

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos - DPQ

**DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA A  
PRESSÃO CONSTANTE DE ÁCIDOS GRAXOS  
ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA  
DIFERENCIAL**

Autora: Rafaela Rocha Pinto

Orientadora: Maria Alvina Krähenbühl

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Junho – 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P658d Pinto, Rafaela Rocha  
Determinação da capacidade calorífica a pressão constante de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial / Rafaela Rocha Pinto. -- Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Maria Alvina Krähenbühl.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Ácidos graxos. 2. Calorimetria. 3. Calorimetria diferencial de varredura. 4. Análise diferencial em calorimetria. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Determination of heat capacity at room pressure of fatty acids by differential scanning calorimetry

Palavras-chave em Inglês: Fatty acids, Calorimetry, Differential scanning calorimetry, Differential calorimetry analysis

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

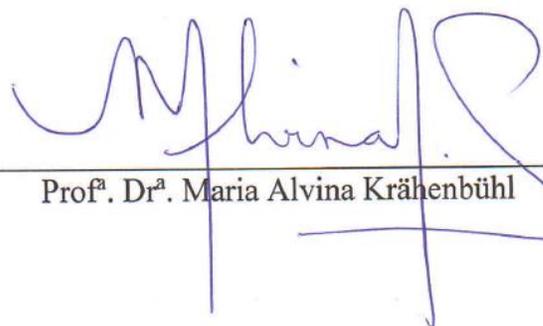
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Eduardo Augusto Caldas Batista, Roberta Ceriani

Data da defesa: 07.06.2011

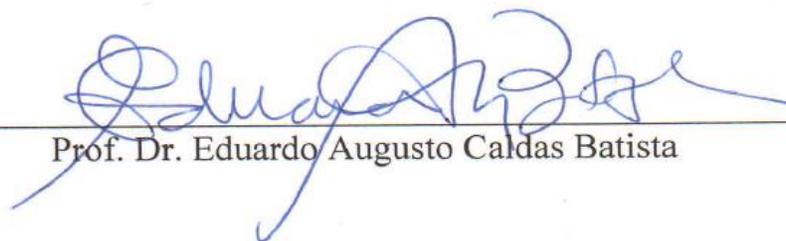
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por **Rafaela Rocha Pinto** e aprovada em 07 de junho de 2011  
pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr.ª. Maria Alvina Krähenbühl



---

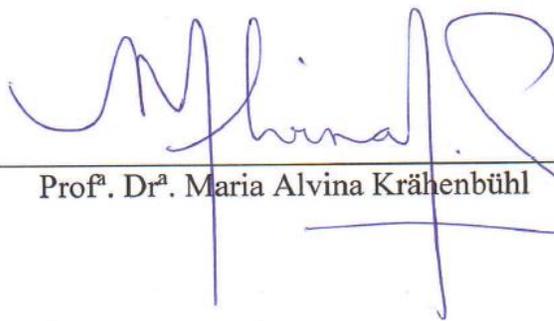
Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista



---

Prof. Dr.ª. Roberta Ceriani

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química



Prof. Dr. Maria Alvina Krähenbühl

## DEDICATÓRIAS

Ao meu pai José, minha mãe Gerusa e meus irmãos Gustavo e Bernardo, por sempre estarem ao meu lado me dando amor e apoio.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado coragem e perseverança necessárias para enfrentar as dificuldades encontradas ao longo deste trabalho e por ter colocado em meu caminho pessoas maravilhosas que me deram força durante esta caminhada.

Agradeço também aos meus queridos pais, José e Gerusa, que sempre foram meus exemplos de pessoas determinadas e corretas e aos meus irmãos Gustavo e Bernardo, pela confiança que sempre tiveram em mim. Nestes anos de mestrado a distância física nos separou, porém sempre os senti presentes através das lembranças de seus sorrisos e palavras de incentivo, para que tudo desse certo.

A Professora Dr<sup>a</sup>. Maria Alvina, pelos ensinamentos, orientação, confiança e paciência.

Amigos do LPT, Flávio, Jackiney, Luciana, Matheus, Mariana e Rafael, que me apoiaram e me proporcionaram momentos de descontração e alegria. Sem o apoio de todos vocês não teria chegado até aqui.

Aos amigos que fiz durante as disciplinas do curso de mestrado. Ter convivido com vocês foi essencial nesta fase de minha vida. Obrigada pela compreensão e companheirismo.

Aos meus amigos de Palmas. Vocês me fizeram muita falta, porém em cada reencontro as energias se renovavam e me sentia forte para voltar e continuar minha jornada.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

E a CAPES, pelo apoio financeiro.

*O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim:  
esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e  
depois desinquieta. O que ela quer da gente é  
coragem*

Guimarães Rosa

## RESUMO

Nos últimos anos tem aumentado o interesse em combustíveis oriundos de fontes renováveis como é o caso do biodiesel. Tendo em vista que os ácidos graxos são componentes de óleos e gorduras, usados para a produção do biodiesel em reações de transesterificação, e cujas propriedades ainda são bastante escassas na literatura, o objetivo do presente trabalho foi o de contribuir com dados experimentais de capacidade calorífica ( $c_p$ ) de ácidos graxos, constituintes de óleos e gorduras. Tais dados são necessários para os balanços de energia e para o projeto de equipamentos visando a purificação de óleos, bem como para o cálculo de reações químicas.

A análise térmica diferencial é uma técnica dinâmica que vem sendo muito utilizada na determinação de dados térmicos, como capacidade calorífica, temperaturas de mudanças de estado, determinação da pureza de substâncias, entre outras. O  $c_p$  é a medida da quantidade de energia necessária por unidade de massa (ou mol) de uma substância para elevar sua temperatura em um grau.

Neste trabalho foram determinados os dados de  $c_p$  dos seguintes ácidos graxos em fase líquida e pressão ambiente: ácido caprílico ( $C_{8:0}$ ), ácido cáprico ( $C_{10:0}$ ), ácido láurico ( $C_{12:0}$ ), ácido mirístico ( $C_{14:0}$ ), ácido palmítico ( $C_{16:0}$ ), ácido esteárico ( $C_{18:0}$ ), ácido oléico ( $C_{18:1}$ ) e ácido linoléico ( $C_{18:2}$ ).

Para determinar a capacidade calorífica dos ácidos graxos, foi utilizado o Calorímetro Exploratório Diferencial - DSC da *TA Instruments*. Os dados experimentais foram processados pelo método do *software Thermal Specialty Library* versão 2.2 e pelo método da Amplitude. Os resultados mostraram que a capacidade calorífica aumenta com a temperatura e com o tamanho da cadeia carbônica. Entre os métodos avaliados não houve diferença entre os resultados obtidos. Os dados experimentais foram comparados com dados obtidos pelo método de contribuição de grupos e os desvios relativos chegaram a 15 %. O intervalo de temperatura de exploração foi de 308 K (35 °C) a 573 K (300 °C).

**Palavras chaves:** Capacidade calorífica, ácidos graxos, Calorimetria Exploratória Diferencial.

## Abstract

In recent years the interest in renewable sources of fuels such as biodiesel has been increasing. Considering that fatty acids are components of fats and oils, used in the production of biodiesel in the transesterification reactions, and whose properties are still quite scarce in the literature, the purpose of this study was to contribute with experimental data of heat capacity ( $c_p$ ) of fatty acid constituents of oils and fats. Such data are needed for energy balances, for the design of equipment aimed at purification of oils and also for the calculation of chemical reactions.

Differential thermal analysis is a dynamic technique that has been widely used in the determination of thermal data such as heat capacity, purity determination, phase change temperatures and others. The  $c_p$  is the amount of energy required per unit mass (or mole) of a substance to raise its temperature by one degree.

The  $c_p$  were determined, in liquid phase and at atmospheric pressure, of the following fatty acids: caprylic acid (C<sub>8:0</sub>), capric acid (C<sub>10:0</sub>), lauric acid (C<sub>12:0</sub>), myristic acid (C<sub>14:0</sub>), palmitic acid (C<sub>16:0</sub>), stearic acid (C<sub>18:0</sub>), oleic acid (C<sub>18:1</sub>) and linoleic acid (C<sub>18:2</sub>).

To determine the heat capacities of the fatty acids, a Differential Scanning Calorimeter – DSC, of TA Instruments, was used. The experimental data were processed using the Thermal Specialty Library (version 2.2) software and the method of vertical displacement. The results showed that the heat capacity increased with temperature and with the length of the alkyl chains. A comparison of the two methods showed no difference between the resulting information, and when the data from the experiments were compared with the data obtained from the group contribution method, there was a relative deviation of 15%. The working temperature range was from 308 K (35 °C) to 573 K (300 °C).

Keywords: Heat capacity, fatty acids, Differential Scanning Calorimetry.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Ácidos Graxos.....	3
2.2. Biodiesel .....	6
2.3. Poder carburante dos óleos vegetais.....	7
2.4. Análises Térmicas.....	9
2.4.1. Análise Térmica Diferencial .....	10
2.4.2. Sistemas Térmicos Diferenciais .....	10
2.5. Curvas do DSC .....	13
2.6. Cadinhos de DSC .....	17
2.7. Capacidade Calorífica.....	18
2.7.1 Formas de determinação da capacidade calorífica .....	19
2.8 Aspectos termodinâmicos na determinação da capacidade calorífica .....	20
2.9 Princípios da medida de capacidades caloríficas .....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
3.1 Reagentes.....	25
3.2. Equipamentos .....	26
3.3 Métodos .....	27
3.3.1. Calibração do DSC .....	27
3.3.2 Preparação das amostras .....	29

3.3.3. Determinação da capacidade calorífica .....	29
3.3.4. Tratamento matemático para obtenção da Capacidade Calorífica .....	31
3.3.5 Determinação do intervalo de temperatura dos experimentos .....	34
3.3.6. Método de Contribuição de Grupos .....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1. Ensaio para validação da técnica .....	37
4.2. Ensaio com ácidos graxos .....	39
4.2.1 Grupo 1 .....	39
4.2.2 Grupo 2 .....	44
4.2.3 Grupo 3 .....	47
4.2.4 Grupo 4 .....	50
4.3 Comparações dos dados experimentais com a literatura .....	54
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	60
5.1 Conclusões .....	60
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
APÊNDICE A – Dados obtidos no DSC para determinação da capacidade calorífica .....	68
APÊNDICE B – Curvas Térmicas Diferenciais .....	93
APÊNDICE C – Exemplo de cálculo de capacidade calorífica utilizando o método de contribuição de grupos .....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Sequência da produção do Biodiesel pelo processo de transesterificação.....	6
<b>Figura 2.2</b> - Algumas das principais técnicas termo analíticas.....	9
<b>Figura 2.3.</b> Curva de aquecimento .....	13
<b>Figura 2.4</b> – Curvas de DSC .....	14
<b>Figura 2.5</b> – Curva do DSC de uma linha base ideal. ....	15
<b>Figura 2.6</b> - Determinação da temperatura <i>onset</i> gerado pelo DSC. ....	16
<b>Figura 2.7</b> - Determinação da capacidade calorífica usando DSC.....	19
<b>Figura 3.1</b> – Curva térmica diferencial obtida para a calibração da temperatura com índio.....	27
<b>Figura 3.2</b> - Curva térmica diferencial obtida para a calibração da temperatura com zinco.....	27
<b>Figura 3.3</b> . Curva térmica diferencial obtida com a calibração da linha-base. ....	28
<b>Figura 3.4</b> – Curvas obtidas no DSC.....	29
<b>Figura 3.5</b> – Vista superior do forno do DSC; posicionamento dos cadinhos no disco termoeletrico.....	30
<b>Figura 3.6</b> – Curvas sobrepostas no <i>software</i> Universal Analysis 2000.....	33
<b>Figura 4.1</b> – Curva térmica diferencial das curvas dos ácidos do Grupo 1. ....	41
<b>Figura 4.2</b> Resultados da capacidade calorífica pelos métodos 1 e 2. ....	42
<b>Figura 4.3</b> Curvas térmicas diferenciais dos ácidos do Grupo 2. ....	43
<b>Figura 4.4</b> Resultados da capacidade calorífica pelos métodos 1 e 2. ....	44
<b>Figura 4.5</b> Curva térmica diferencial dos ácidos do Grupo 3.....	46
<b>Figura 4.6</b> Resultados da capacidade calorífica pelos métodos 1 e 2. ....	49
<b>Figura 4.7</b> Curvas térmicas diferenciais dos ácidos do Grupo 4. ....	51
<b>Figura 4.8</b> Resultados da capacidade calorífica pelos métodos 1 e 2. ....	51

<b>Figura 4.9</b> Resultados da capacidade calorífica pelo método 2 (amplitude) para $C_{(18:0)}$ , $C_{p(18:1)}$ , $C_{(18:2)}$ .....	52
<b>Figura 4.10</b> Resultados da literatura e experimental (média dos métodos 1 e 2). .....	53
<b>Figura 4.11</b> Resultados da literatura e experimental (média dos métodos 1 e 2). .....	55
<b>Figura 4.12</b> Curvas Térmicas Diferenciais do ácido esteárico em taxas de 10 K/min e 20 K/min. ....	56
<b>Figura 4.13</b> Resultados pelo método de Contribuição de Grupos (C.G.) e experimental. ....	57
<b>Figura 4.14</b> Resultados pelo método de Contribuição de Grupos (C.G.) e experimental. ....	57
<b>Figura B.1</b> Curvas térmicas diferenciais – tetradecano.....	92
<b>Figura B.2</b> Curvas térmicas diferenciais – ácido caprílico.....	92
<b>Figura B.3</b> Curvas térmicas diferenciais – ácido cáprico.....	93
<b>Figura B.4</b> Curvas térmicas diferenciais – ácido láurico.....	93
<b>Figura B.5</b> Curvas térmicas diferenciais – ácido mirístico.....	94
<b>Figura B.6</b> Curvas térmicas diferenciais – ácido palmítico.....	94
<b>Figura B.7</b> Curvas térmicas diferenciais – ácido esteárico.....	95
<b>Figura B.8</b> Curvas térmicas diferenciais – ácido oléico.....	95
<b>Figura B.9</b> Curvas térmicas diferenciais – ácido linoléico .....	96

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Composição (%) de ácidos graxos comumente encontrados nos óleos e gorduras.....	4
<b>Tabela 2.2</b> - Pontos de fusão e ebulição de alguns ácidos graxos.....	5
<b>Tabela 2.3</b> – Especificações de alguns óleos vegetais <i>in natura</i> e do óleo diesel.....	7
<b>Tabela 2.4</b> - Características físico-químicas do biodiesel de algumas espécies vegetais e do óleo diesel ....	8
<b>Tabela 2.5</b> - Padrões usados em calibração de temperatura e energia .....	13
<b>Tabela 2.6</b> - Capacidade calorífica ( $c_p$ ) dos óleos vegetais .....	20
<b>Tabela 3.1</b> -Reagentes utilizados e suas fórmulas, purezas e forma de acondicionamento .....	24
<b>Tabela 3.2</b> - Distribuição dos grupos dos ácidos graxos estudados e seus intervalos de temperatura .....	33
<b>Tabela 3.3</b> – Parâmetros de ajuste para a equação 3.5 (Ceriani et al., 2009).....	35
<b>Tabela 3.4</b> – Número de grupos para cada ácido graxo.....	35
<b>Tabela 3.5</b> – Comprimento da cadeia carbônica dos compostos graxos e faixa de temperatura usada no ajuste de Ceriani et al., 2009 .....	35
<b>Tabela 4.1</b> – Resultados da capacidade calorífica experimental (método 1) e da literatura.....	36
<b>Tabela 4.2</b> – Resultados da capacidade calorífica experimental (método 2) e da literatura.....	37
<b>Tabela 4.3</b> – Resultados da capacidade calorífica experimental (método 1) e contribuição de grupos.....	37
<b>Tabela 4.4</b> – Resultados da capacidade calorífica experimental (método 2) e contribuição de grupos.....	38
<b>Tabela 4.5</b> - Valores médios de $c_p$ , pelos métodos 1 e 2, dos ácidos caprílico e cáprico.....	40
<b>Tabela 4.6</b> - Equações empíricas dos ácidos do grupo 1 .....	42
<b>Tabela 4.7</b> - Valores médios de $c_p$ , pelos métodos 1 e 2, dos ácidos mirístico e láurico.....	45
<b>Tabela 4.8</b> - Equações empíricas dos ácidos do grupo 2 .....	46
<b>Tabela 4.9</b> - Valores médios de $c_p$ , pelos métodos 1 e 2, dos ácidos palmítico e esteárico.....	47

<b>Tabela 4.10</b> - Equações empíricas dos ácidos do grupo 3.....	48
<b>Tabela 4.11</b> - Valores médios de $c_p$ , pelos métodos 1 e 2, dos ácidos oléico e linoléico .....	50
<b>Tabela 4.12</b> - Equações empíricas dos ácidos do grupo 4.....	52
<b>Tabela 4.13</b> - Valores médios, entre os método 1 e 2, de $c_p$ .....	54
<b>Tabela 4.14</b> - Maiores desvios relativos (%) entre resultados experimentais e literaturas .....	58
<b>Tabela A1</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do tetradecano .....	67
<b>Tabela A2</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de tetradecano pelo método 2.....	67
<b>Tabela A3</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de tetradecano pelo método 2.....	68
<b>Tabela A4</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido caprílico ....	68
<b>Tabela A5</b> – Dados para determinação de $c_p$ da amostra 1 de ácido caprílico pelo método 2 .....	69
<b>Tabela A6</b> – Dados para determinação de $c_p$ da amostra 2 de ácido caprílico pelo método 2 .....	69
<b>Tabela A7</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido cáprico. ....	70
<b>Tabela A8</b> – Dados para determinação de $c_p$ da amostra 1 de ácido cáprico pelo método 2.....	70
<b>Tabela A9</b> – Dados para determinação de $c_p$ da amostra 2 de ácido cáprico pelo método 2.....	71
<b>Tabela A10</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido láurico. ....	71
<b>Tabela A11</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido láurico pelo método 2.....	72
<b>Tabela A12</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido láurico pelo método 2.....	73
<b>Tabela A13</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido mirístico. .	74
<b>Tabela A14</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido mirístico pelo método 2.....	75

<b>Tabela A15</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido mirístico pelo método 2.....	76
<b>Tabela A16</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido palmítico .	77
<b>Tabela A17</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido palmítico pelo método 2.....	78
<b>Tabela A18</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido palmítico pelo método 2.....	79
<b>Tabela A19</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido esteárico .	80
<b>Tabela A20</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido esteárico pelo método 2.....	81
<b>Tabela A21</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido esteárico pelo método 2.....	82
<b>Tabela A22</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido oléico .....	83
<b>Tabela A23</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido oléico pelo método 2.....	84
<b>Tabela A24</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido oléico pelo método 2.....	85
<b>Tabela A25</b> – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido linoléico...	86
<b>Tabela A26</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido linoléico pelo método 2.....	87
<b>Tabela A27</b> – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido linoléico pelo método 2.....	88
<b>Tabela A28</b> - Desvios relativos dos dados experimentais e literatura (Ceriani et al., 2009) .....	89
<b>Tabela A29</b> - Desvios relativos dos dados experimentais e literatura (Schaak et al., 1982) .....	90
<b>Tabela A30</b> - Desvios relativos dos dados experimentais e literatura (Cedeño et al., 2000).....	90
<b>Tabela A31</b> - Capacidade Calorífica Safira (ASTM 2008) .....	91

# NOMENCLATURA

## Letras latinas

$T_i$	Temperatura inicial
$T_f$	Temperatura final
$P$	Pressão
$t$	Tempo
$b$	Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
$\Delta T$	Diferença de temperatura
$K$	Constante de proporcionalidade ou constante de calibração
$E$	Sensibilidade calorimétrica do DSC
$\Delta H_{\text{fus}}$	Entalpia de fusão
$a, b, c$	Constantes empíricas
$A$	Amplitude

## Letras gregas

$\Phi_m$	Fluxo de calor medido
$\xi$	Composição
$\lambda$	Condutividade térmica
$\delta$	Desvio médio
$\Delta$	Varição da propriedade

## Superescritos

$St$	Referência (safira)
$S$	Amostra

## Subscritos

$i$ e $j$	Componentes
$tr_s$	Transição

mix	Mistura
r	Reação Química
St	Referência (safira)
S	Amostra
c	cadinho
k	grupos do componente i

### **Siglas**

DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ICTA	Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas
ASTM	Sociedade Americana de Testes de Materiais
DTA	Análise Térmica Diferencial

# 1. INTRODUÇÃO

A capacidade calorífica ( $c_p$ ) à pressão constante de hidrocarbonetos, suas misturas e derivados, tem grande importância prática em trabalhos de engenharia de diversas áreas. Não apenas o projeto para instalação de equipamentos exige conhecimento dos dados de capacidade calorífica, mas também são úteis quando o armazenamento prolongado ou funcionamento a baixas temperaturas são considerados. A capacidade calorífica também é utilizada na avaliação de outras propriedades termodinâmicas fundamentais de combustíveis derivados do petróleo (Zanier e Jackle, 1996).

Há alguns anos a utilização da técnica de *Differential Scanning Calorimetry* – DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) tem sido usada com sucesso para determinar a capacidade calorífica de misturas de hidrocarbonetos (Steele et al., 2004). Entretanto, essa é uma prática que requer numerosos experimentos e uma considerável habilidade do operador, para obter resultados precisos. É uma técnica que tem como princípio medir a diferença de calor fornecida para amostra em estudo e um material de referência que não apresente mudança de fase à temperatura estudada e que tenha suas propriedades conhecidas. O DSC também vem sendo aplicado com sucesso na determinação da transição vítrea, cristalização, fusão, estabilidade de produtos, degradação térmica entre outros.

Em geral, a precisão para medidas de  $c_p$  em DSC, quando comparada a resultados bem estabelecidos obtidos por calorimetria adiabática, varia de 1 a 5 %, dependendo do tipo de calorímetro, método experimental e da manipulação dos dados (Santos et al., 2006).

Considerando que os ácidos graxos constituem a matéria-prima para a produção do biodiesel, dados experimentais de boa qualidade de  $c_p$ , os quais são escassos na literatura, são de fundamental importância para o projeto e otimização de processos envolvendo esses compostos.

## **1.1. Objetivos**

Este trabalho teve por objetivo aplicar a técnica da Calorimetria Exploratória Diferencial para a determinação da capacidade calorífica à pressão constante, de ácidos graxos saturados e insaturados, em fase líquida, cuja cadeia carbônica varia de 8 a 18 átomos de carbono, avaliar o comportamento dos ácidos graxos insaturados, oléico e linoléico, em relação ao ácido graxo saturado, esteárico, todos com 18 átomos de carbono em sua cadeia e comparar os resultados obtidos através do modelo matemático utilizado pelo *software Thermal Specialty Library* versão 2.2, fornecido pela *TA Instruments* com o modelo matemático de Flynn (1993) e Lee (2001).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Ácidos Graxos

Com o decorrer dos anos, a idéia de reciclagem de resíduos agrícolas e agro-industriais vem se popularizando cada vez mais dentro da sociedade. Isso vem acontecendo não apenas porque os resíduos representam uma forma de “matéria-prima” de baixo custo, mas também porque os resultados da degradação ambiental, provenientes das indústrias e do meio urbano, vêm trazendo consequências cada vez mais alarmantes para o país e para o mundo.

Os ácidos graxos (produtos das reações de hidrólise dos acilgliceróis) apresentam longas cadeias hidrocarbonadas, cujo grupo terminal é a carboxila. São os principais componentes dos óleos e gorduras, que vêm despertando o interesse de pesquisadores, porque podem ser usados na fabricação de vários produtos da indústria química, entre os quais se podem mencionar detergentes e tintas (Johnson e Fritz, 1989). Na indústria farmacêutica, são usados na formulação de cosméticos e são importantes na indústria alimentícia, conferindo a muitos alimentos propriedades físicas, como por exemplo, a textura (Won, 1993).

Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (Costa Neto, et al. 2000). Portanto, a análise da composição de ácidos graxos é um importante procedimento para a avaliação da qualidade dos produtos de transformação do óleo bruto.

Sistemas graxos, ou lipídicos, são formados principalmente por ácidos graxos e triacilgliceróis, podendo conter, em menor proporção, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e outros componentes lipossolúveis como vitaminas e antioxidantes naturais (Costa, 2004).

A Tabela 2.1 mostra a quantidade dos ácidos graxos mais comuns em óleos.

**Tabela 2.1** – Composição (%) de ácidos graxos comumente encontrados nos óleos e gorduras (Kincs, 1985)

Ácido graxo	Soja	Algodão	Palma	Banha	Sebo	Coco
Láurico (12:0)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	46,5
Mirístico (14:0)	0,1	0,7	1	1,4	2,8	19,2
Palmitico (16:0)	10,2	20,1	42,8	23,6	23,3	9,8
Esteárico (18:0)	3,7	2,6	4,5	14,2	19,4	3
Oléico (18:1)	22,8	19,2	40,5	44,2	42,4	6,9
Linoléico (18:2)	53,7	55,2	10,1	10,7	2,9	2,2
Linolênico (18:3)	8,6	0,6	0,2	0,4	0,9	0

Ácidos como palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3) compõem mais de 95 % do teor de ácidos graxos da grande maioria dos óleos disponíveis no mercado. Para que haja a aplicação na indústria química, é indispensável o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas. Esses dados termodinâmicos são necessários para o cálculo de transferência de calor, processos de separação física e reações químicas.

Além de serem importantes por constituírem os óleos e gorduras, os ácidos graxos também são importantes puros, pois podem constituir, por exemplo, produtos de baixo HLB (balanço hidrófilo-lipófilo), que são usados como tensoativos não iônicos (Costa, 2004).

Estudos recentes também afirmam que os ácidos graxos são bons materiais para o armazenamento de energia (Zhang et al., 2003).

Em cadeias lineares de ácidos graxos há o aumento do ponto de fusão com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia. Em relação aos insaturados a complexidade é ainda maior, pois o ponto de fusão diminui com o número de duplas ligações e a localização das duplas ligações. Quanto mais próximas as insaturações estiverem do grupo carboxílico, maior será o ponto de fusão (Barve e Gunstone, 1971).

Na Tabela 2.2 estão dispostos os pontos de fusão e ebulição de alguns ácidos graxos.

**Tabela 2.2.** Pontos de fusão e ebulição de alguns ácidos graxos (Costa, 2004)

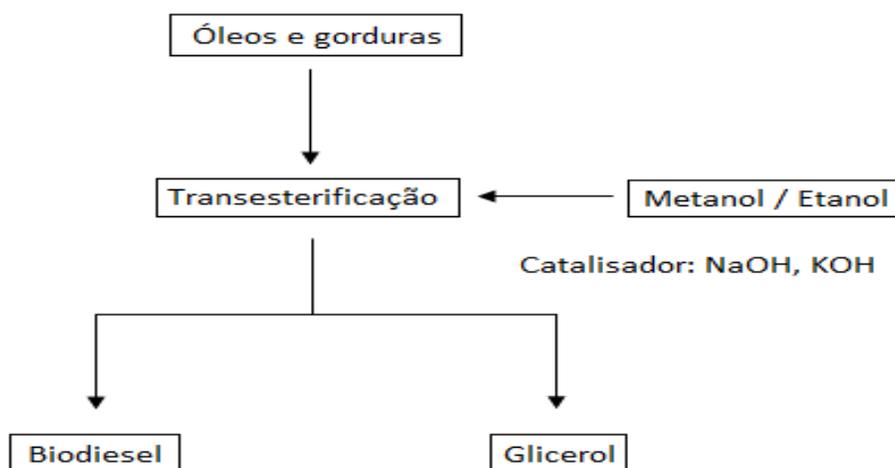
Nome sistemático (fórmula)	Ponto de fusão (K)	Ponto de ebulição (K)
	(experimental)	(predito)
Ácido Caprílico (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> )	289,50	512,70
Ácido Nonanóico (C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> )	285,40	528,60
Ácido Cáprico (C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> )	304,60	543,00
Ácido Undecanóico (C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> )	301,50	557,20
Ácido Láurico (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> )	316,80	571,70
Ácido Tridecanóico (C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> )	314,90	585,10
Ácido Mirístico (C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> )	327,20	599,20
Ácido Pentadecanóico (C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> )	325,50	611,90
Ácido Palmítico (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	335,50	624,00
Ácido Estearico (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	342,60	659,00
Ácido Oléico (C <sub>18</sub> HO <sub>2</sub> )	286,38	632,85
Ácido Linoléico (C <sub>18</sub> HO <sub>2</sub> )	278,00	627,85
Ácido Araquídico (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> )	348,10	670,00

Há uma crescente demanda por métodos confiáveis de predição das propriedades físicas dos compostos graxos. Considerando a complexidade dos diversos óleos e a gama de condições de processamentos, os métodos de estimativa de propriedades físicas relevantes são de grande interesse prático (Ceriani et al., 2009).

Pode-se mencionar a utilização dos ácidos graxos como compostos intermediários na produção do biodiesel, importante nos dias de hoje por ser uma fonte de energia renovável, apresentar baixa emissão de gases poluentes, ser isento de enxofre e compostos carcinogênicos e possuir grande potencial de viabilidade econômica futura (Ranganathan, et al. 2008).

## 2.2. Biodiesel

Biodiesel (do grego, *bio*, vida + *diesel* de Rudolf Diesel) é um combustível biodegradável, definido como acil-ésteres de ácidos graxos produzidos pela reação de transesterificação alcoólica (pela qual acontece a transformação de triacilgliceróis em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos) de óleos e gordura (óleos vegetais novos, residuais, gorduras animais e ácidos graxos oriundos do refino dos óleos vegetais), com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisadores homogêneos (NaOH, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou heterogêneos (enzimas, zeólitas, óxidos, carbonatos, resinas de troca iônica). Nessa reação há ainda a formação de glicerol como subproduto. Além do processo de transesterificação, sua obtenção pode ocorrer por craqueamento e esterificação. A Figura 2.1 mostra o processo de obtenção do biodiesel a partir da transesterificação.



