

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

**ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE
ÁCIDOS GRAXOS ATRAVÉS DA
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA
DIFERENCIAL**

Autor: Flávio Cardoso de Matos

Orientadora: Professora Dr^a. 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

Fevereiro de 2012

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

M428e	Matos, Flávio Cardoso de Estudo da decomposição térmica de ácidos graxos através da calorimetria exploratória diferencial / Flávio Cardoso de Matos. --Campinas, SP: [s.n.], 2012. Orientador: Maria Alvina Krähenbühl. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Ácido Graxo. 2. Calorimetria diferencial de varredura. 3. Decomposição química. 4. Propriedades físico-químicas. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.
-------	---

Título em Inglês: Study of thermal decomposition of fatty acids through differential scanning calorimetry

Palavras-chave em Inglês: Fatty Acids, Differential scanning calorimetry, Chemical Decomposition, Properties physico-chemical

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

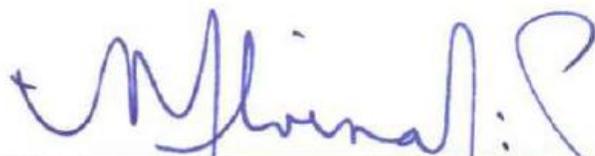
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Alvina Krähenbühl, Domingos Savio Giordani, Sergio Persio Ravagnani

Data da defesa: 06-02-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

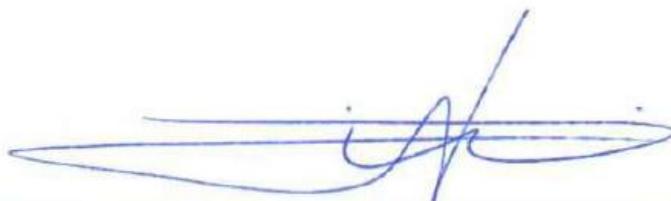
Dissertação de Mestrado defendida por *Flávio Cardoso de Matos* e aprovada em **06 de fevereiro de 2012** pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. Maria Alvina Krähenbühl



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Prof. Dr. Domingos Savio Giordani

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



Prof.^a. Dr.^a. Maria Alvina Krähenbühl

DEDICATÓRIAS

*Ao meu pai Flóris e
minha mãe Celestina
por todo apoio, força,
incentivo e amizade.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais, Flóris e Celestina, por todo exemplo de dedicação e perseverança, pela compreensão, carinho e amizade e ao meu irmão Fabricio pela confiança, companheirismo e amizade.

À Professora Dr^a. Maria Alvina pela oportunidade, orientação, confiança, paciência e ensinamentos ao longo deste projeto. Agradeço do fundo do meu coração.

Ao senhor Antônio Alves Ferreira e esposa Maria Alice pelos bons conselhos e incentivo.

Aos amigos do LPT, pelos momentos agradáveis de descontração e amizade ao longo deste trabalho.

Aos amigos que fiz durante o curso de mestrado.

Aos professores do programa de Pós-Graduação e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

E a CAPES, pelo apoio financeiro.

Talent is luck.

*The important thing in
life is courage!*

Woody Allen.

Resumo

Neste trabalho foi estudado o efeito do aquecimento, à pressão constante, de ácidos graxos, desde a fusão até a sua decomposição térmica, para delimitação das temperaturas de fusão, ebulição e decomposição. A Calorimetria Exploratória Diferencial, técnica na qual a medida da taxa de fluxo de calor para uma amostra é descrita em função da temperatura ou tempo, foi utilizada para realização de um estudo térmico dos ácidos graxos, ácido cáprico (C_{10:0}), láurico (C_{12:0}), mirístico (C_{14:0}), pentadecanóico (C_{15:0}), palmítico (C_{16:0}), esteárico (C_{18:0}), oleico (C_{18:1}), linoléico (C_{18:2}) e araquídico (C_{20:0}), nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. A temperatura de *onset*, temperatura de pico e a entalpia foram calculadas de acordo com as curvas térmicas para os eventos endotérmico e exotérmico. Os resultados experimentais foram comparados com dados reportados na literatura, quando disponíveis. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios, quando comparados com dados de outros autores.

Palavras-chave: ácido graxo, calorimetria exploratória diferencial, decomposição térmica, propriedades físico-químicas.

Abstract

In this work it was studied the effect of heating, at constant pressure, of fatty acids, from the melting until their thermal decomposition, for delimitation of the temperatures of melting, boiling and decomposition. Differential Scanning Calorimetry, the measurement technique in which the rate of heat flow for a sample is described as a function of temperature or time, was used to conduct a thermal study of fatty acids: capric acid (C_{10:0}), lauric (C_{12:0}), myristic (C_{14:0}), pentadecanoic (C_{15:0}) palmitic (C_{16:0}), stearic (C_{18:0}), oleic (C_{18:1}), linoleic (C_{18:2}) and arachidic (C_{20:0}), at the heating rates of 5, 10, 15 and 20 ° C / min. The onset temperature, peak temperature and enthalpy were calculated according to the thermal curves for the exothermic and endothermic events. The experimental results were compared with data reported in the literature when available. The results were satisfactory when compared with data from other authors.

Keywords: fatty acid, differential scanning calorimetry, thermal degradation, physical and chemical properties.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos.....	2
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1	Ácidos Graxos.....	3
2.2	Biodiesel	5
2.3	Análise Térmica e Calorimetria	7
2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	8
2.5	Calorimetria Exploratória Diferencial de Compensação de Potência	9
2.6	Calorimetria Exploratória Diferencial de Fluxo de Calor	10
2.7	Quantificação Matemática da Calorimetria Exploratória Diferencial de Fluxo de Calor	11
2.7.1	Quantificação Matemática em Estado Estacionário.....	12
2.7.2	Quantificação Matemática em Estado não Estacionário	14
2.8	Descrição dos Principais Eventos Térmicos em uma Curva Térmica Diferencial	15
2.9	Fatores que Influenciam na Análise Calorimétrica	17
2.10	Cadinhos de DSC	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1	Equipamentos.....	20
3.2	Reagentes	21
3.3	Calibração do Equipamento.....	21
3.4	Métodos	24
3.5	Interpretação das Curvas Térmicas Diferenciais.....	25
3.6	Temperatura <i>Onset</i> do Evento térmico	25
3.7	Temperatura de Pico Endotérmico e Exotérmico	26
3.8	Determinação da Entalpia no Pico Endotérmico e Exotérmico	26
3.9	Cálculo da Energia de Ativação	27

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
4.1	Ácido Decanóico (Cáprico) C _{10:0}	29
4.2	Ácido Dodecanóico (Láurico) C _{12:0}	30
4.3	Ácido Tetradecanóico (Mirístico) C _{14:0}	32
4.4	Ácido Pentadecanóico C _{15:0}	34
4.5	Ácido Hexadecanóico (Palmítico) C _{16:0}	36
4.6	Ácido Octadecanóico (Esteárico) C _{18:0}	37
4.7	Ácido Octadecenóico (Oléico) C _{18:1}	39
4.8	Ácido Octadecadienóico (Linoléico) C _{18:2}	40
4.9	Ácido Araquídico C _{20:0}	42
4.10	Dados Experimentais.....	44
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	48
5.1	Conclusões	48
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	49
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
	APÊNDICE A	56
	Dados Experimentais Obtidos Através da Análise das Curvas Térmicas Diferenciais nas Temperaturas de 5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹	56
	Ácido Decanóico (Cáprico) C _{10:0}	56
	Ácido Dodecanóico (Láurico) C _{12:0}	57
	Ácido Tetradecanóico (Mirístico) C _{14:0}	58
	Ácido Pentadecanóico C _{15:0}	59
	Ácido Hexadecanóico (Palmítico) C _{16:0}	60
	Ácido Octadecanóico Esteárico C _{18:0}	61
	Ácido Octadecenóico (Oléico) C _{18:1}	62
	Ácido Octadecadienóico Linoleico C _{18:2}	63
	Ácido Araquídico C _{20:0}	64

APÊNDICE B	65
Desvio relativo dos Dados Experimentais	65
 APÊNDICE C	 67
Curvas Térmicas Diferenciais nas Temperaturas de 5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹	67
Ácido Decanóico (Cáprico) C _{10:0}	67
Ácido Dodecanóico (Láurico) C _{12:0}	69
Ácido Tetradecanóico (Mirístico) C _{14:0}	71
Ácido Pentadecanóico C _{15:0}	74
Ácido Hexadecanóico (Palmítico) C _{16:0}	76
Ácido Octadecanóico Esteárico C _{18:0}	78
Ácido Octadecenóico (Oléico) C _{18:1}	81
Ácido Octadecadienóico Linoleico C _{18:2}	83
Ácido Araquidico C _{20:0}	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool. Adaptado (KNOTHE e O. DUNN, 2009).	6
Figura 2 - Diagrama Esquemático de um DSC de compensação de potência. Figura adaptada (HATAKEYAMA e LIU, 1998).	9
Figura 3 - Esquema de uma Célula DSC de fluxo de Calor. Figura adaptada (SKOOG et al., 1992).	11
Figura 4 - DSC de fluxo de calor. Amostra (S), Referência (R), Forno (F), Seção transversal de condução de calor entre o forno e a amostra e referência (A), Distancia entre o ponto da temperatura medida e o forno (Δl), (Figura adaptada HÖHNE et. al., 2003).	12
Figura 5 - Principais eventos térmicos em uma Curva Térmica Diferencial. Temperatura inicial do evento térmico (T_I), Temperatura final do evento térmico (T_F), Temperatura máxima de pico (T_P).	16
Figura 6 – Diferentes tipos de Cadinho para DSC (PRADO, 2004).	19
Figura 7 - Sistema dos equipamentos utilizados nas análises.	20
Figura 8 - Curva térmica diferencial obtida com a calibração do metal índio na taxa de fluxo de calor de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	22
Figura 9 - Curva térmica diferencial obtida com a calibração do metal zinco na taxa de fluxo de calor de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	23
Figura 10 - Curva térmica diferencial obtida com a calibração da linha zero à taxa de fluxo de calor de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) curva térmica diferencial obtida na calibração, (b) correção da curva térmica diferencial realizada pelo sistema.	24
Figura 11 – Extrapolação da Temperatura Inicial de Decomposição (Figura Adaptada ASTM, 2009).	25
Figura 12 - Interpretação de eventos térmicos, temperatura de pico endotérmico e exotérmico. Figura adaptada (SANTANA e CABREIRA, 2011).	26
Figura 13 - Interpretação de eventos térmicos de entalpia de fusão e entalpia de decomposição. Figura adaptada (SANTANA e CABREIRA, 2011).	27
Figura 14 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido cáprico.	30
Figura 15 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido láurico.	32

Figura 16 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido mirístico.	34
Figura 17 - Curva térmica a diferentes taxas de aquecimento para o ácido pentadecanóico. ..	35
Figura 18 - Curva térmica a diferentes taxas de aquecimento para o ácido Palmítico.....	37
Figura 19 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido esteárico.	38
Figura 20 - Curva térmica para as diferentes taxas de aquecimento para o ácido oléico.	40
Figura 21. Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido linolênico.....	41
Figura 22 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido araquídico.....	43
Figura 23 - Temperatura média de fusão dos ácidos graxos saturados pares comparando os dados experimentais e dados da literatura (Gunstone et al., (2007)).....	44
Figura 24 - Temperatura onset de fusão para ácidos graxos saturados comparando os dados experimentais e dados da literatura (Sathivel et al., (2008)).....	45
Figura 25 - Temperatura média de fusão dos ácidos graxos saturados pares comparando os dados experimentais e dados da literatura (Sathivel et al., (2008)).....	45
Figura 26 - Entalpia média de fusão comparando os dados experimentais e dados da literatura (Sathivel et al., (2008)).	46
Figura C. 1 - Curva térmica diferencial para Ácido Cáprico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹ . ..	67
Figura C. 2 - Curva térmica diferencial para Ácido Cáprico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹ . 68	
Figura C. 3 - Curva térmica diferencial para Ácido Cáprico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹ .. 68	
Figura C. 4 - Curva térmica diferencial para Ácido Láurico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹ 69	
Figura C. 5 - Curva térmica diferencial para Ácido Láurico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹ .. 69	
Figura C. 6 - Curva térmica diferencial para Ácido Láurico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹ .. 70	
Figura C. 7 - Curva térmica diferencial para Ácido Láurico na temperatura de 20 °C.min ⁻¹ .. 71	
Figura C. 8 - Curva térmica diferencial para Ácido Mirístico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹ . 71	
Figura C. 9 - Curva térmica diferencial para Ácido Mirístico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹ .72	
Figura C. 10 - Curva térmica diferencial para Ácido Mirístico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹	72
Figura C. 11 - Curva térmica diferencial para Ácido Mirístico na temperatura de 20 °C.min ⁻¹	73
Figura C. 12 - Curva térmica diferencial para Ácido Pentadecanóico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹	74

Figura C. 13 - Curva térmica diferencial para Ácido Pentadecanóico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹ .	74
Figura C. 14 - Curva térmica diferencial para Ácido Pentadecanóico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹ .	75
Figura C. 15 - Curva térmica diferencial para Ácido Pentadecanóico na temperatura de 20 °C.min ⁻¹ .	75
Figura C. 16 - Curva térmica diferencial para Ácido Palmítico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹ .	76
Figura C. 17 - Curva térmica diferencial para Ácido Palmítico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹ .	76
Figura C. 18 - Curva térmica diferencial para Ácido Palmítico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹ .	77
Figura C. 19 - Curva térmica diferencial para Ácido Palmítico na temperatura de 20 °C.min ⁻¹ .	77
Figura C. 20 - Curva térmica diferencial para Ácido Esteárico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹ .	78
Figura C. 21 - Curva térmica diferencial para Ácido Esteárico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹ .	79
Figura C. 22 - Curva térmica diferencial para Ácido Esteárico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹ .	79
Figura C. 23 - Curva térmica diferencial para Ácido Esteárico na temperatura de 20 °C.min ⁻¹ .	80
Figura C. 24 - Curva térmica diferencial para Ácido Oléico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹ .	81
Figura C. 25 - Curva térmica diferencial para Ácido Oléico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹ .	81
Figura C. 26 - Curva térmica diferencial para Ácido Oléico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹ .	82
Figura C. 27 - Curva térmica diferencial para Ácido Oléico na temperatura de 20 °C.min ⁻¹ .	82
Figura C. 28 - Curva térmica diferencial para Ácido Linoléico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹ .	83
Figura C. 29 - Curva térmica diferencial para Ácido Linoléico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹ .	83

Figura C. 30 - Curva térmica diferencial para Ácido Linoléico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹ ..	84
Figura C. 31 - Curva térmica diferencial para Ácido Linoléico na temperatura de 20 °C.min ⁻¹ ..	84
Figura C. 32 - Curva térmica diferencial para Ácido Araquídico na temperatura de 5 °C.min ⁻¹	85
Figura C. 33 - Curva térmica diferencial para Ácido Araquídico na temperatura de 10 °C.min ⁻¹	85
Figura C. 34 - Curva térmica diferencial para Ácido Araquídico na temperatura de 15 °C.min ⁻¹	86
Figura C. 35 - Curva térmica diferencial para Ácido Araquídico na temperatura de 20 °C.min ⁻¹	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos principais ácidos graxos encontrados em alguns óleos, adaptado de (MA e HANNA, 1998), (O'BRIEN, 2004).....	3
Tabela 2. Fórmula estrutural dos ácidos graxos.	4
Tabela 3 - Ácidos graxos usados no presente trabalho	21
Tabela 4 - Propriedades de fusão para o ácido cáprico.	29
Tabela 5 - Propriedades de decomposição para o ácido cáprico.....	29
Tabela 6 - Propriedades de fusão para o ácido láurico.	31
Tabela 7 - Propriedades de decomposição para o ácido láurico.	31
Tabela 8 - Propriedades de fusão para o ácido mirístico.	33
Tabela 9 - Propriedades de decomposição para o ácido mirístico.	33
Tabela 10 - Propriedades de fusão para o ácido pentadecanóico.....	35
Tabela 11 - Propriedades de decomposição para o ácido pentadecanóico.	35
Tabela 12 - Propriedades de fusão para o ácido palmítico.	36
Tabela 13 - Propriedades de decomposição para o ácido palmítico.....	36
Tabela 14 - Propriedades de fusão para o ácido esteárico.	38

Tabela 15 - Propriedades de decomposição para o ácido esteárico.....	38
Tabela 16. Propriedades de decomposição para o ácido oléico.	39
Tabela 17. Propriedades de decomposição para ácido linoléico.	41
Tabela 18- Propriedades de fusão para o ácido araquídico.....	42
Tabela 19- Propriedades de decomposição para ácido araquídico.	42
Tabela 20 - Valores médios nas quatro taxas de aquecimento de fusão.....	46
Tabela 21 - Valores médios nas quatro taxas de aquecimento de decomposição.	47
Tabela 22 – Energia de ativação.....	47
Tabela A. 1 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	56
Tabela A. 2 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	56
Tabela A. 3 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	56
Tabela A. 4 – Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	57
Tabela A. 5 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	57
Tabela A. 6 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	57
Tabela A. 7 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	57
Tabela A. 8 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	58
Tabela A. 9 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	58
Tabela A. 10 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	58
Tabela A. 11 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	58

Tabela A. 12 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	59
Tabela A. 13 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	59
Tabela A. 14 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	59
Tabela A. 15 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	59
Tabela A. 16 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	60
Tabela A. 17 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	60
Tabela A. 18 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	60
Tabela A. 19 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	60
Tabela A. 20 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	61
Tabela A. 21 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	61
Tabela A. 22 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	61
Tabela A. 23 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	61
Tabela A. 24 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	62
Tabela A. 25 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	62
Tabela A. 26 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	62

Tabela A. 27 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	62
Tabela A. 28 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	63
Tabela A. 29 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	63
Tabela A. 30 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	63
Tabela A. 31 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	63
Tabela A. 32 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	64
Tabela A. 33 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	64
Tabela A. 34 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min ⁻¹	64
Tabela A. 35 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min ⁻¹	64
Tabela B. 1 - Temperatura média de fusão para ácidos graxos saturados valores experimentais vs valores da literatura Gunstone et al., (2007).....	65
Tabela B. 2 - Temperatura média onset de fusão para ácidos graxos saturados valores experimentais vs valores da literatura Sathivel et al., (2008).	65
Tabela B. 3 – Temperatura média de fusão para os ácidos graxos saturados valores experimentais vs valores da literatura Sathivel et al., (2008).	65
Tabela B. 4 - Entalpia média de fusão para os ácidos graxos saturados valores experimentais vs valores da literatura Sathivel et al., (2008).....	66

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1- Fatores instrumentais que afetam a curva de DSC (SANTANA, e CABREIRA, 2009).....	17
Quadro 2- Influência da quantidade de amostra na curva de DSC (SANTANA, e CABREIRA, 2009).....	18
Quadro 3 - Fatores referentes à influência do material do cadinho na curva térmica diferencial (Santana, e CABREIRA, 2009).....	19

NOMECLATURA

Letras latinas

T_I	Temperatura inicial do evento térmico
T_F	Temperatura final do evento térmico
T_O	Temperatura onset
T_P	Temperatura máxima de pico
T_F	Temperatura do forno;
T_A	Temperatura da amostra;
T_R	Temperatura da referência;
A	Seção transversal de condução de calor entre o forno e a amostra e referência;
$ \text{grad}T $	Gradiente de Temperatura.
R	Resistência térmica efetiva
K	É a constante das propriedades de condução de calor entre a amostra e a referência
C_{PA}	Capacidade calorífica da amostra;
C_{PR}	Capacidade calorífica da referência;
T_s	Temperatura da amostra;
t	tempo;

Letras Gregas

λ	Fator de proporcional;
Φ	Fluxo de calor;
Φ_{FR}	fluxo de calor do forno para a referência
Φ_{FA}	fluxo de calor do forno para a amostra
Δl	Distancia entre o ponto de medida da temperatura e o forno.
Φ_{FA}	Taxa de fluxo entre o forno e a amostra;
Φ_{FR}	Taxa de fluxo entre o forno e a Referência;
Φ_r	Taxa de fluxo de calor real.

SIGLAS

DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
TG	Termogravimetria

1 INTRODUÇÃO

O estudo da análise térmica de compostos graxos possui grande importância, por serem os principais constituintes dos óleos e gorduras, matéria prima na elaboração de diversos produtos nas indústrias alimentícia, química e farmacêutica, possuindo assim grande importância comercial (GUNSTONE et al., 2007).

Conhecer as propriedades químicas e físicas dos ácidos graxos é um pré-requisito básico para aplicação na produção industrial. A análise térmica de compostos graxos é um procedimento importante para avaliação da qualidade, processamento e armazenamento.

As propriedades químicas e físicas de gorduras e óleos, fundamentais em cálculos termodinâmicos, são largamente influenciadas pelos ácidos graxos, que se apresentam ligados aos gliceróis ou em sua forma livre correspondendo a 95 % da composição dos óleos e gorduras (O'BRIEN, 2004).

Conhecer as propriedades termodinâmicas e físico-químicas dos ácidos graxos é de grande importância em cálculo de transferência de calor, processos de separação física, armazenamento e reações químicas dentre outros processos (HASENHUETTL et al., 2011).

O biodiesel, constituído essencialmente de ésteres de ácidos graxos, vem se destacando em vários países que estão criando leis e investindo em pesquisas para a sua adição ao diesel, isto se deve à sua baixa emissão de poluentes e por ser um composto biodegradável.

O estudo de reações químicas usa alguma forma de calorimetria para avaliar e ajudar a esclarecer o potencial de decomposição térmica, dentre as quais se cita a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que tem sido amplamente utilizada para avaliação térmica, dando informações como temperaturas e entalpias das reações endotérmicas e exotérmicas (ANDO et al., 1991).

Dentre as principais vantagens atribuídas a utilização do DSC pode-se citar a utilização de uma pequena quantidade de amostra (0,1-20 mg), o curto tempo de análise, a falta de requisitos relativos ao estado da amostra, ou seja, qualquer material líquido ou sólido pode ser

analisado e a possibilidade de aplicação de faixas de temperatura com vários programas de aquecimento (ELDIN e POKORNÝ, 2008).

Apesar de apresentar uma faixa de erro experimental o DSC é considerado como uma ferramenta útil para analisar a investigação dos mecanismos de decomposição de produtos químicos reativos (ANDO et al., 1991).

É possível também medir a temperatura *onset* e *ending* das transições endotérmicas e exotérmicas pela técnica calorimétrica (TAN e CHE MAN, 2002).

A análise térmica vem sendo utilizada pela indústria como uma ferramenta para avaliar possíveis riscos térmicos em reações químicas a fim de evitar acidentes. Estes acidentes são principalmente atribuídos às reações de *runaway* ou decomposição térmica que liberam grande quantidade de calor. A Calorimetria Exploratória Diferencial é utilizada para medir a temperatura e calcular a entalpia destas reações.

Segundo GONÇALVES et al., (2008) a técnica de DSC, baseada na relação linear entre a temperatura máxima e a taxa de aquecimento, pode ser usada para determinar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica. A análise térmica não pode ser usada para esclarecer o mecanismo completo de uma reação de decomposição térmica, mas a análise dinâmica tem sido frequentemente utilizada para o estudo global cinético da reação de decomposição térmica.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve por objetivo aplicar a técnica da Calorimetria Exploratória Diferencial à pressão constante para determinar experimentalmente a temperatura e entalpia nos eventos térmicos endotérmicos e exotérmicos desde a fusão até a sua decomposição para os ácidos graxos: ácido cáprico (C_{10:0}), láurico (C_{12:0}), mirístico (C_{14:0}), pentadecanóico (C_{15:0}), palmítico (C_{16:0}), esteárico (C_{18:0}), oleico (C_{18:1}), linoléico (C_{18:2}) e araquídico (C_{20:0}), nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos derivados de óleos vegetais ou gordura animal, formados a partir da hidrólise dos acilglicerídeos, são ácidos que apresentam o grupo carboxila (-COOH) ligado a uma longa cadeia alquílica e são classificados como saturados (sem ligações duplas), monoinsaturados (com uma ligação dupla) ou poliinsaturados (com duas ou mais ligações duplas). A maioria dos ácidos graxos saturados tem o ponto de fusão mais alto e, por isso, encontram-se na forma sólida em temperatura ambiente.

