomos de carbono entre as cadeias graxas que formam a mistura apresentam um ponto eutético e um ponto peritético e sistemas que diferem de seis ou mais átomos de carbono apresentam

apenas o ponto eutético (SMALL, 1986). Foi constatado em trabalhos anteriores (COSTA et al., 2009a) que os sistemas binários de ácidos graxos saturados que tem diferença de seis átomos de carbono entre suas cadeias carbônicas também tem ponto peritético. Este se localiza muito próximo ao ponto eutético (± 3 K acima) o que dificulta a confirmação da sua existência. Um terceiro tipo de diagramas de fase, que segundo a literatura, também pode ser encontrado nos sistemas graxos é aquele com formação de solução sólida nas extremidades (SATO, 2001).

A Figura 1a mostra um diagrama de fase com ponto eutético. O ponto eutético é definido como sendo a região no diagrama de fases (quando o mesmo não apresenta a formação de uma solução sólida), na qual os dois compostos puros *A* e *B*, na forma sólida, estão em equilíbrio com uma solução líquida de composição específica X_E (Figura 1a).

A reação eutética é uma reação reversível de uma fase líquida que se transforma em duas (ou mais) fases sólidas diferentes durante o resfriamento de um sistema. Essa reação de equilíbrio ocorre ao longo da linha eutética na temperatura eutética (T_E). No ponto eutético, X_E (Figura 1a), as frações da fase líquida e da fase sólida são iguais (GAMSJAGER et al., 2008).

O ponto peritético é característico de sistemas em que dois componentes, *A* e *B*, formam um composto intermediário *C* com proporções estequiométricas em relação aos compostos puros. Quando o composto formado é estável na sua temperatura de fusão, ou seja, o material fundido possui a mesma composição do composto *C*, surge um ponto incongruente no diagrama. Caso o material obtido na fusão do composto *C* tenha uma composição diferente do mesmo, tem-se um ponto incongruente ou ponto peritético (Figura 1b). A formação desse composto se dá através de uma reação química ou associação física entre as moléculas que formam o sistema (WALAS, 1985; SLAUGHTER e DOHERTY, 1995). O ponto peritético só vai existir se a fusão do composto *C* formado for uma fusão

incongruente, ou seja, o composto C deixa de existir antes do seu provável ponto de fusão.

Segundo a IUPAC a reação peritética é uma reação isotérmica reversível entre duas fases, uma líquida e uma sólida, que forma no resfriamento de um sistema binário, ternário ou de maior ordem uma, duas, $N - 1$ novas fases sólidas. O ponto peritético é definido pela composição e pela temperatura peritética (T_p) que garantem que a sua composição se encontra entre as composições das fases líquida e sólida que o formam (GAMSJAGER et al., 2008).

Algumas vezes, os sistemas podem apresentar uma solubilidade parcial, formando uma solução sólida nos extremos dos diagramas de fases, semelhante ao mostrado na Figura 1c, no caso de substâncias que formam a mistura se solidificarem com diferentes estruturas cristalinas (ARONS e LOOS, 1994).

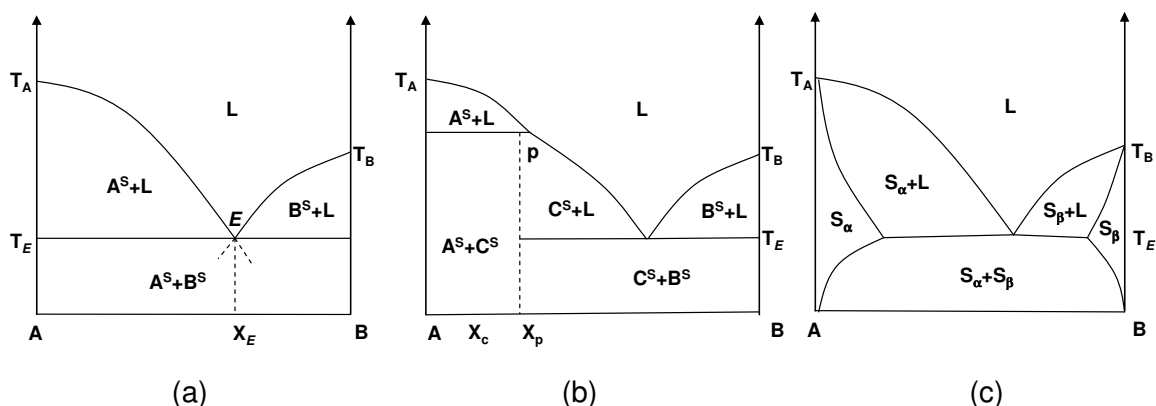


Figura 1: Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético e eutético; (c) com solubilidade parcial na fase sólida.

Independente de qual tipo de diagrama de fases se encontre nos sistemas graxos cabe aqui a definição da linha *liquidus* e da linha *solidus*: Acima da linha *liquidus* apenas líquido pode existir e abaixo da linha *solidus* apenas sólido pode existir (AZEVEDO, 1995). Por exemplo, na Figura 1a, a linha *liquidus* é dada pela linha que liga o ponto T_A , que é a temperatura de fusão do composto A , ao ponto E , o ponto eutético e desse até T_B , temperatura de fusão do composto B . A linha

solidus é, nesse caso, a linha T_E que representa a temperatura do ponto eutético. A mesma descrição pode ser feita para as Figuras 1b e 1c, sendo que em um mesmo diagrama de fases pode haver mais de uma linha *liquidus* e mais de uma linha *solidus*, obedecendo-se a definição acima.

Para sistemas binários de ácidos graxos saturados já estudados por este grupo de pesquisa (COSTA et al., 2007b; COSTA et al., 2009b; COSTA et al., 2009c) os diagramas de fase se mostraram mais complexos do que os representados na Figura 1. O que se obteve foram sistemas que apresentaram, além dos pontos eutético e peritético, uma outra transição que foi associada à reação metatética.

A reação metatética é uma reação isotérmica reversível de uma mistura sólida, γ , que se transforma em uma fase sólida diferente, α , mais uma fase líquida, l , durante o resfriamento de um sistema ($\gamma \leftrightarrow \alpha + l$) (GAMSJAGER et al., 2008). Durante o aquecimento, o líquido (l) e o sólido α , que são gerados pela reação peritética se recristalizam em uma nova fase sólida γ , que com o aumento da temperatura começará a se fundir e só então se inicia a região de ESL, onde a fase sólida γ está em equilíbrio com o líquido gerado pela fusão.

2.3.2. A Regra das Fases

Estabelecida em 1876 por Josiah Willard Gibbs, a Regra das Fases relaciona o número de fases, o número de componentes e o número de graus de liberdade ou a variância de um sistema em equilíbrio no qual se assume que somente a pressão, a temperatura e a composição são variáveis determinantes (RICCI, 1966). A Regra das Fases foi considerada na proposição dos equilíbrios que ocorrem na fase sólida dos sistemas binários estudados nesse trabalho.

O número de componentes de um sistema (N) é o número de variáveis independentes necessárias para o estabelecimento da composição de todas as fases do mesmo. Em um sistema no qual não ocorre reação química a Regra das

Fases consiste de N componentes em equilíbrio em π fases e o número de graus de liberdade (F) desse sistema é dado pelo número de variáveis intensivas que têm que ser especificadas para se determinar qual é o estado do sistema (RICCI, 1966; ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975; WALAS, 1985).

Se uma fase contém N componentes, sua composição é dada por $N - 1$ frações molares. Além da composição (x), a temperatura (T) e a pressão (P) também devem ser especificadas para se determinar completamente o estado do sistema. Então, para um determinado sistema o número de variáveis independentes é $\pi(N - 1) + 2$.

No caso de sistemas com equilíbrio de fases, o potencial químico (μ) de cada componente é igual para todas as fases do sistema. Sendo assim, o número de equações em termos do potencial químico, para um sistema com π fases em equilíbrio, se restringe a $N(\pi - 1)$. Então, o número de graus de liberdade para esse sistema é dado pela diferença entre ambas as condições, ou seja:

$$F = N - \pi + 2 \quad (6)$$

As variáveis que descrevem um sistema químico são a composição, a temperatura e a pressão. Através da Regra das Fases é permitido conhecer quantas dessas três variáveis devem ser especificadas para que o valor das demais se torne fixo e isso independe do tamanho do sistema já que se trata de variáveis intensivas.

Na Regra das Fases também se deve considerar relações de equilíbrio adicionais (R) (AZEVEDO, 1995). Por relações de equilíbrio adicionais pode-se entender condições previamente estabelecidas, como por exemplo, um valor determinado de pressão ou a razão fixa entre os componentes do sistema. Também é um fator adicional a ocorrência de reação química dentro do sistema e deve ser considerada desde que essa reação também esteja no equilíbrio porque dessa forma não afeta o potencial químico do componente em questão (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975).

As relações de equilíbrio adicionais limitam o número de variáveis independentes da Regra das Fases e passam a ser consideradas na equação:

$$F = N - \pi + 2 - R \quad (7)$$

2.3.3. A Regra da Alavanca

A Regra da Alavanca permite conhecer através dos diagramas de equilíbrio, a quantidade de cada fase presente em uma dada composição do sistema e também a quantidade de sólido e líquido que deve estar em equilíbrio para uma determinada composição e temperatura. A Regra da Alavanca foi utilizada neste trabalho para confirmar as regiões de equilíbrio dos diagramas estudados.

A Figura 2 apresenta um diagrama de fases de uma mistura binária qualquer formada pelos compostos *A* e *B*. Selecionando-se uma fração molar de $x_B = 0,3$, a porção de líquido e sólido nesse diagrama à temperatura T_1 pode ser obtida através da Regra da Alavanca. Como sugere o nome da regra, ela baseia-se em uma Alavanca, representada na Figura 2 pela linha pontilhada $\overline{km}$. O ponto de apoio da Alavanca está exatamente, nesse exemplo, na fração molar desejada. Por essa comparação a quantidade de líquido é dada pelo segmento $\overline{zk}$ e a quantidade de sólido pelo segmento $\overline{zm}$. De forma geral, pode-se escrever que as quantidades de líquido e sólido são iguais a:

$$\% \text{ líquido} = \left(\frac{\overline{zk}}{\overline{km}} \right) \cdot 100\%$$

$$\% \text{ sólido} = \left(\frac{\overline{zm}}{\overline{km}} \right) \cdot 100\%$$

No exemplo da Figura 2 as porcentagens de líquido e sólido são respectivamente, 41% e 59%. A composição de cada uma das fases é dada pelos extremos da Alavanca, linha *liquidus* para a composição do líquido e linha *solidus* para a composição do sólido. Então, a fase líquida é formada por 0,56 molar de B e 0,44 molar de A. A fase sólida α é formada por 0,12 molar de B e 0,88 molar de A.

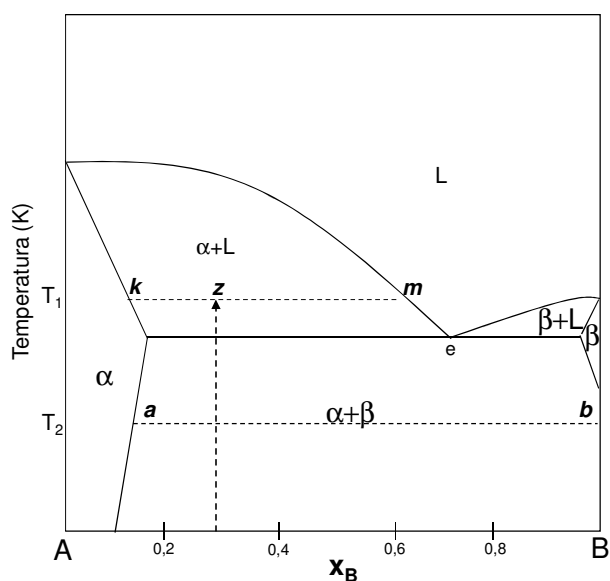


Figura 2: Diagrama de fases do sistema binário formado pelos compostos A e B.

Os cálculos apresentados anteriormente passam a ser ainda mais interessantes quando se faz um balanço de massa porque, a partir do balanço de massa, se torna possível conhecer a quantidade total dos componentes do sistema em cada uma das fases (VANVLACK, 1964). Por exemplo, se o diagrama da Figura 2 estivesse em % peso de B à temperatura T_2 na composição do ponto eutético duas fases sólidas, α e β , estão em equilíbrio. A partir do ponto *a* é possível encontrar a composição da fase sólida α (13% de B e 87% de A). A quantidade de α em equilíbrio com β , através da Regra da Alavanca, é 46%, considerando-se uma amostra de massa igual a 100 g, 46 g dessa amostra estariam na fase α e desses 46 g, 5,98 g seriam de B.

2.4. Determinação experimental dos diagramas de fase

Na determinação experimental dos diagramas de fase a maior dificuldade encontrada é estabelecer o equilíbrio, que geralmente é obtido de forma incompleta e muito lenta (HAASE e SCHÖNERT, 1969). Os métodos utilizados para se determinar experimentalmente os diagramas de fase podem ser divididos em métodos estáticos e métodos dinâmicos.

2.4.1. Métodos Estáticos

Neste método assume-se que o equilíbrio de fases é estabelecido em um sistema heterogêneo e de acordo com o procedimento empregado pode ser subdividido em métodos analíticos e sintéticos (NÝVLT, 1977).

2.4.1.1. Métodos Analíticos

Os componentes do sistema são misturados em uma proporção adequada de modo a se obter uma fase sólida em excesso, ou seja, uma fase líquida saturada para uma temperatura. O sistema é fechado e mantido a temperatura constante por tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio. Amostras da fase sólida e da fase líquida são então retiradas e analisadas. Existem algumas dificuldades na aplicação desta técnica, entre elas:

- Pesagem dos componentes em uma proporção adequada de modo a se obter no equilíbrio uma única fase sólida;
- Desenvolvimento de um equipamento que permita atingir realmente o estado de equilíbrio (temperatura, agitação, etc);
- Determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio;
- Desenvolvimento de métodos para retirada das amostras no equilíbrio;
- Determinação precisa da composição das fases em equilíbrio.

2.4.1.2. Métodos Sintéticos

São baseados no peso ou na medida de componentes individuais para se obter um sistema com composição conhecida. Por este método determina-se o estado no qual a fase sólida desaparece. Este desaparecimento da fase sólida pode ser causado por uma mudança lenta e gradual na temperatura do sistema (métodos politérmicos) ou através da adição de uma porção conhecida de solvente (métodos isotérmicos). O desaparecimento da fase sólida pode ser monitorado visualmente ou usando propriedades físico-químicas ou físicas do sistema.

- **Métodos politérmicos:** os componentes do sistema são pesados e colocados em um recipiente fechado com agitação constante e a temperatura é aumentada vagarosamente até que se determine a temperatura exata em que o sólido se dissolveu.

- **Métodos isotérmicos:** pequenas quantidades de solvente são adicionadas a um sistema heterogêneo cuja composição é conhecida e a temperatura é termostaticamente controlada. Depois de cada adição, o sistema é agitado por um longo período a temperatura constante e o procedimento é repetido até que o sólido desapareça. A composição do equilíbrio é calculada a partir do componente inicial e da porção de solvente adicionada.

2.4.2. Métodos Dinâmicos

Um sistema, de composição conhecida, é aquecido ou resfriado continuamente e durante todo o processo de aquecimento ou resfriamento sua temperatura é monitorada. Algumas propriedades físicas do sistema como a entalpia e o volume, entre outras, podem ser usadas para identificação do equilíbrio. Para esta identificação, a amostra deve ser tão pequena quanto possível de modo a evitar um gradiente de temperatura e composição. O

instrumento usado para medir a temperatura deve estar dentro da amostra para que não exista nenhuma diferença de temperatura entre a amostra e o aparelho medidor. Por isso, é necessário calibrar o medidor com sistemas conhecidos para minimizar erros associados aos efeitos dos gradientes de temperatura e composição anteriormente citados.

2.4.2.1. Análise térmica

O aparecimento ou desaparecimento de uma fase na amostra é acompanhado por uma mudança na entalpia do sistema que é refletida em uma alteração da taxa de aquecimento ou resfriamento. Através desta alteração tem-se a temperatura na qual houve a transição de fases. Esta temperatura é obtida em função do tempo através de curvas de aquecimento ou resfriamento, mas nem sempre se consegue determiná-la com precisão.

o Análise térmica diferencial (DTA)

Utiliza-se de uma amostra referência, cujas propriedades térmicas são semelhantes às da amostra a ser analisada, mas que não apresenta mudança de fase na mesma região da amostra em estudo. A amostra referência e a amostra em estudo são aquecidas ou resfriadas simultaneamente em condições iguais. Durante a transição de fase que ocorre na amostra, a temperatura permanece constante, havendo uma diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência. Anota-se a temperatura do sistema como sendo a temperatura de transição de fases. Neste método usa-se também, a entalpia do sistema na análise da transição de fase.

o Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica calorimétrica relativamente recente e derivada da análise térmica diferencial (DTA). Nesta técnica, uma referência e a amostra são aquecidas a uma taxa constante e quando algum evento térmico ocorre, o equipamento detecta a diferença de

temperatura entre eles e calcula a quantidade de calor absorvida ou liberada pela amostra. A técnica é melhor discutida na seção 2.5 – “Calorimetria Exploratória Diferencial”.

2.4.2.2. Observação visual

A amostra é aquecida ou resfriada em recipiente transparente, o aparecimento ou desaparecimento da fase líquida é observado junto com a temperatura na qual ocorre a transição. A mudança de fase também pode ser reconhecida por uma mudança de cor, do índice de refração, turbidez, etc.

2.4.2.3. Método dilatométrico

O volume da amostra é medido em um dilatômetro em função da temperatura. A mudança no número de fases é percebida por um salto na curva do volume *versus* temperatura.

É impossível recomendar um método simples que seja universal para todo tipo de sistema. Para cada sistema, é necessário escolher através de várias considerações, algumas vezes até por meio de experimentos preliminares, qual é o método que produz os resultados mais confiáveis.

2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os primeiros estudos de polimorfismo empregaram o que pode ser considerada a forma elementar da análise térmica, forma esta que variava entre determinações de pontos de fusão feitos por Heintz em 1849 e depois no trabalho de Nicolet's no ano de 1920, citados em Garti e Sato (1988), e uso das curvas de aquecimento e resfriamento para estudar os triglicerídeos.

Roberts-Austen, citado em Garti e Sato (1988), descobriu em 1899 que poderia ser graficada a diferença de temperatura entre a amostra e as vizinhanças somada à sensibilidade do procedimento usado. Essa descoberta, fez com que Le Chatelier desenvolvesse em 1904 o DTA e que Haighton e Hannewijk no ano de 1958 descrevessem a técnica diferencial para melhorar a detecção e a gravação das transições térmicas.

De acordo com a Confederação Internacional para Análises Térmicas e Calorimetria (ICTAC) define-se *Calorimetria Exploratória Diferencial* (DSC) como “uma técnica na qual a taxa do fluxo de calor (energia) para uma amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura enquanto a temperatura da amostra, em um ambiente específico, é programada”.

As transições de fases, mudança de um estado físico da matéria para outro, são governadas pelas forças intermoleculares que são responsáveis pela união das moléculas em qualquer um dos estados físicos que a mesma se encontre (sólido, líquido ou gasoso) e são maiores, quanto maior for o estado de agregação da substância, aumentado dessa forma, do estado gasoso para o sólido. Para tirar as moléculas do arranjo cristalográfico ordenado, que ocorre na forma sólida, para um arranjo mais desordenado que existe no líquido, com distâncias um pouco maiores entre as moléculas, é necessário fornecer energia a elas e a energia fornecida será maior quanto maior for o estado de agregação dessas moléculas. Por exemplo, a energia fornecida para fundir a amostra tem que ser maior que a energia fornecida para que ocorra um rearranjo dessas moléculas em outra estrutura cristalina.

A absorção ou desprendimento de calor sem que ocorra uma variação da temperatura é característico de uma mudança no estado de agregação de uma substância. O DSC determina o calor de transição, (Q), que é consumido ou liberado durante um evento térmico que ocorre na amostra e esse calor de transição é relacionado ao fluxo de calor medido pelo equipamento (CASTELLAN, 1999).

Uma grande vantagem do uso da técnica de DSC está na capacidade da mesma de determinar transições de fases sólido-sólido que não podem ser observadas tão precisamente através das técnicas visuais. As transições sólido-sólido (polimorfismo) podem ser detectadas apenas quando se fornecem as condições ideais para a formação das fases cristalinas desejadas (COSTA, 2004), e quando se dispõe de técnicas analíticas refinadas para o estudo dos cristais ou mesmo das ligações interatômicas.

2.5.1. Tipos de calorímetros exploratórios diferenciais (DSCs)

Comparando-se um equipamento de DTA com um DSC, pode-se perceber uma grande semelhança entre ambos, mas vale ressaltar que no DTA o sinal medido é a diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura, já o DSC mede a diferença de energia fornecida para a amostra e para a referência em função da temperatura. Ambos os equipamentos fazem um monitoramento constante da temperatura, mas o DTA fornece apenas uma análise qualitativa dos eventos térmicos sofridos pela amostra, enquanto o DSC consegue quantificar estes eventos porque é calibrado para medir o fluxo de calor através de uma diferença de temperatura (DSC com fluxo de calor) ou fornecer ao sistema um fluxo de calor e quantificá-lo de modo que este fluxo de calor seja suficiente para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (DSC de compensação de energia). O DSC e o DTA não são dispositivos de medida absolutos porque a taxa do fluxo de calor e o calor são medidos dinamicamente, ou seja, os experimentos não são feitos em equilíbrio térmico (GMEHLING et al., 1995; GMEHLING et al., 1997).

É comum ao DSC de fluxo de calor e ao DSC de compensação de energia o método diferencial de medida e a proporcionalidade do sinal medido com a taxa de fluxo de calor (não com o calor). Uma grande vantagem do princípio diferencial dos equipamentos de DSC é o fato de possuírem um sistema de medida idêntico que, em uma primeira aproximação, faz com que variações na temperatura de

uma amostra afetem ambas da mesma forma e também faz com que essas variações sejam compensadas quando se forma uma diferença entre os sinais individuais (COSTA, 2004).

2.5.1.1. DSC de compensação de potência

No DSC de compensação de potência, quando ocorre uma diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência (DT), essa diferença é compensada por uma mudança do calor fornecido para o aquecimento, ou seja, há uma mudança na energia elétrica que é fornecida. Essa energia elétrica é convertida em fluxo de calor através de instrumentos previamente calibrados, de modo que a amostra e a referência permaneçam à mesma temperatura.

O sistema de medida do DSC de compensação de potência consiste em dois microfornos do mesmo tipo feitos com uma liga platina-irídio, cada um com um sensor de temperatura (termômetro de resistência de platina) e uma resistência para aquecimento (platina). Os microfornos são colocados separados em um bloco de alumínio de temperatura constante cuja faixa de operação varia de 98,15K (se resfriado com nitrogênio líquido) até 998,15K. Durante o aquecimento, a mesma potência é fornecida para os microfornos, de modo que a temperatura do sistema seja uniforme. Quando ocorre uma assimetria térmica, por exemplo, como resultado de uma reação na amostra, passa a existir uma diferença de temperatura entre o microforno que contém a amostra e o microforno que contém a referência e esta diferença é detectada pelo circuito de controle do equipamento. O sistema tenta compensar esta diferença através de um controle proporcional de aumento ou diminuição da energia elétrica que lhe é fornecida. Esta energia elétrica é convertida em fluxo de calor através de programas computacionais específicos e calibrações prévias feitas no equipamento. Dessa forma, o equipamento tenta manter a mesma temperatura entre a amostra e a referência controlando a quantidade de calor enviada aos microfornos. Assim, o

sinal de ΔT é bem menor do que o sinal observado no DSC de fluxo de calor, aproximadamente a décima parte do valor total (HÖHNE et al., 1996).

2.5.1.2. DSC de fluxo de calor

O equipamento de DSC usado neste trabalho é o DSC de fluxo de calor tipo disco que permite altas taxas de aquecimento e tem alta sensibilidade.

O principal componente desse DSC é um disco termoelétrico, geralmente feito da liga *constantan* (cobre + níquel), o mais simétrico possível, que possibilita um fluxo de calor constante e teoricamente igual em todas as direções. A amostra e a referência são dispostas também de maneira simétrica em relação ao centro do disco. Abaixo do disco são fixados termopares (cromel-alumel) para a aquisição da temperatura. Todo o sistema está localizado dentro de um forno feito de prata e submetido a uma temperatura controlada. Durante as análises experimentais, o forno é aquecido, na maioria das vezes de uma forma linear. Em alguns equipamentos é possível fazer um aquecimento modulado, segundo o qual há um aquecimento/resfriamento oscilatório/senoidal sobre uma linha de aquecimento que é linear. Supondo que o fluxo de calor é constante e uniforme em todo o disco e que o sistema possui uma simetria ideal, admite-se que durante o aquecimento, a amostra e a referência (com propriedades térmicas semelhantes) submetidas a este fluxo de calor permaneçam com a mesma temperatura. Dessa forma, taxas iguais de fluxo de calor saem da amostra e da referência e a diferença entre potenciais elétricos é zero. Se o estado de equilíbrio é perturbado por algum evento térmico na amostra gera-se uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência que é utilizada para contabilizar o fluxo de calor.

2.6. Modelos para coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade de um componente é usado para representar o desvio da idealidade do mesmo na fase considerada. O coeficiente de atividade se relaciona com a energia de Gibbs em excesso e depende, basicamente, da composição da mistura, temperatura e, em menor proporção para fase condensada, da pressão.

No ponto peritético sabe-se que há a formação de um novo composto, o qual possui uma relação estequiométrica com os compostos puros que o originaram. Slaughter e Doherty (1995) propuseram uma metodologia para o cálculo dos diagramas de fases que apresentam ponto peritético para representar os desvios de idealidade da fase sólida. Os autores basearam-se em trabalhos sobre equilíbrio líquido-vapor em que ocorrem reações químicas (BARBOSA e DOHERTY, 1988; UNG e DOHERTY, 1995) e estenderam o método para sistemas sólido-líquido. Para os autores, o ponto peritético pode ser descrito como sendo um produto gerado por uma reação química ($aA + bB \leftrightarrow cC$), ou associação física, entre os compostos puros em proporção estequiométrica, gerando uma nova fase no sistema. Essa fase pode ter uma nova estrutura cristalina ou a mesma estrutura de um dos compostos puros.

Dessa forma, a equação de equilíbrio químico para a reação é incorporada ao modelo termodinâmico de equilíbrio de fases, visto na equação (4). A constante de equilíbrio da reação é dada por:

$$K = \prod_{i=1}^C (x_i^S \gamma_i^S)^{\nu_i} \quad (8)$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico para o componente i . Além disso, a constante de equilíbrio está relacionada com a variação na energia de Gibbs:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (9)$$

Considerando que as fases sólidas são imiscíveis, e considerando que ($x_i^s \gamma_i^s = 1$), isto tornaria a constante K igual a 1. Essa inconsistência pode ser contornada adotando um modelo simples para o coeficiente de atividade da fase sólida, na forma:

$$\gamma_i^s = \frac{1}{x_i^s + \varepsilon} \quad (10)$$

em que ε é um número positivo e pequeno (abaixo de 10^{-4}). Deve-se ter em mente que, após a fusão, o composto formado se dissocia completamente, voltando a ser os compostos originais, o que acarreta o desaparecimento dos seus termos da equação de equilíbrio na fase líquida.

Neste trabalho, para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida, optou-se pelos modelos de Margules 2 e 3 sufixos, NRTL e para comparação, o método de contribuição de grupos UNIFAC original e a sua modificação UNIFAC-Dortmund.

2.6.1. Modelo de Margules

Apesar da simplicidade do modelo de Margules, a escolha teve como objetivo limitar o número de parâmetros a serem ajustados. A variação da energia de Gibbs padrão da reação, ΔG° , presente na equação (9), torna-se um parâmetro adicional ajustável do modelo.

A equação de Margules representa um modelo empírico no qual as constantes (parâmetros de interação) são obtidas através de um ajuste dos dados experimentais. Nesse modelo considera-se que não há variação na entropia e no volume do sistema quando os compostos são misturados. A equação, para uma mistura multicomponente, fica na forma (SANDLER, 1999):

$$RT \ln \gamma_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C (A_{ik} + A_{jk} - A_{ij}) x_i x_j \quad (11)$$

onde A_{ij} é o parâmetro de interação binário para os componentes i e j .

Se for considerado $A_{ij} = A_{ji}$, obtém-se o modelo de Margules 2-sufixos. Já ao se considerar $A_{ij} \neq A_{ji}$ tem-se o mesmo modelo, agora na forma de 3-sufixos. As duas formas do modelo de Margules foram utilizadas neste trabalho.

2.6.2. NRTL

O modelo NRTL (**non-random, two-liquid**) baseia-se no conceito de composição local e pode ser aplicado tanto a sistemas parcialmente miscíveis quanto aos totalmente miscíveis. Para uma mistura binária ele é representado pelas seguintes equações (PRAUSNITZ et al., 1986).

$$\gamma_i^l = \exp \left\{ x_j^2 \cdot \left[\tau_{ij} \cdot \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j \cdot G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} \cdot G_{ij}}{(x_j + x_i \cdot G_{ij})^2} \right] \right\} \quad (12)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (13)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \quad (14)$$

O parâmetro g_{ij} é a energia característica para a interação $i-j$. O parâmetro α_{ij} está relacionado a não aleatoriedade da mistura, sendo que, para o caso em que este valor é igual a zero, o sistema é totalmente aleatório e o modelo se reduz ao de Margules 2-sufixos. Neste trabalho adotou-se $\alpha_{ij} = 0,30$, valor sugerido por PRAUSNITZ et. al. (1986), já que geralmente esse parâmetro se encontra na faixa de 0,20 a 0,47.

2.6.3. UNIFAC

Um dos métodos atualmente utilizados para estimativa de coeficientes de atividade é o modelo de contribuição de grupos UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975) que representa os desvios da idealidade da fase líquida e foi utilizado para comparar os resultados com os resultados dos modelos de Margules e NRTL.

O modelo UNIFAC considera que as espécies químicas em solução podem ser descritas através dos grupos funcionais que as compõem e uma mistura de espécies químicas é na verdade uma solução de grupos funcionais. O coeficiente de atividade de um componente i em uma mistura é formado por uma parte combinatorial, ligada ao volume e a área superficial da molécula i (γ_i^C), e uma parte residual (γ_i^R), dependente das interações energéticas entre os diferentes grupos que compõem as moléculas da mistura (SANDLER, 1999):

$$\ln \gamma_i^L = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (15)$$

A parte combinatorial é definida como:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (16)$$

em que ϕ_i = fração de volume da espécie $i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$

θ_i = fração de área superficial da espécie $i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$

z = número de coordenação médio = 10,

r_i = parâmetro de volume para a espécie i ,

q_i = parâmetro de área superficial para a espécie i e

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1)$$

A parte residual é dada por:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (17)$$

em que:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - l \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$$

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n}$$

X_m = fração molar do grupo m na mistura

$$\Psi_{mn} = \exp \left[\frac{-(u_{mn} - u_{nn})}{kT} \right] = \exp \left[\frac{-(a_{mn})}{kT} \right]$$

Os índices i , j definem as espécies químicas e k , m e n definem os grupos funcionais na mistura (SANDLER, 1999).

Os parâmetros r_i , q_i e a_{mn} podem ser obtidos a partir de tabelas publicadas na literatura (FREDENSLUND et al., 1975; MAGNUSSEN et al., 1981; GMEHLING et al., 1982).

O modelo UNIFAC-Dortmund (WEIDLICH e GMEHLING, 1987; GMEHLING et al., 1993; GMEHLING et al., 1998) é uma versão do modelo UNIFAC na qual se considera que os parâmetros de interação de grupos são dependentes da temperatura, e também foi utilizado neste trabalho para o cálculo de γ_i^L .

3. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi a construção de diagramas de equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de álcoois graxos saturados.

Os objetivos específicos deste projeto de pesquisa foram:

1. Determinação de dados de equilíbrio sólido-líquido para sistemas binários de álcoois graxos saturados que contém de 8 a 18 átomos de carbono, a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial.
2. Análise de microscopia óptica com controle de temperatura para alguns sistemas binários de álcoois graxos para estudo complementar do comportamento das fases sólida e líquida.
3. Modelagem termodinâmica dos dados experimentais empregando os modelos para cálculo de coeficiente de atividade Margules 2 e 3sufixos e NRTL e comparação com o modelo preditivo UNIFAC original e a modificação Dortmund para a fase líquida e, para sistemas que apresentaram a formação de um composto na fase sólida, ponto peritético, modelada seguindo a proposta de Slaughter e Doherty (1995).

4. Procedimento experimental

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Equipamentos:

- o Calorímetro exploratório diferencial (Modelo: MDSC 2920; Fabricante: T.A. Instruments);
- o Balança analítica (Modelo: 1-AAA250; Fabricante: ADAM equipamentos)
- o Balança microanalítica (Modelo: AD6; Fabricante: Perkin-Elmer Inc.)
- o Microscópio óptico (Modelo: DM LM; Fabricante: Leica)
- o Controlador de temperatura (Modelo: FP82H; Fabricante Mettler Toledo) conectado à central de processamento de um Calorímetro exploratório diferencial (Modelo: FP 90; Fabricante: Mettler Toledo);
- o Microscópio óptico Motic modelo BA-200;
- o Controlador de temperatura (Fabricante: Instec, hot stage HCS302 com controle de temperatura modelo STC200).

4.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos foram os álcoois graxos que estão listados na Tabela 1. Esses álcoois graxos são de cadeia longa saturada de alta pureza (superior a 98%) com número par de átomos de carbono (entre 8 e 18) em suas cadeias. Na Tabela 1 também estão representados os seus respectivos valores de massa molar, temperatura normal de fusão ($T_{i,fus}$) e temperatura normal de ebulição ($T_{i,b}$).

As misturas dos álcoois foram preparadas de modo que os sistemas formados se diferenciasssem um em relação ao outro, de dois, quatro e seis átomos de carbono entre suas cadeias, assim como apresentado na Tabela 2.

Tabela 1: Fórmula química, massa molar, temperatura normal de fusão e ebulição dos álcoois graxos utilizados neste trabalho.

Composto	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	$T_{i,fus}$ (K)	$T_{i,b}$ (K)	Teor de pureza	Marca
1-octanol	C ₈ H ₁₈ O	130,2279	257 ± 2 ¹	468 ± 11	99,5%	Fluka
1-decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158,2811	279,6 ¹	505 ± 31	99,4%	Aldrich
1-dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186,3342	297,0 ± 0,8 ¹	534,21	99,8%	Fluka
1-tetradecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	214,3874	311 ± 1 ¹	562,21	98,4%	Aldrich
1-hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	242,4406	322 ± 3 ¹	613,151	99,9%	Aldrich
1-octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	270,4937	331 ± 2 ¹	-	99,6%	Aldrich

FONTE: ¹ NIST, 2008.

Tabela 2: Sistemas binários de álcoois graxos estudados neste trabalho.

Diferença de carbono	Sistema	Composição
2 átomos de carbono	Sistema 1	1-octanol + 1-decanol
	Sistema 2	1-decanol + 1-dodecanol
	Sistema 3	1-dodecanol + 1-tetradecanol
	Sistema 4	1-tetradecanol + 1-hexadecanol
	Sistema 5	1-hexadecanol + 1-octadecanol
4 átomos de carbono	Sistema 6	1-octanol + 1-dodecanol
	Sistema 7	1-decanol + 1-tetradecanol
	Sistema 8	1-dodecanol + 1-hexadecanol
	Sistema 9	1-tetradecanol + 1-octadecanol
6 átomos de carbono	Sistema 10	1-octanol + 1-tetradecanol
	Sistema 11	1-decanol + 1-hexadecanol
	Sistema 12	1-dodecanol + 1-octadecanol

Optou-se trabalhar com sistemas de álcoois graxos agrupados dessa maneira porque em trabalho desenvolvido por Costa (2004), constatou-se que sistemas binários formados por ácidos graxos saturados apresentavam diagrama de equilíbrio somente com ponto eutético ou então, com pontos peritético e eutético em função da diferença do número de átomos de carbono dos compostos graxos da mistura. Quando a diferença entre o número de átomos carbono era de 2 ou 4 átomos foi constatada a presença de pontos eutético e peritético. No caso de sistemas com diferença de 6 átomos de carbono só era observada a ocorrência do ponto eutético.

Durante o desenvolvimento desse estudo, foi constatado (Costa et al. 2007, Costa et al., 2009a,b,c) que os diagramas de fases anteriormente estudados (Costa, 2004) eram muito mais complexos do que se havia apresentado. Para os sistemas com diferença de dois e quatro átomos de carbono, além dos pontos eutético e peritético também foi constatada a existência de um ponto metatético e a formação de solução sólida em ambas as extremidades do diagrama de fases. Para os sistemas com diferença de seis átomos de carbono, que antes se pensava exibir apenas o ponto eutético, foi comprovado que os mesmos também apresentaram ponto peritético e a formação de solução sólida na extremidade do diagrama rica no componente mais pesado. Esses novos fatos, de certa forma, colaboraram para o desenvolvimento desse estudo com olhar mais crítico para os resultados que se encontrava no decorrer dos experimentos.

4.2. Calibração do Calorímetro Exploratório Diferencial

A calibração de um equipamento é o meio de se assegurar a precisão dos dados experimentais. A célula de equilíbrio do equipamento de DSC utilizado nos experimentos necessita de três procedimentos específicos que consiste da calibração: da linha base, da constante da célula e da temperatura (TA INSTRUMENTS - Thermal Solutions - analysis (Manual do Equipamento), 1996.).

Calibração da linha base: consiste no aquecimento da célula do equipamento vazia em uma faixa de temperaturas que compreenda aquelas que serão usadas nos experimentos. O resultado dessa calibração pode se parecer com o apresentado na Figura 3, na qual são mostrados dois exemplos de termogramas para a célula vazia na faixa de temperatura entre 25 e 400°C. O comportamento representado pela curva **B** é o que mais se aproxima do ideal, como não existe amostra na célula o fluxo de calor deveria ser igual a zero apresentado um mínimo de curvatura. Já a curva **A** mostra uma linha base muito distante da considerada ideal. No procedimento de calibração, o programa da própria TA Instruments é utilizado para calcular essa curvatura e os valores de *offset* (distância entre um ponto da curva medida e a linha base) necessários para ajustar a linha base e zerar o sinal do fluxo de calor minimizando o desvio entre o valor medido e o valor verdadeiro.

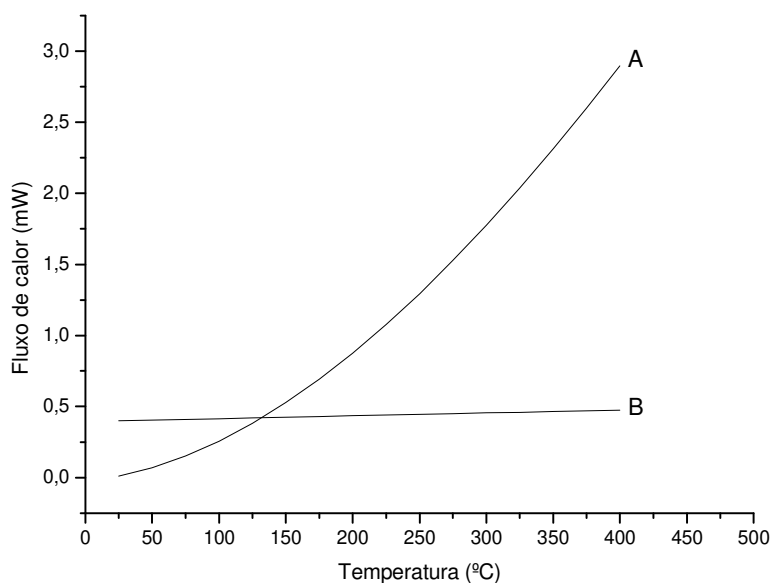


Figura 3: Termograma para calibração da linha base do equipamento DSC.

Calibração da constante da célula: é baseada em um experimento para se medir a temperatura de fusão de um padrão de calibração (neste caso, o índio). A temperatura de fusão encontrada no equipamento é comparada com um valor da literatura. A constante da célula é a razão entre estes dois valores. A curvatura inicial do pico, ou resistência térmica, é a medida da queda da temperatura que ocorre na amostra em relação à referência. Em outras palavras, a amostra padrão deveria se fundir a uma temperatura constante, porém quando a fusão se inicia, a amostra necessita de mais calor, que lhe é fornecido pelo equipamento, e começa então a existir uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência, ou seja, a resistência térmica. Então a resistência térmica entre esses dois pontos é calculada como sendo a curvatura inicial do fluxo de calor *versus* a curva de temperatura no início do pico de fusão.

Calibração da temperatura: é baseada em um experimento com um padrão para medição da sua temperatura de fusão (no caso, o índio). O valor encontrado é comparado com um valor tabelado, e a diferença é calculada para calibração da temperatura. Adicionalmente, podem-se utilizar outros padrões para a calibração, e então a correção da temperatura é feita a partir de um ajuste cúbico.

Para a calibração do DSC foi utilizado o mesmo procedimento utilizado por Costa et al. (2007), sendo que as substâncias de calibração foram escolhidas de forma a cobrir toda a faixa de temperatura de exploração do trabalho, tomando por base as temperaturas de fusão dos álcoois graxos apresentadas na Tabela 1. Logo, uma das substâncias usadas deve ter ponto de fusão bem baixo (semelhante à menor temperatura de fusão dos álcoois graxos), outra com temperatura próxima à metade da faixa de estudo, e outra com ponto de fusão alto (foi utilizado o índio). A escolha de tais padrões de calibração baseou-se no trabalho de Sabbah et al. (1999). Em qualquer método de calibração empregado,

as substâncias de referência são necessárias para verificar os resultados e garantir que o calorímetro depois de calibrado possa ser usado para um determinado tipo de material, reação ou processo, para o qual é pretendido, sem estar sujeito a erros sistemáticos.

Os padrões de referência selecionados para a calibração do DSC foram o ciclohexano ($T_{\text{ciclohexano, fus}} = 279,81\text{K}$), naftaleno ($T_{\text{naftaleno, fus}} = 353,35\text{K}$) ambos fornecidos pela Merck com atestado de pureza superior a 99% e o índio, que é um padrão primário, ($T_{\text{índio, fus}} = 429,75\text{K}$) fornecido pela TA Instruments com atestado de pureza superior a 99,9%, porque possuem temperatura de fusão na faixa de temperatura de fusão dos álcoois graxos estudados (vide Tabela 1). Observe que a temperatura de fusão do ciclohexano é maior do que a temperatura do 1-octanol ($257 \pm 2\text{ K}$), isso ocorre devido à dificuldade de se encontrar padrões de calibração com alto teor de pureza, baixa toxicidade e com preço acessível. Por isso, optou-se por utilizar o ciclohexano como padrão.

4.3. Procedimento experimental

As amostras foram preparadas misturando-se quantidades previamente conhecidas das substâncias puras. Para quantificar a massa de cada composto puro, foi utilizada uma balança analítica. As amostras foram preparadas em várias concentrações, com intervalos de aproximadamente 0,1 molar para cobrir toda a região do diagrama de fases.

Como alguns reagentes são sólidos, é necessário que haja a sua fusão para a efetivação da mistura. Para isso foi utilizada uma manta de aquecimento, como mostrada na Figura 4. Para garantir uma melhor homogeneização das amostras foi utilizado um bastão de vidro e para evitar a degradação das amostras no decorrer do preparo, as mesmas foram mantidas em atmosfera inerte de nitrogênio durante o processo fusão, mistura e cristalização.

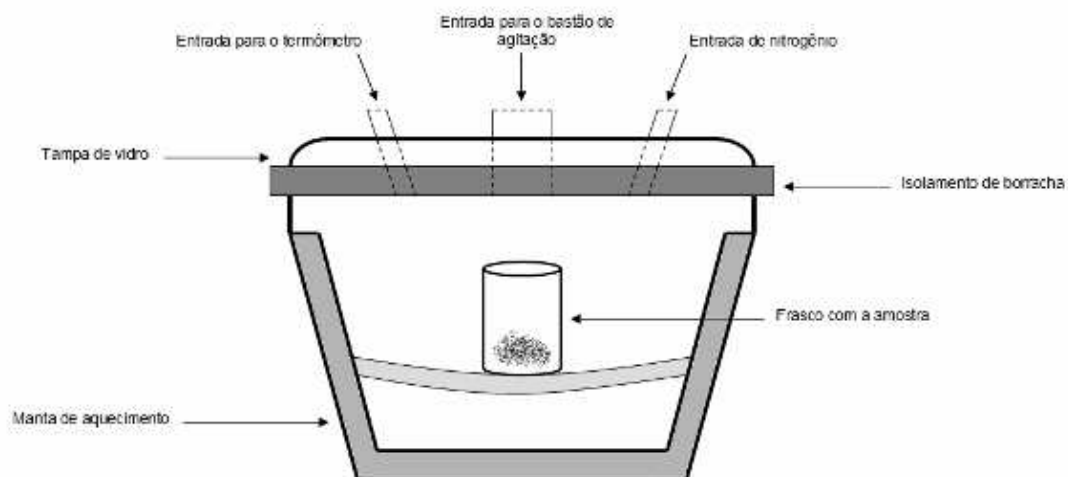


Figura 4: Esquema do equipamento com atmosfera inerte para fusão das amostras.

As amostras utilizadas no DSC foram colocadas em cadinhos de alumínio herméticos (Figura 5), que não reage com as amostras e tem a vantagem de promover uma melhor troca térmica entre elas e o equipamento, reduzindo os gradientes térmicos e minimizando o derramamento de amostra.

A quantidade de amostra efetivamente colocada nos cadinhos foi pesada em uma balança micro-analítica, tomando o cuidado para que a massa pesada estivesse na faixa de 2,50 a 5,00 mg, minimizando-se os erros da corrida experimental no DSC.

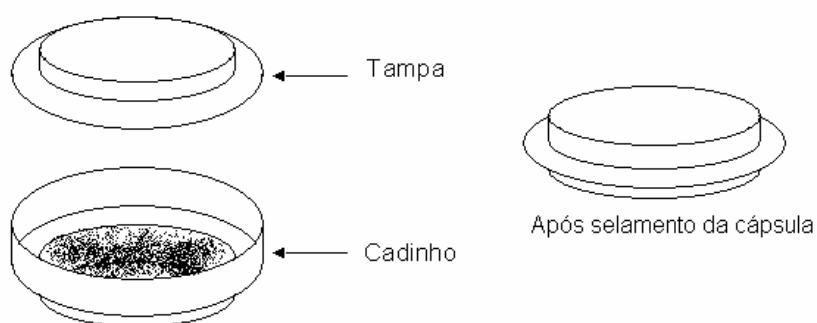


Figura 5: Representação do cadinho hermético de e sua respectiva tampa de alumínio utilizados no equipamento DSC.