**Figura 2.1** – Sequência da produção do Biodiesel pelo processo de transesterificação (Figura adaptada de Ranganathan, 2008).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com óleo diesel derivado de petróleo, em diferentes proporções. Quando o combustível provém de mistura dos dois óleos (diesel e biodiesel) recebe o nome da percentagem de participação do biodiesel, sendo B<sub>2</sub> quando possui 2% de biodiesel, B<sub>20</sub> quando possui 20% até chegar a B<sub>100</sub>, que corresponde ao biodiesel puro. Oferece uma oportunidade significativa para a redução da dependência dos combustíveis fósseis e as emissões de gases do efeito estufa (Paulillo et al., 2009).

Matérias-primas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente, constituindo-se, assim, em um forte apelo ambiental. Por essa razão, o biodiesel tem se tornado um dos mais importantes biocombustíveis pela possibilidade de reaproveitamento de gordura animal ou óleos residuais (óleo de cozinha usado) para obtenção do óleo combustível, transformando o que seria resíduo descartável em fonte de energia (DIB, 2010).

O completo conhecimento das propriedades dos ácidos graxos pode ajudar na compreensão das propriedades do biodiesel, já que esses dão origem ao mesmo. Da mesma forma que a composição dos óleos vegetais influencia o sabor e a textura de muitos alimentos, como mencionado anteriormente, sua composição, pode também, influenciar as propriedades do biodiesel.

### 2.3. Poder carburante dos óleos vegetais

A avaliação da qualidade carburante de óleos vegetais requer a determinação de algumas características: poder calorífico, índice de cetano, curva de destilação, viscosidade e ponto de névoa. Algumas características físico-químicas de alguns óleos *in natura* e do óleo diesel encontram-se na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** – Especificações de alguns óleos vegetais *in natura* e do óleo diesel (MIC, 1985)

Características	Óleo de					Óleo diesel
	Mamona	babaçu	dendê	soja	pequi	
Poder calorífico (kcal/kg)	8913	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de cetano	nd*	38	38-40	36-39	38	40
Densidade a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,9578	0,9153	0,9118	nd*	0,9102	0,8497
Viscosidade a 37,8 °C (cSt)	285	30,3	36,8	36,28	47	2,0-4,3
Destilação a 90% (°C)	Nd	349	359	370	nd	373

\*nd: valor não declarado

Os óleos combustíveis derivados do petróleo são estáveis à temperatura de destilação, mesmo na presença elevada de oxigênio. Ao contrário, nos óleos vegetais, reações de oxidação podem ser observadas até à temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas a 250 °C ocasiona reações de decomposição térmica, podendo inclusive levar à formação de compostos poliméricos mediante reações de condensação. A ocorrência de compostos poliméricos eleva a temperatura de destilação e o nível de fumaça do motor, diminui a viscosidade do óleo lubrificante e causa diminuição da potência pela queima incompleta de produtos secundários (Costa Neto et al., 2000). Quando utilizados derivados metanolizado ou etanolizado (biodiesel), tal comportamento não é observado e a mistura é destilada a temperaturas abaixo de 350 °C, como mostra a Tabela 2.4.

**Tabela 2.4** - Características físico-químicas do biodiesel de algumas espécies vegetais e do óleo diesel convencional (MIC, 1985)

Características	Biodiesel de					Óleo diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	algodão	pequi	
Poder calorífico (kcal/kg)	9046	9440	9530	9520	9590	10950
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	nd*	8	0
Índice de cetano	Nd*	65	nd*	57,5	60	40
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,919	0,8865	0,8597	0,875	0,865	0,8497
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	21,6	3,9	6,4	6	5,2	2,0-4,3
Destilação a 90% (°C)	318	333	338	342	346	373

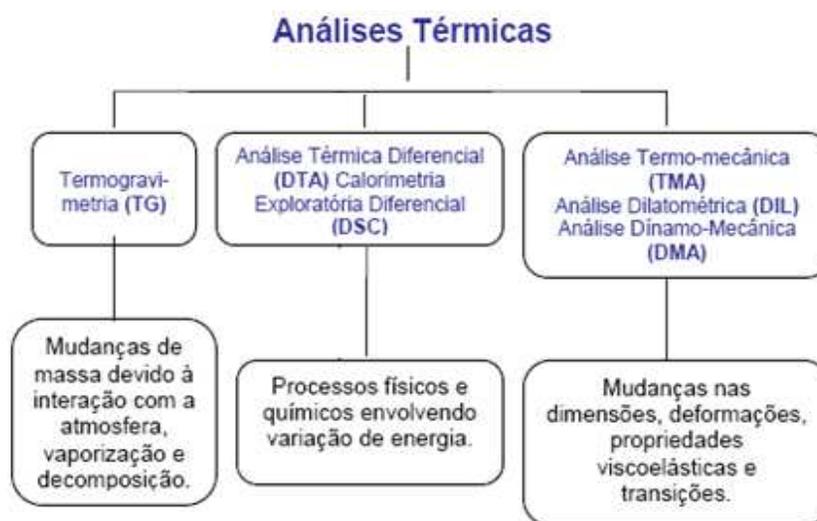
\*nd: valor não declarado

A Tabela 2.4 mostra que, após o processo de transesterificação dos óleos e gorduras, algumas propriedades sofreram consideráveis modificações e se apresentaram mais próximas dos padrões de propriedades desejáveis do óleo diesel, principalmente a viscosidade.

## 2.4. Análises Térmicas

Quando uma determinada substância pura é aquecida sob atmosfera inerte, a agitação molecular, atômica ou iônica pode conduzir à fusão, sublimação ou mudança na estrutura cristalina. Essas mudanças são quase sempre acompanhadas por mudanças de entalpia e alterações em sua massa (Brown, 1988). Esse efeito do calor nas substâncias vem sendo estudado desde a antiguidade, na produção de cerâmica e vidros, extração de metais, análises de minerais e também no desenvolvimento da termometria e calorimetria (Lee, 2001). Somente no século XIX, os experimentos envolvendo o efeito do calor nas substâncias tornaram-se mais controlados, fazendo da análise térmica um campo extremamente ativo. Em 1887, um estudioso tanto de mineralogia quanto de pirometria, LeChatelier, introduziu o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo para identificar argilas. O avanço tecnológico vem permitindo o desenvolvimento de equipamentos que exploraram novas formas de análises, capazes de identificar quantidades de amostras muito pequenas.

Segundo a Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas (ICTA), análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. A Figura 2.2 mostra algumas das principais técnicas termo analíticas.



**Figura 2.2** - Algumas das principais técnicas termo analíticas (Figura adaptada de Wendhausen et al., 2002).

As técnicas de análise térmica são utilizadas na determinação de dados térmicos, como capacidade calorífica, variações de entalpias e temperaturas de mudanças de estado, assim como também investigação da estabilidade e da composição térmica, caracterização de materiais, determinação da pureza de substâncias, transição vítrea, etc., em produtos com grande diversidade, indo de materiais biológicos a materiais de construção (Dodd e Tonge, 1987).

Efeitos endotérmicos e exotérmicos correspondem a mudanças de energia térmica na amostra. Quando uma substância funde, a energia em forma de calor é necessária para romper as interações que mantêm a amostra no estado sólido. A energia aplicada corresponde a um efeito endotérmico. Ebulição e vaporização são processos endotérmicos. Por outro lado o congelamento é um processo exotérmico, pois a energia térmica é liberada enquanto a substância se cristaliza (Dodd e Tonge, 1987).

#### ***2.4.1. Análise Térmica Diferencial***

Análise térmica diferencial é um método dinâmico pelo qual se utiliza uma amostra referência que não apresenta mudança de fase na mesma faixa de temperatura 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 estudada, a temperatura permanece constante, havendo uma diferença entre a temperatura da amostra em estudo e a temperatura da amostra de referência.

Os equipamentos utilizados em análises térmicas, em geral, são de fácil operação. No entanto os princípios de funcionamento e comportamento característicos são bastante complexos e ainda não são totalmente compreendidos (Falleiro, 2009).

#### ***2.4.2. Sistemas Térmicos Diferenciais***

Sistemas como DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e DTA (Análise Térmica Diferencial) são sistemas térmicos diferenciais que registram a diferença entre as variações de entalpia que ocorrem

entre a amostra e um material de referência que não apresente absorção ou liberação de calor (termicamente inerte) quando ambos são aquecidos sob as mesmas condições (Skoog e Leary, 1992).

Comparando um equipamento de DTA com um equipamento de DSC, pode-se perceber grande similaridade entre ambos, incluindo a aparência das curvas obtidas. Vale destacar que no DTA o sinal medido é a diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura; já o DSC fornece a diferença de energia fornecida para a amostra e para a referência em função da temperatura.

Os equipamentos fazem um monitoramento constante da temperatura, mas o DTA fornece apenas uma análise qualitativa dos eventos térmicos sofridos pela amostra (forma, posição e número de picos), enquanto o DSC quantifica esses eventos (determinação da área do pico). O DSC é capaz de quantificar tais eventos porque é calibrado para medir o fluxo de calor através de uma diferença de temperatura (DSC com fluxo de calor) ou proporcionar ao sistema um fluxo de calor e quantificá-lo para que esse fluxo seja suficiente para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (DSC de compensação de energia). No DSC de fluxo de calor, a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em um forno comum e a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é registrada. É um sistema passivo, onde verifica-se a diferença de fluxo de calor fornecido entre amostra e referência. O DSC de compensação de energia é um sistema ativo, com sensores de temperaturas e aquecedores individuais (fornos separados), que mede a diferença de energia que é fornecida aos aquecedores para manter a temperatura da amostra igual à temperatura da referência (Gaisford, 2004).

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 (Jakob et al., 1995).

O sinal medido – diferença de temperatura entre a amostra e a referência –  $\Delta T$ , é sempre obtido como voltagem elétrica. Em quase todos os DSC's de fluxo de calor, o fluxo de calor medido ( $\Phi_m$ ) é internamente fixado para o sinal de diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) por calibração, conforme Equação 2.1:

$$\Phi_m = -K.\Delta T \quad (2.1)$$

Em que  $K$ , é a constante de proporcionalidade ou constante de calibração. O sinal medido pelo DSC é em  $\mu\text{W}$  ou  $\text{mW}$ .

O DSC permite determinações quantitativas, estando a área dos picos relacionada com a energia envolvida no processo, sendo utilizados padrões para calibração do equipamento. Os padrões apresentam variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, e a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra (Bernal et al, 2002). A Tabela 2.5 apresenta alguns exemplos de padrões normalmente utilizados.

**Tabela 2.5** Padrões normalmente usados em calibração de temperatura e energia e as constantes físicas relacionadas com esses parâmetros (Brown, 1988).

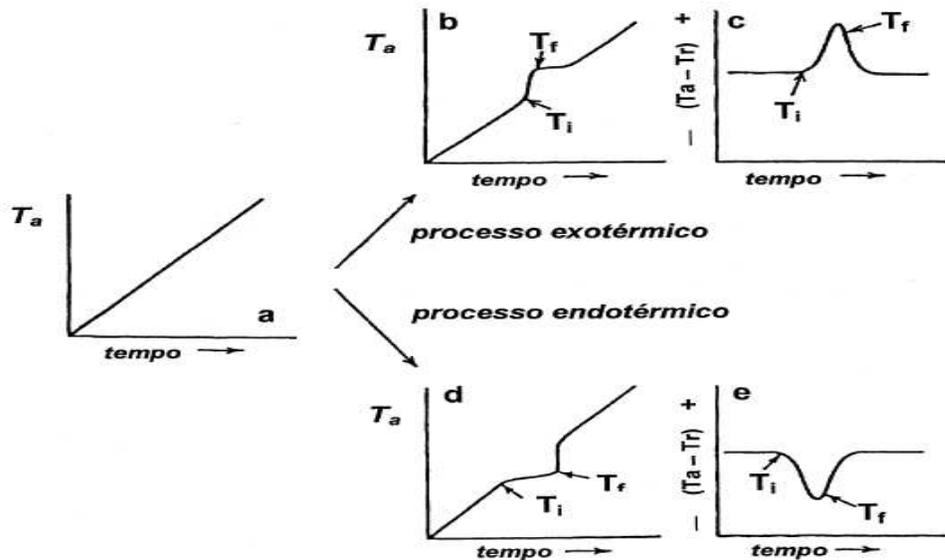
Padrão	Ponto de fusão (K)	$\Delta H_{fus}$ (J / g)
Índio	429,60	28,50
Estanho	504,90	60,25
Chumbo	600,40	22,80
Zinco	692,50	108,40
Alumínio	933,40	397,00

Os padrões de calibração devem ser facilmente obtidos em um estado puro, completamente estáveis, não higroscópicos, não voláteis, não causarem danos fisiológicos e não reagirem com o material do instrumento (Sabbah, 1999).

## 2.5. Curvas do DSC

Caso não ocorra nenhum fenômeno físico ou químico com a amostra observa-se uma reta no eixo da temperatura em relação ao tempo, como na Figura 2.3 (a). Havendo liberação de calor, verifica-se um aumento na temperatura durante o processo, representada por uma inflexão no perfil temperatura-tempo, como representado na Figura 2.3 (b). Para um processo endotérmico, observa-se a diminuição na temperatura da amostra e a inflexão na curva pode ser representada pela Figura 2.3 (d). Um processo exotérmico é representado por um pico para cima, Figura 2.3 (c), enquanto um processo endotérmico é

representado com um pico para baixo, Figura 2.3 (e), em sistemas térmicos diferenciais. Na Figura 2.3  $T_a$ ,  $T_r$ ,  $T_i$  e  $T_f$  são, respectivamente, temperatura da amostra, referência, inicial e final.

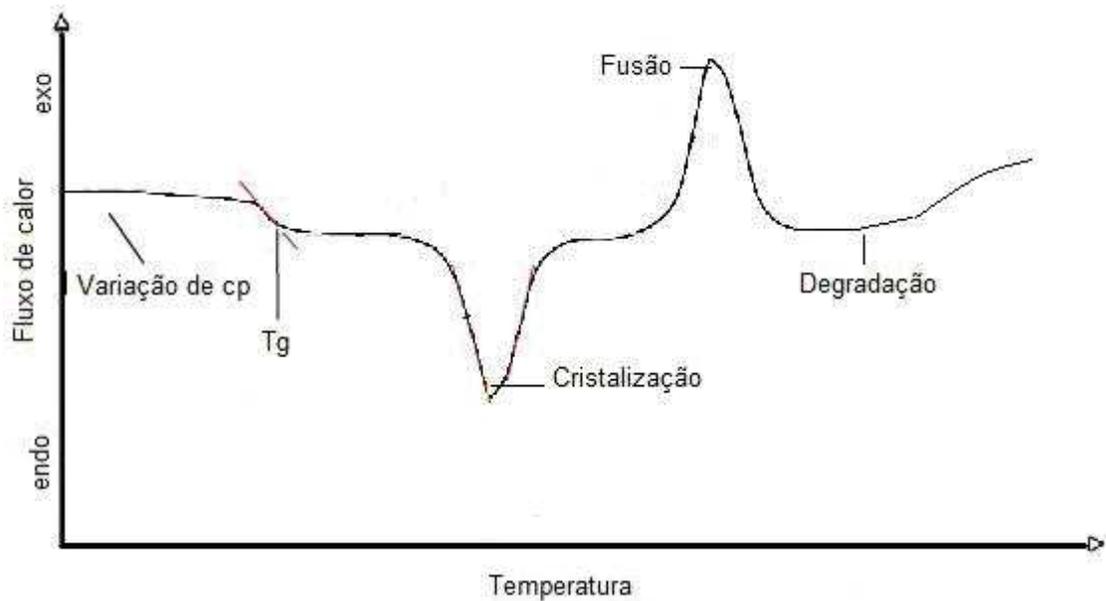


**Figura 2.3.** Curva de aquecimento: a) quando não ocorre nenhum evento térmico; b) quando ocorre processo exotérmico; c) idem b, porém para sistema térmico diferencial; d) quando ocorre processo endotérmico; e) idem d, porém para sistema térmico diferencial (Bernal et al., 2002)

As curvas do DSC registram a diferença de energia fornecida (mW/mg) à amostra em relação à referência, no eixo da ordenada, em função da temperatura (K) ou tempo (min), no eixo da abscissa.

Os eventos térmicos que ocorrem com a amostra são apresentados como desvios da linha-base na direção exotérmica ou endotérmica. No equipamento de DSC com compensação de potência as respostas endotérmicas são apresentadas como sendo positivas, isto é, acima da linha-base. Isso corresponde a um aumento de transferência de calor à amostra em relação à referência. A convenção usada para DSC com fluxo de calor é contrária ao DSC com compensação de potência, onde as respostas são apresentadas com picos para baixo ou fluxo de calor negativo (Brown, 1988).

A Figura 2.4 mostra uma curva de DSC com compensação de potência, com os principais fenômenos observáveis nessa análise.

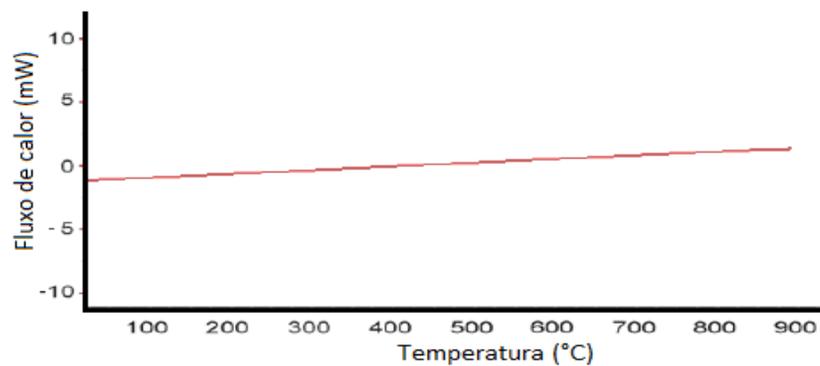


**Figura 2.4** – Curvas de DSC

Brown (1988) salientou em seu estudo que, quando experimento é realizado no DSC, é necessário saber identificar na curva térmica diferencial a linha-base, a área do pico e algumas temperaturas importantes e explicou cada um desses itens.

#### a) Linha-base

A linha-base de curvas do DSC indica as perdas diferenciais dos dois cadinhos e nem sempre é de fácil obtenção. Um deslocamento inicial da própria linha-base do zero pode ser resultado da incompatibilidade entre propriedades térmicas da amostra e referência, do material dos cadinhos, da inércia térmica inicial de aquecimento do forno, entre outros. Segundo Wendhausen (2002), valores da linha-base, para serem considerados reprodutíveis, devem ter uma diferença igual a  $0,50\mu V$  para a mesma temperatura. A linha-base deverá ter a seguinte aparência, mostrada na Figura 2.5.



**Figura 2.5** – Curva do DSC de uma linha base ideal (Wendhausen, 2002).

*b) Área*

Após obter uma linha-base satisfatória, há algumas formas de se definir a área do pico como por exemplo integração numérica. A área do pico de uma curva térmica diferencial está relacionada com a energia envolvida no processo.

*c) Temperaturas de transição*

Temperatura “onset”: é a temperatura correspondente ao ponto onde a curva começa a se desviar da linha base.

Temperatura máxima de pico: corresponde à evolução máxima do pico. Essa temperatura não representa o máximo da reação nem o término do fenômeno térmico.

Temperatura de conclusão do fenômeno térmico: é a temperatura onde a curva volta à linha-base após o fenômeno térmico ter se concluído. (Lee, 2001).

A Figura 2.6 aponta as temperaturas definidas anteriormente.

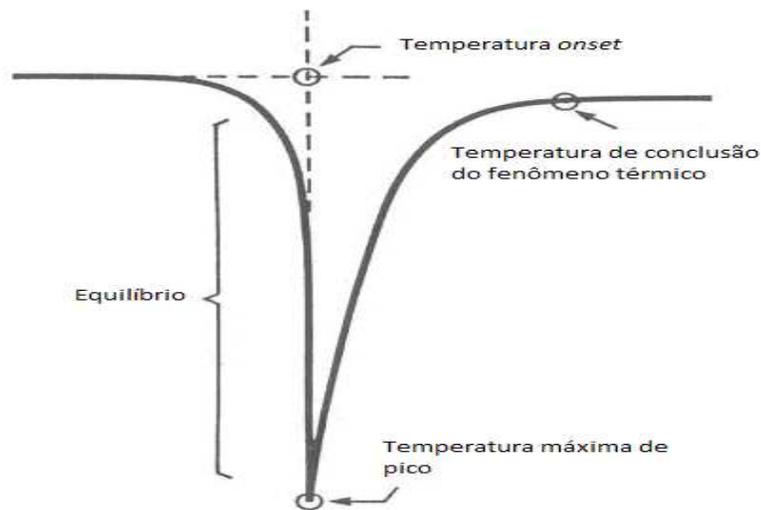


Figura 2.6 - Determinação da temperatura *onset* gerado pelo DSC (Figura adaptada de Seyler, 1976).

## 2.6. Cadinhos de DSC

O material utilizado para a produção dos cadinhos apropriados para uso em equipamentos como DSC são altamente condutores de calor, como alumínio, aço, platina, ouro ou cobre. Esses cadinhos são comumente chamados de “panelinhas” devido ao seu formato. Ando et al. (1991) constataram que o material do cadinho pode influenciar na decomposição química da amostra quando aplicadas elevadas temperaturas. Particularmente, compostos halogenados tendem a reagir com o alumínio sob altas temperaturas. Em casos assim, aconselha-se o uso de cadinhos compostos de materiais inertes como ouro ou platina. Quando o objetivo do estudo é verificar a estabilidade térmica oxidativa, o material do cadinho deve ser o metal cobre, pois esse atua como catalisador da reação.

A configuração do cadinho irá depender do estudo a que se destina a utilização da técnica de DSC. Cadinho totalmente aberto (sem tampa) implicará em maior contato entre amostra e atmosfera do forno, cadinho totalmente fechado irá reduzir o gradiente térmico da amostra pois aumentará o contato entre amostra, cadinho e disco/termopar e a última forma de variação é o cadinho com uma pequena abertura (pinhole) que evita o aumento da pressão interna da amostra para fora do cadinho.

## 2.7. Capacidade Calorífica

Capacidade calorífica de líquidos é a medida da quantidade de energia necessária por unidade de massa (ou mol) de uma substância para elevar a sua temperatura em um grau e não pode ser calculada pela equação de estado da substância, ou das substâncias componentes do sistema, deve ser medida experimentalmente. A maioria das medidas experimentais da capacidade calorífica é obtida por meio de sistema sujeito à pressão constante. O valor correspondente da capacidade calorífica denomina-se capacidade calorífica à pressão constante e representa-se por  $c_p$ . Em qualquer processo no qual a temperatura do sistema varia por  $dT$ , define-se como sendo a quantidade de calor  $d'Q$  que flui para o sistema, dividida pela variação da temperatura. Se  $d'Q$  for medido em J a capacidade calorífica será  $J/(mol.K)$  para  $d'Q$  em BTU,  $c_p$  será  $BTU/(mol.K)$  e  $d'Q$  em kcal,  $c_p$  será  $kcal/(mol.K)$  (Lee e Sears, 1969). Para a expressão teórica da variação da capacidade calorífica em intervalos de temperaturas não excessivos, é frequente o uso da equação empírica de forma

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (2.2)$$

É uma propriedade termofísica de grande importância no *design* de processos, como por exemplo, na destilação e evaporação, encontradas na indústria petroquímica, farmacêutica e de alimentos (Ceriani et al. 2009). Sua medida requer experiência e habilidade do operador a fim de se obter resultados precisos. É também uma propriedade termodinâmica fundamental, que desempenha papel central em todo processo que envolve captação, liberação ou transferência de energia térmica (Hu et al., 2009).

Saber os valores dessa propriedade termodinâmica, em vários intervalos de temperatura, é de fundamental importância no desenvolvimento dos equipamentos, pois esses dados podem ajudar no estabelecimento de condições de armazenamento prolongado ou de operações a baixas temperaturas (Santos et al., 2005 <sup>(a)</sup>).

A capacidade calorífica pode ser usada para a avaliação de outras propriedades termodinâmicas básicas do petróleo e de outros combustíveis (Kasprzycka-Guttman e Odzeniak, 1991).

### **2.7.1 Formas de determinação da capacidade calorífica**

Na década de 80, autores com Schaaque et al., determinavam a capacidade calorífica em calorímetros adiabáticos automáticos (sistemas fechados, que não permitem trocas de calor com o ambiente, através de uma fronteira adiabática que isola completamente o sistema de sua vizinhança em termos de troca de matéria ou calor). Essa forma é conhecida como a maneira tradicional de se determinar a capacidade calorífica de substâncias sólidas ou líquidas.

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica mais moderna que auxilia na obtenção de dados termodinâmicos de uma forma mais rápida que medidas calorimétricas tradicionais, além disso requer amostras menores e gera resultados com grande precisão (Kasprzycka-Guttman e Odzeniak, 1991). Nos últimos anos, a Calorimetria Exploratória tem sido bastante usada na determinação do calor específico de misturas de hidrocarbonetos (Steele et al., 2004). Isso ocorre, pois, através desse método pode-se obter resultados com grande sensibilidade e precisão (Santos <sup>(a)</sup> et al. 2005).

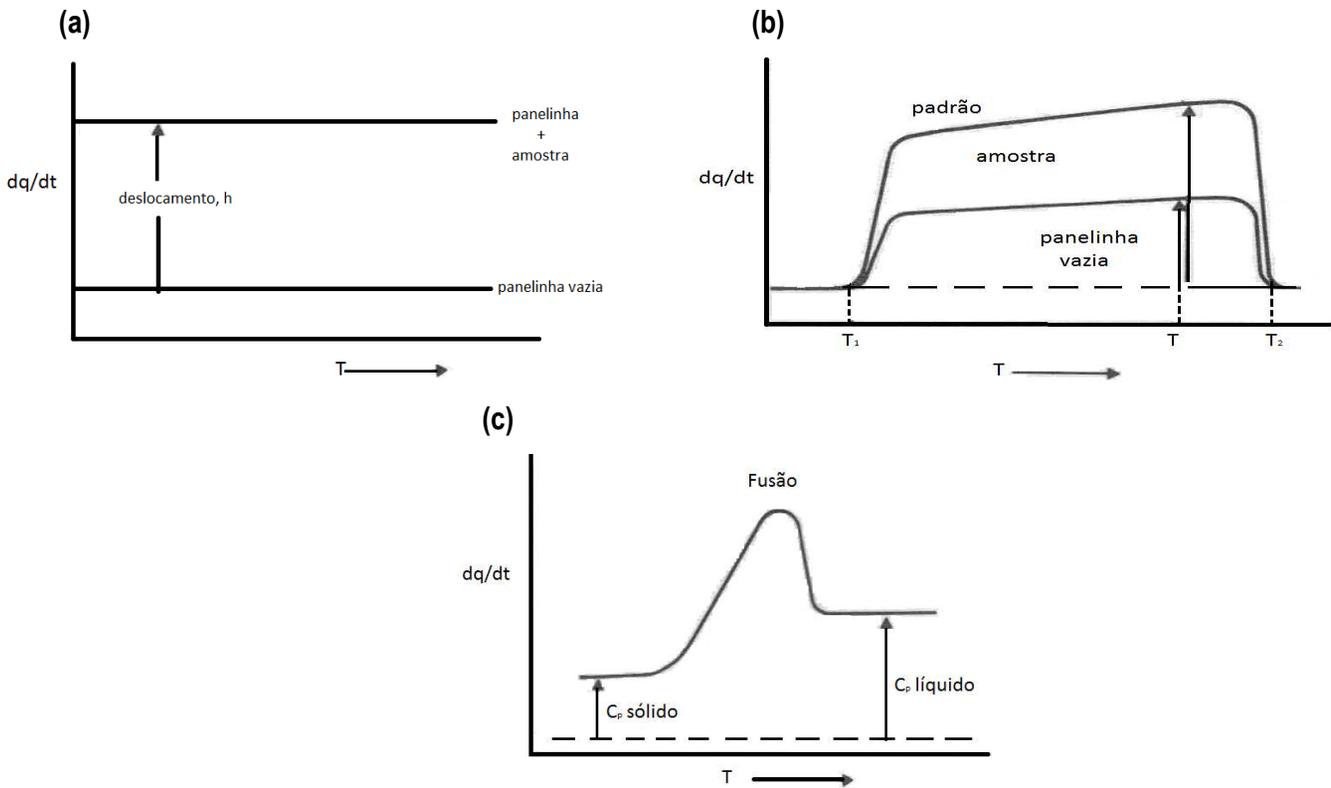
Efeitos instrumentais podem causar sérios erros na medida da capacidade calorífica, usando DSC. Esses efeitos podem ser corrigidos e incorporados no procedimento experimental. Suzuki e Wunderlinch, citados por Morad & Hasan 1995, apontaram três causas desses erros:

- a) incompatibilidade térmica entre amostra, referência e branco;
- b) isotermas, inicial e final, instáveis; e
- c) diferenças incompatíveis entre as isotermas iniciais e finais para medidas com a amostra, referência e branco.

Uma forma conhecida de se determinar a capacidade calorífica através de DSC é ilustrada na Figura 2.7 (a). Dois cadinhos vazios são aquecidos, a um fluxo de calor constante, entre duas isotermas de temperatura,  $T_1$  e  $T_2$ , obtendo-se assim a linha-base. Isso é repetido, primeiramente com um material de calor específico conhecido, como por exemplo alumínio e safira, e depois com o material que se deseja conhecer o  $c_p$ . A precisão do  $c_p$  determinado por este método é normalmente de  $\pm 5\%$ , o qual pode ser reduzido a  $1\%$ , se procedimentos meticulosos forem tomados (Flynn, 1993).