O ponto de fusão dos ácidos graxos saturados tende a aumentar com o número de carbonos, já para os ácidos graxos insaturados o ponto de fusão tende a diminuir com o aumento do número de duplas ligações (SATHIVEL et al., 2008).

As substâncias que constituem em maior parte os óleos e gorduras são os sistemas graxos, ou lipídicos, formados principalmente por ácidos graxos e triglicerídeos, podendo conter, em menor proporção, diglicerídeos, monoglicerídeos e outros componentes lipossolúveis como vitaminas e antioxidantes naturais (COSTA, 2004).

As propriedades físico-químicas de óleos e gorduras naturais variam muito, porque as proporções de ácidos graxos variam (O'BRIEN, 2004).

Na Tabela 1 são apresentadas as composições dos principais ácidos graxos encontrados em alguns óleos.

Tabela 1 - Composição dos principais ácidos graxos encontrados em alguns óleos, adaptado de (Kincs, 1985), (O'BRIEN, 2004).

Ácido graxo	Soja (%)	Algodão (%)	Palma (%)	Sebo (%)	Coco (%)	Milho (%)	Girassol (%)	Amendoim (%)
Láurico	0,10	0,10	0,10	0,10	46,50	-	-	-
Mirístico	0,10	0,70	1,00	2,80	19,20	0,10	0,10	0,10
Palmítico	10,20	20,10	42,80	23,30	9,80	10,90	7,00	11,10
Estearico	3,70	2,60	4,50	19,40	3,00	2,00	4,50	2,40
Oléico	22,80	19,20	40,50	42,40	6,90	25,40	18,70	46,70
Linoléico	53,70	55,20	10,10	2,90	2,20	59,60	67,50	32,00
Linolênico	8,60	0,60	0,20	0,90	0,00	1,20	0,80	-
Soma (%)	99,2	98,5	99,2	91,8	87,6	99,2	98,6	92,3

Na Tabela 2 é apresentada a fórmula estrutural dos principais ácidos graxos de cadeia (C_8-C_{22}) saturados e insaturados.

Tabela 2. Fórmula estrutural dos ácidos graxos.

Ácido graxo	N.º de Carbonos e ligações duplas	Estrutura Química
Octanóico (caprílico)	C-8:0	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Nonanóico (pelargônico)	C-9:0	$CH_3(CH_2)_7COOH$
Decanóico (cáprico)	C-10:0	$CH_3(CH_2)_8COOH$
(Undecanóico)	C-11:0	$CH_3(CH_2)_9COOH$
Dodecanóico (láurico)	C-12:0	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Tridecanóico	C-13:0	$CH_3(CH_2)_{11}COOH$
Tetradecanóico (mirístico)	C-14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Pentadecanóico	C-15:0	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$
Hexadecanóico (palmítico)	C-16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Palmitoléico	C-16:1	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Heptadecanóico (margárico)	C-17:0	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$
Octadecanóico (esteárico)	C-18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Oléico	C-18:1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linoléico	C-18:2	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Linolênico	C-18:3	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$
Nonadecanóico	C-19:0	$CH_3(CH_2)_{17}COOH$
Aracdônico	C-20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Eicosenóico	C-20:1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_9COOH$
Behênico	C-22:0	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Erúico	C-22:1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$

Atualmente são conhecidos mais de mil ácidos graxos que apresentam diferentes comprimentos de cadeia, posições, configurações e tipos de insaturações e uma série de substituintes adicionais ao longo da cadeia alifática. No entanto, apenas cerca de 20 ácidos graxos ocorrem amplamente na natureza, sendo que o ácido palmítico C-16:0, oléico C-18:1 e linoléico C-18:2 compõem cerca de 80% de óleos e gorduras (GUNSTONE et al. 2007).

2.2 Biodiesel

O uso de óleos vegetais iniciou-se há mais de cem anos. Em 1897 Rudolph Diesel registrou a patente de seu motor a combustão interna, desenvolvido para trabalhar com óleo vegetal (BALAT e BALAT, 2008).

O biodiesel é definido como sendo ésteres mono alquila de ácidos graxos de cadeia longa, preferencialmente, derivados de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais (ASTM, 2009).

As matérias-primas graxas mais típicas para a produção do biodiesel são os óleos vegetais. Nesse grupo, a escolha da matéria-prima varia de uma localização a outra, de acordo com a disponibilidade e viabilidade econômica. A matéria graxa mais abundante é geralmente a mais utilizada. As razões não estão apenas relacionadas ao desejo de se ter uma ampla oferta de combustível, mas também devido à relação inversa que existe entre oferta e custo. Vários fatores como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustíveis irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima a ser adotada na produção comercial do biodiesel (FALLEIRO, 2009).

A principal desvantagem dos óleos e gorduras é a sua alta viscosidade e baixa volatilidade, o que provoca uma pobre combustão em motores a diesel (BASHA et al., 2009).

Uma maneira para solucionar este problema é promover a reação de transesterificação na qual os óleos vegetais ou gorduras animais reagem com um álcool na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico ou enzimático (KNOTHE e O'DUNN, 2009).

O objetivo do processo de transesterificação é diminuir a viscosidade do óleo (BASHA et al., 2009).

Os produtos da reação de transesterificação são os ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e o glicerol (BASHA et al., 2009).

Na Figura 1 é mostrado o esquema simplificado de transesterificação.

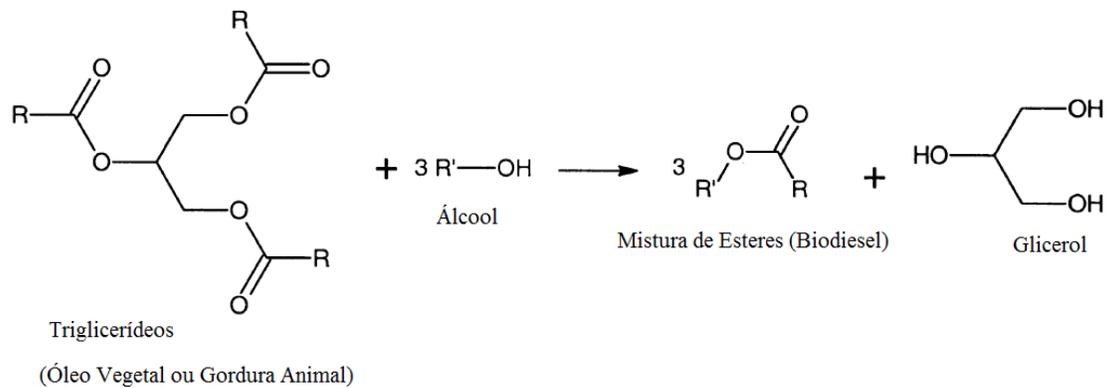


Figura 1 - Reação de transesterificação de triacilglicerol com álcool. Adaptado (KNOTHE e O. DUNN, 2009).

O álcool metanol é o mais utilizado no processo transesterificação, devido às suas vantagens físicas e químicas (polaridade e cadeia curta do álcool), podendo também ser utilizados no processo etanol, propanol, butanol e o álcool amílico (MA e HANNA, 1998).

A reação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas. Os álcalis incluem hidróxido de sódio NaOH, hidróxido de potássio KOH, carbonatos e os correspondentes alcóxidos de sódio e de potássio. Ácidos sulfúricos e ácidos sulfônicos são comumente utilizados como catalisadores ácidos. Lipases podem ser utilizadas como biocatalisadores (FALLEIRO, 2009).

Além da transesterificação o biodiesel pode ser produzido por diferentes técnicas tais como a

O biodiesel pode ser utilizado em motores à combustão na sua forma pura ou em misturas com o óleo diesel proveniente de petróleo. A classificação do biodiesel é feita de acordo com a percentagem de participação da mistura desses dois óleos, sendo chamado de B2 quando possui 2% de biodiesel, B20 quando possui 20% de biodiesel até chegar a B100, que corresponde ao biodiesel puro (ANP, 2008).

2.3 Análise Térmica e Calorimetria

A definição aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA), sendo subsequentemente adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM). “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” (WENDHAUSEN et al., 2002).

A variação de temperatura pode desencadear alguns tipos de eventos térmicos como, por exemplo, a decomposição, a cristalização, a transição vítrea, mudanças de pesos, entre outras (KENKEL, 2003).

Dentre as principais técnicas termo-analíticas podem-se destacar a Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Termogravimetria é uma técnica em que a massa de uma amostra é monitorada durante o programa de temperatura controlada. Os principais itens medidos nesta técnica incluem: a evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, dentre outras. A medida destas variações é realizada por uma termobalança (KENKEL, 2003).

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é a técnica em que a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida enquanto ambas estão sujeitas a um programa de temperatura controlada (KENKEL, 2003). Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência (T_R) e a temperatura da amostra (T_A), ou seja, ($T_R - T_A = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear (IONASHIRO, 2004).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), técnica utilizada neste trabalho será descrita com mais detalhes.

2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é definida como uma análise na qual a medida da taxa de fluxo de calor para uma amostra é descrita em função da temperatura ou tempo. Através dessa técnica acompanham-se os eventos térmicos associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de temperatura entre a amostra e a referência (IONASHIRO, 2004).

A técnica de DSC fornece medidas qualitativas e quantitativas sobre as mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos ou exotérmicos. (TA INSTRUMENTS, 2007).

Os eventos endotérmicos e exotérmicos são representados por um desvio da linha base na curva térmica diferencial.

De maneira geral, transição de fase, fusão, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (DANTAS, 2006).

DSC fornece informações de perfil único de energia, que mede especificamente a temperaturas e a entalpia que ocorre na amostra, durante o processo de aquecimento e resfriamento em função do tempo e da temperatura (TAN e CHE MAN, 2002).

O DSC consiste de três principais componentes: o primeiro componente é o módulo que inclui a base e a célula, o segundo é o controlador (*software* de análise de dados) e o terceiro é o acessório de resfriamento.

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Exploratória Diferencial, sendo esses denominados de DSC de compensação de potência e DSC de fluxo de calor.

2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial de Compensação de Potência

Em um calorímetro de compensação de potência, a amostra e a referência são dispostas em dois pequenos fornos separados isotermicamente sendo que cada um tem uma unidade de aquecimento individual e um sensor de temperatura (BROWN, 1998).

Em um DSC de compensação de potência a amostra e a referência estão em condições isotérmicas, ou seja: a temperatura da amostra é igual à temperatura da referência, o que é possível pelo uso de aquecedores individuais. O parâmetro medido é a diferença na potência de entrada dos aquecedores, $d(\Delta Q) / dt$ ou $d(\Delta H) / dt$ (IONASHIRO, 2004).

Em um calorímetro de compensação de potência cada variação de temperatura entre a amostra e a referência deve ser compensada por uma mudança correspondente na unidade de aquecimento de modo a anular esta diferença (HÖHNE et al., 2003).

A Figura 2 é um esquema de uma célula DSC de compensação de potência

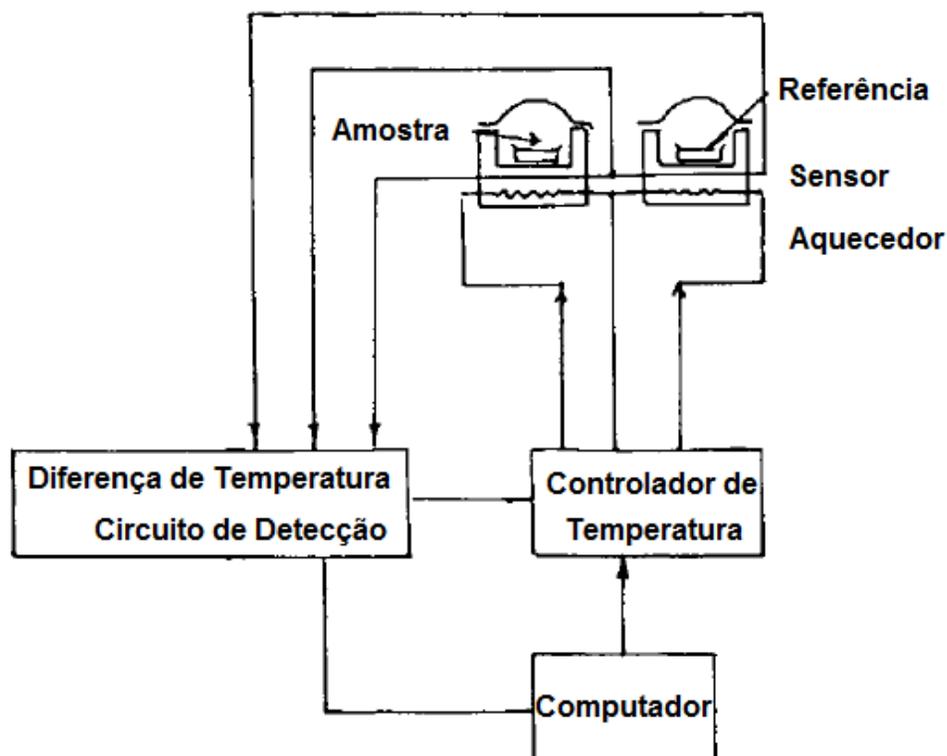


Figura 2 - Diagrama Esquemático de um DSC de compensação de potência. Figura adaptada (HATAKEYAMA e LIU, 1998).

2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial de Fluxo de Calor

Em um DSC de fluxo de calor os cadinhos (ou “panelinhas”) com a amostra e a referência (cadinhos vazios) são colocados na plataforma formada pelo disco de Constantan. O fluxo de calor diferencial para a amostra e a referência é monitorado por termopares de Chromel/Alumel formados pela junção entre a plataforma de Constantan e os discos de Chromel fixados no lado inferior da plataforma (SKOOG et al., 1992).

A diferença de temperatura no DSC de fluxo de calor é proporcional à variação na taxa de fluxo de calor.

O disco termoeletrico possui duas plataformas elevadas para manter a amostra e a referência. As plataformas são conectadas ao bloco de aquecimento (base) por tubos de paredes finas que criam resistências térmicas entre as plataformas e a base (TA INSTRUMENTS, 2007).

Supondo que o fluxo de calor é constante e uniforme em todo o disco e que o sistema possui uma simetria ideal, admite-se que, durante o aquecimento, a amostra e a referência (com propriedades térmicas semelhantes), submetida ao fluxo de calor, permaneçam com a mesma temperatura. Dessa forma, taxas iguais de fluxo de calor saem da amostra e da referência e a diferença entre potenciais elétricos é zero. Se esse estado de equilíbrio for perturbado por algum evento térmico na amostra, gera-se uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência, que é utilizada para contabilizar o fluxo de calor (COSTA, 2008).

Alguns instrumentos de calorimetria de fluxo de calor podem operar em temperaturas de até 1500 °C (MARK, 2005).

É necessário que ocorra a calibração do equipamento para se obtenha resultados precisos.

A calibração de um DSC de fluxo de calor deve ser realizada em três etapas (calibração da linha zero, calibração da constante da célula e calibração da temperatura).

Na Figura 3 é mostrado um esquema de uma célula de fluxo de calor.

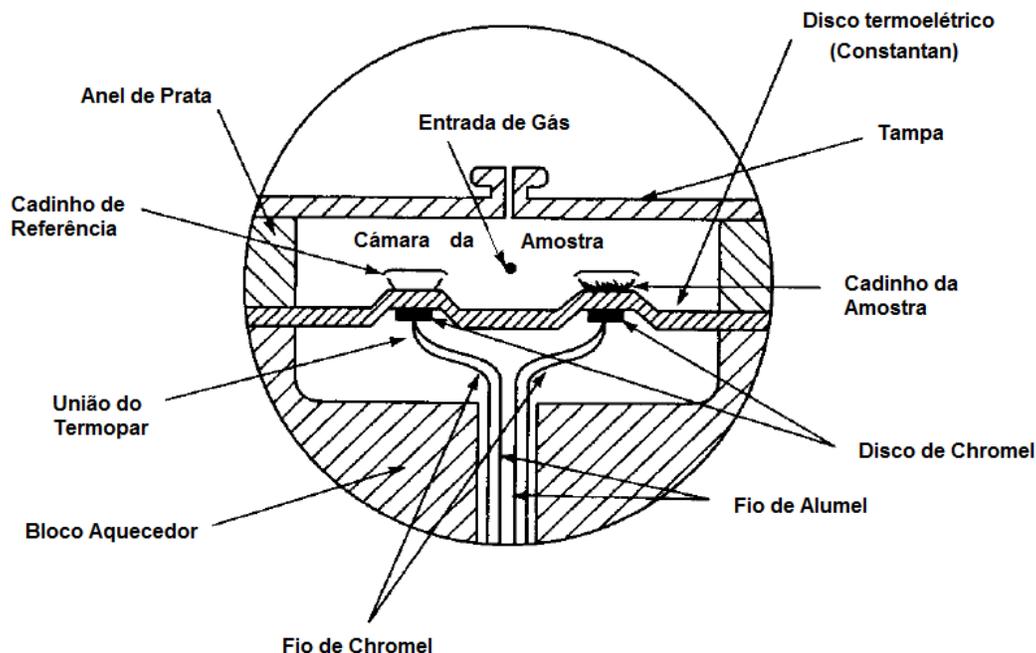


Figura 3 - Esquema de uma Célula DSC de fluxo de Calor. Figura adaptada (SKOOG et al., 1992).

2.7 Quantificação Matemática da Calorimetria Exploratória Diferencial de Fluxo de Calor

A quantificação matemática do fluxo de calor (Φ) e da variação de temperatura (ΔT) medido no DSC de fluxo de calor pode ser derivada com vários graus de aproximação do valor real. Neste capítulo serão apresentadas duas aproximações que podem ser obtidas e que, geralmente são empregadas na formulação da curva térmica diferencial obtida pelo equipamento (HÖHNE et al., 2003).

A Figura 4 mostra um esquema do forno com os fluxos de calor gerados no equipamento e será utilizado para auxiliar as deduções (HÖHNE et al., 2003).

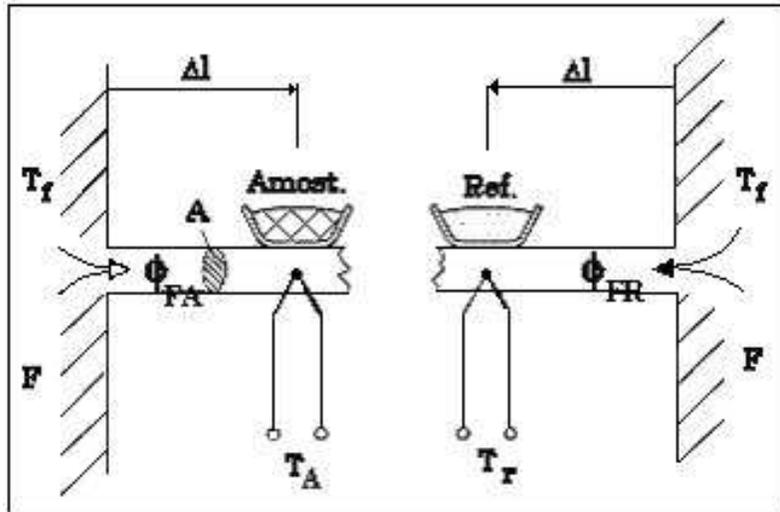


Figura 4 - DSC de fluxo de calor. Amostra (S), Referência (R), Forno (F), Seção transversal de condução de calor entre o forno e a amostra e referência (A), Distancia entre o ponto da temperatura medida e o forno (Δl), (Figura adaptada HÖHNE et. al., 2003).

2.7.1 Quantificação Matemática em Estado Estacionário

Fazendo algumas considerações e simplificações é possível quantificar matematicamente o fluxo de calor em estado estacionário (HÖHNE et al., 2003).

Tais considerações e simplificações são:

- Estado estacionário dos fluxos de calor;
- Apenas a resistência térmica entre o forno e a amostra é levada em consideração, ou seja, não há interações entre a amostra e a referência;
- Com exceção das capacidades caloríficas da amostra (C_{PA}) e da capacidade caloríficas da referência (C_{PR}), nenhuma outra é levada em consideração;
- A temperatura da amostra é igual à temperatura medida;
- Não há fluxo de calor para as vizinhanças.

O fluxo de calor através destas considerações pode ser representado pela Equação (1) de condução no estado estacionário de Biot-Fourrier (HÖHNE et al., 2003).

$$\frac{|\Phi|}{A} = -\lambda |\text{grad}T| \quad (1)$$

Onde:

Φ = fluxo de calor;

A = seção transversal de condução de calor entre o forno e a amostra e referência;

λ = fator de proporcionalidade;

$|\text{grad}T|$ = gradiente de temperatura.

Em um modelo de referência de uma dimensão e considerando que o sistema está em simetria térmica o fluxo de calor do forno para a amostra (Φ_{FA}), é igual ao fluxo de calor do forno para a referência (Φ_{FR}), representada pela Equação (2) (HÖHNE et al., 2003).

$$\frac{\Phi_{FA}}{A} = -\lambda \frac{(T_F - T_A)}{\Delta l} = \frac{\Phi_{FR}}{A} = -\lambda \frac{(T_F - T_R)}{\Delta l} \quad (2)$$

Onde:

T_F = temperatura do forno;

T_A = temperatura da amostra;

T_R = temperatura da referência;

Δl = distancia entre o ponto de medida da temperatura e o forno.

Se um fluxo de calor é produzido em uma amostra, este aumenta sua temperatura em relação à referência, produzido assim uma diminuição no fluxo de calor do forno para a referência. Quando o estado estacionário é novamente alcançado, chega-se a Equação (4) (HÖHNE et al., 2003).

$$\Delta\Phi_{FA} = \Phi_R = -\frac{A \cdot \lambda}{\Delta l} T_A - T_R = -\frac{A \cdot \lambda}{\Delta l} \Delta T_{AR} \quad (3)$$

$$\Delta\Phi_{FA} = -K\Delta T \quad (4)$$

A constante K é dada pelas propriedades de condução de calor entre a amostra e a referência. Isto significa que em um estado estacionário o fluxo de calor medido é diretamente proporcional à variação de temperatura (HÖHNE et al., 2003).

2.7.2 Quantificação Matemática em Estado não Estacionário

No estado não estacionário a amostra manifesta eventos térmicos, endotérmicos ou exotérmicos, gerando uma variação de temperatura que se modifica ao longo do tempo. A taxa de fluxo de calor entre a amostra e a referência pode ser calculada de acordo com as Equações (5) e (6) (HÖHNE et. al., 2003).

$$C_{PA} \frac{dT_A}{dt} + C_{PA} \frac{d\Delta T}{dt} = \Phi_{FA} + \Phi_R \quad (5)$$

$$C_{PR} \frac{dT_R}{dt} = \Phi_{FR} \quad (6)$$

Em que:

C_{PA} = capacidade calorífica da amostra;

C_{PR} = capacidade calorífica da referência;

T_A = temperatura da amostra;

t = tempo;

Φ_{FA} = taxa de fluxo entre o forno e a amostra;

Φ_{FR} = taxa de fluxo entre o forno e a Referência;

Φ_R = taxa de fluxo de calor real.

Fazendo algumas considerações e subtraindo a Equação (6) na Equação (5) encontramos a Equação (7) para o fluxo de calor real (Φ_R) (HÖHNE et al., 2003).

$$\Phi_R = -\frac{\Delta T(t)}{R} - (C_{PA} - C_{PR})\beta - \frac{\tau}{R} \frac{d\Delta(t)}{dt} \quad (7)$$

Em que:

$$\tau = C_{PA} R$$

$$\beta = \frac{dT_R}{dt}$$

Sendo: R a resistência térmica efetiva para “carregar ou descarregar” e C_{PA} a capacidade calorífica da amostra (HÖHNE et. al., 2003).

2.8 Descrição dos Principais Eventos Térmicos em uma Curva Térmica Diferencial

Os eventos térmicos que ocorrem com a amostra são apresentados como desvios da linha base na direção exotérmica (para acima) ou endotérmica (para baixo) em um DSC de fluxo de calor (BERNAL et al., 2002).

Diante disso é necessário saber identificar os termos e os principais eventos térmicos em uma curva térmica diferencial.