Para evitar o efeito de “memória térmica” nos sistemas e controlar os efeitos de polimorfismo, as amostras foram tratadas termicamente no próprio DSC. Para se realizar o tratamento térmico, cada amostra foi aquecida 15K acima da temperatura de fusão do álcool graxo da mistura com maior temperatura de fusão a uma taxa de aquecimento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, e nessa temperatura a amostra foi mantida por vinte minutos. Após esses vinte minutos, a amostra foi resfriada a uma taxa de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até uma temperatura 45 K abaixo da temperatura de fusão do álcool graxo da mistura com menor temperatura de fusão. Após se manter o sistema isotérmico por trinta minutos foi iniciada a corrida experimental para a coleta dos dados a uma taxa de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Na Tabela 3 estão listadas as temperaturas máximas e mínimas trabalhadas em cada um dos doze sistemas medidos neste trabalho.

As taxas usadas e o tempo que as amostras permaneceram à temperatura constante, sendo elas altas ou baixas, foram testados no trabalho de Rolemberg (2002) e admite-se que, com essas condições, possa-se assumir um estado de quase equilíbrio.

Tabela 3: Faixas de temperatura utilizadas para realização do tratamento térmico e corrida experimental no equipamento de DSC.

Sistema	Tratamento térmico		Corrida experimental
	Aquecimento até	Resfriamento até	Aquecimento até
	Taxa 5 K.min ⁻¹	Taxa 1 K.min ⁻¹	Taxa 1 K.min ⁻¹
1-octanol + 1-decanol	294,6K	212K	289,6K
1-octanol + 1-dodecanol	312K	212K	307K
1-octanol + 1-tetradecanol	326K	212K	321K
1-decanol + 1-dodecanol	312K	234,6K	307K
1-decanol + 1-tetradecanol	326K	234,6K	321K
1-decanol + 1-hexadecanol	337K	234,6K	332K
1-dodecanol + 1-tetradecanol	326K	252K	321K
1-dodecanol + 1-hexadecanol	337K	252K	332K
1-dodecanol + 1-octadecanol	346K	252K	341K
1-tetradecanol + 1-hexadecanol	337K	266K	332K
1-tetradecanol + 1-octadecanol	346K	266K	341K
1-hexadecanol + 1-octadecanol	346K	277K	341K

4.3.1. Determinação da Temperatura Característica

Existem quatro pontos que podem ser utilizados para a escolha da temperatura característica do pico do termograma obtido pelo DSC (Figura 6). T_i e T_f são as temperaturas inicial e final do pico. Esses pontos não podem ser tomados como referência, porque podem sofrer grande influência do ruído na linha base, podendo apresentar desvios da ordem de 2 a 15 K, dependendo da substância empregada, tipo de transição, taxas de aquecimento etc. (HÖHNE et al., 1996). O ponto T_e , chamado de temperatura *onset*, é o ponto extrapolado do

pico para a linha base. Höhne et al. (1996) afirmam que o ponto T_e é o mais indicado para a escolha da temperatura característica do pico devido à baixa influência exercida sobre este ponto pelas taxas de aquecimento e propriedades térmicas das substâncias. Entretanto, este ponto pode sofrer interferência de outros picos da curva térmica diferencial quando se trabalha com misturas. Os pontos T_c e T_p podem sofrer influência da condutividade térmica da amostra, da inércia térmica do equipamento (principalmente T_c), da quantidade de massa e do volume da amostra. O ponto T_p indica o valor máximo de ΔT obtido entre a amostra e a referência, geralmente o ponto T_p indica o final do evento térmico que ocorreu na amostra. Embora a Figura 6 a seguir indique que a temperatura de pico é obtida através da extrapolação das linhas laterais que o formam, o programa empregado pelo equipamento TA2920 escolhe esse ponto como sendo aquele em que há uma inversão na derivada da curva. Assim, a temperatura de pico independe da tendência da curva, antes e após o evento.

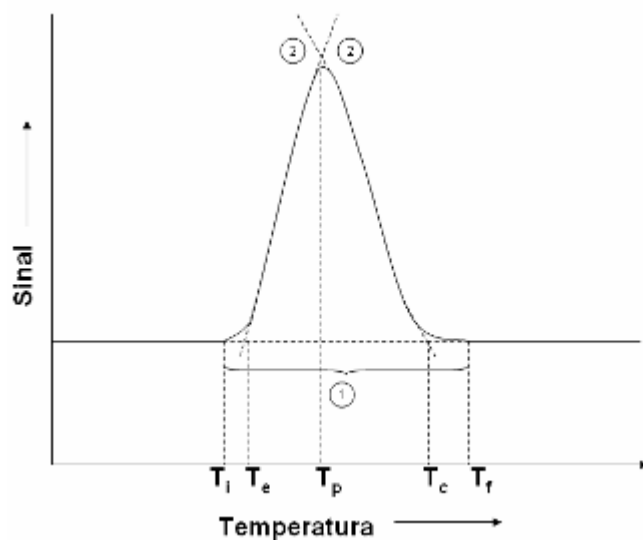


Figura 6: Sinal do fluxo de calor de um DSC em uma transição. 1 linha de base, 2 linhas auxiliares, T_i temperatura inicial do pico, T_e temperatura extrapolada do pico, T_p temperatura máxima do pico, T_c temperatura extrapolada do pico após o evento térmico, T_f temperatura final do pico (HÖHNE et al., 1996).

Devido à melhor repetibilidade, facilidade de determinação e precisão conseguidas nas análises feitas com compostos padrão e algumas misturas de ácidos graxos, Rolemberg (2002) empregou o ponto T_p para a representação da temperatura característica de cada pico relacionada a um evento térmico. Então, por ser a temperatura de pico menos influenciada pela demarcação da área do pico e, como utilizado por Rolemberg (2002) e Costa (2004), neste trabalho, também foi usada a temperatura de pico quando se faz referência à temperatura de fusão das misturas e dos compostos puros estudados.

Uma grande vantagem no uso da técnica de DSC para elaboração dos diagramas de fases pode ser atribuída ao uso de quantidades mínimas de amostras, de 2,5 a 4,5 mg, empregadas nas corridas experimentais. Isto pode ser um ponto determinante quando se trabalha com compostos de alto valor agregado, como alguns álcoois graxos.

4.4. Desvios Experimentais

Em uma medida ocorrem dois tipos de erros: o erro estatístico, no qual as medidas se distribuem aleatoriamente em torno do valor verdadeiro (quanto maior o número de medidas, menor será o desvio em relação ao valor verdadeiro), e o erro sistemático, no qual as várias medidas têm o mesmo valor que é diferente do valor verdadeiro (VUOLO, 1992).

4.4.1. Determinação do Desvio da Técnica

Para calcular o desvio total da técnica nas temperaturas de fusão de cada amostra em cada sistema estudado deve-se considerar como equipamento, o conjunto da aparelhagem e seu operador, calculando separadamente, sempre que possível, os desvios inerentes a cada um deles (BARFORD, 1985), sejam eles estatísticos ou sistemáticos.

As temperaturas de fusão dos sistemas podem ser influenciadas pela fração molar x_1 de cada amostra e pelo conjunto equipamento mais operador (C_{eo}), ou seja:

$$T_{fus} = f(x_1, C_{eo}) \quad (18)$$

$$\Delta T_{fus} = \left(\frac{\partial T_{fus}}{\partial x_1} \right)_{C_{eo}} \Delta x_1 + \left(\frac{\partial T_{fus}}{\partial C_{eo}} \right)_{x_1} \Delta C_{eo} \quad (19)$$

As derivadas parciais $\left(\frac{\partial T_{fus}}{\partial x_1} \right)_{C_{eo}}$ e $\left(\frac{\partial T_{fus}}{\partial C_{eo}} \right)_{x_1}$ são difíceis de calcular, e para efeito de simplificação pode-se aproximar o seu valor à unidade, fazendo com que a variação da temperatura (ΔT_{fus}) seja igual a:

$$\Delta T_{fus} = \Delta x_1 + \Delta C_{eo} \quad (20)$$

Por sua vez, a fração molar x_1 pode ser influenciada por incertezas na determinação das massas (Δm_1 e Δm_2) pesadas para cada sistema. Assim sendo:

$$x_1 = f(m_1, m_2) \quad (21)$$

$$\Delta x_1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right)_{m_2} \Delta m_1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right)_{m_1} \Delta m_2 \quad (22)$$

$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ e $\frac{\partial x_1}{\partial m_2}$ são as derivadas parciais das frações molares dos componentes 1 e 2.

m_1 e m_2 são as massas dos componentes 1 e 2 em gramas.

$\Delta m_1, \Delta m_2 = 1.10^{-4} \text{ g}$ (precisão da balança analítica).

As derivadas parciais são calculadas do seguinte modo:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1}\right)_{m_2} = \frac{\partial x_1}{\partial n_1} \cdot \frac{\partial n_1}{\partial m_1} = \frac{x_2}{n_T PM_1} \quad (23)$$

e

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2}\right)_{m_1} = \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \cdot \frac{\partial n_2}{\partial m_2} = \frac{-x_1}{n_T PM_2} \quad (24)$$

∂x_1 e ∂x_2 são as derivadas parciais das frações molares dos componentes 1 e 2.

n_1 e n_2 são número de mols dos componentes 1 e 2. $n_T = n_1 + n_2$.

PM_1 e PM_2 são massas moleculares dos componentes 1 e 2 em g.gmol⁻¹.

O valor de ΔC_{eo} foi estimado considerando-se um desvio relacionado ao equipamento (Δeq), ao operador (Δop) e à técnica experimental (Δtec). Cada desvio foi considerado separadamente e então, somados para a aproximação do desvio.

$$\Delta C_{eo} = \Delta eq + \Delta op + \Delta tec \quad (25)$$

Deve-se considerar também o erro inerente a massa pesada e analisada no equipamento de DSC, que influencia os fluxos de calor durante a corrida experimental. Para tentar minimizar esse desvio, ao se pesar as amostras na balança micro-analítica houve o esforço de se garantir que a amostra estivesse homogeneamente distribuída sobre o cadinho e que a massa pesada nos diferentes cadinhos variassem dentro do intervalo de 2,50 a 5,00 mg.

O desvio relacionado ao equipamento foi obtido através da média das temperaturas de fusão das substâncias de calibração (índio, naftaleno e ciclohexano). As substâncias de calibração foram usadas por ser padrões de

referência primários, o que causa um desvio menor das temperaturas inerentes ao equipamento, já que o cadinho com cada uma das substâncias acima citadas e o cadinho da referência, foram colocados na célula de aquecimento do DSC. As repetidas medidas foram feitas no modo de calibração sem que a célula fosse aberta.

Para quantificar o desvio inerente ao operador do equipamento, repetiu-se por mais cinco vezes a medida com a mesma amostra de índio já utilizada, sendo que entre uma medida e outra a célula do forno do DSC foi aberta e o cadinho foi retirado e novamente colocado dentro da mesma. Todas as medidas foram feitas no modo de calibração do equipamento.

Para se estimar o desvio relativo da técnica DSC e como os sistemas graxos possuem características distintas das substâncias de calibração, a repetibilidade das medidas foi testada para os álcoois graxos puros, cujas análises foram feitas para cinco amostras diferentes de cada álcool. Calculou-se também o desvio entre os valores encontrados experimentalmente, com valores obtidos na literatura.

Também foi testada a repetibilidade das medidas para os sistemas binários de álcoois graxos. Utilizaram-se três sistemas distintos para representar o conjunto (um com diferença de dois átomos de carbonos, outro com diferença de quatro e outro com diferença de seis átomos de carbono), o desvio foi calculado para a fração molar $x_1 \approx 0,5$ medido em triplicata. Os sistemas utilizados foram 1-hexadecanol + 1-octadecanol, 1-octanol + 1-dodecanol e 1-octanol + 1-tetradecanol. Assumiu-se que estes desvios podem ser ampliados para os outros sistemas de álcoois graxos.

Höhne et al. (1996) afirmam que, dependendo do equipamento de DSC empregado, o menor desvio observado nas medidas pode chegar a $\pm 0,02$ K (mesma ordem de grandeza da precisão do termopar do equipamento). Tal fato só seria possível caso se considerasse que a amostra utilizada (sempre um metal puro) estivesse na mesma posição dentro do cadinho e também o cadinho

estivesse na mesma posição dentro do equipamento (erro operacional) durante todos os experimentos. Segundo os autores, de uma maneira geral, consideram-se aceitáveis desvios que variam entre 0,1 e 0,8 K. Avaliando os resultados das corridas com as substâncias de calibração, pode-se assegurar que o procedimento experimental adotado pelo conjunto (aparelhagem + operador) gerou desvios considerados aceitáveis.

O desvio total deste trabalho será dado, talvez de forma exagerada, mas de modo a garantir os valores encontrados, pela soma de Δx_1 com o maior valor do desvio encontrado para as substâncias de calibração e a média do desvio absoluto dos sistemas de álcoois graxos igual a:

$$\Delta T_{fus} = \Delta x_1 + \Delta eq + \Delta op + \Delta tec \quad (26)$$

4.5. Determinação do diagrama de fases e interpretação das curvas térmicas diferenciais

Para construir um diagrama de fase, cada pico do termograma obtido deve ser relacionado com uma transição de fases ocorrida no sistema. A detecção da presença do pico é feita automaticamente pelo programa do equipamento MDSC 2920, sendo necessário que o operador apenas estabeleça a faixa de temperatura em que o programa deve verificar a presença ou não de um pico no termograma. Com a escolha de uma taxa ideal de aquecimento, na qual os ruídos na linha base possam ser minimizados, o equipamento consegue detectar picos pequenos que representam transições com pouca variação entálpica. Os desvios observados nestas condições são maiores, mas continuam dentro dos limites aceitáveis.

A Figura 7 mostra um exemplo da relação entre as curvas do DSC e o diagrama de fases obtido para o sistema 1-octanol + 1-decanol. Cada pico observado nos termogramas é transferido para o diagrama de fases. A primeira

curva térmica diferencial representa a fração molar ($x_1 \approx 0,1$) e podem ser observados três picos distintos, sendo que o último e maior pico representa a fusão total da amostra. O mesmo procedimento é realizado para as outras frações molares, como exemplo, também para ($x_1 \approx 0,6$). Pode-se observar que nas curvas apresentadas na Figura 7, os picos referentes à fusão completa da amostra tornam-se cada vez mais difíceis de serem visualizados devido à resolução empregada no gráfico.

Nos experimentos deste trabalho não foi utilizado nenhum tratamento térmico com a intenção de promover a cristalização de uma forma polimórfica específica. As condições propostas foram estabelecidas para melhorar a resolução dos picos dos termogramas (resfriamento e aquecimento a uma taxa constante de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). No entanto, algumas transições, polimorfismos muito provavelmente, foram detectadas nos sistemas estudados, mas o equipamento usado não permite que seja feita uma caracterização dessas transições ou formas polimórficas detectadas. Outras técnicas, como a difração de raios-X, podem ser empregadas para fornecer a informação sobre qual das formas polimórficas está presente no momento do experimento. Alguns equipamentos de DSC já fazem análises simultâneas de difração de raios-X, fornecendo maiores detalhes sobre as transições ocorridas nos sistemas durante o aquecimento da amostra (ARII et al., 1999).

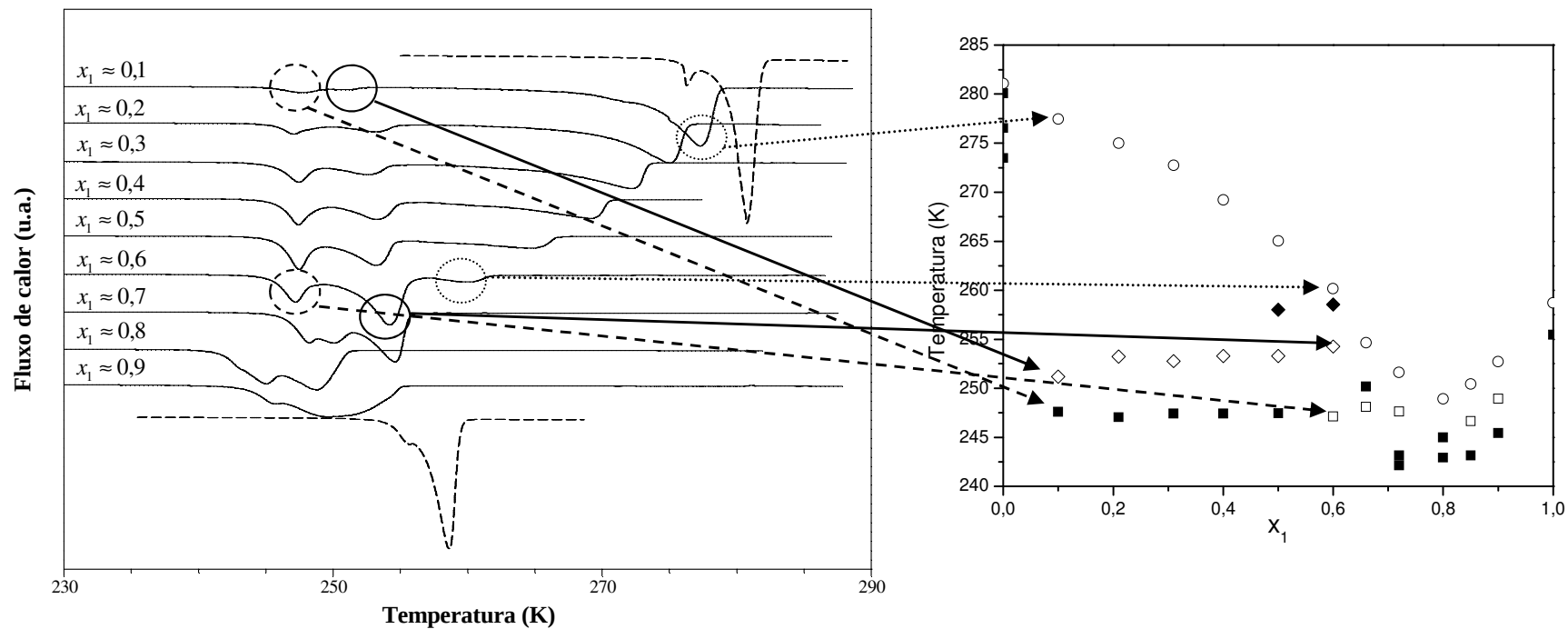


Figura 7: Construção do diagrama de fases a partir dos termogramas para o sistema 1-octanol + 1-decanol. ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura da reação eutética; ◇ temperatura da reação peritética; ◆ temperatura da reação metatética; ○ temperatura de fusão.

4.6. Microscopia óptica

A microscopia foi uma etapa importante para delimitação das regiões de equilíbrio sólido-líquido dos sistemas estudados. Foi a partir das imagens que se pôde observar a presença ou a ausência de líquido em função da fração molar e da temperatura das amostras.

Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre uma lamínula de vidro para se observar os contornos dos cristais durante o aquecimento controlado. Por sua vez, a lamínula foi posicionada no estágio de aquecimento e no caminho da luz do microscópio óptico.

O processador central do estágio de aquecimento foi programado para aquecer a amostra a uma taxa de $0,1 \text{ K.min}^{-1}$ e as imagens foram obtidas em intervalos pequenos de aquecimento, de forma que a avaliação da alteração das mesmas, o surgimento de líquido, pudesse ser observada.

Como o orifício através do qual a luz é transmitida é muito pequeno, cerca de 4 mm de diâmetro, considera-se que não há variação da temperatura entre as extremidades e o centro da imagem.

A análise de microscopia óptica possui dois fatores limitantes referentes à temperatura:

- i. nos equipamentos disponíveis a menor temperatura atingida foi de 12°C e;
- ii. as amostras devem ser colocadas sobre a lamínula ainda sólidas para se observar a fusão. Por esses dois motivos a menor temperatura que se conseguiu trabalhar com o microscópio foi de 17°C .

Outro importante fator limitante relativo à técnica de microscopia óptica é o tempo. Já que a taxa de aquecimento utilizada é demasiadamente baixa e, com isso uma corrida pode durar de 4 a 6 horas.

Os resultados de microscopia óptica para os sistemas 1-decanol + 1-hexadecanol, 1-dodecanol + 1-tetradecanol, 1-dodecanol + 1-hexadecanol e 1-dodecanol + 1-tetradecanol foram obtidos no aparato experimental, gentilmente emprestado pelo Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg, da Universidade Federal do Maranhão, campi da cidade de São Luís. Já para os sistemas 1-tetradecanol + 1-octadecanol e 1-hexadecanol + 1-octadecanol as análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

4.7. Modelagem termodinâmica

Para se realizar a modelagem termodinâmica utilizou-se o programa desenvolvido no trabalho de mestrado de Boros (2005), na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, para equilíbrio sólido-líquido para misturas de ácidos graxos e triacilgliceróis.

A principal característica do trabalho desenvolvido por Boros (2005) foi o emprego de modelos que permitissem representar a formação de um composto na fase sólida, identificado pela presença do ponto peritético na curva de equilíbrio. Para os sistemas graxos em que não há formação de compostos na fase sólida foram empregados os modelos derivados da abordagem tradicional do equilíbrio sólido-líquido e também a metodologia de Coutinho e Ruffier-Meray (1998), que permite a obtenção do diagrama de fases a partir de poucas medidas experimentais obtidas através do DSC (COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1998). Já para os casos em que há formação de composto na fase sólida foi aplicada a metodologia de Slaughter e Doherty (1995), que trata a formação de composto como uma reação química.

Para efeito comparativo com os resultados experimentais obtidos, foram utilizados os modelos para coeficiente de atividade Margules 2 e 3 sufixos, NRTL e o método de contribuição de grupos UNIFAC, para a modelagem da fase líquida.

Os parâmetros de interação binária do modelo de Margules (A_{ij}, A_{ji}) e do modelo NRTL para os componentes das misturas foram obtidos a partir do ajuste do modelo aos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente.

Para modelagem com o método de contribuição de grupos UNIFAC, foram utilizados os parâmetros de interação disponíveis na literatura (FREDENSLUND et al., 1975; GMEHLING et al., 1982; HANSEN et al., 1991).

4.8. Comparação dos dados experimentais com valores encontrados na literatura

Existem dados publicados na literatura para equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de álcoois graxos saturados, assim como, alguns propostos neste projeto.

Domańska e Gonzalez (1997) utilizaram um método dinâmico para obter as temperaturas de equilíbrio sólido-líquido dos sistemas binários de 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol ou 1-icosanol + 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol ou 1-decanol, e tais temperaturas foram obtidas com a detecção visual do momento em que os cristais formados na fase sólida desapareciam. Em alguns sistemas binários pôde-se observar a presença de ponto eutético.

Assim, pôde-se avaliar os resultados obtidos experimentalmente deste trabalho, que utiliza a Calorimetria Exploratória Diferencial com estes dados da literatura no âmbito de comparação dos métodos utilizados.

Os dados da literatura foram ajustados a um polinômio de forma que o coeficiente de correlação (R^2) encontrado pudesse ser superior a 0,999. Então, as temperaturas de fusão experimentais dos sistemas estudados nesse trabalho para

cada valor de composição foram comparadas aos mesmos valores de composição calculados a partir do polinômio. O desvio quadrático médio (DQM) foi calculado como a equação (27) a seguir.

$$DQM = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum (T^{lit} - T^{exp})^2} \quad (27)$$

5. Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos neste trabalho. Na seção 5.1 são inicialmente avaliados os desvios experimentais relacionados às análises de DSC. Assim, foram construídos os diagramas de fases para doze misturas binárias de álcoois graxos, e os mesmos são discutidos na seção 5.2.

Para uma melhor compreensão dos resultados, os sistemas foram classificados a partir do comportamento dos diagramas de equilíbrio sólido-líquido. Foi feita a modelagem termodinâmica para alguns dos sistemas e a comparação com os resultados experimentais pode ser encontrada na seção 5.3 para os modelos para cálculo dos coeficientes de atividade Margules 2-sufixos, NRTL e os modelos preditivos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund.

Foram utilizados os subscritos em algarismos arábicos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 na discussão dos resultados. Estes representam os álcoois graxos 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol e 1-octadecanol, respectivamente.

5.1. Avaliação dos desvios experimentais

Foram calculados os desvios experimentais das temperaturas de fusão dos álcoois graxos puros e de algumas de suas misturas binárias. A partir de uma aproximação, o valor do desvio foi expandido para os outros resultados porque as análises experimentais são longas e realizar todos os experimentos em duplicata ou triplicata é inviável. A estimativa do desvio foi calculada a partir da equação (26).

5.1.1. Desvio relacionado à fração molar

Considera-se que o valor da incerteza da temperatura de fusão da amostra pode ser influenciado pelo desvio das frações molares de cada amostra (Δx_1), de

acordo com a equação (22). As equações (23) a (24) indicam como as frações molares dependem das massas m_1 e m_2 dos componentes empregados na formulação de cada mistura. Considerando essas equações, o erro no valor das frações molares será muito pequeno (vide Tabela 4). Por esta razão, resolveu-se estimar a incerteza dos erros das frações molares diretamente pelas somas das incertezas das massas medidas na balança analítica, segundo equação (28).

$$\Delta x_1 = \Delta m_1 + \Delta m_2 = 2.10^{-4} \text{ g} \quad (28)$$

Tabela 4: Valores médios de Δx_1 para os sistemas estudados.

Sistemas graxos	Δx_1 (g)
1-octanol + 1-decanol	$4,4.10^{-5}$
1-octanol + 1-dodecanol	$5,0.10^{-5}$
1-octanol + 1-tetradecanol	$5,6.10^{-5}$
1-decanol + 1-dodecanol	$4,5.10^{-5}$
1-decanol + 1-tetradecanol	$5,0.10^{-5}$
1-decanol + 1-hexadecanol	$5,3.10^{-5}$
1-dodecanol + 1-tetradecanol	$4,8.10^{-5}$
1-dodecanol + 1-hexadecanol	$4,9.10^{-5}$
1-dodecanol + 1-octadecanol	$5,0.10^{-5}$
1-tetradecanol + 1-hexadecanol	$4,5.10^{-5}$
1-tetradecanol + 1-octadecanol	$4,8.10^{-5}$
1-hexadecanol + 1-octadecanol	$4,5.10^{-5}$

5.1.2. Desvios relacionados ao equipamento e ao operador

Para quantificar os desvios relativos ao equipamento e ao operador, foram calculadas as temperaturas de fusão do índio, naftaleno e ciclohexano assim como descrito no item 5.5.1 e os resultados encontram-se na Tabela 5. Pode-se observar que os desvios são baixos e o valor de Δ_{eq} é igual a 0,02 K para todas as substâncias de calibração. Como esperado, o desvio relacionado ao operador

(0,07 K) é maior do que o desvio do equipamento (0,02K), mas ainda assim é um valor consideravelmente baixo e satisfatório.

Tabela 5: Média dos desvios padrões e absolutos das corridas de calibração e corridas realizadas para quantificar o erro inerente ao operador.

Desvio analisado	Substância	Número de corridas	Desvio padrão (K)
Equipamento (Δeq)	Índio	5	0,02
Equipamento (Δeq)	Naftaleno	5	0,02
Equipamento (Δeq)	Ciclohexano	5	0,02
Operador (Δop)	Índio	5	0,07

5.1.3. Desvios relacionados à técnica experimental

Segundo Höhne et al. (1996) a temperatura *onset* é a mais indicada para ser usada como a temperatura na qual ocorre o evento térmico. Porém quando se trata de misturas, a temperatura de pico é menos influenciada pela escolha dos limites entre os quais ocorre a transição, isso porque, como já fora explicado, a temperatura do pico é a temperatura na qual ocorre a inversão do sinal do DSC, dessa forma não sofre influência da escolha, feita pelo operador, dos limites entre os quais ocorre o evento térmico.

Os termogramas dos álcoois graxos puros estudados neste trabalho são apresentados na Figura 8. Nessa figura pode-se observar a presença de mais de um pico, comprovando a existência de transições polimórficas nesses alcoóis. Assim, a temperatura *onset* é, provavelmente, mais influenciada pelas transições polimórficas que a temperatura de pico, por isso optou-se por utilizar a temperatura de pico como sendo a temperatura de fusão dos álcoois.

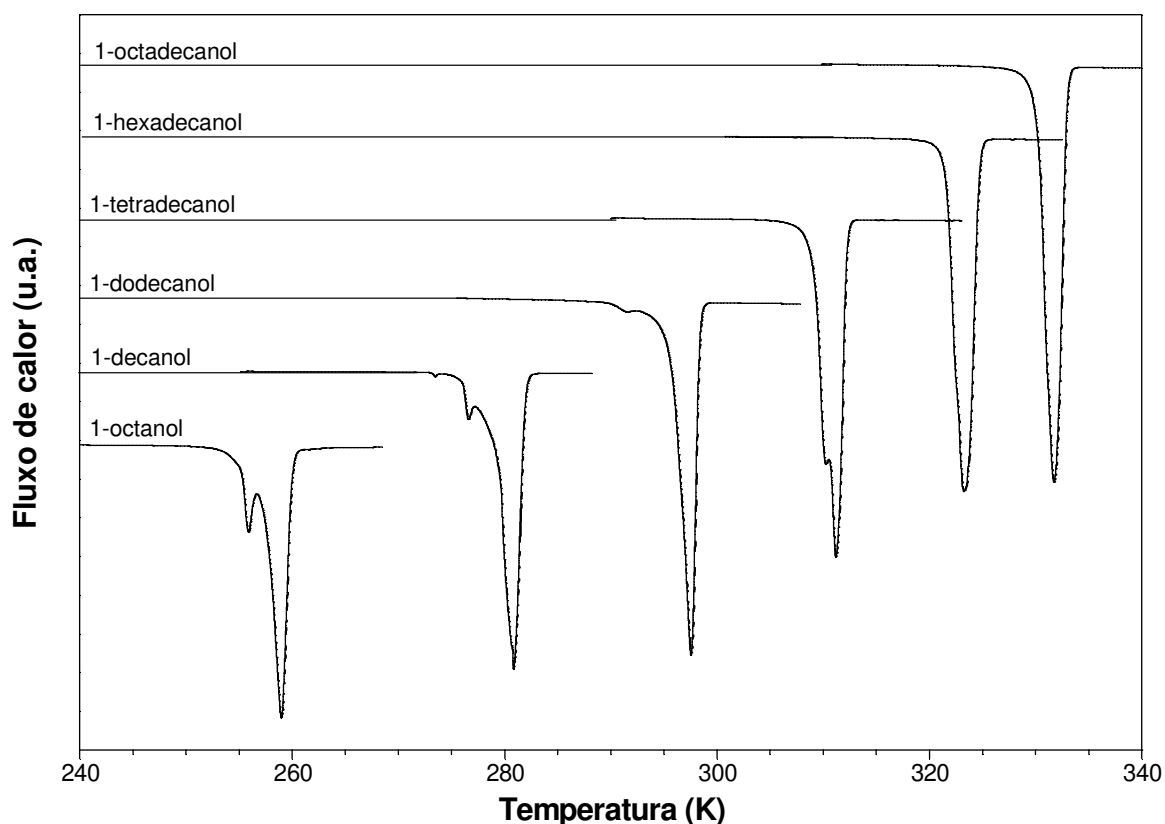


Figura 8: Representação dos termogramas dos álcoois graxos puros.

Os desvios das medidas referentes às misturas binárias dos álcoois graxos foram calculados usando-se os sistemas 1-hexadecanol + 1-octadecanol, 1-octanol + 1-dodecanol e 1-octanol + 1-tetradecanol, para a fração molar aproximada de 0,5. As leituras dos picos dos termogramas foram feitas em triplicata e encontram-se na Tabela 6. Para essa composição foram feitas três corridas usando-se cadinhos diferentes, isso permitiu obter três valores distintos da temperatura de fusão.

Tabela 6: Temperaturas de fusão e respectivos desvios padrão encontrados para os sistemas 1-hexadecanol + 1-octadecanol, 1-decanol + 1-tetradecanol e 1-octanol + 1-tetradecanol feitas em triplicata para a fração molar $x_1 \approx 0,5$.

Temperaturas de fusão (K)			
	1-hexadecanol + 1-octadecanol	1-octanol + 1-dodecanol	1-octanol + 1-tetradecanol
1	324,78	283,08	298,92
2	324,69	284,50	298,98
3	324,55	284,76	299,14
Desvio padrão	0,1 K	0,3 K	0,1 K

O desvio encontrado no caso das misturas binárias, como esperado, é maior que os desvios obtidos com as substâncias de calibração (Tabela 5), devido às diferenças estruturais entre os compostos e, claro, ao fato de tratar-se de uma mistura. Como o desvio padrão para as misturas binárias é maior do que dos álcoois graxos puros, optou-se por utilizar o valor médio dos desvios encontrados para as misturas para representar o desvio da temperatura relacionada à técnica experimental.

Como representado na equação (25), o valor do desvio das temperaturas lidas nos termogramas é igual a:

$$\Delta T_{fus} = 0,0002 K + 0,02 K + 0,07 K + 0,2 K = 0,2902 K \approx 0,3 K$$

Segundo Höhne et al. (1996), desvios aceitáveis para análises realizadas no DSC variam de 0,1 a 0,8 K, portanto os desvios encontrados experimentalmente são aceitáveis.

Na Tabela 7 são apresentadas as temperaturas de fusão dos álcoois graxos determinadas neste estudo, os valores encontrados na literatura e os desvios entre ambas. Através dessa tabela percebe-se que o desvio médio das análises de DSC para a temperatura de fusão dos álcoois graxos foi bem baixo, igual a 0,2 K, o que confirma a boa repetibilidade das análises. Mesmo quando os

valores da literatura foram determinados por outras técnicas como, por exemplo, no caso do resultado encontrado por Domańska e Lachwa (2002) utilizando um método de detecção visual da temperatura de fusão para os álcoois graxos 1-octanol, 1-decanol e 1-dodecanol, foram encontrados valores baixos para o desvio (DQM igual a 0,74 K). A boa concordância entre as temperaturas de fusão medidas com os valores publicados na literatura valida os resultados obtidos.

Tabela 7: Temperatura de fusão para os álcoois graxos, valores experimentais e da literatura, e desvio relativo entre os resultados.

	$T_{fus,i}$ (K)	
	Este trabalho	Literatura
1-octanol	$258,7 \pm 0,2$	$258,90^1$ $258,10^2$
1-decanol	$281,1 \pm 0,2$	$279,82^1$ $280,15^3$
1-dodecanol	$297,8 \pm 0,3$	$297,89^1$ $297,15^4$
1-tetradecanol	$311,2 \pm 0,1$	$311,21^5$ $311,05^4$
1-hexadecanol	$323,3 \pm 0,2$	$322,50^4$ $321,60^6$
1-octadecanol	$331,6 \pm 0,1$	$330,30^6$ $331,75^7$ $331,15^4$
Desvio padrão médio	0,2 K	$DQM = 0,74$ K

FONTE: ¹ (DOMANSKA e LACHWA, 2002); ² (YANG et al., 2002); ³ (ECKERT e MULLER, 1978) ; ⁴ (DOMANSKA e GONZALEZ, 2002); ⁵ (MOSELMAN et al., 1974); ⁶ (VENTOLA et al., 2004b); ⁷ (KOLP e LUTTON, 1951).

5.2. Diagramas de fase

O diagrama de fases de um sistema é construído relacionando-se cada pico dos termogramas a um evento térmico que ocorre na amostra. Seria simples construir um diagrama de fases através da técnica de DSC se cada termograma apresentasse poucos picos e se esses fossem bem definidos, como o da Figura 9a. Mas geralmente, os termogramas apresentam mais de dois picos que muitas vezes se sobrepõem, dificultando a distinção dos mesmos, porque geralmente é muito difícil estabelecer o início e o fim dos picos sobrepostos (Figura 9b,c,d).

Cabe ao operador do equipamento estabelecer critérios através dos quais se possam identificar a existência dos picos sobrepostos. Estabelecidos esses critérios estes são sempre seguidos para evitar erros na construção do diagrama de fases. Na maioria dos sistemas estudados foram encontrados picos sobrepostos, ora bem definidos ora mal definidos, assim como os que podem ser vistos na Figura 9 e nos termogramas de todos os sistemas no Apêndice 2.

Assim, após as determinações experimentais no DSC, conforme a seção 4.3 “Procedimento experimental”, foram obtidos os termogramas referentes aos sistemas de interesse e a partir destes resultados foi possível determinar as temperaturas características de cada evento térmico, como indicado na seção 4.3.1 intitulada “Determinação da Temperatura Característica”, tomando-se os devidos cuidados ao se avaliar os picos sobrepostos.

A partir dos termogramas medidos foram construídos os diagramas de fase para os sistemas binários dos álcoois graxos, assim como descrito na seção 4.5 “Determinação do diagrama de fases e interpretação das curvas térmicas diferenciais”.

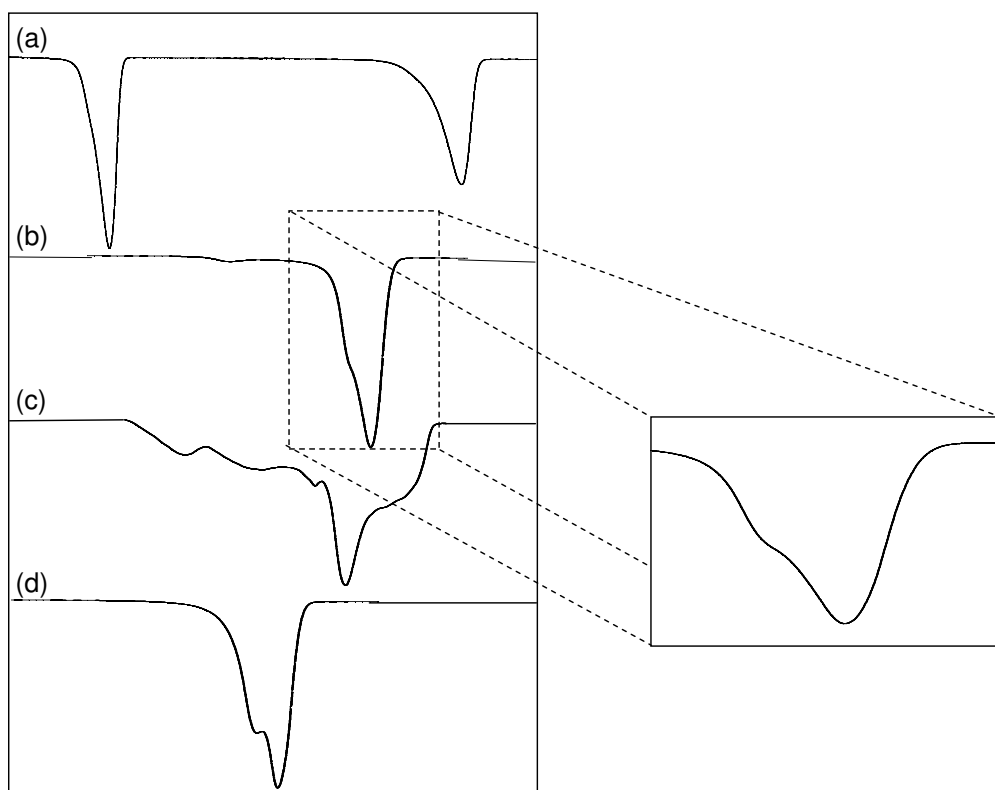


Figura 9: Exemplos de alguns termogramas encontrados neste trabalho. (a) dois picos bem definidos, (b) sobreposição de dois picos (aumento da escala feito pelo programa TA Instruments), (c) sobreposição de vários picos com difícil definição (d) sobreposição de picos de fácil definição.

Quando este trabalho foi idealizado esperava-se que os diagramas de fases determinados fossem parecidos com os diagramas de fases anteriormente determinados para os ácidos graxos saturados, nos quais sistemas binários com diferença de dois, quatro e seis átomos de carbono entre suas cadeias apresentam ponto eutético e peritético, além de uma reação metatética (COSTA et al., 2009a; COSTA et al., 2009b; COSTA et al., 2009c), devido às semelhanças que existem entre as moléculas dos ácidos e dos álcoois graxos.

Alguns dos sistemas estudados nesse trabalho apresentam sim, um comportamento semelhante ao dos ácidos graxos, mas devido às diferenças encontradas nesse estudo, optou-se por subdividir os sistemas aqui estudados em três grupos para facilitar a discussão dos resultados.

- Sistemas com ponto eutético: cujo comportamento segue àquele proposto na Figura 1a.
- Sistemas com ponto eutético e peritético: comportamento semelhante àquele proposto na Figura 1b.
- Sistemas sem reação eutética e peritética: segue o comportamento descrito por Bailey (1950) para o sistema composto por ácido palmítico e ácido margárico. O autor, neste caso, sugere a inexistência dos pontos eutético e peritético, devido à existência de uma grande região de miscibilidade na fase sólida dos dois componentes da mistura.

5.2.1. Sistemas com ponto eutético simples

Os sistemas binários de álcoois graxos saturados estudados neste trabalho que apresentaram apenas reação eutética estão listados a seguir. As temperaturas referentes às transições sólido-sólido e sólido-líquido obtidas nas análises de DSC para estes sistemas estão apresentadas no Apêndice 1. Os termogramas obtidos para estes sistemas estão apresentados no Apêndice 2.

- o Sistema 6: 1-octanol + 1-dodecanol (Tabela I-1, Figura II-1)
- o Sistema 7: 1-decanol + 1-tetradecanol (Tabela I-2, Figura II-2)
- o Sistema 10: 1-octanol + 1-tetradecanol (Tabela I-3, Figura II-3)
- o Sistema 11: 1-decanol + 1-hexadecanol (Tabela I-4, Figura II-4)
- o Sistema 12: 1-dodecanol + 1-octadecanol (Tabela I-5, Figura II-5)

Analizando os termogramas para esses sistemas, percebe-se semelhança entre o comportamento de todos eles. Nota-se que os picos referentes à fusão das amostras (pico do termograma à temperatura mais alta) se aproximam da temperatura de fusão do componente de menor massa molecular à medida que a fração molar desse componente aumenta, como pode-se observar na Figura 10

Nota-se também que o pico referente à reação eutética se torna mais definido e intenso conforme a fração molar do componente de menor massa molecular aumenta até que só se observa no termograma um único pico bem definido, como pode ser muito bem visualizado para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol, Figura 10, para a fração molar $x_3 \approx 0,90$, que está muito próxima da fração molar do ponto eutético.

Na Figura 10, para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol, fração molar de aproximadamente $x_3 \approx 0,10$, apenas dois picos muito bem definidos são observados. O primeiro, a $T \approx 294\text{ K}$, é atribuído a reação eutética e o segundo pico, a $T \approx 329\text{ K}$, é atribuído à fusão da mistura (linha *liquidus*). À medida que a

quantidade de 1-dodecanol na mistura aumenta surgem outros picos em temperaturas intermediárias que são atribuídos a outras transições.

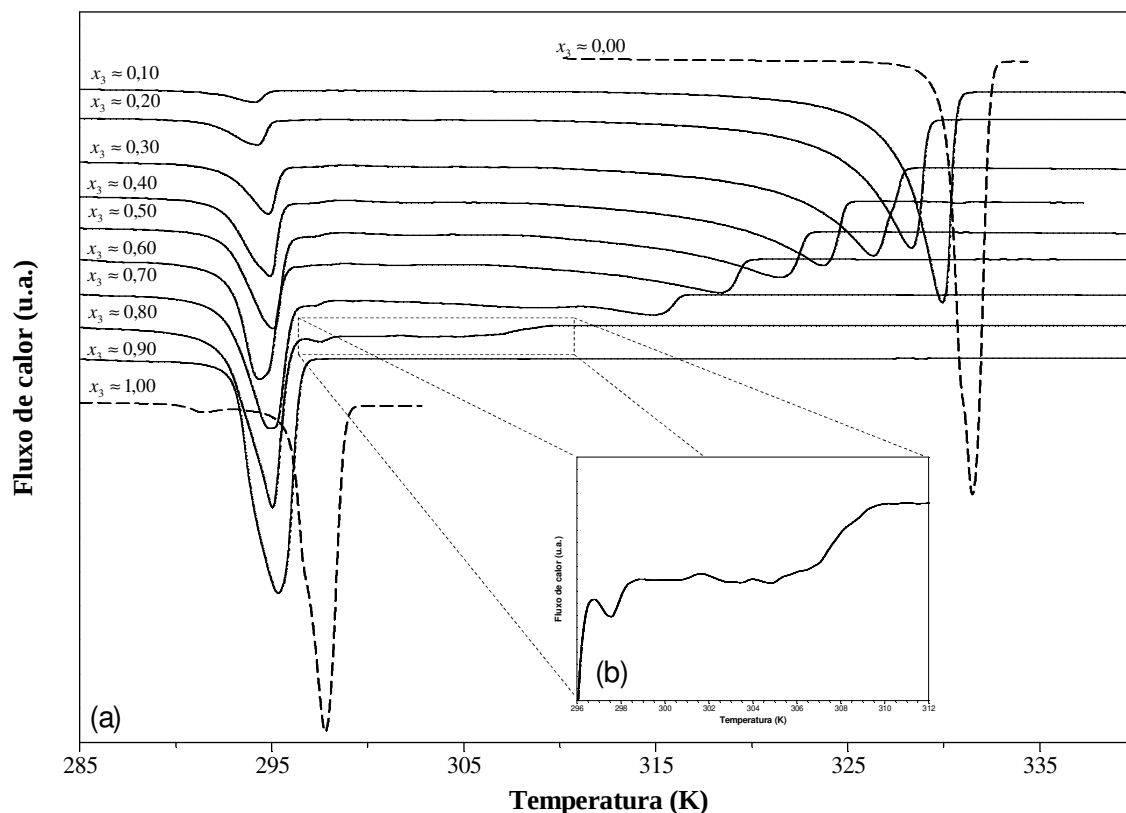


Figura 10: Termogramas para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-octadecanol (6). (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) aumento na escala para a composição $x_3 \approx 0,80$.