Na ausência da amostra, ou seja, com os cadinhos vazios em ambos os aquecedores, a linha base feita pelo DSC deve ser uma linha horizontal. Quando uma amostra é introduzida, a linha-base do DSC é deslocada na direção endotérmica ou exotérmica (depende da forma em que está condicionada no

gráfico) e esse deslocamento,  $h$ , é proporcional à capacidade calorífica total da amostra, como ilustra a Figura 2.7 (b) e (c).



**Figura 2.7** - Determinação da capacidade calorífica usando DSC. (a) deslocamento da linha base, (b) deslocamento da amostra em relação ao padrão, (c) mudança na linha base após a transição (Figura adaptada de Brown, 1988).

Embora a técnica seja simples, em princípio, é necessário ter grande cuidado para obter resultados precisos e reprodutíveis (Brown, 1988), como posicionar os cadinhos exatamente em cima do disco termoeletrico e obter a massa precisamente.

Santos<sup>(b)</sup> et al. (2005) verificaram a capacidade calorífica de óleos vegetais através da técnica de microondas (MO). Em seu trabalho, foi utilizado um forno microondas BRASTEMP, modelo 38MWO, sem nenhuma adaptação. Os experimentos consistiram em acompanhar a temperatura de aquecimento de água (usada como padrão) e das amostras de óleos, em condições controladas. Um termômetro foi usado para medir a temperatura periodicamente. A avaliação da capacidade calorífica foi feita por meio de cálculos que levaram em conta a energia de absorção das amostras durante o aquecimento. Os resultados experimentais apresentaram diferenças significativas em relação aos valores encontrados utilizando a

técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial, e assim os autores concluíram que o método de microondas é insatisfatório, como mostra a tabela 2.6.

**Tabela 2.6** - Capacidade calorífica ( $c_p$ ) dos óleos vegetais

Óleos Vegetais	Temperatura (K)	Cp (J/gK)	
		MO	DSC
Oliva	352	2,575	3,019
	370	2,845	3,009
	383	2,882	3,197
Milho	350	2,565	2,313
	372	2,821	2,333
	382	2,957	2,42
Arroz	351	2,615	2,084
	370	2,899	2,061
	383	2,915	2,18

## 2.8 Aspectos termodinâmicos na determinação da capacidade calorífica

A entalpia do sistema é uma função das seguintes variáveis de estado: pressão (P), temperatura (T) e composição ( $\xi$ ) (Dias, 2007).

$$H = H(P, T, \xi)$$

A diferencial total é:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi \quad (2.3)$$

A relação entre calor e entalpia é dada pela 1ª Lei da Termodinâmica e pela definição da função entalpia, apresentada na Equação 2.6.

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (2.4)$$

$$dU = dQ + dw + \sum_i dE_i \quad (2.5)$$

Como  $dw = -PdV$

$$dQ = dH - VdP - \sum_i dE_i \quad (2.6)$$

Sendo  $U$  a energia interna,  $V$  o volume,  $w$  o trabalho e  $E$  outras formas de energia.

O calor diferencial que é medido no calorímetro, correspondente à área do pico, é apresentado na Equação 2.7.

$$dQ_m = \left\{ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,\xi} - V \right\} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi - \sum_i dE_i \quad (2.7)$$

Quando não há variação de pressão o primeiro termo pode ser omitido, mesmo que sejam usados cadinhos fechados. O segundo termo é a capacidade calorífica a pressão e composição constantes:

$$c_{p,\xi}(T) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} \quad (2.8)$$

O terceiro termo da Equação 2.7 é a variação da entalpia isotérmica e isobárica devido, por exemplo, a uma transição de fase  $\Delta_{tr}H$ , mistura de fluidos  $\Delta_{mix}H$ , ou reação química  $\Delta_rH$ . O quarto termo da Equação 2.7, abrange a troca de outras formas de energia com o sistema investigado. Para a fusão de uma substância pura tem-se:

$$\Delta_{fus}H = Q_{fus}$$

Isto é, o calor de fusão é igual à diferença de entalpia, tendo em conta as seguintes restrições:  $P \cong$  constante e  $\sum dE_i = 0$  (outras formas de energia não são consideradas).

Por diferenciação da Equação 2.7, obtém a Equação 2.9 para o fluxo de calor sob condições ideais ( $P \approx const., \Sigma dE_i = 0$ ).

$$\frac{dQ_m}{dt} = \Phi_m = c_{P,\xi}(T) \frac{dT}{dt} + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} \frac{d\xi}{dt} \quad (2.9)$$

## 2.9 Princípios da medida de capacidades caloríficas

A equação de Biot-Fourier, da condução de calor, diz que o fluxo de calor  $\Phi/A$  que atravessa uma dada área  $A$  é proporcional ao gradiente de temperatura nessa área, como mostra a Equação 2.10.

$$\frac{|\Phi|}{A} = \lambda \cdot |\nabla T| \quad (2.10)$$

A condutividade térmica  $\lambda$  é o fator de proporcionalidade. Para condições de estado estacionário (fluxo de calor constante) e considerando  $\Delta l$  a distância entre o ponto da medida de temperatura e o forno, obtém-se para o sistema de medida no DSC a Equação 2.11.

$$\frac{\Phi_{FS}}{A} = \frac{\lambda(T_F - T_S)}{\Delta l} \quad \frac{\Phi_{FR}}{A} = \frac{\lambda(T_F - T_R)}{\Delta l} \quad (2.11)$$

Sendo  $\Phi_{FS}$  e  $\Phi_{FR}$  fluxos de calor do forno para a amostra e do forno para a referência, respectivamente. No caso de simetria térmica, o fluxo de calor do forno para a amostra é igual ao fluxo de calor do forno para a referência ( $\Phi_{FS} = \Phi_{FR}$ ) e a temperatura de amostra é igual a temperatura da referência ( $T_S = T_R$ ). Considerando  $K = (\lambda \cdot A) / \Delta l$ , o fluxo de calor diferencial entre amostras e referência vai ser igual à Equação 2.12.

$$\begin{aligned}\Delta\Phi_{SR} &= \Phi_{FS} - \Phi_{FR} \\ &= K(T_F - T_S) - K(T_F - T_R) \\ &= -K.\Delta T_{SR}\end{aligned}\tag{2.12}$$

Onde  $K$  é a constante de calibração e  $\Delta T_{SR}$  a diferença de temperatura entre amostra e referência.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção de dados de qualidade é valiosa nos vários ramos da ciência, tendo em vista que os mesmos poderão ser utilizados como base para estudos da comunidade científica do mundo, sendo assim de extrema utilidade. Neste capítulo, serão apresentados os materiais e métodos aplicados no desenvolvimento deste trabalho.

#### 3.1 Reagentes

Os ácidos graxos e o hidrocarboneto utilizado para a validação da técnica, tetradecano, são marca *Fluka Analytical* e foram adquiridos junto à Sigma. A Tabela 3.1 mostra a fórmula, o grau de pureza mínima e a forma de acondicionamento dos ácidos graxos utilizados. As amostras foram acondicionadas de acordo com indicações do fornecedor.

**Tabela 3.1-** Reagentes utilizados e suas fórmulas, purezas e forma de acondicionamento

Reagentes	Fórmula	Pureza Mínima	Acondicionamento
Caprílico	$C_8H_{16}O_2$	99,5%	$\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$
Nonanóico	$C_9H_{18}O_2$	97,0%	$\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$
Cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	99,5%	$\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$
Undecanóico	$C_{11}H_{22}O_2$	99,0%	$\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$
Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	99,5%	$\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$
Tridecanóico	$C_{13}H_{26}O_2$	99,0%	$\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$
Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	99,5%	$\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$
Pentadecanóico	$C_{15}H_{30}O_2$	99,5%	$\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$
Palmitico	$C_{16}H_{32}O_2$	99,0%	$\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$
Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	99,0%	$\pm (-15)\text{ }^\circ\text{C}$
Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	99,0%	$\pm (-15)\text{ }^\circ\text{C}$
Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	99,0%	$\pm 25\text{ }^\circ\text{C}$

A amostra de safira ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), usada como material padrão para determinação de  $c_p$ , e as amostras de índio e zinco utilizadas para a calibração do equipamento foram cedidas pela TA Instruments, fornecedora do equipamento. Os recipientes de acondicionamento das amostras, compostos por cadinhos e tampas de alumínio, foram adquiridos também da TA Instruments.

## 3.2.Equipamentos

O conjunto de elementos experimentais utilizados para a determinação do  $c_p$  foi projetado baseando-se nos padrões da norma ASTM método E 1269 e consiste de:

### a. Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC – Q20):

**a.1** Célula de pressão (PDSC): constituída por um forno capaz de aquecer controladamente e de forma uniforme a amostra e o material de referência a uma taxa constante; um sensor de temperatura que indica a temperatura da amostra/forno em  $\pm 0,1$  K; um sensor para determinar a diferença do fluxo de calor entre a amostra e a referência equivalente a 5 mW.

**a.2** Controlador de temperatura: capaz de executar um programa de temperatura específica através da operação dos fornos entre o limite de temperatura selecionado em  $\pm 1$  % com uma taxa de variação de temperatura constante de 5 K/min com precisão de  $\pm 1$  %.

**a.3** Registrador eletrônico: tem a função de registrar e exibir a curva do DSC com uma sensibilidade no eixo das ordenadas de 5 mW/cm e de 10 K/cm no eixo das abscissas.

### b. Equipamentos auxiliares:

**b.1** Microbalança analítica (modelo Orion Cahn C-33): usada para pesar as amostras e os conjuntos de acondicionamento de amostras (cadinho e tampa), com uma precisão de  $\pm 0,1$  mg.

**b.2** Pipeta com ponteira: mede o volume de amostras líquidas de 1 a 5 $\mu$ L  $\pm 10$  %.

**b.3** Prensa encapsuladora : sela o cadinho junto à tampa.

### 3.3 Métodos

Neste tópico serão apresentados os procedimentos realizados na calibração do equipamento, na preparação das amostras e na interpretação das curvas térmicas diferenciais geradas pelo DSC para a determinação de  $c_p$ .

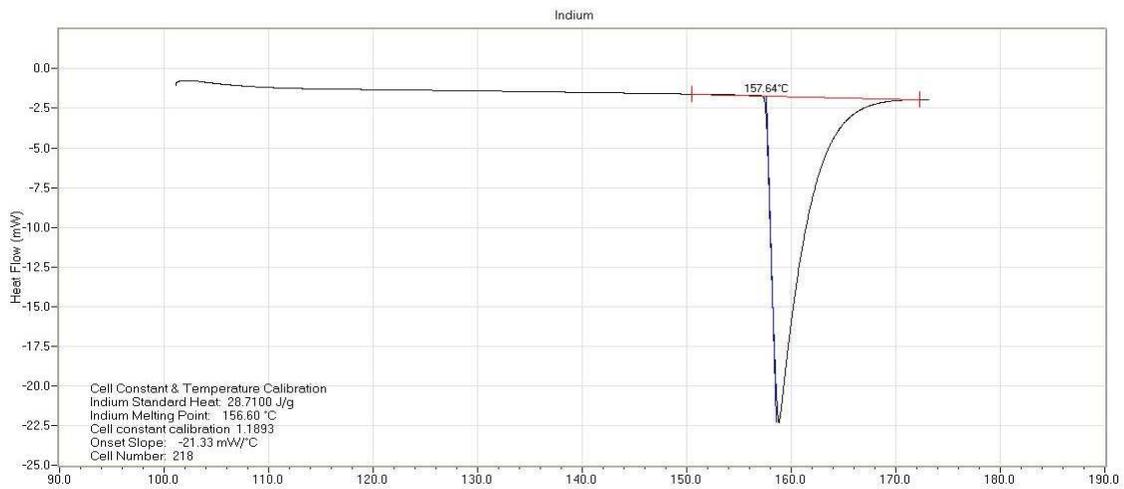
#### 3.3.1. Calibração do DSC

A calibração de um equipamento, segundo Sabbah (1999), é um procedimento fundamental para todo estudo termoanalítico. É uma forma de estabelecer a relação entre uma quantidade medida por um equipamento e o valor verdadeiro dessa quantidade.

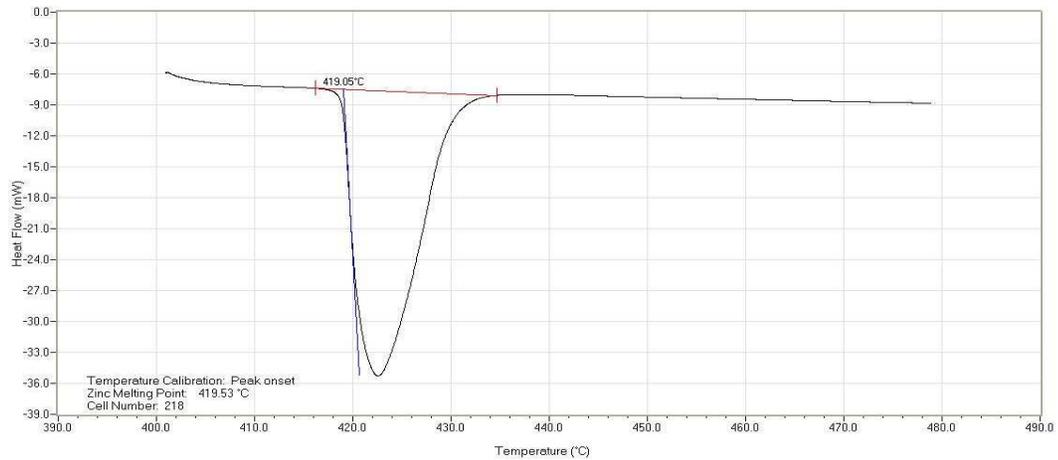
Na tentativa de se obter resultados sem ruídos e verdadeiros, o procedimento de calibração deve apresentar, entre outras coisas, a maior reprodutibilidade possível. Dessa forma, padrões devem ser seguidos na realização de ensaios voltados às análises térmicas, evitando efeitos indesejáveis nas curvas do DSC.

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 sem estar sujeito a erros sistemáticos.

No presente trabalho foi realizada a calibração da constante da célula e a calibração da temperatura, utilizando os metais padrões índio e zinco, respectivamente, cujas temperaturas de fusão, segundo a International Practical Temperature Scale (Mangum e Furukawa, 1990) são de 429,75 K (156,60 °C) e 692,68 K (419,53 °C), respectivamente. Esses metais foram utilizados na calibração devido às suas altas temperaturas de fusão e por serem os metais comumente recomendados para calibração de DSC. As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam as curvas térmica diferencial obtidas para a fusão do índio e zinco, cujas massas, foram, respectivamente 8,811 e 6,892 mg. Ambas as determinações foram a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min (mesma taxa utilizada nos ensaios dos experimentos).



**Figura 3.1** – Curva térmica diferencial obtida para a calibração da temperatura a uma taxa de 20 °C/min com índio.



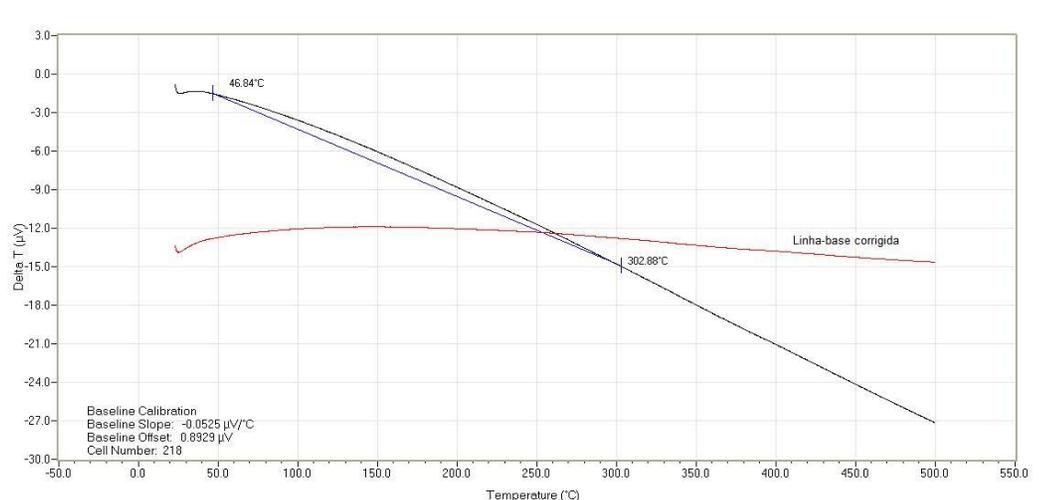
**Figura 3.2** - Curva térmica diferencial obtida para a calibração da temperatura a uma taxa de 20 °C/min com zinco.

Os coeficientes de variação entre os valores da literatura e os valores obtidos para os padrões índio e zinco foram, respectivamente, 0,33% e 0,08%. A Equação 3.1 foi utilizada para encontrar os coeficientes de variação.

$$C_V = \frac{\sigma}{m} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Sendo:  $C_V$ : coeficiente de variação;  $\sigma$  : desvio padrão e  $m$ : média dos valores.

Outra calibração realizada foi a da linha-base. Essa linha é definida como a curva entre a temperatura inicial e a temperatura final na região do pico de fusão. Nessa calibração procura-se obter uma linha o mais horizontal possível e próxima de zero, em  $\mu\text{V}$ . O programa de calibração é usado para alinhar a linha-base e zerar o sinal do fluxo de calor, criando assim uma linha-base corrigida entre o intervalo de temperatura a ser analisado ( $46,84\text{ }^\circ\text{C}$  e  $302,88\text{ }^\circ\text{C}$ ), como mostra a Figura 3.3.



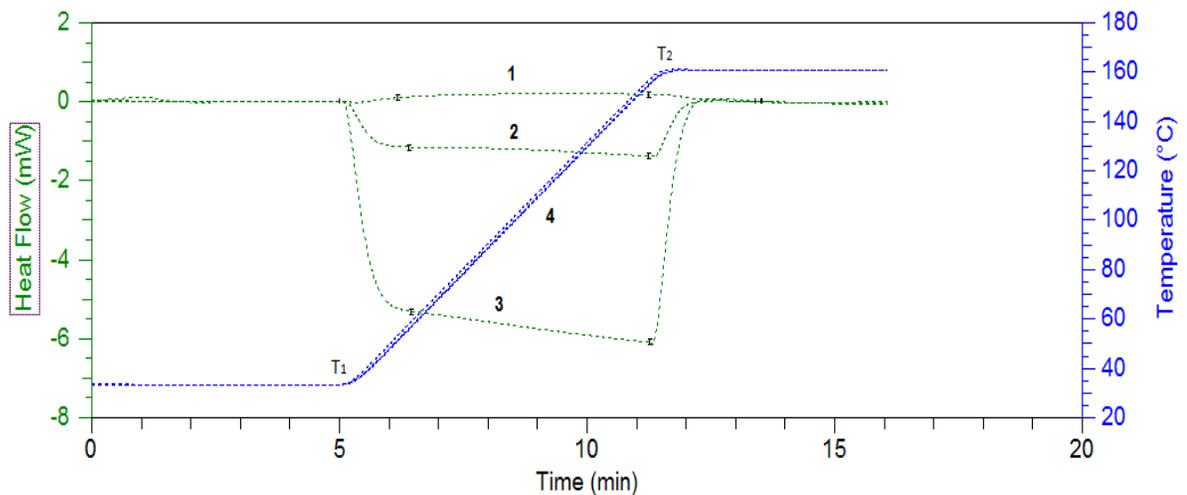
**Figura 3.3 .** Curva térmica diferencial obtida com a calibração da linha-base a uma taxa de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### **3.3.2 Preparação das amostras**

Para todos os ensaios, validação da técnica e ensaios posteriores, a mesma forma de preparação foi empregada. Amostras entre 2 e 5 mg foram pesadas dentro do cadinho de alumínio na microbalança. Em seguida o cadinho foi fechado hermeticamente, com auxílio da prensa encapsuladora.

### **3.3.3. Determinação da capacidade calorífica**

Cada determinação de  $c_p \times \text{Temperatura}$ , conforme a Figura 3.4, foi necessária a realização de três etapas. Primeiramente o experimento para obtenção da linha-base, em seguida a obtenção da curva da safira e por último o experimento para obtenção da curva da amostra.



**Figura 3.4** – Curvas obtidas no DSC, para determinar  $c_p$ : (1) curva da linha-base, (2) curva da amostra, (3) curva da safira e (4) programa de aquecimento.

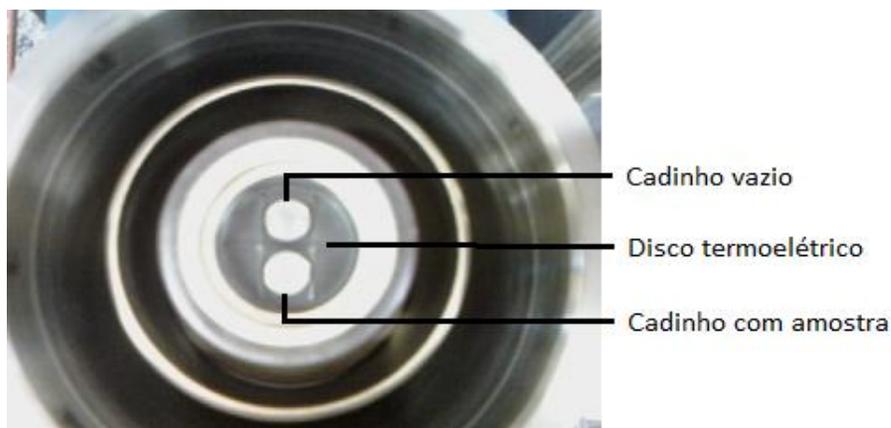
a) Linha-base

A linha-base foi obtida a partir da exploração no calorímetro de dois cadinhos vazios, previamente pesados e colocados cuidadosamente sobre os discos termoeletricos do DSC.

b) Curva da amostra padrão (safira)

A safira foi usada como padrão de calibração para o  $c_p$ , por ser a substância recomendada pela Norma ASTM através da designação E1269-05, ser um material quimicamente estável no ar, com elevado ponto de fusão (próximo de 2030 °C), por possuir alta pureza e elevado valor de  $c_p$ . Também por não ser volátil, não higroscópico e aparentemente não apresentar transições sólido-sólido (Ginnings e Furukawa, 1953).

A obtenção da curva da safira foi realizada da mesma forma que a linha-base, com a diferença de não mais os dois cadinhos estarem vazios, mas sim um cadinho vazio em seu respectivo disco termoeletrico e o outro cadinho contendo 22,767 mg de safira. A Figura 3.5 indica a ordem das posições dos cadinhos.



**Figura 3.5** – Vista superior do forno do DSC; posicionamento dos cadinhos no disco termoeletrico.

### c) Curva para a amostra

Após o cadinho ser lacrado com a amostra em seu interior, o conjunto contendo a amostra foi levado para dentro da célula do equipamento de DSC e colocado sobre o disco termoeletrico (Figura 3.5). No outro disco termoeletrico foi colocado o cadinho de referência (vazio).

Determinadas as curvas necessárias para obtenção da capacidade calorífica, a metodologia experimental aplicada para os três procedimentos foi:

- Aquecer o calorímetro da temperatura ambiente até a temperatura inicial ( $T_1$ );
- Manter por 5 minutos na temperatura inicial (isoterma inicial);
- Rampa de aquecimento da temperatura inicial ( $T_1$ ) até a temperatura final ( $T_2$ );
- Manter por 5 minutos na temperatura final (isoterma final).

Esse procedimento foi repetido em todos os casos para a medição do  $c_p$ . Os segmentos isotérmicos iniciais e finais foram empregados no sentido de se obter um sistema estabilizado antes e após o segmento dinâmico.

Para a obtenção de todas as curvas a taxa utilizada foi de 20 °C/min e massa variando entre 2 e 5 mg.

### 3.3.4. Tratamento matemático para obtenção da Capacidade Calorífica

Os resultados obtidos no DSC, foram determinados utilizando dois métodos diferentes:

- » Método 1: *Software Thermal Specialty Library* versão 2.2, fornecido pela TA Instruments;
- » Método 2: Modelo apresentado por Lee (2001) como método da Amplitude.

O programa do método 1 analisa os dados de substâncias em estado sólido ou líquido, obtidos a partir do DSC. O programa sobrepõe os três arquivos obtidos pelos três experimentos descritos anteriormente no item 3.2.3, como mostra a Figura 3.6 e aplica as seguintes Equações 3.2 e 3.3.

$$E = [b/(60.D_{St})][W_{St}.c_{p(St)} + \Delta W.c_{p(C)}] \quad (3.2)$$

Sendo:

b= taxa de aquecimento (K/min);

$c_{p(St)}$  = capacidade calorífica da safira a uma dada temperatura (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);

$c_{p(C)}$  = capacidade calorífica do material do cadinho a uma dada temperatura (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);

E = sensibilidade calorimétrica do DSC;

$D_{St}$  = deslocamento vertical entre a linha-base e a safira, a uma dada temperatura (mW);

$W_{St}$  = massa da safira (mg);

$\Delta W$  = diferença de massa entre cadinho da amostra e cadinho da referência.

Usando a sensibilidade calorimétrica,  $E$ , calculada pela Equação 3.1, a capacidade calorífica é obtida pela Equação 3.3:

$$c_{p(S)} = \frac{60.E.D_S}{W_S.b} - \frac{\Delta W.c_{p(St)}}{W_S} \quad (3.3)$$

Sendo:

$c_{p(S)}$  = capacidade calorífica da amostra (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

$D_S$  = Deslocamento vertical da linha-base para linha da amostra, a uma dada temperatura (mW).

$W_S$  = massa da amostra (mg).

Para a obtenção dos valores de  $c_p$  pelo método 2 na faixa de temperatura desejada, foi usada a Equação 3.4, conforme Flynn, 1993 e Lee, 2001.

$$c_p^S = \frac{m_{St}}{m_S} \times \frac{A_S}{A_{St}} \times c_p^{St} \quad (3.4)$$

Sendo:

$c_p^S$  = capacidade calorífica da amostra ( $J.g^{-1}K^{-1}$ ).

$c_p^{St}$  = capacidade calorífica da safira ( $J.g^{-1}K^{-1}$ ).

$A^S$  = amplitude entre a curva da amostra e a curva da linha base (mm)

$A^{St}$  = amplitude entre a curva da safira e a curva da linha base (mm)

$m^S$  = massa da amostra (mg)

$m^{St}$  = massa da safira (mg)

Os valores de  $A^S$  e  $A^{St}$  (amplitudes amostra e referência, respectivamente), na temperatura desejada, foram determinados com auxílio do *software* Universal Analysis 2000 da TA Instruments. Esse programa mostra o fluxo da calor para cada experimento em toda faixa de temperatura estudada, podendo assim determinar a diferença entre o fluxo de calor entre a linha-base e a referência e a diferença do fluxo de calor entre a linha-base e a safira. A Figura 3.6 mostra as curvas sobrepostas.

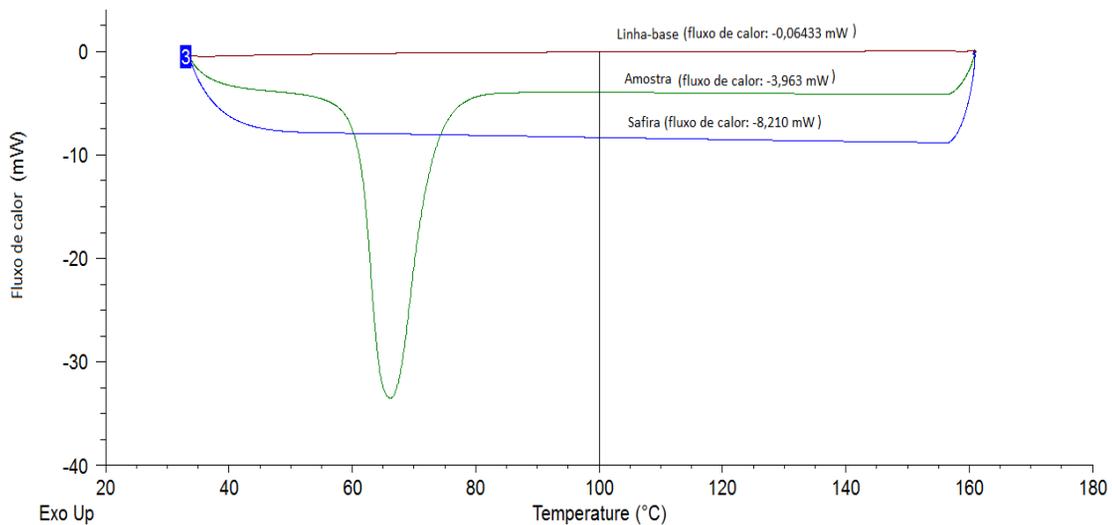


Figura 3.6 – Curvas sobrepostas no software Universal Analysis 2000.

### 3.3.5 Determinação do intervalo de temperatura dos experimentos

Para obter a maior faixa de capacidade calorífica possível, na forma líquida, para cada ácido graxo, seria necessário aplicar uma exploração calorimétrica até elevadas temperaturas. Porém, sabe-se que próximo da temperatura de ebulição os ácidos graxos começam a oxidar, degradar e consequentemente começam a perder massa, o que influenciaria no resultado da capacidade calorífica. Por essa razão os ácidos graxos foram divididos em grupos, de acordo com o ponto de ebulição, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Distribuição dos grupos dos ácidos graxos estudados e seus intervalos de temperatura

	Ácidos	Ponto de ebulição	Intervalo de temperatura estudado
<b>Grupo 1</b>	Caprílico (C <sub>8</sub> )	512,70 K	308 – 473 K
	Cáprico (C <sub>10</sub> )	543,00 K	
<b>Grupo 2</b>	Láurico (C <sub>12</sub> )	571,70 K	308 – 523 K
	Mirístico (C <sub>14</sub> )	599,20 K	
<b>Grupo 3</b>	Palmitico (C <sub>16</sub> )	624,00 K	308 – 573 K
	Esteárico (C <sub>18</sub> )	648,20 K	
<b>Grupo 4</b>	Oléico (C <sub>18</sub> )	632,85 K	308 – 573 K
	Linoléico (C <sub>18</sub> )	627,85 K	

Os ácidos do grupo 1 foram estudados até 473 K, chegando próximo do ponto de ebulição de seus reagentes, porém mantendo uma diferença de 39,7 K e 70,0 K para o ponto de ebulição do C<sub>8</sub> e C<sub>10</sub> respectivamente. O grupo 2 foi explorado até 523 K, e manteve uma distância na temperatura de 48,7 K e 76,2 K do ponto de ebulição do C<sub>12:0</sub> e C<sub>14:0</sub> respectivamente. O grupo 3 seguiu a mesma linha que os grupos anteriores, indo até 573 K, e manteve uma diferença de temperatura de 51,0 K e 75,2 K do ponto de ebulição do C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub> respectivamente. O 4º grupo foi estabelecido pelos ácidos oléico e linoléico por apresentarem insaturações em suas cadeias e o intervalo de temperatura deste grupo foi o mesmo do grupo 3. A temperatura inicial, para todos os grupos, foi sempre de 308 K.