Os principais termos usados para descrever as curvas térmicas diferenciais são:

- Linha base: é a linha entre a temperatura inicial do evento térmico e a temperatura final do evento térmico;
- Evento térmico: aparece quando o estado estacionário é perturbado por influência de eventos seja ele endotérmica ou exotérmica ocasionado pelo aquecimento ou resfriamento na amostra;
- A temperatura inicial do evento térmico (T_I) é onde a curva térmica começa a desviar-se da linha base, ou seja, início do pico;
- A temperatura final do evento térmico (T_F) é quando a curva volta ao seu estado inicial (linha base);
- A temperatura *onset* (T_O) é o ponto onde ocorrer a intersecção da tangente da linha de pico com a extrapolação da linha base;
- A temperatura máxima de pico (T_P) corresponde o valor máximo no evento térmico medido, este valor não representa a temperatura máxima em uma curva térmica diferencial.

Dentre os principais eventos térmicos envolvidos em uma curva térmica diferencial podemos citar:

- A transição vítrea é caracterizada por uma transição de fases em que substâncias que possuem estruturas desordenadas, ou seja, amorfa passam de uma fase sólida para a fase líquida sem sofrer fusão. Esta transição dá origem a um comportamento de elasticidade na amostra. Exemplos de substâncias amorfas são alguns polímeros, vidros e borrachas (YAMAKI et al., 2002);

- A cristalização é um processo natural ou artificial de formação de cristais sólidos de uma solução homogênea. O processo de cristalização envolve as etapas de nucleação e crescimento de cristais (GUIMARAES e ZANOTTO, 2003);
- Fusão é o nome dado ao processo de transição de fase de uma substância no estado sólido para o estado líquido. A fusão é uma das transições mais comumente medida em um calorímetro e aparece como um desvio da linha base. Conhecer o ponto de fusão é de grande importância na aplicação em diversos processos;
- A decomposição de uma substância causada pelo calor denomina-se decomposição térmica. A reação de decomposição pode ser exotérmica ou endotérmica. Conhecer a temperatura e a entalpia envolvida em uma reação química exotérmica é importante, pois em alguns casos a reação de decomposição térmica libera uma grande quantidade de energia ocasionando uma explosão.

A Figura 5 apresenta os principais termos e eventos térmicos envolvidos nas curvas térmicas diferenciais.

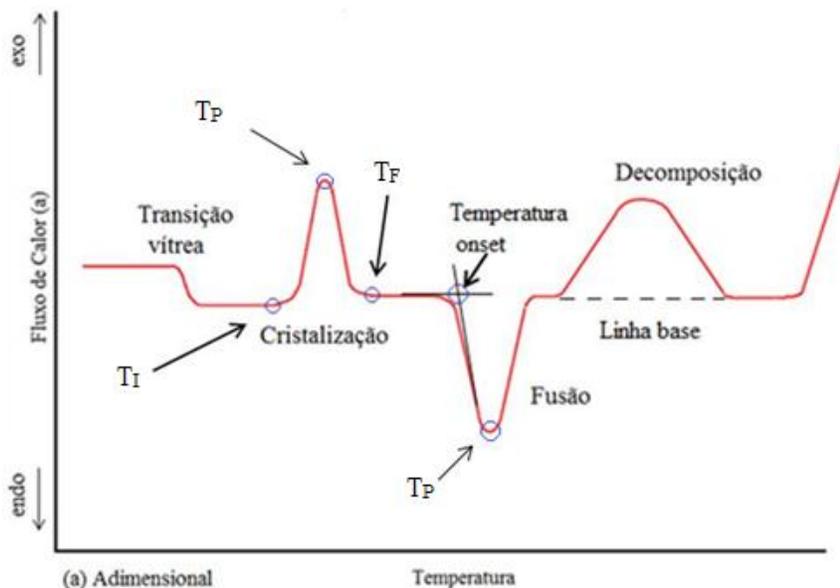


Figura 5 - Principais eventos térmicos em uma Curva Térmica Diferencial. Temperatura inicial do evento térmico (T_I), Temperatura final do evento térmico (T_F), Temperatura máxima de pico (T_P).

2.9 Fatores que Influenciam na Análise Calorimétrica

A análise feita pelo método de Calorimetria Exploratória Diferencial deve ser realizada levando em consideração parâmetros tais como a taxa de aquecimento, material do cadinho, entre outros (SEYLER, 1976).

O material do cadinho pode influenciar na decomposição de substâncias químicas em temperaturas elevadas. Em particular, alguns compostos halogenados tendem a reagir com os cadinhos de alumínio, para tais compostos halogenados é preferível à utilização de cadinhos resistentes à corrosão tal como cadinhos de ouro ou banhados a ouro (ANDO et al., 1991).

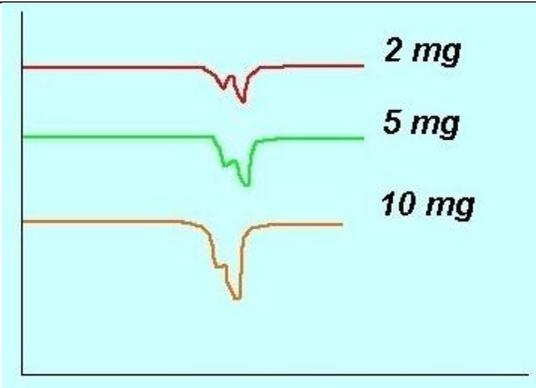
No Quadro 1 são descritos alguns fatores instrumentais que afetam a curva de DSC.

Quadro 1- Fatores instrumentais que afetam a curva de DSC (SANTANA, e CABREIRA, 2009).

Fatores	Variáveis	Aplicações	Efeito
Taxa de Aquecimento	Baixa (lenta)	Alta resolução	Melhor separação de eventos. Picos menores e mais largos
	Alta (rápida)	Alta sensibilidade; Detecção de pequenas transições.	Baixa resolução de eventos consecutivos. Picos mais finos e com maior amplitude.
Atmosfera do forno	Estática (sem gás fluente).	Sistemas fechados ou quando não ocorre liberação de voláteis.	Acúmulo de voláteis sobre a amostra. Difícil reproduzir a atmosfera (depende da amostra). Temperatura dos eventos é mais alta do que a atmosfera dinâmica.
	Dinâmica (com gás fluente sobre a amostra).	Quando há liberação de voláteis que devem ser removidos	Arrasta os voláteis para fora da célula do DSC, mantendo constante a composição da amostra do forno.
Tipo de gás fluente	Inerte (N ₂ , He, Ar).	Não interfere nas reações ou transições da amostra.	Funciona como gás de arraste.
	Reativo (Ar, O ₂ , H ₂).	Reações de oxidação ou redução da amostra.	Interação do gás com a amostra.
Condutividade térmica do gás de arraste	Alta (He, H ₂).	Separação de eventos em temperaturas próximas.	Picos com menor área e melhor resolução.
	Baixa (N ₂ , Ar).	Transições pequenas.	Aumenta a área dos picos e a sensibilidade.

No Quadro 2 são descritos alguns fatores referentes à influência da quantidade de amostra na curva de DSC.

Quadro 2- Influência da quantidade de amostra na curva de DSC (SANTANA, e CABREIRA, 2009).

Fator	Variáveis	Característica/Procedimentos	Efeito
Massa	Pequena	Melhora a resolução de picos muitos próximos. É possível combinar com taxas de aquecimento mais altas.	
	Grande	Picos maiores têm baixa resolução. Deslocamento dos picos para temperaturas mais altas.	
Forma	Corpo único	Continuidade da transmissão de calor. Se possível, cortar em formato de disco ou cortar superfície plana na parte interior para aumentar a contato com a cápsula.	Menor superfície da amostra favorece a sensibilidade na detecção de eventos fracos.
	Pó	Descontinuidade eleva a temperatura do evento térmico. Deve ser compactada dentro da cápsula para aumentar o contato.	Maior superfície total da amostra (muitos fragmentos) aumenta a resolução dos picos.
	Fibras	Corta em pedaços comprimir dentro da cápsula ou enrolar em folha de Al.	Melhora o contato com a cápsula e o sensor. Aumenta a sensibilidade.
	Pasta	Espalhar uniformemente no fundo da cápsula.	Aumenta a resolução.

2.10 Cadinhos de DSC

Os cadinhos vulgarmente conhecidos como “panelinhas” são feitos de materiais altamente condutores de calor. A grande maioria dos cadinhos é feita de alumínio. Em amostras que exigem temperaturas mais altas ou pressões específicas geralmente se utiliza cadinhos de ouro, platina ou aço inoxidável (MACNEIL et al., 2001).

A medida do fluxo de calor é calculada pela diferença de calor entres os cadinhos da referência e amostra que são colocados um ao lado do outro no DSC.

Na Figura 6 são mostrados diferentes tipos de cadinhos utilizados em DSC.



Figura 6 – Diferentes tipos de Cadinho para DSC (PRADO, 2004).

No Quadro 3 são descritos alguns fatores referentes à influência do material do cadinho na curva térmica diferencial.

Quadro 3 - Fatores referentes à influência do material do cadinho na curva térmica diferencial (Santana, e CABREIRA, 2009).

Cadinho	Variáveis	Aplicações	Efeito
Material do Cadinho	Alumínio	Avaliação de eventos térmicos até 600 °C em amostras que não reagem com Alumínio.	Alumínio sofre fusão em 660 °C. Inerte à maioria dos materiais. Baixo custo relativo.
	Platina, ouro, aço.	Amostras que atacam o alumínio ou sofrem transições entre 600 e 750 °C.	Material Inerte.
	Cobre	Estudos de estabilidade térmica oxidativa de revestimentos de fios e cabos de Cobre.	Metal atua como catalisador da reação.
	Grafite	Amostras que interagem com metais. Alguns ensaios de foto-DSC.	É quimicamente inerte. Não reflete a radiação UV.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentados os equipamentos, reagentes e descrição da metodologia empregada. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (FEQ-UNICAMP).

3.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para análise térmica dos ácidos graxos foram:

- Calorímetro Exploratório Diferencial DSC (*T.A Instrument*, Modelo: Q 20, EUA). O DSC é composto por um forno que tem como função aquecer a amostra e a referência uniformemente, um controlador de temperatura que mantém a taxa de temperatura constante e um *software* que tem a função de registrar a curva térmica diferencial.
- Balança Microanalítica (Thermo Scientific, Modelo: Orion Cahn C-33, EUA). Utilizada para pesar as amostras com precisão de 0,01 mg.
- Prensa Encapsuladora (*T.A Instruments*, Modelo: *T Zero Press*, EUA). Utilizada para selar hermeticamente os cadinhos de alumínio utilizados como recipiente para as amostras, os cadinhos utilizados para as referências foram selados hermeticamente vazios.

Na Figura 7 é mostrado o conjunto desses equipamentos.



Figura 7- Sistema dos equipamentos utilizados nas análises.

3.2 Reagentes

Os ácidos graxos utilizados neste estudo estão listados na Tabela 3 com suas respectivas purezas e fornecedores. As amostras foram acondicionadas de acordo com indicações do fornecedor. Os ácidos graxos foram utilizados sem qualquer outra purificação.

Tabela 3 - Ácidos graxos usados no presente trabalho

Nome	Pureza	Fornecedor
Decanóico (Cáprico)	$\geq 99\%$	Fluka Analytical
Dodecanóico (Láurico)	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Tetradecanóico (Mirístico)	$\geq 99\%$	Fluka Analytical
Pentadecanóico	$\sim 99,5\%$	Fluka Analytical
Hexadecanóico (Palmítico)	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Octadecanóico (Esteárico)	$\geq 99\%$	Fluka Analytical
Octadecenóico (Oléico)	$\sim 99\%$	Sigma-Aldrich
Octadecadienóico (Linoléico)	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Araquídico	$\sim 99\%$	Sigma-Aldrich

3.3 Calibração do Equipamento

Na tentativa de se obter um resultado confiável, o operador deverá ser o mais reprodutível possível na condução dos ensaios experimentais e preliminares ao ensaio final com a amostra (WENDHAUSEN et al., 2002).

A precisão dos experimentos de DSC também está intimamente correlacionada com o conhecimento individual, habilidade e a forma como o operador manuseia o equipamento (GMELIN e SARGE, 1995).

A calibração é uma exigência fundamental para todos os estudos termoanalíticos, pois ela estabelece uma relação entre a quantidade indicada pelo instrumento de medição e o seu valor verdadeiro (GMELIN e SARGE, 1995).

A calibração do DSC contribui para a correta leitura da temperatura de ocorrência do evento térmico e sua energia liberada ou absorvida por ele. Após a calibração, os parâmetros

podem ser salvos e armazenados na unidade de DSC ou em um arquivo de calibração (CHEN, 1996).

A fim de obter o calor correto e informações sobre temperatura, é necessário realizar uma calibração que normalmente consiste de três etapas: temperatura, linha zero e constante de célula. A calibração da temperatura irá garantir a precisão na medição da temperatura, que está relacionada com o termopar. A calibração da linha zero irá minimizar a variação da temperatura no processo de aquecimento, enquanto a calibração da capacidade térmica de calor irá garantir a precisão das propriedades físicas da amostra (CHEN, 1996).

No presente trabalho, a calibração do equipamento foi realizada em três etapas: a constante da célula foi calibrada com o metal índio (temperatura de fusão de 156,958 °C e massa de 8,810 mg); temperatura foi calibrada utilizando o metal zinco (temperatura de fusão de 419,527 °C e massa de 6,892 mg). As taxas de aquecimento para a calibração do equipamento com os metais índio e zinco foram de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹ para cada um deles. A linha zero foi estabelecida com as mesmas taxas de aquecimento, utilizando-se dois cadinhos vazios.

A Curva térmica diferencial obtida na calibração da Constante da célula pelo metal índio está apresentada na Figura 8 para a taxa de fluxo de calor de 10 °C.min⁻¹.

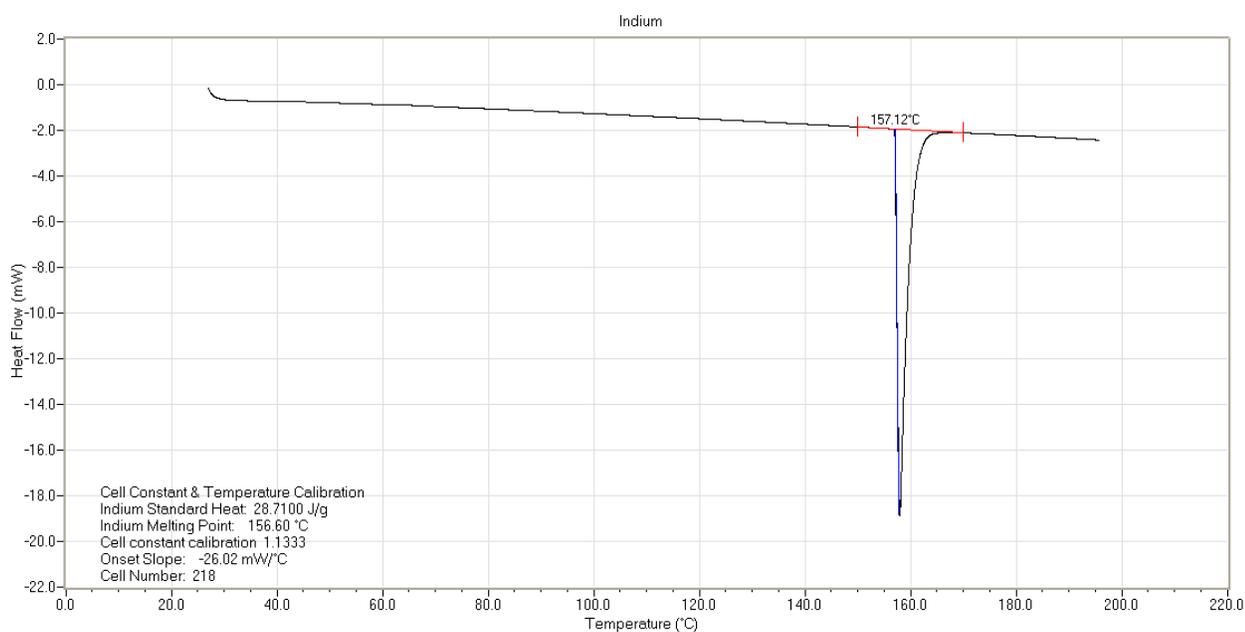


Figura 8 - Curva térmica diferencial obtida com a calibração do metal índio na taxa de fluxo de calor de 10 °C.min⁻¹

A temperatura padrão de fusão do metal índio registrada no programa de calibração do DSC é de 156,6 °C sendo que no processo de calibração a temperatura encontrada foi de 157,12 °C, esta diferença foi corrigida pelo fator de correção calculado pelo próprio DSC e seu valor foi de 1,133.

A Curva térmica diferencial obtida na calibração da temperatura pelo metal zinco está apresentada na Figura 9 para a taxa de fluxo de calor de 10 °C.min⁻¹

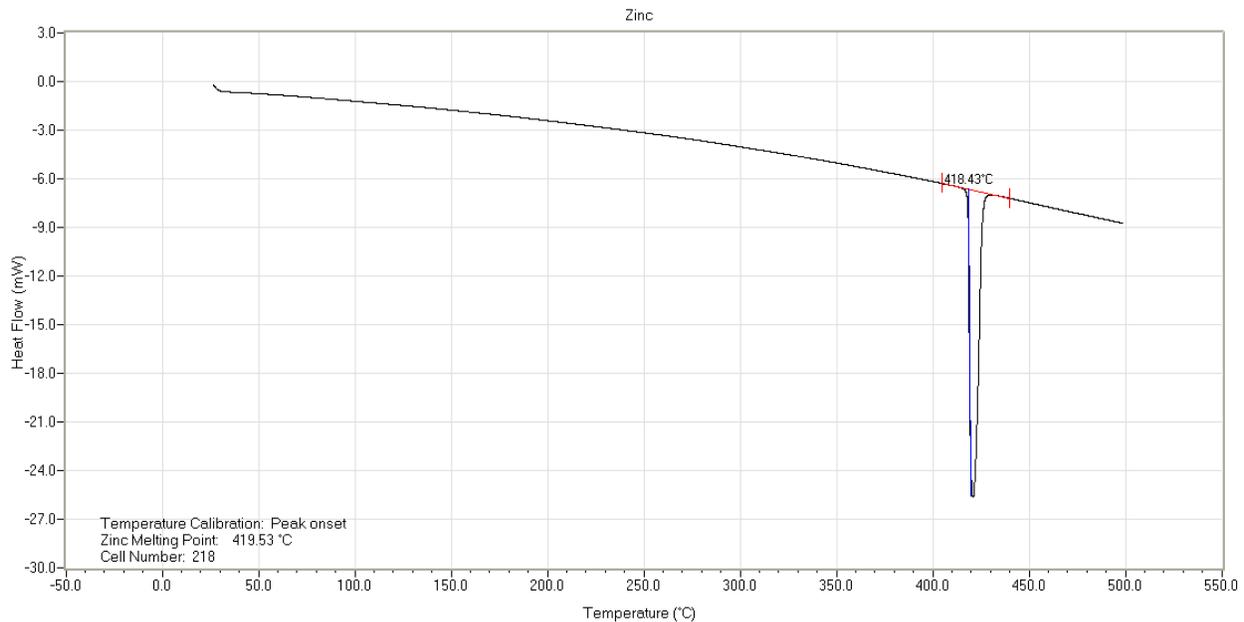


Figura 9 - Curva térmica diferencial obtida com a calibração do metal zinco na taxa de fluxo de calor de 10 °C.min⁻¹

A temperatura padrão de fusão do metal zinco registrada no programa de calibração do DSC é de 419,53 °C sendo que no processo de calibração a temperatura encontrada foi de 418,43 °C, esta diferença é corrigida pelo próprio sistema do DSC.

É de se esperar que a calibração de linha zero seja uma linha o mais horizontal possível do valor zero, em volts (V). Isso é esperado no sentido de que não há evento térmico algum ocorrendo e, assim sendo, não deverá existir diferença de voltagem entre os dois cadinhos vazios. Porém a curva pode assumir diversas formas (WENDHAUSEN et al., 2002).

A Curva térmica diferencial obtida na calibração da linha zero e apresentada na Figura 10 para a taxa de fluxo de calor de 10 °C.min⁻¹

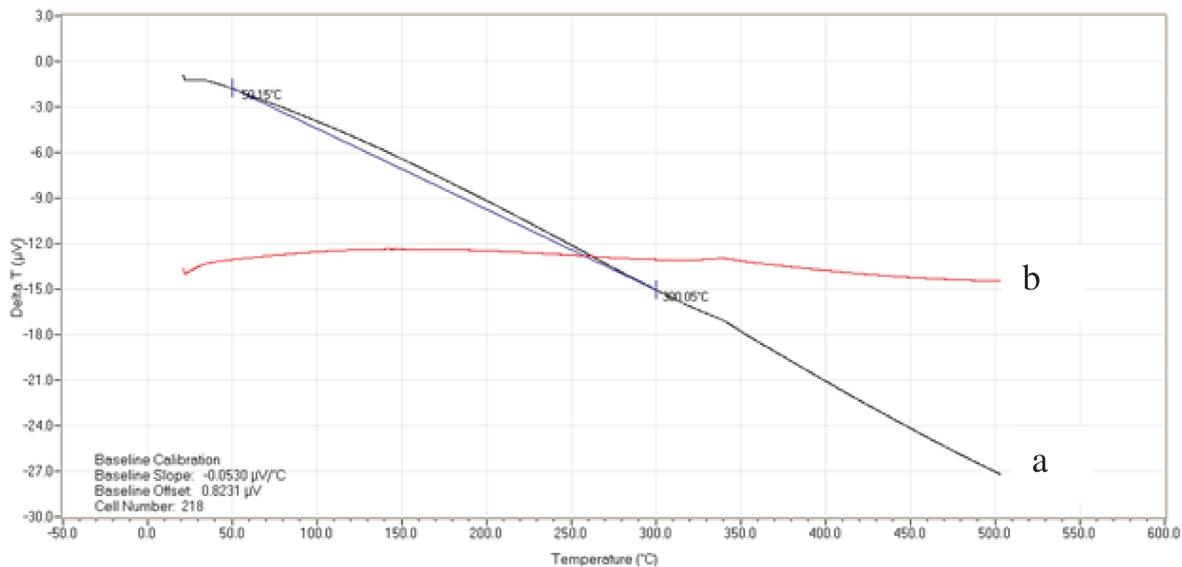


Figura 10 - Curva térmica diferencial obtida com a calibração da linha zero à taxa de fluxo de calor de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) curva térmica diferencial obtida na calibração, (b) correção da curva térmica diferencial realizada pelo sistema.

A faixa da temperatura na calibração da linha zero foi de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$. A inclinação da linha zero foi de $-0,0530\text{ }\mu\text{V}$ para a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O mesmo procedimento foi utilizado para calibrar as taxas de aquecimento de 5 , 15 e $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4 Métodos

As amostras dos ácidos graxos foram colocadas em cadinhos de alumínio e posteriormente pesadas em balança microanalítica e prensadas hermeticamente com variação de massa de $3,0$ a $3,5$ miligramas. As curvas térmicas diferenciais foram obtidas em DSC com aquecimento a partir da temperatura aproximada de $(22 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ mantendo-se por dois minutos a temperatura de $27\text{ }^\circ\text{C}$ para estabilizar o sistema e, a seguir, a temperatura foi elevada até $500\text{ }^\circ\text{C}$, com taxas de aquecimento de 5 , 10 , 15 e $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises foram feitas em triplicatas para as diferentes taxas de aquecimento.

3.5 Interpretação das Curvas Térmicas Diferenciais

As curvas térmicas diferenciais foram analisadas pelo *software TA Instruments Universal Analysis 2000*, Versão 4.5, ano 2008 este software acompanha o equipamento de DSC.

Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepor um ao outro. A área do pico diretamente sob a curva mW/mg é proporcional à entalpia ΔH envolvida no processo endotérmico/exotérmico, expresso em kJ/kg ou em J/g. Transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamadas de “degraus”. Isso ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica (WENDHAUSEN et al., 2002).