Na Figura 11 os termogramas do sistema 1-octanol + 1-dodecanol são apresentados. Nessa figura aumentou-se a escala para a fração molar $x_1 \approx 0,8$, com esse aumento de escala pode-se perceber a existência de vários picos que estão sobrepostos dificultando suas análises. Os dois primeiros picos (iniciando-se a contagem da esquerda) são referentes a transições que ocorrem no estado sólido, que com a análise de DSC sozinha não se pode determinar qual tipo de transição é (polimorfismo ou apenas um rearranjo da estrutura cristalina), sendo necessário o uso combinado de outras técnicas, como Espectrometria de

Espalhamento Raman, Espectrometria Atômica de Raios-X, assim como Costa (2009) realizou para sistemas formados por ácidos graxos saturados. O terceiro e último pico é relacionado com a fusão total da amostra, ou seja, a linha *liquidus*.

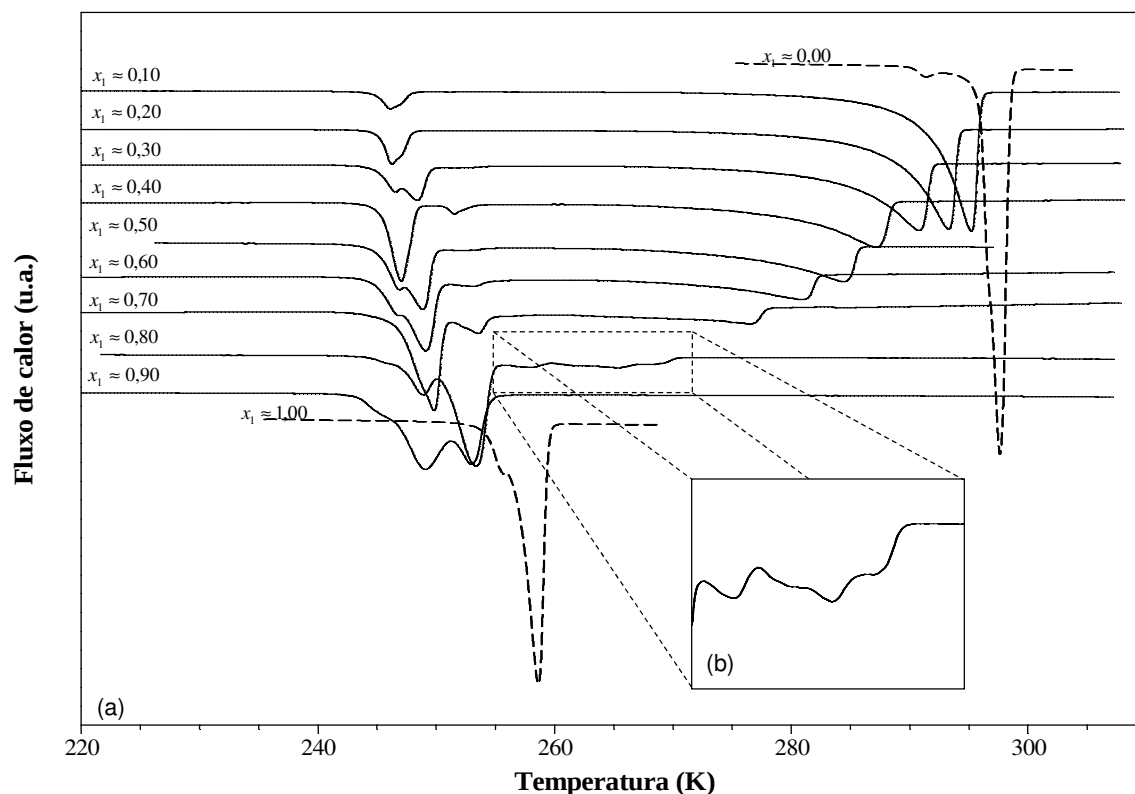


Figura 11: Termogramas para o sistema 1-octanol (1) + 1-dodecanol (3). (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) aumento na escala para a composição $x_1 \approx 0,80$.

Os diagramas de equilíbrio sólido-líquido para os sistemas que exibem apenas o ponto eutético, construídos a partir dos resultados obtidos no DSC, e são mostrados a seguir, nas Figuras 12 a 16. Na Tabela 8 são apresentadas as composições e temperaturas aproximadas do ponto eutético de cada sistema medido. Para todos os sistemas o ponto eutético aparece sempre em uma mesma região de fração molar, entre 0,85 e 0,95 do componente de menor massa

molecular. Todos os cinco sistemas também apresentam transições tanto abaixo quanto acima da temperatura eutética.

Tabela 8: Composição e temperatura do ponto eutético para os sistemas binários de álcoois graxos saturados que apresentaram diagrama de equilíbrio com ponto eutético simples.

Sistema	T_e	x_e	Diferença de átomos de carbono
1-octanol + 1-dodecanol	~ 249 K	$x_1 \approx 0,95$	4
1-octanol + 1-tetradecanol	~ 253 K	$x_1 \approx 0,95$	6
1-decanol + 1-tetradecanol	~ 274 K	$x_2 \approx 0,85$	4
1-decanol + 1-hexadecanol	~ 277 K	$x_2 \approx 0,95$	6
1-dodecanol + 1-octadecanol	~ 294 K	$x_3 \approx 0,85$	6

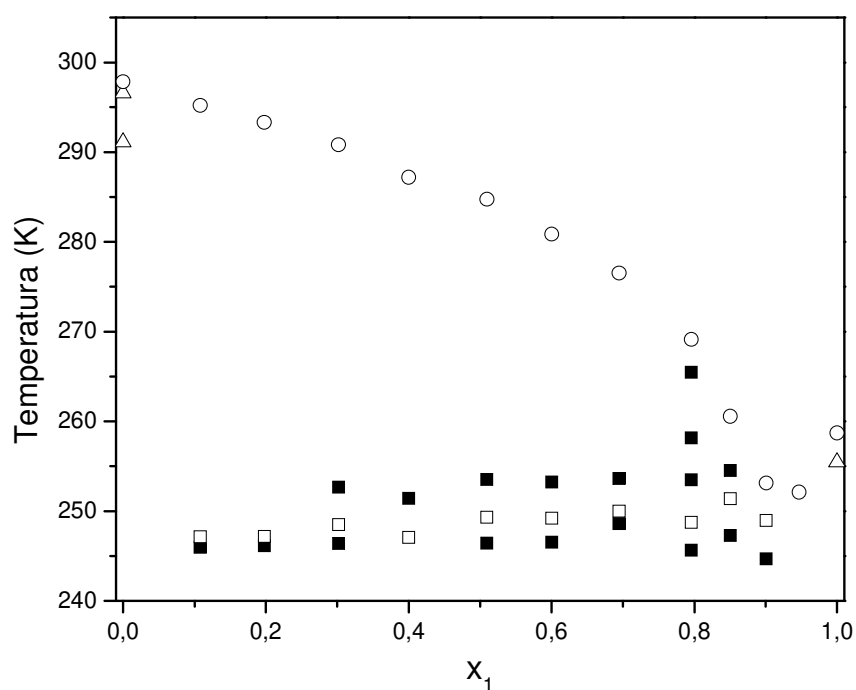


Figura 12: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-octanol (1) + 1-dodecanol (3). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ○ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

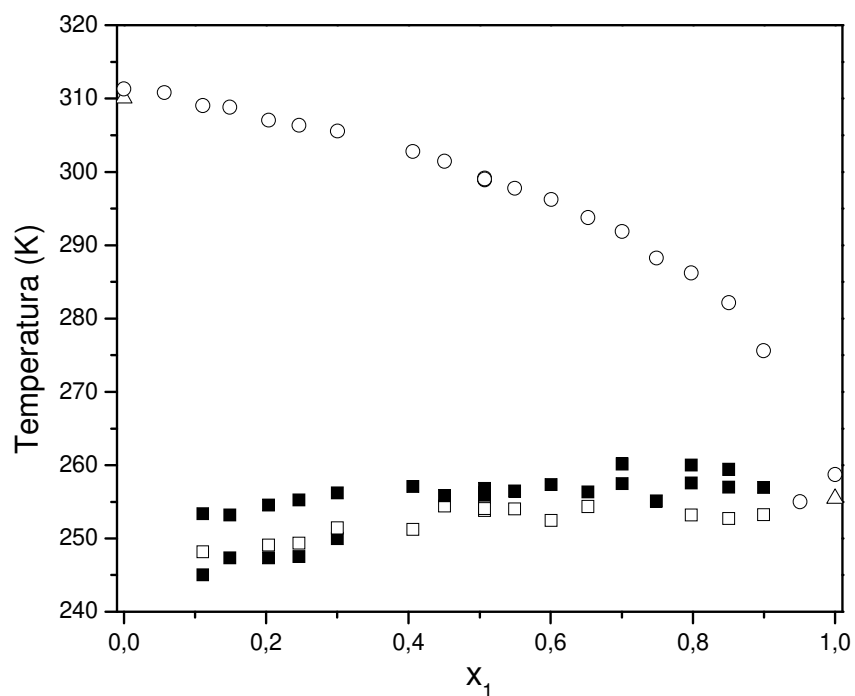


Figura 13: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-octanol (1) + 1-tetradecanol (4). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ○ temperatura de fusão; △ temperatura de transição do composto puro.

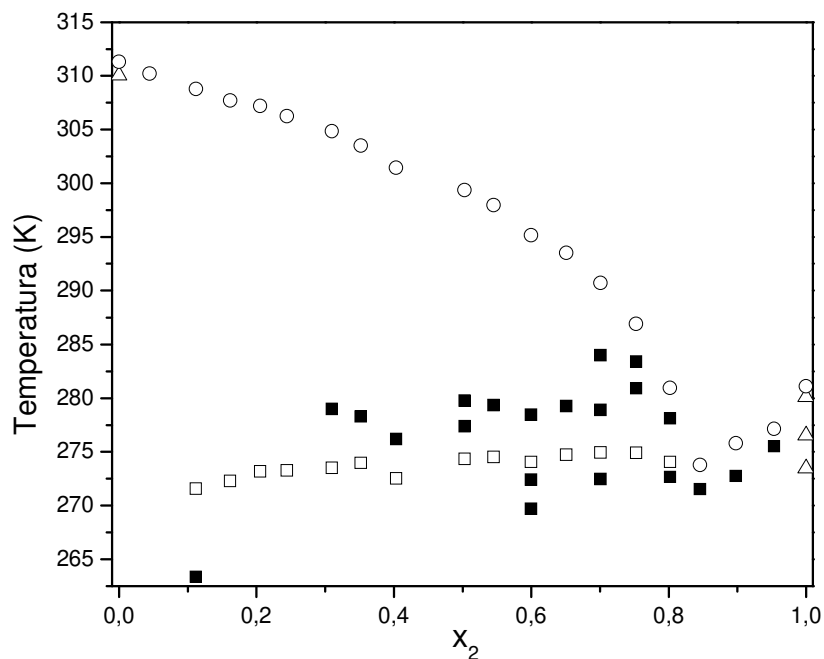


Figura 14: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-decanol (2) + 1-tetradecanol (4). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ○ temperatura de fusão; △ temperatura de transição do composto puro.

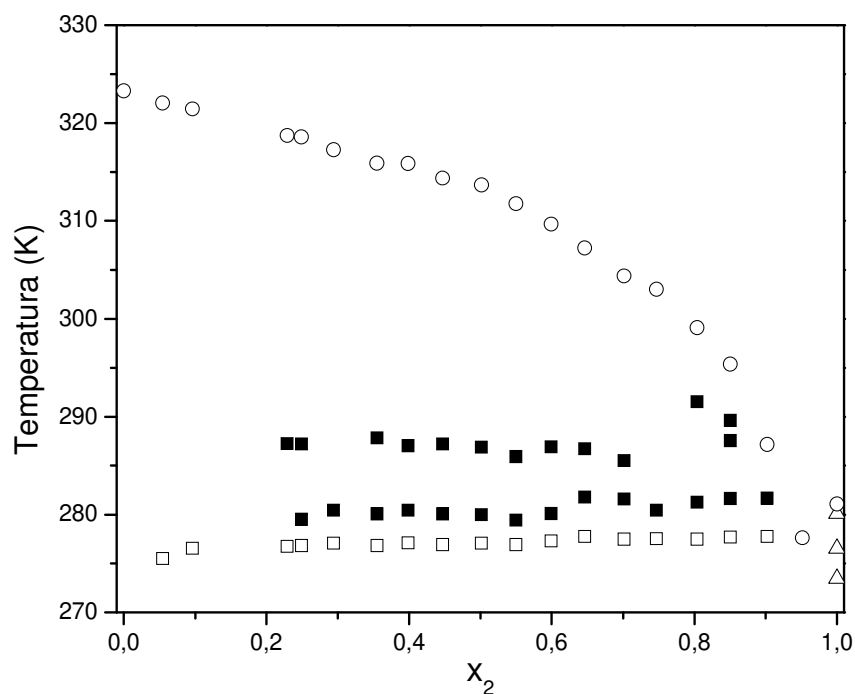


Figura 15: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-decanol (2) + 1-hexadecanol (5). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ○ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

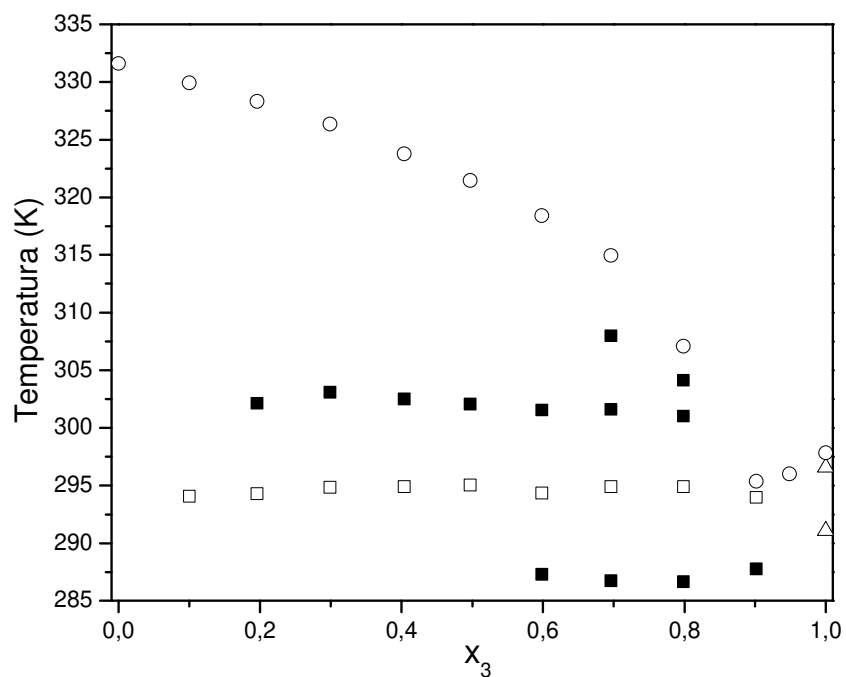


Figura 16: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-dodecanol (3) + 1-octadecanol (6). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ○ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

Outra informação que pode ser obtida através dos resultados calorimétricos é o gráfico da entalpia das transições observadas em função da composição das misturas, também conhecido como diagrama de Tamman (CHERNIK, 1995; INOUE, TOHRU et al., 2004a; INOUE, T. et al., 2004c). Esse diagrama permite identificar as regiões associadas ao ponto eutético e ao ponto peritético, quando é o caso, através do cálculo da entalpia de cada uma dessas transições para cada composição. O cálculo da entalpia de cada transição é feito integrando-se a área do pico referente à mesma através do programa de análise de dados do próprio DSC. Embora esse cálculo não seja tão preciso devido a algumas limitações do programa, ele gera informações importantes sobre o diagrama de fases.

Os valores calculados das entalpias para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol são apresentados na Figura 17. É possível observar o aumento linear da entalpia da transição eutética até o ponto eutético, $x_3 \approx 0,85$, quando atinge o máximo valor. A entalpia volta a diminuir com o aumento da fração molar do componente mais leve, 1-dodecanol, no caso de valores maiores que os da composição do ponto eutético. Este comportamento é observado para sistemas binários com um ponto eutético simples (CHERNIK, 1995; INOUE, TOHRU et al., 2004a; INOUE, T. et al., 2004c). O diagrama de Tamman para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol foi escolhido por representar muito bem todo o conjunto de dados, sendo que o mesmo comportamento ocorre para os outros sistemas com ponto eutético simples.

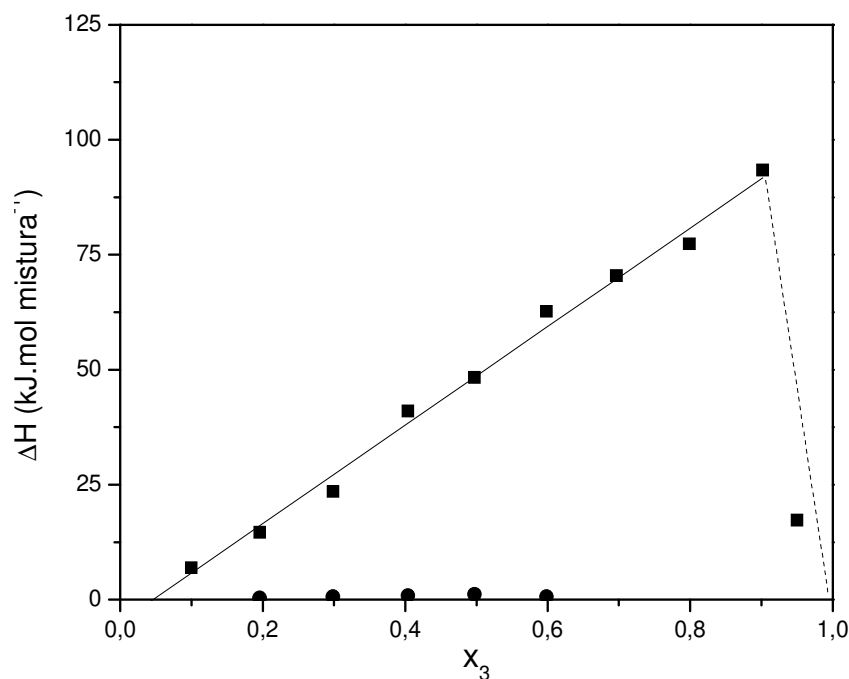


Figura 17: Gráfico de Tamman para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-octadecanol (6). ■ entalpia para a reação eutética; ● entalpia para a transição abaixo da linha *liquidus*.

A entalpia da transição observada logo acima da temperatura da reação eutética, aproximadamente a $T \approx 302\text{ K}$, também foi calculada e está representada na Figura 17 (símbolo ●). A entalpia desta transição é praticamente constante para todas as composições nas quais ela foi observada. Este comportamento indica que esta transição pode ser uma transição relacionada a um dos componentes da mistura já que é uma transição que necessita de uma mesma quantidade de energia para ocorrer. A energia necessária para que ocorra a reação eutética e peritética, como já descrito anteriormente, é crescente até os pontos eutético e peritético após os quais o valor da energia necessária para que a reação ocorra diminui (COSTA et al., 2009a; COSTA et al., 2009b; COSTA et al., 2009c). Uma melhor caracterização dessas transições que ocorrem acima ou abaixo da temperatura da reação eutética requer o uso de outras técnicas como difração de raios-X.

O diagrama de Tamman para todos os sistemas binários que apresentaram ponto eutético simples estudados exibiram o mesmo comportamento que o apresentado na Figura 17 para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol. O diagrama de Tamman confirma que existe uma região de solução sólida no diagrama de fases desses sistemas na região rica no componente de maior massa molecular, enquanto que a região bifásica provavelmente se estende até o outro extremo do diagrama de fases.

5.2.1.1. Microscopia óptica

Foram obtidas imagens no microscópio óptico com controle de temperatura em busca de novos resultados de alguns sistemas. Essas imagens confirmam e complementam os resultados das análises de DSC.

Para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol, foram analisadas amostras de fração molar $x_3 \approx 0,70$, no intervalo de temperatura de 292 K a 316 K. As imagens adquiridas são mostradas na Figura 18. Na temperatura de 292 K, a amostra está sólida devido a forma bem irregular das bordas dos cristais que estão muito escuros devido a sobreposição de muitas camadas cristalinas. Com o aumento da temperatura para 293,0 K, pode-se perceber que as imagens se tornam mais claras e sua forma mais regular, indicando o início da fusão dos cristais. Com o aumento da temperatura para 294 K, a fusão da amostra se torna mais evidente, os cristais passam a exibir formas mais arredondadas. A partir desta temperatura, a temperatura eutética, a porção de líquido na lamínula é crescente até a completa fusão da amostra ao redor de 316,0 K.

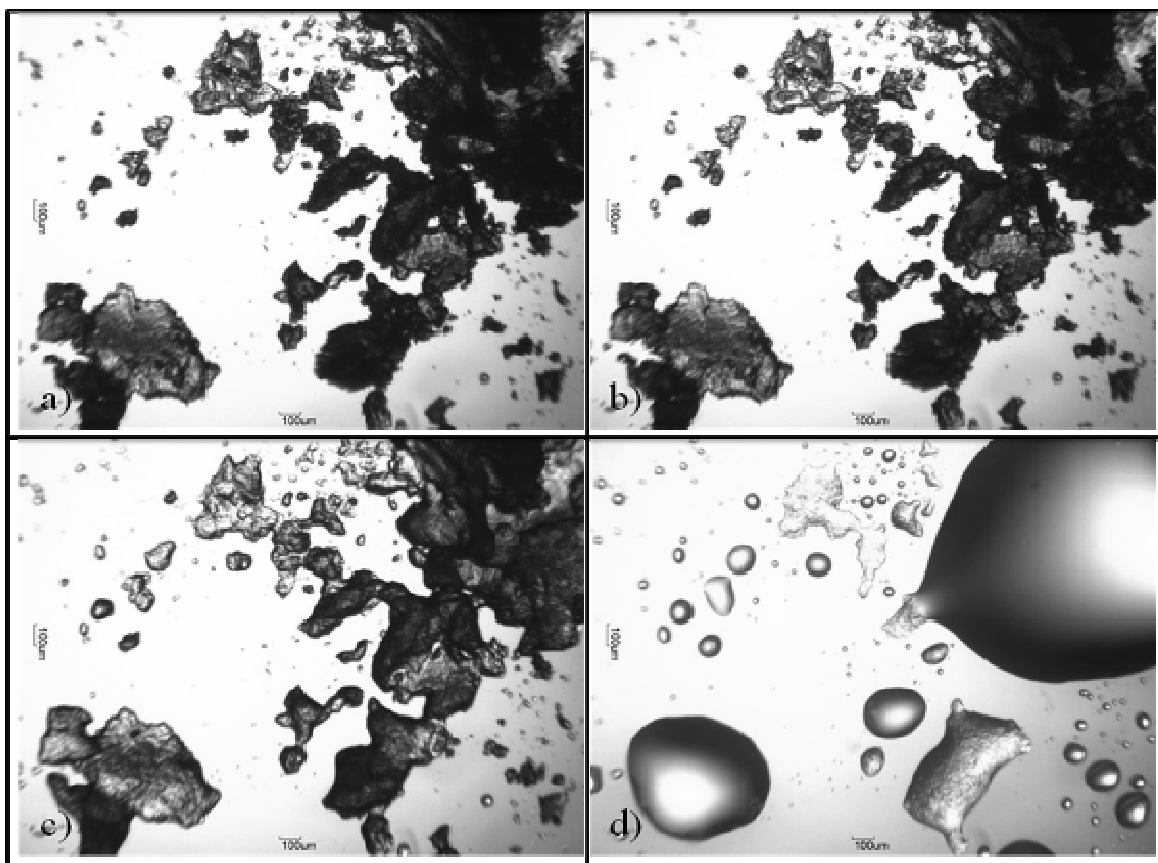


Figura 18: Imagens de microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-octadecanol (6) para $x_3 \approx 0,7$. a) 292 K; b) 293 K; c) 294 K e; d) 316 K.

Imagens de microscopia óptica também foram obtidas para o sistema 1-decanol + 1-hexadecanol para diferentes composições, $x_3 \approx 0,10$, $x_3 \approx 0,30$, $x_3 \approx 0,50$ e $x_3 \approx 0,70$. Para estas amostras, o procedimento experimental foi diferente. As lamínulas com uma pequena quantidade de amostra foram acondicionadas no próprio microscópio óptico na temperatura de 290 K e mantidas a essa temperatura por dez minutos, para se garantir que as amostras atingissem o equilíbrio térmico, até a captura das imagens. Então, a temperatura do sistema foi aumentada a uma taxa constante de $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ até 308 K, e mantida a esta temperatura por dez minutos, quando assumiu-se que a temperatura de equilíbrio

foi novamente alcançada. Só então, as imagens foram obtidas para as composições mencionadas e estão apresentadas na Figura 19.

Para $x_3 \approx 0,10$, apesar do aumento da temperatura a amostra se mantém no estado sólido, confirmando a existência de uma região de solução sólida no extremo do diagrama de fases rico no componente mais pesado como indicado pelo gráfico de Tamman. Para a composição $x_3 \approx 0,30$ e temperatura de 290 K, percebe-se que existe uma pequena quantidade de líquido, devido ao formato arredondado de alguns cristais. Já para as composições $x_3 \approx 0,50$ e $x_3 \approx 0,70$ é possível se observar a presença de maior quantidade de líquido a partir da temperatura de 290 K, ou seja, a porção de líquido aumenta, para a mesma temperatura, com o aumento da fração de 1-decanol, indicando uma grande região de equilíbrio sólido-líquido.

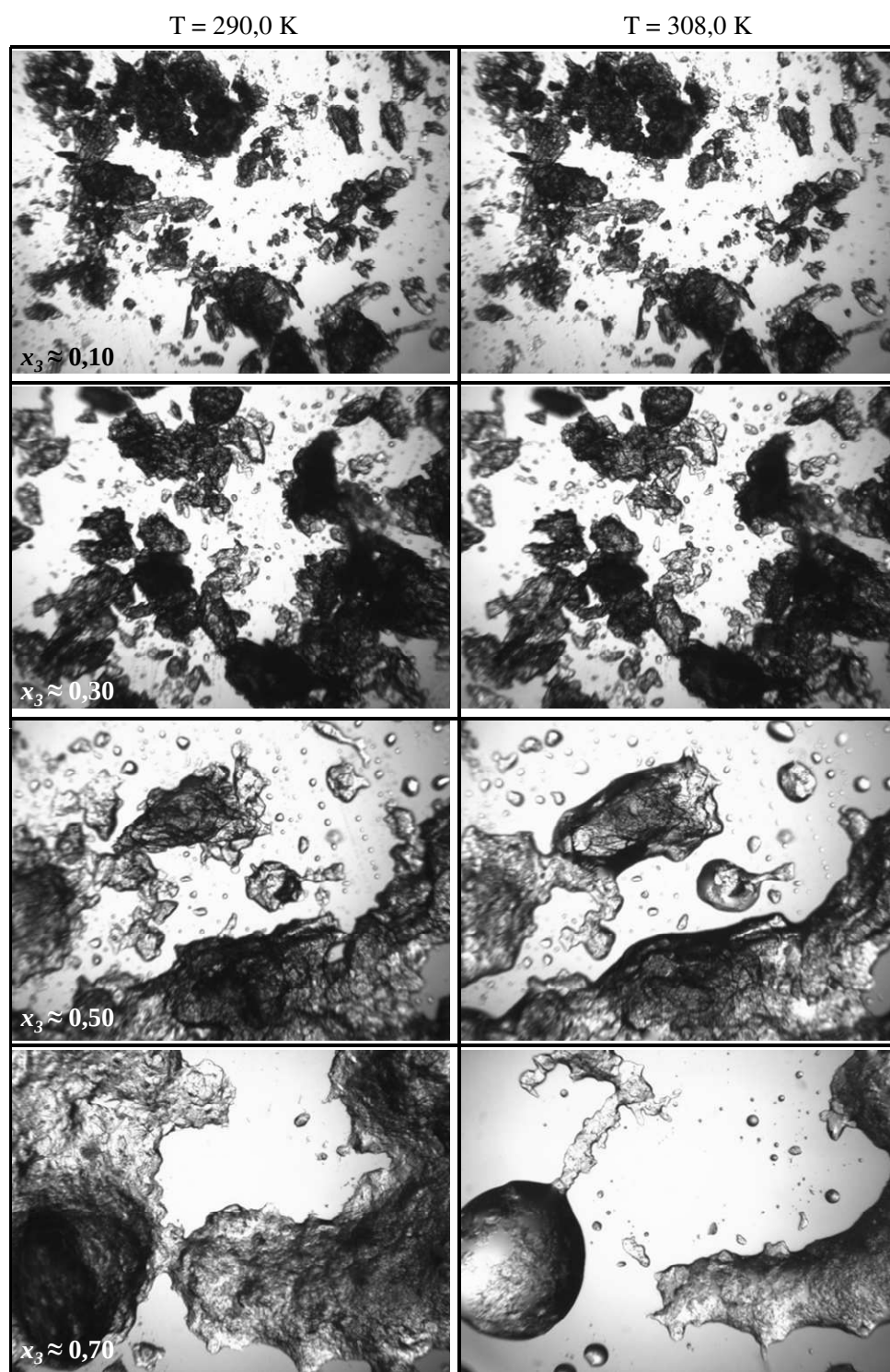


Figura 19: Imagens de microscopia óptica para o sistema 1-decanol (2) + 1-hexadecanol (5). Coluna da esquerda representa 290 K e a coluna da direita 308 K. Primeira linha $x_3 \approx 0,10$, segunda $x_3 \approx 0,30$, terceira $x_3 \approx 0,50$ e quarta $x_3 \approx 0,70$.

5.2.1.2. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido

A presença de líquido para ambas as temperaturas (290 e 308 K) em $x_3 \approx 0,3$ e o aumento da quantidade de líquido com o aumento da concentração de 1-decanol confirma os resultados obtidos no diagrama de Tamman (Figura 17) e também asseguram que estes sistemas possuem diagramas de equilíbrio sólido-líquido com ponto eutético simples. Sendo assim, o diagrama de fases desses sistemas podem ser divididos em cinco regiões como representa bem o diagrama do sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol mostrado na Figura 20:

- o Região A: acima da linha *liquidus*, apenas líquido existe;
- o Região B: composto de maior massa molecular sólido coexistindo com uma mistura líquida;
- o Região C: composto de menor massa molecular em equilíbrio com uma mistura líquida;
- o Região D: coexistência dos dois álcoois graxos no estado sólido;
- o Região E: formada por uma solução sólida rica no componente de maior massa molecular.

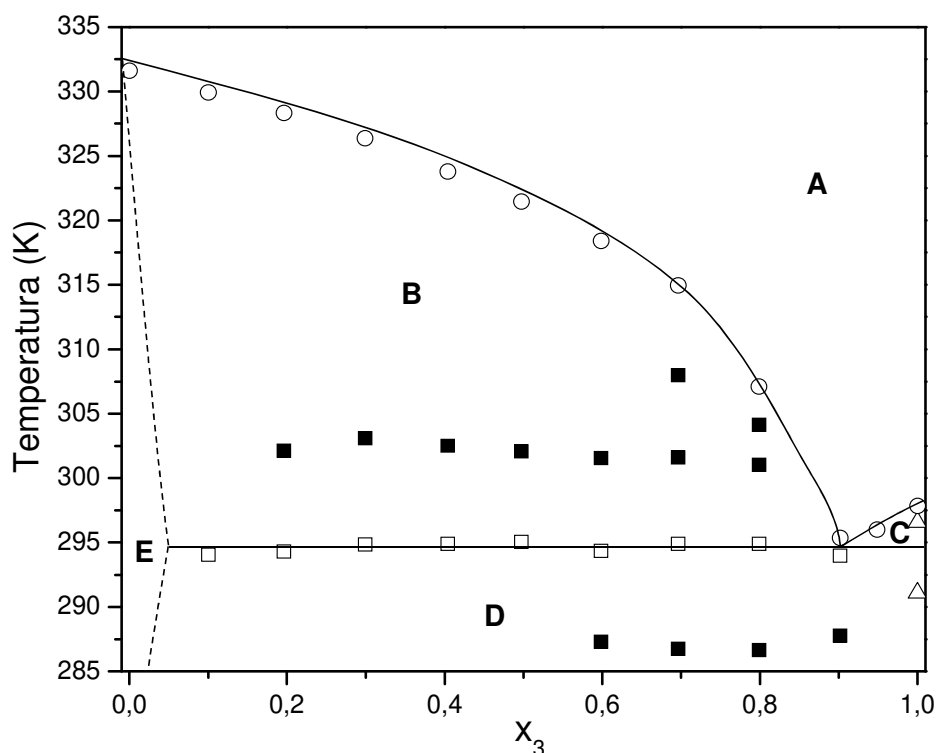


Figura 20: Representação do diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol. ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ○ temperatura de fusão; △ temperatura de transição do composto puro.

O diagrama de fases da Figura 20 representa também os diagramas de fases dos sistemas 1-octanol + 1-dodecanol, 1-octanol + 1-tetradecanol, 1-decanol + 1-tetradecanol e 1-decanol + 1-hexadecanol.

Segundo a Regra das Fases, em um sistema binário no qual não se considera a ocorrência de reações químicas e mantido à pressão constante, o número máximo de fases que podem coexistir em equilíbrio é três. Esta situação ocorre exatamente no ponto eutético, que representa um ponto invariante.

No diagrama de fases apresentado na Figura 20, o ponto mais difícil, no qual pode haver a coexistência do maior número de fases, e que por esse motivo é o mais interessante para se analisar é o ponto eutético. Nesse ponto estão presentes, os dois componentes que se cristalizam como substâncias puras e a fase líquida, ou seja, estão em equilíbrio três fases distintas e a Regra das Fases é obedecida.

5.2.1.3. Comparação com resultados da literatura

Dados para a linha *liquidus* dos sistemas 1-octanol + 1-tetradecanol, 1-decanol + 1-tetradecanol e 1-decanol + 1-hexadecanol foram medidos por Domańska e Gonzalez (1997). Na Figura 21 são apresentados os resultados da literatura e os resultados experimentais obtidos nesse trabalho.

Os resultados foram comparados com os dados experimentais deste trabalho e o desvio quadrático médio (*DQM*) entre os valores foi baixo como pode ser visto na

Tabela 9. Nota-se que para os sistemas 1-decanol + 1-tetradecanol e 1-decanol + 1-hexadecanol, Domańska e Gonzalez (1997) também encontraram um ponto eutético ao redor de $x_2 \approx 0,85$ e $x_2 \approx 0,95$, respectivamente, assim como neste trabalho. No caso do sistema 1-decanol + 1-tetradecanol, uma diferença maior entre os valores medidos neste trabalho e os disponíveis na literatura é observada na região em torno do ponto eutético.

Resultados parecidos aos deste trabalho foram encontrados para o sistema 1-octanol + 1-tetradecanol que foi estudado por Domańska e Gonzalez (1997) embora os autores não tenham realizado medidas para a região do diagrama compreendida entre $0,9 \leq x_1 \leq 1,0$, não sendo possível para os autores detectar a presença do ponto eutético como se observou neste trabalho. Embora os métodos de obtenção das temperaturas de fusão das amostras sejam diferentes, e a técnica utilizada pelos autores não permita a exploração das transições que ocorrem na fase sólida, existe em geral uma boa concordância entre os valores da literatura e os deste trabalho.

Tabela 9: Desvio quadrático médio para os resultados experimentais e medidos por Dománska e Gonzalez (1997) dos sistemas 1-octanol + 1-tetradecanol, 1-decanol + 1-tetradecanol e 1-decanol + 1-hexadecanol.

Sistema	<i>DQM</i>
1-octanol + 1-tetradecanol	1,08 K
1-decanol + 1-tetradecanol	2,20 K
1-decanol + 1-hexadecanol	0,74 K

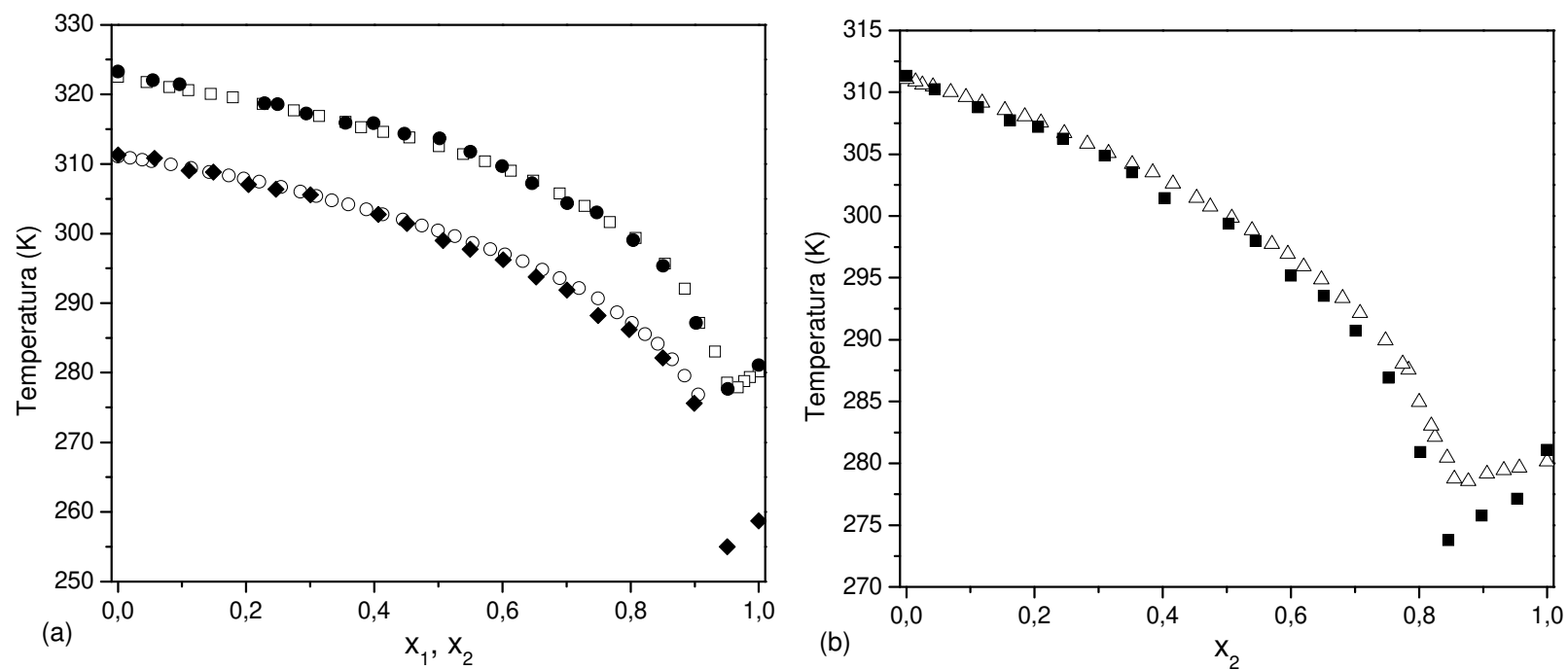


Figura 21: Diagramas de equilíbrio sólido-líquido para os sistemas binários de álcoois graxos. (a) 1-octanol + 1-tetradecanol (♦ valores experimentais deste trabalho; ○ Domańska e Gonzalez, 1997) e 1-decanol + 1-hexadecanol (● valores experimentais deste trabalho; □ Domańska e Gonzalez, 1997). (b) 1-decanol + 1-tetradecanol (■ valores experimentais deste trabalho; △ Domańska e Gonzalez, 1997)

5.2.2. Sistemas com pontos eutético e peritético

Os sistemas binários de álcoois graxos saturados estudados neste trabalho cujo diagrama de fases apresentou ponto eutético e peritético estão listados a seguir. As temperaturas referentes às transições sólido-sólido e sólido-líquido obtidas nas análises de DSC para estes sistemas estão apresentadas no Apêndice 1. Os termogramas obtidos para estes sistemas estão representados no Apêndice 2.

- o Sistema 1: 1-octanol + 1-decanol (Tabela I-6, Figura II-6)
- o Sistema 2: 1-decanol + 1-dodecanol (Tabela I-7, Figura II-7)
- o Sistema 8: 1-dodecanol + 1-hexadecanol (Tabela I-8, Figura II-8)
- o Sistema 9: 1-tetradecanol + 1-octadecanol (Tabela I-9, Figura II-9)

Comparando-se os termogramas desses sistemas (Figuras II- 6 a 9) com os termogramas daqueles que apresentaram apenas ponto eutético (Figuras II-2 a 5), pode-se perceber a maior complexidade dos sistemas que apresentaram ponto eutético e peritético, existindo uma maior quantidade de picos sobrepostos, o que dificulta as identificações das temperaturas características dos mesmos.

Nos termogramas do sistema 1-octanol + 1-decanol apresentados na Figura 22 observa-se que para a composição $x_1 \approx 0,90$ existe um pico muito espalhado formado por três picos sobrepostos, como se nota na Figura 22b. Para $x_1 \approx 0,6$, nota-se que existem três picos referentes à reação eutética, peritética e fusão da amostra respectivamente, da menor temperatura para a maior. Na Figura 22 nota-se que os picos referentes à reação peritética, que ocorre a aproximadamente 254 K, se tornam mais intensos com o aumento da fração molar de 1-octanol entre as composições $0,1 \leq x_1 \leq 0,7$.

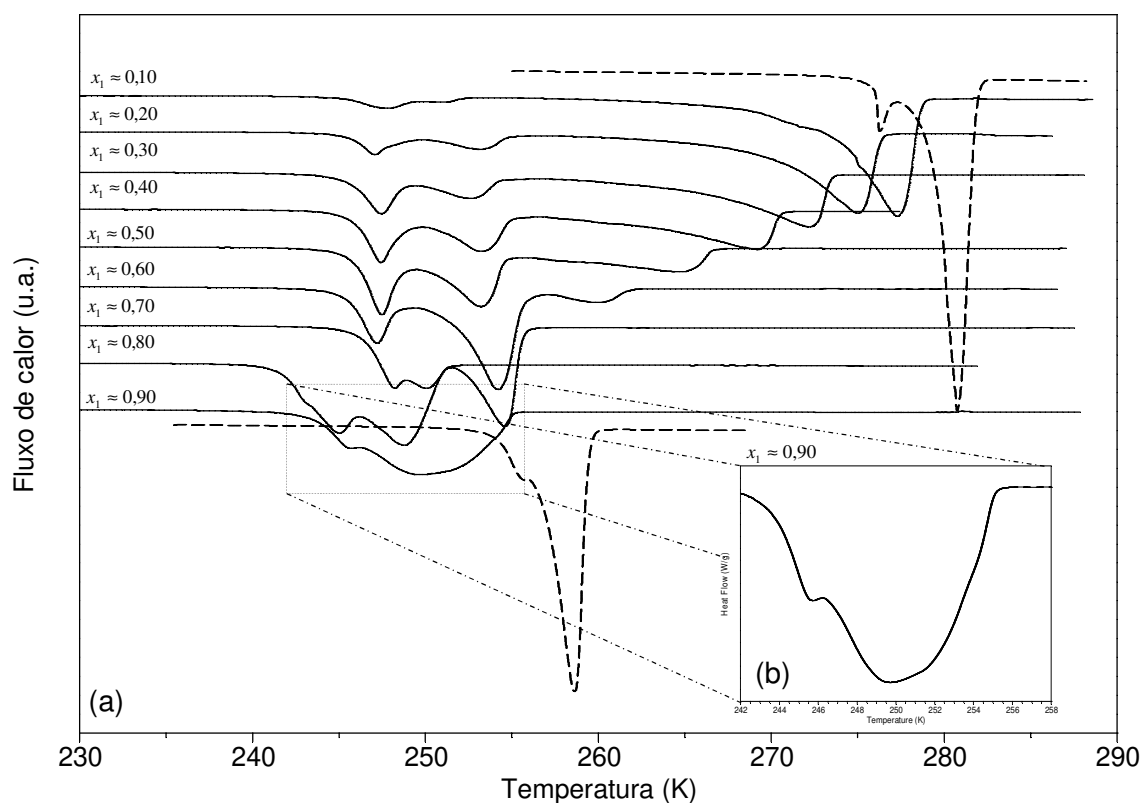


Figura 22: Termogramas para o sistema 1-octanol (1) + 1-decanol (2). (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_1 \approx 0,90$.

Para os sistemas 1-decanol + 1-dodecanol (Figura II-7), 1-dodecanol + 1-hexadecanol (Figura II-8) e 1-tetradecanol + 1-octadecanol (Figura II-9), os termogramas são mais complexos que os termogramas do sistema 1-octanol + 1-decanol porque existem transições na fase sólida (acima da temperatura da reação peritética) que não podem ser compreendidas apenas com as análises realizadas neste trabalho.

Os diagramas de equilíbrio sólido-líquido para os sistemas binários de álcoois graxos estão representados nas Figura 23 a 26. Nota-se que todos os diagramas possuem dois pontos de inflexão, um referente ao ponto eutético e outro ao ponto peritético, ambos a temperaturas constantes, sendo a do primeiro menor do que a temperatura do segundo. As reações eutética e peritética são evidenciadas pelas transições encontradas nos termogramas do DSC. Em alguns sistemas, as reações eutética e peritética ocorrem em temperaturas muito

próximas, uma diferença demasiado pequena, cerca de 3 K, o que acaba por dificultar a interpretação dos termogramas, tornando o trabalho mais complexo.

Uma ferramenta muito útil na interpretação dos termogramas, que ajuda no momento de se dizer se uma dada transição do termograma pode ser atribuída à reação eutética ou peritética, é o diagrama de Tamman. Nesse diagrama a entalpia de cada transição é graficada em função da composição do sistema e de acordo com a distribuição da entalpia nesse diagrama a distinção entre a reação eutética, a reação peritética e uma simples transição de fase pode ser feita com maior facilidade, como será discutido na sequência.

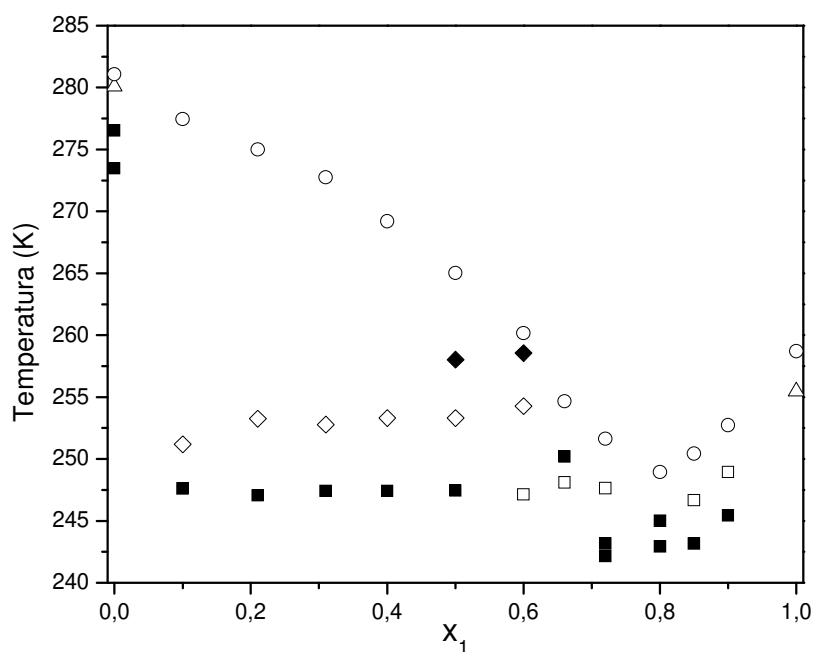


Figura 23: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-octanol (1) + 1-decanol (2).