Para o reagente de validação de técnica, tetradecano, foi aplicado o intervalo de temperatura entre 308 K e 433 K. Este intervalo foi determinado para ficar de acordo com os valores encontrados na literatura, que está entre 333 K a 383 K.

### **3.3.6. Método de Contribuição de Grupos**

O método de contribuição de grupos é uma proposta de estimativa da capacidade calorífica de compostos orgânicos líquidos em função da temperatura de compostos graxos encontrados em óleos e gorduras. A equação utilizada para correlacionar a capacidade calorífica de líquido em J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, em função da temperatura ,*T*, em k do componente *i* é a equação 3.5 de Ceriani et al., (2009). Um exemplo para o cálculo está apresentado no Apêndice C.

$$cp_i^l = \sum_k N_k \cdot (A_k + B_k \cdot T) \quad (3.5)$$

Sendo:

N<sub>k</sub>: o número de grupos *k* na molécula;

A<sub>k</sub> e B<sub>k</sub>: parâmetros obtidos da regressão de dados experimentais;

k: representa os grupos do componente *i*.

**Tabela 3.3** – Parâmetros de ajuste para a equação 3.5 (Ceriani et al., 2009)

Grupo	A <sub>k</sub>	B <sub>k</sub>
CH <sub>3</sub>	14,5504	0,05406
CH <sub>2</sub>	19,539	0,038211
COOH	-49,7595	0,42115
CH=CH	-130,42	0,54731
OH	-205,8	0,89618
COO	26,261	0,12317
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	181,89	-0,37671

A Tabela 3.4 indica os grupos presentes nos ácidos graxos e sua quantidade. A tabela 3.5 mostra o comprimento dos ácidos graxos e a faixa de temperatura usada no ajuste de contribuição de grupos.

**Tabela 3.4** – Número de grupos para cada ácido graxo

Ácidos	CH <sub>3</sub> Ngrp1	CH <sub>2</sub> Ngrp2	COOH Ngrp3	CH=CH Ngrp4	OH Ngrp5	COO Ngrp6	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> Ngrp7
C <sub>8:0</sub>	1	6	1	0	0	0	0
C <sub>10:0</sub>	1	8	1	0	0	0	0
C <sub>12:0</sub>	1	10	1	0	0	0	0
C <sub>14:0</sub>	1	12	1	0	0	0	0
C <sub>16:0</sub>	1	14	1	0	0	0	0
C <sub>18:0</sub>	1	16	1	0	0	0	0
C <sub>18:1</sub>	1	14	1	1	0	0	0
C <sub>18:2</sub>	1	12	1	2	0	0	0

**Tabela 3.5** – Comprimento da cadeia carbônica dos compostos graxos e faixa de temperatura usada no ajuste de Ceriani et al., 2009

Classe de compostos	Ácidos graxos saturados	Ácidos graxos insaturados
Comprimento da cadeia carbônica	5 – 26	18
Faixa de temperatura (K)	298 - 523	298 - 423

Além do método de contribuição de grupos, os resultados obtidos experimentalmente de  $c_p$ , foram comparados com dados dos trabalhos de Cedeño et al., (2000) que também trabalhou com a técnica de DSC e Schaak et al., (1982) que utilizou calorímetro adiabático.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados observados na etapa de validação da técnica, a fim de verificar se a mesma é confiável, através da comparação dos resultados obtidos com resultados encontrados na literatura para o hidrocarboneto tetradecano ( $C_{14}H_{30}$ ). Também serão apresentados os resultados da capacidade calorífica dos ácidos graxos. As tabelas contendo os valores dos experimentos das duplicatas, fluxos de calor para linha-base, safira e amostras estão no Apêndice A e as curvas térmicas diferenciais estão no Apêndice B.

### 4.1. Ensaio para validação da técnica

A validação da técnica foi realizada com tetradecano. Esse hidrocarboneto foi utilizado por ter propriedades físicas semelhantes às amostras, possuir dados na literatura e teve por objetivo comprovar a eficiência do equipamento montado para a obtenção dos resultados de capacidade calorífica de ácidos graxos. Os dados obtidos foram comparados com os dados relatados por Khasanshin et al. (2002) que utilizou um método acústico de determinação de propriedades e com as respostas pelo método de contribuição de grupos para determinar os desvios relativos entre os métodos. Os mesmos estão apresentados na Tabela 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

**Tabela 4.1** – Resultados da capacidade calorífica experimental (método 1) e da literatura (Khasanshin et al., 2002)

Temperatura (K)	Experimental $c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Literatura	* Desvio relativo (%)
333	445,19	457,09	2,60
343	452,53	463,44	2,35
353	459,47	469,99	2,24
363	465,03	476,73	2,46
373	467,41	483,67	3,36
383	473,36	490,82	3,56

$$* \text{Desvio relativo \%} = \left| \frac{\text{literatura} - \text{experimental}}{\text{literatura}} \right| \times 100$$

**Tabela 4.2** – Resultados da capacidade calorífica experimental (método 2) e da literatura (Khasanshin et al., 2002)

Temperatura (K)	Experimental $c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Literatura	*Desvio relativo
333	453,52	457,09	0,78
343	462,94	463,44	0,10
353	471,97	469,99	0,42
363	479,61	476,73	0,58
373	484,07	483,67	0,08
383	492,21	490,82	0,28

$$* \text{Desvio relativo \%} = \left| \frac{\text{literatura} - \text{experimental}}{\text{literatura}} \right| \times 100$$

Os desvios relativos apresentados pelo método 2 foram todos menores que 1%, estando assim, muito próximos dos valores encontrados na literatura. Para o primeiro método, a variação dos desvios foi entre 2 e 4 %. Os valores observados para ambos os métodos foram menores que 5 %, estando assim de acordo com Santos et al., (2006), que em seu estudo verificou que a precisão desta técnica para medida de  $c_p$  pode sofrer variação entre 1 e 5 %.

Relacionando os resultados experimentais com os resultados pela contribuição de grupos foram observados os desvios apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

**Tabela 4.3** – Resultados da capacidade calorífica experimental (método 1) e contribuição de grupos

Temperatura (K)	Experimental $c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Contribuição de Grupos	* Desvio relativo (%)
333	445,19	452,26	1,56
343	452,53	457,93	1,18
353	459,47	463,60	0,89
363	465,03	469,26	0,90
373	467,41	474,93	1,58
383	473,36	480,60	1,51

$$* \text{Desvio relativo \%} = \left| \frac{\text{literatura} - \text{experimental}}{\text{literatura}} \right| \times 100$$

**Tabela 4.4** – Resultados da capacidade calorífica experimental (método 2) e contribuição de grupos

Temperatura (K)	Experimental	Contribuição de Grupos	*Desvio relativo
333	453,52	452,26	0,28
343	463,04	457,93	1,12
353	471,97	463,60	1,81
363	479,51	469,26	2,18
373	484,07	474,93	1,92
383	492,21	480,60	2,46

$$* \text{Desvio relativo \%} = \left| \frac{\text{literatura} - \text{experimental}}{\text{literatura}} \right| \times 100$$

Pela contribuição de grupos, para ambos os métodos de determinação, os desvios se apresentaram baixos e mais próximos entre si que pela literatura de Khasanshin et al., (2002). A contribuição de grupos também mostrou-se de acordo com Santos et al., (2006), por apresentar desvios menores que 5 %.

## 4.2. Ensaio com ácidos graxos

Serão discutidos os resultados dos ácidos graxos de forma separada, de acordo com os grupos propostos.

### 4.2.1 Grupo 1

O grupo 1 é formado pelos ácidos caprílico e cáprico. O ácido caprílico é o único ácido saturado, dentre os estudados, que tem ponto de fusão inferior à temperatura ambiente (298,15 K) e que não sofreu mudança de fase dentro do calorímetro. Foi o único ácido também que apresentou valores de capacidade calorífica sempre crescentes. O intervalo, verificado na Tabela 4.5, de bons resultados, para C<sub>8</sub>, foi de 323K a 423 K. Pode-se considerar bons resultados a partir do momento em que os valores começam a seguir uma sequência crescente com passos regulares e próximos. Os demais dados foram considerados

ruins, pois aumentaram com passos não regulares e distantes do valor anterior e seguinte, com o aumento da temperatura. Como por exemplo pelo método 2, de 313 K para 318 K a capacidade calorífica aumentou 23,501 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Um aumento muito maior do que de 333 K para 338 K, pelo mesmo método, que foi de 4,261 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Para o ácido cáprico o intervalo de bons resultados está entre 323 K e 463 K.

O equipamento necessita de um delta de temperatura para começar a registrar os dados e assim fornecer os resultados (reta em declínio até aproximadamente 321 K para C<sub>8</sub> e 323 para C<sub>10</sub>, apresentada na Figura 4.1). Para os ácidos do grupo 1 foram necessários 15 K para o equipamento iniciar esse registro. Isso aconteceu devido os ácidos já se apresentarem na forma líquida após a temperatura de 308 K (temperatura de início dos experimentos).

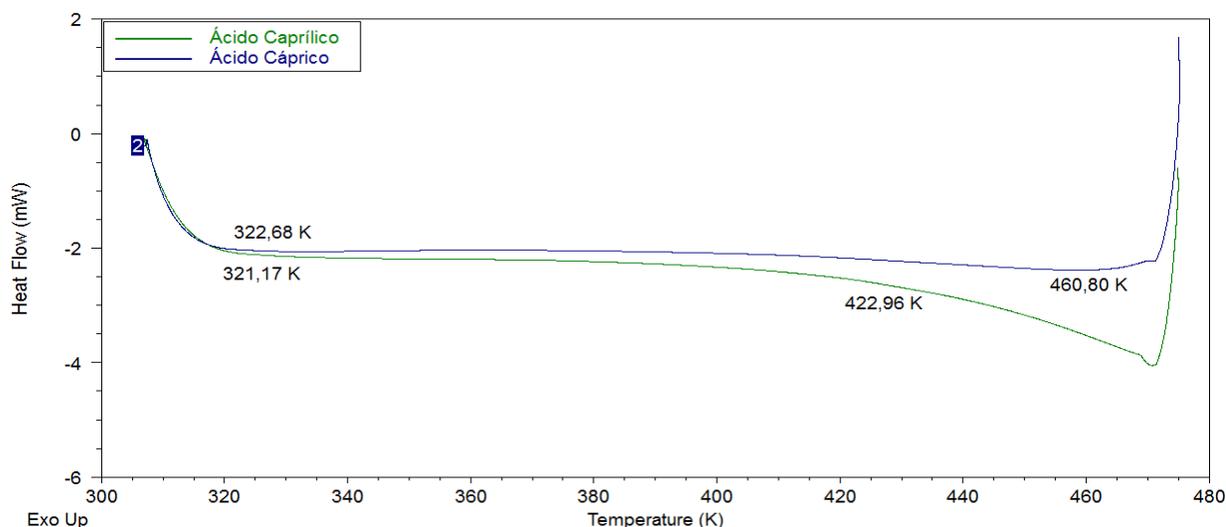
Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados médios dos valores dos experimentos que obtiveram repetibilidade.

Tabela 4.5 Valores médios de  $c_p$ , pelos métodos 1 e 2, dos ácidos caprílico e cáprico

Temperatura (K)	$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	
	Caprílico		Cáprico	
	Método 2	Método 1	Método 2	Método 1
313	245,19	257,12	360,13	361,91
318	268,69	273,56	361,66	365,01
<b>323</b>	<b>286,93</b>	<b>288,85</b>	<b>360,95</b>	<b>364,33</b>
328	285,84	288,56	364,85	365,53
333	288,10	288,56	369,90	371,56
338	292,36	293,32	373,98	378,62
343	297,41	300,53	376,90	381,03
348	300,32	306,16	379,18	385,00
353	303,12	310,91	381,74	385,17
358	305,58	314,09	384,30	385,69
363	308,95	315,53	387,32	388,79
368	311,81	319,57	390,53	392,40
373	314,66	322,16	393,51	398,43
378	318,72	324,33	396,68	400,33
383	321,22	327,35	400,67	404,63
388	323,97	328,51	404,76	407,91
393	327,42	330,67	408,41	412,73
398	331,64	334,13	412,77	417,90
403	335,84	338,31	416,45	421,00
408	342,69	342,64	420,39	423,24
413	346,69	348,27	424,98	425,82
418	349,93	351,01	429,46	429,96
<b>423</b>	<b>356,14</b>	<b>358,65</b>	434,49	435,99
428	365,83	374,66	441,02	440,64
433	378,38	379,70	446,40	447,70
438	392,45	390,52	451,74	453,73
443	406,30	403,64	456,70	460,45
448	422,34	413,59	461,47	463,55
453	444,73	437,24	465,43	470,09
458	465,42	460,61	468,00	472,85
<u>463</u>	491,85	488,15	<u>467,57</u>	<u>472,16</u>
468	519,63	515,55	458,77	461,48
473	542,55	534,59	422,21	437,36

Após a temperatura de 423 K para o C<sub>8:0</sub> e 463 K para C<sub>10</sub> os valores de capacidade calorífica foram desconsiderados. Costa Neto et al., (2000) verificaram que o aquecimento a temperaturas próximas de 523 K ocasiona reações de decomposição térmica em óleos vegetais. Para o ácido cáprico isso foi observado em temperaturas próximas de 463 K, pois foi a partir desse ponto que o valor do  $c_p$  começou a

decrecer. O ácido caprílico foi o único ácido que não demonstrou tal comportamento de decréscimo, continuou evidenciando valores de  $c_p$  crescentes com o aumento da temperatura. Essa conduta pode ser melhor entendida ao se observar a curva térmica diferencial do grupo 1, Figura 4.1.

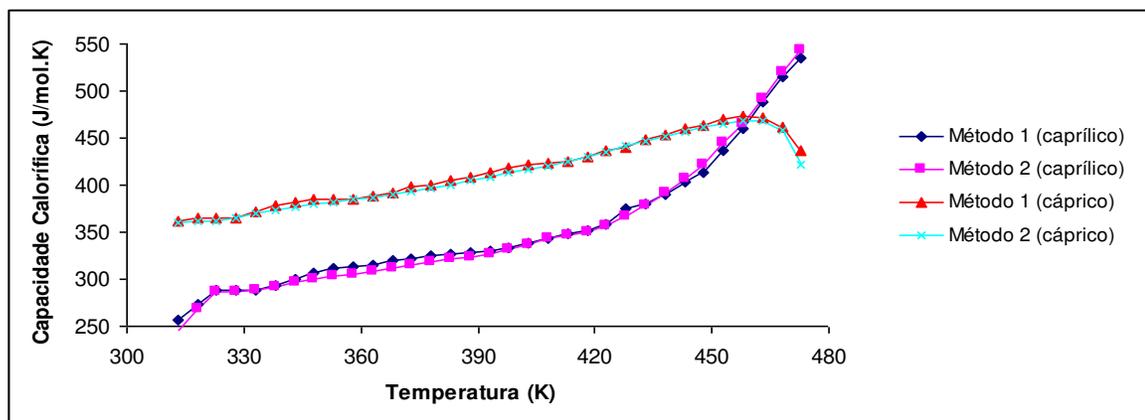


**Figura 4.1** – Curva térmica diferencial das curvas dos ácidos do Grupo 1.

Na Figura 4.1, gerada com os experimentos dos ácidos do grupo 1, é possível destacar algumas temperaturas. A curva do ácido caprílico indica temperaturas de início e final de obtenção de dados em torno de 321 K (temperatura em que o equipamento começa a manter estabilidade em seu funcionamento) e 423 K (temperatura em que o ácido começa a exigir mais calor para que aconteça o fenômeno de mudança de fase, início da vaporização), respectivamente. O que foi comprovado com os resultados demonstrados na Tabela 4.5 e assim definido o intervalo de dados de capacidade calorífica. Para todas as amostras de ácido caprílico não foi observado o início da decomposição, apenas a tendência a formação do pico de vaporização, que só não foi completada pois a temperatura final estipulada foi anterior à temperatura desse fenômeno, para esse ácido. Este comportamento demonstra que, para ácidos de cadeias curtas, o fenômeno de vaporização se dá antes da decomposição.

A curva térmica diferencial do ácido cáprico apresentou as temperaturas 322,68 K como inicial e 460,80 K, final, ou seja, temperaturas limitantes para os resultados aproveitáveis de  $c_p$ . A partir da temperatura limitante final (460,80 K) a curva térmica diferencial apresentou um degrau no sentido exotérmico, indicando o início da decomposição do ácido, dessa forma, início de perda de massa. Como

não é possível o controle da perda de massa no DSC, não foi possível determinar a capacidade calorífica desse ponto em diante.



**Figura 4.2** Resultados da capacidade calorífica pelos métodos 1 e 2.

A Figura 4.2 apresenta o gráfico com dados da capacidade calorífica dos ácidos do primeiro grupo, pelos dois métodos. Observa-se que os valores evoluíram sempre de forma próxima e com mesma tendência, quando comparados entre si para o mesmo ácido. Os pontos da curva do ácido caprílico aumentaram espaçadamente, após 433 K, para todos os experimentos realizados.

A partir de 463 K, para o ácido cáprico, o  $c_p$  diminui com o aumento de temperatura. Esse comportamento é devido ao início de degradação, que foi observado na curva térmica diferencial, a partir da temperatura de 460,80 K (Figura 4.1).

Através dos resultados experimentais foi possível gerar equações empíricas para determinação da capacidade calorífica. Foram definidas três equações para cada ácido: Equação do método 1, Equação do método 2 e Equação da média dos dois métodos. Os modelos estão dispostos na Tabela 4.6 e a faixa de temperatura foi de 323 a 423 K e 323 a 463 K para os ácidos caprílico e cáprico respectivamente.

**Tabela 4.6** Equações empíricas dos ácidos do grupo 1

	Caprílico	Cáprico
<b>Método 1</b>	$c_p = 0,0047T^2 - 2,7909T + 699,14(\delta=0,82)$	$c_p = 0,0023T^2 - 0,9964T + 450,83(\delta=0,62)$
<b>Método 2</b>	$c_p = 0,0063T^2 - 3,9547T + 910,94(\delta=0,99)$	$c_p = 0,0023T^2 - 0,9794T + 443,88(\delta=1,28)$
<b>Média</b>	$c_p = 0,0055T^2 - 3,3728T + 805,04(\delta=1,27)$	$c_p = 0,0023T^2 - 0,9879T + 447,35(\delta=0,91)$

$c_p$  em  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ; T em K;  $\delta$ : desvio médio relativo

## 4.2.2 Grupo 2

Através dos métodos matemáticos de determinação da capacidade calorífica, o ácido láurico apresentou bons resultados entre 348 K e 458 K. O início desses bons resultados, pela análise visual da curva térmica diferencial, Figura 4.3, se dá em temperaturas próximas de 342 K, que é a temperatura em que volta a formar uma linha na curva térmica diferencial após o pico de fusão. Ao longo da formação desta linha verifica-se que os valores da capacidade calorífica aumentam de forma moderada. Ao se perceber um decréscimo dos dados, que nesse caso se dá após 458 K, considera-se como o ponto no qual começa a ter perda de massa (início do processo de degradação) e com isso valores duvidosos de  $c_p$ . Por essa razão, esses dados incertos não serão levados em conta. Para o ácido mirístico, os resultados adequados começam a partir de 358 K (temperatura seguinte a 353,07 K em que a curva térmica diferencial volta a formar uma linha após o fenômeno de fusão, como mostra a Figura 4.3) e vai até 453 K que é a temperatura de surgimento do primeiro degrau no sentido exotérmico (perda de massa com início da degradação). O equipamento começou a apresentar resultados de  $c_p$  40 e 50 K ( $C_{12:0}$  e  $C_{14:0}$  respectivamente) após a temperatura inicial dos experimentos, devido ao retorno à linha-base após o fenômeno de fusão dos ácidos graxos. Vale ressaltar que as temperaturas indicadas na curva térmica diferencial como temperaturas limitantes de resultados positivos é apenas uma aproximação, pois se dá de uma forma visual. O limite de bons e confiáveis resultados de capacidade calorífica só pode ser afirmado quando aplicado algum método matemático já desenvolvido e avaliado, como os métodos 1 e 2 utilizados neste trabalho.

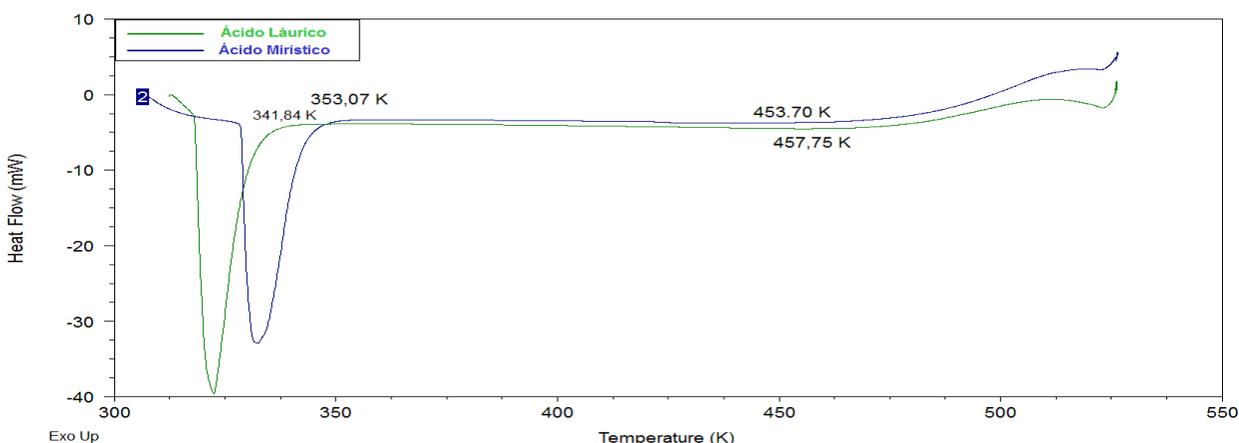


Figura 4.3 Curvas térmicas diferenciais dos ácidos do Grupo 2.

Através da Tabela 4.7, que indica a média dos resultados da capacidade calorífica dos ácidos mirístico e láurico para os dois métodos verificados, e da Figura 4.4, pode-se observar que os resultados para ambos os métodos ficaram próximos. Nessa mesma tabela são apresentados os valores que podem ser considerados adequados (de 358 K a 453 K para mirístico e 348 K a 458 K para láurico) e também os valores que apresentaram comportamento fora do padrão, sendo considerados errados.

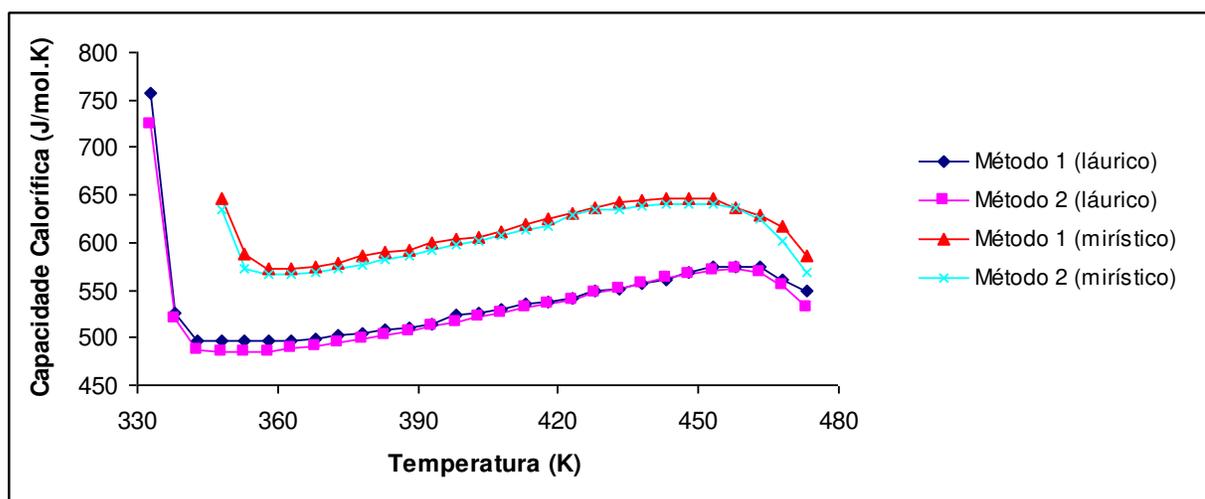


Figura 4.4 Resultados da capacidade calorífica pelos métodos 1 e 2.

A Figura 4.4 mostra a variação da capacidade calorífica em relação a temperatura, para os dois métodos. É possível notar que os valores aumentaram de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, quase que na mesma proporção, sempre próximos e algumas vezes se sobrepondo. Os dois primeiros pontos, para os dois ácidos, apresentaram valores altos devido ao fim do fenômeno de fusão, sendo normalizado nos pontos seguintes.

**Tabela 4.7** Valores médios de  $c_p$ , pelos métodos 1 e 2, dos ácidos mirístico e láurico

Temperatura (K)	$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	
	Láurico		Mirístico	
	Método 2	Método 1	Método 2	Método 1
343	487,009	497,387	1027,681	1050,050
<b>348</b>	<b>485,798</b>	<b>495,985</b>	634,423	646,975
353	485,263	496,185	571,909	587,599
<u>358</u>	485,938	496,386	<u>565,985</u>	<u>572,526</u>
363	488,262	497,187	565,910	572,298
368	491,447	498,389	568,136	575,038
373	494,818	502,595	571,774	578,920
378	498,802	504,999	576,564	586,228
383	502,936	508,004	581,698	589,654
388	507,165	509,606	586,887	592,166
393	511,444	514,214	591,618	599,017
398	516,359	523,028	596,929	602,671
403	521,224	525,431	602,142	605,640
408	526,038	529,037	607,246	611,349
413	531,352	536,249	612,426	618,429
418	535,694	536,649	616,884	624,366
423	540,297	541,056	628,732	630,532
428	547,213	548,468	634,591	636,927
433	551,841	550,671	635,435	643,321
438	557,472	557,082	637,832	644,235
443	562,683	561,288	639,877	646,975
448	567,018	568,099	640,591	646,747
<u>453</u>	571,169	573,708	<u>639,954</u>	<u>646,062</u>
<b>458</b>	<b>571,794</b>	<b>574,309</b>	636,091	637,383
463	568,449	573,508	625,339	629,162

A Tabela 4.8 mostra as equações empíricas, pelos dois métodos e o modelo encontrado com a média desses resultados, para os ácidos do grupo 2. A faixa de temperatura dos modelos do grupo 2 foi de 348 a 458 K e 358 a 453 K para os ácidos láurico e mirístico respectivamente.

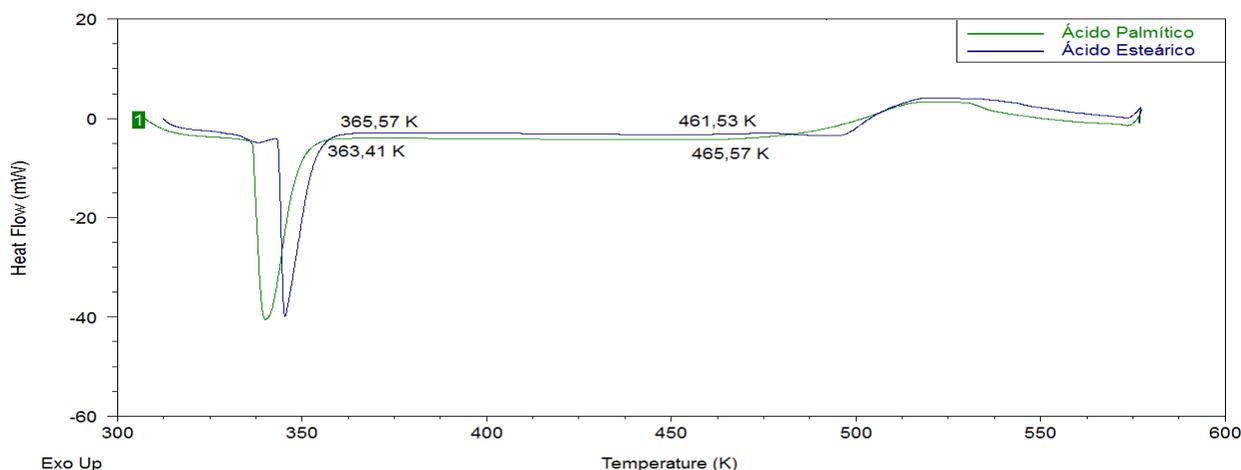
**Tabela 4.8** Equações empíricas dos ácidos do grupo 2

	Láurico	Mirístico
<b>Método 1</b>	$c_p = 0,0044T^2 - 2,7064T + 907,89$ ( $\delta=1,64$ )	$c_p = -0,0005T^2 + 1,3597T + 150,17$ ( $\delta=1,30$ )
<b>Método 2</b>	$c_p = 0,0035T^2 - 1,8922T + 720,36$ ( $\delta=1,10$ )	$c_p = -0,0012T^2 + 1,9351T + 24,589$ ( $\delta=1,13$ )
<b>Média</b>	$c_p = 0,0039T^2 - 2,2993T + 814,12$ ( $\delta=0,24$ )	$c_p = -0,0009T^2 + 1,6474T + 87,38$ ( $\delta=0,24$ )

$c_p$  em  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ; T em K;  $\delta$  desvio médio relativo

### 4.2.3 Grupo 3

O Grupo 3, formado pelos ácidos palmítico e esteárico começou a apresentar bons resultados em torno de 368 K. Esses dois ácidos têm pontos de fusão próximos e, como pode ser observado na curva térmica diferencial da Figura 4.5, após a transição de fase, retornam ao seguimento linear após a temperatura de 363,41 K e 365,57 K para os ácidos graxos palmítico e esteárico respectivamente, ou seja, foi necessário aproximadamente 60 K para começar a ter dados de  $c_p$ .