3.6 Temperatura *Onset* do Evento térmico

A temperatura inicial do evento térmico corresponde à intersecção de uma extrapolação da linha base e da tangente da linha do pico exotérmico (TAN e CHE MAN, 2002). Na Figura 11 é mostrada a extrapolação da temperatura inicial de decomposição pelo DSC.

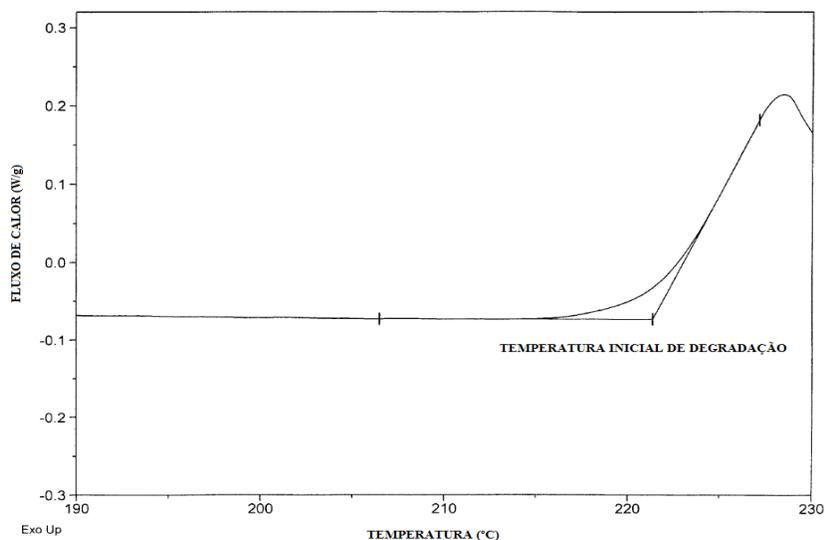


Figura 11 – Extrapolação da Temperatura Inicial de Decomposição (Figura Adaptada ASTM, 2009).

3.7 Temperatura de Pico Endotérmico e Exotérmico

A temperatura de pico na curva térmica diferencial é utilizada como referência para leitura da temperatura na qual ocorre o evento térmico, por exemplo, na Figura 12 pode-se observar a temperatura de pico endotérmico e exotérmico.

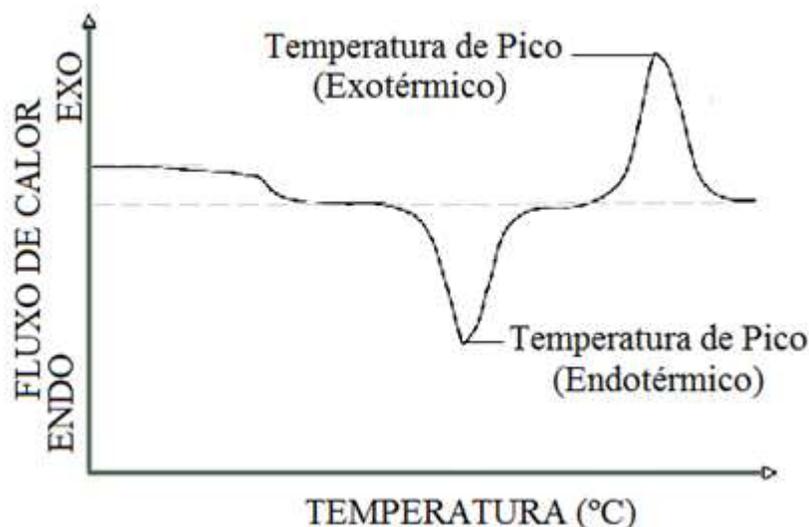


Figura 12 - Interpretação de eventos térmicos, temperatura de pico endotérmico e exotérmico. Figura adaptada (SANTANA e CABREIRA, 2011).

3.8 Determinação da Entalpia no Pico Endotérmico e Exotérmico

A entalpia é uma grandeza física que busca medir a energia em um sistema termodinâmico que está disponível na forma de calor, durante todo o processo de aquecimento ou resfriamento ocorrem eventos térmicos que são acompanhados por uma mudança na entalpia do sistema.

A quantidade de calor liberada ou absorvida na transição do sistema sofre influência da massa no cadinho, porque quanto maior a massa existente no cadinho, maior será a entalpia envolvida no processo de transição (WENDHAUSEN et al., 2002).

Na Figura 13 é apresentada a interpretação da área para o cálculo da entalpia.

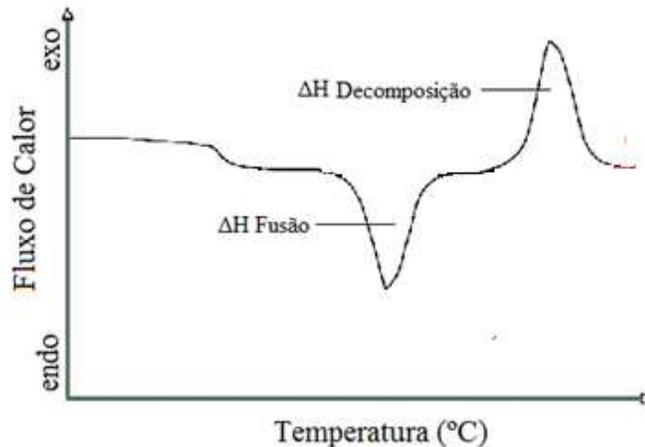


Figura 13 - Interpretação de eventos térmicos de entalpia de fusão e entalpia de decomposição. Figura adaptada (SANTANA e CABREIRA, 2011).

3.9 Cálculo da Energia de Ativação

Na determinação da Energia de Ativação (E) foi utilizado o modelo de Flynn/ Wall/ Ozawa (ASTM E: 698-05) este método é utilizado para determinação do parâmetro cinético global para reações exotérmicas utilizando os dados experimentais da Calorimetria Exploratória Diferencial.

A qualidade de combustão de um combustível é comumente definida pelo seu número de cetano. Um maior número de cetano corresponde a um menor atraso de ignição, assegurando uma melhor combustão Para óleos combustíveis a energia de ativação do processo de combustão é um dos parâmetros que também pode ser utilizado para avaliar a qualidade de combustão de um combustível (LEIVA et al., 2006).

O cálculo da energia de ativação é utilizado como um parâmetro cinético de qualidade. Esta grandeza está diretamente relacionada com a combustão, ou seja, quanto menor for a energia de ativação melhor será a combustão (LEIVA et al., 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos com o estudo térmico dos ácidos graxos pela técnica da Calorimetria Exploratória Diferencial.

A fim de verificar se os resultados obtidos são confiáveis utilizou-se a comparação das temperaturas de fusão encontradas neste estudo com os dados da literatura.

Os valores da entalpia foram comparados com dados reportados na literatura, quando disponíveis.

As temperaturas de fusão dos ácidos graxos são específicas para cada ácido, sendo uma importante propriedade física, pois desempenha o principal papel na determinação da adequação e da aplicabilidade dessa substância em um processo. Inúmeros fatores influenciam a temperatura de fusão de um composto orgânico, incluindo o peso molecular, o número e configuração de duplas e triplas ligações, cadeias lineares ou ramificadas, tamanho da cadeia, presença de um ou mais grupo polar tal como o grupo hidróxido OH, entre outros fatores (KNOTHE e DUNN, 2009).

No caso específico dos ácidos graxos, a temperatura de fusão sofre influência da estrutura, de acordo com a existência ou não de saturação ou insaturação. Em ácidos graxos saturados o ponto de fusão tende a aumentar com o aumento da cadeia carbônica e em ácidos graxos insaturados essa relação se torna mais complexa e, em geral, se observa a diminuição da temperatura de fusão com o aumento de insaturações.

A curva térmica diferencial para todos os ácidos foi dividida em dois eventos, endotérmico e exotérmico. A temperatura *onset* do evento térmico corresponde à intersecção de uma extrapolação da linha base com a tangente da linha do pico do evento, a temperatura de pico na curva térmica diferencial é utilizada como referência para leitura da temperatura de fusão ou decomposição. A entalpia foi calculada integrando-se a área dos eventos térmicos endotérmicos e exotérmicos. À medida que se aumenta o valor da taxa de aquecimento observa-se que a resolução dos eventos térmicos consecutivos diminui. Em taxas de aquecimentos menores obtém-se uma melhor resolução dos eventos térmicos mais próximos.

Os dados referentes à análise das curvas térmicas diferenciais são apresentados no apêndice A. As curvas térmicas diferenciais estão apresentadas no apêndice C.

4.1 Ácido Decanóico (Cáprico) C_{10:0}

As Tabelas 4 e 5 mostram os dados de fusão e decomposição respectivamente encontrados neste trabalho para o ácido cáprico nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹. A curva térmica diferencial na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ não se mostrou confiável, devido à rápida degradação térmica do ácido e por este motivo estes dados foram descartados.

A temperatura média de fusão para as três taxas de aquecimento foi de 32,96 °C, o valor encontrado por Gunstone et al., (2007), foi de 31,60 °C, apresentando um desvio relativo de 4,30 %.

O desvio padrão médio encontrado para as três temperaturas de fusão neste trabalho foi de 32,96°C ± 0,35.

O valor médio da entalpia de fusão encontrado neste trabalho foi de 29,77 kJ.mol⁻¹ Haynes, (2011) encontrou o valor de 27,8 kJ.mol⁻¹ apresentando um desvio relativo de 7,08% para este trabalho.

O valor da energia de ativação encontrada neste trabalho foi de 111,8 kJ.mol⁻¹.

A temperatura média de pico para a reação exotérmica foi de 221,9 °C. Ao se comparar esse valor com a temperatura de ebulição na pressão ambiente, citada por Stull, (1947) que foi de 268,4 °C valor obtido por extrapolação empírica a dados de pressão de vapor obtidos para baixas pressões, pode ser concluir que o ácido graxo não sofreu ebulição.

Tabela 4 - Propriedades de fusão para o ácido cáprico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de fusão(°C)	Temperatura de pico média de fusão (°C)	Entalpia média de fusão (kJ.mol ⁻¹)
5	31,47	32,57	-29,90
10	31,65	33,05	-29,57
15	31,41	33,26	-29,83

Tabela 5 - Propriedades de decomposição para o ácido cáprico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de decomposição (°C)	Temperatura de pico média decomposição (°C)	Entalpia média de decomposição (kJ.mol ⁻¹)
5	178,50	211,92	72,67
10	186,45	223,36	55,81
15	192,21	230,57	50,28

Na Figura 14 são apresentadas as curvas térmicas diferenciais nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido cáprico.

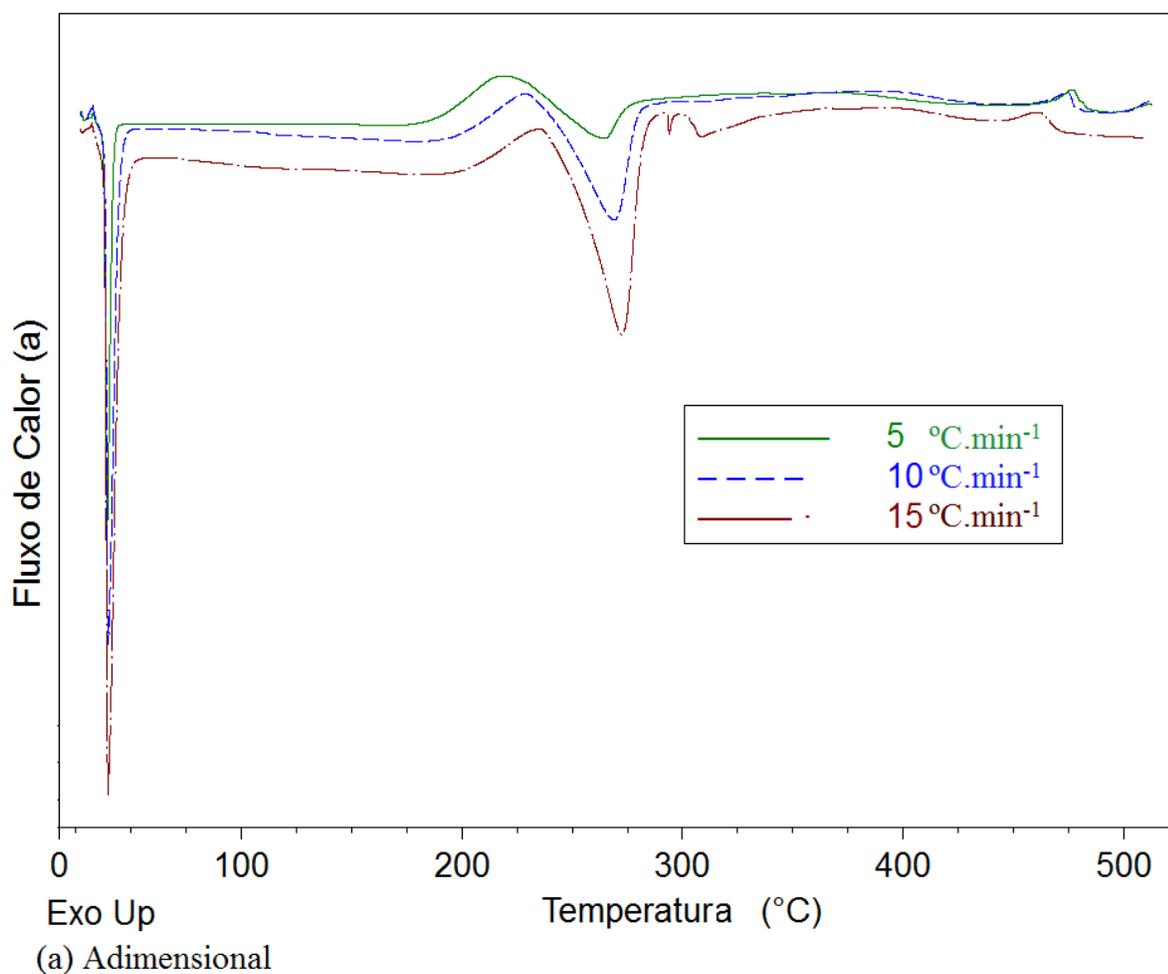


Figura 14 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido cáprico.

4.2 Ácido Dodecanóico (Láurico) C_{12:0}

Nas Tabelas 6 e 7 são mostrados os dados encontrados neste trabalho para o ácido láurico.

A temperatura média de fusão para as quatro taxas de aquecimento foi de 45,83 °C, muito próxima ao valor encontrado por Gunstone et al., (2007), que foi de 44,8 °C, apresentando um desvio relativo de 2,30 %.

O desvio padrão médio encontrado para as quatro temperaturas de fusão foi de 45,83 ± 0,69.

Neste trabalho, o valor encontrado para a entalpia de fusão na taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi de $-41,36\text{ kJ.mol}^{-1}$, enquanto que Oliveira (2010) que trabalhou à mesma taxa de aquecimento, e com cadinhos abertos, encontrou valor de entalpia de fusão de $-39,06\text{ kJ.mol}^{-1}$, apresentando um desvio relativo de $5,88\%$ para este trabalho.

O valor da energia de ativação encontrada neste trabalho foi de $114,6\text{ kJ.mol}^{-1}$. Utilizando o mesmo modelo de Flynn/ Wall/ Ozawa para o cálculo da energia de ativação Litwinienko et al., (1999) encontraram o valor de $116,7\text{ kJ.mol}^{-1}$ (± 1.7), apresentando assim um desvio relativo de $1,83\%$ para o valor encontrado neste trabalho.

A temperatura média de pico para a reação exotérmica foi de $227,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao se comparar esse valor com a temperatura de ebulição na pressão ambiente, citada por Stull, (1947) que foi de $299,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode se concluir que o ácido graxo sofreu decomposição antes de entrar em ebulição.

Tabela 6 - Propriedades de fusão para o ácido láurico.

Taxa de aquecimento (β) ($^{\circ}\text{C.min}^{-1}$)	Temperatura onset média de fusão($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de pico média de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpia média de fusão (kJ.mol^{-1})
5	43,86	45,00	-42,14
10	44,11	45,64	-41,33
15	44,09	46,05	-41,45
20	44,47	46,63	-43,42

Tabela 7 - Propriedades de decomposição para o ácido láurico.

Taxa de aquecimento (β) ($^{\circ}\text{C.min}^{-1}$)	Temperatura onset média de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de pico média decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpia média de decomposição (kJ.mol^{-1})
5	189,74	214,66	111,50
10	194,97	224,44	72,37
15	196,94	233,22	51,03
20	204,54	237,49	37,77

Na Figura 15 são apresentadas as curvas térmicas diferenciais nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido láurico.

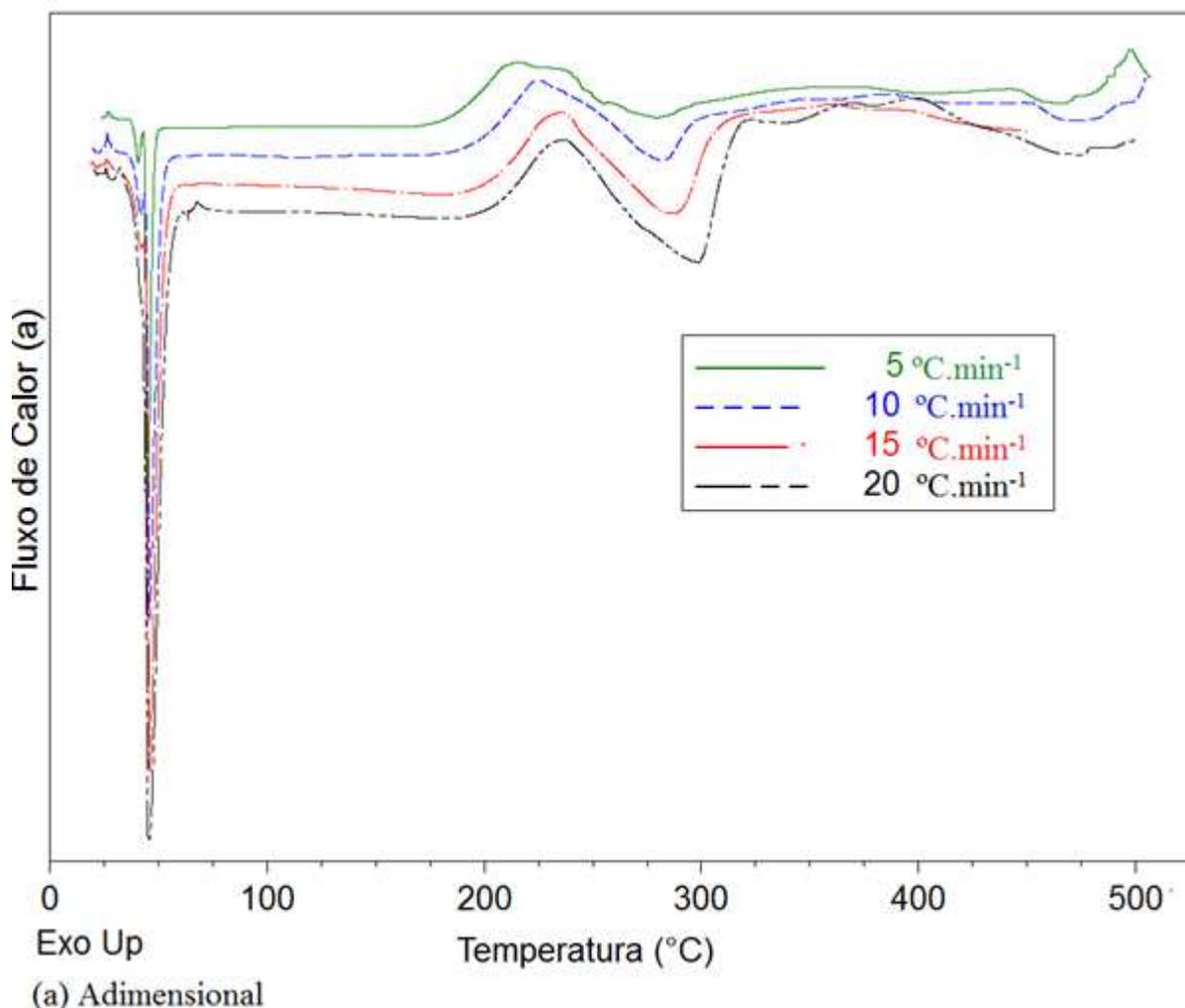


Figura 15 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido láurico.

4.3 Ácido Tetradecanóico (Mirístico) C_{14:0}

As Tabelas 8 e 9 apresentam os dados encontrados neste trabalho para o ácido mirístico. A temperatura média de fusão para as quatro taxas de aquecimento foi de 56,22 °C, à temperatura medida por Gunstone et al. (2007), que foi 54,40 °C apresentando um desvio padrão de 3,35%. O desvio padrão médio das quatro temperaturas de fusão foi de 56,22 ± 0,74.

A Tabela 8 apresenta uma grande variação na entalpia de decomposição devido à influência da taxa de aquecimento. Oliveira (2010) que trabalhou com a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, e com cadinhos abertos, encontrou valores de entalpia de fusão de -42,93

kJ/mol e 75,82 kJ/mol para entalpia de decomposição. O desvio relativo dos dados encontrados por Oliveira, (2010) e deste trabalho são de 3,6% e 2,81%, respectivamente.

O valor médio da entalpia de fusão encontrado neste trabalho foi de 44,72 kJ.mol⁻¹ entalpia, Haynes, (2011) encontrou o valor de 45,1 kJ.mol⁻¹ apresentando um desvio relativo de 0,84 % para este trabalho.

Tabela 8- Propriedades de fusão para o ácido mirístico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de fusão (°C)	Temperatura de pico média de fusão (°C)	Entalpia média de fusão (kJ.mol ⁻¹)
5	54,25	55,33	-45,69
10	54,50	56,11	-44,57
15	54,46	56,29	-43,84
20	55,08	57,14	-45,28

Tabela 9 - Propriedades de decomposição para o ácido mirístico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de decomposição (°C)	Temperatura de pico média decomposição (°C)	Entalpia média de decomposição (kJ.mol ⁻¹)
5	190,64	221,93	193,27
10	200,31	226,21	73,68
15	198,90	234,12	55,69
20	205,12	239,81	46,53

Na Figura 16 são mostradas as curvas térmicas diferenciais nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido mirístico.

O valor da energia de ativação encontrada neste trabalho foi de 144,8 kJ.mol⁻¹.

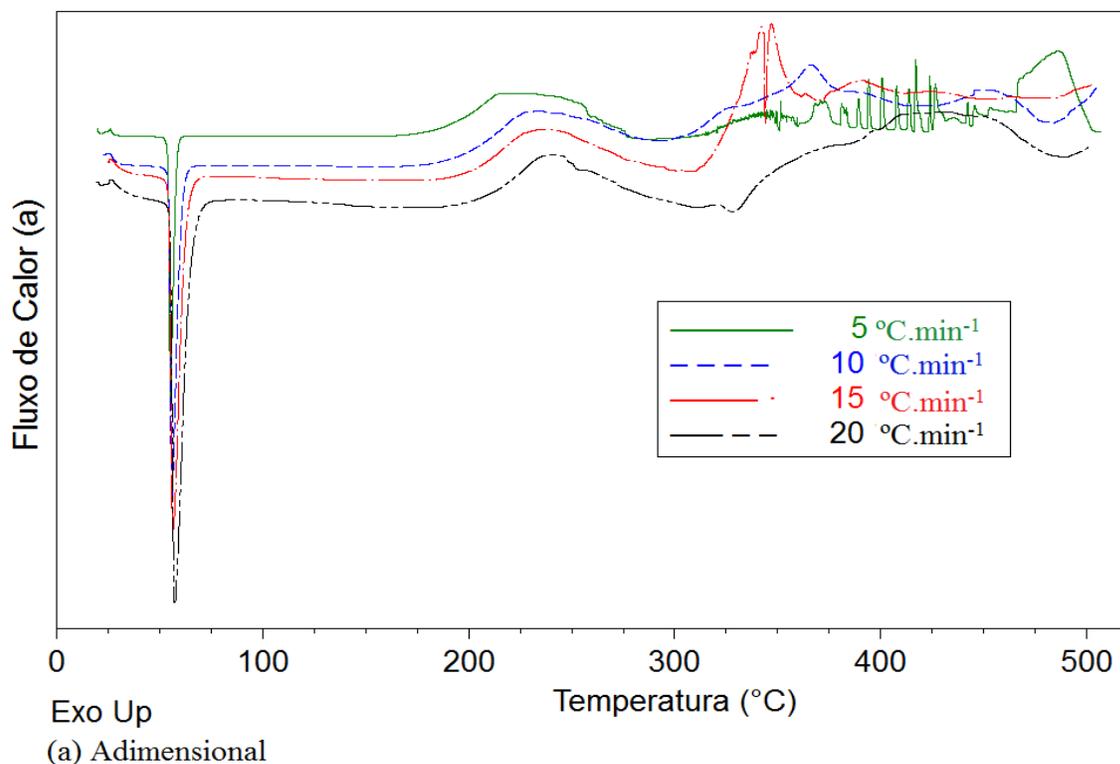


Figura 16 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido mirístico.