■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ◇ temperatura do ponto peritético; ◆ temperatura da reação metatética; ○ temperatura de fusão; △ temperatura de transição do composto puro.

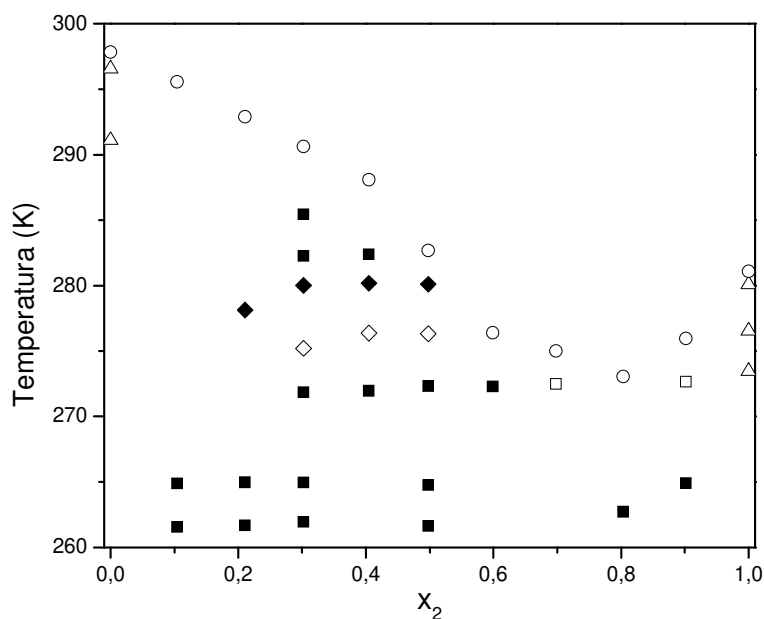


Figura 24: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-decanol (2) + 1-dodecanol (3). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ◇ temperatura do ponto peritético; ◆ temperatura da reação metatética; ○ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

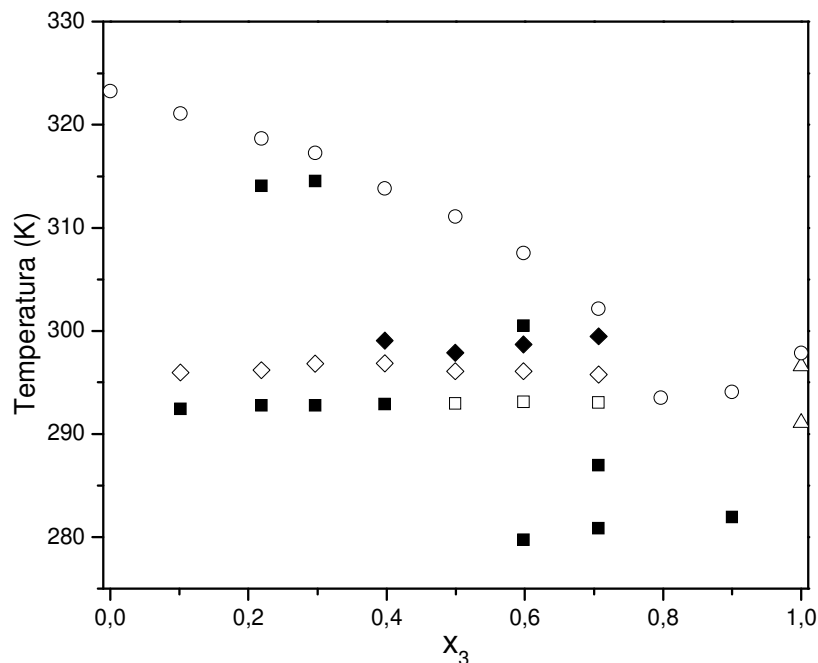


Figura 25: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-dodecanol (3) + 1-hexadecanol (5). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ◇ temperatura do ponto peritético; ◆ temperatura da reação metatética; ○ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

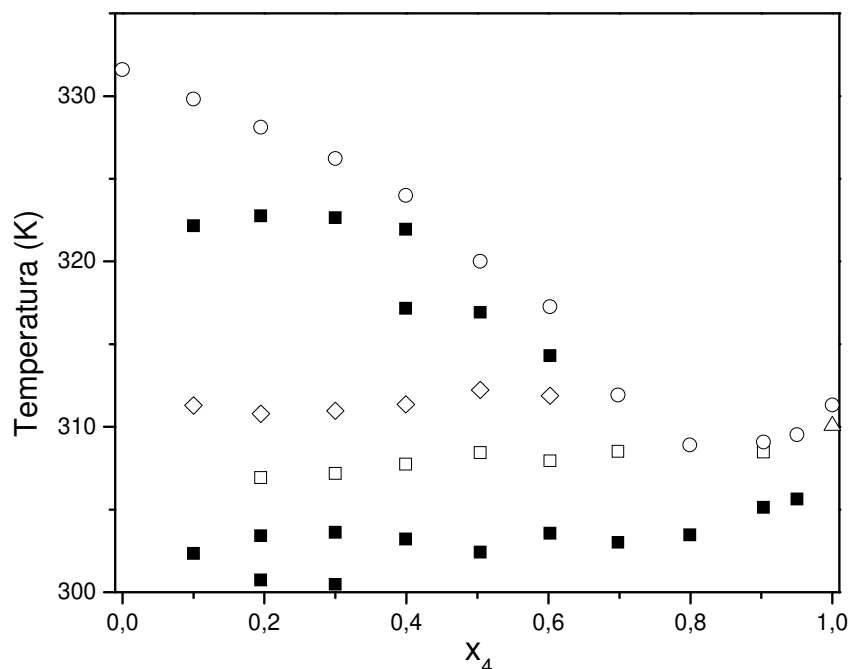


Figura 26: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-tetradecanol (4) + 1-octadecanol (6). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura do ponto eutético; ◇ temperatura do ponto peritético; ○ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

Na Tabela 10 encontram-se os valores aproximados das composições e temperaturas dos pontos eutéticos e peritéticos para os quatro sistemas estudados. Os sistemas 1-octanol + 1-decanol e 1-decanol + 1-dodecanol, que tem diferença de dois átomos de carbono entre as cadeias carbônicas que formam a mistura apresentaram os pontos peritético e eutético na região de 0,65 e 0,80 em fração molar do componente mais leve da mistura, respectivamente. E para os sistemas 1-dodecanol + 1-hexadecanol e 1-tetradecanol + 1-octadecanol, cuja diferença é de quatro átomos de carbono entre as cadeias da mistura, os pontos peritético e eutético se encontram em torno de 0,80 e 0,90 em fração molar do componente mais leve da mistura, respectivamente.

Tabela 10: Composição e temperatura dos pontos eutético e peritético para os sistemas binários de álcoois graxos saturados que apresentaram diagrama de equilíbrio com ponto eutético e peritético.

Sistema	Reação eutética		Reação peritética	
	T_e	x_e	T_p	P
1-octanol + 1-decanol	~ 247 K	$x_1 \approx 0,80$	~ 254 K	$x_1 \approx 0,65$
1-decanol + 1-dodecanol	~ 272 K	$x_2 \approx 0,80$	~ 276 K	$x_2 \approx 0,65$
1-dodecanol + 1-hexadecanol	~ 293 K	$x_3 \approx 0,80$	~ 296 K	$x_3 \approx 0,75$
1-tetradecanol + 1-octadecanol	~ 308 K	$x_4 \approx 0,85$	~ 311 K	$x_4 \approx 0,70$

Segundo a literatura (CHERNIK, 1995; INOUE, TOHRU et al., 2004a; INOUE, TOHRU et al., 2004b; INOUE, TOHRU et al., 2004d) a entalpia de um sistema que apresenta apenas um ponto eutético simples é crescente com a composição, iniciando-se em zero para um dos componentes puros do sistema até que se atinja um valor máximo de energia, o que acontece exatamente no ponto eutético. Para composições maiores que a do ponto eutético o valor da energia envolvida nessa reação decresce, voltando a zero para o outro componente puro da mistura. No caso de sistemas que exibem em seus diagramas de fases o ponto peritético, a entalpia dessa reação também cresce de zero, para o componente puro, até um valor máximo que é atingido exatamente na composição do ponto peritético, a partir da qual também deve diminuir.

O diagrama de Tamman para o sistema formado por 1-tetradecanol + 1-octadecanol está representado na Figura 27. Observa-se nessa figura que a entalpia da reação peritética aumenta com o aumento da concentração de 1-tetradecanol até um valor máximo, o ponto peritético.

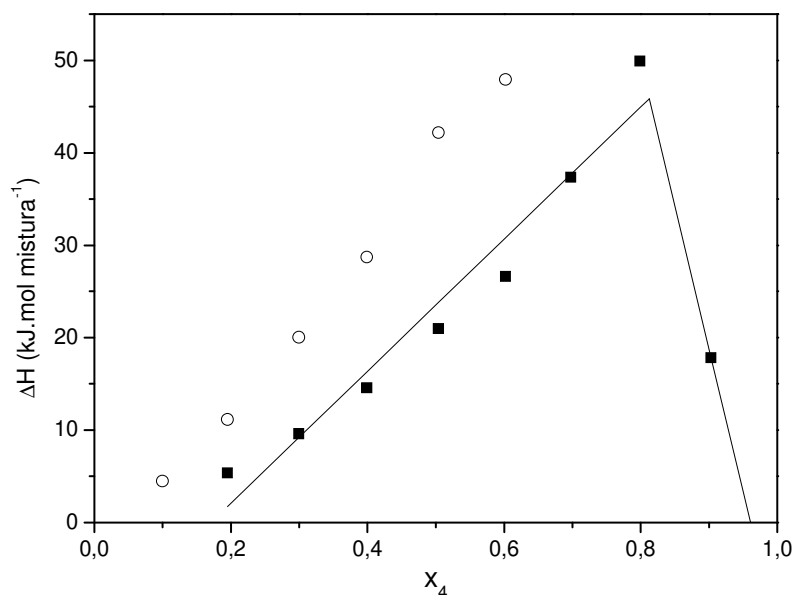


Figura 27: Diagrama de Tamman para o sistema 1-tetradecanol (4) + 1-octadecanol (6). ■ entalpia para a reação eutética; ○ entalpia para reação peritética.

Na Figura 28 está representado o diagrama de Tamman para o sistema 1-octanol + 1-decanol. Analisando-se um sistema com ponto eutético espera-se, como discutido anteriormente, que o valor da entalpia cresça linearmente até o ponto eutético (que para este sistema encontra-se aproximadamente em $x_1 \approx 0,80$). Porém, para o sistema 1-octanol mais 1-decanol o que se observa é uma quebra na linearidade entre as composições de $0,60 \leq x_1 \leq 0,65$, o que indica que a reação eutética só se inicia a partir $x_1 \approx 0,60$ e que a transição observada antes desse intervalo na temperatura de 247 K não é devido a reação eutética, mas provavelmente, uma transição sólido-sólido, que precisa de outras técnicas analíticas para ser precisamente descrita. Este comportamento foi igualmente observado pelos sistemas formados por ácidos graxos saturados com diferença de seis átomos de carbono entre as cadeias que formam as misturas (COSTA et al., 2009a).

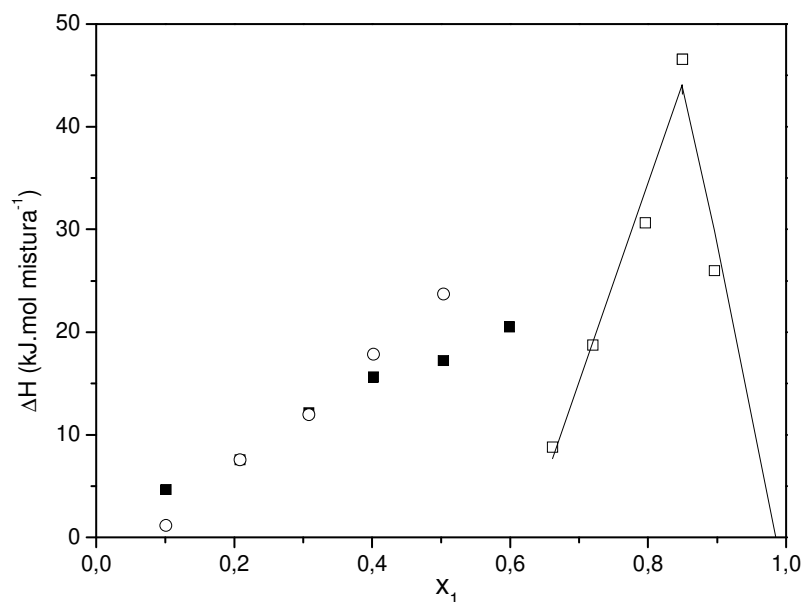


Figura 28: Diagrama de Tamman para o sistema 1-octanol (1) + 1-decanol (2). □ entalpia para a reação eutética; ■ entalpia de uma transição sólido-sólido; ○ entalpia para reação peritética.

É possível observar no diagrama de Tamman dos sistemas 1-octanol + 1-decanol (Figura 28) e 1-tetradecanol + 1-octadecanol (Figura 27) que a entalpia da reação peritética não se estende até a composição de 1-decanol ou 1-tetradecanol puro, que em uma extrapolação dos dados a reação peritética se inicia aproximadamente em $x_1 \approx 0,05$, ou seja, existe uma região de solubilidade no extremo do diagrama de fases na região rica em 1-decanol ou 1-tetradecanol.

Foi observado o mesmo comportamento das entalpias das reações eutética e peritética do sistema 1-octanol + 1-decanol (Figura 28) para os sistemas que apresentaram ponto eutético e peritético, sistemas 1-decanol + 1-dodecanol e 1-dodecanol + 1-hexadecanol. Ou seja, os sistemas apresentam uma região de miscibilidade no extremo do diagrama de fases rico no composto mais pesado. A quebra de linearidade na entalpia da reação eutética também foi observada para os outros dois sistemas e indica que as entalpias que supostamente são

referentes à reação eutética, na realidade se referem a uma transição sólido-sólido que ocorre praticamente à mesma temperatura da reação eutética. Porém, tal comportamento não foi igualmente observado para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol, cujo comportamento energético da reação eutética apresenta uma linearidade constante, como apresentado na Figura 27.

5.2.2.1. Microscopia óptica

Os sistemas 1-octanol + 1-decanol, 1-decanol + 1-dodecanol, 1-dodecanol + 1-hexadecanol e 1-tetradecanol + 1-octadecanol possuem transições acima da temperatura eutética que só com as análises de DSC não se pode afirmar de qual tipo se trata. Por isso fez-se uso da microscopia óptica, uma ferramenta eficiente para se observar a presença ou ausência de líquido no diagrama de fases para determinadas composições e temperaturas de modo que, com essa constatação, se pudesse chegar a algumas conclusões mais precisas sobre os sistemas estudados e as transições observadas.

Foram obtidas imagens para os sistemas 1-dodecanol + 1-hexadecanol e 1-tetradecanol + 1-octadecanol. Devido a limitações no método experimental não foi possível aplicar esta técnica para os sistemas 1-octanol + 1-decanol e 1-decanol + 1-dodecanol.

A Figura 29 mostra imagens para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para a composição $x_3 \approx 0,70$. Para a temperatura de 294,0 K, a amostra se mostra ainda em estado sólido, devido à forma bem irregular dos cristais. Porém com o aumento gradual da temperatura, quando $T = 300,3$ K, nota-se que há uma grande quantidade de líquido em equilíbrio com sólido na lamínula. Observando-se a sequência de imagens percebe-se que parte do líquido que existe à temperatura de 300,3 K se recristaliza resultando em uma imagem mais opaca para temperatura de 302,0 K e com uma quantidade visivelmente maior de sólidos na lamínula (Figura 29c). Para a temperatura de 307,0 K a amostra encontra-se

quase toda fundida. Os resultados da microscopia estão de acordo com os resultados do DSC, segundo o qual a temperatura de fusão da amostra é igual a 311,83 K (Tabela I-9).

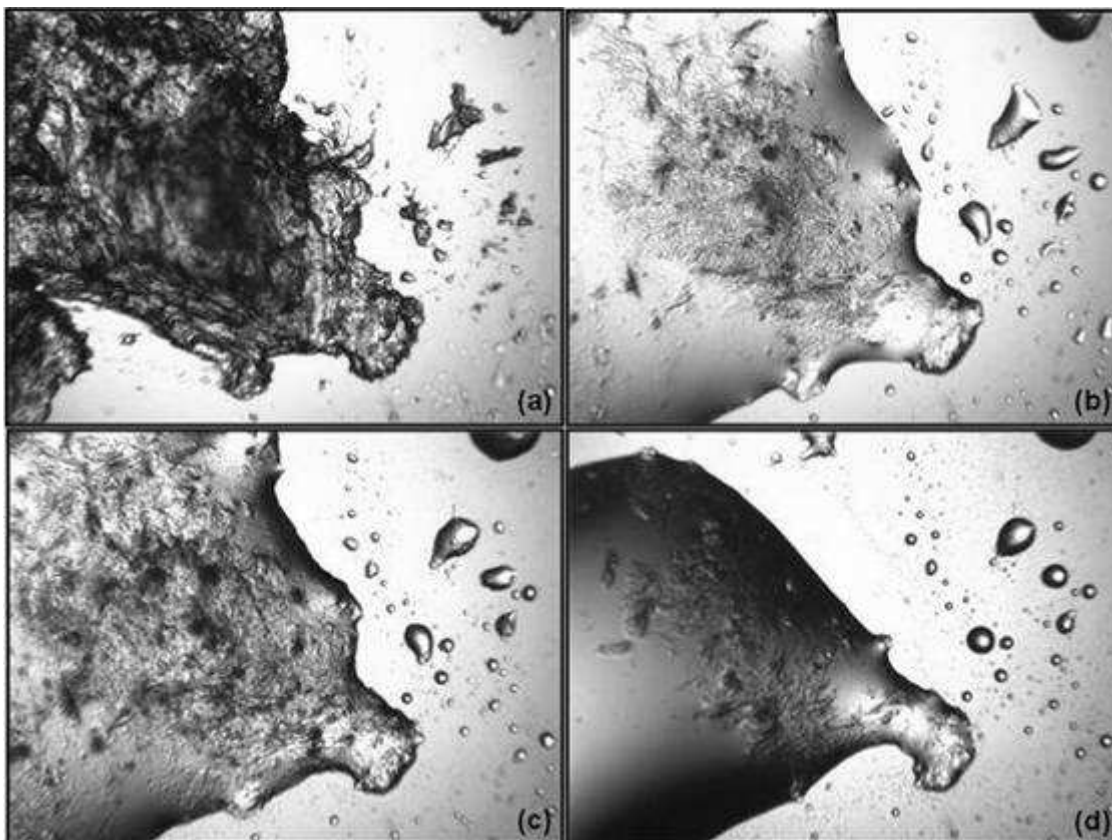


Figura 29: Microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para $x_3 \approx 0,70$. (a) $T = 294,0$ K; (b) $T = 300,3$ K; (c) $T = 302,0$ K; (d) $T = 307,0$ K.

Na Figura 30, são apresentadas as imagens obtidas no microscópio óptico para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para a composição de $x_3 \approx 0,40$ em diferentes temperaturas. Para a temperatura de 294,0 K, a amostra encontra-se no estado sólido. Com o aumento da temperatura para 297,0 K, observa-se que uma pequena quantidade de líquido é formada, como apontam as setas da Figura 30b, o que é evidenciado pelo formato levemente arredondado que os cristais assumem. E com o aumento de 1 K, é possível notar a recristalização desta

pequena quantidade de líquido, que se torna claro para o cristal apontado com a seta de cor preta nas Figura 30b e c que se percebe ficar turvo, devido a formação de cristais. Ao alcançar a temperatura de 305,0 K, a amostra volta a apresentar uma porcentagem de líquido um pouco maior, indicando o início da região de equilíbrio sólido-líquido. Analisando novamente o diagrama de fases da Figura 25 observa-se que a região entre a reação peritética (representada pelo símbolo $\diamond$) e a transição logo acima desta (representada pelo símbolo $\blacklozenge$) é muito pequena (próxima de 1 K), por isso a avaliação dos resultados deve ser muito cuidadosa e, infelizmente nas sequências aqui mostradas, nem sempre essa transição fica evidente.

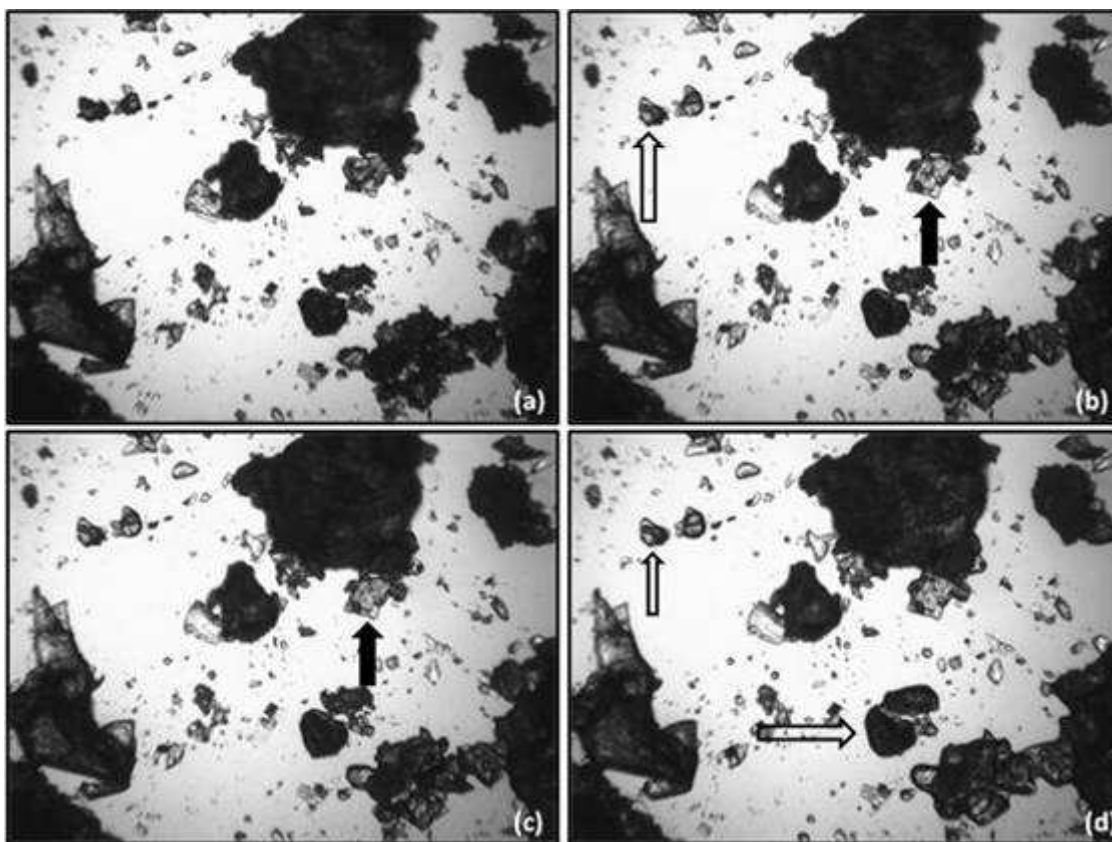


Figura 30: Microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para $x_3 \approx 0,40$. (a) $T = 294,0$ K, (b) $T = 297,0$ K, (c) $T = 298,0$ K, (d) $T = 305,0$ K.

As imagens apresentadas nas Figura 29 e 30 confirmam a existência de líquido para temperaturas maiores que 294 K, confirmando a ocorrência da reação peritética para esse sistema e, além disso, o líquido, produto da reação peritética, volta a se solidificar, mesmo com o aumento da temperatura. Essa solidificação ocorre em uma faixa muito estreita de temperatura e com o aumento de poucos décimos da mesma a amostra se liquefaz novamente, surgindo uma quantidade significativa de líquido na lamínula. Esta solidificação do líquido oriundo da reação peritética é atribuída a reação metatética.

Na Figura 31 estão representadas imagens de microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para composição de $x_3 \approx 0,20$. Para a temperatura de 294,0 K, os cristais se encontram sólidos, o que pode ser concluído pelo formato irregular dos cristais, com o aumento da temperatura para 305,0 K, para um sistema com eutético simples, era esperado obter uma quantidade de líquido ao redor de 30%, de acordo com a Regra da Alavanca, mas é claro pela seqüência de imagens que a Figura 31b é muito semelhante à Figura 31a não sendo possível observar a existência de líquido na amostra para esta temperatura. Sendo assim, o diagrama de fases desse sistema tem que apresentar outras regiões de equilíbrio para que a quantidade de líquido em equilíbrio com sólido obedeça à Regra da Alavanca.

Também para a temperatura de 315,0 K a quantidade de líquido presente na lamínula em equilíbrio com o sólido deveria ser de aproximadamente 50%, segundo a Regra da Alavanca, mas o que se observa é apenas o início da fusão da amostra, com apenas alguns cristais, indicados pelas setas, com as bordas arredondadas. Apenas para a temperatura de 320,0 K, a amostra encontra-se quase que totalmente no estado líquido, como pode ser visto na Figura 31d. O fato da quantidade de líquido ser muito inferior àquela calculada pela Regra da Alavanca condiz com a existência de uma reação metatética, porque através desta reação há a formação de uma região de equilíbrio sólido-sólido onde deveria haver uma região de equilíbrio sólido-líquido e essa última passa a existir em uma região bem mais estreita do diagrama de fases.

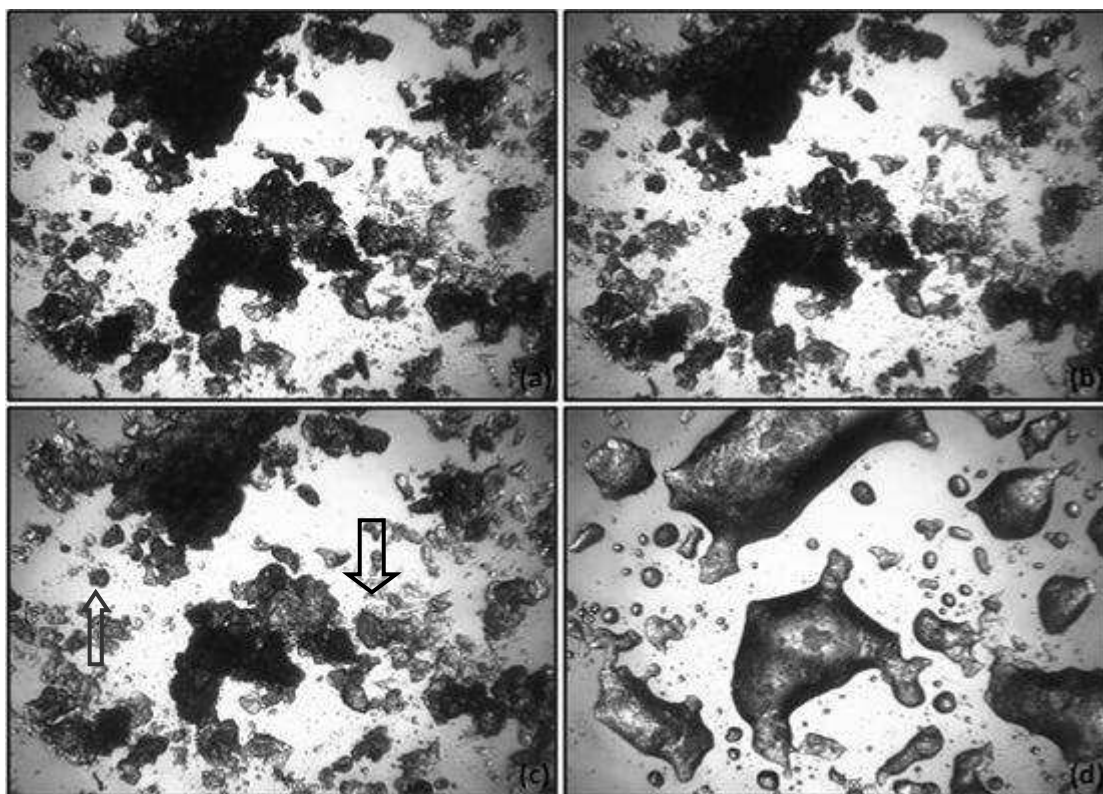


Figura 31: Microscopia óptica para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol para $x_3 \approx 0,20$. (a) $T = 294,0$ K, (b) $T = 305,0$ K, (c) $T = 315,0$ K, (d) $T = 320,0$ K.

Também foram obtidas imagens de microscopia óptica para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol. Os resultados para $x_4 \approx 0,20$ em um intervalo de temperatura de 300 K a 327 K estão apresentados na Figura 32. Para 300,0 K, todos os cristais da amostra estão sólidos devido ao formato irregular que apresentam. Com o aumento da temperatura para 311,0 K, pode-se observar a presença de certa quantidade de líquido devido à reação eutética (Figura 32b). Porém, já na temperatura de 314,0 K é possível notar que há a recristalização do líquido, evidenciando a presença de uma reação, provavelmente peritética.

Para sistemas que apresentam apenas ponto eutético e peritético, a região delimitada pela linha *liquidus* e a temperatura peritética deve ser uma região de equilíbrio sólido-líquido. Para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol na temperatura de 320,0 K e $x_4 \approx 0,20$, caso a quantidade de líquido presente na lamínula em equilíbrio com sólido fosse calculada pela Regra da Alavanca

considerando-se a região acima da temperatura eutética e abaixo da linha *liquidus* como uma região de ESL, deveria ser de aproximadamente 40%, ou seja, quase metade da amostra na lamínula deveria ser líquida, mas na Figura 32d pode-se perceber que não existe líquido para esta temperatura. Isto é um indicativo da complexidade destes sistemas. Nota-se também que entre as temperaturas de 314,0 e 320,0 K os cristais permanecem com o mesmo formato, ou seja, a quantidade de líquido formado na reação eutética foi realmente recristalizada. Com o aumento da temperatura, o formato dos cristais muda, eles se tornam mais arredondados devido à fusão parcial do sólido, como pode ser visto na Figura 32e, para 325,0 K, mas mesmo para esta temperatura a quantidade de líquido não obedece a Regra da Alavanca ao se considerar o diagrama de fases como o diagrama representado na Figura 1a. De acordo com a Regra da Alavanca, a porção de líquido para temperatura de 325,0 K deveria ser de aproximadamente 50%, quantidade esta de líquido que não é observada na lamínula. A 327,0 K a amostra está praticamente líquida, com apenas uma pequena quantidade de sólido em equilíbrio. Nota-se que a região de equilíbrio sólido-líquido para esta amostra ($x_4 \approx 0,20$) é muito pequena, indo de 325 a 328 K, aproximadamente 3 K.

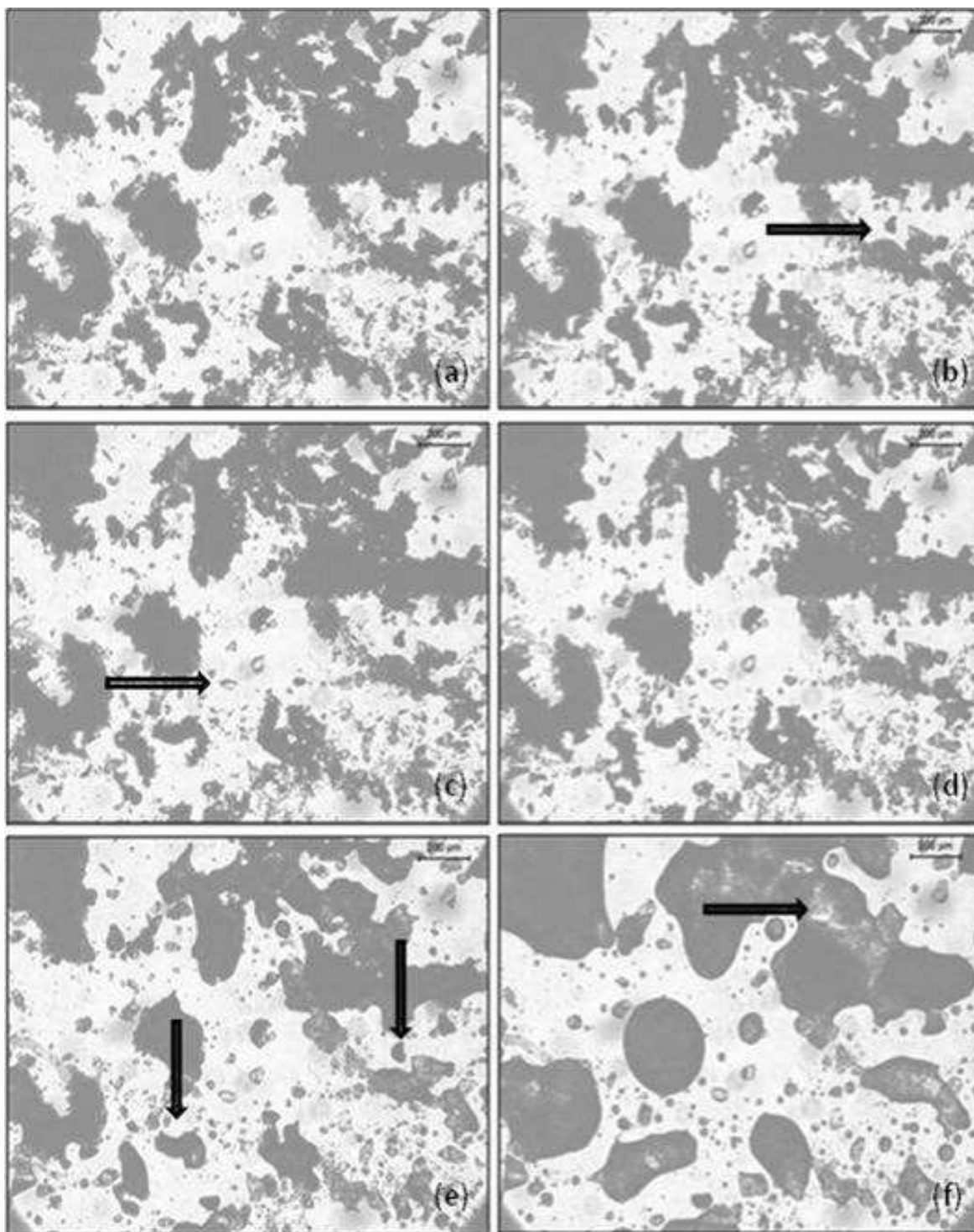


Figura 32: Microscopia óptica para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol para $x_4 \approx 0,20$. (a) 300,0 K; (b) 311,0 K; (c) 314,0 K; (d) 320,0 K; (e) 325,0 K; (f) 327,0 K.

A Figura 33 mostra algumas imagens do sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol para as temperaturas de 305,0; 311,0; 315,0 e 320,0 K em função do aumento da concentração de 1-tetradecanol ($x_4 \approx 0,10$; 0,30 ou 0,4). Para $x_4 \approx 0,10$, assim como para $x_4 \approx 0,20$ mesmo para a temperatura de 320,0 K a amostra se mantém sólida devido ao formato irregular que os cristais exibem. Para a amostra com composição $x_4 \approx 0,30$, já é visível uma pequena porção de líquido, assinalado pelas flechas, na amostra para a temperatura de 311,0 K na Figura 33, e não é percebida a recristalização da amostra para a temperatura de 315,0 K indicando a existência de uma região limite entre os estados sólido e líquido compreendida entre as frações molares de 0,2 e 0,3 de 1-tetradecanol. O mesmo comportamento é observado para a fração molar de $x_4 \approx 0,40$, na qual para a temperatura de 311,0 K já se percebe a presença de líquido na lamínula e essa porção de líquido é coerente com a quantidade de líquido que deveria haver para esse sistema de acordo com a Regra da Alavanca.

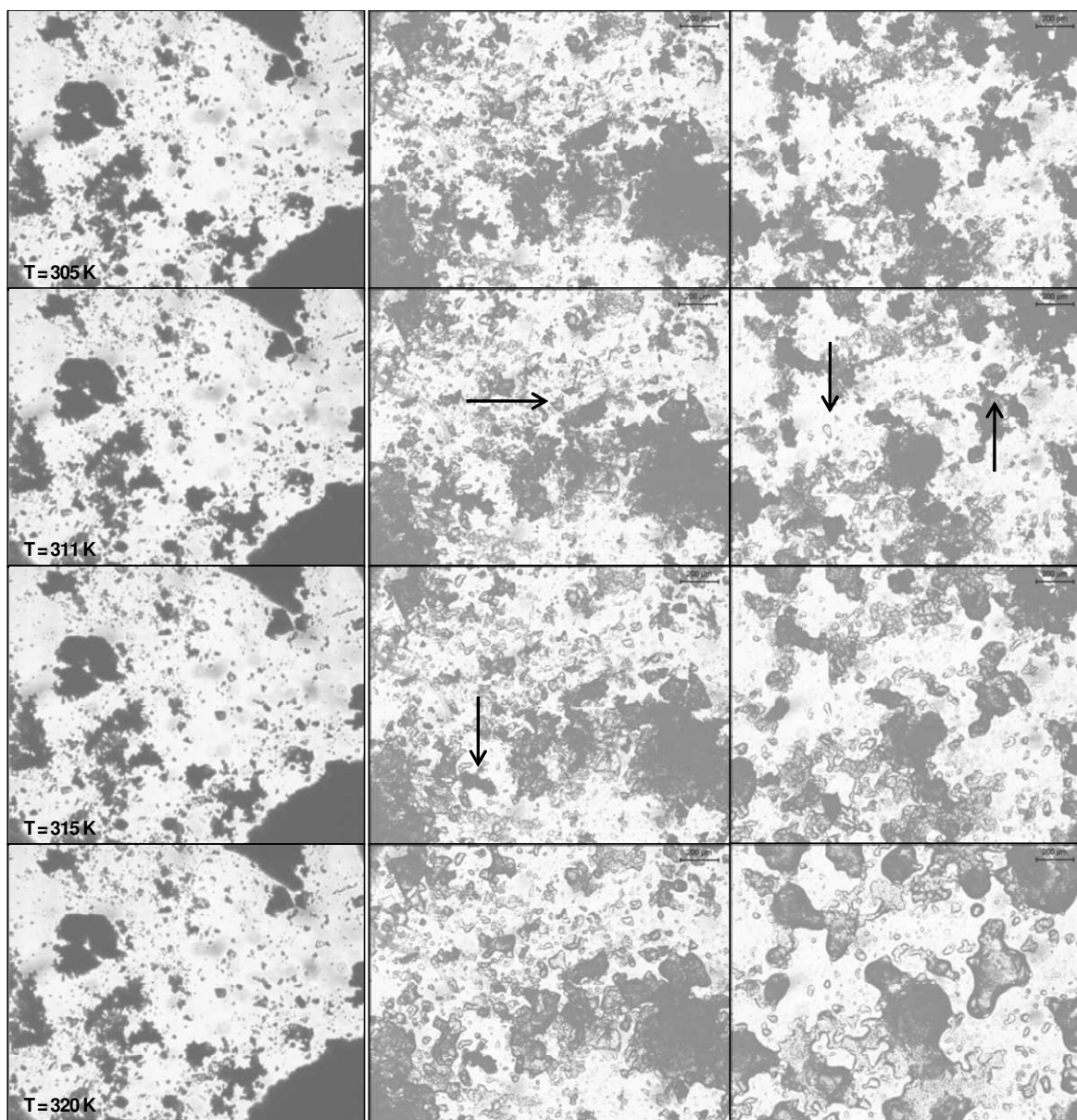


Figura 33: Microscopia óptica para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol para diferentes composições. Coluna da esquerda representa as amostras para $x_4 \approx 0,10$, coluna do meio representa amostras para $x_4 \approx 0,30$ e coluna da direita representa as amostras para $x_4 \approx 0,40$

5.2.2.2. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido

A partir dos resultados obtidos nas análises de DSC e das imagens da microscopia óptica é possível propor um diagrama de fases para os sistemas binários de álcoois graxos aqui estudados.

- **Sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol**

Analisando-se os diagramas de Tamman dos quatro sistemas binários, observa-se que o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol foi o único que apresentou um aumento gradual da entalpia da reação eutética em função da fração molar dos componentes (compare as Figuras 27 e 28), ou seja, é o único sistema no qual a reação eutética ocorre em todo o intervalo de (aproximadamente) $0,1 \leq x_4 \leq 0,90$. Para os outros sistemas, 1-octanol + 1-decanol, 1-decanol + 1-dodecanol e 1-dodecanol + 1-hexadecanol, a reação eutética ocorre em um intervalo menor (vide Tabela 10).

Nota-se no diagrama do sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol que há uma transição em $T \approx 322\text{ K}$ que aparece entre as composições de $0,10 \leq x_4 \leq 0,40$, e esta temperatura é próxima àquela que se pode observar a primeira porção de líquido para a composição de $x_4 \approx 0,20$ (Figura 32), diferentemente da amostra analisada para $x_4 \approx 0,30$, em que já existe líquido em $T \approx 311\text{ K}$. O que significa dizer que existe uma fronteira de ESL entre estas duas frações molares.

Investigando-se os sistemas analisados na literatura, encontrou-se um sistema que apresenta comportamento análogo ao sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol. Ventolà et al. (2008) estudaram ESL para o sistema composto por ácido decanedióico + ácido dodecanedióico utilizando difração de raios-X, calorimetria exploratória diferencial, espectrofotometria de infravermelho, microscopia de varredura eletrônica e microscopia óptica com controle de

temperatura. Ao se comparar os resultados encontrados por Ventolà et al. (2008) percebe-se a semelhança entre os dois sistemas.

Assim, para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol pode-se sugerir um diagrama de equilíbrio sólido-líquido com treze regiões diferentes como mostrado na Figura 34, divididas em:

- oito regiões de equilíbrio sólido-sólido: C_{14} , C_{18} , C_{14}^* , C_{18}^* , $C_{18} + C_{14}$, $C_{14} + C^*$, $C_{14} + C^*$, $C_{18} + C^*$;
- quatro regiões de equilíbrio sólido-líquido: $C_{14} + L$, $C_{18} + L$, $C_{14}^* + L$, $C_{18}^* + L$
- uma região líquida: L .

As linhas tracejadas no diagrama de fases (- - -) representam fronteiras no diagrama cujas regiões não estão bem definidas, ou seja, sabe-se da existência de tais transições e elas foram, em boa parte, visualizadas nas análises de microscopia óptica, mas não se sabe exatamente por onde elas passam no diagrama.

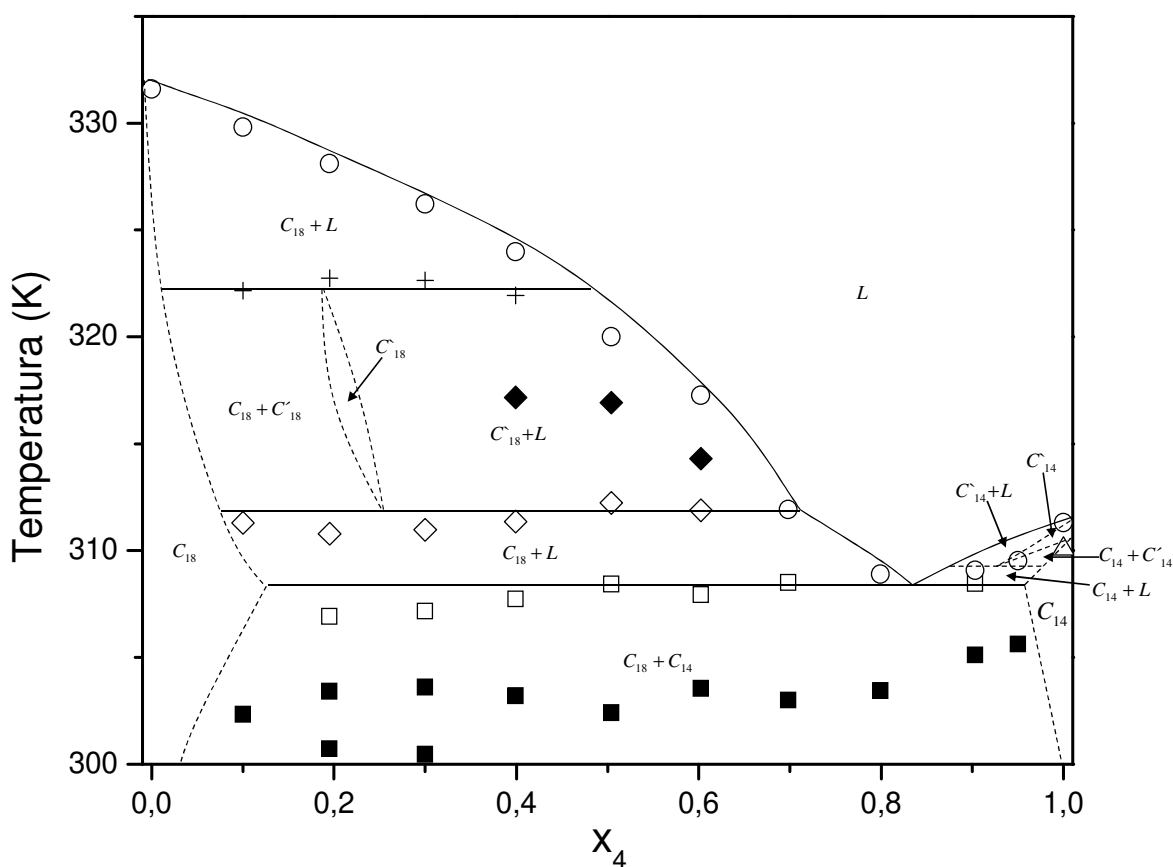


Figura 34: Diagrama de fases do sistema 1-tetradecanol (4) + 1-octadecanol (6). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura da reação eutética; ◇ temperatura da reação peritética; + temperatura de transição sólido-líquido; ○ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

Para explicar o comportamento do sistema com o aumento da temperatura apresentado na Figura 34 pode-se tomar como exemplo, o ponto $x_4 = 0,10$. Para a temperatura de 300 K, o que se obtém são duas fases sólidas em equilíbrio, $C_{18} + C_{14}$, C_{18} representa uma solução sólida rica em 1-octadecanol e C_{14} representa a solução sólida rica em 1-tetradecanol. Aumentando-se a temperatura para 307 K, C_{14} deixa de existir iniciando-se uma região monofásica, C_{18} . E com um pequeno aumento de temperatura (ao redor de 310 K) há a formação de uma pequena quantidade de líquido, passando a existir uma região de equilíbrio sólido-líquido. Ao se alcançar a temperatura para 315 K, ocorre a reação peritética e há a

formação de um novo composto, C'_{18} e duas fases sólidas $C_{18} + C'_{18}$ passam a coexistir em equilíbrio. Com o aumento da temperatura para valores maiores que 322 K o composto C'_{18} deixa de existir e há o início da região de equilíbrio sólido-líquido, $C_{18} + L$, e próximo de 330 K, há a fusão total do sistema e somente líquido passa a existir.