**Figura 4.5** Curva térmica diferencial dos ácidos do Grupo 3.

Os dados começaram a seguir uma tendência de redução com o aumento de temperatura quando atingiram temperaturas próximas de 453 K. Esse comportamento pode ser devido à perda de massa

recorrente ao início do processo de degradação térmica (degrau no sentido exotérmico). A figura 4.5 apresenta temperaturas finais de capacidade calorífica de 461K e 465K para os ácidos esteárico e palmítico, respectivamente. Os valores, para cada temperatura, estão apontados na Tabela 4.9 e na Tabela 4.10 estão as fórmulas empíricas determinadas através dos dados experimentais, dentro da faixa de temperatura de 368 a 453 K para ambos os ácidos graxos do grupo 3.

**Tabela 4.9** Valores médios de  $c_p$ , pelos métodos 1 e 2, dos ácidos palmítico e esteárico

Temperatura (K)	$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	
	Palmítico		Esteárico	
	Método 2	Método 1	Método 2	Método 1
358	693,722	713,360	910,804	935,645
363	678,488	691,821	793,459	809,053
<b><u>368</u></b>	<b><u>675,252</u></b>	<b><u>680,795</u></b>	<b><u>777,833</u></b>	<b><u>788,570</u></b>
373	675,545	681,052	777,625	788,286
378	678,880	685,411	784,784	794,260
383	683,989	689,001	789,062	799,949
388	689,432	693,616	799,086	807,630
393	694,829	697,975	801,367	808,199
398	699,822	708,488	808,403	815,596
403	706,270	712,591	812,977	817,587
408	710,864	721,053	814,777	822,992
413	716,966	726,694	820,864	828,113
418	720,122	733,105	829,318	834,087
423	723,649	737,208	835,245	838,923
428	730,182	743,105	845,431	851,440
433	740,646	749,516	853,375	860,258
438	743,111	755,670	863,433	867,086
443	745,034	758,490	871,600	875,620
448	745,819	758,234	876,888	888,422
<b><u>453</u></b>	<b><u>744,875</u></b>	<b><u>756,952</u></b>	<b><u>880,675</u></b>	<b><u>890,129</u></b>
458	742,749	750,029	873,229	885,292
463	731,085	747,464	850,645	866,517
468	707,605	722,335	828,606	849,164

A Tabela 4.9 apresenta os bons resultados, que estão entre 368 e 453 K. Os demais são dados incorretos e foram apresentados apenas para observar o comportamento de valores não confiáveis. Uma forma de verificar tal comportamento é analisar o intervalo de 358 K a 363 K do ácido esteárico (método 2). Esse intervalo apresenta valores decrescentes de  $c_p$  que vai de 910,804 a 793,459 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Primeiramente o fato de o valor diminuir com o aumento de temperatura já é um indicador de erro, na sequência a diferença na capacidade calorífica foi de 117,345 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>: muito alto para uma pequena diferença de temperatura.

**Tabela 4.10** Equações empíricas dos ácidos do grupo 3

	<b>Palmítico</b>	<b>Esteárico</b>
<b>Método 1</b>	$c_p = 0,0068T^2 - 4,6382T + 1476,7$ ( $\delta=0,82$ )	$c_p = 0,0078T^2 - 5,1895T + 1638,9$ ( $\delta=0,45$ )
<b>Método 2</b>	$c_p = 0,004T^2 - 2,4448T + 1032,7$ ( $\delta=1,31$ )	$c_p = 0,0053T^2 - 3,0447T + 1184,6$ ( $\delta=0,79$ )
<b>Média</b>	$c_p = 0,0054T^2 - 3,5415T + 1254,7$ ( $\delta=0,90$ )	$c_p = 0,0065T^2 - 4,1171T + 1411,8$ ( $\delta=0,83$ )

$c_p$  em J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ; T em K;  $\delta$ : desvio médio relativo

A Figura 4.6 mostra o comportamento da capacidade calorífica com o aumento de temperatura dos ácidos esteárico e palmítico pelos dois métodos. Os valores começam a aumentar a partir de 368 K e a diminuir a partir 453 K. A capacidade calorífica do C<sub>18</sub> foi sempre maior que a capacidade calorífica do C<sub>16</sub>, ou seja, o  $c_p$  aumentou de acordo o tamanho da cadeia carbônica, quando comparados em uma mesma temperatura. Este comportamento foi contrário ao observado por Cedeño et al., (2000), em seu estudo, quando mediu a capacidade calorífica dos ácidos graxos palmítico e esteárico e obteve, em alguns pontos,  $c_p$  maior para o ácido de menor cadeia quando comparado numa mesma temperatura com o  $c_p$  do outro ácido, porém sempre valores muito próximos.

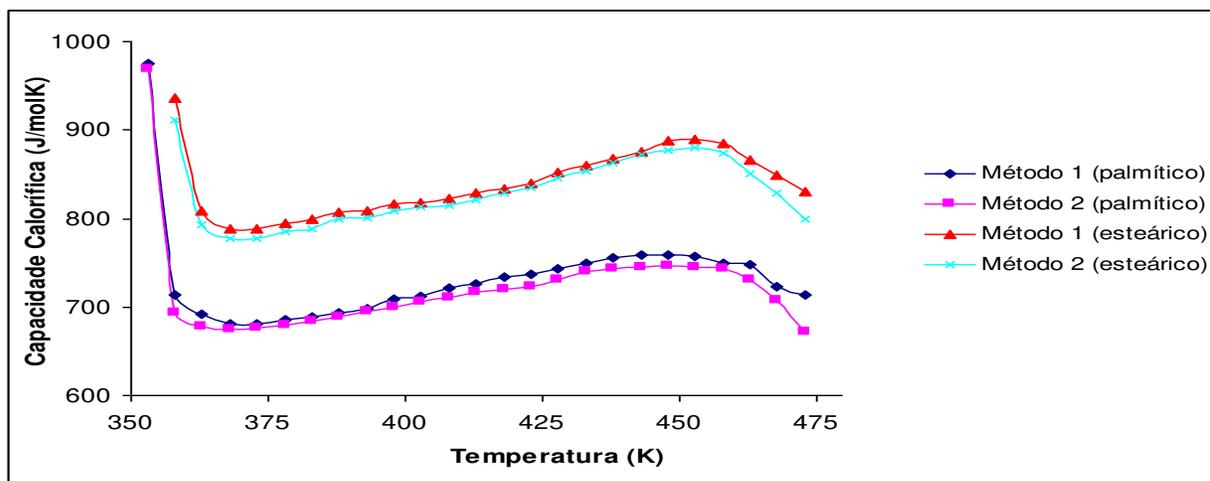


Figura 4.6 Resultados da capacidade calorífica pelos métodos 1 e 2.

Os ácidos do grupo 3 tiveram a mesma resposta entre os métodos utilizados que os demais ácidos dos outros grupos (tendência a aumento de  $c_p$  com aumento de temperatura e pontos sobrepostos em sua maioria).

#### 4.2.4 Grupo 4

O grupo 4 é formado pelos ácidos graxos oléico (monoinsaturado) e linoléico (poliinsaturado). A presença da dupla ligação cis muda muito a forma da molécula, e como era de se esperar, devido a essa característica o intervalo de  $c_p$  foi menor, quando comparado com o ácido graxo esteárico. Com o aumento das insaturações esse intervalo foi sendo reduzido. O ácido oléico (18:1) apresentou bons resultados de 323 K a 428 K. Já o ácido linoléico (18:2) apenas de 323 K a 378 K, como mostra a Tabela 4.11.

Foi necessário intervalo de temperatura de 10 K para o início de obtenção dos resultados dos ácidos desse grupo, pelo fato de já se encontrarem fundidos no início do experimento. As curvas térmicas diferenciais dos ácidos insaturados são mostradas na Figura 4.7.

Tabela 4.11 Valores médios de  $c_p$ , pelos métodos 1 e 2, dos ácidos oléico e linoléico

Temperatura (K)	$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	
	Oléico		Linoléico	
	Fórmula	Programa	Fórmula	Programa
313	753,508	762,362	627,266	629,599
318	708,737	728,184	624,448	626,795
<b>323</b>	<b>677,774</b>	<b>689,770</b>	<u>622,310</u>	<u>623,710</u>
328	684,243	692,312	636,067	639,134
333	694,589	699,938	650,396	660,728
338	704,138	707,000	663,621	669,142
343	711,761	714,909	671,657	678,957
348	717,458	721,970	676,097	682,884
353	723,447	730,727	678,894	685,968
358	729,703	735,528	679,580	687,651
363	734,205	739,200	681,412	689,334
368	737,970	742,590	686,722	691,858
373	741,619	746,827	688,120	693,540
<u>378</u>	747,296	754,736	<u>689,050</u>	<u>694,943</u>
383	751,291	759,538	674,764	684,005
388	755,400	766,317	661,684	673,629
393	758,047	768,859	649,617	657,363
398	762,244	772,248	631,523	648,108
403	767,869	777,050	604,667	635,769
408	775,444	782,135	568,087	594,263
413	781,953	793,150	524,514	544,624
418	782,301	799,647	472,512	486,011
423	778,467	797,670	412,387	443,664
<b>428</b>	<b>777,076</b>	<b>793,433</b>	349,414	383,368
433	764,556	777,333	284,570	315,220
438	746,926	766,034		
443	712,039	747,109		
448	666,157	703,610		
453	607,482	631,583		

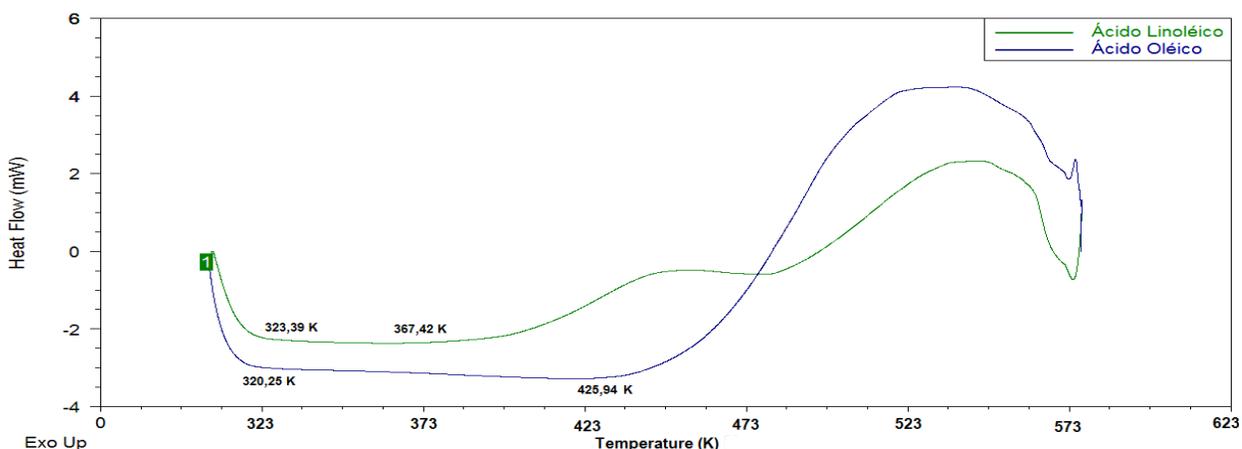


Figura 4.7 Curvas térmicas diferenciais dos ácidos do Grupo 4.

Nas curvas térmicas diferenciais dos outros grupos, a temperatura de início de oxidação se deu próxima a 453 K. Na curva térmica diferencial da Figura 4.7 a temperatura de degradação tende a diminuir com o aumento de insaturações. Esse comportamento acontece pois a estabilidade térmica dos ácidos graxos depende de sua estrutura química e os ácidos graxos saturados são mais estáveis termicamente que os insaturados.

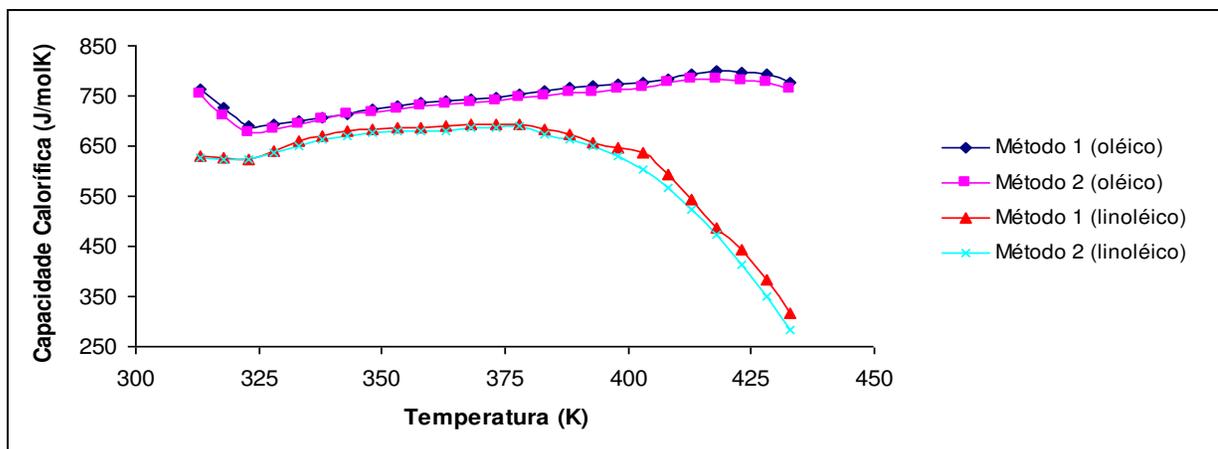
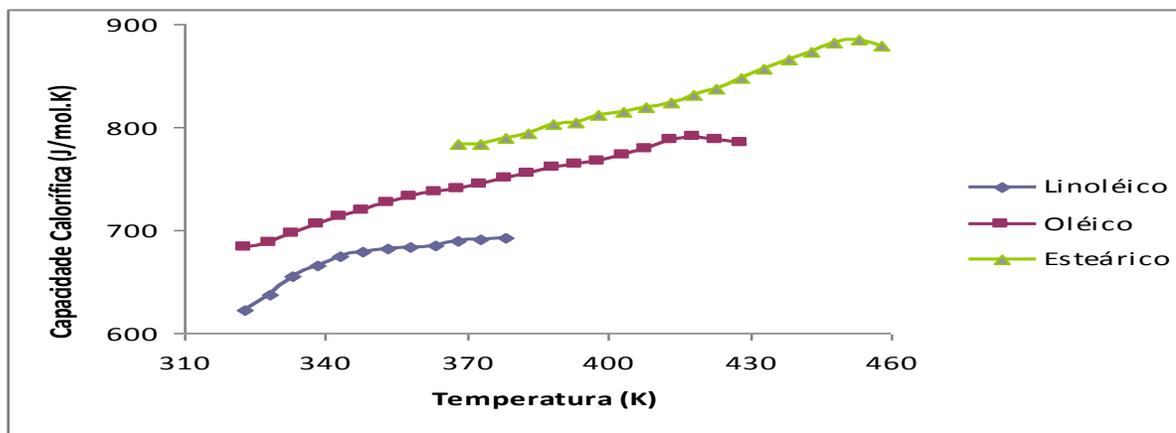


Figura 4.8 Resultados da capacidade calorífica pelos métodos 1 e 2.

A Figura 4.8 compara os métodos 1 e 2 para os ácidos do grupo 4. A resposta da capacidade calorífica para os dois ácidos foi a mesma para ambos os métodos, pois os pontos ficaram sobrepostos ou muito próximos ao longo da temperatura verificada. De 418 K até 428 K, para o ácido oléico, o valor do  $c_p$  começou a decrescer, porém de uma forma amena, sendo assim, esses 10 K considerados bons

resultados. Autores como Cedeño et al. (2000) e Kasprzycka-Guttman et al. (1991), que determinaram capacidade calorífica pelo método de DSC, observaram este comportamento.



**Figura 4.9** Resultados da capacidade calorífica pelo método 2 (amplitude) para  $C_{(18:0)}$ ,  $C_{p(18:1)}$ ,  $C_{(18:2)}$

Na Figura 4.9, estão apresentados os resultados de  $c_p$ , (pela média dos métodos 1 e 2) para os ácidos com 18 átomos de carbono, antes de sofrerem alterações de massa. Como dito anteriormente, o número de insaturações influencia na estabilidade térmica do ácido. Por exemplo, o óleo de girassol, que em sua composição possui de 48 a 74 % de ácido linoléico e uma pequena quantidade de ácidos saturados, irá se decompor mais rápido que o óleo de canola, que possui de 11 a 23 % de ácido linoléico e o restante de ácido oléico e de ácidos saturados (Reda e Carneiro, 2007). O número de insaturações faz com que a capacidade calorífica do ácido diminua. Isso indica que uma quantidade menor de calor é necessária para aumentar em 1 K compostos ricos em ácidos insaturados e consequentemente o início da degradação térmica se dá mais rápido. As fórmulas empíricas, determinadas com dados experimentais, estão dispostas na Tabela 4.12, sendo a faixa de temperatura dos modelos para o ácido graxo oléico de 323 a 428 K e 323 a 378 K para o ácido graxo linoléico.

**Tabela 4.12** Equações empíricas dos ácidos do grupo 4

	Oléico	Linoléico
<b>Método 1</b>	$c_p = -0,0031T^2 + 3,396T - 85,436$ ( $\delta=0,25$ )	$c_p = -0,0344T^2 + 25,226T - 3934,4$ ( $\delta=0,50$ )
<b>Método 2</b>	$c_p = -0,0057T^2 + 5,2473T - 421,47$ ( $\delta=0,28$ )	$c_p = -0,0291T^2 + 21,475T - 3278,9$ ( $\delta=1,27$ )
<b>Média</b>	$c_p = -0,0044T^2 + 4,3216T - 253,46$ ( $\delta=0,21$ )	$c_p = -0,0317T^2 + 23,35T - 3606,7$ ( $\delta=0,42$ )

$c_p$  em  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ; T em K;  $\delta$ : desvio médio relativo

### 4.3 Comparações dos dados experimentais com a literatura

Schaake et al. (1982) determinaram a capacidade calorífica de ácidos graxos na fase líquida. Essa literatura apresenta poucos resultados de  $c_p$  numa faixa pequena de temperatura, indo de 309 K a 353 K. Apenas os ácidos caprílico e cáprico tiveram dados de capacidade calorífica possíveis de serem comparados, pois os pontos obtidos experimentalmente estão dentro do intervalo analisado por Schaake et al. (1982). O desvio relativo para  $C_{10:0}$  variou de 3,05 % e 1,54 % e para  $C_{8:0}$  (apenas um ponto comparado) o desvio foi de 7,72 %. Para os demais ácidos não foi possível determinar os desvios, pois os dados da literatura não estão na mesma temperatura estudada. A Figura 4.10 mostra que mesmo existindo uma distância entre os dados da literatura e experimental é possível observar que há uma mesma tendência entre ambos e que se o comportamento da literatura for mantido (aumento dos valores de  $c_p$  com aumento da temperatura), estes irão se aproximar dos dados experimentais, indicando assim pequenos desvios e resultados próximos. Os resultados utilizados para comparar com as literaturas foram os valores médios entre os método 1 e 2 (tabela 4.13).

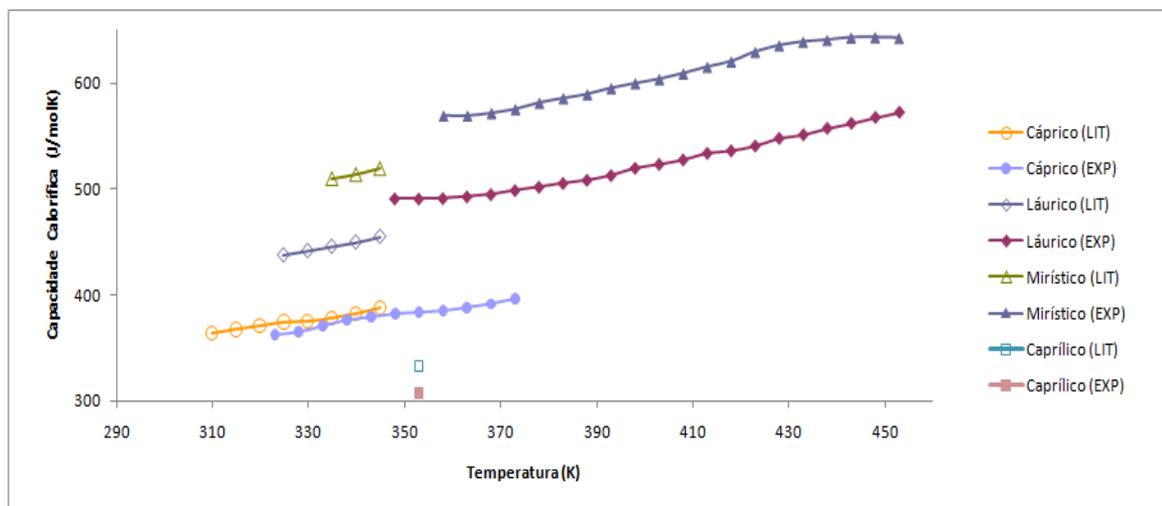


Figura 4.10 Resultados da literatura (Schaake et al., 1982) e experimental (média dos métodos 1 e 2).

Tabela 4.13 Valores médios, entre os método 1 e 2, de  $c_p$

Temperatura (K)	Caprílico	Cáprico	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico
	$c_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )							
323	287,89	362,64					683,77	623,01
328	287,20	365,19					688,28	637,60
333	288,33	370,73					697,26	655,56
338	292,84	376,30					705,57	666,38
343	298,97	378,97					713,34	675,31
348	303,24	382,09	490,89				719,71	679,49
353	307,02	383,46	490,72				727,09	682,43
358	309,84	385,00	491,16	569,26			732,62	683,62
363	312,24	388,06	492,72	569,10			736,70	685,37
368	315,69	391,47	494,92	571,59	678,02	783,20	740,28	689,29
373	318,41	395,97	498,71	575,35	678,30	782,96	744,22	690,83
378	321,53	398,51	501,90	581,40	682,15	789,52	751,02	692,00
383	324,29	402,65	505,47	585,68	686,50	794,51	755,41	
388	326,24	406,34	508,39	589,53	691,52	803,36	760,86	
393	329,05	410,57	512,83	595,32	696,40	804,78	763,45	
398	332,89	415,34	519,69	599,80	704,16	812,00	767,25	
403	337,08	418,73	523,33	603,89	709,43	815,28	772,46	
408	342,67	421,82	527,54	609,30	715,96	818,88	778,79	
413	347,48	425,40	533,80	615,43	721,83	824,49	787,55	
418	350,47	429,71	536,17	620,63	726,61	831,70	790,97	
423	357,40	435,24	540,68	629,63	730,43	837,08	788,07	
428		440,83	547,84	635,76	736,64	848,44	785,25	
433		447,05	551,26	639,38	745,08	856,82		
438		452,74	557,28	641,03	749,39	865,26		
443		458,58	561,99	643,43	751,76	873,61		
448		462,51	567,56	643,67	752,03	882,66		
453		467,76	572,44	643,01	750,91	885,40		
458		470,43	573,05					
463		469,87						

Também por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Cedeño et al. (2000) determinou a capacidade calorífica dos ácidos graxos palmítico, esteárico e oléico. Seus resultados estão apresentados na Figura 4.11, juntamente com os resultados experimentais.

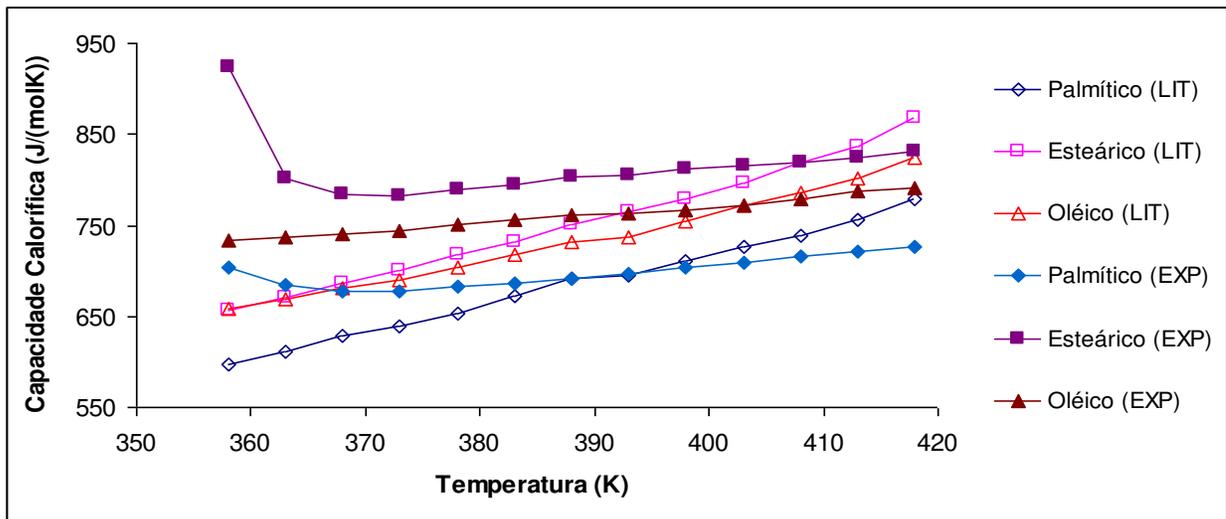
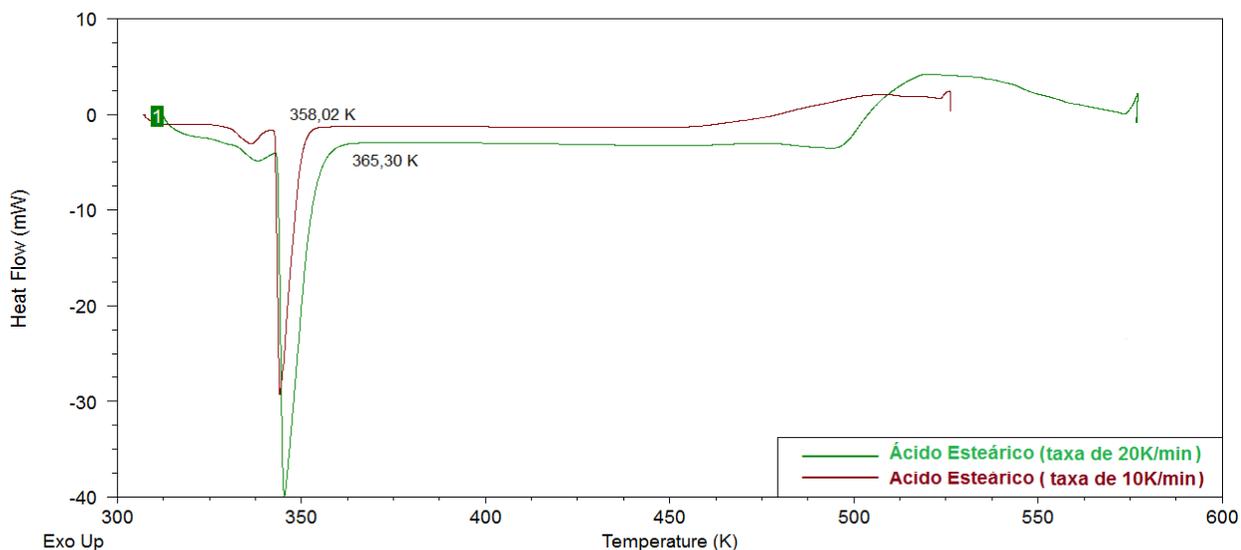


Figura 4.11 Resultados da literatura (Cedeño et al., 2000) e experimental (média dos métodos 1 e 2).

Através dos experimentos, para os ácidos palmítico e esteárico, foi percebido que em torno de 368K o equipamento voltou a formar uma linha-base após o fenômeno de fusão, e assim, a 368 K os dados de capacidade calorífica começaram a ser considerados. Cedeño et al. (2000) encontraram bons resultados antes de 368 K. Isso implica em um retorno à linha-base poucos graus após a fusão de cada ácido. Tal fato pode ser explicado devido a velocidade de fornecimento de calor da literatura (10 K/min) ter sido menor que a taxa aplicada nesse trabalho (20 K/min). A Figura 4.12 apresenta a curva térmica diferencial do ácido esteárico em taxas de 10 K/min e 20 K/min e o comportamento conferido por Cedeño et al. (2000) (retorno à linha-base alguns graus após a fusão pela taxa menor em relação a taxa mais elevada) foi confirmado. Em taxa de 10 K/min dados de capacidade calorífica a partir de 358K foram obtidos, enquanto que para 20 K/min tais dados começaram a ser considerados a partir de 365 K.



**Figura 4.12** Curvas Térmicas Diferenciais do ácido esteárico em taxas de 10 K/min e 20 K/min.

A Figura 4.13 mostra os resultados alcançados pela contribuição de grupos (Ceriani et al., 2009) e experimentais dos ácidos de  $C_{8:0}$  a  $C_{16:0}$ . Os valores encontrados para contribuição de grupos apresentaram comportamento sempre linear, não havendo oscilação no sentido decrescente e aumentando sempre com a evolução da temperatura. As respostas pelo método experimental também foram de valores crescentes a cada aumento de temperatura, com alguns pontos de decréscimo. Esse comportamento foi considerado normal pois o mesmo aconteceu em outros estudos que determinaram capacidade calorífica de ácido graxos (Cedeño et al., 2000 e Kasprzycka-Guttman et al., 1991).