4.4 Ácido Pentadecanóico C_{15:0}

Nas Tabelas 10 e 11 são mostrados os dados encontrados neste trabalho para o ácido láurico.

A temperatura média de fusão para as quatro taxas de aquecimento foi de 54,76°C, o valor encontrado por Gunstone et al., (2007), foi de 52,5 °C, apresentando um desvio relativo de 4,30 %.

O desvio padrão médio encontrado para as quatro temperaturas de fusão foi de 54,76°C ±0,62.

O valor da energia de ativação encontrada neste trabalho foi de 147,63 kJ.mol⁻¹. A temperatura média de pico para a reação exotérmica foi de 233,29 °C. Ao se comparar esse valor com a temperatura de ebulição na pressão ambiente, citada por Stull, (1947) que foi de 338,9 °C pode-se concluir que o ácido graxo sofreu decomposição antes de entrar em ebulição.

Tabela 10- Propriedades de fusão para o ácido pentadecanóico.

Taxa de aquecimento (β) ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Temperatura onset média de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de pico média de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpia média de fusão ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
5	52,74	53,88	-49,03
10	53,11	54,86	-48,63
15	53,23	54,97	-49,64
20	53,35	55,34	-51,48

Tabela 11 - Propriedades de decomposição para o ácido pentadecanóico.

Taxa de aquecimento (β) ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	Temperatura onset média de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de pico média de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpia média de decomposição ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
5	186,58	222,69	193,55
10	195,50	232,86	140,10
15	195,50	232,86	62,23
20	204,90	242,12	54,14

Na Figura 17 são mostradas as curvas térmicas diferenciais nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido pentadecanóico.

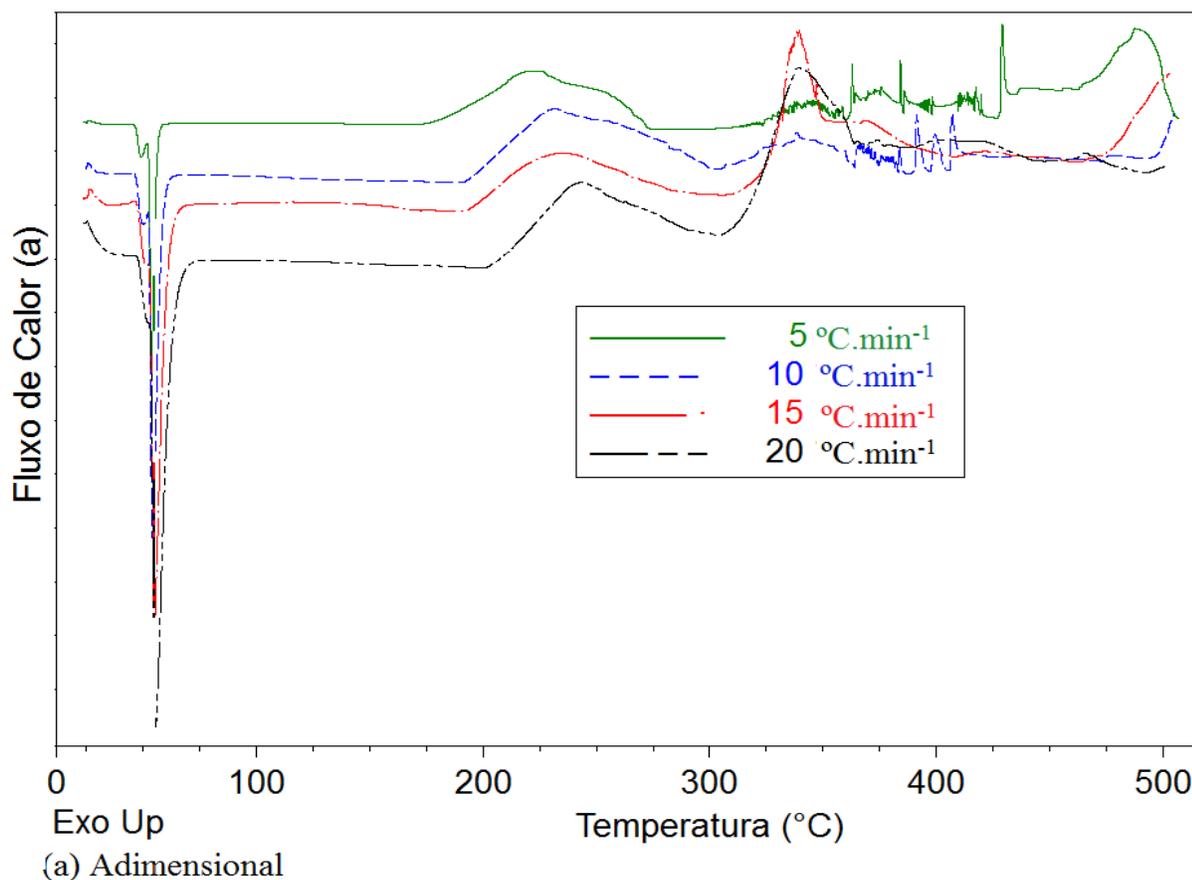


Figura 17- Curva térmica a diferentes taxas de aquecimento para o ácido pentadecanóico.

4.5 Ácido Hexadecanóico (Palmítico) C_{16:0}

Nas Tabelas 12 e 13 são apresentados os dados de temperatura de fusão e de decomposição, para o ácido palmítico.

Gunstone et al. (2007), encontrou o valor da temperatura de fusão foi de 62,9 °C. Neste trabalho, a média do valor de fusão nas quatro diferentes taxas foi de 64,55°C, indicando um desvio relativo de 2,62%.

O desvio padrão médio das quatro temperatura de fusão foi de $64,55 \pm 0,68$ para as quatro taxas.

Oliveira (2010) encontrou o valor de -55,65 kJ/mol para entalpia de fusão na taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, comparado este valor na mesma taxa de aquecimento deste trabalho obtemos um desvio relativo de 1,94%.

O valor médio da entalpia de fusão encontrado neste trabalho foi de 54,99 kJ.mol⁻¹ entalpia, Haynes, (2011) encontrou o valor de 53,7 kJ.mol⁻¹ apresentando um desvio relativo de 2,40 % para este trabalho.

O valor médio da entalpia de decomposição foi de 125,4 kJ.mol⁻¹. Oliveira (2010) encontrou o valor de 110,3°C apresentando um desvio relativo de 13,70%.

Tabela 12 - Propriedades de fusão para o ácido palmítico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de fusão (°C)	Temperatura de pico média de fusão (°C)	Entalpia média de fusão (kJ.mol ⁻¹)
5	62,57	63,77	-54,23
10	62,81	64,39	-56,72
15	62,79	64,67	-54,12
20	63,27	65,40	-54,92

Tabela 13 - Propriedades de decomposição para o ácido palmítico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de decomposição (°C)	Temperatura de pico média decomposição (°C)	Entalpia média de decomposição (kJ.mol ⁻¹)
5	190,65	226,94	194,65
10	200,79	231,08	148,09
15	207,39	239,45	92,69
20	211,16	243,49	66,06

Na Figura 18 são mostradas as curvas térmicas diferenciais para as diferentes taxas de aquecimento a que foi submetido o ácido palmítico.

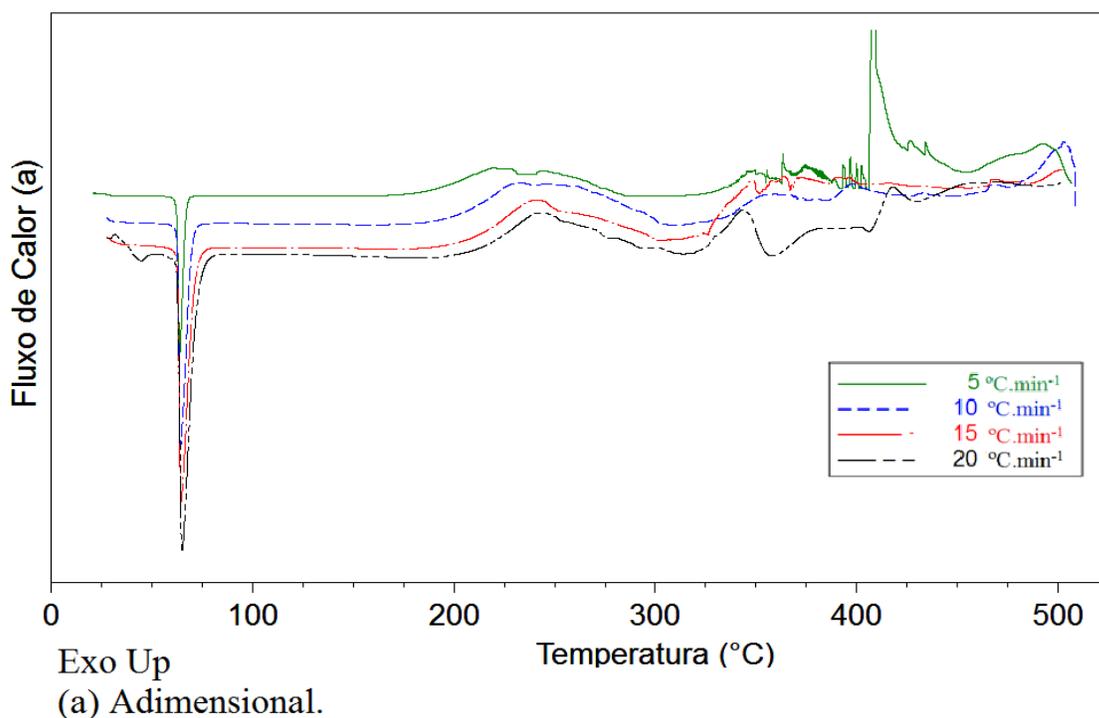


Figura 18 - Curva térmica a diferentes taxas de aquecimento para o ácido Palmítico.

O Valor da energia de ativação encontrado neste trabalho foi de $156,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, Litwinienko et al., (1999) que trabalhou com um sistema semelhante encontrou o valor de $125,3 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 3,6)$.

4.6 Ácido Octadecanóico (Esteárico) C_{18:0}

Nas Tabelas 14 e 15 são apresentados os dados de fusão e de decomposição, para o ácido esteárico estudados neste trabalho. Para Gunstone et al., (2007), o valor da temperatura de fusão foi de $70,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste trabalho, a média do valor da temperatura de fusão para as quatro diferentes taxas foi de $71,36 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando um desvio relativo de 1,80 %.

O desvio médio padrão encontrado para as quatro temperaturas de fusão foi de $71,36 \pm 0,30$.

Haynes. (2011) encontraram o valor de $-61,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para entalpia de fusão, que, comparado ao valor de $-62,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$, encontrado neste trabalho para a taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, tem-se um desvio relativo de 1,89 %. O valor médio da entalpia de fusão neste

trabalho foi de 66,162 kJ.mol⁻¹ apresentando um desvio relativo de 8,11% comparando com o valor de Haynes, (2011).

Neste trabalho o valor encontrado para energia de ativação foi de 142,40 kJ.mol⁻¹. Litwinienko, et. al., (1999) encontrou o valor de 115,4 kJ.mol⁻¹ ($\pm 4,8$).

Tabela 14 - Propriedades de fusão para o ácido esteárico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de fusão (°C)	Temperatura de pico média de fusão (°C)	Entalpia média de fusão (kJ.mol ⁻¹)
5	69,60	70,69	-62,91
10	69,77	71,20	-62,36
15	69,99	71,67	-58,28
20	70,65	72,41	-55,83

Tabela 15 - Propriedades de decomposição para o ácido esteárico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de decomposição (°C)	Temperatura de pico média de decomposição (°C)	Entalpia média de decomposição (kJ.mol ⁻¹)
5	192,87	240,07	287,60
10	205,90	236,33	158,30
15	202,30	242,71	80,87
20	216,60	249,64	56,54

Na Figura 19 são mostradas as curvas térmicas diferenciais para as diferentes taxas de aquecimento para o ácido esteárico.

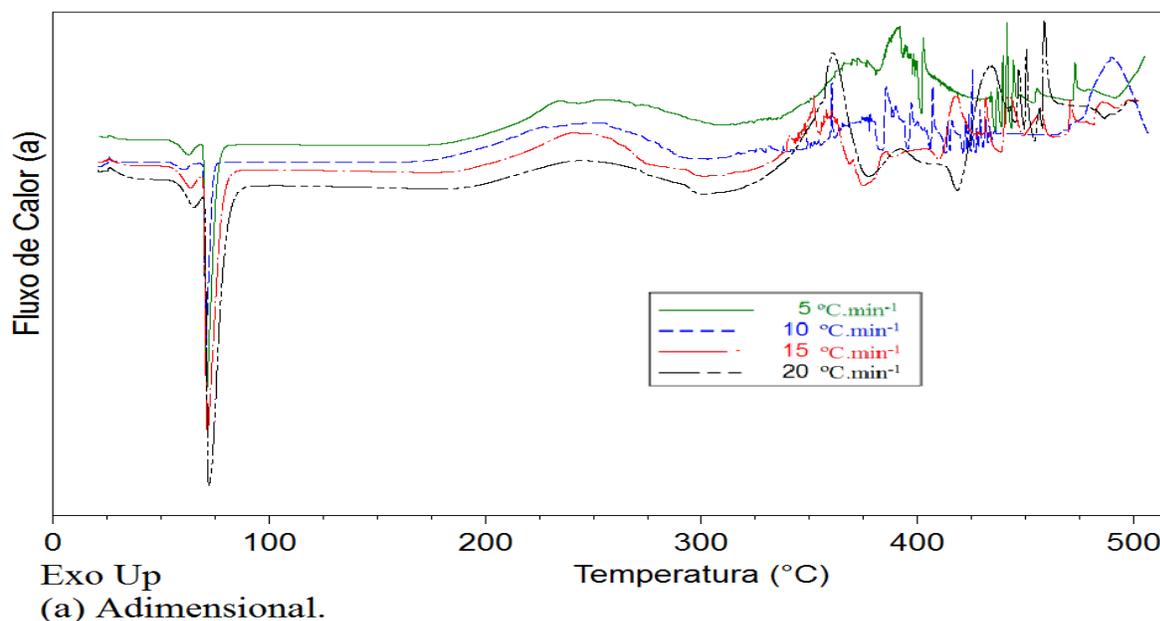


Figura 19 - Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido esteárico.

4.7 Ácido Octadecenóico (Oléico) C_{18:1}

A Tabela 16 apresenta os dados de decomposição, para o ácido oléico encontrados neste trabalho. O ácido graxo se encontra em estado líquido a temperatura ambiente.

O desvio padrão médio para a temperatura de degradação nas quatro taxas de aquecimento foi de 238,8 ($\pm 12,1$)

Neste trabalho o valor encontrado para energia de ativação foi de 84,4 kJ.mol⁻¹. Litwinienko, et. al., (1999) encontrou o valor de 88,4 kJ.mol⁻¹ encontrando o desvio relativo de 4,52%.

Na Figura 20 são mostradas as curvas térmicas diferenciais nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido oléico.

Tabela 16. Propriedades de decomposição para o ácido oléico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de decomposição (°C)	Temperatura de pico média decomposição (°C)	Entalpia média de decomposição (kJ.mol ⁻¹)
5	153,27	222,25	301,20
10	165,85	239,49	231,10
15	171,83	251,19	169,78
20	182,62	242,25	121,30

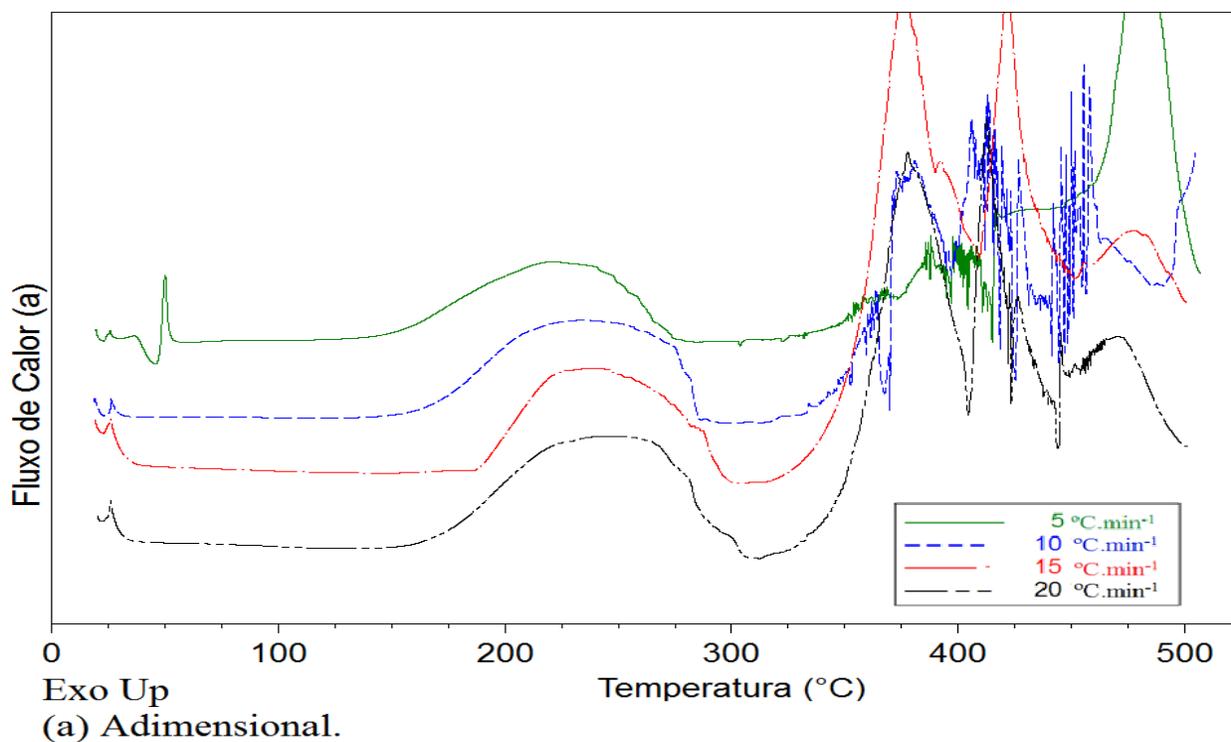


Figura 20 - Curva térmica para as diferentes taxas de aquecimento para o ácido oléico.

4.8 Ácido Octadecadienóico (Linoléico) C_{18:2}

A Tabela 17 apresenta os dados de decomposição, para o ácido linoléico encontrados neste trabalho. O ácido graxo se encontra em estado líquido a temperatura ambiente.

O valor médio da temperatura de decomposição encontrado neste trabalho foi de 268,26°C.

O desvio padrão médio para a temperatura de degradação nas quatro taxas de aquecimento foi de 268,26(± 18,16)

O valor calculado para energia de ativação do ácido linoléico foi de 32,75 kJ.mol⁻¹. Litwinienko, et. al., (1999) encontrou o valor de 72 (± 2,9) kJ.mol⁻¹ utilizando a mesma técnica porem em diferentes taxas de aquecimento e com passagem de gás.

Na Figura 21 são mostradas as curvas térmicas diferenciais nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido oléico.

Tabela 17. Propriedades de decomposição para ácido linoléico.

Taxa de aquecimento (β) ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Temperatura onset média de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de pico média de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Entalpia média de decomposição ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
5	93,51	245,85	295,20
10	140,84	288,52	206,50
15	122,29	268,39	150,40
20	152,78	268,51	113,10

Na Figura 21 são mostradas as curvas térmicas diferenciais para as diferentes taxas de aquecimento a que se submeteu o ácido linoléico.

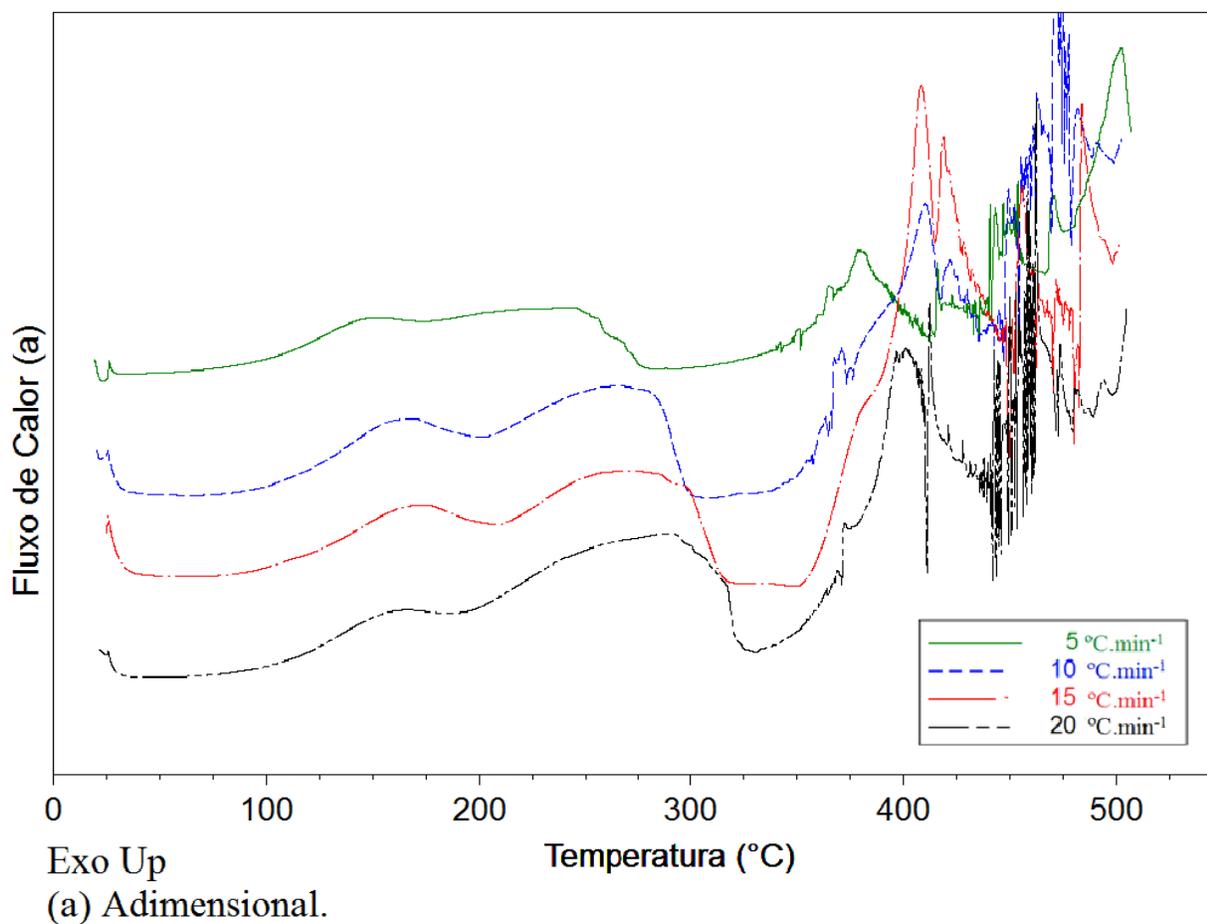


Figura 21. Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido linoléico.

4.9 Ácido Araquídico C_{20:0}

Nas Tabelas 18 e 19 são apresentados os dados de temperatura de fusão e de decomposição, para o ácido palmítico.