Nota-se que para a região rica em 1-tetradecanol há a divisão do sistema em regiões cujas transições não foram observadas no DSC. O que ocorre é que a região em questão possui uma faixa de composição e diferença de temperatura muito pequena, assim sendo muito difícil de detectar as transições, já que os intervalos são pequenos e se tornam linhas tênues no termograma. Devido ao fato do intervalo de temperatura nessa zona ser muito pequeno, mesmo utilizando-se outras técnicas, como infravermelho, é muito provável que também não se possa determinar a maioria dessas transições de fases.

No diagrama de fases apresentado na Figura 34, os pontos nos quais pode haver a coexistência do maior número de fases, e que por esse motivo são interessantes para se analisar, são os pontos peritético e eutético.

No ponto peritético três fases, C_{18} , C'_{18} e L , podem estar em equilíbrio para esse sistema. Dessa forma, $F = 2 - 3 + 2 = 1$, ou seja, apenas uma variável intensiva deve ser fixada no ponto peritético a coexistência de três fases. Como neste trabalho a pressão foi mantida constante durante a obtenção dos dados tem-se que $F = 0$. Sendo assim o ponto peritético é um ponto invariante. Qualquer alteração que ocorra na composição ou temperatura do sistema fará com que esse equilíbrio trifásico deixe de existir.

A mesma observação é válida para o ponto eutético, no qual também estão em equilíbrio três fases, C_{14} , C_{18} e L . Dessa forma, o diagrama de fases proposto para esse sistema não infringe o estabelecido pela Regra das Fases.

- **Sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol**

Para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol observou-se a recristalização das amostras com $x_3 \approx 0,40$ e $x_3 \approx 0,70$. Esta recristalização é oriunda da reação metatética, a transição que ocorre no sistema a $T \approx 299\text{ K}$ e no diagrama de equilíbrio (Figura 25) está representada pelo símbolo ($\blacklozenge$). Também se analisando o diagrama de Tamman observou-se que o sistema apresenta uma região, no seu extremo rico em 1-hexadecanol, de solubilidade dos componentes.

Por isso, o diagrama de equilíbrio proposto neste trabalho se divide em quinze regiões (Figura 35):

- nove regiões de equilíbrio sólido-sólido: C_{12} , C_{16} , C , C_{12}' , C_{16}' , $C_{12} + C$, $C_{16} + C$, $C_{12} + C_{12}'$, $C_{16} + C_{16}'$;
- cinco regiões de equilíbrio sólido-líquido: $C_{12} + L$, $C_{16} + L$, $C + L$, $C_{12}' + L$, $C_{16}' + L$;
- uma região líquida: L .

Nota-se que existe uma região monofásica abaixo da linha *solidus*, C , em que apenas o composto formado pela reação peritética está presente. Também existem outras duas regiões monofásicas, C_{12}' e C_{16}' , que são produtos do rearranjo estrutural das moléculas dos álcoois devido à reação metatética. Existem mais duas regiões monofásicas que são referentes às regiões de miscibilidade dos álcoois, C_{12} e C_{16} .

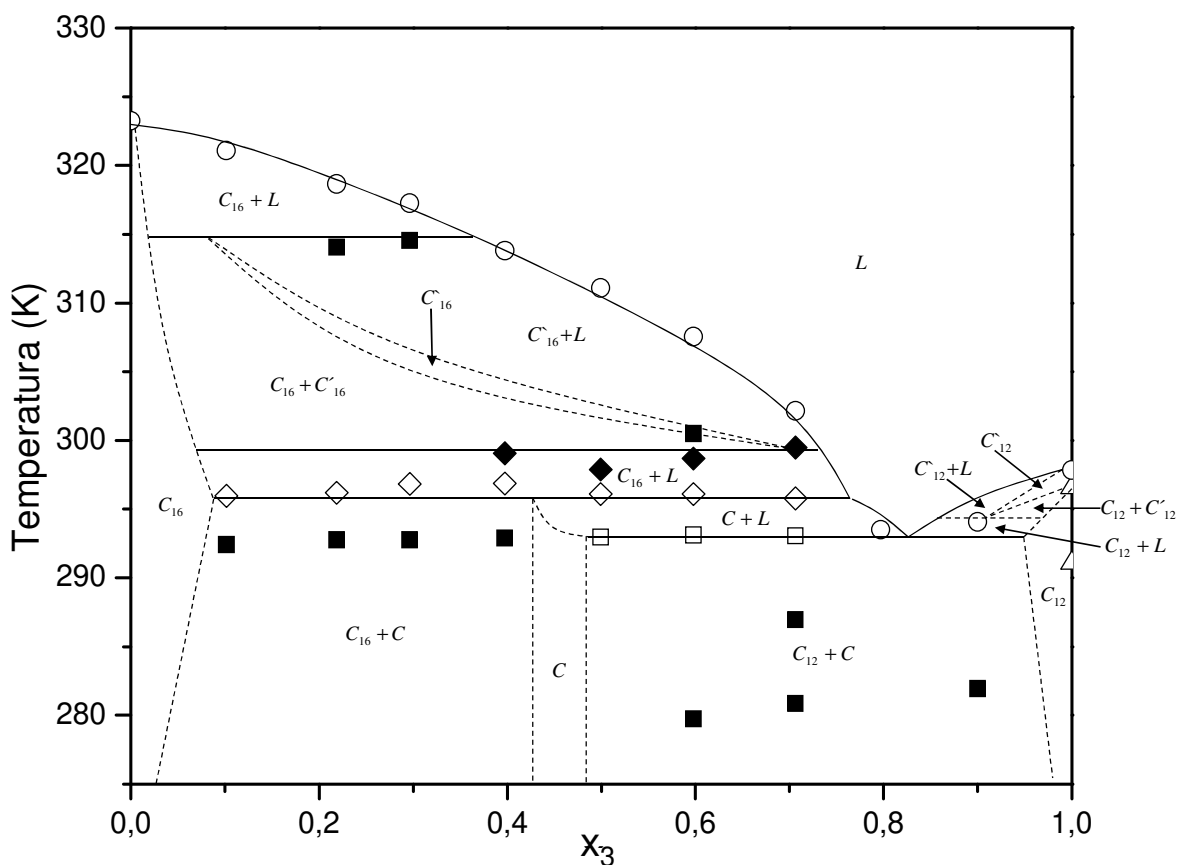


Figura 35: Diagrama de fases do sistema 1-dodecanol (3) + 1-hexadecanol (5). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura da reação eutética; ◇ temperatura da reação peritética; ♦ temperatura da reação metatética; ○ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

Ao se comparar o diagrama do sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol com os diagramas de equilíbrio de misturas binárias de ácidos graxos com diferença de quatro átomos de carbono analisados por Costa et al. (2009c) pode-se perceber que eles apresentam o mesmo comportamento. O que os diferencia é a transição que ocorre para $T \approx 314 \text{ K}$. O patamar do diagrama para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol não é percebido para os sistemas com ácidos graxos, mas tal transição também é observada no sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol e para o sistema estudado por Ventolà et al. (2008).

- **Sistemas 1-octanol + 1-decanol e 1-decanol + 1-dodecanol**

Para os sistemas 1-octanol + 1-decanol e 1-decanol + 1-dodecanol devido a limitações dos métodos, não foi possível realizar análises de microscopia óptica com controle de temperatura, portanto não se pode observar algumas transições. Mas a partir das análises do DSC e por trabalhos encontrados na literatura (VENTOLA et al., 2004a; VENTOLA et al., 2008; COSTA et al., 2009a; COSTA et al., 2009b; COSTA et al., 2009c) é possível propor um diagrama de fases com algumas regiões de equilíbrio sólido-sólido e sólido-líquido.

As reações eutética e peritética são evidentes para ambos os sistemas, nas temperaturas e composições listadas na Tabela 10. Assim como, pelo diagrama de Tamman (Figura 28) se observa que existe nos extremos do diagrama, uma região de completa solubilidade dos componentes. Através do diagrama de Tamman da reação eutética, observa-se que há uma descontinuidade no valor da entalpia. Esperava-se que a entalpia fosse crescente até o ponto eutético e só a partir deste ponto começasse a diminuir. Mas observou-se no diagrama de Tamman desses sistemas uma quebra na linearidade da entalpia das transições as quais foram ligadas a reação eutética. Com isso, pode-se dizer que a reação eutética só se inicia ao redor de $x_1 \approx 0,60$ e que as transições que ocorrem antes dessa faixa de composição, embora ocorram em uma temperatura muito próxima à temperatura da reação eutética são, na verdade uma transição sólido-sólido.

Nas Figura 36 e 37 estão representados os diagramas propostos para os sistemas 1-octanol + 1-decanol e 1-decanol + 1-dodecanol e estão divididas em treze regiões. Observe que o sistema 1-decanol + 1-dodecanol possui uma grande região de miscibilidade dos álcoois localizada no extremo do diagrama rico em 1-dodecanol e que a reação metatética ocorre ao redor de 280 K.

Para o sistema 1-octanol + 1-decanol, a miscibilidade dos componentes é bem menor como pode ser visto pelo diagrama de Tamman do sistema (Figura 28) e as regiões monofásicas sólidas nos extremos do diagrama, C_8 e C_{10} .

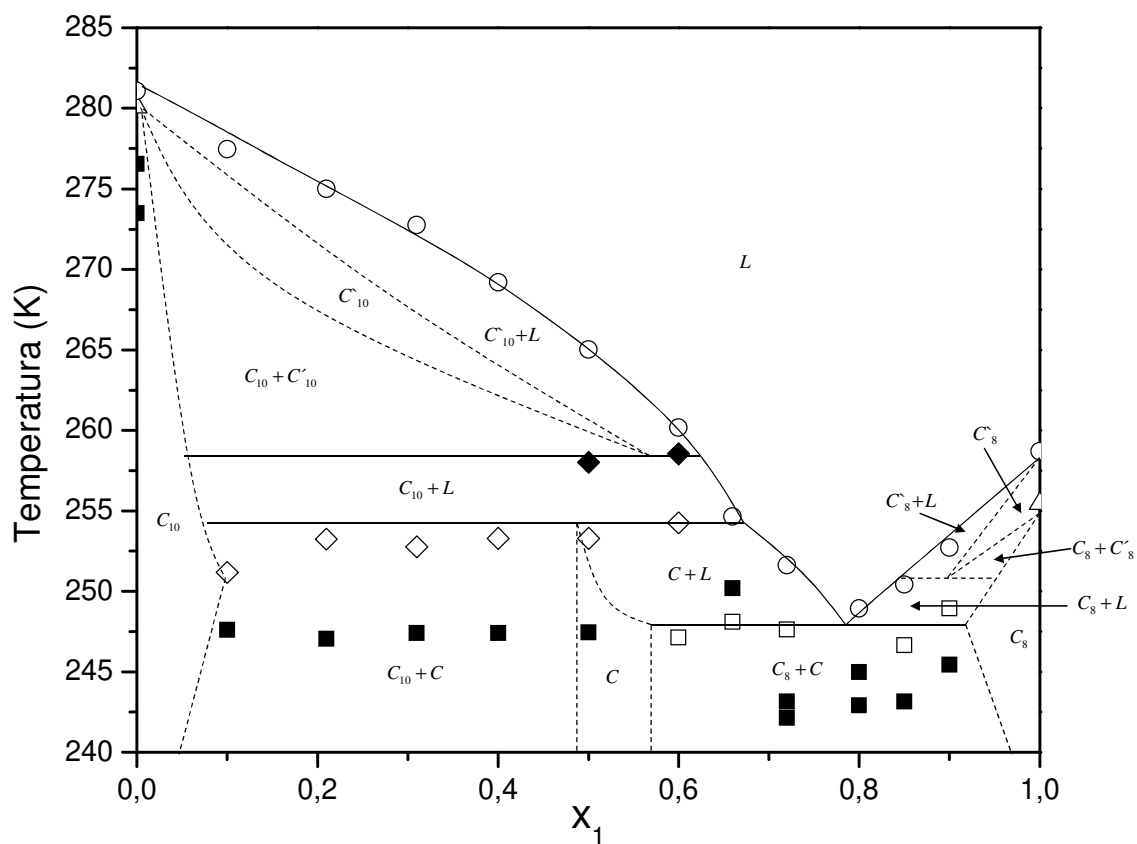


Figura 36: Diagrama de fases do sistema 1-octanol (1) + 1-decanol (2). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura da reação eutética; ◇ temperatura da reação peritética; ◆ temperatura da reação metatética; ○ temperatura de fusão; △ temperatura de transição do composto puro.

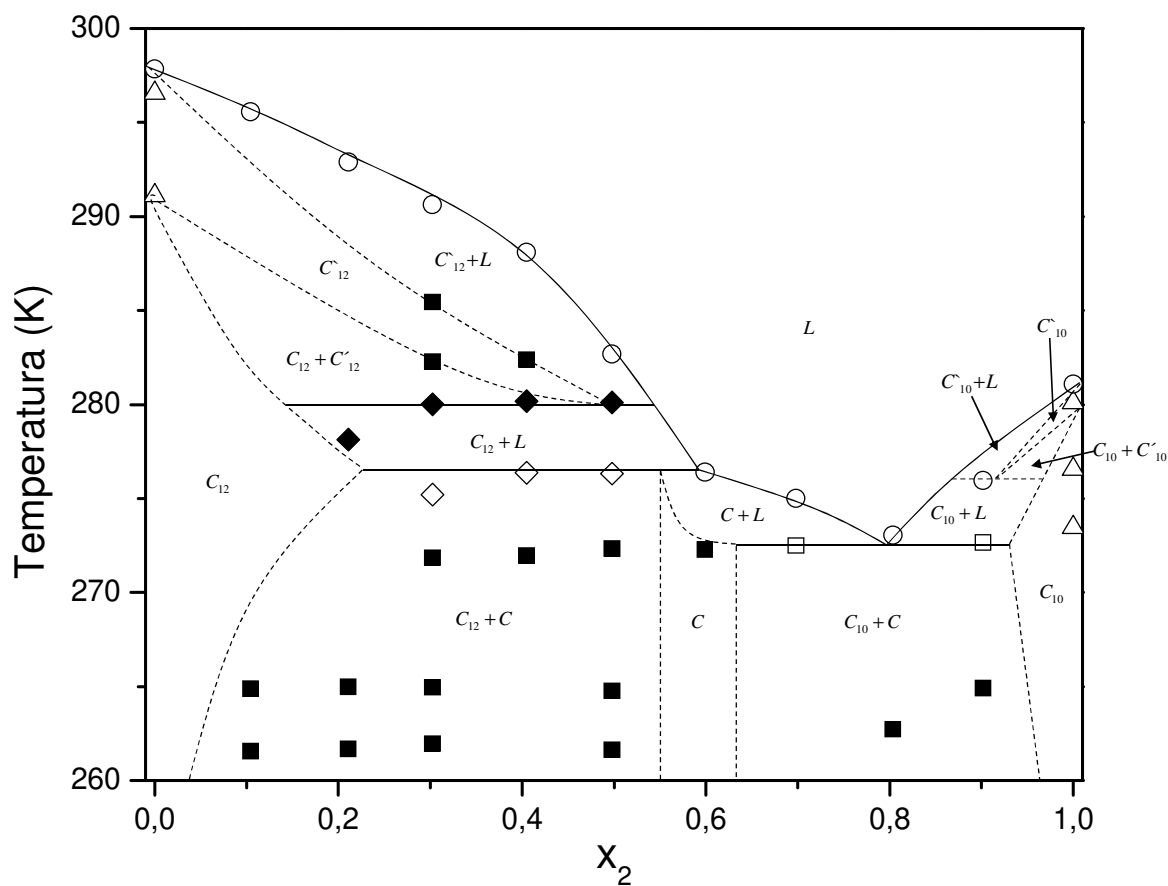


Figura 37: Diagrama de fases do sistema 1-decanol (2) + 1-dodecanol (3). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura da reação eutética; ◇ temperatura da reação peritética; ◆ temperatura da reação metatética; ○ temperatura de fusão; △ temperatura de transição do composto puro.

5.2.3. Sistemas sem reação eutética e peritética

Nesta parte do trabalho englobam os seguintes sistemas:

- o Sistema 3: 1-dodecanol + 1-tetradecanol (Tabela I-10, Figura II-10)
- o Sistema 4: 1-tetradecanol + 1-hexadecanol (Tabela I-11, Figura II-11)
- o Sistema 5: 1-hexadecanol + 1-octadecanol (Tabela I-12, Figura II-12)

Todos os três sistemas apresentam uma diferença de dois átomos de carbono entre suas cadeias, assim como os sistemas formados por ácidos graxos saturados estudados por Costa et al. (2007b; 2009b). Nos trabalhos citados foi constatado que sistemas cujas cadeias se diferenciavam de apenas dois átomos de carbono apresentavam tanto ponto eutético quanto ponto peritético. Por isto, era esperado que o mesmo comportamento fosse observado para os três sistemas citados anteriormente, já que também diferiam de dois átomos de carbono.

As temperaturas referentes às transições sólido-sólido e sólido-líquido obtidas nas análises de DSC para estes sistemas estão apresentadas no Apêndice 1. Os termogramas obtidos para estes sistemas estão representados no Apêndice 2 e os diagramas de fase desses sistemas são apresentados nas Figura 38 a 40 a seguir.

Em todos os diagramas de fase é possível observar que alguns pontos de fusão têm temperatura de fusão menor que a temperatura de fusão do álcool graxo de menor cadeia carbônica (possui temperatura inferior à do outro álcool componente da mistura). Na Figura 38, as composições $x_3 \approx 0,70$, $x_3 \approx 0,80$ e $x_3 \approx 0,90$ para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol apresentam temperatura de fusão menor que a do 1-dodecanol puro. Mas mesmo assim, a diferença de temperatura observada entre essas três composições não causam, no diagrama

de fase, uma inclinação significativa como a que se observa nos sistemas que apresentam reação eutética.

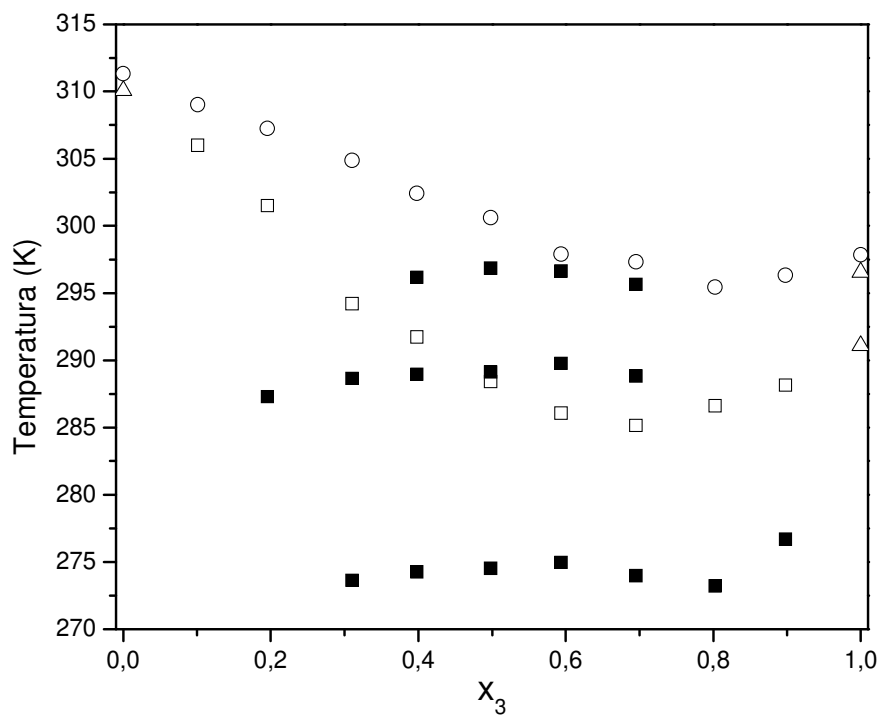


Figura 38: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-dodecanol (3) + 1-tetradecanol (4). $\blacksquare$ temperatura de transição na fase sólida; $\circ$ temperatura de fusão; Δ temperatura de transição do composto puro.

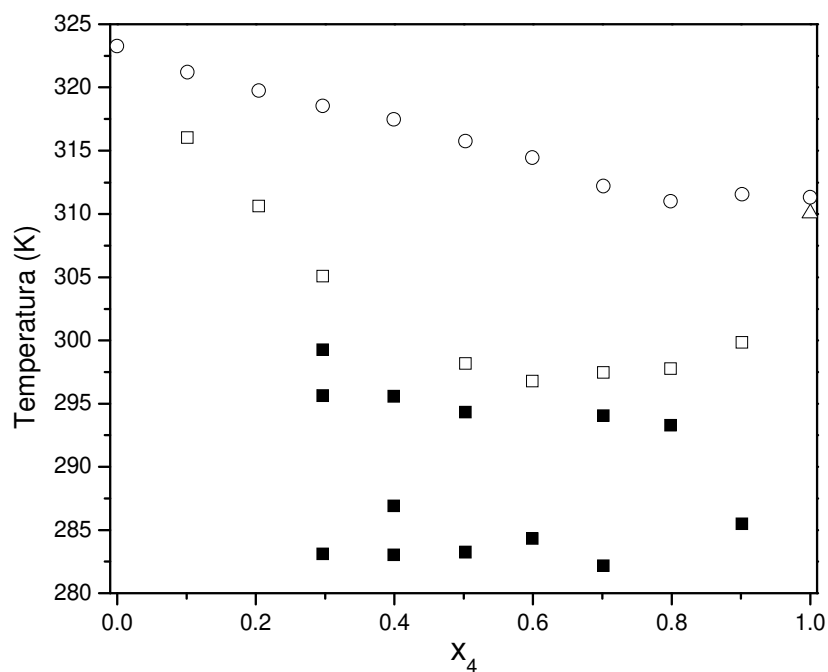


Figura 39: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-tetradecanol (4) + 1-hexadecanol (5). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura de transição na fase sólida; ○ temperatura de fusão; △ temperatura de transição do composto puro.

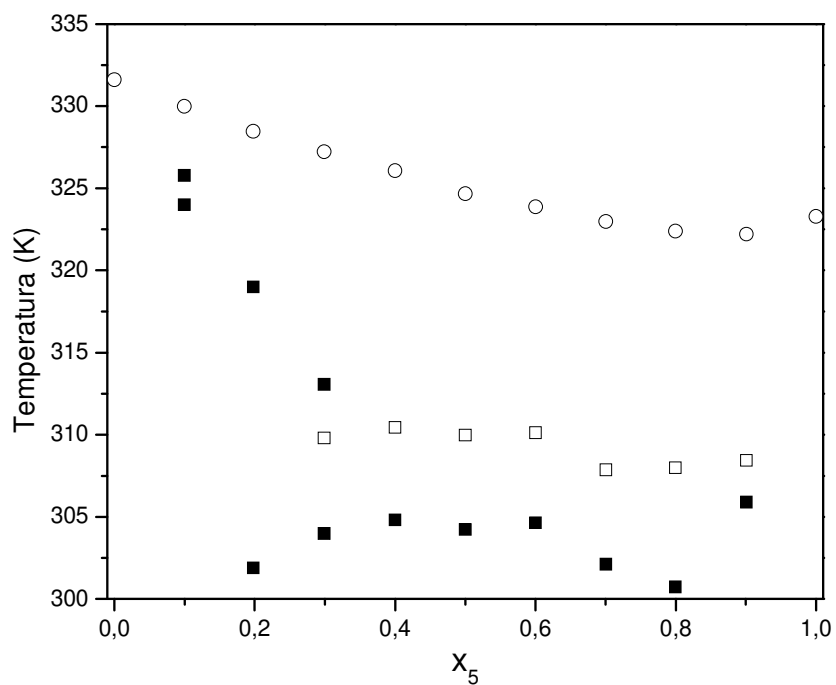


Figura 40: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema 1-hexadecanol (5) + 1-octadecanol (6). ■ temperatura de transição na fase sólida; □ temperatura de transição na fase sólida; ○ temperatura de fusão.

Nos termogramas dos três sistemas pode-se notar que há o abaixamento da temperatura de fusão de algumas composições para valores menores que a fusão do componente de menor cadeia carbônica, como se pode observar para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol na Figura 41. Este termograma exibe um comportamento significativamente diferente dos termogramas dos sistemas que exibem os pontos eutético e peritético. Nos termogramas desses sistemas, geralmente se nota a existência de três picos, em temperaturas diferentes, que são mais definidos que os demais. Observa-se também nesses termogramas que o aumento da composição da mistura em direção ao componente mais leve causa o desaparecimento do pico à temperatura mediana, pico que representa a reação peritética, e quase que simultaneamente surge o outro pico à temperatura menor, referente à reação eutética. No caso dos termogramas dos sistemas estudados nessa seção o mesmo comportamento não foi observado. Existem nesses termogramas picos com temperaturas menores que às temperaturas da linha *liquidus*, mas esses, como pode ser visto na Figura 41, não são bem definidos e não exibem o comportamento discutido anteriormente.

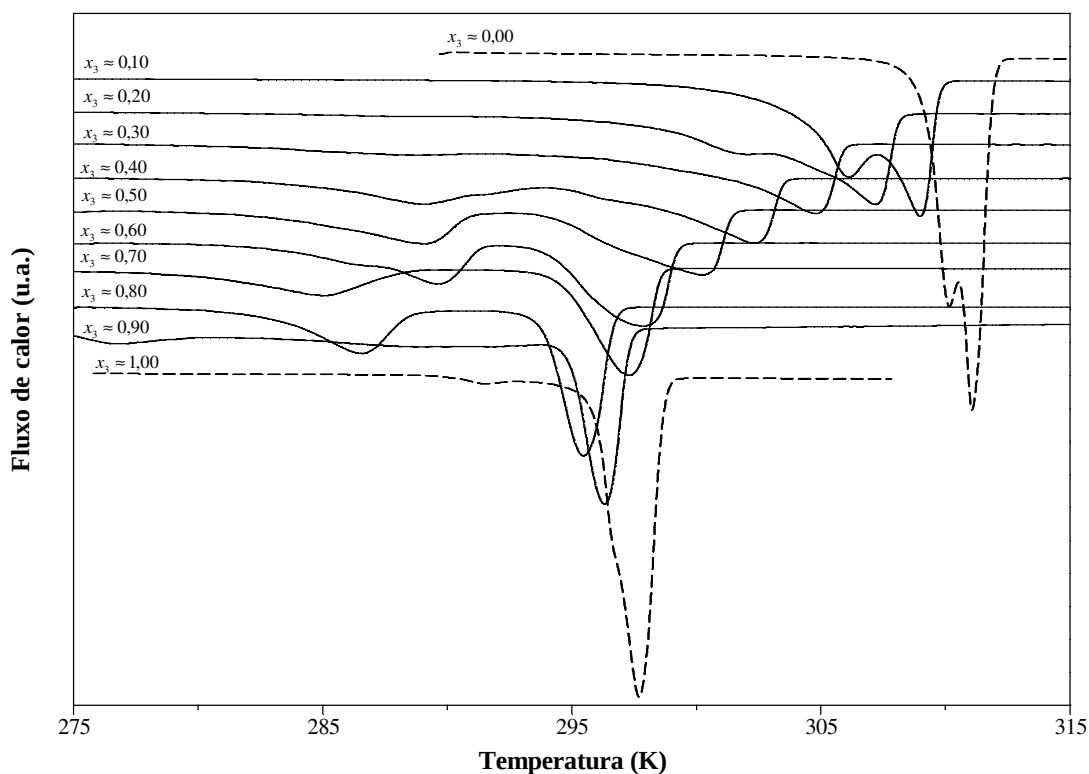


Figura 41: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$.

Outra característica importante tanto da reação eutética quanto da peritética, é que elas são invariantes, ocorrem à mesma temperatura para as diferentes composições do diagrama de fases. Esse comportamento não ocorre nos sistemas apresentados nessa seção como se pode observar na Figura 41 e nos termogramas das Figuras II-1, 2, 3, 4 e 5 no Apêndice 2. Para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol assim como para os sistemas 1-tetradecanol + 1-hexadecanol e 1-hexadecanol + 1-octadecanol, os termogramas exibem muitas transições abaixo da linha *liquidus* que com as análises realizadas neste trabalho não foi possível concluir que se estas são transições sólido-líquido, como será discutido a seguir.

5.2.3.1. Microscopia óptica

Nota-se que os três sistemas são muito semelhantes, tanto no traçado da linha *liquidus* como no seu comportamento abaixo dela. Nesses sistemas a transição indicada por ($\square$) nas Figuras 38, 39 e 40 parece representar a fronteira entre uma região de equilíbrio sólido-sólido e outra de equilíbrio sólido-líquido. Para verificar se esta possibilidade era válida foi realizado um estudo com microscopia óptica dos sistemas 1-dodecanol + 1-tetradecanol e 1-hexadecanol + 1-octadecanol.

Para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol foram realizados experimentos para as composições $x_3 \approx 0,10$; $0,40$ e $0,7$. Na composição $x_3 \approx 0,10$ (Figura 42), observa-se para a temperatura de $308,0$ K que a amostra encontra-se em estado sólido devido à forma irregular das bordas dos cristais. Com um aumento de apenas $0,5$ K, surge uma pequena quantidade de líquido (Figura 42b) que é observada e assim, gradualmente a porção de líquido observado na lamínula aumenta (Figura 42c) até a fusão total da amostra (Figura 42d). Com esse resultado da microscopia conclui-se que a região de ESL do diagrama de fases é muito estreita, ao redor de 1 K, para esta amostra.

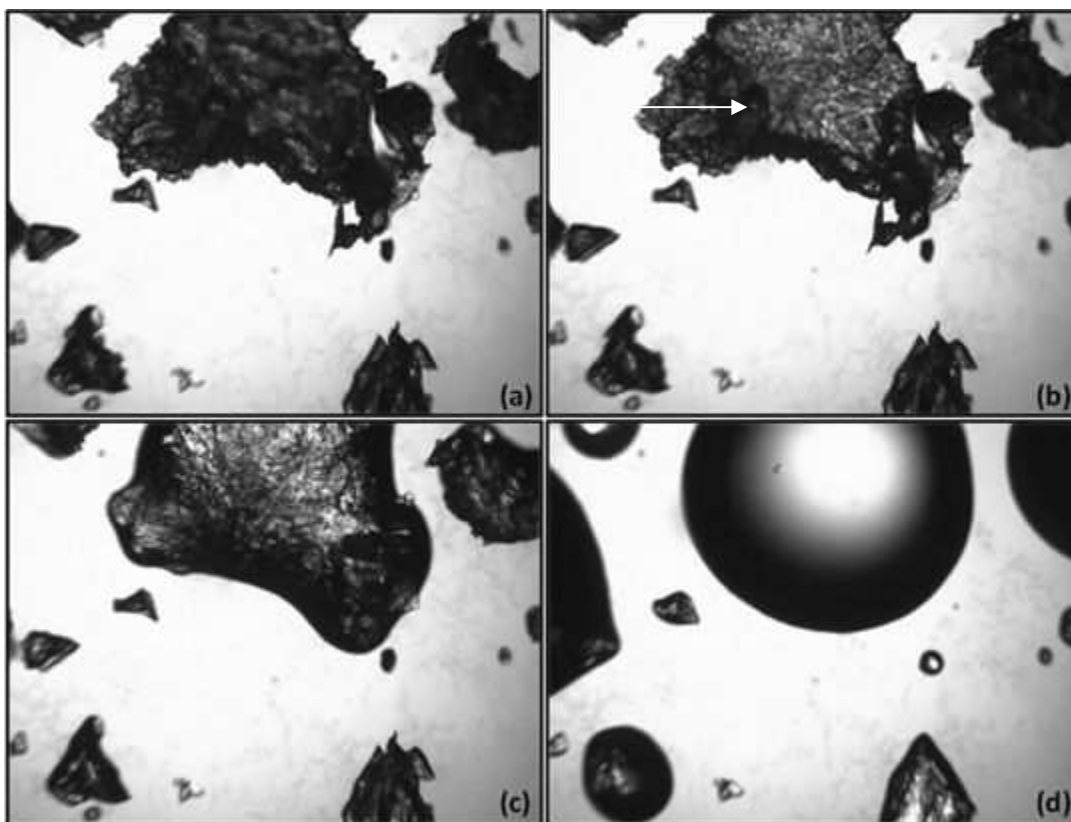


Figura 42: Microscopia para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,10$. (a) $T = 308,0$ K; (b) $T = 308,5$ K; (c) $T = 309,0$ K; (d) $T = 309,5$ K.

Para a composição $x_3 \approx 0,4$ do mesmo sistema observa-se na Figura 43 que na temperatura de 296,0 K a amostra permanece no estado sólido (Figura 43a) e somente para a temperatura de 298,0 K (Figura 43b) se torna visível uma pequena porção de líquido. Com o aumento contínuo da temperatura a quantidade de líquido em equilíbrio com cristais da amostra cresce (Figura 43c). Diferentemente do que foi observado para a amostra $x_3 \approx 0,1$, nesta composição ($x_3 \approx 0,4$) a região de ESL é maior, já que a amostra apresenta a primeira porção de líquido aproximadamente 6 K abaixo da temperatura da linha *liquidus*, mas mesmo assim, a região de ESL não se inicia próximo a temperatura 291 K, na qual observou-se a transição que se imaginava representar o início da fusão da amostra, o início da região de ESL.

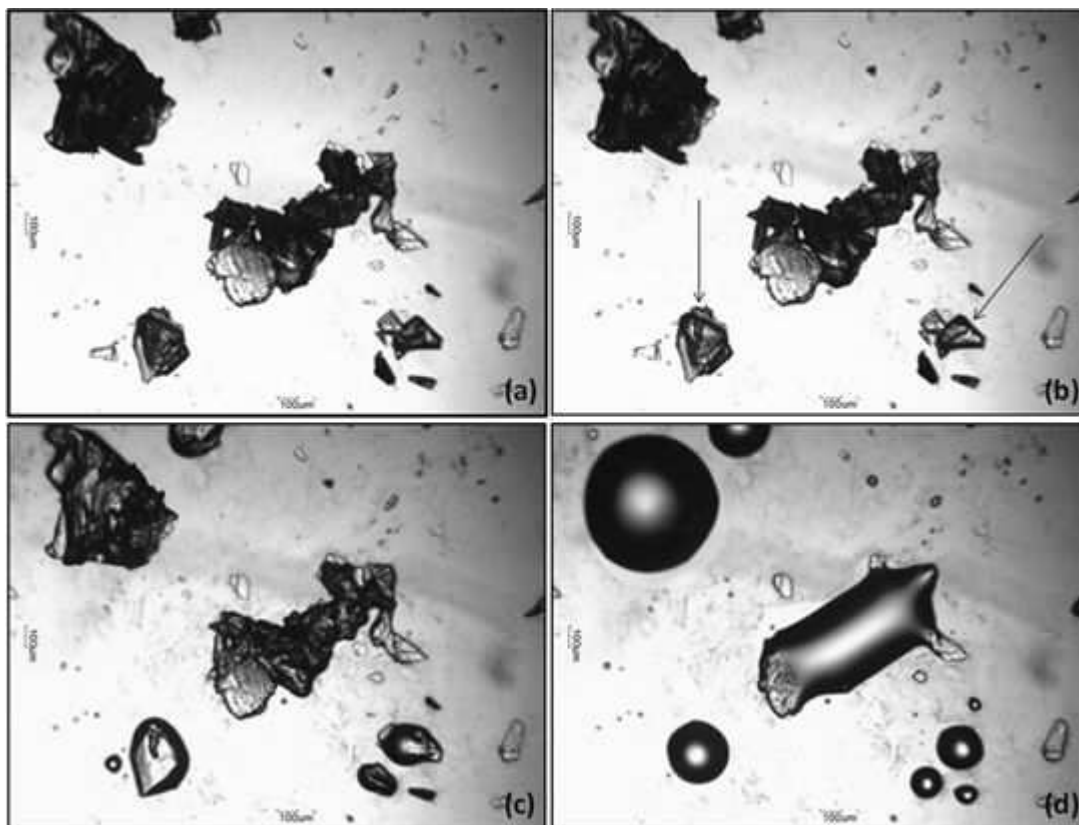


Figura 43: Microscopia para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,40$. (a) $T = 296,0$ K; (b) $T = 298,0$ K; (c) $T = 301,0$ K; (d) $T = 303,5$ K.

Foram também capturadas imagens do sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,70$ apresentadas na Figura 44. Na temperatura de 293,0 K os cristais ainda se apresentam com formato irregular e não é possível se observar líquido na imagem (Figura 44a). Com o aumento da temperatura para 295,5 K já se nota a presença de uma pequena quantidade de líquido (compare o cristal apontado pela flecha branca na Figura 44b com o cristal da Figura 44a). É a partir da temperatura de 295,5 K que a quantidade de líquido aumenta lentamente até a completa fusão da amostra que ocorre aproximadamente a 297,7 K. Nota-se que a região de ESL para essa fração molar, $x_3 \approx 0,70$, é também muito pequena, ao redor de 2 K, assim, como para as outras amostras analisadas.

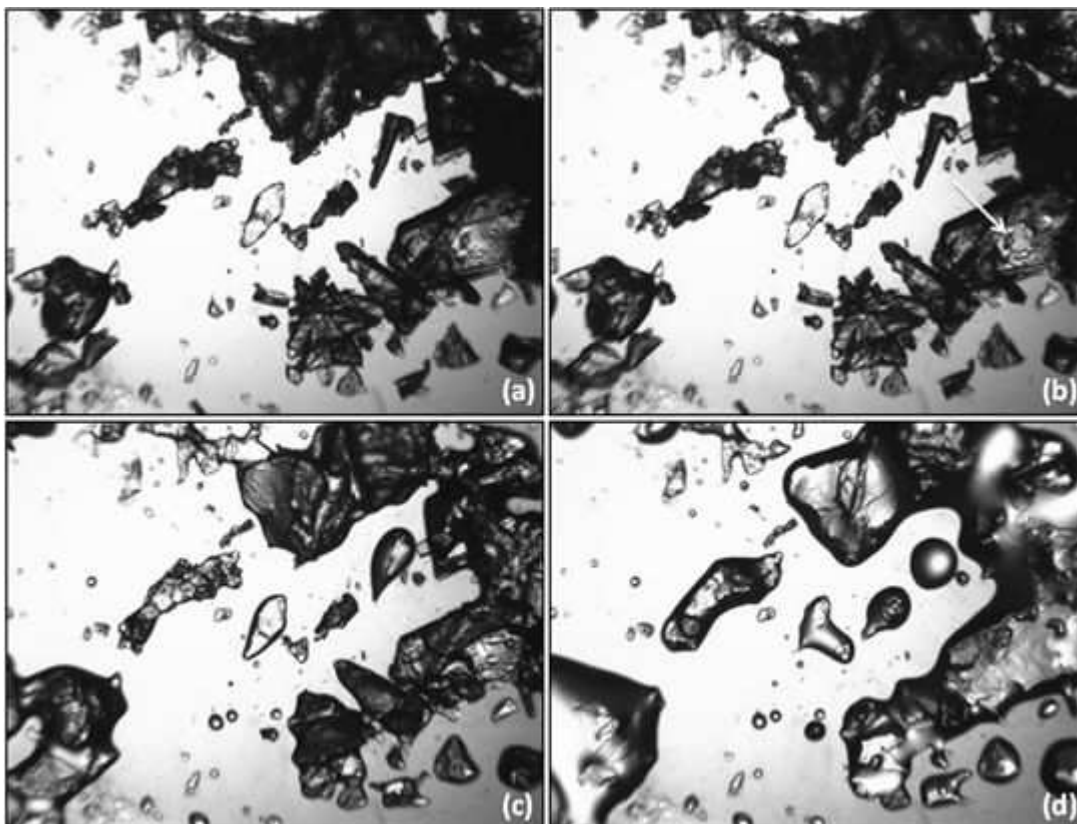


Figura 44: Microscopia para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,70$. (a) $T = 293,0$ K; (b) $T = 295,5$ K; (c) $T = 297,0$ K; (d) $T = 297,5$ K.

Para a composição $x_3 \approx 0,90$ o que se também percebe que é uma região de ESL muito pequena, como mostrado na Figura 45. Para temperatura de 295,3 K já se observa o início da fusão da amostra e 296,0 K a amostra se encontra totalmente líquida. Do termograma do DSC (Figura 41), pode-se interpretar que a primeira porção de líquido é dada pela temperatura *onset* do pico da fusão e a temperatura de pico seria a temperatura do último cristal fundido. Líquido começou a surgir muito próximo a linha *liquidus* confirmando que as transições observadas não representam o início da região de ESL como se imaginou.

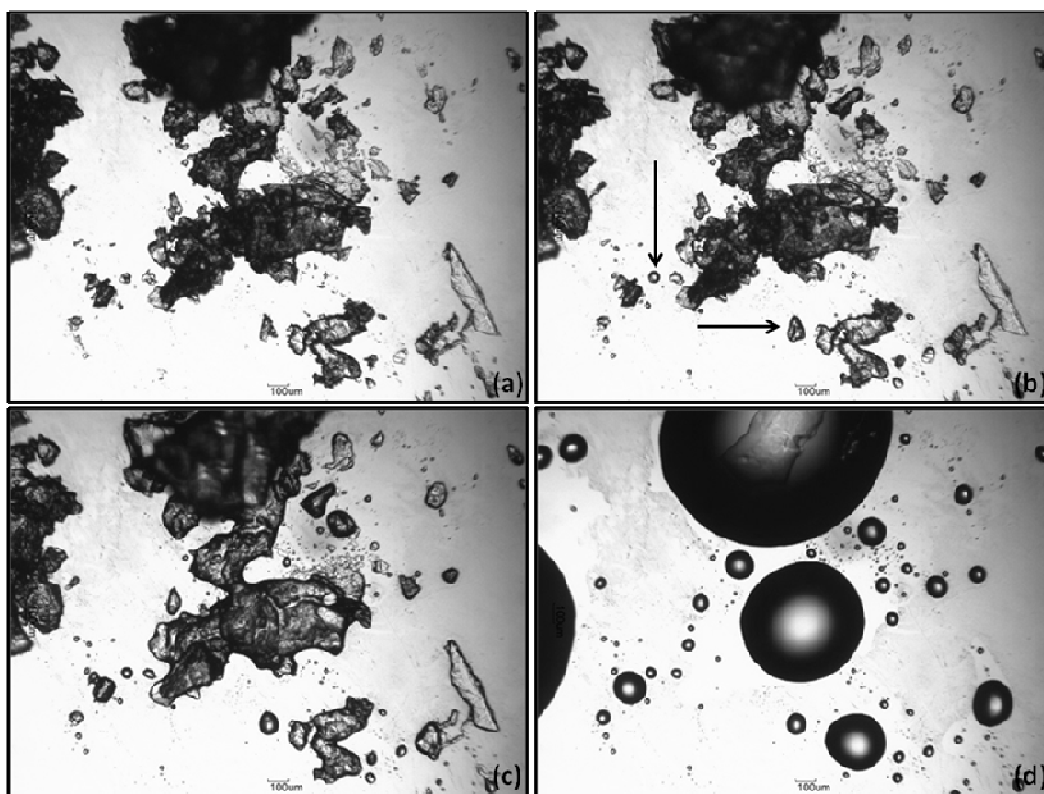


Figura 45: Microscopia para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para $x_3 \approx 0,90$. (a) $T = 294,0$ K; (b) $T = 295,3$ K; (c) $T = 295,5$ K; (d) $T = 296,0$ K.

Para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol foram analisadas as amostras das composições $x_5 \approx 0,20$; $0,60$ e $0,90$. A Figura 46 mostra imagens para o sistema na fração molar $x_5 \approx 0,20$, e o que percebe para essa amostra é que a região de ESL também é muito estreita. Para a temperatura de $325,0$ K, as primeiras porções de líquido podem ser notadas (na Figura 46b flechas indicam os cristais que começaram a se liquefazer) e com o aumento gradual da temperatura a porção de líquido aumenta até o desaparecimento de toda a fração sólida da amostra ao redor de $328,0$ K.

O termograma para essa mesma fração molar é mostrado na Figura 47. Nessa Figura observa-se que o termograma começa a se distanciar da linha base ao redor da temperatura de 325 K, temperatura *onset*, que é a temperatura na qual se observam as primeiras frações de líquido na lamínula. A temperatura de

pico desse evento térmico é igual a 328,46 K, que é muito próxima a temperatura na qual foi capturada a imagem apresentada na Figura 46d, quando a amostra se encontra praticamente líquida, o que denota dizer que a temperatura do pico é igual a temperatura da linha *liquidus*.