Os dados de  $c_p$  obtidos por Cedeño et al. (2000) para o ácido oléico ficaram entre os valores do ácido palmítico e esteárico, assim como os dados obtidos nos experimentos desse estudo e diferente da contribuição de grupos, que apresentou resultados de  $c_p$  para  $C_{18:1}$  e  $C_{18:2}$  maiores que  $C_{18:0}$  (Figura 4.14).

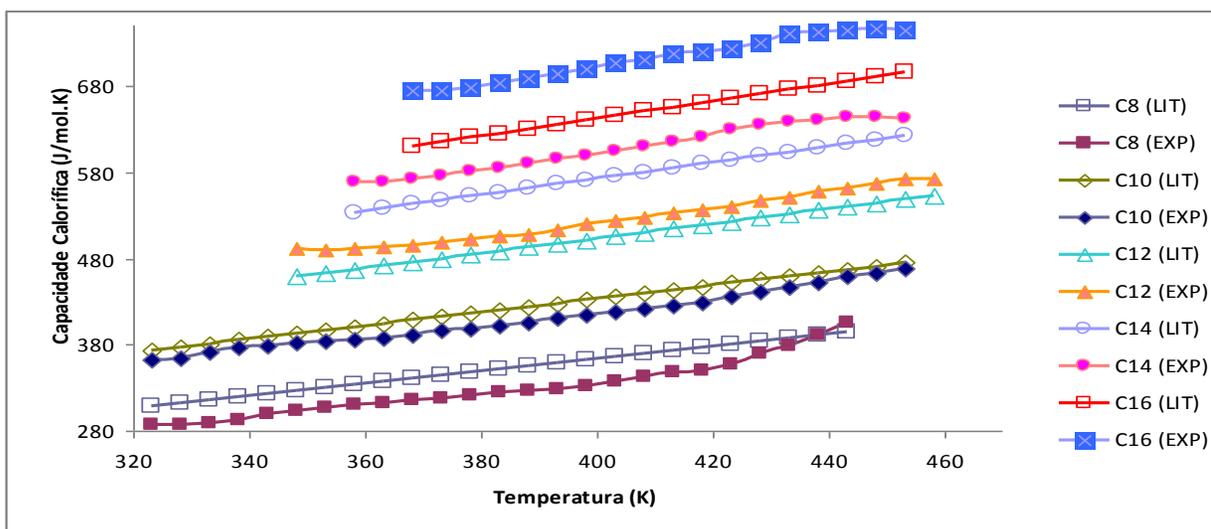


Figura 4.13 Resultados pelo método de Contribuição de Grupos (C.G.) e experimental (média dos métodos 1 e 2).

A Figura 4.14 apresenta os resultados, pela contribuição de grupos e experimentais, dos ácidos com 18 carbonos. A contribuição de grupos demonstrou maiores resultados de  $c_p$  para os ácidos insaturados e a partir de 353 K, o ácido linoléico assumiu a tendência em apresentar maiores valores que o ácido oléico. No método experimental a resposta para esses ácidos foi de capacidade calorífica abaixo do ácido esteárico, sem demonstrar nenhuma tendência de um ácido apresentar valores maiores que outro ácido.

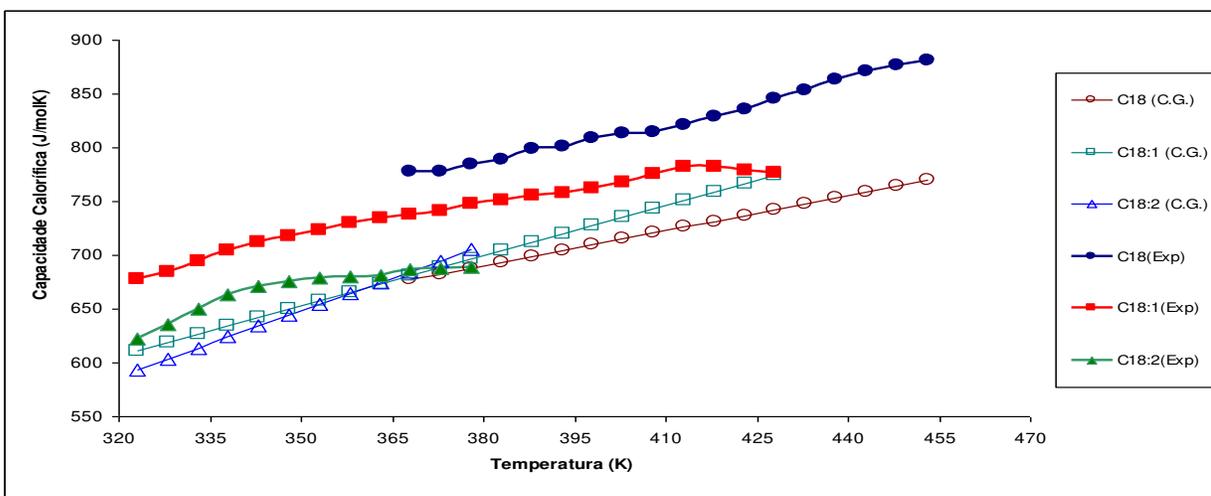


Figura 4.14 Resultados pelo método de Contribuição de Grupos (C.G.) e experimental (média dos métodos 1 e 2).

A Tabela 4.14 apresenta os maiores desvios relativos entre os resultados determinados e da literatura.

**Tabela 4.14** Maiores desvios relativos (%) entre resultados experimentais (média entre métodos 1 e 2) e literaturas

Autores	Ácidos Graxos							
	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>
Schaake et al. (1982)	7,72	3,05	-	-	-	-	-	-
Cedeño et al. (2000)	-	-	-	-	7,93	14,24	8,75	-
Ceriani et al. (2009)	8,93	4,27	6,03	6,69	11,14	15,64	11,91	6,79

Os desvios relativos aumentaram de forma crescente do ácido cáprico ao ácido esteárico, ou seja, de acordo com o tamanho da cadeia carbônica. O menor ácido, caprílico, obteve alto desvio, entre 7 e 9 %. Com relação aos ácidos insaturados os desvios obtidos tenderam a diminuir com o aumento das insaturações.

Pelo fato dos dados obtidos por Cedeño et al. (2000) e Schaak et al. (1982) serem únicos e não um conjunto de resultados, como é a proposta de contribuição de grupos, os valores individuais tendem a se aproximar dos dados experimentais. Esse comportamento foi demonstrado pelos desvios relativos. Para os ácidos caprílico, cáprico, palmítico e oléico os desvios pelas literaturas individuais foram menores que 10 % e menores que os desvios pela contribuição de grupos. O ácido esteárico também apresentou desvios menores dos dados da literatura de Cedeño et al. (2000), porém próximo da contribuição de grupos.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 Conclusões

A Calorimetria Exploratória Diferencial se mostrou uma técnica de respostas rápidas, sendo necessário apenas pequenas quantidades de amostras. Com sua utilização foi possível determinar um intervalo confiável de dados de capacidade calorífica de ácidos graxos que poderão ser úteis no desenvolvimento de projetos de diversas áreas.

Entre os métodos de determinação estudados as respostas foram muito próximas. Os dois métodos levam em conta a massa da amostra, massa da referência, amplitude formada entre linha-base e referência e amplitude entre linha-base e amostra. O que diferencia um método do outro é que o 1º método faz algumas considerações que o outro método não faz. Essas considerações são: capacidade calorífica do material do cadinho e a taxa de calor aplicada nos experimentos. Esses critérios tornam o primeiro método flexível, pois, se ao longo de um dos ensaios para determinação da capacidade calorífica (linha-base, referência ou amostra) surge a necessidade da troca do material do cadinho ou mudança da taxa de calor é necessário apenas fazer os cálculos com a capacidade calorífica desse novo material ou com a nova taxa de calor. Isso implica em fornecer no início do experimento (na entrada de dados do *software*) esses novos dados. O segundo método considera um mesmo material para todos os experimentos e uma mesma taxa de calor, com isso, se acontecer de haver a troca de material ou mudança da taxa de calor numa das três etapas do experimento, se torna necessário começar novamente os ensaios. Como em todos os experimentos (linha-base, referência e amostra) o material do cadinho foi sempre o alumínio, a capacidade calorífica deste material não influenciou. Para utilizar o método do *software* é necessário que o material do cadinho seja conhecido no banco de dados do programa.

Os ácidos graxos insaturados, por terem menor estabilidade térmica que os ácidos saturados, apresentaram traços de início de decomposição em temperaturas mais baixas que os ácidos que não apresentam duplas ligações. Os ácidos oléico e linoléico se mostraram menos dependentes de energia na forma de calor para aumentar ou diminuir suas temperaturas em 1 K, com relação ao ácido esteárico que

também possui 18 átomos de carbono em sua cadeia, já que apresentaram valores menores de capacidade calorífica.

As últimas temperaturas encontradas como bons resultados para todos ácidos variaram em torno de 453 K. Provavelmente essa temperatura poderia ser maior, e com isso seria obtido um maior intervalo de dados, se na atmosfera ao redor do forno do equipamento algum gás como nitrogênio ou hélio tivesse sido passado, para deixá-la inerte. Essa seria a forma para evitar a degradação devido à presença de oxigênio da atmosfera nos cadinhos utilizados nas análises. Como o oxigênio influencia na oxidação dos ácidos graxos, sua ausência faria com que o intervalo de dados de capacidade calorífica fosse maior.

Os resultados experimentais seguiram a mesma tendência que os resultados da literatura, aumentando com o aumento de temperatura e massa molar e foram determinados ao longo da reta observada nas curvas térmicas diferenciais, no intervalo de não ocorrência de fenômenos físicos ou químicos.

O ácido caprílico (C<sub>8:0</sub>) foi o único ácido graxo que apresentou resultados sempre crescentes e em sua curva térmica diferencial não foi observado o degrau de início de degradação, como foi apresentado nas curvas térmicas diferenciais dos outros ácidos graxos. Esse comportamento pode ser explicado devido ao fato de que ácidos graxos de cadeia curta possuem ligações mais fortes e a quebra de suas cadeias no processo de degradação se dá depois do fenômeno de vaporização, ao contrário dos ácidos graxos de cadeias maiores, que apresentam ligações mais maleáveis e degradam-se antes de vaporizar.

Pelas literaturas de Cedeño et al. (2000) e Schaak et al. (1982) foram obtidos desvios menores que pela contribuição de grupos, que é um método preditivo. Os mesmos aumentaram de acordo com o número de átomos na cadeia carbônica e diminuíram com o número de insaturações. Tal conduta pode ser explicada pela condição de maleabilidade dos ácidos graxos maiores, que podem responder de forma diferente quando submetidos a aplicação de calor (Cedeño et al. (2000) usou taxa de calor de 10 K/min). Já as insaturações tornam os ácidos menos estáveis termicamente, porém mais estáveis fisicamente (cadeias mais firmes), obtendo assim respostas mais padronizadas, assim como os ácidos graxos de cadeias menores. Ainda com relação a taxa de calor, esta tem influência pequena no retorno à linha-base após a mudança de fase.

## 5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como propostas que poderiam ser desenvolvidas para trabalhos futuros tem-se a questão da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC) que também vem sendo estudada para determinar capacidade calorífica. A MDSC se diferencia da DSC pela taxa de calor senoidal que é aplicada, e pode dar uma resposta mais padrão, para qualquer tipo de substância. Um estudo com a função modulada poderia ser desenvolvido com os mesmos ácidos graxos e na mesma faixa de temperatura, com o intuito de comparar com os resultados obtidos neste trabalho. Em conjunto com essa técnica pode-se utilizar algum gás inerte no forno do DSC para analisar a influência que a atmosfera modificada tem sobre os resultados. Gases inertes costumam ser utilizados em determinações utilizando DSC para remover produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica. Como os desvios relativos dos ácidos graxos apresentaram variações medianas, um estudo utilizando algum desses gases poderia ser realizado nos ácidos que apresentaram maiores desvios.

Conforme o trabalho de Cedeño et al. (2000), o intervalo de obtenção de dados pode ser aumentado se os ensaios forem realizados com taxas menores. Essa consideração também se faz relevante para ser estudada em trabalhos futuros.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDO T.; FUJIMOTO, Y.; MORISAKI, S. Analysis of differential scanning calorimetric data for reactive chemicals. *Journal of Hazardous Materials*. 28, 251-280, 1991.

ASTM (American Society for Testing and Materials). E 1269-05 Standard test method for determining specific heat capacity by Differential Scanning Calorimetry, 2008.

BARVE, J. A.; GUNSTONE, F. D., *Chem. Phys. Lipids* 7 ,311 – 323, 1971.

BERNAL, C.; COUTO A. B., BREVIGLIERI S. T.; CAVALHEIRO E. T. G., Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC, *Química Nova*, vol. 25, n° 5, 849-855, 2002.

BROWN, M. E. *Introduction to Thermal Analysis*. London, Chapman and Hall, 1988.

CEDEÑO, F., O.; PRIETO, M., M.; XIBERTA, J., Measurements and Estimate of Heat Capacity for Some Pure Fatty Acids and Their Binary and Ternary Mixtures. *Journal Chemistry Engineering.*, vol. 45, p. 64 – 69, 2000.

CERIANI R.; GANI R.; MEIRELLES A. J. A., Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by contribution methods. *Fluid Phase Equilibria*, v. 283, p. 49-55, 2009.

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

COSTA NETO, P. R. C., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F., RAMOS, L. P., Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, *Química Nova*, v. 23, p. 531-537, 2000.

DIAS, M., R.; PIEDADE, M., R., M.; SIMÕES., J., S., M. Calorimetria Diferencial de Varrimento aplicada ao estudo de ácidos haloacéticos e misturas líquidas. Departamento de Química e Bioquímica – Faculdade de Ciências – Universidade de Lisboa. 2007.

DIB., F. H., *Produção de Biodiesel a partir de Óleo Residual Reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de Biodiesel e proporções de mistura em um Moto-Gerador*. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2010 (Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica).

DODD, J. W., TONGE, K. H. *Thermal Methods*. London, John Wiley & Sons, 337p, 1987.

FALLEIRO, R. M. M., *Determinação Experimental de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Binárias de Componentes de Óleos Vegetais Através da Calorimetria Diferencial Exploratória*, Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2009 (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

FLYNN, J. H. Analysis of DSC results by integration. *Thermochimica Acta*, v. 217, p. 129-149, 1993.

GAISFORD, S., *Fast-scan Differential Scanning Calorimetry European Pharmaceutical Review*, 2004.

GINNINGS, D. C., FURAKAWA, G. T. Heat capacity standards for the range 14 to 1200K. *Journal American Chemistry Society*, v. 75, p. 522-527, 1953.

HU, J. , SARI, O., EICHER, S., RAKOTOZANAKAJY, A. R., Determination of specific heat of Milk at different fat content between 1° and 59° C using micro DSC, *Journal of Food Engineering*, v.90, p. 395-399, 2009.

JAKOB, A., JOH, R., ROSE, C., GMEHLING, J., Solid-Liquid Equilibria in Binary- Mixtures of Organic-Compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v.113, n.1-2, p.117-126, Dec 15 1995.

JOHNSON, R. W. e FRITZ, E., *Fatty Acids in Industry: Processes, Properties, Derivatives, Applications*. Nova York: Marcel Dekker, 1989.

KASPRZYCKA-GUTTMAN, T., ODZENIAK, D., Specific heats of some oils and fats. *Thermochim. Acta*, v. 191, p. 41-45, 1991.

KINCS, F.R., Meat fat formulation. *JAACS* 62, pg 815-818, 1985.

KHASANSHIN, T.S., SHCHEMELEV, A., P., The Thermodynamic Properties of n-Tetradecane in Liquid State. *High Temperature*, v. 40, n. 2, p. 207-211, 2002.

LEE, J. F e SEARS, F, W, *Termodinâmica*, Editora da Universidade de São Paulo, pg 93-100.

LEE, L. M., *Determinação do Calor Específico do Xisto da Formação Irati e do Xisto de New Brunswick, usando o Calorímetro de Varredura Diferencial DSC-50*. Universidade Estadual de Campinas, 2001 (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

MA, F. R. e HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v.70, n.1, p.1-15, Oct 1999.

MANGUM, B. W.e FURUKAWA, G. T., *International Practical Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*. NIST Technical Note 1265.

MIC - Ministério da Indústria e do Comércio, *Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais*; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

MORAD, N. A., IDREES, M., HASAN, A.A., Improved conditions for measurement of the specific heat capacities of pure triglycerides by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis*, v. 44, p. 823-835, 1995.

PAULILLO,L..C.M.S, JATOBÁ,F.H.P., CECHINEL,C.A., Biodiesel: Eficiência Energética e Impacto Ambiental, *Diálogo & Ciência – Revista da Rede de Ensino FTC*, ano III, nº 11, dez. 2009.

RANGANATHAN, S.V., NARASIMHAN, S.L. e MUTHUKUMAR, K., An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel. *Bioresour. Technol.*, v.99, n.10, p.3975-3981 2008.

REDA, S., Y., CARNEIRO, P., I., B., Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. *Revista Analytica*. Nº 27, Fevereiro/Março 2007.

SANTOS<sup>(a)</sup>, J.C.O., DA SILVA,M.A.,DE SOUZA,A.G., DOS SANTOS,I.M.G., FONSECA,V.M., DE CARVALHO,L.H., AZEVEDO,J.B., Estimativa da capacidade calorífica de óleos e lubrificantes automotivos por DSC. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador-BA, 2005.

SANTOS<sup>(b)</sup>, J. C. O., SANTOS, M. G. O., DANTAS, J. P., CONCEIÇÃO, M. M. Comparative Study of Specific Heat Capacities of Some Vegetable Oils Obtained by DSC Microwave Oven *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 79, 283-287, 2005.

SANTOS ,A.C., FILHO,A.B., GAZZONI,D., CONTINI,E., ABREU,F.R., VIEIRA,J.N.S., RAMALHO,J., MAGALHÃES,L,J,A. *Apostila do Plano Nacional de Agroenergia*, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento Brasília - DF, 2006.

SCHAAKE, R., C., F.,VAN MILTENBURG, J., C., de KRUIF, C. G., J. Thermodynamic properties of the normal alkanolic acids II. Molar heat capacities of seven even-numbered normal alkanolic acids *Chem. Thermodynamics*, 14, 1982, 771-778.

SEYLER, R. J. Parameters Affecting the Determination of Vapor Pressure by Differential Thermal Methods. *Thermochimica Acta*, vol. 17, 129-136, 1976.

STEELE, W. V., CHIRICO, R. D., COWELL, A. B., NGUYEN, A., KNIPMEYER, S. E. Possible precursors and products of deep hydrodesulphurization of gasoline and distillate fuels. The thermodynamic properties of 1,2,3,4 - tetrahydrodibenzo thiophene. *J. Chem. Thermodynamics.*, 36, n. 6, 497-509, 2004

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES G. V. e MARCHETTO O., Apostila de Análises Térmicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.

WON, K. W. Thermodynamic model of liquid-solid equilibria for natural fats and oils. *Fluid Phase Equilibria*. v.82, 261-273, 1993.

ZANIER, A., JACKLE, H. W., Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC. *Thermochimica Acta*, v. 287, 203-212, 1996.

ZANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process desing and technological assessment. *Bioresource Technology*, v. 89, n.1, 1-16, 2003.

## APÊNDICE A – Dados obtidos no DSC para determinação da capacidade calorífica

**Tabela A1** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do tetradecano (massa amostra 1 = 3,50 mg, amostra 2 = 3,836 mg).

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica			Valor médio
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		Amostras 1 e 2	
	Amostra 1	Amostra 2		
333	448,361	442,013	445,187	
343	457,884	447,171	452,528	
353	467,605	451,139	459,471	
363	474,946	454,908	465,026	
373	474,549	460,066	467,407	
383	480,302	466,415	473,359	
393	479,31	472,168	475,739	
403	482,881	478,715	480,897	
413	486,849	487,643	487,246	

**Tabela A2** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de tetradecano pelo método 2 (massa da amostra: 3,50 mg e massa da safira: 22,767 mg).

Temperatura (K)	Calor amostra mW	Calor safira mW	Calor linha-base mW	Amplitude amostra mW	Amplitude safira mW	cp safira J.g <sup>-1</sup> .C <sup>-1</sup>	cp amostra J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
333	-3,458	-7,566	-0,4866	2,971	7,079	0,843	456,69
343	-3,456	-7,625	-0,4203	3,036	7,205	0,861	467,80
353	-3,474	-7,702	-0,369	3,105	7,333	0,877	479,11
363	-3,485	-7,777	-0,3296	3,155	7,447	0,892	487,84
373	-3,454	-7,854	-0,2962	3,158	7,558	0,907	489,03
383	-3,465	-7,928	-0,2666	3,198	7,661	0,921	496,17
393	-3,437	-7,997	-0,2421	3,195	7,755	0,934	496,57
403	-3,442	-8,066	-0,2206	3,221	7,845	0,947	501,53
413	-3,453	-8,132	-0,2012	3,252	7,931	0,959	507,08
423	-2,153	-4,351	-0,1405	2,013	4,211	0,967	596,56

**Tabela A3** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de tetradecano pelo método 2 (massa da amostra: 3,836 mg e massa da safira : 22,767 mg).

Temperatura (K)	Calor amostra mW	Calor safira mW	Calor linha-base mW	Amplitude amostra mW	Amplitude safira mW	c <sub>p</sub> safira J.g <sup>-1</sup> .C <sup>-1</sup>	c <sub>p</sub> amostra J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
333	-3,697	-7,566	-0,4866	3,21	7,079	0,843	450,35
343	-3,677	-7,625	-0,4203	3,257	7,205	0,861	458,08
353	-3,67	-7,702	-0,369	3,301	7,333	0,877	464,63
363	-3,671	-7,777	-0,3296	3,341	7,447	0,892	471,37
373	-3,687	-7,854	-0,2962	3,391	7,558	0,907	479,11
383	-3,716	-7,928	-0,2666	3,449	7,661	0,921	488,24
393	-3,745	-7,997	-0,2421	3,503	7,755	0,934	496,77
403	-3,783	-8,066	-0,2206	3,562	7,845	0,947	506,09
413	-3,839	-8,132	-0,2012	3,638	7,931	0,959	517,60
423	-2,181	-4,351	-0,1405	2,041	4,211	0,967	551,72

**Tabela A4** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido caprílico (massa amostra 1 = 3,171 mg, amostra 2 = 4,192 mg)

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica			Valor médio
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		Amostras 1 e 2	
	Amostra 1	Amostra 2		
313	254,14	260,11	257,13	
323	286,71	290,98	288,85	
333	285,47	291,67	288,57	
343	298,75	302,32	300,54	
353	306,26	315,58	310,92	
363	310,78	320,27	315,53	
373	320,29	324,05	322,17	
383	324,95	329,76	327,36	
393	333,65	327,71	330,68	
403	340,56	336,07	338,32	
413	349,45	347,08	348,27	
423	360,31	356,99	358,65	
433	380,47	378,94	379,71	
443	405,54	401,75	403,65	
453	440,24	434,26	437,25	
463	490,06	486,24	488,15	
473	535,49	533,68	534,59	

**Tabela A5** – Dados para determinação de  $c_p$  da amostra 1 de ácido caprílico pelo método 2 (amostra: 3,171 mg e safira: 22,767 mg)

Temp (K)	Calor amostra	Calor safira	Calor linha-base mW	Amplitude amostra	Amplitude safira	$c_p$ amostra	
						J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-1,589	-4,645	-0,209	1,380	4,436	1,800	259,602
323	-2,300	-6,502	-0,072	2,228	6,430	2,053	296,046
333	-2,209	-6,746	0,012	2,221	6,758	1,989	286,856
343	-2,242	-6,856	0,062	2,304	6,918	2,059	296,918
353	-2,252	-6,963	0,098	2,350	7,061	2,096	302,243
363	-2,270	-7,060	0,126	2,396	7,186	2,135	307,919
373	-2,285	-7,160	0,147	2,432	7,307	2,167	312,565
383	-2,317	-7,255	0,163	2,480	7,418	2,211	318,845
393	-2,352	-7,346	0,176	2,528	7,522	2,254	325,003
403	-2,415	-7,426	0,185	2,600	7,611	2,322	334,915
413	-2,513	-7,503	0,190	2,703	7,693	2,419	348,839
423	-2,608	-7,577	0,190	2,798	7,767	2,501	360,653
433	-2,799	-7,653	0,185	2,984	7,838	2,681	386,570
443	-2,992	-7,730	0,176	3,168	7,906	2,851	411,125
453	-3,293	-7,803	0,167	3,460	7,970	3,119	449,773
463	-3,672	-7,864	0,159	3,831	8,023	3,463	499,448
473	-3,237	-6,315	0,099	3,336	6,414	3,805	548,781

**Tabela A6** – Dados para determinação de  $c_p$  da amostra 2 de ácido caprílico pelo método 2 (amostra: 4,192 mg e safira: 22,767 mg)

Temp (K)	Calor amostra	Calor safira	Calor linha-base mW	Amplitude amostra	Amplitude safira	$c_p$ amostra	
						J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-1,836	-4,245	-0,448	1,388	3,797	1,600	230,784
323	-2,815	-6,125	-0,319	2,496	5,806	1,927	277,831
333	-2,887	-6,311	-0,216	2,671	6,095	2,007	289,360
343	-2,902	-6,38	-0,150	2,752	6,230	2,066	297,908
353	-2,912	-6,456	-0,098	2,814	6,358	2,108	304,009
363	-2,933	-6,534	-0,061	2,872	6,473	2,150	309,993
373	-2,966	-6,611	-0,033	2,933	6,578	2,196	316,757
383	-3,008	-6,693	-0,010	2,998	6,683	2,244	323,598
393	-3,048	-6,77	0,008	3,056	6,778	2,287	329,841
403	-3,101	-6,856	0,022	3,123	6,878	2,335	336,782
413	-3,163	-6,931	0,030	3,193	6,961	2,389	344,559
423	-3,234	-7,008	0,037	3,271	7,045	2,438	351,645
433	-3,378	-7,055	0,042	3,420	7,097	2,567	370,190
443	-3,545	-6,852	0,043	3,588	6,895	2,784	401,483
453	-3,511	-6,29	0,042	3,553	6,332	3,049	439,699
463	-3,881	-6,348	0,009	3,890	6,357	3,358	484,261

**Tabela A7** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido cáprico (massa amostra 1 = 2,679 mg, amostra 2 = 5,490 mg).

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica			Valor médio
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostras 1 e 2	
313	362,85	360,99	361,92	
323	366,34	362,32	364,33	
333	372,49	370,60	371,56	
343	383,07	379,01	381,04	
353	386,88	383,46	385,17	
363	386,63	390,94	388,79	
373	400,39	396,48	398,44	
383	402,39	406,89	404,64	
393	410,67	414,78	412,73	
403	420,08	421,92	421,00	
413	423,79	427,86	425,83	
423	437,98	433,99	435,99	
433	445,74	449,65	447,70	
443	458,39	462,51	460,45	
453	467,71	472,49	470,10	
463	469,93	474,39	472,16	
473	438,51	436,23	437,37	

**Tabela A8** – Dados para determinação de  $c_p$  da amostra 1 de ácido cáprico pelo método 2 (amostra: 2,679 mg e safira: 22,767 mg).

Temp (K)	Calor amostra	Calor safira	Calor linha-base mW	Amplitude amostra	Amplitude safira	$c_p$ amostra	
						J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-1,639	-4,645	-0,209	1,430	4,436	2,208	380,344
323	-2,032	-6,502	-0,072	1,960	6,430	2,138	368,219
333	-2,062	-6,746	0,012	2,074	6,758	2,199	378,734
343	-2,051	-6,856	0,062	2,113	6,918	2,235	385,005
353	-2,039	-6,963	0,098	2,137	7,061	2,256	388,606
363	-2,035	-7,060	0,126	2,161	7,186	2,279	392,652
373	-2,041	-7,160	0,147	2,188	7,307	2,308	397,588
383	-2,054	-7,255	0,163	2,217	7,418	2,340	403,005
393	-2,073	-7,346	0,176	2,249	7,522	2,373	408,796
403	-2,099	-7,426	0,185	2,284	7,611	2,415	415,964
413	-2,135	-7,503	0,190	2,325	7,693	2,463	424,227
423	-2,190	-7,577	0,190	2,380	7,767	2,518	433,728
433	-2,250	-7,653	0,185	2,435	7,838	2,589	446,000
443	-2,313	-7,730	0,176	2,489	7,906	2,651	456,696
453	-2,372	-7,803	0,167	2,539	7,970	2,709	466,653
463	-2,371	-7,864	0,159	2,530	8,023	2,707	466,346
473	-1,554	-6,315	0,099	1,653	6,414	2,232	384,422

**Tabela A9** – Dados para determinação de cp da amostra 2 de ácido cáprico pelo método 2 (amostra:5,490 mg e safira: 22,767 mg).

Temp (K)	Calor amostra	Calor safira	Calor linha-	Amplitude amostra	Amplitude safira	c <sub>p</sub> amostra	
			base mW			J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-2,828	-4,645	-0,209	2,619	4,436	1,973	339,930
323	-3,93	-6,502	-0,072	3,858	6,430	2,053	353,691
333	-4,04	-6,746	0,012	4,052	6,758	2,096	361,074
343	-4,086	-6,856	0,062	4,148	6,918	2,141	368,797
353	-4,127	-6,963	0,098	4,225	7,061	2,176	374,881
363	-4,182	-7,06	0,126	4,308	7,186	2,218	381,996
373	-4,245	-7,16	0,147	4,392	7,307	2,261	389,447
383	-4,328	-7,255	0,163	4,491	7,418	2,312	398,336
393	-4,424	-7,346	0,176	4,600	7,522	2,369	408,024
403	-4,506	-7,426	0,185	4,691	7,611	2,420	416,940
413	-4,591	-7,503	0,190	4,781	7,693	2,471	425,738
423	-4,704	-7,577	0,190	4,894	7,767	2,527	435,253
433	-4,814	-7,653	0,185	4,999	7,838	2,594	446,816
443	-4,925	-7,73	0,176	5,101	7,906	2,651	456,719
453	-5,009	-7,803	0,167	5,176	7,970	2,695	464,213
463	-5,053	-7,864	0,159	5,212	8,023	2,722	468,806

**Tabela A10** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido láurico (massa amostra 1 = 4,636, amostra 2 = 4,008 mg).