Para Gunstone et al. (2007), o valor da temperatura de fusão foi de 75,5 °C. Neste trabalho, a média do valor de fusão nas quatro diferentes taxas foi de 77,49 °C, indicando um desvio relativo de 2,64 %.

O valor médio da temperatura de decomposição para as quatro diferentes taxas foi de 249,91 °C.

O desvio padrão médio para temperatura de fusão e decomposição foram respectivamente 77,49 °C ($\pm 0,72$) e 249,4°C ($\pm 7,52$)

Neste trabalho o valor encontrado para energia de ativação foi de 133,5 kJ.mol⁻¹.

Tabela 18- Propriedades de fusão para o ácido araquídico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de fusão (°C)	Temperatura de pico média de fusão (°C)	Entalpia média de fusão (kJ.mol ⁻¹)
5	75,37	76,61	-65,10
10	75,58	77,18	-67,37
15	75,62	78,13	-70,61
20	75,91	78,02	-73,50

Tabela 19- Propriedades de decomposição para ácido araquídico.

Taxa de aquecimento (β) (°C.min ⁻¹)	Temperatura onset média de decomposição (°C)	Temperatura de pico média decomposição (°C)	Entalpia média de decomposição (kJ.mol ⁻¹)
5	198,77	238,97	271,10
10	189,57	255,11	249,00
15	186,15	248,87	163,00
20	189,20	254,68	101,33

Na Figura 22 são mostradas as curvas térmicas diferenciais nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido araquídico.

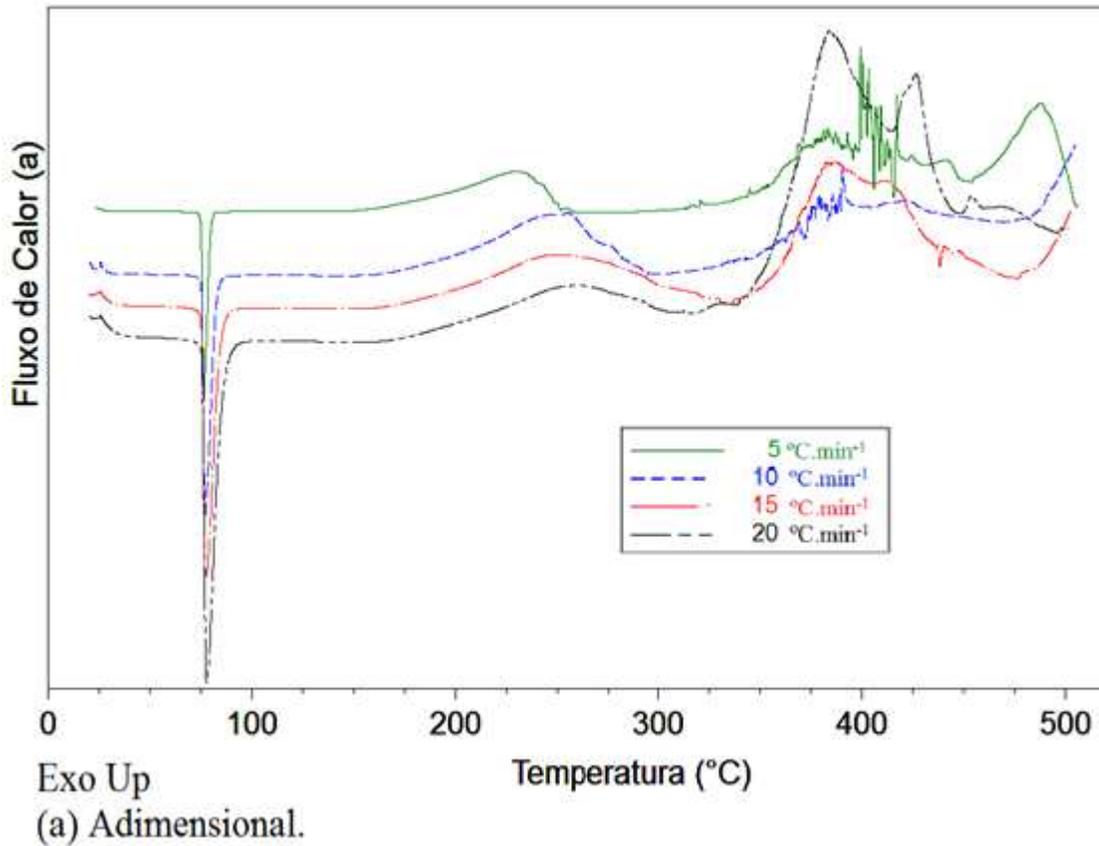


Figura 22- Curva térmica nas diferentes taxas de aquecimento para o ácido araquídico.

4.10 Dados Experimentais

A taxa de fluxo de calor realizada neste estudo não afetou significativamente os resultados de temperatura de fusão para os ácidos graxos. O Figura 23 compara os valores médios referentes as quatro taxas de aquecimento correspondente a temperatura de fusão dos ácidos graxos saturados pares com os dados da literatura de Gunstone et al., (2007). O maior desvio padrão relativo encontrado foi para o ácido cáprico com valor de 4,3 % e o menor foi para o ácido esteárico de 1,80 % os demais desvios são apresentados na Tabela B.1 do apêndice B.

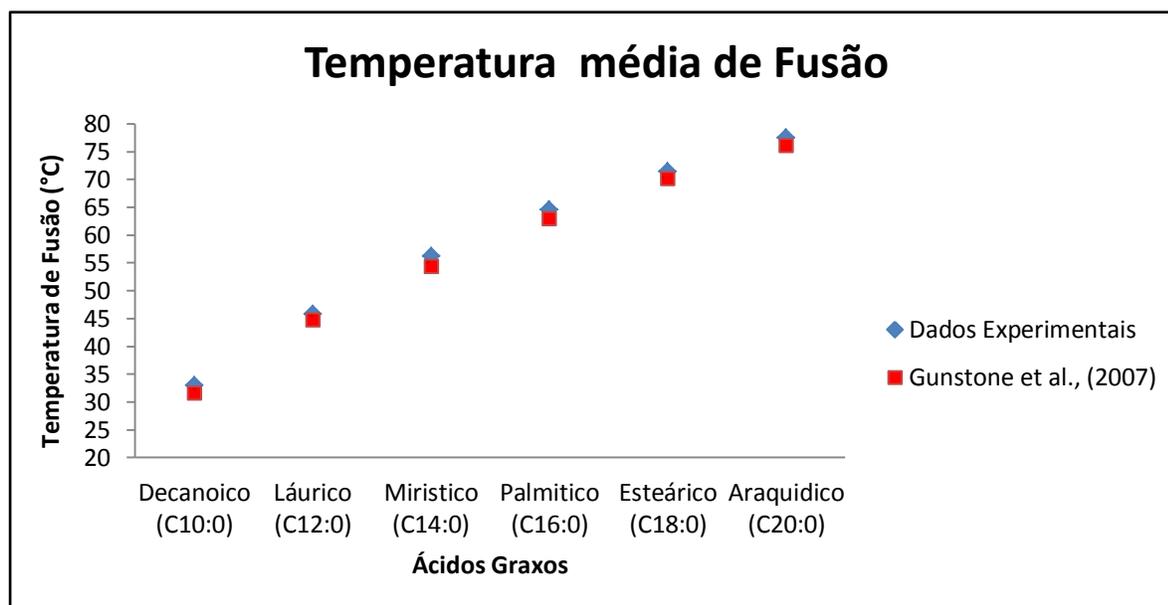


Figura 23 - Temperatura média de fusão dos ácidos graxos saturados pares comparando os dados experimentais e dados da literatura (Gunstone et al., (2007)).

Sathivel et al., (2008) que trabalhou com a técnica da calorimetria exploratória diferencial. determinou a temperatura *onset*, temperatura de fusão e entalpia de fusão para alguns ácidos graxos. As Figuras 24, 25 e 26 comparam os valores médios das quatro taxas de aquecimento referentes à temperatura *onset*, temperatura de fusão e entalpia de fusão respectivamente para os ácidos graxos saturados mirístico, palmítico esteárico e araquídico. O maior desvio padrão relativo encontrado foi para a temperatura *onset* foi para o ácido araquídico com o valor de 7,11 % e o menor foi para o ácido mirístico com o valor de 2,00 %, o maior desvio relativo relacionado com a temperatura de fusão foi do ácido araquídico com um valor de 2,22 % e o menor foi para o ácido palmítico com o valor de 1,02 %, novamente para a entalpia de fusão o maior valor relacionado com o desvio relativo foi para o araquídico

com o valor de 3,24 e o menor para o ácido palmítico com o valor de 0,79 % estes desvio são apresentados nas Tabelas B.2, B3 e B4 do apêndice B.

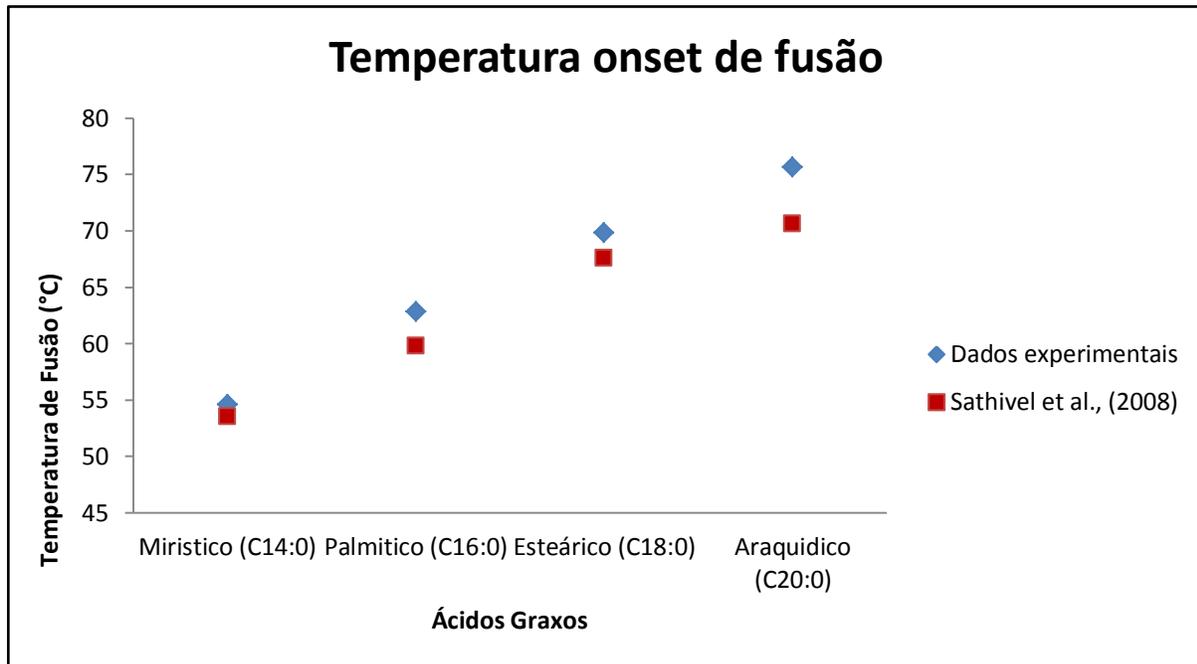


Figura 24 - Temperatura onset de fusão para ácidos graxos saturados comparando os dados experimentais e dados da literatura (Sathivel et al., (2008)).

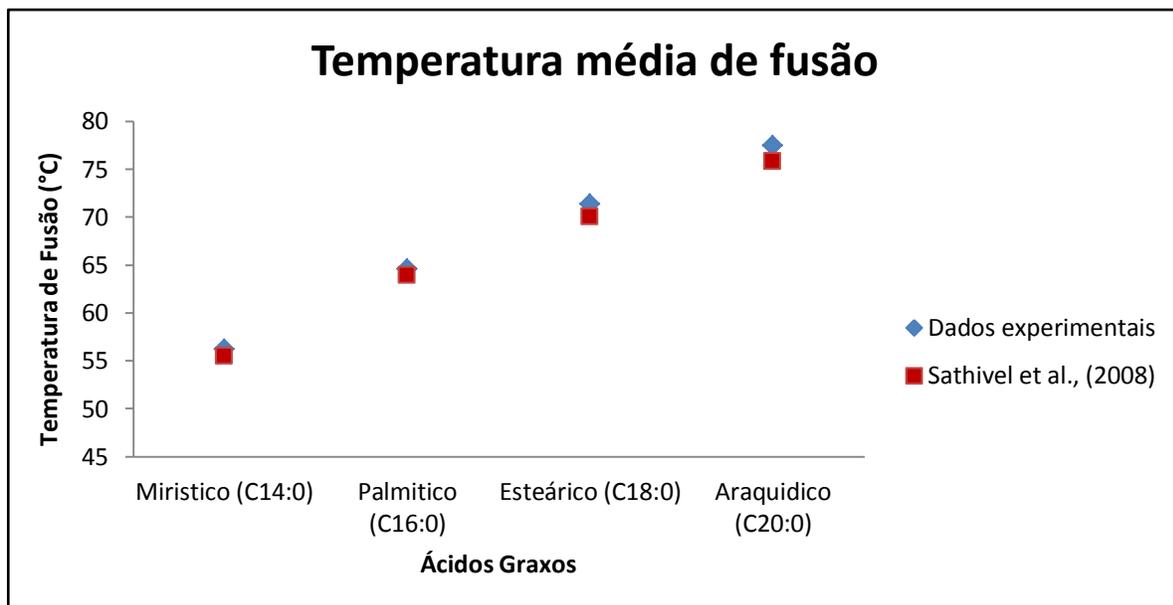


Figura 25- Temperatura média de fusão dos ácidos graxos saturados pares comparando os dados experimentais e dados da literatura (Sathivel et al., (2008)).

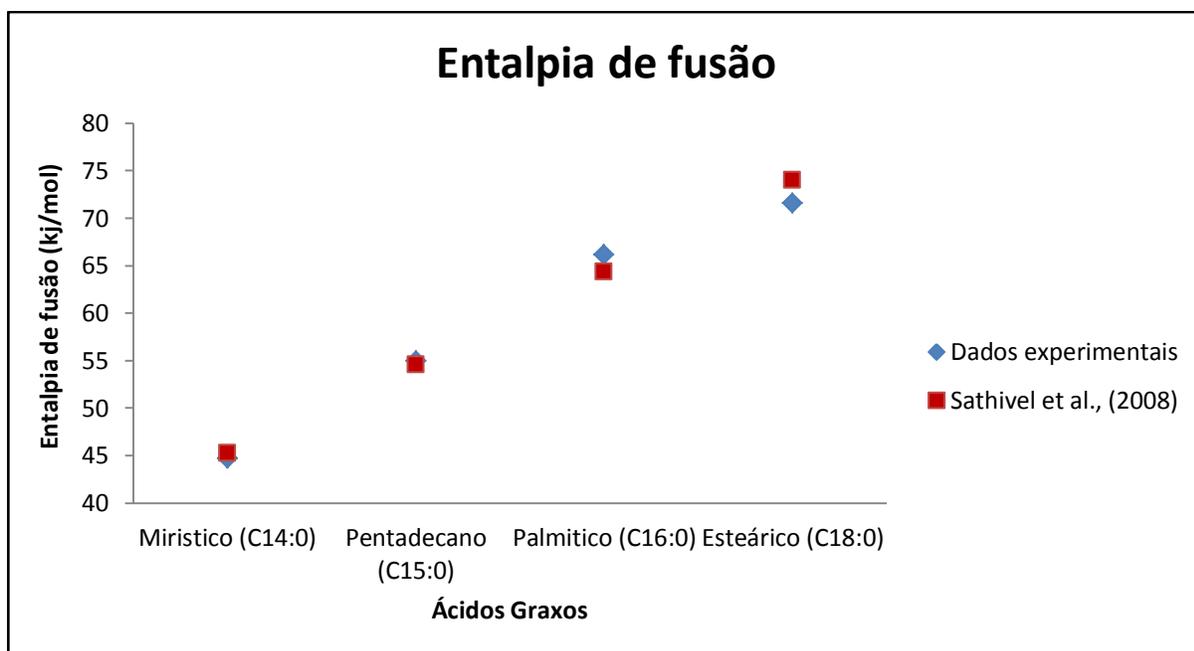


Figura 26 - Entalpia média de fusão comparando os dados experimentais e dados da literatura (Sathivel et al., (2008)).

Os resultados médios experimentais para temperatura *onset* de fusão, temperatura de fusão e entalpia de fusão são apresentados na Tabela 20 com seus respectivos desvios padrões.

Tabela 20 - Valores médios nas quatro taxas de aquecimento de fusão.

Ácidos Graxos	Temperatura <i>onset</i> média de fusão <i>onset</i> (°C)	Temperatura média de fusão (°C)	Entalpia média fusão (kJ.mol ⁻¹)
Decanóico (cáprico)	31,51 (± 0,12)	32,96 (± 0,35)	29,77 (± 0,17)
Dodecanóico (Láurico)	44,13 (± 0,25)	45,83 (± 0,68)	42,20 (± 0,89)
Tetradecanóico (Mirístico)	54,57 (± 0,35)	56,22 (± 0,74)	44,72 (± 0,77)
Pentadecanóico	53,11 (± 0,26)	54,76 (± 0,62)	49,69 (± 1,26)
Hexadecanóico (Palmítico)	62,86 (± 0,29)	64,55 (± 0,67)	54,99 (± 1,2)
Octadecanóico (Esteárico)	69,85 (± 0,30)	71,36 (± 0,60)	66,16 (± 4,2)
Araquídico	75,62 (± 0,22)	77,48 (± 0,72)	71,64 (± 1,3)

Os resultados médios experimentais para temperatura *onset* de decomposição, temperatura de decomposição são apresentados na Tabela 21 com seus respectivos desvios padrões.

Tabela 21 - Valores médios nas quatro taxas de aquecimento de decomposição.

Ácidos Graxos	Temperatura <i>onset</i> média de decomposição (°C)	Temperatura média de decomposição (°C)
Decanóico (cáprico)	185,7 (± 6,92)	221,95 (± 9,4)
Dodecanóico (Láurico)	196,43 (± 6,13)	227,45 (± 10,11)
Tetradecanóico (Mirístico)	198,74 (± 6,02)	230,52 (± 7,99)
Pentadecanóico	196,9 (± 7,88)	233,29 (± 8,07)
Hexadecanóico (Palmítico)	202,5 (± 8,99)	235,24 (± 7,57)
Octadecanóico (Esteárico)	201,73 (± 5,98)	241,87 (± 5,61)
Octadecenóico (Oléico)	168,37(± 12,25)	238,79 (± 12,11)
Octadecadienóico (Linoléico)	127,96(± 26,26)	268,26 (± 18,16)
Araquídico	185,06 (± 6,67)	249,41 (± 7,52)

Os resultados dos cálculos da energia de ativação são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Energia de ativação.

Ácidos Graxos	Energia de ativação (kJ.mol⁻¹)
Decanóico (Cáprico C _{10:0})	109,45
Dodecanóico (Láurico)	112,02
Tetradecanóico (Mirístico)	139,77
Pentadecanóico	139,44
Hexadecanóico (Palmítico)	150,62
Octadecanóico (Esteárico)	145,91
Octadecenóico (Oléico)	84,881
Octadecadienóico (Linoléico)	37,163
Araquídico	133,5

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Os valores encontrados para as temperaturas de fusão dos ácidos apresentaram boa concordância com os dados da literatura, apresentando um desvio relativo menor que 5%. Esses bons resultados confirmam que a técnica experimental utilizada neste trabalho é adequada.

A taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, refletiu em dados mais próximos aos dados da literatura, os diferentes resultados de entalpia mostraram que a curva térmica diferencial gerada pelo DSC sofreram influência em diferentes taxas de aquecimento.

A configuração do cadinho é um fator que afeta os resultados, a utilização de cadinhos abertos pode gerar a volatilização da substância ocorrendo perda de amostra antes da temperatura de ebulição ser atingida a utilização de cadinhos fechados evitam a perda de amostra, mas pode resultar em pré-pressurização elevando assim a temperatura da amostra, de forma geral os dados encontrados para entalpia de decomposição com a utilização de cadinhos fechados foram mais próximos aos encontrados na literatura.

Os valores calculados para a energia de ativação apresentados não variaram com o comprimento da cadeia de carbono apresentando diferenças. Litwinienko, et. al., (1999) que trabalhou com alguns ácidos graxos e ésteres também observou este mesmo comportamento.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como propostas que poderiam ser desenvolvidas para trabalhos futuros tem-se a questão da avaliação da decomposição em misturas principalmente as de interesse industrial, cuja decomposição térmica pode ser um fator para a viabilização de produção de determinados produtos ou de seleção de processos de purificação mediante destilação, á vácuo.

Poderia também utilizar a técnica da Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC) que vem sendo utilizada para medir a decomposição térmica de compostos. A MDSC se diferencia da Calorimetria Exploratória Diferencial pela taxa de calor senoidal que é aplicada, e pode dar uma resposta mais exata, para qualquer tipo de substância em conjunto poderia se utilizar algum gás inerte que tem como objetivo retirar substâncias voláteis. Seria interessante também fazer uso de cadinhos abertos para que ocorra um maior contato entre o oxigênio e a amostra.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDO, T., FUJIMOTO, Y. MORISAKI, S. **Analysis of Differential Scanning Calorimetric Data for Reactive Chemicals**. Journal of Hazardous Materials, Elsevier Science Publishers B.V. , Amsterdam. Volume 28, Página 251-280, 1991.

ANP. Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO ANP N° 2, DE 29.1.2008 - DOU 30.1.2008.

ASTM standard D6751-11a **Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels**, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2009.

BALAT, M., BALAT, H., A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**. Vol. 49, Issue 10, October 2008, Pages 2727-2741

BARTON, J. A.; NOLAN P. F., "Incidents in the Chemical Industry Due to Thermal-Runaway Chemical Reactions," IChemE Symposiium Series No. 115, pp. 3-18 (1989).

BASHA, S.A., GOPAL, K.R., JEBARAJ, S. **A Review on Biodiesel Production, Combustion, Emissions and Performance**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 13 Página 1628–1634. 2009.

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, No. 5, 849-855, 2002.

BROWN, M.E., **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. Principles and Practice. Volume 1. Elsevier Science. 1998

CHEN, D., GREE, A., DOLLIMORE, D. DSC: the importance of baseline calibration. **Thermochimica Acta**. Pag. 429 433. (1996).

COSTA, M.C. Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Misturas Binárias de Ácidos Graxos Saturados usando a Calorimetria Exploratória Diferencial Exploratória. (Dissertação) - Campinas, SP: [s.n.], 2009.

DANTAS, H. J. Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*). **Dissertação de Mestrado**. Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2006.

DIAS, M. P. R. Calorimetria Diferencial de Varrimento Aplicada ao Estudo de Ácidos Haloacéticos e Misturas Líquidas. Relatório de **Estágio da Licenciatura em Química**. Departamento de Química e Bioquímica. Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa. 2007.

ELDIN, A., K., POKORNÝ, J., **Analysis of Lipid Oxidation**, Champaign, Illinois, AOCS PRESS, Publishing 2008.

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. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. 83p. 2009

GMELIN, E., SARGE, ST.M. Calibration of differential scanning calorimeters. **Pure & Appl. Chem.**, Vol. 67, No. 11, pp. 1789-1800, 1995.

GONÇALVES, R. F. B.; SILVA, R. P.; ROCCO, J. A. F. F.; IHA, K.; **Thermal Decomposition Kinetics of Aged Solid Propellant Based on Ammonium Perchlorate – AP/HTPB Binder**. Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – CTA, São José dos Campos – CEP 12228-901 - S.P. – Brasil. 2008

GUIMARAES, Luciana Maria and ZANOTTO, Edgar Dutra. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli(sebacato de decametileno). **Quím. Nova**. vol.26, n.2, pp. 202-207. 2003

GUNSTONE, F.D., HARWOOD, J.L, DIJKSTRA, A.J., **The Lipid Handbook**. CRC PRESS. 3rd Edition, 2007

HASENHUETTL, G. L. 2005. Fats and Fatty Oils. Kirk-Othmer **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2005.