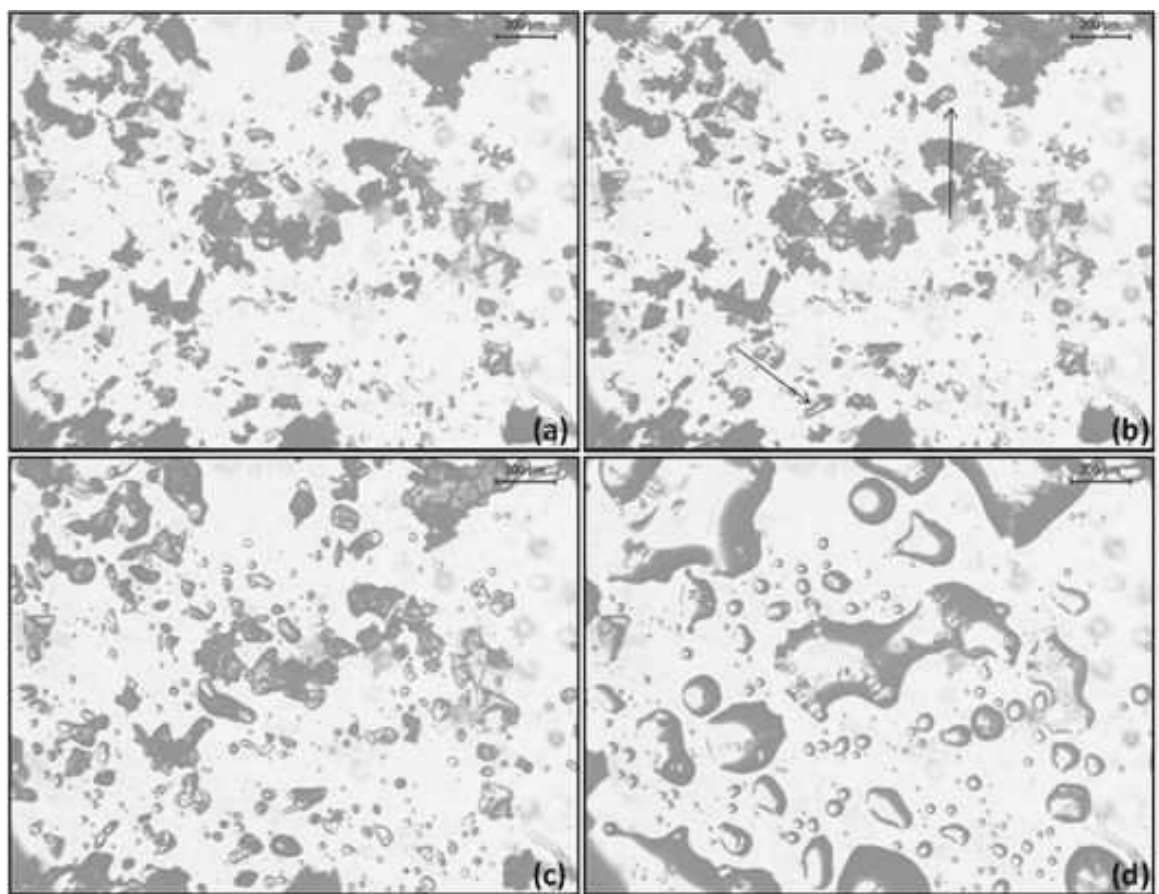


Figura 46: Microscopia para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol para $x_5 \approx 0,20$. (a) $T = 321,0$ K; (b) $T = 325,0$ K; (c) $T = 327,0$ K; (d) $T = 328,0$ K.

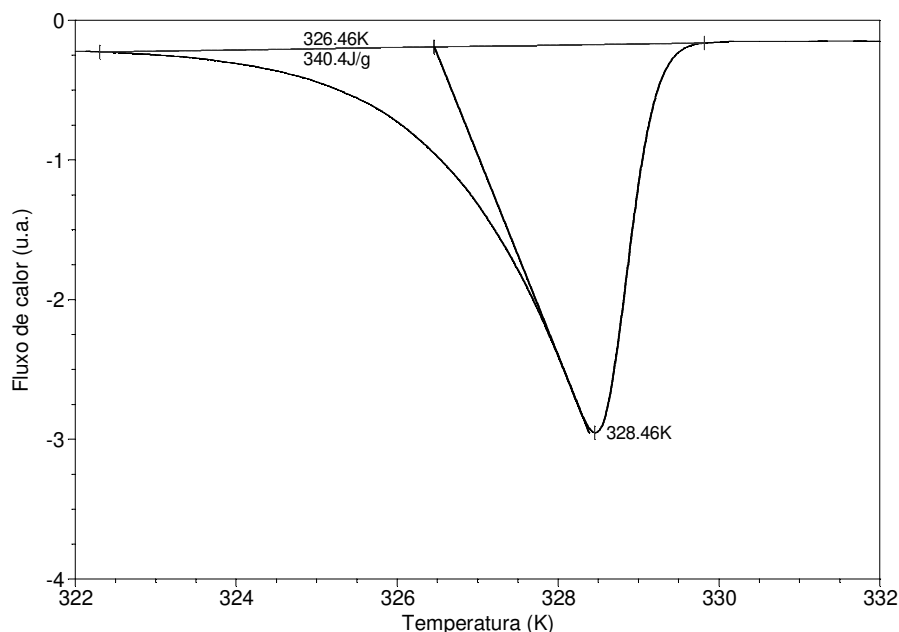


Figura 47: Termograma para o sistema 1-hexadecanol mais 1-octadecanol para $x_5 \approx 0,20$.

A mesma analogia pode ser feita para as outras amostras desse sistema. Na Figura 48 são mostradas algumas imagens para a composição de $x_5 \approx 0,60$. À temperatura de 317,0 K, não existe líquido na amostra, mas ao se elevar a temperatura para 320,5 K já é perceptível a presença de uma pequena quantidade de líquido na lamínula, indicada pela flecha, na Figura 48b e para a temperatura de 323,0 K praticamente toda a amostra se encontra no estado líquido. Analisando-se o pico do termograma desta mesma amostra, o seu comportamento da fusão se mostra igual ao descrito para $x_5 \approx 0,20$ (termograma pode ser visualizado na Figura II-12).

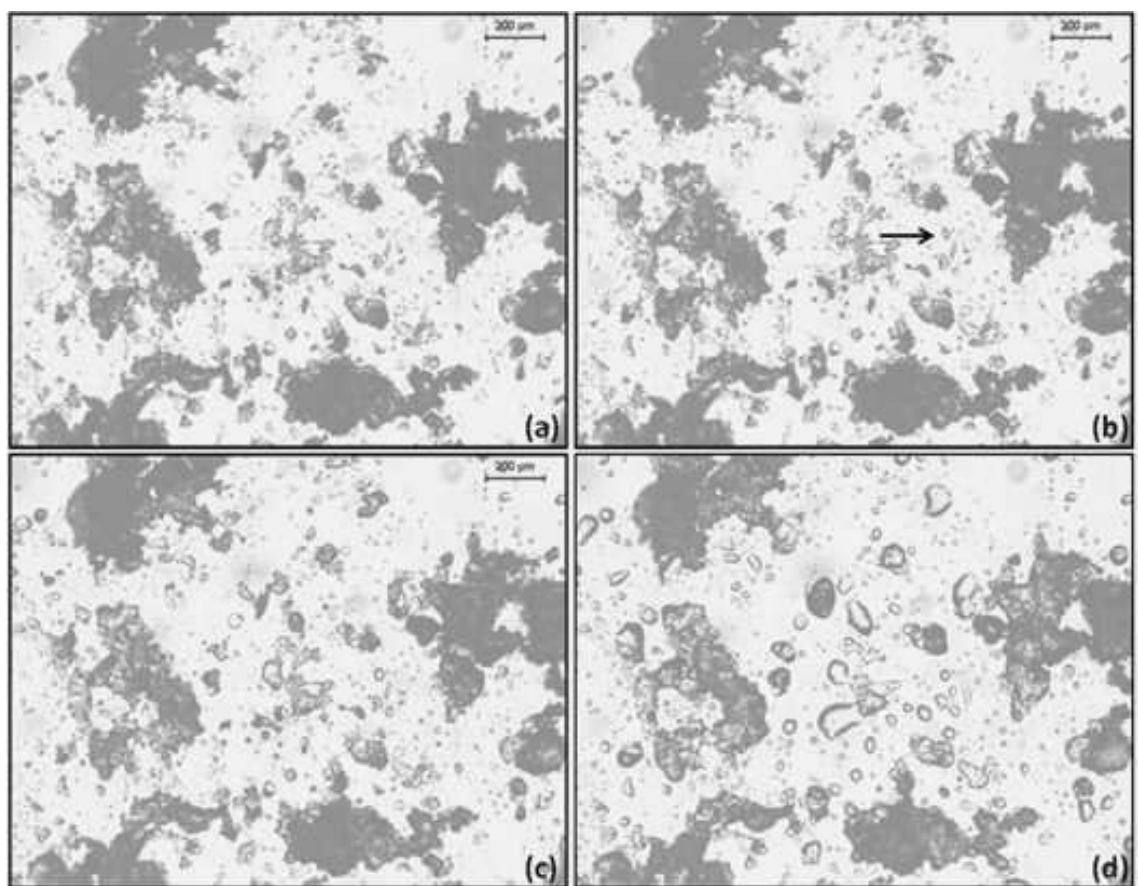


Figura 48: Microscopia para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol para $x_5 \approx 0,60$. (a) $T = 317,0$ K; (b) $T = 320,5$ K; (c) $T = 322,0$ K; (d) $T = 323,0$ K.

O mesmo comportamento é observado para a amostra $x_5 \approx 0,90$ do sistema 1-hexadecanol mais 1-octadecanol como se pode notar nas imagens de microscopia óptica da Figura 49. Para a temperatura de 319,0 K, a amostra ainda se encontra sólida, mas o aumento da temperatura para 321,0 K causa o início da fusão da amostra (temperatura que se inicia o pico da fusão) e em 322,0 K praticamente toda a amostra encontra-se líquida, essa temperatura se aproxima da temperatura de pico do termograma dessa amostra.

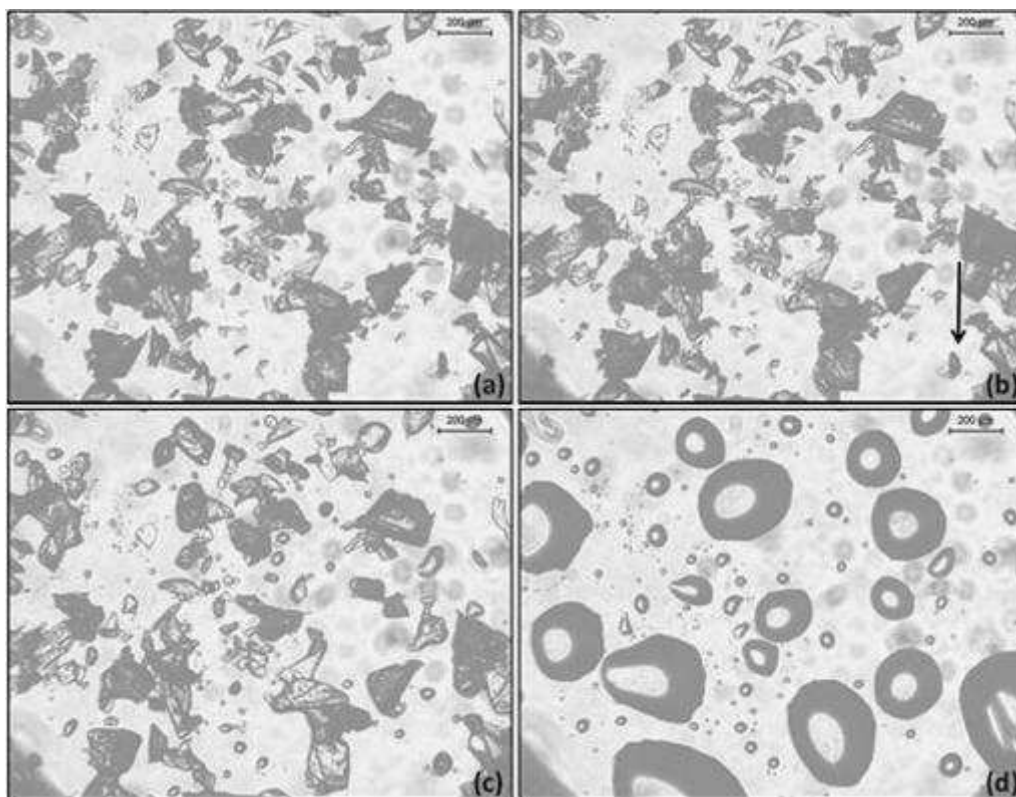


Figura 49: Microscopia para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol para $x_5 \approx 0,90$. (a) $T = 319,0$ K; (b) $T = 321,0$ K; (c) $T = 321,5$ K; (d) $T = 322,0$ K.

Assim, a partir das imagens obtidas pelo microscópio óptico, conclui-se que a região de ESL desses três sistemas é muito estreita, bem menor do que se imaginava, restringindo-se a uma faixa cerca de 1 a 2 graus Celsius abaixo da linha *liquidus*.

5.2.3.2. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido

Em suma, a região de ESL desses sistemas se restringe a uma faixa muito estreita, cerca de 1 ou 2 K abaixo da linha *liquidus*. As demais transições que foram observadas e estão representadas nos diagramas de fase são transições sólido-sólido sobre as quais somente com as análises feitas neste trabalho não se pode definir. Para se obter maiores informações sobre essas transições fazem-se

necessário o uso de técnicas combinadas cujos resultados possam complementar os dados do DSC. A literatura menciona muitos casos nos quais se aplicam a espectroscopia FT-Raman (COSTA et al., 2009a,b) , difratometria de raios-X (COSTA et al., 2009a,b,c), microscopia eletrônica de varredura (VENTOLÀ et al., 2008) com sucesso para a melhor compreensão dessas transições.

Infelizmente, devido à necessidade do uso de outras técnicas, como já mencionado, não foi possível, neste trabalho, se caracterizar as regiões abaixo da linha *liquidus*, e por isso não se pode propor uma descrição mais detalhada dos diagramas de fases desses sistemas. Porém os resultados da microscopia óptica permitem delimitar a região de equilíbrio sólido-líquido para estes sistemas como apresentado na Figura 50 do sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol.

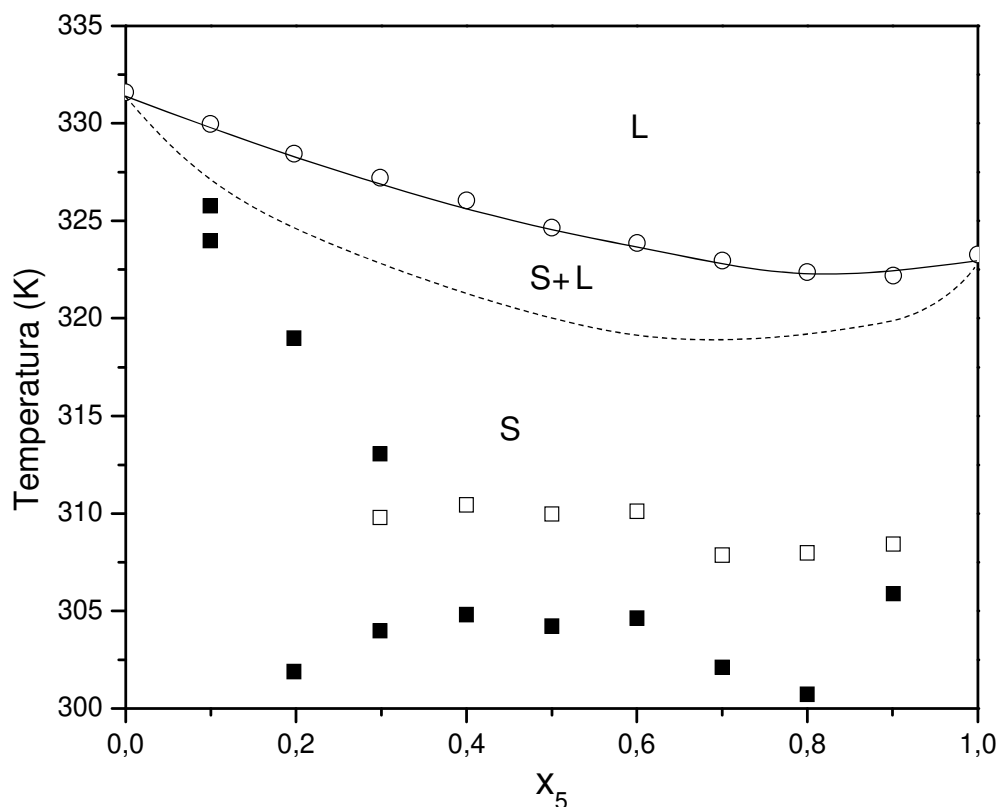


Figura 50: Diagrama de fases para o sistema 1-hexadecanol (5) + 1-octadecanol (6).

Os diagramas de fases destes sistemas podem, até o presente momento, ser divididos em três regiões: uma região acima da linha *liquidus* (L), uma região estreita de equilíbrio sólido-líquido (S + L) e uma região em que só encontra-se os álcoois na forma sólida.

O sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol foi estudado por Ventolà et al. (2004b), porém as temperatura de equilíbrio não encontram-se disponíveis no *paper* e assim, não foi possível fazer uma comparação quantitativa dos resultados. Mas os autores também concluem que a região de equilíbrio sólido-líquido para sistemas binários de álcoois graxos com diferença de 2 átomos de carbono é menor que 2 K, o que condiz com os resultados obtidos nas análises de microscopia óptica deste trabalho.

O comportamento observado nesses sistemas mostra que há um desvio muito grande da idealidade, sendo assim não é exagero sugerir que há uma miscibilidade em grandes proporções dos componentes da mistura na fase sólida, assim com o sugerido por Bailey (1950) para o sistema ácido palmítico + ácido margárico. Mas, mais uma vez, para que se possa afirmar que realmente há uma grande região de miscibilidade no diagrama de fases faz-se imprescindível o uso de outra técnica, a difração de raios-X.

O sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol apresentou um diagrama de equilíbrio muito parecido com o diagrama proposto por Espeau (1995) para mistura binária dos *n*-alcanos formada por C13 + C15. Este diagrama foi apresentado posteriormente no trabalho de Oonk et al. (1998). Nesse diagrama de fases, a região de domínio sólido-líquido é bem estreita nos extremos do diagrama, mas para as composições intermediárias essa região de ESL se estende aproximadamente 4 K por abaixo da linha *liquidus*.

Os diagramas de fases estudados nessa seção também apresentaram comportamento muito semelhante, no que tange à linha *liquidus* e as transições abaixo da linha *solidus*, ao sistema 1-docosanol + 1-tetracosanol do trabalho de Robles (1995), também disponível no artigo de Oonk et al. (1998). Nesse

diagrama de equilíbrio observa-se que há transições sólido-sólido no mesmo. Segundo os autores essas transições referem-se a mudanças na forma rotacional do sistema. No caso do sistema 1-docosanol + 1-tetracosanol, logo abaixo da linha *solidus*, a conformação que existe, segundo Oonk et al (1998) é a forma rotacional RI, e ao resfriar há a mudança para forma rotacional RII, em que as moléculas estão livres para girar ao longo do seu próprio eixo.

Em um trabalho publicado por Ventolà et al. (2004), são apresentados resultados para misturas binárias de álcoois graxos, a fase rotacional encontrada abaixo da linha *liquidus* nesse trabalho é a R'II (hexagonal), e no caso do sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol, que para os autores do trabalho exibe ponto peritético, há também na região rica em 1-octadecanol a forma rotacional R'IV (monoclínica).

5.3. Modelagem termodinâmica

O diagrama de fases de algumas misturas binárias de álcoois graxos saturados estudados neste trabalho apresentaram o ponto eutético e a possibilidade de formação de um composto na fase sólida, com ponto de fusão incongruente (ponto peritético). Assim, foi realizada a modelagem termodinâmica destes sistemas medidos, buscando a melhor forma de representá-los matematicamente e termodinamicamente.

A modelagem termodinâmica dos resultados foi realizada apenas para os sistemas que apresentaram comportamento semelhante àqueles sistemas graxos utilizados no trabalho de Boros (2005). Ou seja, para os sistemas binários que não apresentaram ponto eutético ou peritético não foi feita a modelagem termodinâmica. O programa desenvolvido por Boros (2005) somente ajusta os resultados para a linha *liquidus* e considera a fase sólida como ou sendo componentes puros ou então, um composto formado na reação peritética.

Assim como apresentado na discussão dos diagramas de equilíbrio, a modelagem termodinâmica foi dividida em duas partes, a primeira para sistemas que apresentam apenas ponto eutético simples, e a segunda para sistemas que apresentam o ponto eutético e peritético.

Para realizar a modelagem termodinâmica foram utilizadas as temperaturas de fusão dos álcoois graxos obtidos experimentalmente neste trabalho. Mas para as entalpias de fusão dos mesmos foram utilizados os valores obtidos na literatura, conforme listado na Tabela 11 a seguir.

Tabela 11: Temperaturas e entalpias de fusão para os álcoois graxos saturados utilizados na modelagem termodinâmica dos resultados.

Álcool graxo	$T_{fus,i}$ (K)	$\Delta H_{fus,i}$ (J.mol ⁻¹)
1-octanol	258,7	23700 ¹
1-decanol	281,1	28790 ²
1-dodecanol	297,8	37740 ²
1-tetradecanol	311,3	20140 ¹
1-hexadecanol	323,3	33100 ³
1-octadecanol	331,6	40100 ³

FONTE: ¹ (DOMANSKA e GONZALEZ, 1997); ² (DOMANSKA e LACHWA, 2002); ³ (VENTOLA et al., 2004b).

5.3.1. Modelagem termodinâmica para sistemas com ponto eutético simples

Os sistemas 1-octanol + 1-dodecanol, 1-octanol + 1- tetradecanol, 1-decanol + 1-tetradecanol, 1-decanol + 1-hexadecanol e 1-dodecanol + 1-octadecanol apresentaram diagrama de equilíbrio com ponto eutético simples. Assim foram ajustados parâmetros dos modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL aos resultados experimentais da linha *liquidus*. Os valores dos parâmetros para cada sistema estão listados na Tabela 12. Nas Figuras 51 a 55 estão representados os resultados experimentais e os valores obtidos para os modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL e os modelos preditivos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund. O desvio quadrático médio (*DQM*) entre a temperatura de fusão estimada por cada modelo termodinâmico e os resultados experimentais foi calculado e está representado na Tabela 13.

Tabela 12: Resultados obtidos utilizando os modelos termodinâmicos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL para cálculo de γ_i^L para sistemas que apresentaram ponto eutético simples.

Sistema	Margules			NRTL	
	2 sufixos	3 sufixos		($\alpha_{12} = 0,30$)	
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	A_{12} (J.mol ⁻¹)	A_{21} (J.mol ⁻¹)	Δg_{12} (J.mol ⁻¹)	Δg_{21} (J.mol ⁻¹)
1-octanol + 1-dodecanol	-439,17	179,27	-879,61	1706,72	-1708,04
1-octanol + 1- tetradecanol	3449,38	3846,32	3219,56	1362,48	2786,33
1-decanol + 1-tetradecanol	3103,75	3947,08	2030,02	-179,50	4413,32
1-decanol + 1-hexadecanol	2499,38	2948,73	2089,04	76,99	2975,00
1-dodecanol + 1-octadecanol	1909,38	2666,01	1237,54	-1071,19	4057,40

Tabela 13: Desvio quadrático médio (DQM) dos resultados experimentais e dos modelos ajustados para sistemas que apresentaram ponto eutético simples.

Sistema	Margules		NRTL	UNIFAC original	UNIFAC- Dortmund
	2 sufixos (K)	3 sufixos (K)			
1-octanol + 1-dodecanol	2,0	1,8	1,9	2,6	2,6
1-octanol + 1- tetradecanol	2,0	1,7	1,6	14,6	14,7
1-decanol + 1-tetradecanol	2,4	1,4	1,4	9,7	9,7
1-decanol + 1-hexadecanol	1,1	0,8	0,8	7,3	7,3
1-dodecanol + 1-octadecanol	1,0	0,4	0,4	4,3	4,3

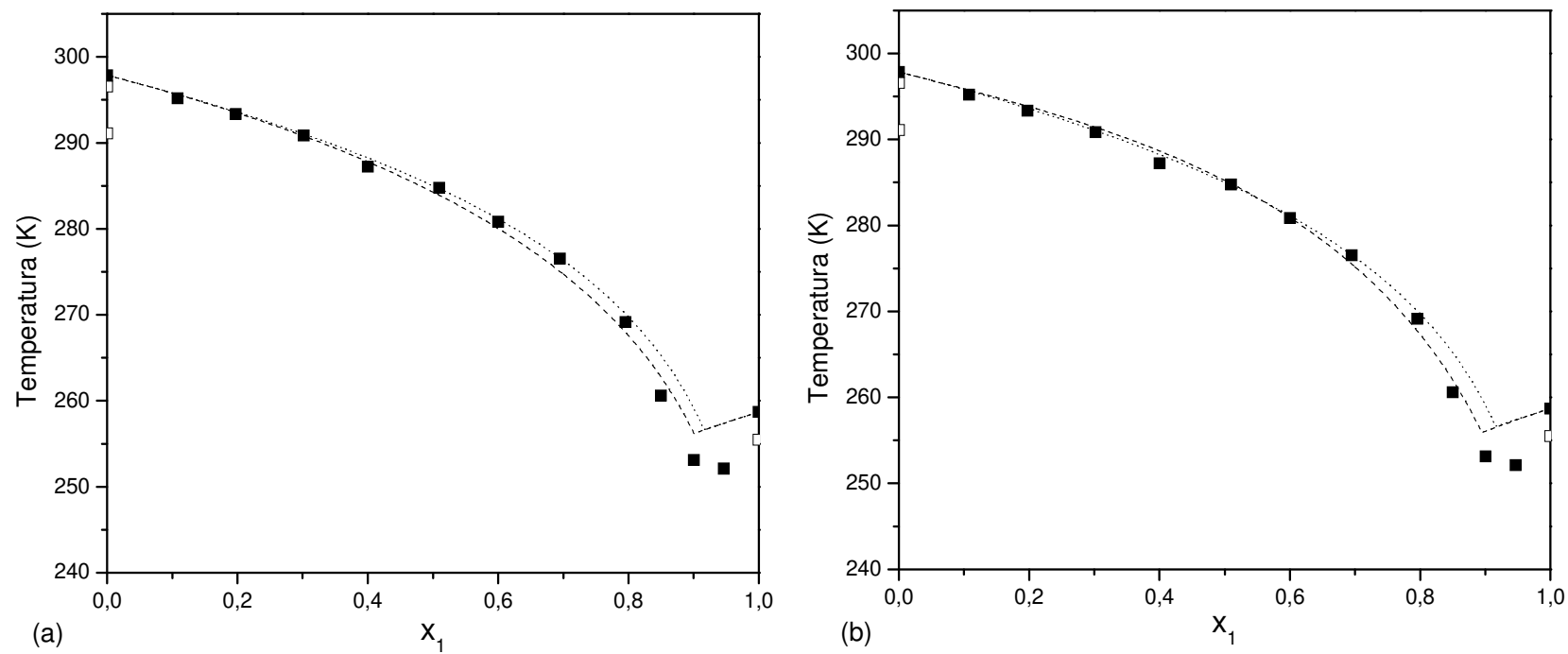


Figura 51: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-octanol (1) + 1-dodecanol (3). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

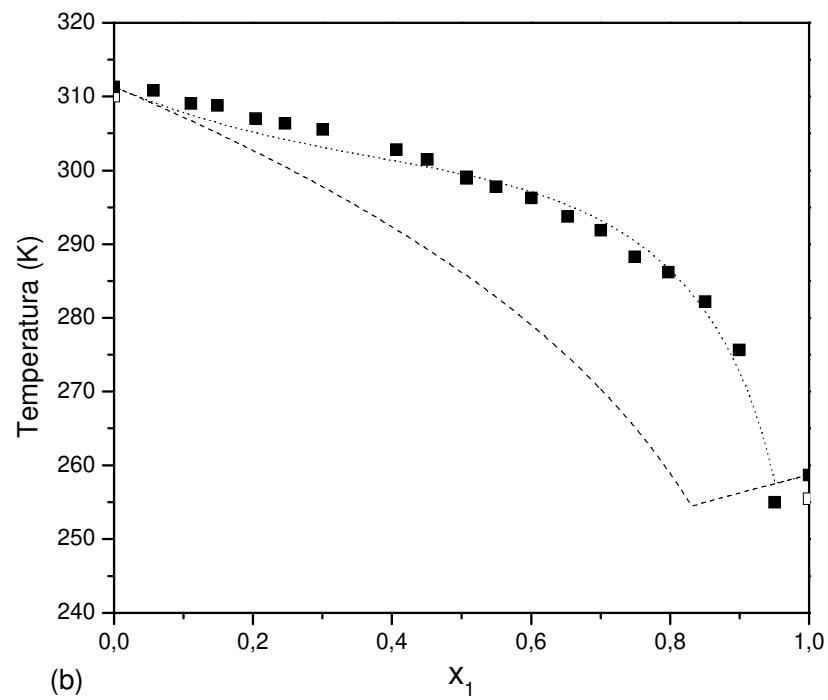
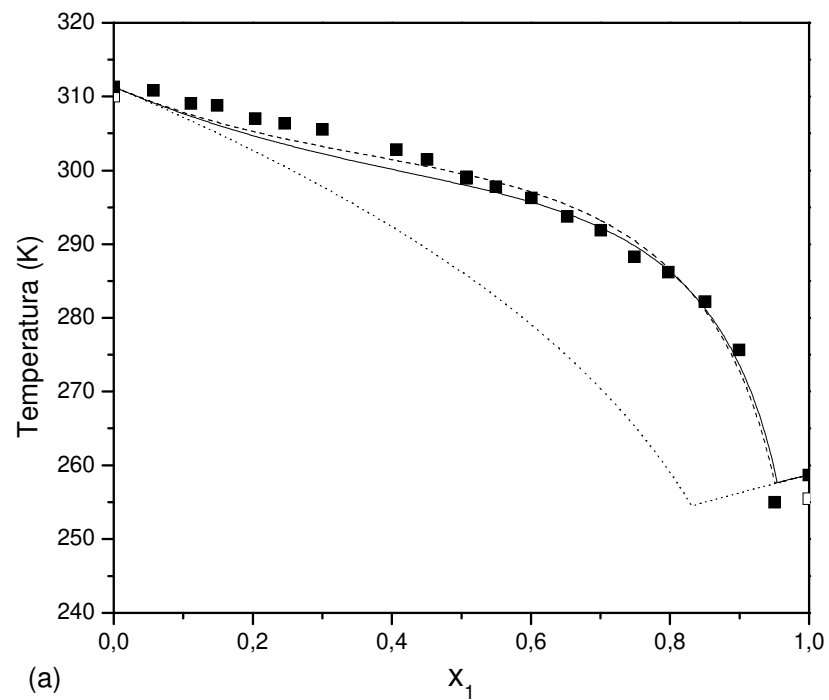


Figura 52: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-octanol (1) + 1-tetradecanol (4). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

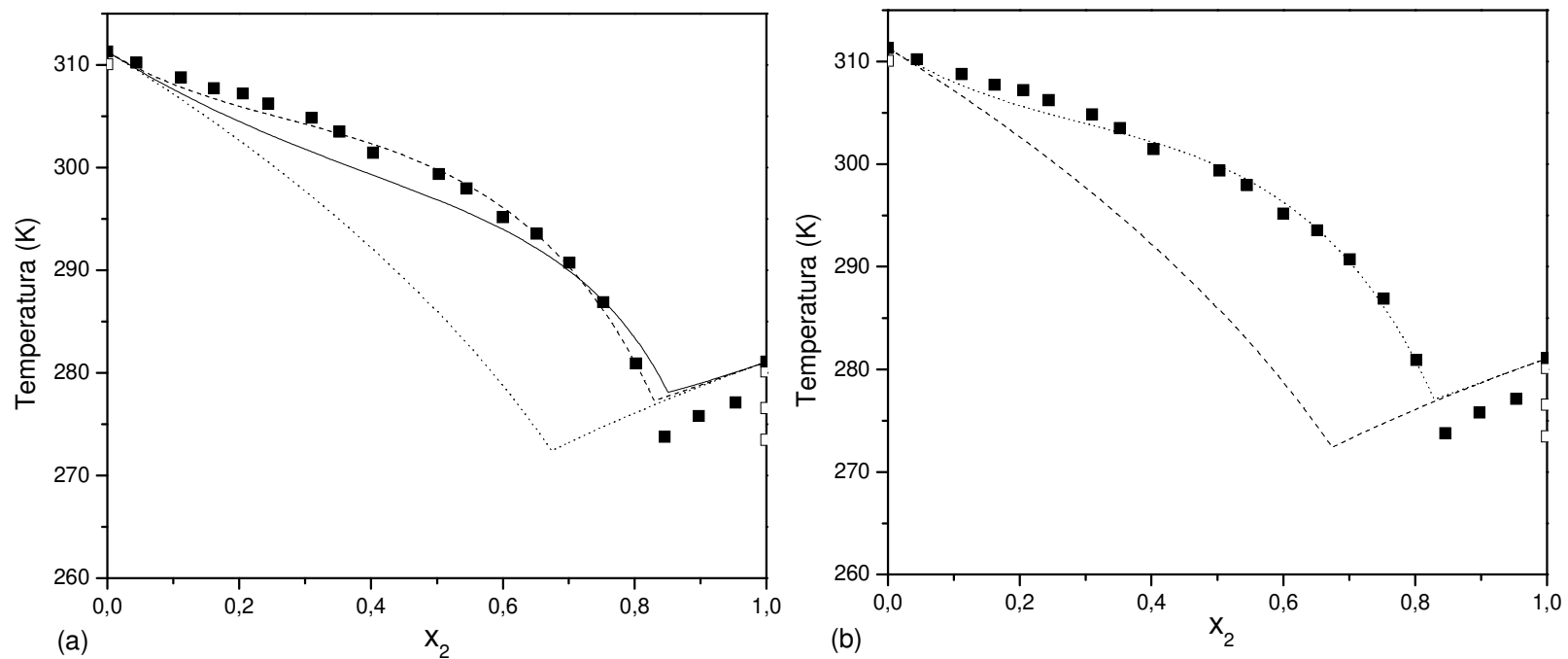


Figura 53: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-decanol (2) + 1-tetradecanol (4). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

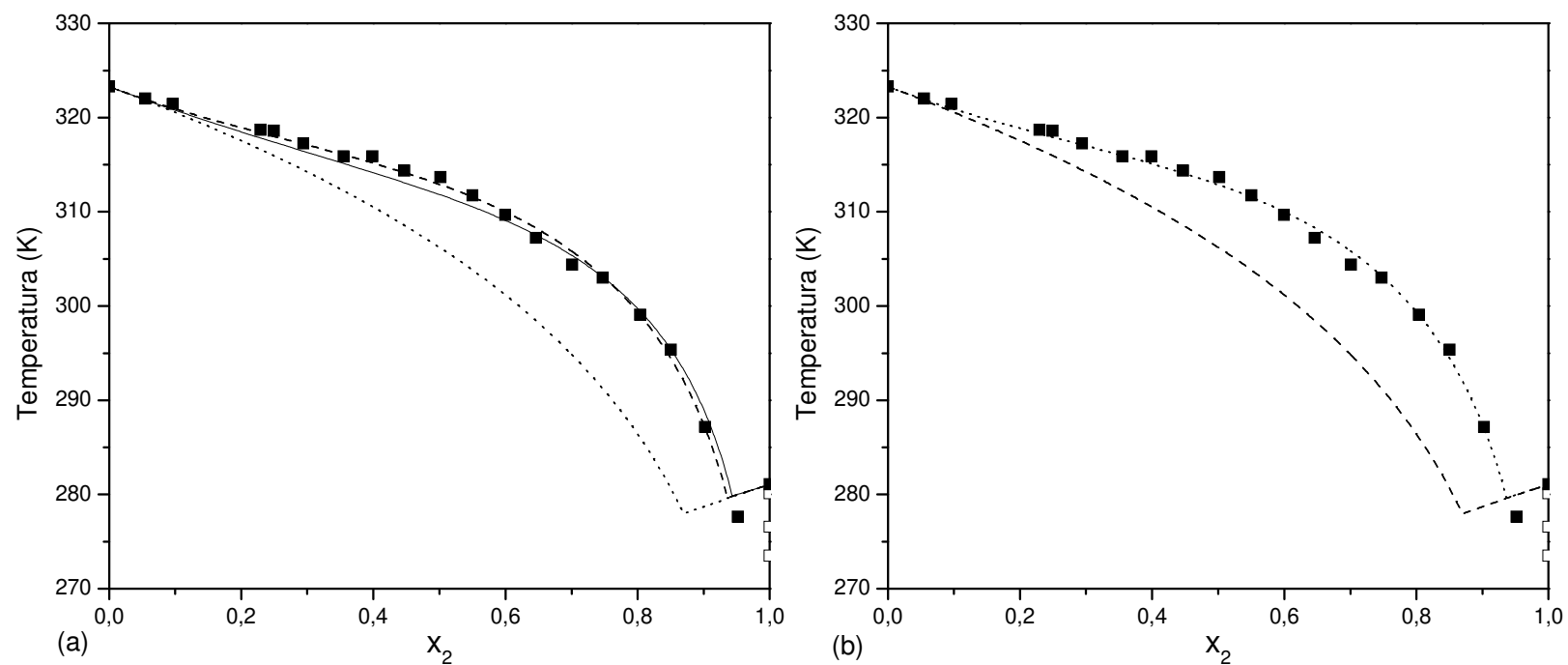


Figura 54: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-decanol (2) + 1-hexadecanol (5). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

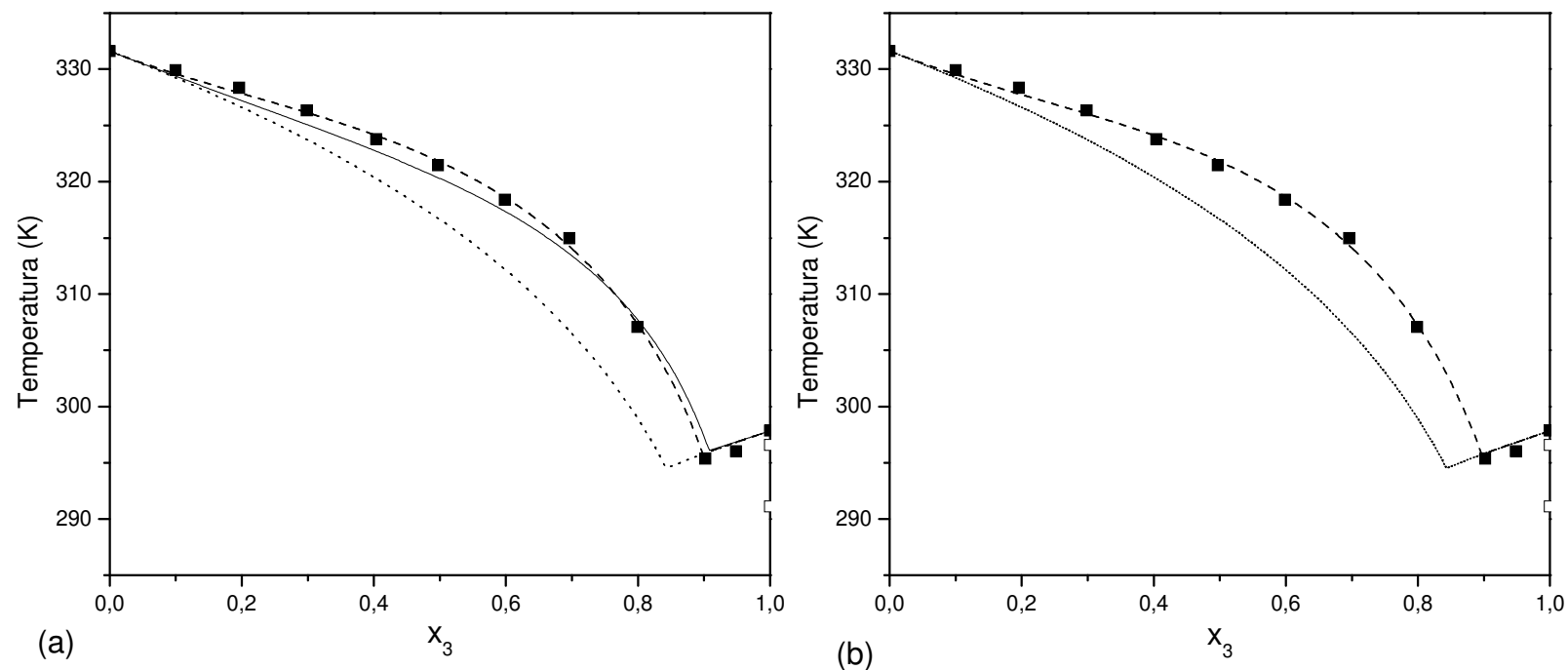


Figura 55: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-octadecanol (6). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

Observa-se da Tabela 13 que o modelo de Margules obteve um ajuste satisfatório para todos os sistemas, e que para o caso do modelo de Margules 3 sufixos o ajuste foi melhor, obtendo em geral um DQM de 1,2 K.

Para o modelo NRTL o ajuste dos dados experimentais resultou em um desvio quadrático médio baixo. Observando-se os diagramas de equilíbrio os maiores desvios ocorrem na região próxima ao ponto eutético, região na qual a temperatura varia muito em função da fração molar dos componentes, e que é também a região de maior desvio da idealidade.

Os modelos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund são os únicos modelos preditivos utilizados neste trabalho e como se percebe dos diagramas de equilíbrio e da Tabela 13 foram os modelos que resultaram nos maiores desvios com relação aos dados experimentais. Nota-se que os resultados para ambos os modelos são muito parecidos.

A discussão sobre os resultados tão diferentes dos valores experimentais pode nos levar a contestar as simplificações adotadas, em que se considera a fase sólida como sendo um componente puro ou que desconsidera os termos referentes a diferença das capacidades caloríficas nas fases líquida e sólida, da equação (3).

O modelo UNIFAC fornece coeficientes de atividade muito próximos da unidade (Tabela 14 para o sistema 1-octanol + 1-tetradecanol), o que é de se esperar já que as moléculas dos componentes são muito parecidas, e termodinamicamente os desvios da idealidade estão relacionados às diferenças entre as moléculas da mistura.

Já para os modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL os desvios da idealidade foram muito altos e positivos (Tabela 15 para o sistema 1-octanol + 1-tetradecanol) o que representa o predomínio de interações repulsivas entre as moléculas. Ao se avaliar as moléculas em questão percebe-se que elas são da mesma classe estrutural e tem cadeias carbônicas muito parecidas, sendo assim,

a obtenção de desvios da idealidade tão altos como os encontrados nos modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL não parecem corretos. É possível que diferentes simplificações assumidas para o desenvolvimento do modelo sejam a razão destes resultados. Por exemplo, não se considerou o termo da diferença de capacidades caloríficas do componente líquido e sólido. Também não se considerou eventuais entalpias de transição e ainda a presença de soluções na fase sólida.

Para os outros sistemas (1-octanol + 1-dodecanol; 1-decanol + 1-tetradecanol; 1-decanol + 1-hexadecanol; 1-dodecanol + 1-octadecanol), os resultados da modelagem termodinâmica foram muito parecidos aos do sistema 1-octanol + 1-tetradecanol, e para não tornar a leitura tão cansativa foram aqui omitidos.

Tabela 14: Valores de coeficiente de atividade da fase líquida e temperatura de fusão para os modelos preditivos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund referentes ao sistema 1-octanol (1) + 1-tetradecanol (4).

x_1	UNIFAC original		UNIFAC-Dortmund	
	γ_1^L	γ_2^L	γ_1^L	γ_2^L
0,00	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
0,10	1,0384	1,0003	1,0350	1,0003
0,20	1,0330	1,0013	1,0302	1,0012
0,30	1,0275	1,0032	1,0253	1,0029
0,40	1,0221	1,0063	1,0203	1,0057
0,50	1,0169	1,0108	1,0155	1,0097
0,60	1,0119	1,0173	1,0110	1,0156
0,70	1,0074	1,0263	1,0068	1,0236
0,80	1,0037	1,0387	1,0034	1,0346
0,90	1,0010	1,0547	1,0009	1,0491
1,00	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

Tabela 15: Valores de coeficiente de atividade da fase líquida obtidos para o ajuste dos dados experimentais aos modelos Margules e NRTL referentes ao sistema 1-octanol (1) + 1-tetradecanol (4).

x_1	Margules				NRTL	
	2 sufixos		3 sufixos		γ_1^L	γ_2^L
	γ_1^L	γ_2^L	γ_1^L	γ_2^L		
0,00	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	4,5998	1,0000
0,10	2,9802	1,0136	3,2459	1,0172	3,3060	1,0182
0,20	2,3892	1,0561	2,4755	1,0690	2,4962	1,0716
0,30	1,9582	1,1318	1,9622	1,1579	1,9729	1,1615
0,40	1,6437	1,2481	1,6159	1,2893	1,6255	1,2925
0,50	1,4152	1,4172	1,3806	1,4724	1,3904	1,4740
0,60	1,2522	1,6560	1,2225	1,7190	1,2314	1,7189
0,70	1,1366	2,0038	1,1161	2,0590	1,1229	2,0597
0,80	1,0598	2,5272	1,0490	2,5402	1,0529	2,5475
0,90	1,0153	3,4148	1,0121	3,3048	1,0133	3,3226
1,00	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	4,5347

5.3.2. Modelagem termodinâmica para sistemas com pontos eutético e peritético

Para os sistemas 1-octanol + 1-decanol, 1-decanol + 1- dodecanol, 1-dodecanol + 1-hexadecanol e 1-tetradecanol + 1-octadecanol foram ajustados parâmetros dos modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL aos resultados experimentais da linha *liquidus* segundo a proposta de Slaughter e Doherty (1995).

Os valores dos parâmetros para o modelo de Margules 2 e 3 sufixos e NRTL estão listados na Tabela 16. O desvio quadrático médio (*DQM*) entre cada modelo termodinâmico e os resultados experimentais foi calculado e está representado na Tabela 18. Nas Figuras 56 a 59 estão representados os resultados experimentais e os valores obtidos para os modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL e os modelos preditivos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund. Note que no caso desta modelagem o valor da variação da energia de Gibbs da reação peritética também foi ajustado e os valores são fornecidos nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 16: Parâmetros dos modelos termodinâmicos Margules 2 e 3 sufixos para sistemas que apresentaram ponto eutético e peritético, com a proporção estequiométrica 2-1-1.

Sistema	Margules				
	2 sufixos		3 sufixos		
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)	A_{12} (J.mol ⁻¹)	A_{21} (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)
1-octanol + 1-decanol	-769,06	-238,864	-121,19	-2292,51	18,7124
1-decanol + 1- dodecanol	-1421,15	-1189,95	-1016,37	-1042,89	-246,601
1-dodecanol + 1-hexadecanol	1698,58	-45,9515	2402,76	419,10	-523,803
1-tetradecanol + 1-octadecanol	1787,28	-931,675	1968,02	1612,65	-762,505

Tabela 17: Parâmetros do modelo termodinâmico NRTL para sistemas que apresentaram ponto eutético e peritético, com a proporção estequiométrica 2-1-1.