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica		
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		Valor médio
	Amostra 1	Amostra 2	Amostras 1 e 2
313	320,56	322,05	321,31
323	4876,49	4878,55	4877,52
333	755,86	758,94	757,40
343	496,72	498,05	497,39
353	493,12	499,25	496,19
363	497,89	496,49	497,19
373	504,17	501,03	502,60
383	509,99	506,01	508,00
393	512,34	516,07	514,21
403	528,34	522,51	525,43
413	540,46	532,04	536,25
423	543,06	539,05	541,06
433	553,35	547,99	550,67
443	562,30	560,28	561,29
453	575,44	571,98	573,71
463	575,49	571,53	573,51
473	551,95	547,78	549,87

**Tabela A11** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido láurico pelo método 2 (massa da amostra: 4,636 mg e massa da safira: 22,767 mg).

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor linha-	Amplitude	Amplitude	$c_p$ amostra	
	amostra	safira	base	amostra	safira	$J.g^{-1}.K^{-1}$	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
			mW				
313	-0,132	-0,748	-0,152	-0,020	0,595	-0,134	-26,776
323	-37,600	-5,963	-0,127	37,473	5,836	26,020	5212,307
333	-6,287	-6,659	-0,027	6,260	6,632	3,908	782,774
343	-3,951	-6,783	0,041	3,992	6,824	2,474	495,496
353	-3,882	-6,888	0,083	3,965	6,971	2,450	490,698
363	-3,887	-6,994	0,116	4,003	7,110	2,466	494,028
373	-3,917	-7,093	0,140	4,057	7,233	2,498	500,482
383	-3,969	-7,191	0,158	4,127	7,349	2,540	508,783
393	-4,034	-7,288	0,170	4,204	7,458	2,585	517,899
403	-4,104	-7,376	0,178	4,282	7,554	2,636	528,069
413	-4,180	-7,463	0,183	4,363	7,646	2,687	538,342
423	-4,262	-7,546	0,185	4,447	7,731	2,732	547,174
433	-4,349	-7,641	0,182	4,531	7,823	2,789	558,775
443	-4,434	-7,708	0,175	4,609	7,883	2,845	569,950
453	-4,498	-7,762	0,166	4,664	7,928	2,891	579,081
463	-4,468	-7,799	0,156	4,624	7,955	2,884	577,666
473	-4,192	-7,841	0,145	4,337	7,986	2,718	544,460
483	-3,548	-7,884	0,131	3,679	8,015	2,315	463,722
493	-2,405	-7,931	0,111	2,516	8,042	1,590	318,551
503	-1,132	-7,987	0,090	1,222	8,077	0,775	155,189
513	-0,630	-8,047	0,071	0,701	8,118	0,445	89,139
523	-1,714	-7,727	-0,006	1,708	7,721	1,150	230,281

**Tabela A12** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido láurico pelo método 2 (massa da amostra: 4,008 mg e massa da safira: 22,767 mg).

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor linha-	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	base mW	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-0,582	-0,748	-0,152	0,430	0,595	3,305	661,961
323	-27,850	-5,963	-0,127	27,723	5,836	22,266	4460,344
333	-4,637	-6,659	-0,027	4,610	6,632	3,329	666,765
343	-3,292	-6,783	0,041	3,333	6,824	2,389	478,523
353	-3,269	-6,888	0,083	3,352	6,971	2,395	479,828
363	-3,264	-6,994	0,116	3,380	7,110	2,409	482,497
373	-3,288	-7,093	0,140	3,428	7,233	2,442	489,154
383	-3,328	-7,191	0,158	3,486	7,349	2,482	497,090
393	-3,374	-7,288	0,170	3,544	7,458	2,521	504,989
403	-3,428	-7,376	0,178	3,606	7,554	2,568	514,378
413	-3,491	-7,463	0,183	3,674	7,646	2,618	524,363
423	-3,563	-7,546	0,185	3,748	7,731	2,663	533,419
433	-3,638	-7,641	0,182	3,820	7,823	2,720	544,907
443	-3,708	-7,708	0,175	3,883	7,883	2,773	555,416
453	-3,756	-7,762	0,166	3,922	7,928	2,812	563,256
463	-3,714	-7,799	0,156	3,870	7,955	2,792	559,231
473	-3,423	-7,841	0,145	3,568	7,986	2,586	518,110
483	-2,804	-7,884	0,131	2,935	8,015	2,136	427,900
493	-1,744	-7,931	0,111	1,855	8,042	1,356	271,665
503	-0,388	-7,987	0,090	0,478	8,077	0,351	70,223
513	0,338	-8,047	0,071	-0,267	8,118	-0,196	-39,335
523	-0,208	-7,727	-0,006	0,202	7,721	0,158	31,556

**Tabela A13** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido mirístico (massa amostra 1 = 4,871 mg, amostra 2 = 3,933 mg).

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica		
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		Valor médio
	Amostra 1	Amostra 2	Amostras 1 e 2
313	2024,67	2028,00	2026,34
323	599,62	603,43	601,53
333	5863,21	5865,01	5864,11
343	1048,01	1052,09	1050,05
353	585,70	589,50	587,60
363	570,45	574,15	572,30
373	581,41	576,42	578,92
383	590,78	588,51	589,65
393	599,81	598,23	599,02
403	602,49	608,78	605,64
413	616,23	620,62	618,43
423	629,12	631,93	630,53
433	641,17	645,46	643,32
443	643,98	649,97	646,98
453	644,09	648,02	646,06
463	630,25	628,06	629,16
473	586,40	586,98	586,69

**Tabela A14** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido mirístico pelo método 2 (massa da amostra: 4,871 mg e massa da safira: 22,767 mg).

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	linha-base	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
	mW						
313	-0,559	-0,748	-0,152	0,407	0,595	2,576	588,295
323	-3,948	-5,963	-0,127	3,821	5,836	2,525	576,710
333	-41,940	-6,659	-0,027	41,913	6,632	24,902	5686,882
343	-7,221	-6,783	0,041	7,262	6,824	4,283	978,022
353	-4,130	-6,888	0,083	4,213	6,971	2,477	565,735
363	-4,067	-6,994	0,116	4,183	7,110	2,453	560,149
373	-4,092	-7,093	0,140	4,232	7,233	2,480	566,469
383	-4,155	-7,191	0,158	4,313	7,349	2,526	576,935
393	-4,221	-7,288	0,170	4,391	7,458	2,570	586,943
403	-4,289	-7,376	0,178	4,467	7,554	2,617	597,736
413	-4,361	-7,463	0,183	4,544	7,646	2,664	608,358
423	-4,437	-7,546	0,185	4,622	7,731	2,702	617,075
433	-4,499	-7,641	0,182	4,681	7,823	2,743	626,369
443	-4,545	-7,708	0,175	4,720	7,883	2,773	633,315
453	-4,549	-7,762	0,166	4,715	7,928	2,781	635,201
463	-4,436	-7,799	0,156	4,592	7,955	2,726	622,457
473	-4,059	-7,841	0,145	4,204	7,986	2,508	572,649
483	-3,326	-7,884	0,131	3,457	8,015	2,070	472,796
493	-2,109	-7,931	0,111	2,220	8,042	1,335	304,980
503	-0,363	-7,987	0,090	0,452	8,077	0,273	62,373
513	1,413	-8,047	0,071	-1,342	8,118	-0,811	-185,319
523	1,409	-7,727	-0,006	-1,415	7,721	-0,906	-206,897

**Tabela A15** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido mirístico pelo método 2 (massa da amostra: 3,933 mg e massa da safira: 22,767 mg).

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	linha-base mW	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-2,078	-0,748	-0,152	1,926	0,595	15,095	3447,336
323	-3,314	-5,963	-0,127	3,187	5,836	2,609	595,746
333	-32,330	-6,659	-0,027	32,303	6,632	23,770	5428,274
343	-6,418	-6,783	0,041	6,459	6,824	4,717	1077,340
353	-3,393	-6,888	0,083	3,476	6,971	2,531	578,082
363	-3,331	-6,994	0,116	3,447	7,110	2,503	571,671
373	-3,341	-7,093	0,140	3,481	7,233	2,527	577,079
383	-3,382	-7,191	0,158	3,540	7,349	2,568	586,460
393	-3,432	-7,288	0,170	3,602	7,458	2,611	596,293
403	-3,482	-7,376	0,178	3,660	7,554	2,656	606,547
413	-3,535	-7,463	0,183	3,718	7,646	2,700	616,494
423	-3,688	-7,546	0,185	3,873	7,731	2,804	640,390
433	-3,707	-7,641	0,182	3,889	7,823	2,822	644,501
443	-3,715	-7,708	0,175	3,890	7,883	2,831	646,439
453	-3,698	-7,762	0,166	3,864	7,928	2,823	644,707
463	-3,586	-7,799	0,156	3,742	7,955	2,751	628,221
473	-3,200	-7,841	0,145	3,345	7,986	2,471	564,315
483	-2,418	-7,884	0,131	2,549	8,015	1,891	431,742
493	-0,992	-7,931	0,111	1,103	8,042	0,822	187,608
503	1,105	-7,987	0,090	-1,015	8,077	-0,759	-173,349
513	3,020	-8,047	0,071	-2,949	8,118	-2,208	-504,301
523	3,337	-7,727	-0,006	-3,343	7,721	-2,651	-605,478

**Tabela A16** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido palmítico (massa amostra 1 = 4,167 mg, amostra 2 = 4,149 mg).

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica		
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		Valor médio
	Amostra 1	Amostra 2	Amostras 1 e 2
313	562,29	559,80	561,05
323	606,73	610,75	608,74
333	683,11	687,19	685,15
343	5560,21	5566,31	5562,26
353	977,28	973,06	975,17
363	689,67	693,96	691,82
373	679,01	683,09	681,05
383	690,15	687,85	689,00
393	696,97	698,98	697,98
403	710,38	714,79	712,59
413	725,79	727,58	726,69
423	735,77	738,64	737,21
433	746,98	752,05	749,52
443	756,28	760,70	758,49
453	757,89	756,01	756,95
463	748,68	746,24	747,46
473	710,47	716,24	713,36

**Tabela A17** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido palmítico pelo método 2 (massa da amostra: 4,167 mg e massa da safira: 22,767 mg)

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor linha-	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	base mW	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-2,34	-4,83	-0,22	2,12	4,61	2,03	519,71
323	-3,60	-6,76	-0,10	3,51	6,66	2,37	608,60
333	-4,14	-7,00	-0,01	4,13	6,99	2,72	698,70
343	-33,58	-7,10	0,05	33,63	7,15	22,14	5676,29
353	-5,24	-7,21	0,09	5,33	7,30	3,50	897,87
363	-3,99	-7,31	0,12	4,11	7,43	2,69	690,66
373	-3,94	-7,42	0,14	4,09	7,56	2,68	687,13
383	-3,97	-7,51	0,16	4,13	7,67	2,71	694,73
393	-4,02	-7,61	0,17	4,19	7,79	2,75	704,28
403	-4,08	-7,70	0,18	4,26	7,89	2,80	717,47
413	-4,13	-7,80	0,19	4,32	7,99	2,83	726,29
423	-4,19	-7,89	0,19	4,37	8,08	2,86	733,51
433	-4,24	-7,99	0,19	4,43	8,17	2,90	744,53
443	-4,28	-8,06	0,18	4,46	8,24	2,93	751,70
453	-4,29	-8,13	0,18	4,46	8,31	2,94	752,91
463	-4,20	-8,21	0,17	4,37	8,37	2,88	738,83
473	-3,86	-8,28	0,16	4,02	8,44	2,65	680,03
483	-3,13	-8,35	0,15	3,28	8,50	2,17	555,52
493	-1,79	-8,42	0,13	1,93	8,56	1,27	326,47
503	0,29	-8,49	0,12	-0,17	8,61	-0,11	-28,43
513	2,78	-8,56	0,11	-2,67	8,67	-1,77	-452,58
523	3,30	-8,64	0,10	-3,20	8,74	-2,12	-542,66
533	2,51	-8,71	0,10	-2,41	8,81	-1,587	-406,98
543	0,75	-8,78	0,11	-0,64	8,89	-0,424	-108,76
553	-0,24	-8,83	0,12	0,35	8,95	0,233	59,75
563	-0,85	-8,87	0,13	0,98	9,00	0,642	164,67
573	-1,41	-8,86	0,15	1,56	9,01	1,028	263,64

**Tabela A18** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido palmítico pelo método 2 (massa da amostra: 4,149 mg e massa da safira: 22,767 mg)

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor linha-	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	base	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
			mW				
313	-2,57	-4,83	-0,22	2,34	4,61	2,25	576,83
323	-3,47	-6,76	-0,10	3,38	6,66	2,30	588,82
333	-3,93	-7,00	-0,01	3,92	6,99	2,59	664,92
343	-31,74	-7,10	0,05	31,79	7,15	21,01	5386,40
353	-6,06	-7,21	0,09	6,15	7,30	4,05	1039,10
363	-3,83	-7,31	0,12	3,95	7,43	2,60	666,31
373	-3,79	-7,42	0,14	3,93	7,56	2,59	663,96
383	-3,83	-7,51	0,16	3,99	7,67	2,63	673,25
393	-3,89	-7,61	0,17	4,06	7,79	2,67	685,38
403	-3,93	-7,70	0,18	4,11	7,89	2,71	695,07
413	-4,00	-7,80	0,19	4,19	7,99	2,76	707,64
423	-4,05	-7,89	0,19	4,24	8,08	2,78	713,79
433	-4,18	-7,99	0,19	4,36	8,17	2,87	736,76
443	-4,19	-8,06	0,18	4,37	8,24	2,88	738,37
453	-4,17	-8,13	0,18	4,35	8,31	2,87	736,84
463	-4,09	-8,21	0,17	4,26	8,37	2,82	723,34
473	-3,75	-8,28	0,16	3,91	8,44	2,59	664,47
483	-3,01	-8,35	0,15	3,16	8,50	2,10	537,60
493	-1,62	-8,42	0,13	1,76	8,56	1,17	298,97
503	0,58	-8,49	0,12	-0,46	8,61	-0,30	-78,04
513	3,46	-8,56	0,11	-3,35	8,67	-2,23	-570,84
523	5,28	-8,64	0,10	-5,18	8,74	-3,44	-882,12
533	3,84	-8,71	0,10	-3,73	8,81	-2,47	-633,93
543	3,21	-8,78	0,11	-3,11	8,89	-2,05	-526,34
553	2,60	-8,83	0,12	-2,49	8,95	-1,64	-421,08
563	1,62	-8,87	0,13	-1,49	9,00	-0,98	-252,12
573	0,87	-8,86	0,15	-0,72	9,01	-0,48	-122,33

**Tabela A19** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido esteárico (massa amostra 1 = 2,883 mg, amostra 2 = 2,087 mg)

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica		
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		Valor médio
	Amostra 1	Amostra 2	Amostras 1 e 2
313	2450,45	2455,65	2453,05
323	712,98	708,83	710,91
333	999,05	993,99	996,52
343	4647,13	4643,31	4645,22
353	2243,02	2247,15	2245,09
363	807,58	810,52	809,05
373	783,42	793,16	788,29
383	802,74	797,15	799,95
393	810,36	806,04	808,20
403	815,52	819,65	817,59
413	830,01	826,21	828,11
423	840,81	837,03	838,92
433	856,12	864,40	860,26
443	874,74	876,49	875,62
453	887,24	893,02	890,13
463	864,37	868,67	866,52
473	829,99	831,93	830,96

**Tabela A20** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido esteárico pelo método 2 (massa da amostra: 2,883 mg e massa da safira: 22,767 mg)

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor linha-	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	base mW	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-0,58	-1,20	-0,19	0,38	1,00	2,43	691,38
323	-2,37	-6,64	-0,14	2,23	6,50	2,23	635,09
333	-3,47	-7,24	-0,03	3,44	7,20	3,18	904,79
343	-4,06	-7,34	0,04	4,10	7,38	3,78	1074,17
353	-9,27	-7,42	0,08	9,36	7,51	8,63	2455,39
363	-3,01	-7,52	0,12	3,12	7,63	2,88	820,05
373	-2,86	-7,61	0,14	3,00	7,75	2,77	789,16
383	-2,87	-7,69	0,16	3,03	7,85	2,81	798,77
393	-2,90	-7,77	0,18	3,08	7,95	2,86	812,70
403	-2,92	-7,84	0,18	3,10	8,02	2,89	822,75
413	-2,94	-7,90	0,19	3,13	8,09	2,93	832,58
423	-2,96	-7,93	0,19	3,16	8,12	2,97	843,87
433	-3,02	-7,94	0,19	3,21	8,13	3,06	870,27
443	-3,07	-7,97	0,19	3,26	8,15	3,13	889,31
453	-3,10	-8,01	0,18	3,28	8,19	3,16	900,15
463	-3,01	-8,06	0,16	3,17	8,23	3,07	874,45
473	-2,87	-8,11	0,15	3,02	8,26	2,94	837,01
483	-2,81	-8,17	0,14	2,95	8,30	2,88	818,88
493	-2,70	-8,23	0,13	2,83	8,36	2,77	787,35
503	-0,30	-8,30	0,11	0,41	8,41	0,40	115,14
513	3,14	-8,37	0,10	-3,05	8,46	-2,99	849,54
523	4,13	-8,43	0,08	-4,05	8,51	-3,98	1131,88
533	3,89	-8,50	0,06	-3,83	8,56	-3,77	1071,06
543	3,13	-8,56	0,04	-3,09	8,60	-3,04	864,83
553	1,83	-8,63	0,01	-1,82	8,64	-1,79	508,54
563	0,87	-8,71	-0,02	-0,88	8,69	-0,87	247,43
573	0,05	-8,69	-0,05	-0,10	8,65	-0,10	28,34

**Tabela A21** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido esteárico pelo método 2 (massa da amostra: 2,087 mg e massa da safira: 22,767 mg)

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor linha-	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	base mW	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-1,87	-1,20	-0,19	1,68	1,00	14,68	4175,56
323	-2,09	-6,64	-0,14	1,95	6,50	2,70	768,16
333	-2,91	-7,24	-0,03	2,88	7,20	3,68	1046,15
343	-20,76	-7,34	0,04	20,80	7,38	26,48	7533,09
353	-2,77	-7,42	0,08	2,86	7,51	3,64	1035,65
363	-2,00	-7,52	0,12	2,11	7,63	2,70	766,87
373	-1,97	-7,61	0,14	2,11	7,75	2,69	766,09
383	-1,98	-7,69	0,16	2,14	7,85	2,74	779,35
393	-1,99	-7,77	0,18	2,17	7,95	2,78	790,04
403	-2,01	-7,84	0,18	2,19	8,02	2,82	803,20
413	-2,01	-7,90	0,19	2,20	8,09	2,84	809,15
423	-2,05	-7,93	0,19	2,24	8,12	2,91	826,62
433	-2,04	-7,94	0,19	2,23	8,13	2,94	836,48
443	-2,08	-7,97	0,19	2,26	8,15	3,00	853,89
453	-2,10	-8,01	0,18	2,27	8,19	3,03	861,20
463	-2,01	-8,06	0,16	2,17	8,23	2,91	826,84
473	-1,83	-8,11	0,15	1,99	8,26	2,67	760,10
483	-1,70	-8,17	0,14	1,84	8,30	2,48	706,74
493	-1,22	-8,23	0,13	1,34	8,36	1,81	515,63
503	0,82	-8,30	0,11	-0,71	8,41	-0,96	-274,27
513	0,74	-8,37	0,10	-0,65	8,46	-0,88	-249,34
523	0,70	-8,43	0,08	-0,62	8,51	-0,84	-238,76
533	-0,66	-8,50	0,06	0,72	8,56	0,97	276,36
543	-0,68	-8,56	0,04	0,72	8,60	0,98	277,81
553	-0,71	-8,63	0,01	0,72	8,64	0,98	278,14
563	-0,74	-8,71	-0,02	0,72	8,69	0,98	277,83
573	-0,72	-8,69	-0,05	0,67	8,65	0,92	261,53

**Tabela A22** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido oléico (massa amostra 1 = 2,818 mg, amostra 2 = 3,355 mg)

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica		
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		Valor médio
	Amostra 1	Amostra 2	Amostras 1 e 2
313	761,31	763,40	762,36
323	690,73	688,81	689,77
333	702,49	697,38	699,94
343	712,53	717,28	714,91
353	728,59	732,87	730,73
363	740,16	738,24	739,20
373	748,87	744,78	746,83
383	762,45	756,63	759,54
393	769,72	767,99	768,86
403	779,11	774,99	777,05
413	796,05	790,24	793,15
423	802,42	792,91	797,67
433	779,57	775,08	777,33
443	748,16	746,06	747,11
453	635,37	627,79	631,58
463	476,47	468,07	472,27
473	210,19	205,03	207,61

**Tabela A23** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido oléico pelo método 2 (massa da amostra: 2,818 mg e massa da safira: 22,767 mg)

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	linha-base mW	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-2,10	-4,83	-0,22	1,88	4,61	2,65	748,38
323	-2,46	-6,76	-0,10	2,36	6,66	2,37	668,09
333	-2,51	-7,00	-0,01	2,50	6,99	2,44	688,18
343	-2,52	-7,10	0,05	2,56	7,15	2,49	704,55
353	-2,52	-7,21	0,09	2,61	7,30	2,53	715,29
363	-2,53	-7,31	0,12	2,65	7,43	2,57	725,19
373	-2,52	-7,42	0,14	2,66	7,56	2,58	727,77
383	-2,52	-7,51	0,16	2,68	7,67	2,60	734,10
393	-2,52	-7,61	0,17	2,69	7,79	2,61	736,50
403	-2,54	-7,70	0,18	2,72	7,89	2,64	745,61
413	-2,61	-7,80	0,19	2,80	7,99	2,72	767,04
423	-2,60	-7,89	0,19	2,79	8,08	2,70	761,82
433	-2,54	-7,99	0,19	2,72	8,17	2,64	744,83
443	-2,33	-8,06	0,18	2,51	8,24	2,43	687,58
453	-1,89	-8,13	0,18	2,07	8,31	2,01	568,01
463	-1,18	-8,21	0,17	1,35	8,37	1,32	372,41
473	-0,11	-8,28	0,16	0,27	8,44	0,26	74,75
483	1,15	-8,35	0,15	-1,00	8,50	-0,97	-275,27
493	2,31	-8,42	0,13	-2,18	8,56	-2,13	-601,31
503	3,04	-8,49	0,12	-2,92	8,61	-2,85	-805,95
513	3,25	-8,56	0,11	-3,14	8,67	-3,07	-867,80
523	3,40	-8,64	0,10	-3,30	8,74	-3,22	-910,84
533	3,44	-8,71	0,10	-3,34	8,81	-3,25	-919,05
543	3,20	-8,78	0,11	-3,09	8,89	-3,01	-850,34
553	2,50	-8,83	0,12	-2,38	8,95	-2,31	-653,82
563	2,16	-8,87	0,13	-2,03	9,00	-1,97	-556,08
573	0,46	-8,86	0,15	-0,31	9,01	-0,30	-84,33

**Tabela A24** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido oléico pelo método 2 (massa da amostra: 3,355 mg e massa da safira: 22,767 mg)

Temperatura (K)	Calor		Calor linha- base mW	Amplitude amostra	Amplitude safira	c <sub>p</sub> amostra	
	Calor amostra	Calor safira				J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-2,49	-4,83	-0,22	2,26	4,61	2,69	758,64
323	-2,99	-6,76	-0,10	2,90	6,66	2,43	687,45
333	-3,04	-7,00	-0,01	3,03	6,99	2,48	701,00
343	-3,07	-7,10	0,05	3,11	7,15	2,55	718,97
353	-3,09	-7,21	0,09	3,18	7,30	2,59	731,60
363	-3,11	-7,31	0,12	3,23	7,43	2,63	743,22
373	-3,14	-7,42	0,14	3,29	7,56	2,67	755,47
383	-3,18	-7,51	0,16	3,34	7,67	2,72	768,48
393	-3,22	-7,61	0,17	3,39	7,79	2,76	779,59
403	-3,25	-7,70	0,18	3,43	7,89	2,80	790,13
413	-3,27	-7,80	0,19	3,46	7,99	2,82	796,87
423	-3,28	-7,89	0,19	3,47	8,08	2,81	795,11
433	-3,23	-7,99	0,19	3,41	8,17	2,78	784,28
443	-3,02	-8,06	0,18	3,20	8,24	2,61	736,50
453	-2,63	-8,13	0,18	2,80	8,31	2,29	646,96
463	-1,98	-8,21	0,17	2,15	8,37	1,76	497,76
473	-1,01	-8,28	0,16	1,17	8,44	0,96	270,41
483	0,28	-8,35	0,15	-0,13	8,50	-0,11	-29,97
493	1,71	-8,42	0,13	-1,58	8,56	-1,30	-365,96
503	2,94	-8,49	0,12	-2,82	8,61	-2,32	-653,97
513	3,69	-8,56	0,11	-3,58	8,67	-2,94	-830,99
523	4,16	-8,64	0,10	-4,05	8,74	-3,33	-940,21
533	4,22	-8,71	0,10	-4,12	8,81	-3,38	-953,58
543	4,18	-8,78	0,11	-4,08	8,89	-3,33	-940,99
553	3,75	-8,83	0,12	-3,63	8,95	-2,97	-837,77
563	2,99	-8,87	0,13	-2,86	9,00	-2,34	-659,65
573	1,87	-8,86	0,15	-1,72	9,01	-1,41	-397,36

**Tabela A25** – Resultados dos experimentos, pelo método 1, da capacidade calorífica do ácido linoléico (massa amostra 1 = 3,397 mg, amostra 2 = 2,643 mg)

Temperatura (K)	Capacidade Calorífica			Valor médio
	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		Amostras 1 e 2	
	Amostra 1	Amostra 2		
313	636,95	622,25	629,60	
323	624,75	622,67	623,71	
333	669,12	658,34	660,73	
343	681,93	675,98	678,96	
353	687,95	683,99	685,97	
363	692,58	686,07	689,33	
373	696,98	690,09	693,54	
383	688,53	679,49	684,01	
393	658,12	656,59	657,36	
403	639,62	631,91	635,77	
413	545,62	543,61	544,62	
423	442,85	444,46	443,66	
433	311,87	318,57	315,22	

**Tabela A26** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 1 de ácido linoléico pelo método 2 (massa da amostra: 2,174 mg e massa da safira: 22,767 mg)

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor linha-	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	base mW	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-1,521	<b>-4,83</b>	<b>-0,22</b>	1,300	<b>4,61</b>	2,380	667,35
323	-1,856	-6,76	-0,10	1,761	6,66	2,284	640,48
333	-1,903	-7,00	-0,01	1,893	6,99	2,390	670,35
343	-1,915	-7,10	0,05	1,964	7,15	2,477	694,54
353	-1,898	-7,21	0,09	1,990	7,30	2,504	702,17
363	-1,874	-7,31	0,12	1,994	7,43	2,506	702,81
373	-1,849	-7,42	0,14	1,991	7,56	2,502	701,62
383	-1,809	-7,51	0,16	1,969	7,67	2,475	694,08
393	-1,735	-7,61	0,17	1,908	7,79	2,397	672,32
403	-1,590	-7,70	0,18	1,773	7,89	2,230	625,29
413	-1,313	-7,80	0,19	1,502	7,99	1,889	529,73
423	-0,932	-7,89	0,19	1,122	8,08	1,405	394,15
433	-0,456	-7,99	0,19	0,642	8,17	0,806	226,06
443	-0,041	-8,06	0,18	0,222	8,24	0,279	78,25
453	0,119	-8,13	0,18	0,057	8,31	0,072	20,09
463	0,149	-8,21	0,17	0,021	8,37	0,026	7,26
473	0,127	-8,28	0,16	0,032	8,44	0,041	11,46
483	0,196	-8,35	0,15	-0,049	8,50	-0,062	-17,43
493	0,611	-8,42	0,13	-0,478	8,56	-0,605	-169,74
503	1,147	-8,49	0,12	-1,027	8,61	-1,302	-365,09
513	1,713	-8,56	0,11	-1,603	8,67	-2,033	-570,02
523	2,243	-8,64	0,10	-2,140	8,74	-2,712	-760,60
533	2,624	-8,71	0,10	-2,521	8,81	-3,187	-893,87
543	2,695	-8,78	0,11	-2,589	8,89	-3,266	-916,04
553	2,484	-8,83	0,12	-2,368	8,95	-2,984	-836,85
563	2,284	-8,87	0,13	-2,153	9,00	-2,713	-760,90
573	2,011	-8,86	0,15	-1,861	9,01	-2,356	-660,68

**Tabela A27** – Dados para determinação da capacidade calorífica da amostra 2 de ácido linoléico pelo método 2 (massa da amostra: 4,047 mg e massa da safira: 22,767 mg)