HATAKEYAMA, T., LIU, Z., **Handbook of Thermal Analysis**. John Wiley & Sons. 1998

HAYNES, W. M., **Handbook of Chemistry and Physics**. National Institute of Standards and Technology. CRC Press. Edition 92nd. Internet Version 2011.

HÖHNE, G. W. H., HEMMINGER, W. F. FLAMMERSEIM, H. J. **Differential Scanning Calorimetry**. Springer. Second Edition, 2003.

HSE, Chemical Reaction Hazards and the Risk of Thermal Runaway, Health and Safety Executive. Disponível em <<http://www.hse.gov.uk/pubns/indg254.htm>> acesso: 02 de Setembro de 2010.

IONASHIRO. M. Giolito, **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Editorial Giz. 2004

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

KENKEL, J. **Analytical Chemistry for Technicians**, 3rd edition, Lewis Publishers is an imprint of CRC Press, 2003.

KINCS, F.R., Meat fat formulation. **JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY**. Volume 62, Number 4, 815-818, 1985.

KNOTHE, G. DUNN, R.O. A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. *J Am Oil Soc.* 86: 843-856. 2009.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIK, P. M.; SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química Nova**, v. 29, p. 940-946, 2006.

LITWINIENKO, G., DANILUK, A., GUTTMAN, T. K. A Differential Scanning Calorimetry Study on the Oxidation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Volume 76, Number 6, 655-657, 1999.

LUNDBAD, R. L., MacDonald, F. M. Handbook of Biochemistry and Molecular Biology, Fourth Edition. CRC Press 2010.

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

MACNEIL, D.D., TRUSSLER, S., FORTIER, H. DAHN, J.R. **A Novel Hermetic Differential Scanning Calorimeter (DSC)**. Thermochemica Acta Volume 386. Página 153–160. 2002

MARK, H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Interscience. 3 edition. 2005.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils Formulating and Processing for Applications**, Second Edition. CRC PRESS, 2004.

Oliveira, L.E. **Análise Térmica dos Biodieseis Obtidos por Rota Enzimática e Suas Respectivas Matérias-Primas**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2010.

PRADO, E. Análise térmica. – Curso de Química. Química Analítica Instrumental. UPF- 2004. Disponível em < https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:wkIOreDPd-QJ:usuarios.upf.br/~edgardo/Disciplinas/Analise%2520Instrumental/Aula%2520Edgardo%2520sobre%2520AT.ppt+An%C3%A1lise+T%C3%A9rmica+PPTX&hl=pt-BR&gl=br&pid=bl&srcid=ADGEESg1kdKQJG2YkBRq3V0q2Mypz-wUSrreB7SUjx3rcSHrUHijtCFnLhTZ3A9bi1xCwgz7aNI2VqK5HjFIUrywLTIMOW0Fre_Vm31Wk4KRb-0I2lj7T0G1eCDuNE7_uI5dy9P0O3ul&sig=AHIEtbTRrMjuDapKzSZA8004uxq1stHEoQ> acesso: 30 de Junho de 2011.

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.

ROLEMBERG, M. P., Equilíbrio Sólido-Líquido de Ácidos Graxos e Triglicérides : Determinação Experimental e Modelagem. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.83p. 2009

SANTANA, R.C., CABREIRA, V. **Material de Apoio à Disciplina de Análise Instrumental Aplicada a Polímeros.** Projeto UFRGS EAD Disponível em < http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/index.html > acesso: 25 de Maio de 2011.

SATHIVEL, S., PRINYAWIWATKUL, W., NEGULESCU, I. I., KING, J. M. Determination of Melting Points, Specific Heat Capacity and Enthalpy of Catfish Visceral Oil During the Purification Process. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** 2008.

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

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. **Principios de Análisis Instrumental.** Quinta Edición, MC Graw Hill, 2001.

STULL, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds. **Industrial and Engineering Chemistry.** Volume 39 (4), pp 517–540. 1947.

T.A INSTRUMENTS - Differential Scanning Calorimetry. **Getting Started Guide.** Advantage for Q Series Analysis. 2007.

TAN, C. P., CHE MAN, Y. B. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends in Food Science & Technology.** Pag. 312–318, (2002).

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, p.261-273, Feb 1993.

YAMAKI, S.B.; PEDROSO, A.G. e ATVARIS, T.D.Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em Química (Físico-Química). *Química Nova*, v. 25, p. 330-334, 2002.

ZENG, J. FAN, L. T. SCHLUP, J. R. Critical Thermodynamic Analysis of Differential Scanning Calorimetry for studying Chemical Kinetics. **Journal of Thermal Analysis**. Vol. 51, Pag. 205-218, 1998).

APÊNDICE A

Dados Experimentais Obtidos Através da Análise das Curvas Térmicas Diferenciais nas Temperaturas de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.

Ácido Decanóico (Cáprico) C_{10:0}

Tabela A. 1 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Taxa de Aquecimento (5°C)						
			Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,239	31,47	32,51	176,30	30369,44	179,81	212,64	386,70	66612,94
2	3,212	31,42	32,49	172,10	29645,95	178,29	210,88	430,80	74209,61
3	3,248	31,53	32,71	172,40	29697,62	177,20	212,23	446,90	76982,99
MÉDIA		31,47	32,57	173,60	29904,34	178,43	211,92	421,47	72601,85

Tabela A. 2 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Taxa de Aquecimento (10°C)						
			Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia decomposição (J/mol)
1	3,267	31,68	33,08	170,80	29422,01	186,08	223,57	302,40	52091,42
2	3,223	31,56	32,90	175,30	30197,18	184,99	224,16	331,40	57086,96
3	3,209	31,72	33,16	168,90	29094,71	188,27	222,34	338,20	58258,33
MÉDIA		31,65	33,05	171,67	29571,30	186,45	223,36	324,00	55812,24

Tabela A. 3 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Taxa de Aquecimento (15°C)						
			Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia decomposição (J/mol)
1	3,278	31,38	33,46	173,30	29852,66	192,09	230,55	301,70	51970,84
2	3,235	31,45	33,01	175,50	30231,63	193,02	230,33	282,20	48611,77
3	3,317	31,41	33,30	170,70	29404,78	191,53	230,82	291,80	50265,47
MÉDIA		31,41	33,26	173,17	29829,69	192,21	230,57	291,90	50282,69

Ácido Dodecanóico (Láurico) C_{12:0}

Tabela A. 4 – Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (5°C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,238	43,93	45,24	207,40	-41545,90	193,70	214,12	513,20	102803,07
2	3,220	43,79	44,86	212,10	-42487,40	186,55	215,53	585,60	117306,08
3	3,146	43,87	44,91	211,60	-42387,24	188,97	214,32	571,20	114421,50
MÉDIA		43,86	45,00	210,37	-42140,18	189,74	214,66	556,67	111510,22

Tabela A. 5 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (10°C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia decomposição (J/mol)
1	3,28	44,28	45,97	199,00	-39863,23	195,53	226,44	344,10	68929,34
2	3,209	43,96	45,34	212,70	-42607,59	194,96	223,93	351,60	70431,72
3	3,204	44,09	45,60	207,70	-41606,00	194,42	222,94	388,10	77743,32
MÉDIA		44,11	45,64	206,47	-41358,94	194,97	224,44	361,27	72368,13

Tabela A. 6 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (15°C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia decomposição (J/mol)
1	3,264	44,15	45,96	205,90	-41245,43	202,64	236,02	252,80	50640,33
2	3,234	44,20	46,20	205,80	-41225,40	191,49	230,75	250,80	50239,69
3	3,221	43,91	45,98	209,10	-41886,44	196,68	232,90	248,20	49718,87
MÉDIA		44,09	46,05	206,93	-41452,42	196,94	233,22	250,60	50199,63

Tabela A. 7 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (20°C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia decomposição (J/mol)
1	3,267	44,89	47,32	208,50	-41766,25	207,54	238,89	198,60	39783,11
2	3,265	44,74	46,95	213,20	-42707,75	203,77	235,57	152,90	30628,59
3	3,252	43,78	45,62	228,70	-45812,67	202,30	238,00	214,10	42888,03
MÉDIA		44,47	46,63	216,80	-43428,89	204,54	237,49	188,53	37766,58

Ácido Tetradecanóico (Mirístico) C_{14:0}

Tabela A. 8 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (5 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão <i>onset</i> (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição <i>onset</i> (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,221	54,24	55,41	198,20	-45262,93	191,14	216,05	862,00	196854,94
2	3,256	54,27	55,36	200,90	-45879,53	192,34	232,03	832,40	190095,19
3	3,279	54,23	55,22	201,10	-45925,21	188,44	217,72	844,60	192881,30
MÉDIA		54,25	55,33	200,07	-45689,22	190,64	221,93	846,33	193277,14

Tabela A. 9 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (10 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão <i>onset</i> (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição <i>onset</i> (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,243	54,41	56,00	193,00	-44075,41	199,62	225,01	339,10	77440,27
2	3,24	54,49	56,06	196,90	-44966,05	199,62	227,65	306,90	70086,75
3	3,129	54,60	56,28	195,60	-44669,17	201,69	225,98	322,00	73535,14
MÉDIA		54,50	56,11	195,17	-44570,21	200,31	226,21	322,67	73687,39

Tabela A. 10 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (15 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão <i>onset</i> (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição <i>onset</i> (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,273	54,35	56,04	196,80	-44943,22	194,55	231,63	229,10	52319,57
2	3,262	54,39	56,27	192,90	-44052,57	202,27	235,39	240,70	54968,66
3	3,239	54,63	56,55	186,20	-42522,49	199,88	235,33	261,90	59810,10
MÉDIA		54,46	56,29	191,97	-43839,43	198,90	234,12	243,90	55699,44

Tabela A. 11 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (20°C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão <i>onset</i> (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição <i>onset</i> (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,252	55,23	57,44	195,40	-44623,50	206,36	241,76	206,30	47112,73
2	3,241	55,06	57,23	198,50	-45331,45	207,99	238,02	201,20	45948,04
3	3,24	54,95	56,75	201,01	-45904,65	201,01	239,65	203,80	46541,81
MÉDIA		55,08	57,14	198,30	-45286,53	205,12	239,81	203,77	46534,19

Ácido Pentadecanóico C_{15:0}

Tabela A. 12 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (5 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,102	52,68	53,97	189,90	46031,76	190,04	225,81	810,80	196537,92
2	3,115	52,76	53,93	211,00	51146,40	186,21	218,08	783,30	189871,92
3	3,067	52,77	53,74	205,90	49910,16	183,49	224,17	801,30	194235,12
MÉDIA		52,74	53,88	202,27	49029,44	186,58	222,69	798,47	193548,32

Tabela A. 13 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (10 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,151	53,27	55,32	192,90	46758,96	199,63	233,03	586,00	142046,40
2	3,154	52,88	54,15	209,60	50807,04	193,48	232,20	564,70	136883,28
3	3,117	53,17	55,11	199,40	48334,56	193,39	233,34	583,20	141367,68
MÉDIA		53,11	54,86	200,63	48633,52	195,50	232,86	577,97	140099,12

Tabela A. 14 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (15 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,106	53,20	54,85	199,80	48431,52	202,43	236,74	262,10	63533,04
2	3,146	53,36	55,24	205,80	49885,92	194,82	232,01	251,80	61036,32
3	3,143	53,13	54,82	208,70	50588,88	204,62	237,72	256,30	62127,12
MÉDIA		53,23	54,97	204,77	49635,44	200,62	235,49	256,73	62232,16

Tabela A. 15 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (20 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,151	53,32	55,29	212,50	51510,00	203,64	242,33	227,9	55242,96
2	3,231	53,55	55,80	208,10	50443,44	206,28	242,80	236,7	57376,08
3	3,129	53,17	54,92	216,50	52479,60	204,77	241,23	205,40	49788,96
MÉDIA		53,35	55,34	212,37	51477,68	204,90	242,12	223,33	54136,00

Ácido Hexadecanóico (Palmítico) C_{16:0}

Tabela A. 16 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (5 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,242	62,55	63,83	206,90	-53055,37	188,63	220,73	775,60	198887,11
2	3,214	62,56	63,76	214,50	-55004,24	193,48	223,00	732,40	187809,33
3	3,262	62,59	63,71	213,00	-54619,59	189,84	237,08	770,10	197476,74
MÉDIA		62,57	63,77	211,47	-54226,40	190,65	226,94	759,37	194724,39

Tabela A. 17 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (10 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,243	62,85	64,32	225,00	-57696,75	200,42	234,20	650,30	166756,43
2	3,343	62,74	64,29	218,90	-56132,53	203,10	229,99	541,90	138959,42
3	3,167	62,85	64,55	219,70	-56337,67	198,86	229,06	540,40	138574,77
MÉDIA		62,81	64,39	221,20	-56722,32	200,79	231,08	577,53	148096,87

Tabela A. 18 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (15 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,271	62,84	64,83	209,90	-53824,66	204,83	238,02	376,80	96622,82
2	3,35	62,77	64,59	211,50	-54234,95	207,57	240,54	357,30	91622,44
3	3,289	62,76	64,58	211,80	-54311,87	209,78	239,78	350,30	89827,43
MÉDIA		62,79	64,67	211,07	-54123,83	207,39	239,45	361,47	92690,90

Tabela A. 19 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (20 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,114	63,38	65,36	211,30	-54183,66	204,58	245,77	325,30	83416,68
2	3,025	63,36	65,60	224,60	-57594,18	209,28	247,60	353,10	90545,43
3	3,115	63,27	65,46	213,60	-54773,45	207,68	243,57	259,50	66543,59
MÉDIA		63,34	65,47	216,50	-55517,10	207,18	245,65	312,63	80168,57

Ácido Octadecanóico Esteárico C_{18:0}

Tabela A. 20 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (5 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,170	69,56	70,56	220,20	-62642,50	198,36	225,43	975,50	277510,24
2	3,150	69,67	70,79	220,60	-62756,29	190,72	251,81	1124,00	319755,52
3	3,144	69,58	70,71	222,60	-63325,25	189,52	242,98	933,40	265533,63
MÉDIA		69,60	70,69	221,13	-62908,01	192,87	240,07	1010,97	287599,80

Tabela A. 21 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (10 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,228	69,81	71,31	216,20	-61504,58	203,57	235,20	557,90	158711,39
2	3,157	69,75	71,04	219,20	-62358,02	209,30	239,42	579,70	164913,06
3	3,127	69,75	71,26	222,20	-63211,46	204,84	234,36	532,10	151371,81
MÉDIA		69,77	71,20	219,20	-62358,02	205,90	236,33	556,57	158332,09

Tabela A. 22 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (15 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,206	69,74	71,43	212,60	-60480,45	197,27	237,34	213,10	60622,69
2	3,248	69,65	71,32	214,70	-61077,86	207,06	244,34	236,20	67194,18
3	3,201	70,59	72,25	187,30	-53283,10	202,56	246,45	403,80	114873,02
MÉDIA		69,99	71,67	204,87	-58280,47	202,30	242,71	284,37	80896,63

Tabela A. 23 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (20 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,267	70,91	72,68	184,90	-52600,35	216,64	248,33	168,50	47934,88
2	3,236	70,89	72,72	186,30	-52998,62	223,53	249,05	130,40	37096,19
3	3,217	70,14	71,83	217,60	-61902,85	209,64	251,55	297,30	84575,90
MÉDIA		70,65	72,41	196,27	-55833,94	216,60	249,64	198,73	56535,66

Ácido Octadecenoico (Oléico) C_{18:1}

Tabela A. 24 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (5 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,252	75,42	76,70	221,10	-69102,59	177,16	242,27	921,30	287943,10
2	3,228	75,28	76,42	231,20	-72259,25	176,56	232,06	788,60	246469,04
3	3,224	75,40	76,71	227,90	-71227,87	172,26	242,58	892,50	278941,95
MÉDIA		75,37	76,61	226,73	-70863,24	175,33	238,97	867,47	271118,03

Tabela A. 25 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (10 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,065	75,67	77,35	227,20	-71009,09	192,36	254,03	818,30	255751,48
2	3,205	75,46	77,04	230,10	-71915,45	186,94	255,88	759,90	237499,15
3	3,175	75,62	77,16	229,80	-71821,69	189,40	255,42	811,90	253751,23
MÉDIA		75,58	77,18	229,03	-71582,08	189,57	255,11	796,70	249000,62

Tabela A. 26 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (15 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,157	76,12	79,20	215,20	-67258,61	183,74	250,30	430,60	134579,72
2	3,18	75,51	77,82	229,40	-71696,68	186,42	246,82	549,70	171803,24
3	3,172	75,24	77,37	233,20	-72884,33	188,28	249,50	584,40	182648,38
MÉDIA		75,62	78,13	225,93	-70613,20	186,15	248,87	521,57	165010,45

Tabela A. 27 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (20 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,236	75,98	78,22	233,90	-73103,11	182,32	256,98	426,30	133235,80
2	3,152	75,88	77,94	237,00	-74071,98	192,67	252,42	279,90	87479,95
3	3,207	75,88	77,90	234,70	-73353,14	192,61	254,64	266,40	83260,66
MÉDIA		75,91	78,02	235,20	-73509,41	189,20	254,68	324,20	101325,47

Ácido Octadecadienóico Linoleico C_{18:2}

Tabela A. 28 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (5 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,214				0,00	92,18	255,88	1144,00	320834,80
2	3,200				0,00	94,81	237,68	1076,00	301764,20
3	3,156				0,00	93,55	243,98	937,40	262893,83
MÉDIA		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	0,00	93,51	245,85	1052,47	295164,28

Tabela A. 29 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (10 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,245				0,00	161,26	290,26	819,10	229716,60
2	3,220				0,00	104,99	287,26	799,00	224079,55
3	3,212				0,00	163,55	293,43	807,60	226491,42
MÉDIA		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	0,00	143,27	290,32	808,57	226762,52

Tabela A. 30 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (15 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,267				0,00	105,54	265,42	510,20	143085,59
2	3,247				0,00	155,68	272,03	541,80	151947,81
3	3,226				0,00	105,64	267,71	556,60	156098,47
MÉDIA		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	0,00	122,29	268,39	536,20	150377,29

Tabela A. 31 - Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (20 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,279				0,00	174,23	270,30	410,80	115208,86
2	3,267				0,00	175,11	268,50	371,60	104215,22
3	3,252				0,00	109,01	266,72	426,60	119639,97
MÉDIA		#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	0,00	152,78	268,51	403,00	113021,35

Ácido Araquídico C_{20:0}

Tabela A. 32- Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (5 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,252	75,42	76,70	221,10	-69102,594	177,16	242,27	921,30	287943,10
2	3,228	75,28	76,42	231,20	-72259,248	176,56	232,06	788,60	246469,04
3	3,224	75,40	76,71	172,26	-53838,1404	242,58	242,58	892,50	278941,95
MÉDIA		75,37	76,61	208,19	198,77	238,97	867,47	867,47	271118,03

Tabela A. 33- Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (10°C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,065	75,67	77,35	227,20	-71009,088	192,36	254,03	818,30	255751,48
2	3,205	75,46	77,04	230,10	-71915,454	186,94	255,88	759,90	237499,15
3	3,175	75,62	77,16	189,40	-59195,076	189,40	255,42	811,90	253751,23
MÉDIA		75,58	77,18	215,57	-67373,21	189,57	255,11	796,70	249000,62

Tabela A. 34- Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (15°C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,157	76,12	79,20	215,20	-67258,608	183,74	250,30	430,60	134579,72
2	3,18	75,51	77,82	229,40	-71696,676	186,42	246,82	549,70	171803,24
3	3,172	75,24	77,37	233,20	-72884,328	188,28	249,50	584,40	182648,38
MÉDIA		75,62	78,13	225,93	-70613,20	186,15	248,87	521,57	163010,45

Tabela A. 35- Análise das curvas térmicas diferenciais na taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Taxa de Aquecimento (20 °C)									
Experimento	Peso da amostra (mg)	Temperatura de fusão onset (°C)	Temperatura de pico de fusão (°C)	Entalpia de fusão ΔH (J/g)	Entalpia média fusão (J/mol)	Temperatura de decomposição onset (°C)	Temperatura de pico de decomposição (°C)	Entalpia de decomposição (J/g)	Entalpia média decomposição (J/mol)
1	3,236	75,98	78,22	233,90	-73103,106	182,32	256,98	426,30	133235,80
2	3,152	75,88	77,94	237,00	-74071,98	192,67	252,42	279,90	87479,95
3	3,207	75,88	77,90	234,70	-73353,138	192,61	254,64	266,40	83260,66
MÉDIA		75,91	78,02	235,20	-73509,41	189,20	254,68	324,20	101325,47

APÊNDICE B

Desvio relativo dos Dados Experimentais

Tabela B. 1 - Temperatura média de fusão para ácidos graxos saturados valores experimentais vs valores da literatura Gunstone et al., (2007).

Ácido graxo	Temperatura média de pico de fusão (°C)	Dados da literatura Gunstone et al., (2007)	Desvio relativo *
Decanoico (C _{10:0})	32,96	31,60	4,30
Láurico (C _{12:0})	45,83	44,80	2,30
Mirístico (C _{14:0})	56,22	54,40	3,34
Palmitico (C _{16:0})	64,55	62,90	2,63
Esteárico (C _{18:0})	71,36	70,10	1,80
Araquídico (C _{20:0})	77,49	76,10	1,82

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{literatura} - \text{experimental}}{\text{Dado da literatura}} \right| * 100$$

Tabela B. 2 - Temperatura média onset de fusão para ácidos graxos saturados valores experimentais vs valores da literatura Sathivel et al., (2008).

Ácido graxo	Temperatura média onset de fusão (°C)	Dados da literatura Sathivel et al., (2008)	Desvio relativo *
Mirístico (C _{14:0})	53,5	54,57	2,00
Palmitico (C _{16:0})	59,8	62,86	5,12
Esteárico (C _{18:0})	67,6	69,85	3,33
Araquídico (C _{20:0})	70,6	75,62	7,11

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{literatura} - \text{experimental}}{\text{Dado da literatura}} \right| * 100$$

Tabela B. 3 - Temperatura média de fusão para os ácidos graxos saturados valores experimentais vs valores da literatura Sathivel et al., (2008).

Ácido graxo	Temperatura média onset de fusão (°C)	Dados da literatura Sathivel et al., (2008)	Desvio relativo *
Mirístico (C _{14:0})	55,5	56,22	1,29
Palmitico (C _{16:0})	63,9	64,55	1,02
Esteárico (C _{18:0})	70	71,36	1,94
Araquídico (C _{20:0})	75,8	77,49	2,22

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{literatura} - \text{experimental}}{\text{Dado da literatura}} \right| * 100$$

Tabela B. 4 - Entalpia média de fusão para os ácidos graxos saturados valores experimentais vs valores da literatura Sathivel et al., (2008).

Ácido graxo	Temperatura média onset de fusão (°C)	Dados da literatura Sathivel et al., (2008)	Desvio relativo *
Mirístico (C14:0)	45,29	44,72	1,25
Palmitico (C16:0)	54,57	54,997	0,79
Esteárico (C18:0)	64,38	66,162	2,77
Araquídico (C20:0)	74,04	71,64	3,24

$$* \text{Desvio relativo (\%)} = \left| \frac{\text{literatura} - \text{experimental}}{\text{Dado da literatura}} \right| * 100$$

APÊNDICE C

Curvas Térmicas Diferenciais nas Temperaturas de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹

1.