Sistema	NRTL		
	ΔG_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔG_{21} (J.mol ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)
1-octanol + 1-decanol	1985,03	-2245,90	9,2517
1-decanol + 1- dodecanol	-4487,24	7329,33	-1905,96
1-dodecanol + 1-hexadecanol	1312,95	520,76	-832,33
1-tetradecanol + 1-octadecanol	-1922,15	4887,42	-1418,58

Tabela 18: Desvio quadrático médio (*DQM*) dos resultados experimentais e dos modelos ajustados para sistemas que tem ponto eutético e peritético.

Sistema	Margules		NRTL	UNIFAC	UNIFAC-
	2 sufixos	3 sufixos		original	Dortmund
	(K)	(K)	(K)	(K)	(K)
1-octanol + 1-decanol	1,997	1,920	1,750	2,548	2,544
1-decanol + 1- dodecanol	1,296	1,283	1,449	2,060	2,059
1-dodecanol + 1-hexadecanol	1,137	1,481	0,753	3,757	3,754
1-tetradecanol + 1-octadecanol	0,802	0,569	0,786	2,330	2,329

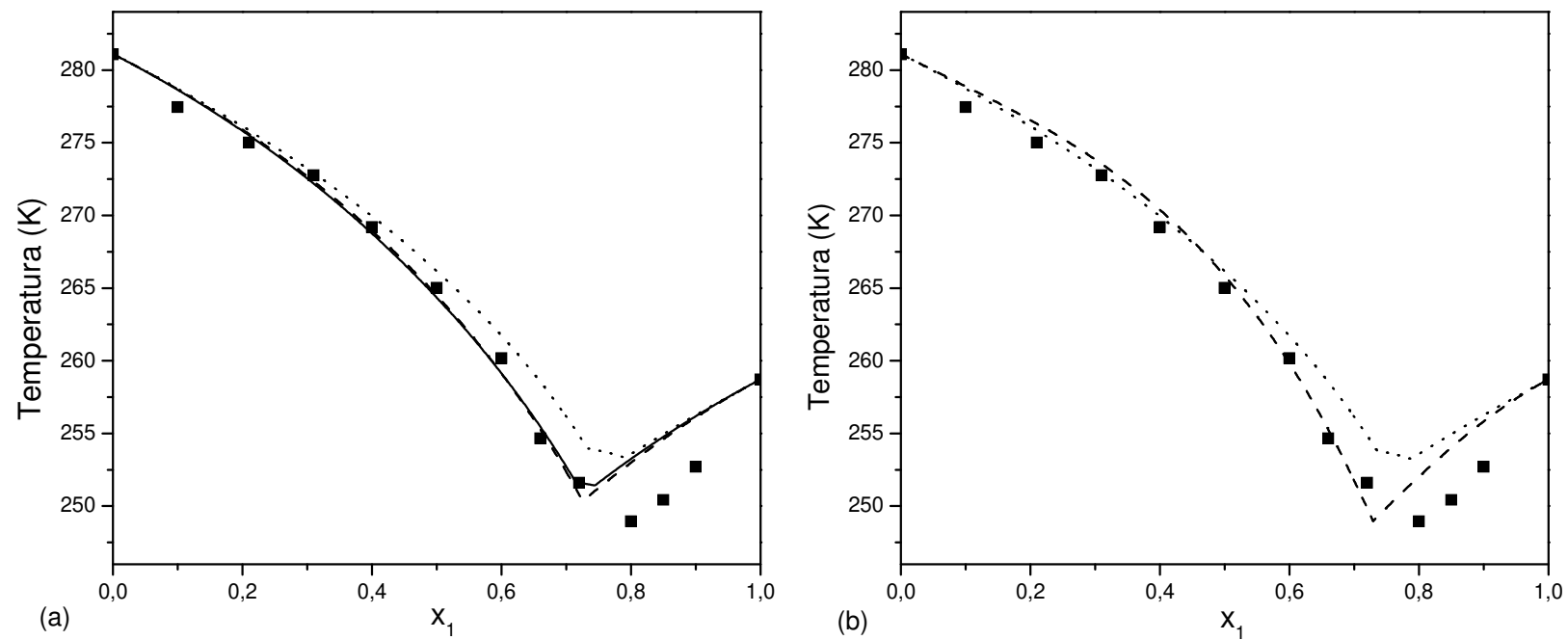


Figura 56: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-octanol (1) + 1-decanol (2). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

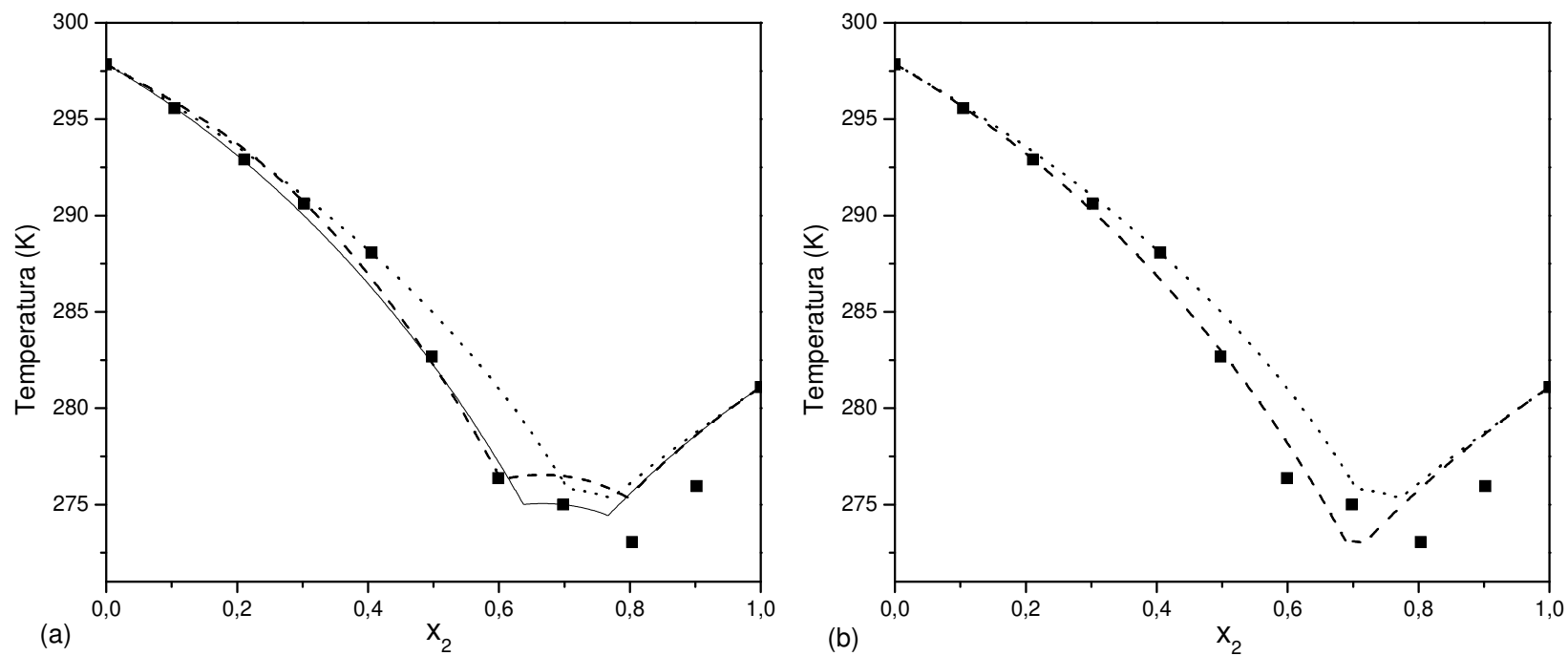


Figura 57: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-decanol (2) + 1-dodecanol (3). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

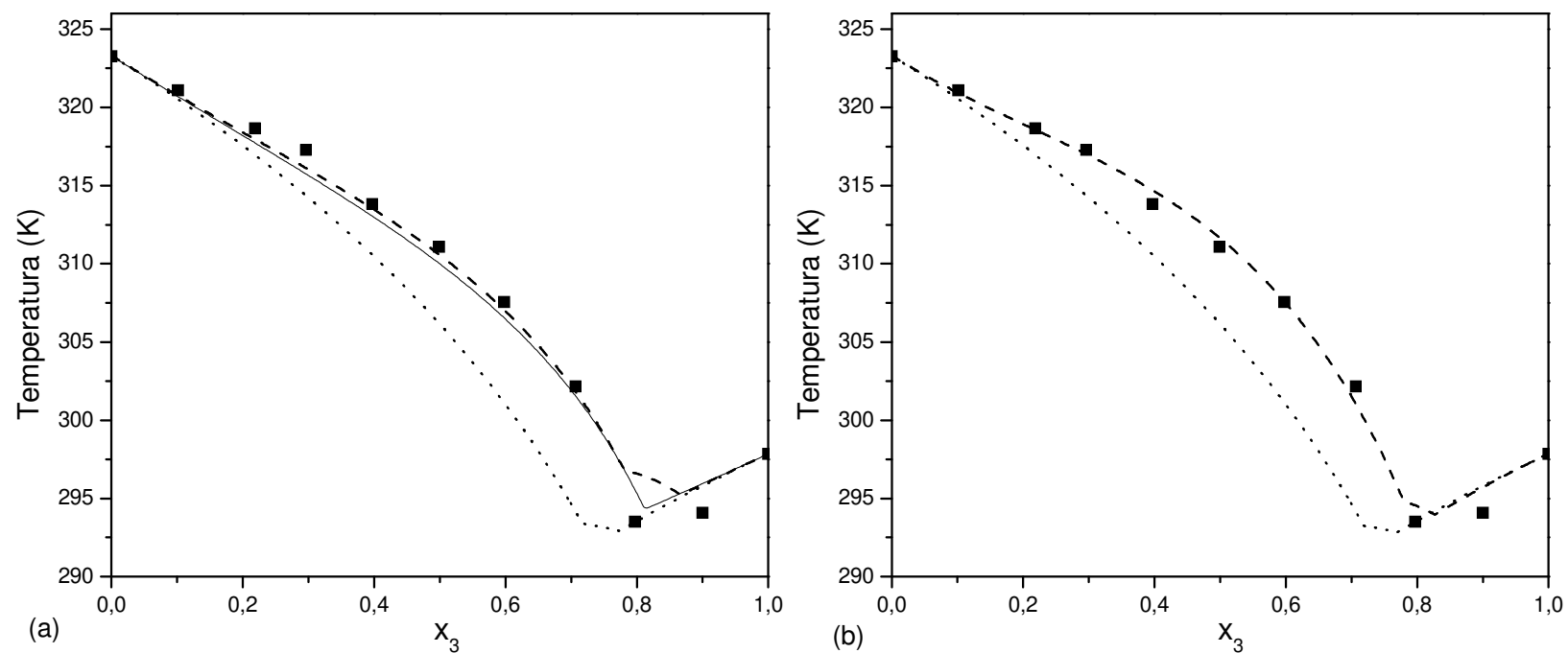


Figura 58: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-hexadecanol (5). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

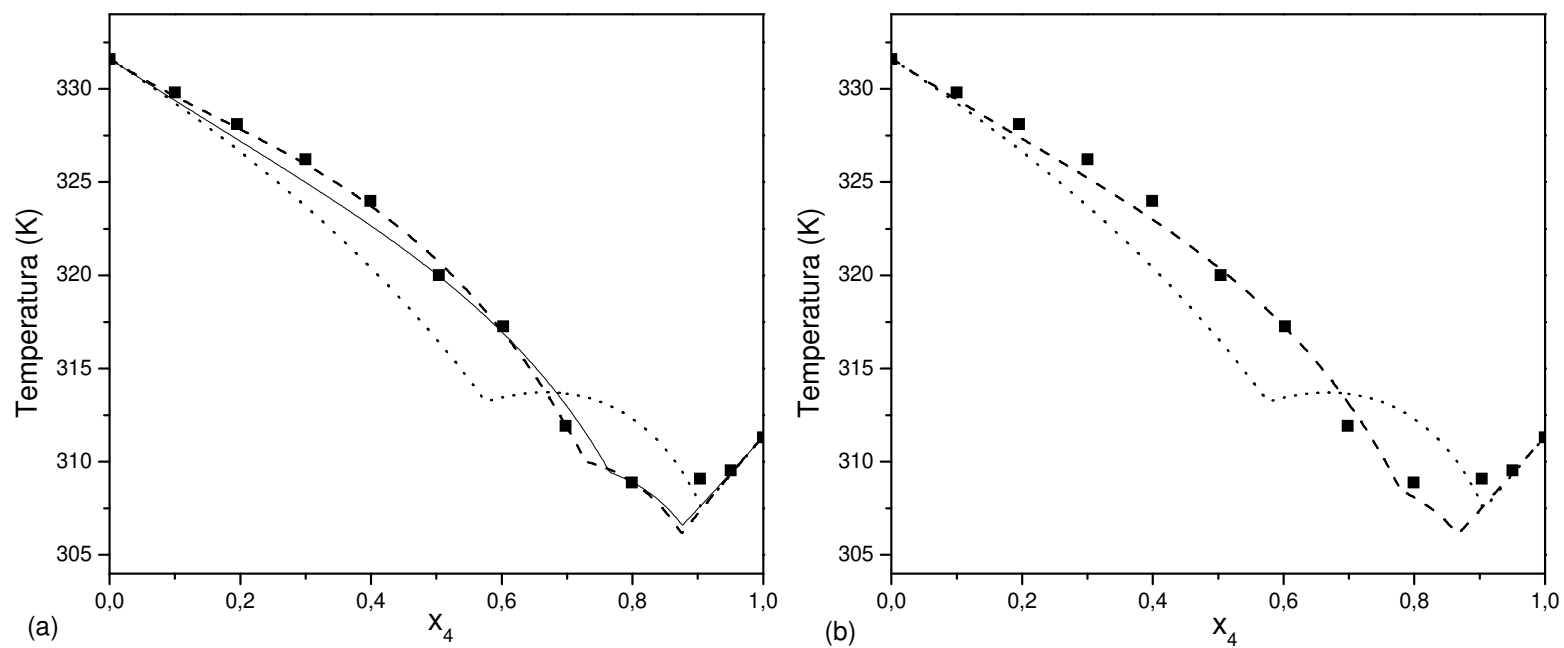


Figura 59: Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema 1-tetradecanol (4) + 1-octadecanol (6). (■) temperatura de fusão experimental; (a) (—) Margules 2 sufixos; (····) UNIFAC original; (- -) NRTL; (b) (- -) Margules 3 sufixos; (····) UNIFAC-Dortmund.

Para realizar o ajuste dos dados é necessário se estipular a estequiometria da reação peritética, $aA + bB \leftrightarrow cC$. É possível, a partir dos diagramas de fases, ter uma idéia de qual a proporção A para B necessária para se formar o composto peritético C. Para tanto, se simulou algumas prováveis estequiometrias ($a - b - c$) no programa e analisou-se qual fornecia o menor desvio e um ajuste mais compatível com os dados. Assim, após analisar os resultados se obteve que a estequiometria (2-1-1) teve maior concordância com os pontos experimentais e os valores das Tabela 16 e 17 e das Figuras 56 a 59 referentes a esta relação.

Analisando os valores contidos na Tabela 18, pode-se dizer que os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se o modelo de Margules 3 sufixos para o cálculo de γ_i^l . O modelo NRTL também possibilitou bons ajustes, assim como o modelo Margules 2 sufixos. Os modelos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund foram os que apresentaram maior desvio com relação aos pontos experimentais. Isto se explica pelo fato de que não há o ajuste de nenhum parâmetro adicional que represente a não idealidade da fase líquida, já que estes métodos são totalmente preditivos. Outro fato observado, é que para os modelos UNIFAC os valores de coeficiente de atividade da fase líquida foram muito próximos da unidade, mostrado na Tabela 19 para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol e já para os modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL houve um desvio da idealidade muito grande. Como mostrado na Tabela 20 para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol. Assim, como foi discutido para os sistemas que apresentam apenas ponto eutético, isso se deve provavelmente as simplificações assumidas na modelagem.

Tabela 19: Valores de coeficiente de atividade da fase líquida para os modelos preditivos UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund referentes ao sistema 1-dodecanol (3) + 1-hexadecanol (5).

x_1	UNIFAC original		UNIFAC-Dortmund	
	γ_1^L	γ_2^L	γ_1^L	γ_2^L
0,0	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
0,1	1,0090	1,0001	1,0095	1,0001
0,2	1,0075	1,0004	1,0080	1,0004
0,3	1,0061	1,0009	1,0064	1,0009
0,4	1,0048	1,0016	1,0050	1,0017
0,5	1,0035	1,0027	1,0037	1,0029
0,6	1,0024	1,0042	1,0025	1,0044
0,7	1,0014	1,0062	1,0015	1,0064
0,8	1,0007	1,0085	1,0007	1,0088
0,9	1,0002	1,0113	1,0002	1,0118
1	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

Tabela 20: Valores de coeficiente de atividade da fase líquida para o ajuste dos dados experimentais aos modelos Margules e NRTL referentes ao sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol.

x_1	Margules				NRTL	
	2 sufixos		3 sufixos		γ_1^L	γ_2^L
	γ_1^L	γ_2^L	γ_1^L	γ_2^L		
0,0	1,8804	1,0000	2,4449	1,0000	2,0749	1,0000
0,1	1,6746	1,0064	1,8385	1,0151	1,7637	1,0088
0,2	1,5077	1,0260	1,4747	1,0557	1,5377	1,0342
0,3	1,3729	1,0599	1,2529	1,1154	1,3721	1,0754
0,4	1,2647	1,1100	1,1188	1,1868	1,2502	1,1325
0,5	1,1790	1,1601	1,0413	1,2609	1,1609	1,2062
0,6	1,1125	1,2710	1,0014	1,3264	1,0964	1,2981
0,7	1,0627	1,3928	0,9866	1,3697	1,0513	1,4112
0,8	1,0280	1,5565	0,9875	1,3729	1,0217	1,5485
0,9	1,0069	1,7484	0,9953	1,3084	1,0052	1,6999
1,0	1,0000	1,9846	1,0000	1,1844	1,0000	1,8670

6. Conclusões

Neste trabalho foram construídos os diagramas de equilíbrio sólido-líquido para doze misturas binárias de álcoois graxos saturados a partir da calorimetria exploratória diferencial. Diferente do que foi imaginado originalmente, os sistemas não apresentaram um comportamento semelhante aos sistemas binários de ácidos graxos, e não obedeceram uma regra em função da diferença de átomos de carbono na cadeia carbônica.

A partir das análises dos termogramas obtidos através do DSC, foram construídos os diagramas de fases desses sistemas e estes, para uma melhor leitura e organização do texto, foram divididos em três grupos de comportamento:

- Sistemas com ponto eutético simples: 1-octanol + 1-dodecanol, 1-octanol + 1-tetradecanol, 1-decanol + 1-tetradecanol, 1-decanol + 1-hexadecanol e 1-dodecanol + 1-octadecanol.
- Sistemas com ponto eutético e peritético: 1-octanol + 1-decanol, 1-decanol + 1-dodecanol, 1-dodecanol + 1-hexadecanol e 1-tetradecanol + 1-octadecanol.
- Sistemas sem reação eutética e peritética: 1-dodecanol + 1-tetradecanol, 1-tetradecanol + 1-hexadecanol e 1-hexadecanol + 1-octadecanol.

A partir do diagrama de Tamman dos sistemas pode-se verificar que os sistemas formam solução sólida nos extremos dos diagramas de fases, e que para alguns sistemas, a reação eutética ocorre apenas para um intervalo pequeno de composição.

Para confirmar algumas das transições encontradas nas análises de DSC, foram adquiridas imagens de microscopia para determinados sistemas (devido a restrições do método) em composições que se notavam comportamentos

interessantes. Assim, a partir da microscopia pode-se observar a recristalização de algumas amostras, confirmando a existência da reação metatética para os sistemas 1-dodecanol + 1-hexadecanol e 1-tetradecanol + 1-octadecanol. Também foi aplicada a Regra da Alavanca para avaliar que em alguns casos, o comportamento do sistema não era ideal e comprovar a existência de regiões de solução sólida, ou mesmo que, em alguns casos, o que se imagina ser regiões de ESL na verdade são regiões de ESS, podendo-se então, delimitar novas fronteiras nos sistemas.

A modelagem termodinâmica dos sistemas mostrou bons resultados para os sistemas com eutético simples. Para os modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL encontrou-se bons resultados de ajuste. Em alguns casos o modelo UNIFAC predisse satisfatoriamente o comportamento dos sistemas com *DQM* próximo aos valores dos modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL, mas para a maior parte dos sistemas os resultados foram muito diferentes dos medidos experimentalmente.

Para sistemas que apresentaram formação de composto houve uma boa semelhança entre os resultados obtidos a partir dos modelos Margules 2 e 3 sufixos e NRTL utilizados para cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida. Os modelos UNIFAC original e UNIFAC Dortmund não representaram satisfatoriamente a fase líquida desses sistemas obtendo-se resultados discrepantes quando comparados com os resultados dos outros métodos.

A complexidade dos diagramas de fase dos sistemas aqui estudados tem grandes implicações na separação desses compostos por cristalização, tornando-a quase impossível devido, principalmente, às associações que acontecem na fase sólida.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Aprofundar o estudo da fase sólida dos sistemas para encontrar uma explicação bem fundamentada dos eventos registrados pelo DSC abaixo da linha *liquidus*, a partir de análises de difratometria ou espectrometria.

Determinar de dados a altas pressões da linha *liquidus* para os mesmos sistemas em microscópio óptico, podendo também observar transições sólido-sólido a partir da difração de luz sobre a amostra.

Estudar o equilíbrio sólido-líquido de alguns sistemas ternários de álcoois graxos.

Desenvolver um programa para modelagem termodinâmica desses sistemas usando outros modelos que possam representar melhor a região entre o ponto peritético e o ponto eutético

Determinar propriedades físico-químicas dos álcoois graxos como, densidade, viscosidade, entalpias de fusão, calor específico, que são dados ainda escassos na literatura.

Estudar o equilíbrio líquido-vapor destes sistemas com o aprimoramento da calorimetria exploratória diferencial para medição de tais dados.

Aplicar os resultados encontrados na formulação de alimentos, cosméticos e demais produtos formados por álcoois graxos. Como exemplo, toma-se misturas de óleos vegetais + ácidos graxos + álcoois graxos que, segundo estudos da literatura (GANDOLFO et al., 2004), formam géis.

Referências Bibliográficas

ABRAMS, D. S. e PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid-Mixtures - New Expression for Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE J.**, v.21, n.1, p.116-128. 1975.

ARII, T., KISHI, A. e KOBAYASHI, Y. A new simultaneous apparatus for X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry (XRD-DSC). **Thermochimica Acta**, v.325, p.151-156. 1999.

ARONS, J. D. S. e LOOS, T. W. D. Phase Behavior: Phenomena, Significance, and Models. In: S. I. SANDLER (Ed.). **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. New York: arcel Dekker, Inc, 1994. Phase Behavior: Phenomena, Significance, and Models, p.363-505

AZEVEDO, E. G. **Termodinâmica Aplicada**. Lisboa: Escolar editora. 1995

BAILEY, A. E. **Melting and solidification of fats**. New York: Interscience publishers, v.1. 1950

BARBOSA, D. e DOHERTY, M. F. The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams. **Chem. Eng. Sci.**, v.43, p.529-540. 1988.

BARFORD, N. C. **Experimental measurements: precision, error and truth**. Chichester: J. Wiley. 1985

BOROS, L. A. D. **Modelagem matemática e termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos**. (Dissertação). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

CANOIRA, L., ALCÁNTARA, R., GARCIA-MARTÍNEZ, M. J. e CARRASCO, J. Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel. **Biomass and Bioenergy**, v.30, n.1, p.76-81. 2006.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos. 1999

CHERNIK, G. G. PHASE-EQUILIBRIA IN PHOSPHOLIPID WATER-SYSTEMS. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.61, p.65-129. 1995.

COSTA, M. C. **Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Misturas Binárias de Ácidos Graxos Saturados usando a Calorimetria Exploratória Diferencial**. (Dissertação). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

COSTA, M. C., KRAHENBUHL, M. A., MEIRELLES, A. J. A., DARIDON, J. L., PAULY, J. e COUTINHO, J. A. P. High pressure solid-liquid equilibria of fatty acids. **Fluid Phase Equilibria**, v.253, n.2, p.118-123. 2007a.

COSTA, M. C., ROLEMBERG, M. P., BOROS, L. A. D., KRAHENBUHL, M. A., DE OLIVEIRA, M. G. e MEIRELLES, A. J. A. Solid-liquid equilibrium of binary fatty acid mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.52, n.1, p.30-36. 2007b.

COSTA, M. C., ROLEMBERG, M. P., MEIRELLES, A. J. A., COUTINHO, J. A. P. e KRÄHENBÜHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms. **Thermochimica Acta**, v.496, n.1-2, p.30-37. 2009a.

COSTA, M. C., SARDO, M., ROLEMBERG, M. P., COUTINHO, J. A. P., MEIRELLES, A. J. A., RIBEIRO-CLARO, P. e KRAHENBUHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.160, n.2, p.85-97. 2009b.

COSTA, M. C., SARDO, M., ROLEMBERG, M. P., RIBEIRO-CLARO, P., MEIRELLES, A. J. A., COUTINHO, J. A. P. e KRAHENBUHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.157, n.1, p.40-50. 2009c.

COUTINHO, J. A. P. e RUFFIER-MERAY, V. A new method for measuring solid-liquid equilibrium phase diagrams using calorimetry. **Fluid Phase Equilibria**, v.148, p.147-160. 1998.

DOMANSKA, U. e GONZALEZ, J. A. Solid-liquid equilibria for systems containing long-chain 1-alkanols .3. Experimental data for 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol or 1-icosanol plus 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol or 1-decanol mixtures, characterization in terms of DISQUAC. **Fluid Phase Equilibria**, v.129, n.1-2, p.139-163. 1997.

_____. Solid-liquid equilibria for systems containing long-chain 1-alkanols. 2. Experimental data for 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol or 1-eicosanol plus CCl₄ mixtures. Characterization in therm of DISQUAC. **Fluid Phase Equilibria**, v.123, n.1-2, p.167-187. 2002.

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

ECKERT, T. e MULLER, J. MELTING ENTHALPY AND ENTROPY OF FATTY ALCOHOLS. **Archiv Der Pharmazie**, v.311, n.1, p.31-34. 1978.

FERNÁNDEZ-ARCHE, A., MARQUEZ-MARTÍN, A., VAZQUEZ, L., PERONA, J. S., TERCIO, C., PEREZ-CAMINO, C. e RUIZ-GUTIERREZ, V. Long-chain fatty alcohols from pomace olive oil modulate the release of proinflammatory mediators. **J. Nutr. Biochem.**, v.20, n.3, p.155-162. 2009.

FREDENSLUND, A., JONES, R. L. e PRAUSNITZ, J. M. Group contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures. **AIChE J.**, v.21, p.1086-1099. 1975.

GAMSJAGER, H., LORIMER, J. W., SCHARLIN, P. e SHAW, D. G. Glossary of terms related to solubility. **Pure and Applied Chemistry**, v.80, n.2, p.233-276. 2008.

GANDOLFO, F., BOT, A. e FLÖTER, E. Structuring of edible oils by long-chain FA, fatty alcohols, and their mixtures. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.81, n.1, p.1-6. 2004.

GARTI, N. e SATO, K. **Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids**. New York: Marcel Dekker. 1988. 450 p.

GMEHLING, J., KREUTZ, J. e JOH, R. Measurement and prediction of ternary solid-liquid equilibria. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.42, p.886-889. 1997.

GMEHLING, J., LI, J. e SCHILLER, M. A modified UNIFAC (Dortmund) model. 2. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p.3112-3123. 1993.

GMEHLING, J., LOHMANN, J., JAKOB, A., LI, J. e JOH, R. A modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p.4876-4882. 1998.

GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. e FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.21, p.118-127. 1982.

GMEHLING, J., ROSE, C., JOH, R. e JAKOB, A. Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v.113, p.117-126. 1995.

GORDON, M. H. Analysis of minor components as an aid to authentication. In: M. JEE (Ed.). **Oils and fat authentication**. Oxford: CRC, c2002. Analysis of minor components as an aid to authentication, p.143-155

HAASE, R. e SCHÖNERT, H. **Solid-liquid equilibrium**. Oxford: Pergamon. 1969

HANSEN, H. K., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., SCHILLER, M. e GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision an extension. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.30, p.2352-2355. 1991.

HENON, G., RECSEG, K. e KOVARI, K. Wax analysis of vegetable oils using liquid chromatography on a double absorbent layer of silica gel and silver nitrate – impregnated silica gel. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, v.78, n.4, p.401-410. 2001.

HIMAWAN, C., STAROV, V. M. e STAPLEY, A. G. F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v.122, n.1-3, p.3-33. 2006.

HIROTANI, H., OHIGASHI, H., KOBAYASHI, M., KOSHIMIZU, K. e TAKAHASHI, E. Inactivation of T5 phage by cis-vaccenic acid, an antiviral substance from *Rhodospseudomonas capsulata*, and by unsaturated fatty acids and related alcohols. **FEMS Microbiol. Lett.**, v.77, n.1, p.13-17. 1991.

HÖHNE, G., HEMMINGER, W. e FLAMMERSHEIM, H. J. **Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners**. Berlin: Springer. 1996

HUANG, C.-C. e CHEN, Y.-P. Measurements and model prediction of the solid-liquid equilibria of binary mixtures. **Chem. Eng. Sci.**, v.55, p.3175-3185. 2000.

INOUE, T., HISATSUGU, Y., ISHIKAWA, R. e SUZUKI, M. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.127, n.2, p.161-173. 2004a.

INOUE, T., HISATSUGU, Y., SUZUKI, M., WANG, Z. N. e ZHENG, L. Q. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 3. Mixtures of oleic acid with capric acid (decanoic acid) and caprylic acid (octanoic acid). **Chemistry and Physics of Lipids**, v.132, n.2, p.225-234. 2004b.

INOUE, T., HISATSUGU, Y., YAMAMOTO, R. e SUZUKI, M. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 1. Oleic acid stearic acid and oleic acid behenic acid mixtures. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.127, n.2, p.143-152. 2004c.

_____. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 1. Oleic acid/stearic acid and oleic acid/behenic acid mixtures. **Chemistry and Physics of Lipids**, v.127, n.2, p.143-152. 2004d.

JOHNSON, R. W. Fatty alcohols. In: R. W. JOHNSON e E. FRITZ (Ed.). **Fatty acids in industry**. New York: Marcel Dekker, 1988. p.217-231

KOGAN, A. e GARTI, N. Microemulsion as transdermal drug delivery vehicles. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v.123-126, p.369-385. 2006.

KOLP, D. G. e LUTTON, E. S. The polymorphism of n-hexadecanol and n-octadecanol. **J. Am. Chem. Soc.**, v.73, p.5593-5595. 1951.

MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P. e FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.20, n.2, p.331-339. 1981.

MATAR, S.; MIRBACH, M.J.; TAYIM, H.A. **Catalysis in petrochemical processes**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1989.

MOSSELMAN, C., MOURIK, J. e DEKKER, H. Enthalpies of phase change and heat capacities of some long-chain alcohols. Adiabatic semi-microcalorimeter for studies of polymorphism. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.6, n.5, p.10. 1974.

NYVLT, J. **Solid-liquid phase-equilibria**. Amsterdam: Elsevier. 1977

PAUNOVIC, I. e MEHROTRA, A. K. Liquid-solid phase transformation of C₁₆H₃₄, C₂₈H₅₈ and C₄₁H₈₄ and their binary and ternary mixtures. **Thermochemica Acta**, v.356, n.1, p.27-38. 2000.

PERNETTI, M., MALSSSEN, K. F. V., FLÖTER, E. e BOT, A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.12, p.221-231. 2007.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N. e AZEVEDO, E. G. A. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. New Jersey: Prentice-Hall. 1986

RICCI, J. E. **The Phase Rule and Heterogeneous equilibrium**. New York: Dover. 1966

ROLEMBERG, M. P. **Equilíbrio sólido líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: determinação experimental e modelagem**. (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002. 167 p.

SABBAH, R., XU-WU, A., J.S.CHICKOS, LEITÃO, M. L. P., ROUX, M. V. e TORRES, L. A. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v.331, p.93–204. 1999.

SAGE, B. H. **Thermodynamics of multicomponentes systems**. Nova York: Reinhold Publishing Corporation. 1965

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1999

SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids - a review. **Chem. Eng. Sci.**, v.56, p.2255-2265. 2001.

SINGH, D. K., LI, L. e PORTER, T. D. Policosanol Inhibits Cholesterol Synthesis in Hepatoma Cells by Activation of AMP-Kinase. **J. Pharmacol. Exp. Ther.**, v.318, n.3, p.1020-1026. 2006.

SLAUGHTER, D. W. e 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.

SMALL, D. M. **Physical chemistry of lipids: from alkanes to phospholipids**. New York: Plenum Press. 1986

SMITH, J. C. Higher aliphatic compounds Part I The systems ethyl palmitate-ethyl stearate and hexadecyl alcohol-octadecyl alcohol. **Journal of the Chemical Society**, p.802-807. 1931.

TA INSTRUMENTS - Thermal Solutions - analysis (Manual do Equipamento). 1996.

UNG, S. e DOHERTY, M. F. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. **Chemical Engineering Science**, v.1, p.23-48. 1995.

VANVLACK, L. H. **Elements of material science**. Tokio: Addison-Wesley publishing company. 1964

VENTOLA, L., BAYES, L., BENAGES, R., NOVEGIL-ANLEO, F. J., CUEVAS-DIARTE, M. A. e CALVET, T. Decanedioic acid ($C_{10}H_{18}O_4$)/dodecanedioic acid ($C_{12}H_{22}O_4$) system: Polymorphism of the components and experimental phase diagram. **Helvetica Chimica Acta**, v.91, n.7, p.1286-1298. 2008.

VENTOLA, L., CALVET, T., CUEVAS-DIARTE, M. A., OONK, H. A. J. e MONDIEIG, D. Solid-solid and solid-liquid equilibria in the n-alkanols family: $C_{18}H_{37}OH$ - $C_{20}H_{41}OH$ system. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.6, n.13, Jul 7, p.3726-3731. 2004a.

VENTOLA, L., CALVET, T., CUEVAS-DIARTE, M. A., RAMIREZ, M., OONK, H. A. J., MONDIEIG, D. e NEGRIER, P. Melting behaviour in the n-alkanol family. Enthalpy-entropy compensation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.6, n.8, p.1786-1791. 2004b.

VINES, R. G. e MEAKINS, R. J. Phase transformation in commercial cetyl alcohols for water conservation. **Aust. J. Appl. Sci.**, v.10, p.190-200. 1959.

VUOLO, J. H. **Fundamentos da teoria de erros**. São Paulo: Edgard Blücher. 1992

WALAS, S. M. **Phase Equilibria in chemical engineering**. Stoneham: Butterworth. 1985

WATANABE, A. SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF NORMAL HIGHER PRIMARY ALCOHOLS .4. THERMAL AND X-RAY STUDIES ON THE POLYMORPHISM OF THE ALCOHOLS OF EVEN CARBON NUMBERS FROM DODECANOL TO TETRATRIACONTANOL. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.34, n.11, p.1728-1734. 1961.

WEIDLICH, U. E. e GMEHLING, J. A modified UNIFAC (Dortmund) model. 1. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.26, p.1372-1381. 1987.

YANG, M., TERAOKAWA, E., TANAKA, Y., SOTANI, T. e MATSUO, S. Solid-liquid phase equilibria in binary (1-octanol plus n-alkane) mixtures under high pressure - Part 1. (1-octanol plus n-tetradecane or n-hexadecane) systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.194, Mar, p.1119-1129. 2002.

Apêndice 1

Tabela I 1: Dados de ESL para o sistema 1-octanol (1) + 1-dodecanol (3).

x_1	T_{trans1} (K)	$T_{\text{eutético}}$ (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	T_{trans4} (K)	T_{trans5} (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)	$T_{\text{fusão}}$ (K)
0,0000							291,10	296,57	297,84
0,1082	245,97	247,12							295,19
0,1977	246,16	247,18							293,32
0,3018	246,38	248,50	252,66						290,83
0,4003	247,04		251,44						287,21
0,5097	246,42	249,31	253,52						284,76
0,6004	246,53	249,21	253,26						280,85
0,6950	248,6	249,99	253,60						276,53
0,7958	245,66	248,74	253,47	258,16	261,96	265,46			269,13
0,8503	247,27	251,41	254,53						260,57
0,9006	244,69	248,93							253,13
0,9467									252,11
1,0000								255,46	258,70

Tabela I 2: Dados de ESL para o sistema 1-octanol (1) + 1-tetradecanol (4).

x_1	T_{trans1} (K)	T_{eutetico} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)	$T_{\text{fusão}}$ (K)
0,0000					310,07	311,32
0,0571						310,81
0,1111	245,01	248,16	253,39			309,05
0,1490	247,33		253,17			308,81
0,2035	247,34	249,11	254,53			307,03
0,2463	247,51	249,35	255,24			306,36
0,3005	250,00	251,44	256,20			305,56
0,4063		251,23	257,08			302,77
0,4507		254,40	255,82			301,45
0,5072		254,05	256,26			299,01
0,5497		254,03	256,45			297,75
0,6008		252,43	257,31			296,25
0,6526		254,36	256,33			293,75
0,7006			257,44	260,14		291,86
0,7491			255,09			288,23
0,7976		253,20	257,53	259,99		286,19
0,8504		252,72	257,01	259,39		282,17
0,8995		253,21	256,96			275,61
0,9506						255,00
1,0000					255,46	258,70

Tabela I 3: Dados de ESL para o sistema 1-decanol (2) + 1-tetradecanol (4).

x_2	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	$T_{eutetico}$ (K)	T_{trans3} (K)	T_{trans4} (K)	T_{trans5} (K)	$T_{trans,puro}$ (K)	$T_{trans,puro}$ (K)	$T_{trans,puro}$ (K)	$T_{fusão}$ (K)
0,0000									310,07	311,31
0,0445										310,23
0,1118	263,36		271,55							308,78
0,1618			272,29							307,72
0,2057			273,17							307,21
0,2444			273,25							306,24
0,3098			273,49	278,98						304,86
0,3523			273,96	278,29						303,50
0,4032			272,52	276,17						301,44
0,5030			274,31	277,38	279,74					299,37
0,5451			274,50		279,34					297,96
0,6001	269,69	272,4	274,05		278,44					295,15
0,6514			274,73		279,25					293,53
0,7009		272,46	274,92		278,90	283,99				290,71
0,7526			274,91		280,89	283,41				286,90
0,8020		272,64	274,06		278,11					280,92
0,8456		271,51								273,78
0,8979		272,74								275,78
0,9533					275,51					277,12
1,0000							273,47	276,55	280,10	281,08

Tabela I 4: Dados de ESL para o sistema 1-decanol (2) + 1-hexadecanol (5).

x_2	T_{eutetico} (K)	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	T_{trans4} (K)	$T_{\text{trans,puro}}$ (K)	$T_{\text{trans,puro}}$ (K)	$T_{\text{trans,puro}}$ (K)	$T_{\text{fusão}}$ (K)
0,0000									323,27
0,0546	275,51								322,01
0,0963	276,56								321,45
0,2292	276,75			287,23					318,70
0,2493	276,82	279,51		287,19					318,58
0,2942	277,08	280,46							317,26
0,3552	276,81	280,08		287,82					315,89
0,3988	277,11	280,43		287,04					315,87
0,4470	276,92	280,08		287,19					314,36
0,5018	277,06	279,99		286,90					313,68
0,5501	276,94	279,45		285,91					311,75
0,5995	277,30		280,11	286,91					309,68
0,6463	277,78		281,77	286,71					307,21
0,7013	277,50		281,58	285,51					304,38
0,7471	277,53		280,44						303,02
0,8041	277,48		281,25		291,53				299,07
0,8505	277,68		281,62	287,56	289,61				295,35
0,9022	277,78		281,68						287,16
0,9517									277,63
1,0000						273,47	276,55	280,10	281,08

Tabela I 5: Dados de ESL para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-octadecanol (6).

x_3	T_{trans1} (K)	T_{eutetico} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	$T_{\text{trans,puro}}$ (K)	$T_{\text{trans,puro}}$ (K)	$T_{\text{fusão}}$ (K)
0,0000							331,60
0,1000		294,05					329,91
0,1961		294,28	302,12				328,33
0,2988		294,83	303,09				326,34
0,4040		294,89	302,51				323,77
0,4973		295,05	302,06				321,46
0,5984	287,29	294,35	301,53				318,40
0,6964	286,73	294,90	301,61	307,97			314,96
0,7989	286,64	294,90	301,01	304,12			307,07
0,9018	287,77	293,97					295,36
0,9487							296,00
1,0000					291,10	296,57	297,84

Tabela I 6: Dados de ESL para o sistema 1-octanol (1) + 1-decanol (2).

x_1	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	T_{eutetico} (K)	T_{trans4} (K)	$T_{\text{peritectico}}$ (K)	$T_{\text{metatetico}}$ (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)	$T_{\text{fusão}}$ (K)
0,0000								273,47	276,55	280,10	281,08
0,1012			247,59			251,18					277,46
0,2084			247,04			253,25					275,00
0,3084			247,43			252,77					272,75
0,4018			247,42			253,29					269,19
0,5036			247,45			253,30	258,02				265,02
0,5994				247,14		254,26	258,54				260,16
0,6613				248,10	250,18						254,66
0,7200	242,14	243,15		247,62							251,61
0,7962	242,92	244,98									248,94
0,8481	243,16			246,67							250,43
0,8964	245,44			248,92							252,71
1,0000										255,46	258,70

Tabela I 7: Dados de ESL para o sistema 1-decanol (2) + 1-dodecanol (3).

x_2	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	$T_{eutetico}$ (K)	$T_{peritetico}$ (K)	$T_{metatetico}$ (K)	T_{trans4} (K)	T_{trans5} (K)	$T_{trans.puro}$ (K)	$T_{trans.puro}$ (K)	$T_{trans.puro}$ (K)	$T_{fusão}$ (K)
0,0000										291,10	296,57	297,84
0,1042	261,56	264,88										295,57
0,2108	261,67	264,97				278,12						292,90
0,3025	261,95	264,94	271,85		275,21	280,01	282,27	285,44				290,62
0,4050			271,96		276,36	280,18	282,39					288,08
0,4977	261,62	264,76	272,32		276,32	280,11						282,67
0,5991			272,29									276,39
0,6981				272,50								274,99
0,8033		262,72										273,05
0,9018		264,91		272,66								275,96
1,0000									273,47	276,55	280,10	281,08

Tabela I 8: Dados de ESL para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-hexadecanol (5).

x_3	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	$T_{eutetico}$ (K)	$T_{peritetico}$ (K)	$T_{metatetico}$ (K)	T_{trans4} (K)	T_{trans5} (K)	$T_{trans,puro}$ (K)	$T_{trans,puro}$ (K)	$T_{fusão}$ (K)
0,0000											323,27
0,1014			292,44		295,96						321,08
0,2187			292,77		296,20			314,08			318,66
0,2964			292,79		296,83			314,55			317,27
0,3972			292,91		296,86	299,06					313,81
0,4992				292,97	296,11	297,89					311,09
0,5980	279,77			293,13	296,09	298,68	300,52				307,56
0,7066	280,86	286,98		293,06	295,79	299,14					302,17
0,7970											293,51
0,8998	281,97										294,08
1,0000									291,10	296,57	297,84

Tabela I 9 Dados de ESL para o sistema 1-tetradecanol (4) + 1-octadecanol (6).

x_4	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	$T_{eutetico}$ (K)	$T_{peritetico}$ (K)	T_{trans3} (K)	$T_{metatetico}$ (K)	T_{trans4} (K)	$T_{trans.puro}$ (K)	$T_{fusão}$ (K)
0,0000									331,60
0,1000		302,34		311,29			322,17		329,81
0,1951	300,73	303,41	306,92	310,79			322,75		328,12
0,2998	300,46	303,62	307,17	310,96			322,65		326,22
0,3991		303,21	307,74	311,36		317,16	321,94		323,98
0,5039		302,41	308,42	312,23		316,93			320,00
0,6022		303,56	307,94	311,89	314,31				317,26
0,6980		303,01	308,51						311,93
0,7992		303,45							308,89
0,9032		305,11	308,48						309,09
0,9503		305,62							309,53
1,0000								310,07	311,31

Tabela I 10: Dados de ESL para o sistema 1-dodecanol (3) + 1-tetradecanol (4).

x_3	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	T_{trans4} (K)	T_{trans5} (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)	$T_{\text{fusão}}$ (K)
0,0000							310,07	311,31
0,1010				306,00				309,03
0,1956			287,30	301,51				307,25
0,3102	273,63		288,64	294,21				304,86
0,3984	274,25		288,97	291,73	296,17			302,42
0,4983	274,52	288,42	289,13		296,84			300,60
0,5939	274,97	286,06	289,77		296,64			297,90
0,6955	273,98	285,15	288,84		295,64			297,32
0,8028	273,22	286,60						295,45
0,8982	276,69	288,14						296,32
1,0000						291,10	296,57	297,84

Tabela I 11: Dados de ESL para o sistema 1-tetradecanol (4) + 1-hexadecanol (5).

x_4	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	T_{trans4} (K)	T_{trans5} (K)	$T_{\text{trans,puro}}$ (K)	$T_{\text{fusão}}$ (K)
0,0000							323,27
0,1017					316,03		321,21
0,2047					310,61		319,76
0,2967	283,10		295,63	299,24	305,07		318,56
0,3991	283,03	286,90	295,57				317,48
0,5024	283,23		294,32	298,16			315,75
0,5990	284,30			296,78			314,46
0,7014	282,17		294,02	297,44			312,21
0,7988			293,26	297,77			310,99
0,9019	285,49			299,81			311,55
1,0000						310,07	311,31

Tabela I 12: Dados de ESL para o sistema 1-hexadecanol (5) + 1-octadecanol (6).

x_5	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	T_{trans4} (K)	$T_{\text{fusão}}$ (K)
0,0000					331,60
0,0996			323,98	325,77	329,98
0,1977	301,88		319,00		328,46
0,2989	303,98	309,79	313,07		327,21
0,4003	304,81	310,44			326,06
0,5004	304,23	309,97			324,67
0,6004	304,64	310,12			323,86
0,7003	302,11	307,86			322,97
0,7998	300,73	307,98			322,38
0,9008	305,90	308,44			322,20
1,0000					323,27

Apêndice 2

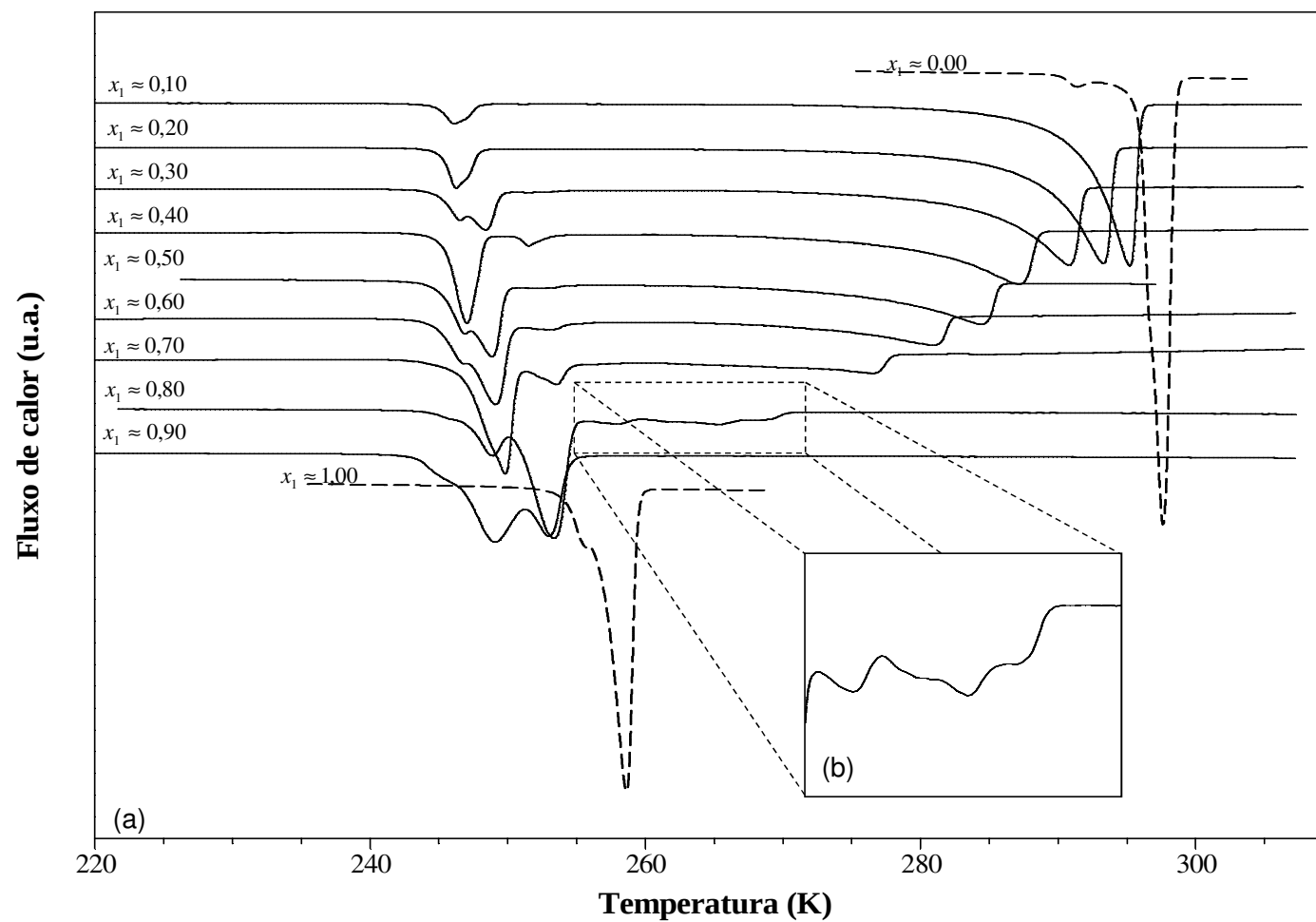


Figura II 1: Termogramas para o sistema 1-octanol + 1-dodecanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_1 \approx 0,80$.