Temperatura (K)	Calor	Calor	Calor	Amplitude	Amplitude	c <sub>p</sub> amostra	
	amostra	safira	linha-base mW	amostra	safira	J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
313	-0,472	-4,83	-0,22	2,129	4,61	2,094	587,12
323	-3,187	-6,76	-0,10	3,092	6,66	2,154	604,14
333	-3,324	-7,00	-0,01	3,314	6,99	2,248	630,45
343	-3,366	-7,10	0,05	3,415	7,15	2,313	648,77
353	-3,367	-7,21	0,09	3,459	7,30	2,338	655,62
363	-3,366	-7,31	0,12	3,486	7,43	2,353	660,02
373	-3,422	-7,42	0,14	3,564	7,56	2,406	674,63
383	-3,301	-7,51	0,16	3,461	7,67	2,337	655,45
393	-3,139	-7,61	0,17	3,312	7,79	2,235	626,91
403	-2,900	-7,70	0,18	3,083	7,89	2,083	584,05
413	-2,552	-7,80	0,19	2,741	7,99	1,852	519,30
423	-2,092	-7,89	0,19	2,282	8,08	1,535	430,62
433	-1,627	-7,99	0,19	1,813	8,17	1,223	343,08
443	-1,364	-8,06	0,18	1,545	8,24	1,044	292,92
453	-1,418	-8,13	0,18	1,594	8,31	1,080	302,84
463	-1,789	-8,21	0,17	1,959	8,37	1,329	372,79
473	-2,147	-8,28	0,16	2,307	8,44	1,568	439,60
483	-2,243	-8,35	0,15	2,391	8,50	1,625	455,80
493	-2,107	-8,42	0,13	2,241	8,56	1,525	427,59
503	-1,910	-8,49	0,12	2,030	8,61	1,383	387,89
513	-1,802	-8,56	0,11	1,912	8,67	1,302	365,11
523	-1,911	-8,64	0,10	2,014	8,74	1,372	384,64
533	-2,500	-8,71	0,10	2,603	8,81	1,767	495,64
543	-3,166	-8,78	0,11	3,272	8,89	2,218	621,90
553	-4,139	-8,83	0,12	4,256	8,95	2,881	808,05
563	-4,280	-8,87	0,13	4,411	9,00	2,986	837,31
573	-4,454	-8,86	0,15	4,604	9,01	3,131	878,03

**Tabela A28-**Desvios relativos dos ácidos determinados experimentalmente (média entre métodos 1 e 2) e literatura (Ceriani et al., 2009)

Temperatura (K)	Desvios Relativos (%)							
	Caprílico	Cáprico	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico
323	7,00	2,86					<b>11,91</b>	4,96
328	8,27	3,19					11,23	5,61
333	<b>8,93</b>	2,73					11,29	6,79
338	8,52	2,27					11,23	<b>6,79</b>
343	7,63	2,57					11,09	6,49
348	7,32	2,74					10,74	5,46
353	7,16	3,35	<b>6,03</b>				10,55	4,28
358	7,30	3,91	5,15	<b>6,69</b>			10,09	2,87
363	7,55	4,08	4,53	5,74			9,42	1,58
368	7,49	4,16	4,05	5,29	<b>11,14</b>	<b>15,64</b>	8,69	0,65
373	7,65	3,98	3,91	5,08	10,27	14,68	8,04	0,60
378	7,69	<b>4,27</b>	3,65	5,28	9,99	14,73	7,81	1,86
383	7,83	4,17	3,47	5,17	9,80	14,55	7,24	
388	8,19	4,19	3,16	4,98	9,72	14,93	6,83	
393	8,31	4,07	3,16	5,14	9,61	14,24	6,03	
398	8,14	3,83	3,65	5,06	9,96	14,39	5,42	
403	7,88	3,92	3,49	4,92	9,92	13,98	5,01	
408	7,25	4,07	3,45	5,01	10,07	13,62	4,77	
413	6,83	4,10	3,80	5,22	10,11	13,54	4,85	
418	6,91	3,98	3,40	5,27	10,00	13,68	4,22	
423	5,95	3,58	3,41	5,96	9,73	13,57	2,78	
428		3,18	3,93	6,15	9,83	14,27	1,39	
433		2,65	3,74	5,93	10,26	14,56		
438		2,24	4,03	5,39	10,08	14,86		
443		1,81	4,08	4,98	9,61	15,13		
448		1,79	4,28	4,23	8,85	15,50		
453		1,49	4,36	3,34	7,90	15,04		

$$RD = 100 * \frac{|CP_{exp}^I - CP_{calc}^I|}{CP_{exp}^I}$$

**Tabela A29** - Desvios relativos dos dados experimentais e literatura (Schaak et al., 1982)

Temperatura (K)	Desvios Relativos (%) Ácido Cáprico
323	3,052
328	2,605
333	1,951
338	1,544
343	2,274

$$RD = 100 * \frac{|CP_{exp}^I - CP_{calc}^I|}{CP_{exp}^I}$$

**Tabela A30** - Desvios relativos dos ácidos determinados experimentalmente (médias entre métodos 1 e 2) e literatura (Cedeño et al., 2000)

Temperatura (K)	Desvios Relativos (%)		
	Palmitico	Esteárico	Oléico
348	<b>7,93</b>	<b>14,24</b>	<b>8,75</b>
353	6,24	11,88	7,98
358	4,32	10,13	6,78
363	2,18	8,67	5,29
368	0,12	6,97	4,00
373	0,22	5,17	3,56
378	0,86	4,17	1,73
383	2,24	2,35	0,17
388	3,05	0,05	0,82
393	4,58	1,42	1,82
398	6,79	4,14	4,10

$$RD = 100 * \frac{|CP_{exp}^I - CP_{calc}^I|}{CP_{exp}^I}$$

**Tabela A31 - Capacidade Calorífica Safira (ASTM 2008)**

<b>Temperatura K</b>	<b>c<sub>p</sub> Safira J/gK</b>	<b>Temperatura K</b>	<b>c<sub>p</sub> Safira J/gK</b>	<b>Temperatura K</b>	<b>c<sub>p</sub> Safira J/gK</b>
308	0,796	398	0,941	488	1,031
313	0,806	403	0,947	493	1,035
318	0,816	408	0,953	498	1,039
323	0,825	413	0,959	503	1,043
328	0,835	418	0,963	508	1,047
333	0,843	423	0,967	513	1,050
338	0,852	428	0,975	518	1,054
343	0,861	433	0,981	523	1,058
348	0,869	438	0,986	528	1,061
353	0,877	443	0,991	533	1,064
358	0,884	448	0,996	538	1,068
363	0,892	453	1,001	543	1,071
368	0,900	458	1,005	548	1,074
373	0,907	463	1,010	553	1,077
378	0,914	468	1,015	558	1,080
383	0,921	473	1,019	563	1,083
388	0,928	478	1,023	568	1,086
393	0,934	483	1,027	573	1,089

## APÊNDICE B – Curvas Térmicas Diferenciais

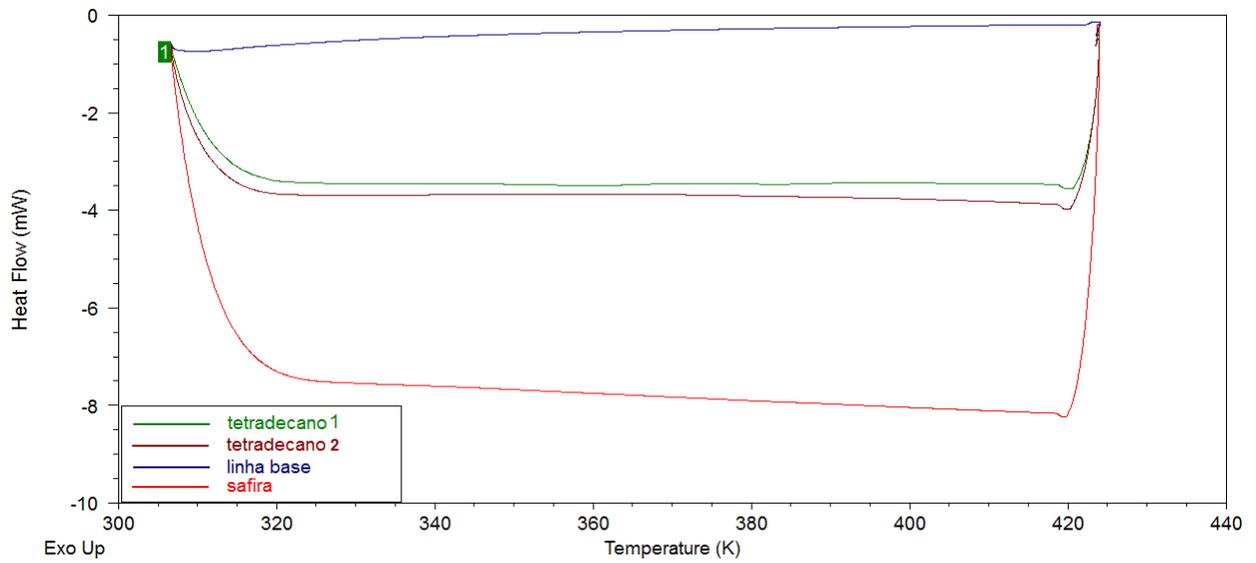


Figura B.1 Curvas térmicas diferenciais – tetradecano

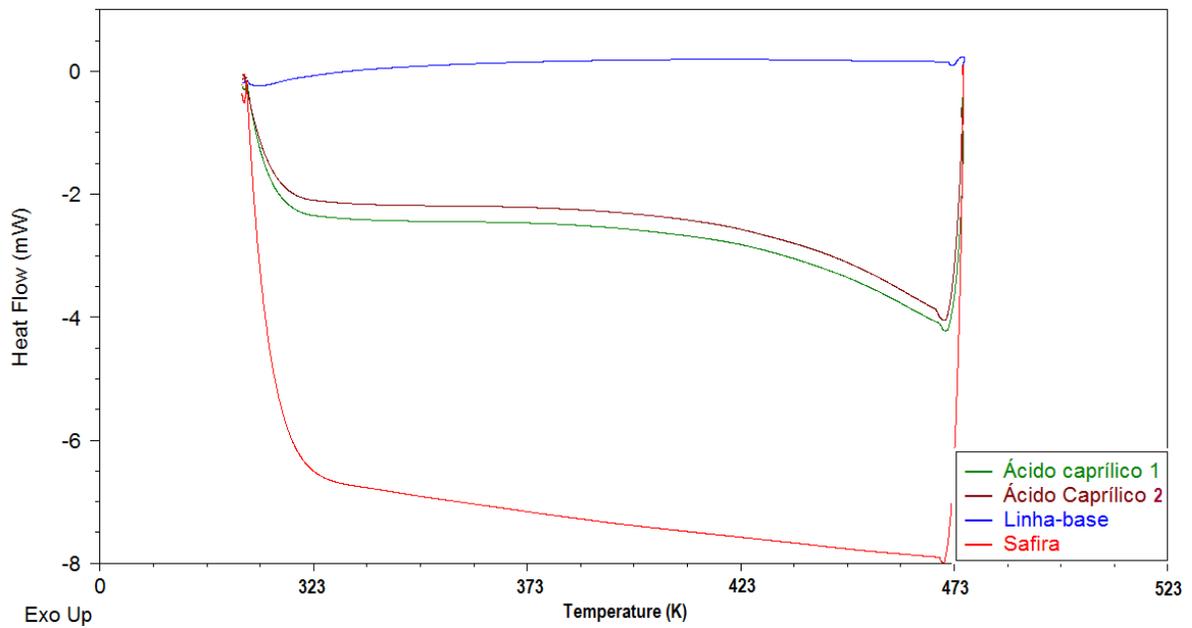
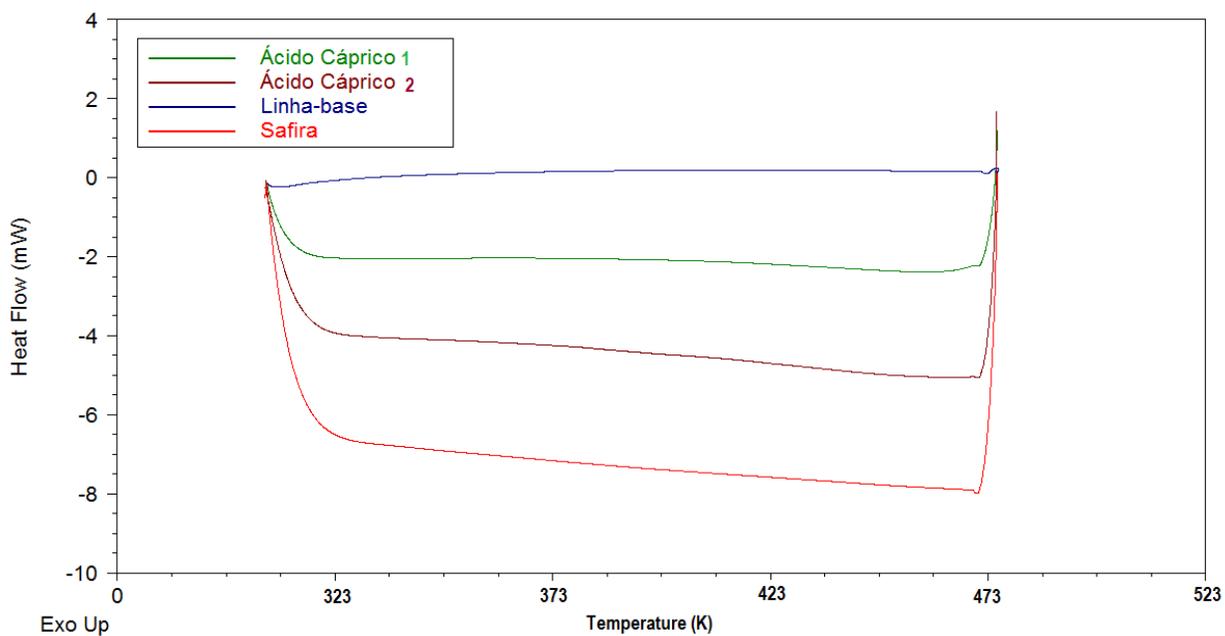
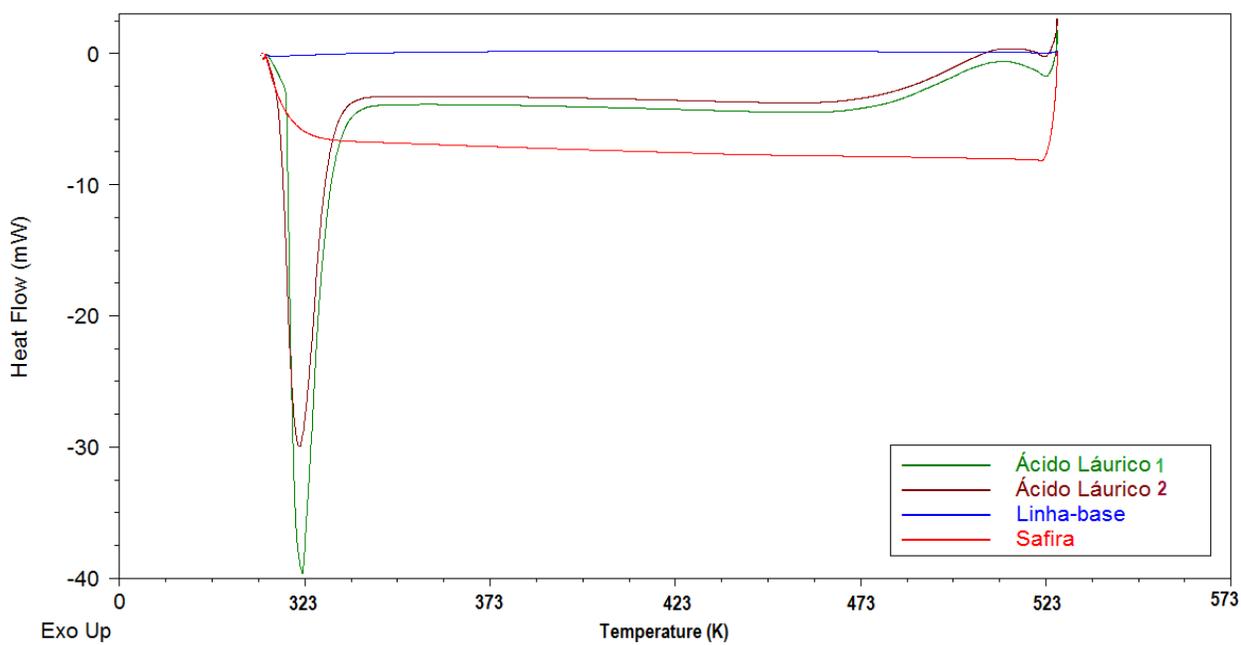


Figura B.2 Curvas térmicas diferenciais – ácido caprílico



**Figura B.3** Curvas térmicas diferenciais – ácido cáprico



**Figura B.4** Curvas térmicas diferenciais – ácido láurico

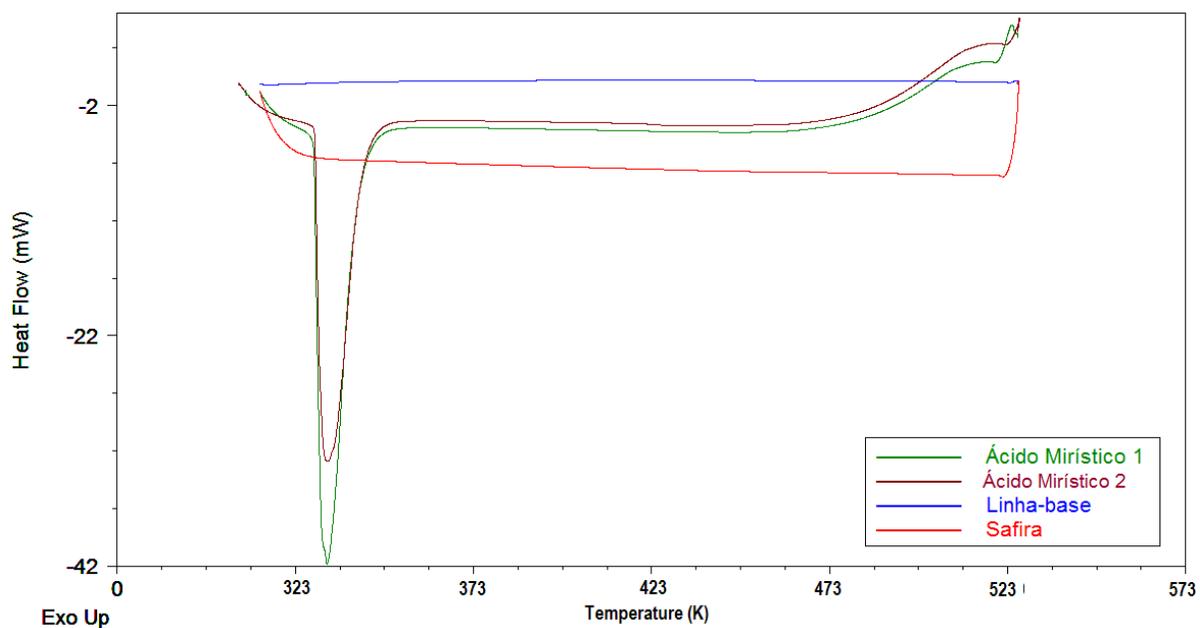


Figura B.5 Curvas térmicas diferenciais – ácido mirístico

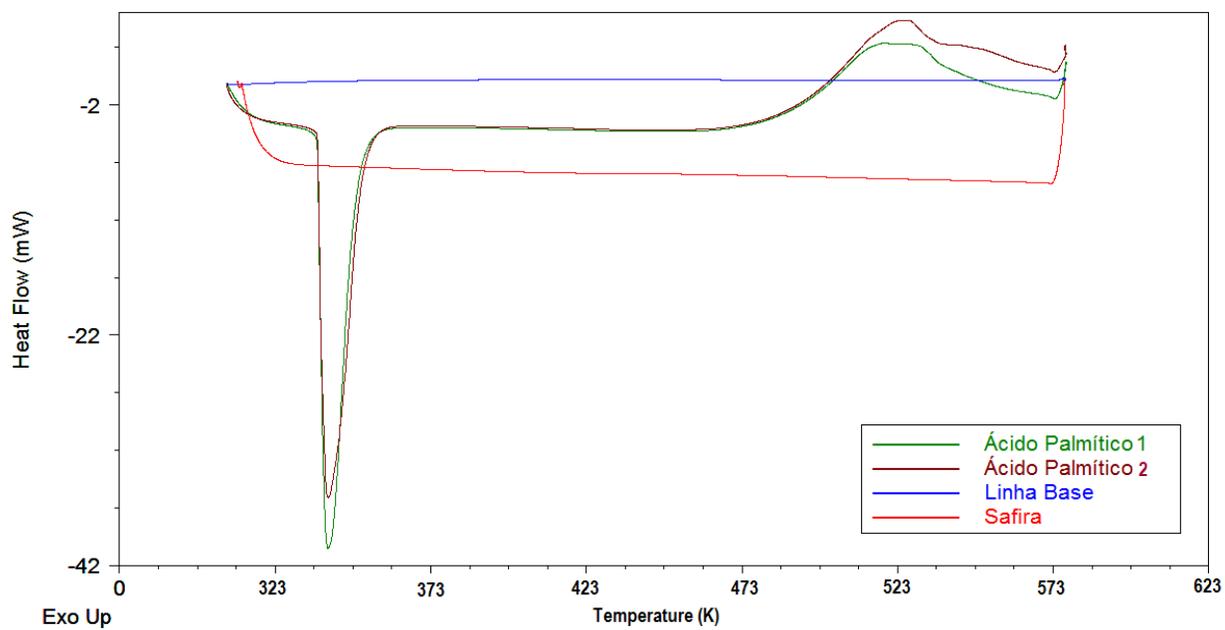


Figura B.6 Curvas térmicas diferenciais – ácido palmítico

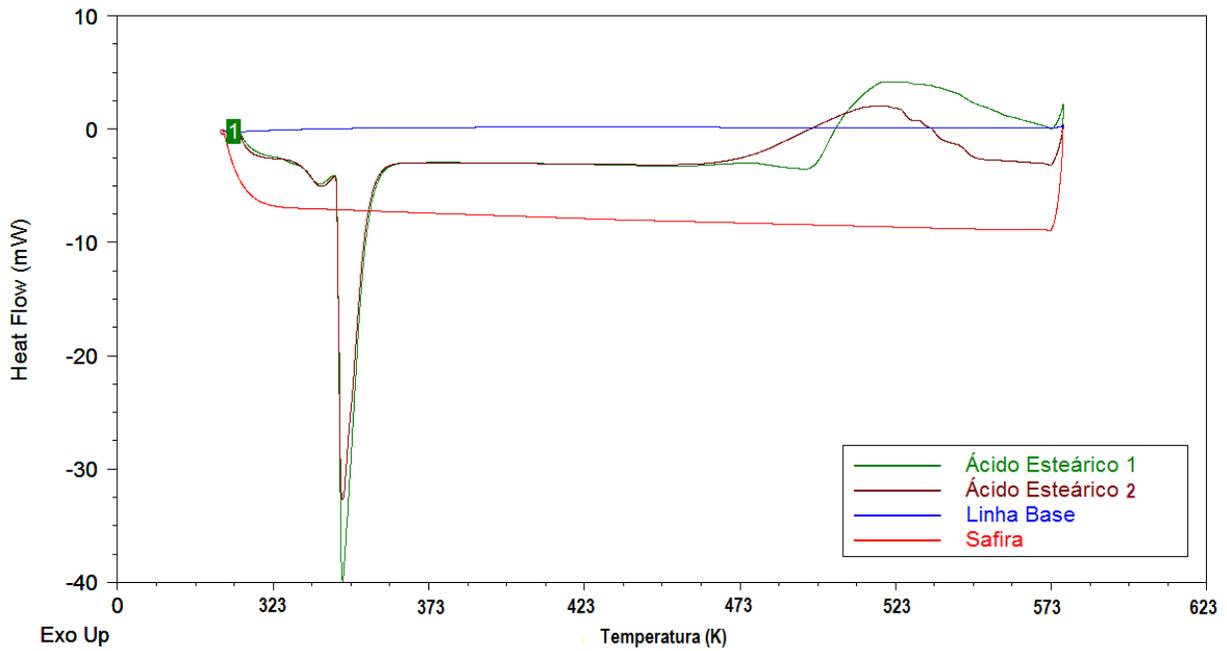


Figura B.7 Curvas térmicas diferenciais – ácido esteárico

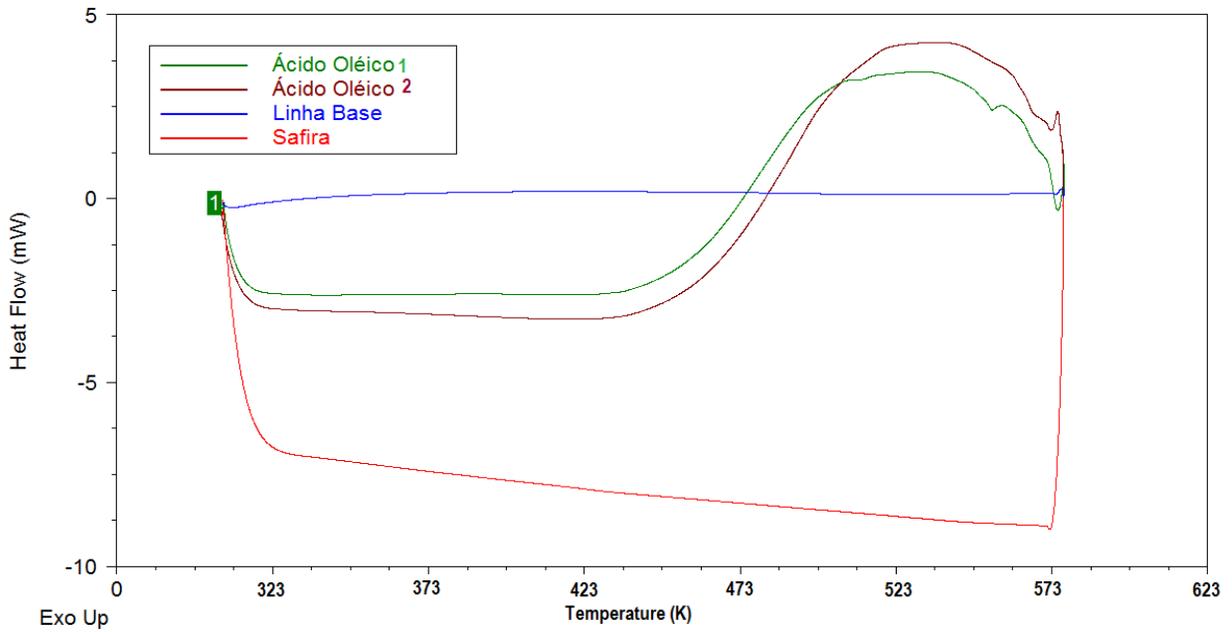


Figura B.8 Curvas térmicas diferenciais – ácido oléico

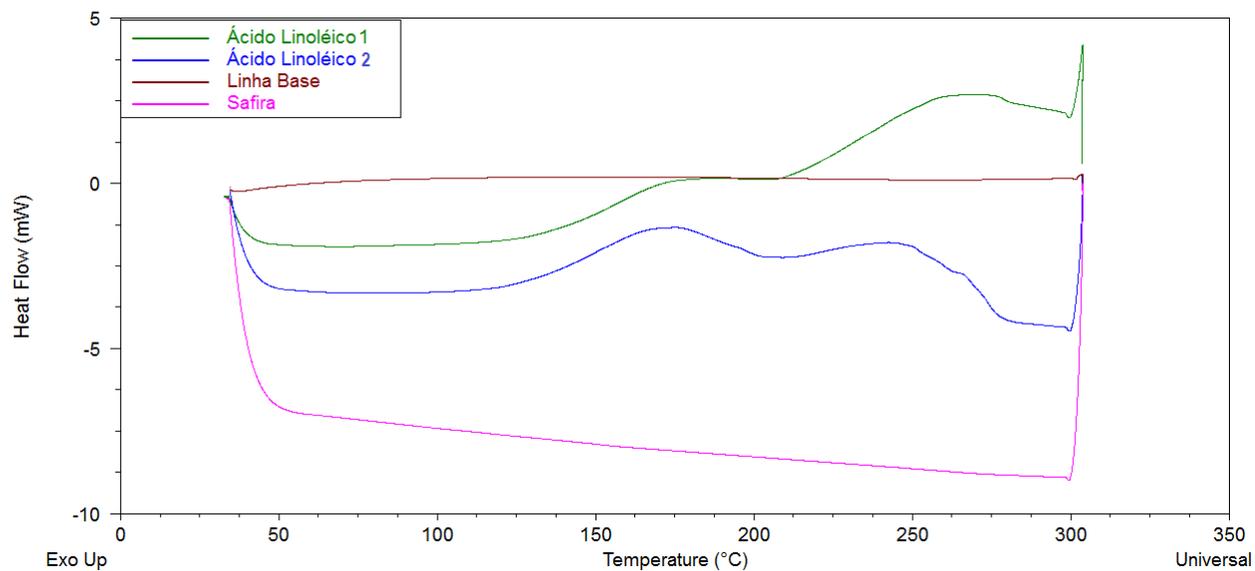
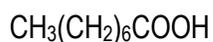


Figura B.9 Curvas térmicas diferenciais – ácido linoléico

## APÊNDICE C – Exemplo de cálculo de capacidade calorífica utilizando o método de contribuição de grupos

Cálculo da capacidade calorífica, na fase líquida, para o ácido caprílico a 373 K (100°C).

Ácido Caprílico (144,211g/mol) tem a seguinte estrutura:



Assim, conforme o método de contribuição descrito no item 3.2.3, a contagem do grupo é:

CH <sub>3</sub>	1
CH <sub>2</sub>	6
COOH	1

Da equação 3.4, usando os parâmetros de ajuste da Tabela 3.3:

$$c_{p_l}^f (J / g \text{ mol}^\circ C) = [1.(14,5504) + 6.(19,539) + 1.(-49,7595)] + [1.(0,05406) + 6.(0,038211) + 1.(0,42115)].373$$

O resultado para ácido caprílico a 373 K é 344,794 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ou 2,391 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.