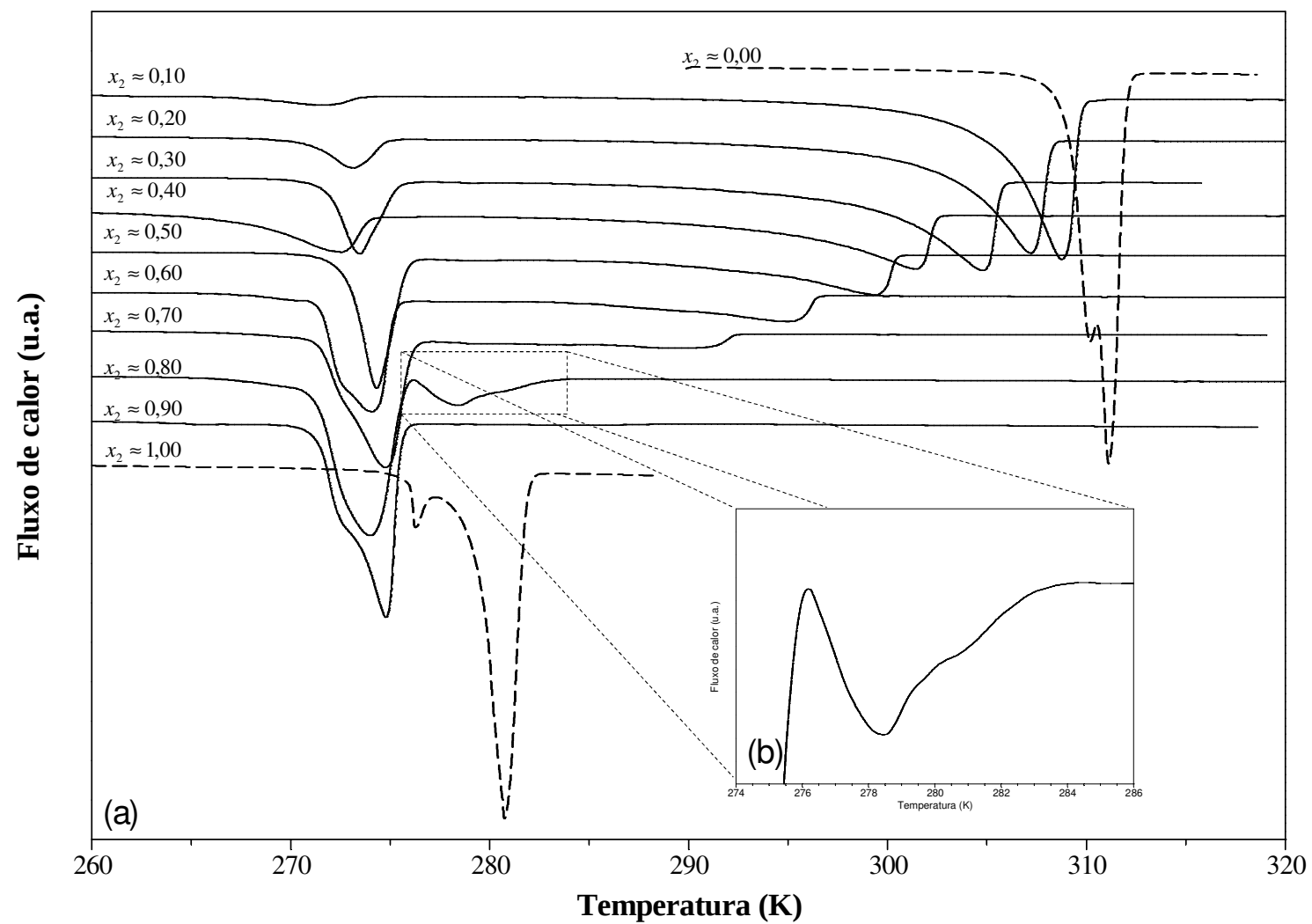


Figura II 2: Termogramas para o sistema 1-decanol + 1-tetradecanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_2 \approx 0,80$.

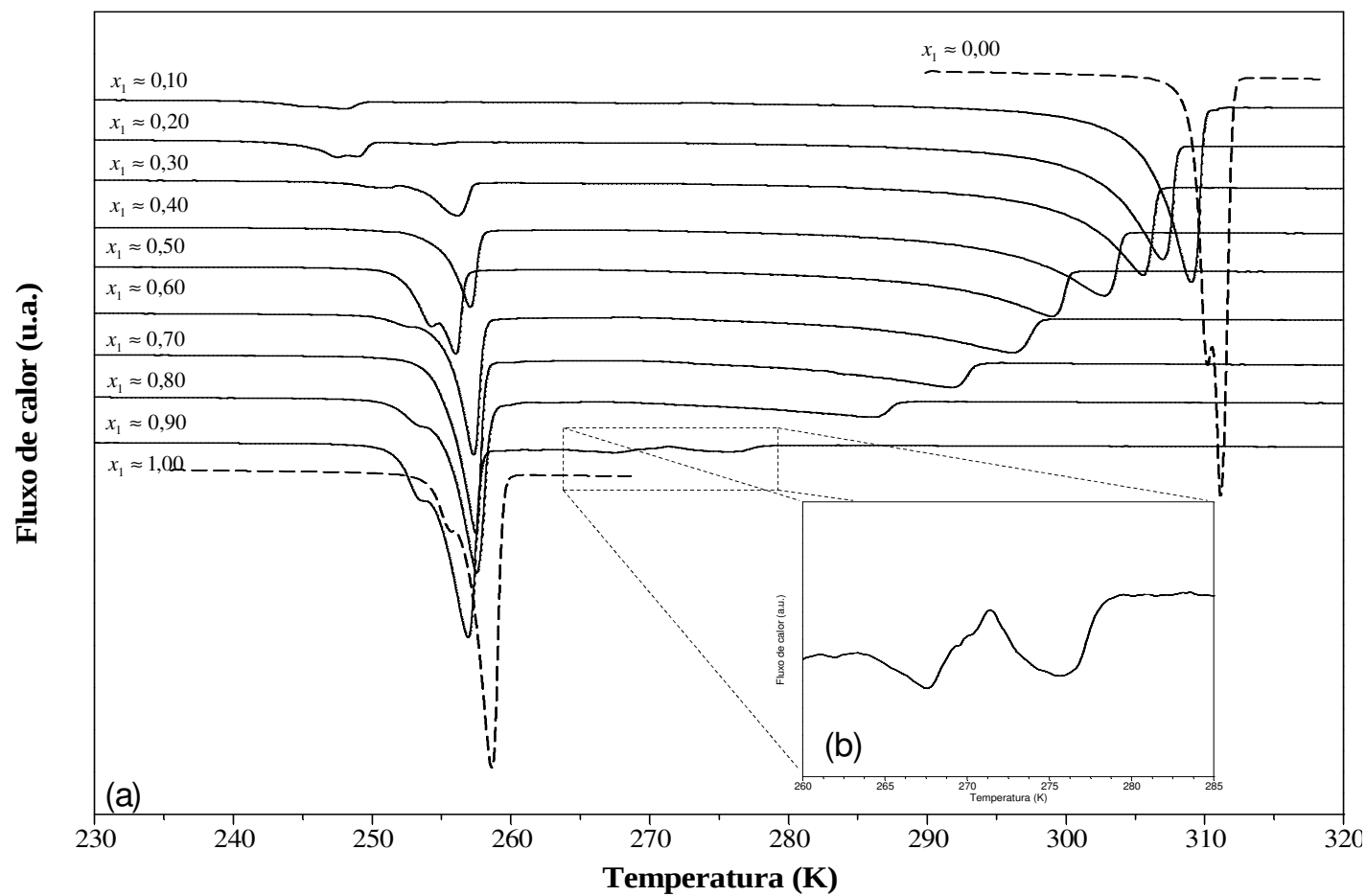


Figura II 3: Termogramas para o sistema 1-octanol + 1-tetradecanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_1 \approx 0,90$.

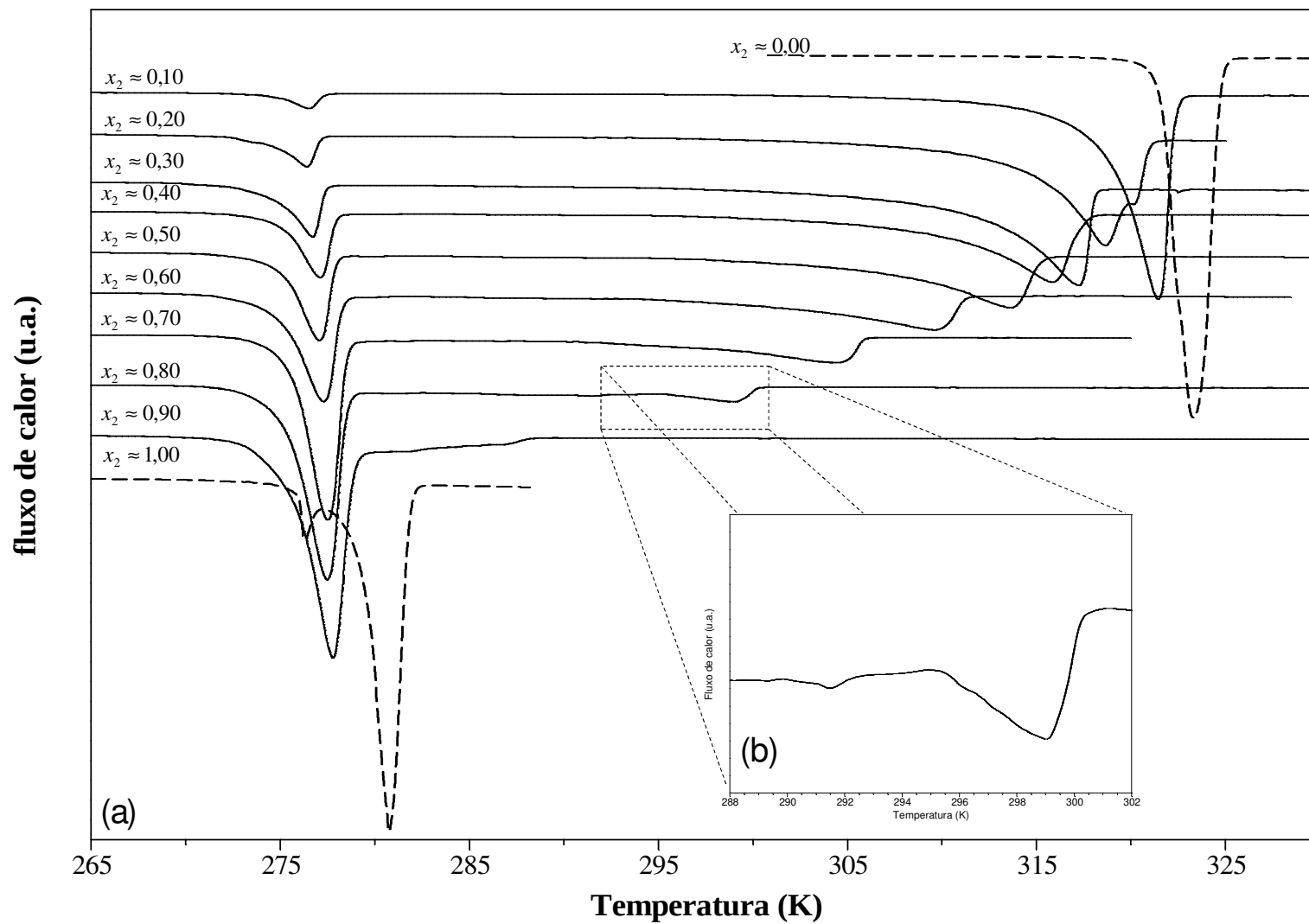


Figura II 4: Termogramas para o sistema 1-decanol + 1-hexadecanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_2 \approx 0,80$.

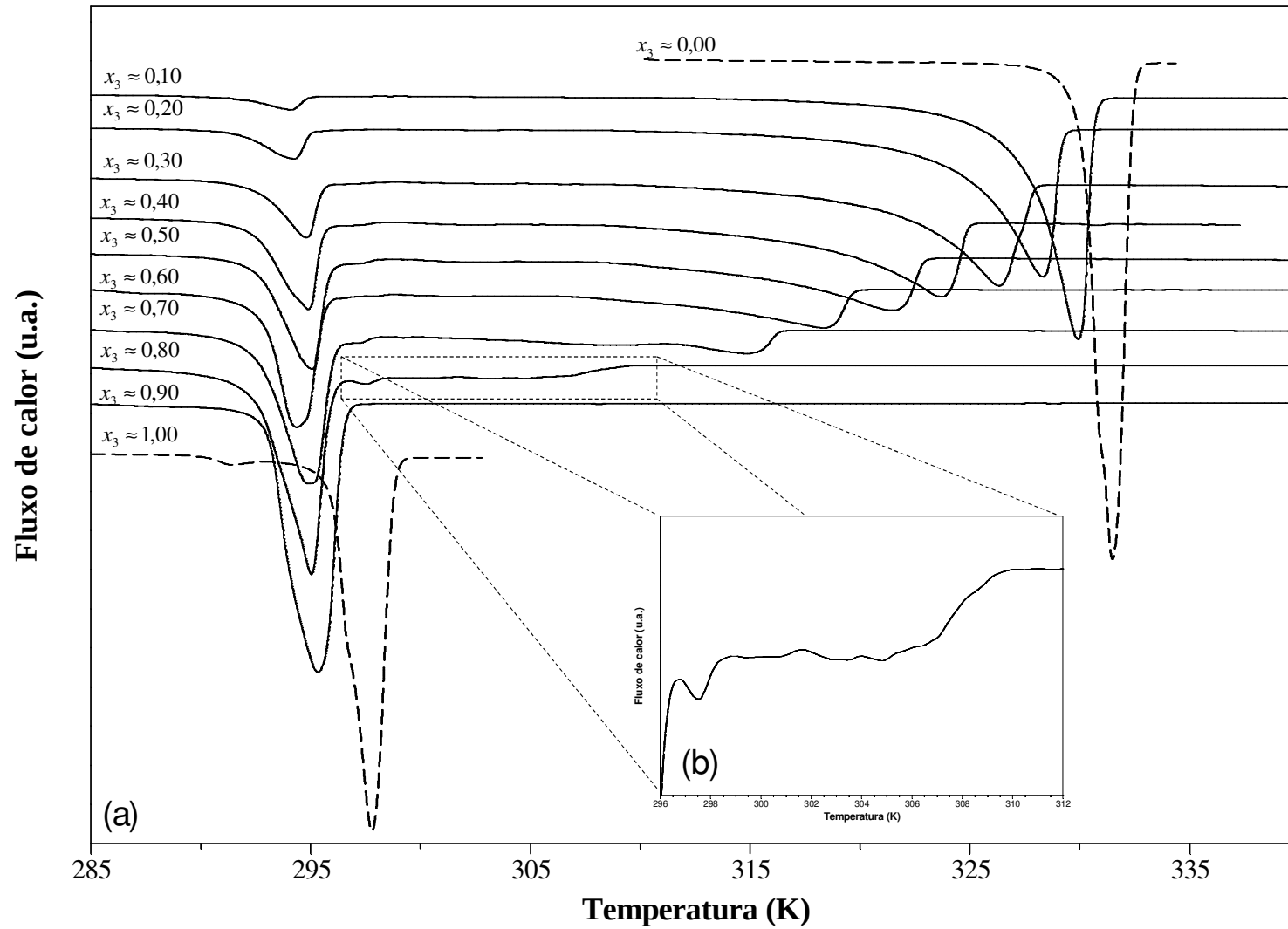


Figura II 5: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-octadecanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_3 \approx 0,80$.

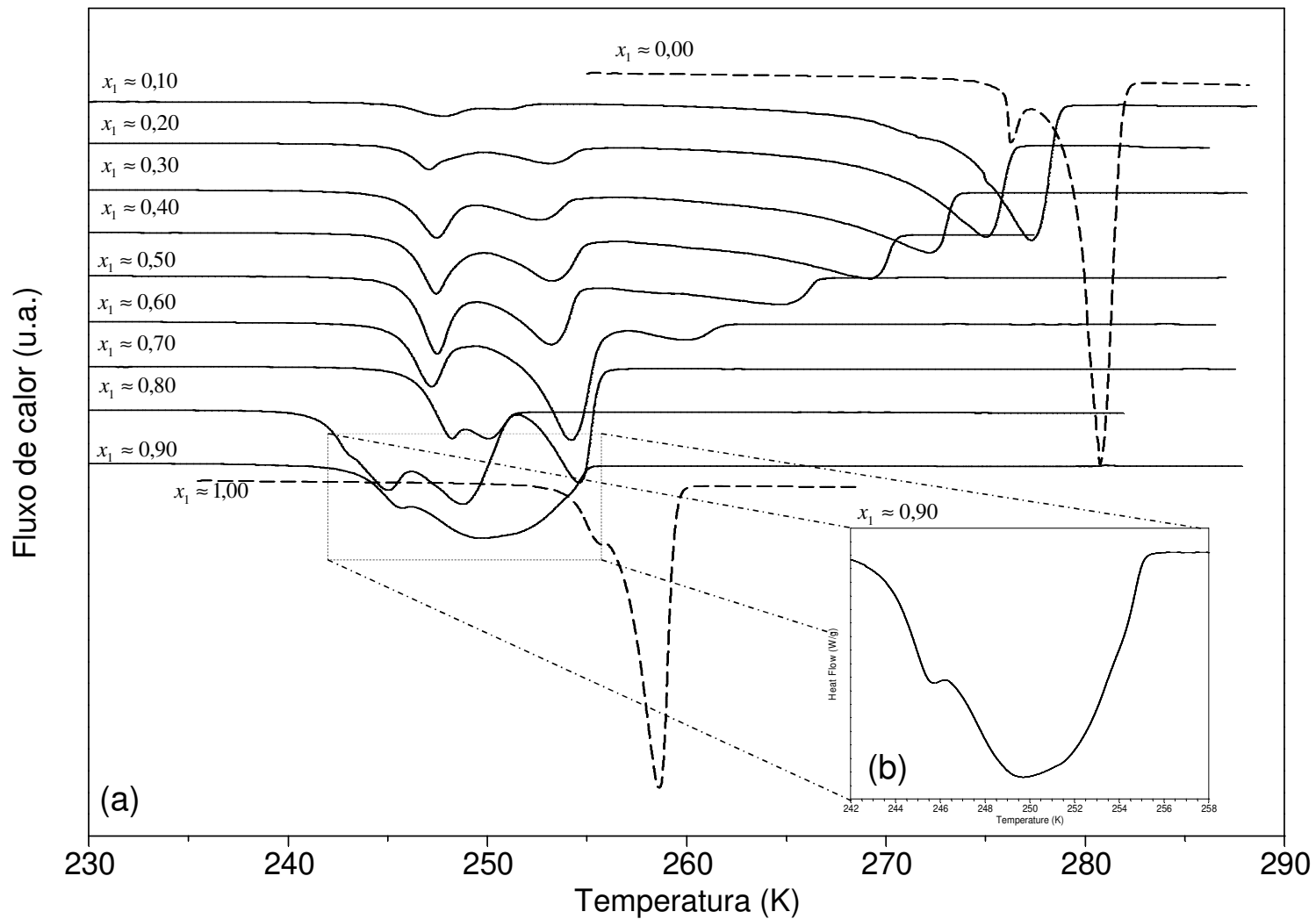


Figura II 6: Termogramas para o sistema 1-octanol + 1-decanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_1 \approx 0,90$.

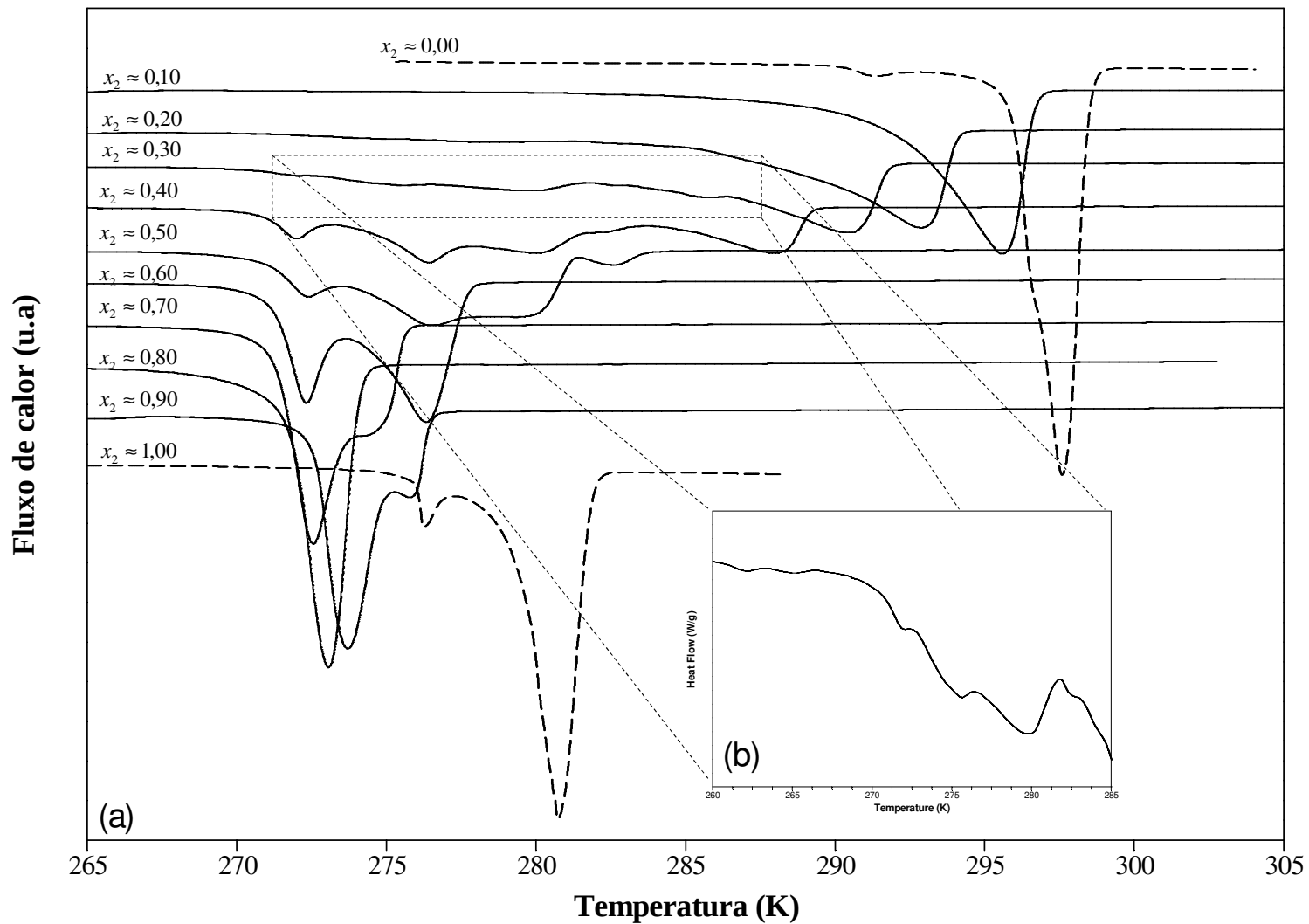


Figura II 7: Termogramas para o sistema 1-decanol + 1-dodecanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_2 \approx 0,30$.

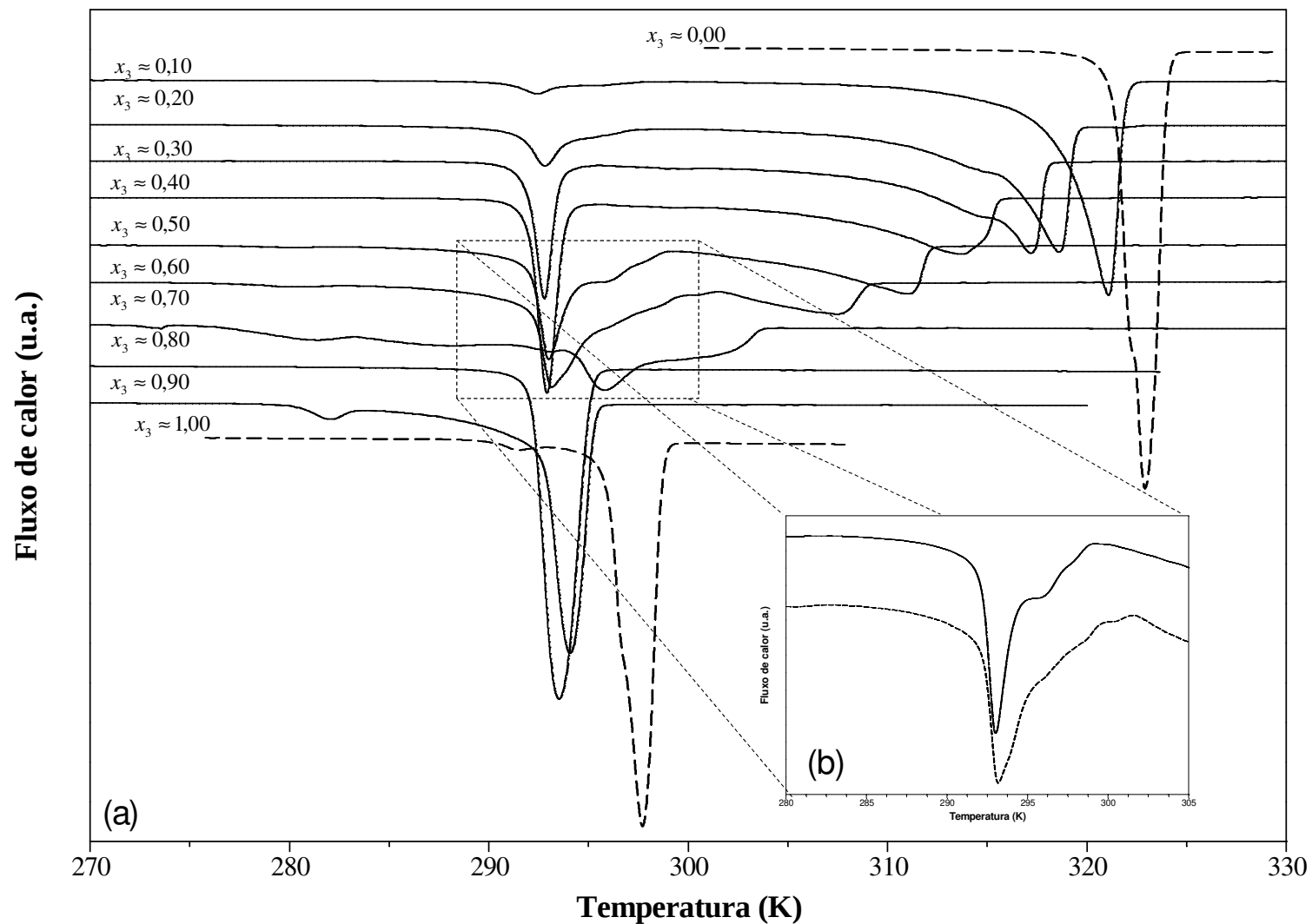


Figura II 8: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-hexadecanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para as composições $x_3 \approx 0,50$ e $x_3 \approx 0,60$.

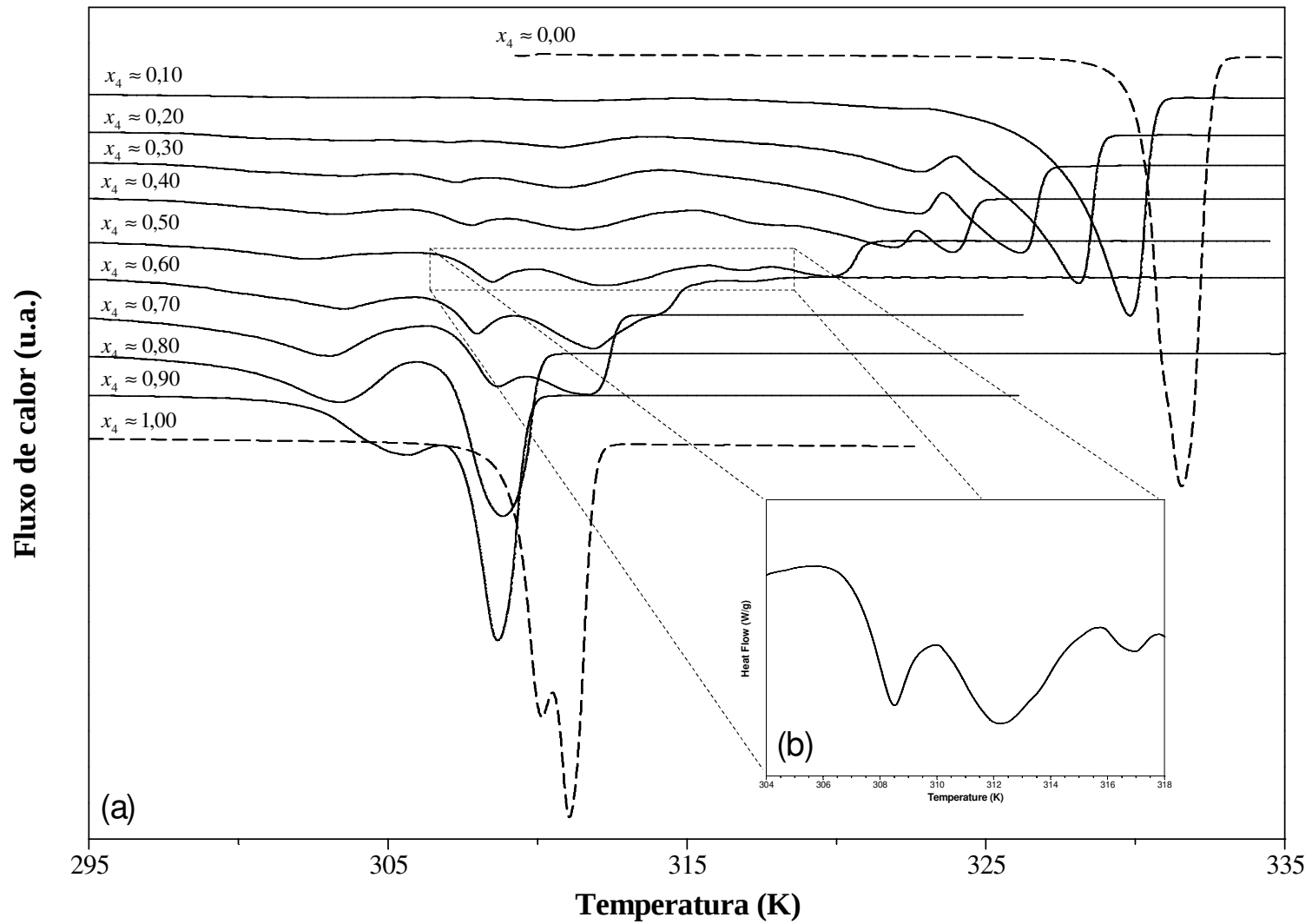


Figura II 9: Termogramas para o sistema 1-tetradecanol + 1-octadecanol. (a) resultados para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$; (b) resultado para a composição $x_4 \approx 0,50$.

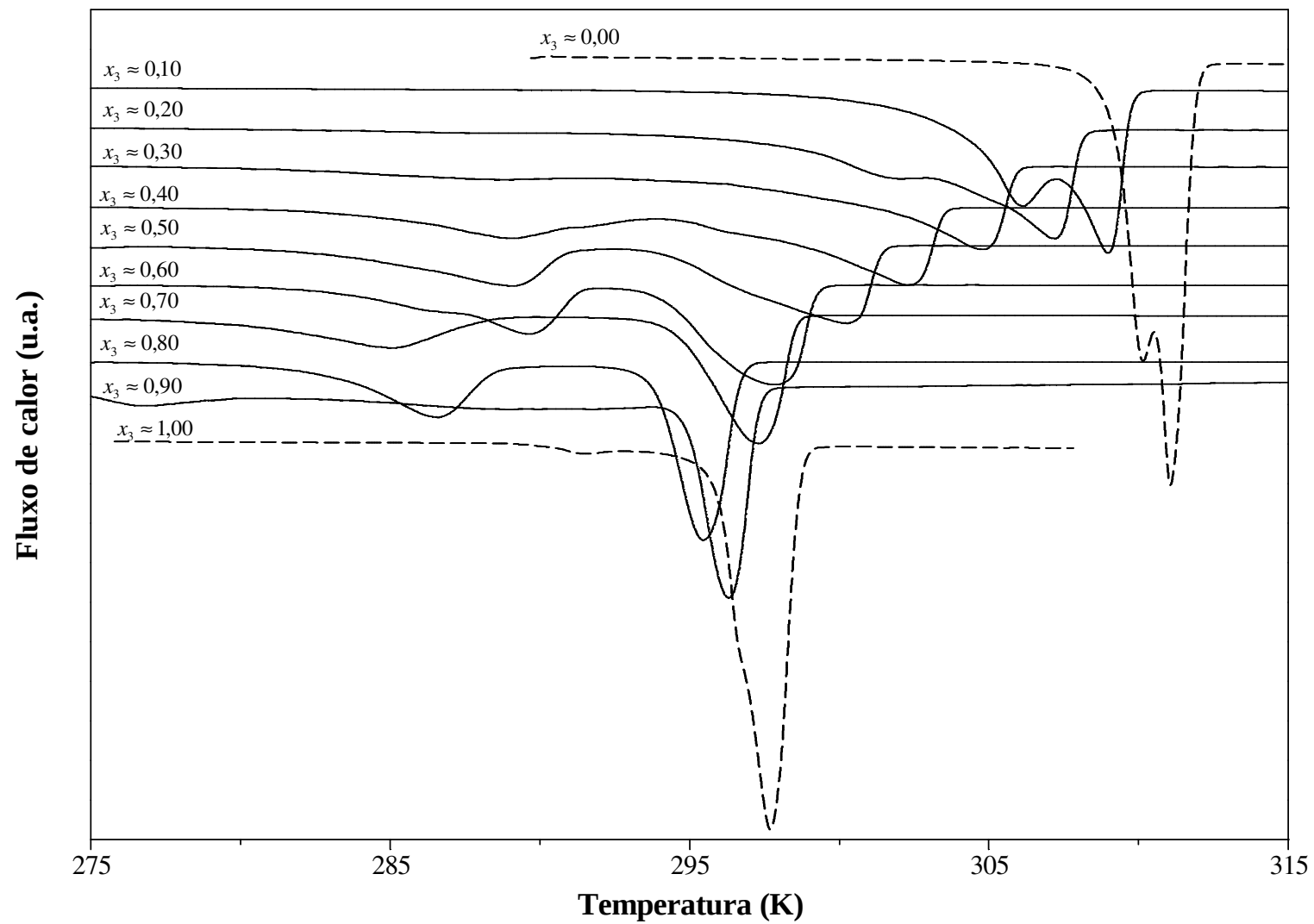


Figura II 10: Termogramas para o sistema 1-dodecanol + 1-tetradecanol para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$.

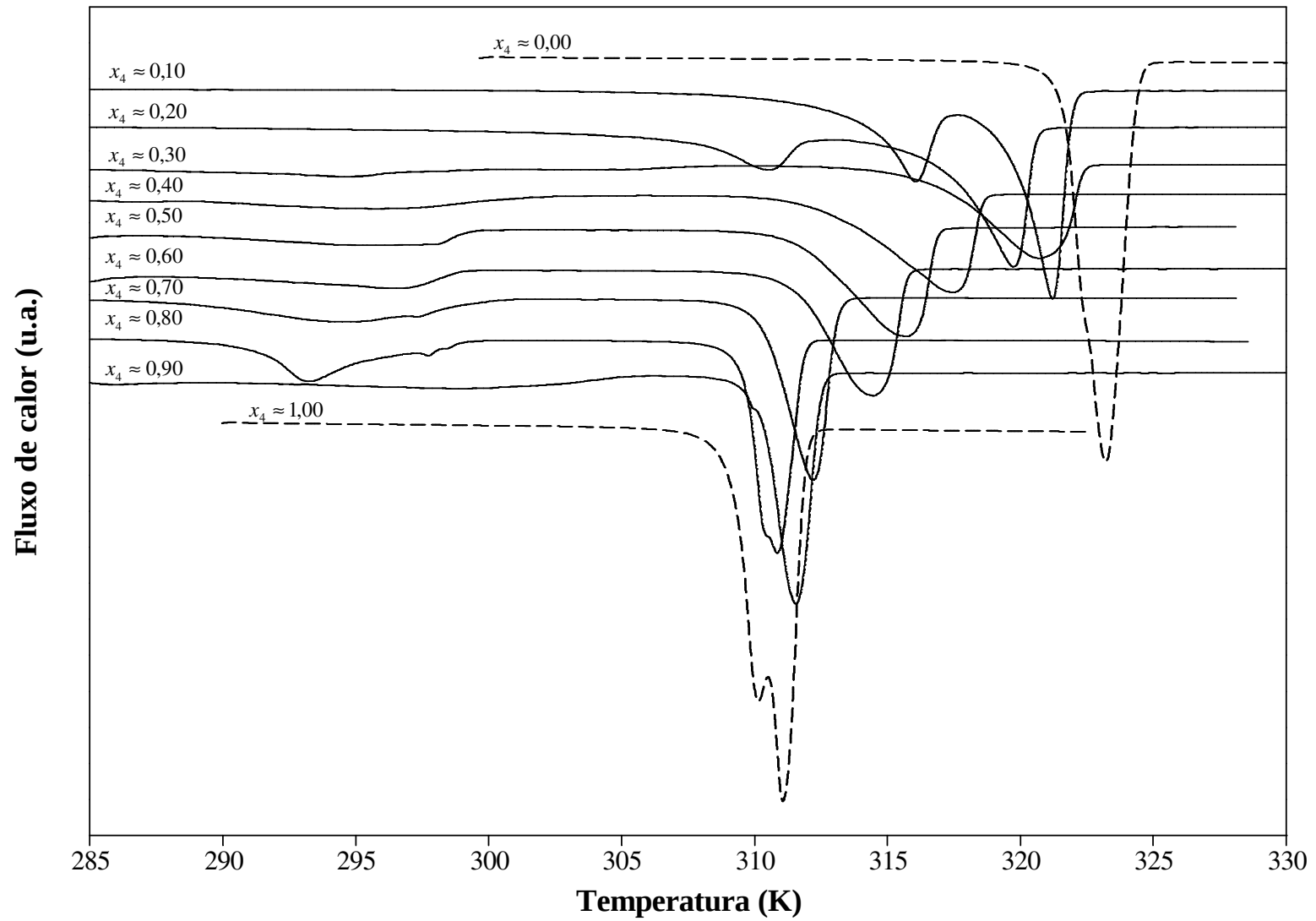


Figura II 11: Termogramas para o sistema 1-tetradecanol + 1-hexadecanol para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$.

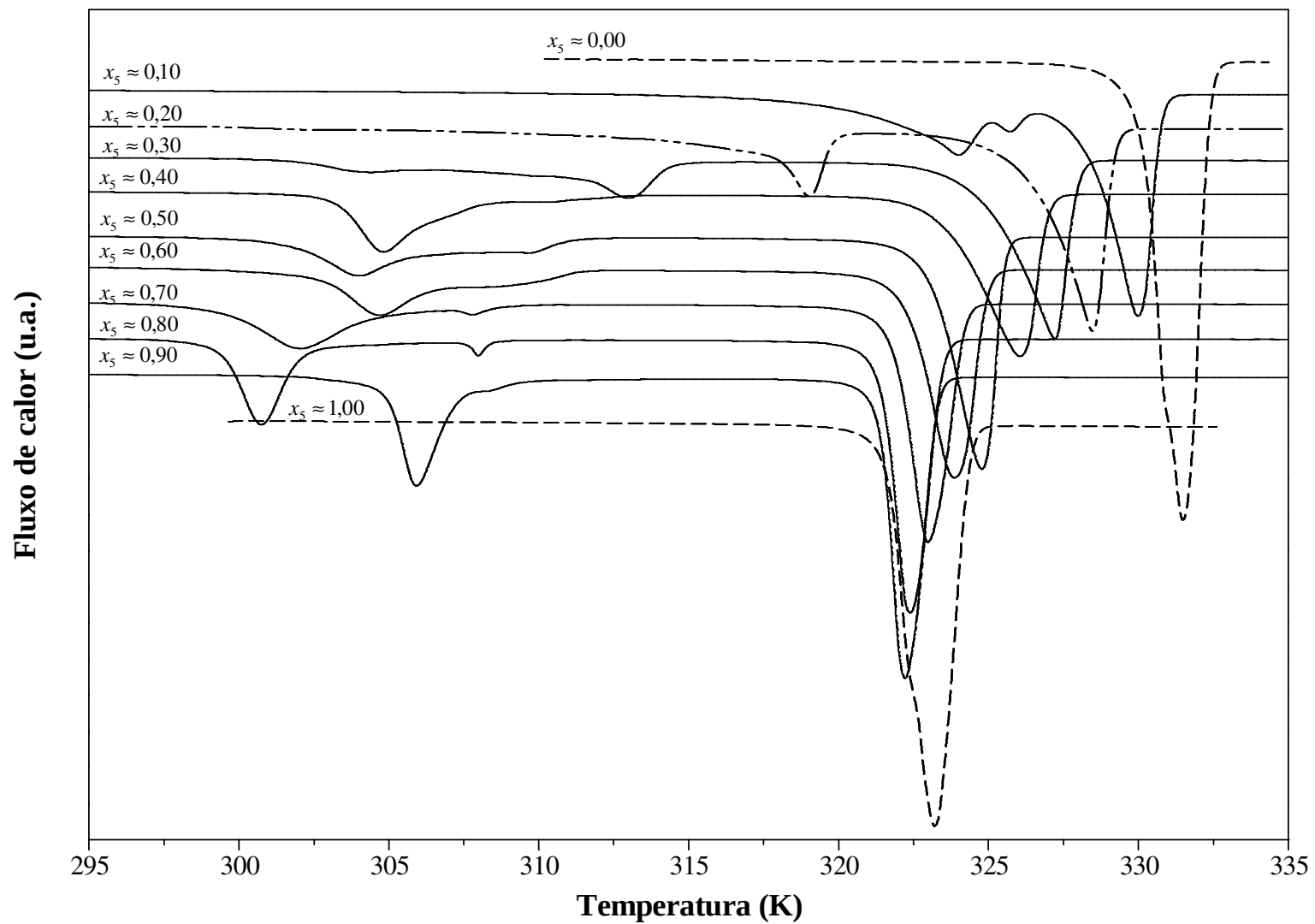


Figura II 12:: Termogramas para o sistema 1-hexadecanol + 1-octadecanol para as composições entre $0 \leq x_1 \leq 1$.