Ácido Decanóico (Cáprico) C_{10:0}

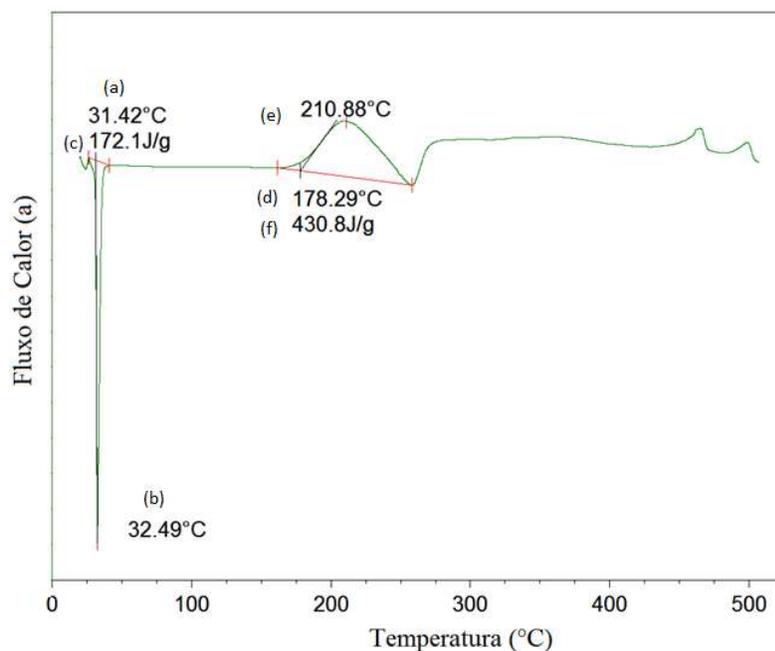


Figura C. 1 - Curva térmica diferencial para Ácido Cáprico na temperatura de 5 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

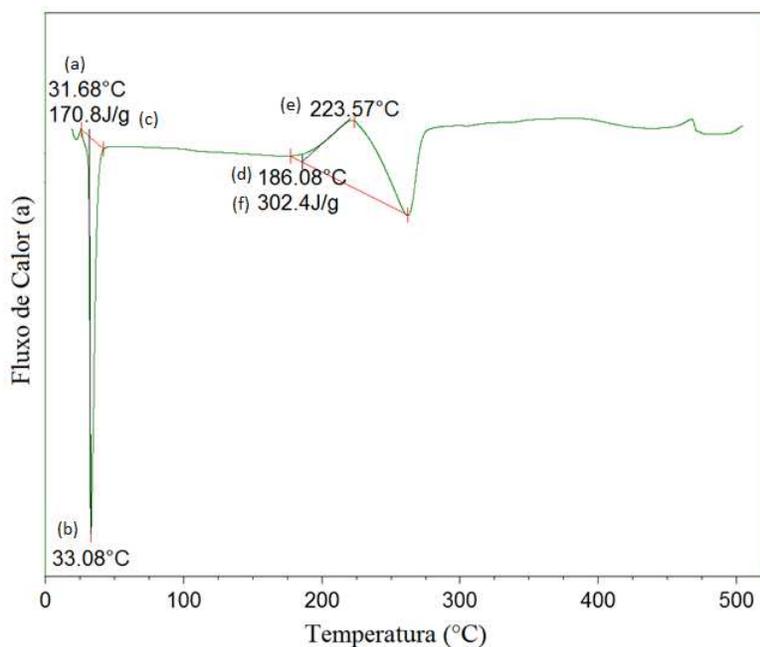


Figura C. 2 - Curva térmica diferencial para Ácido Cáprico na temperatura de 10 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

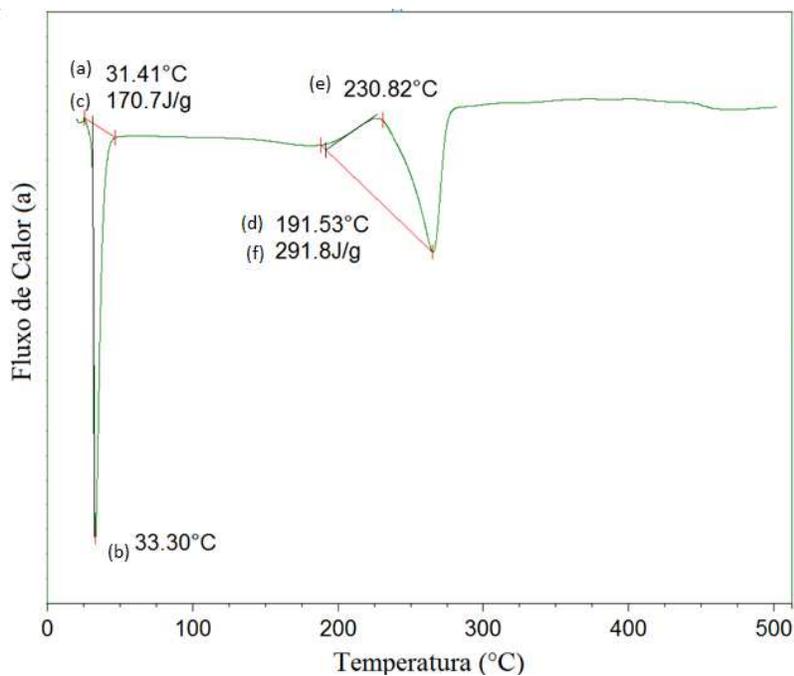


Figura C. 3 - Curva térmica diferencial para Ácido Cáprico na temperatura de 15 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia

fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

Ácido Dodecanóico (Láurico) C_{12:0}

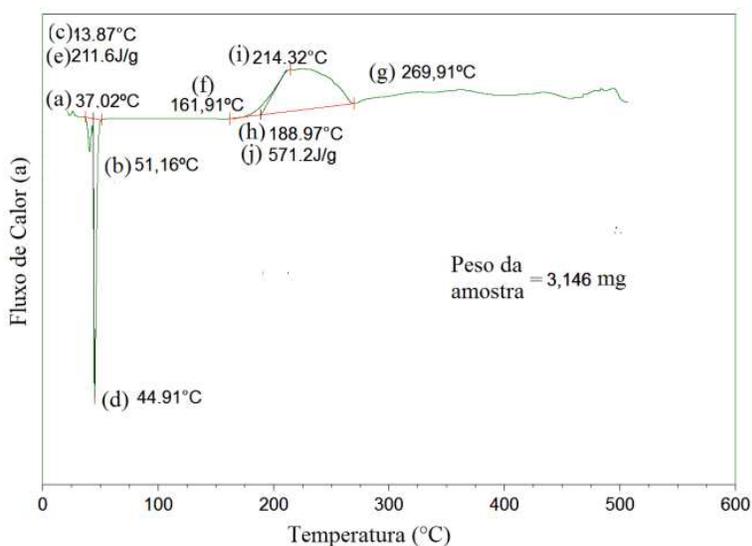


Figura C. 4 - Curva térmica diferencial para Ácido Láurico na temperatura de 5 °C.min⁻¹ ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)-Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

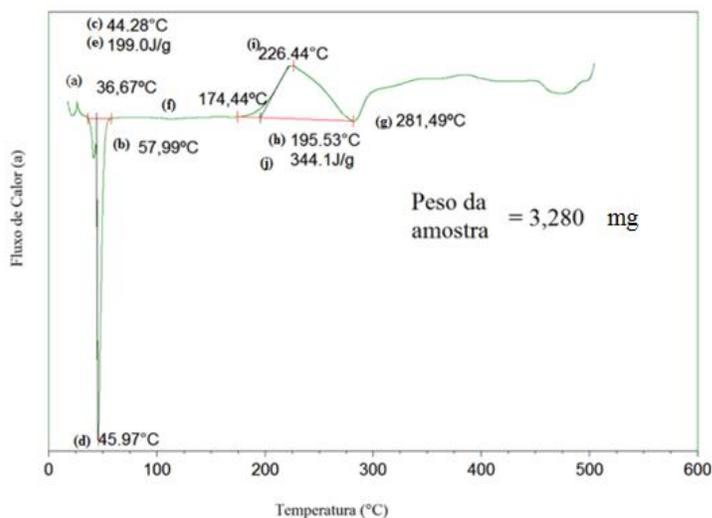


Figura C. 5 - Curva térmica diferencial para Ácido Láurico na temperatura de 10 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura

inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

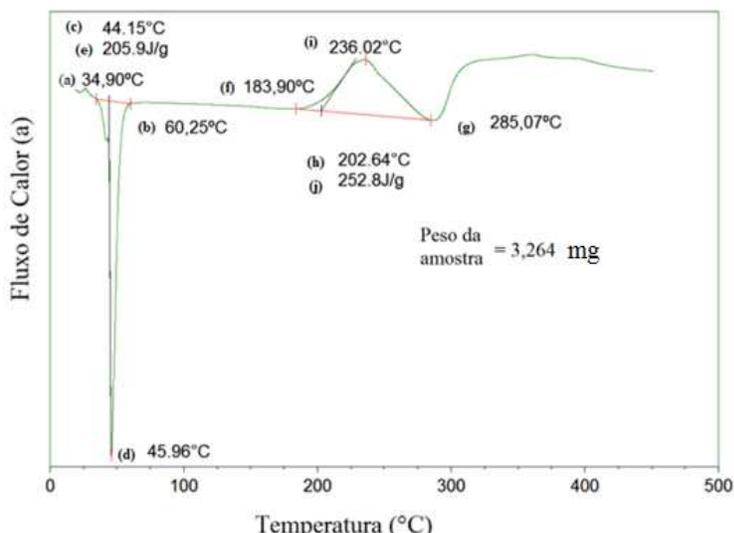


Figura C. 6 - Curva térmica diferencial para Ácido Láurico na temperatura de 15 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

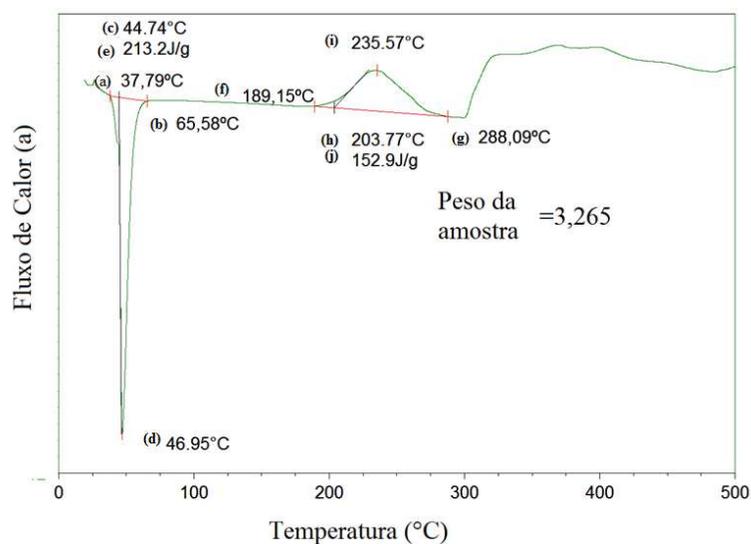


Figura C. 7 - Curva térmica diferencial para Ácido Láurico na temperatura de 20 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

Ácido Tetradecanóico (Mirístico) C_{14:0}

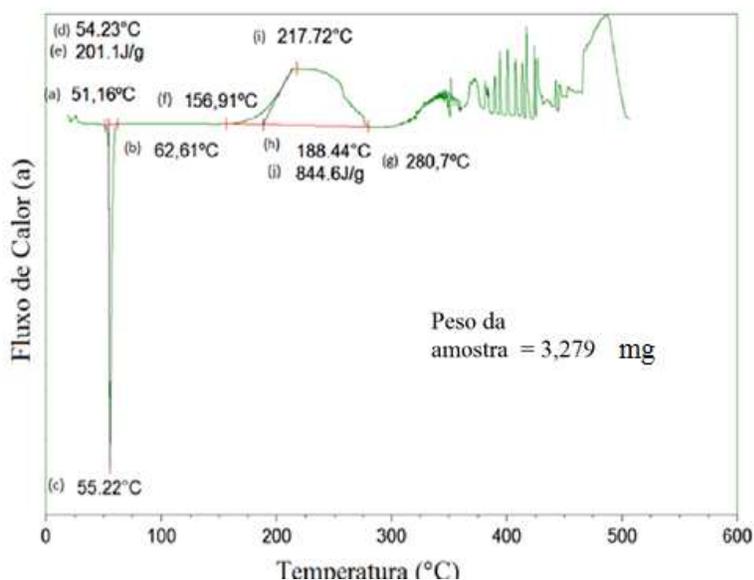


Figura C. 8 - Curva térmica diferencial para Ácido Mirístico na temperatura de 5 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura

de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

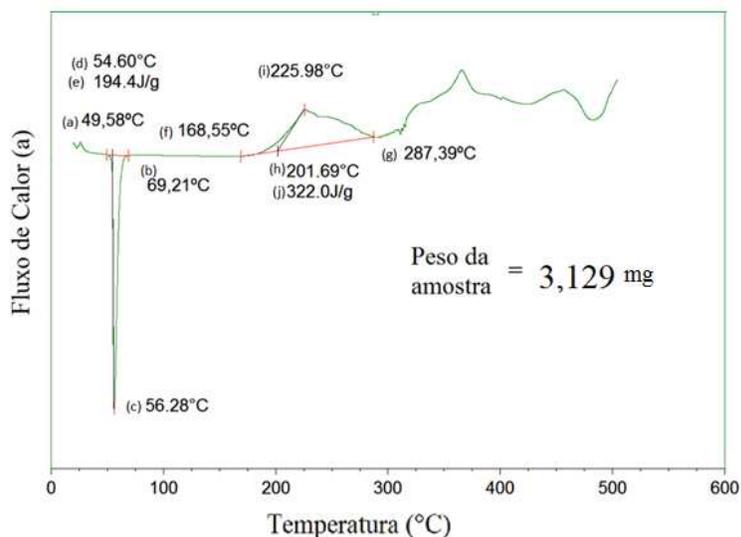


Figura C. 9 - Curva térmica diferencial para Ácido Mirístico na temperatura de 10 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

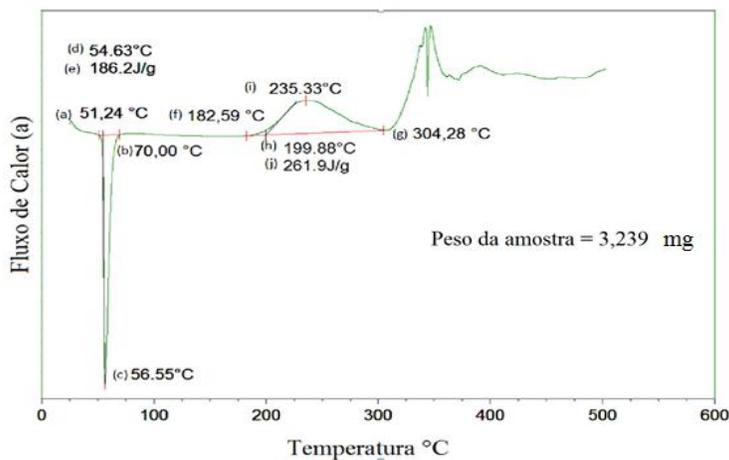


Figura C. 10 - Curva térmica diferencial para Ácido Mirístico na temperatura de 15 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura

inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

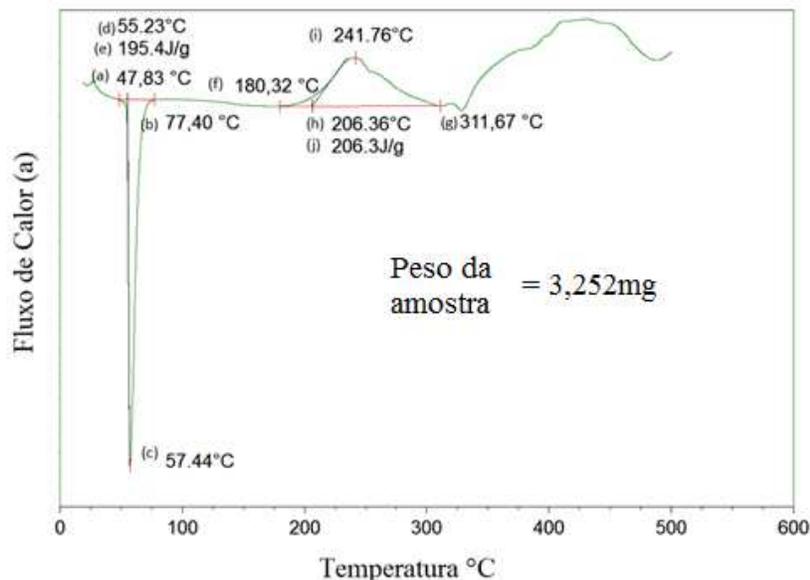


Figura C. 11 - Curva térmica diferencial para Ácido Mirístico na temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmico ; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

Ácido Pentadecanóico C_{15:0}

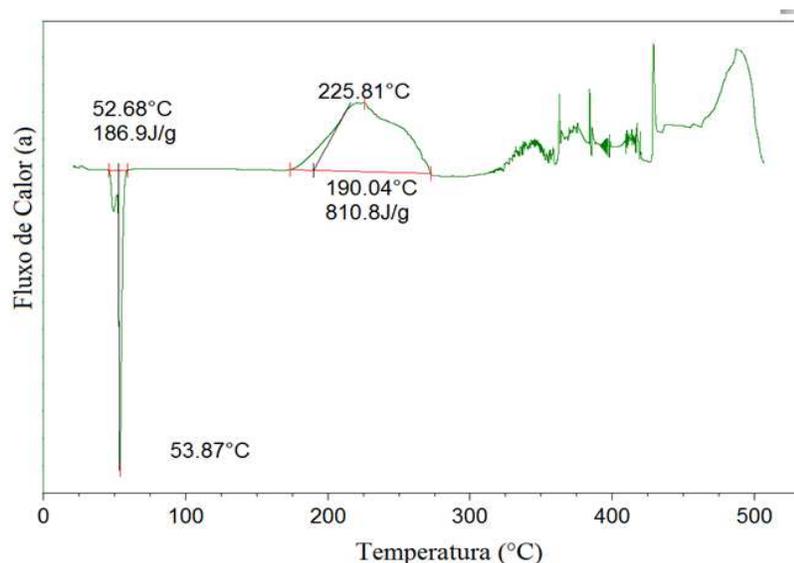


Figura C. 12 - Curva térmica diferencial para Ácido Pentadecanóico na temperatura de 5 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

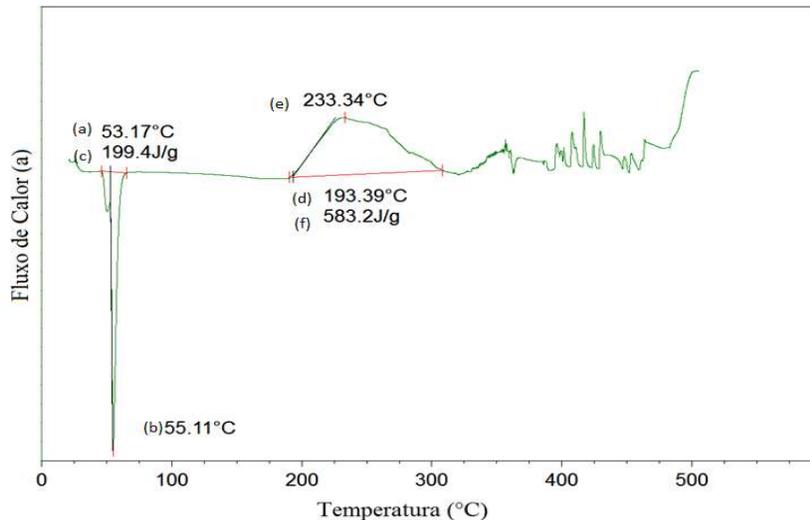


Figura C. 13 - Curva térmica diferencial para Ácido Pentadecanóico na temperatura de 10 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

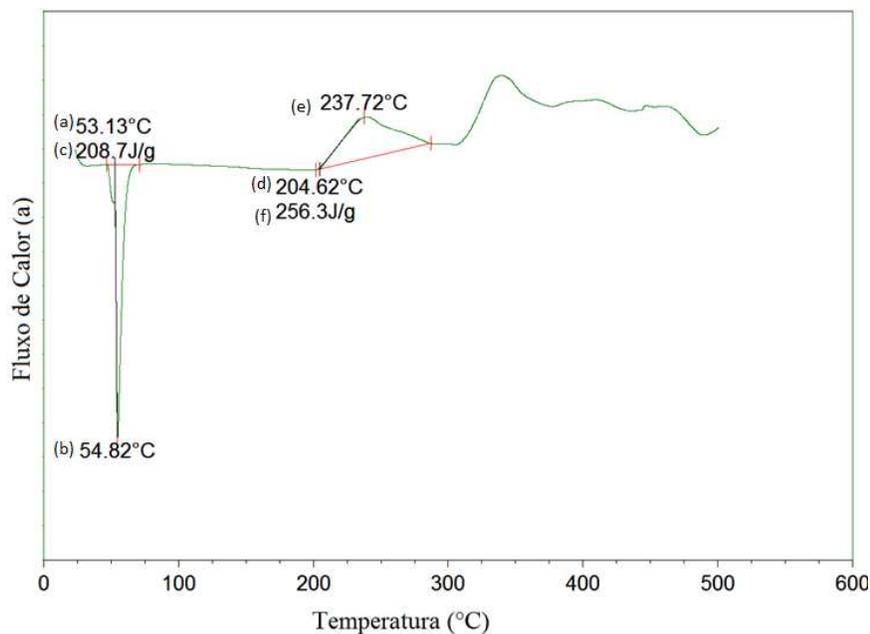


Figura C. 14 - Curva térmica diferencial para Ácido Pentadecanóico na temperatura de 15 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura *onset* endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

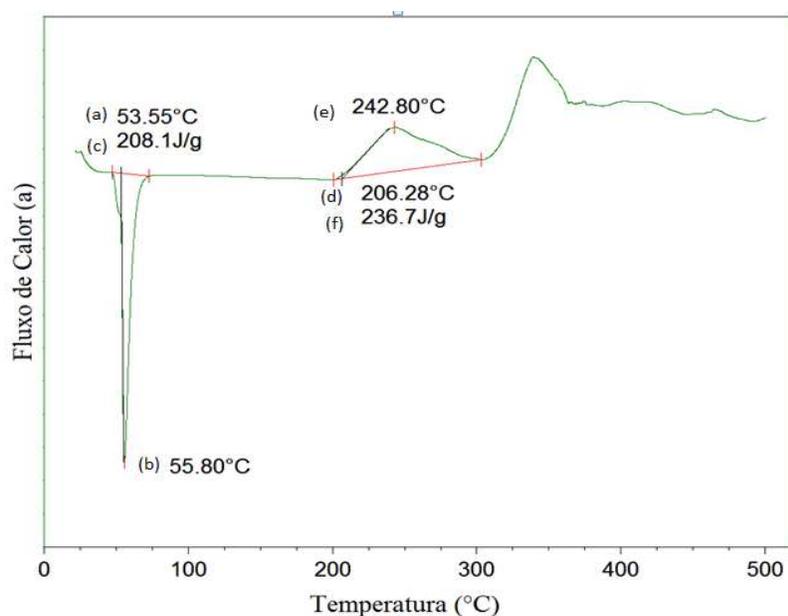


Figura C. 15 - Curva térmica diferencial para Ácido Pentadecanóico na temperatura de 20 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura *onset* endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

Ácido Hexadecanóico (Palmítico) C_{16:0}

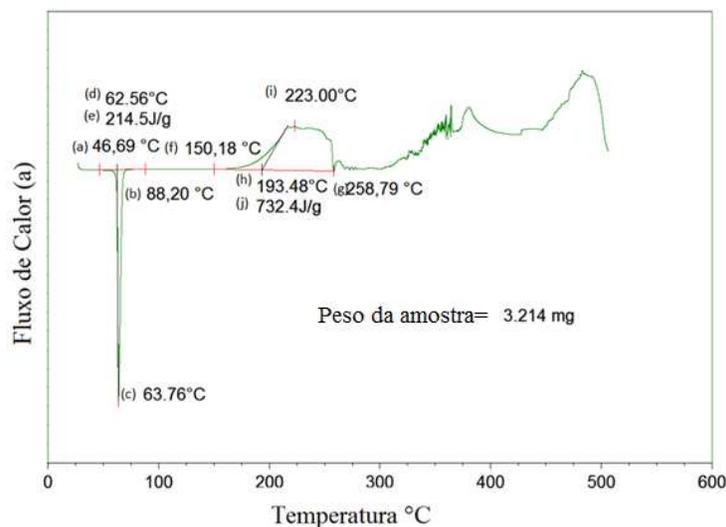


Figura C. 16 - Curva térmica diferencial para Ácido Palmítico na temperatura de 5 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmico; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

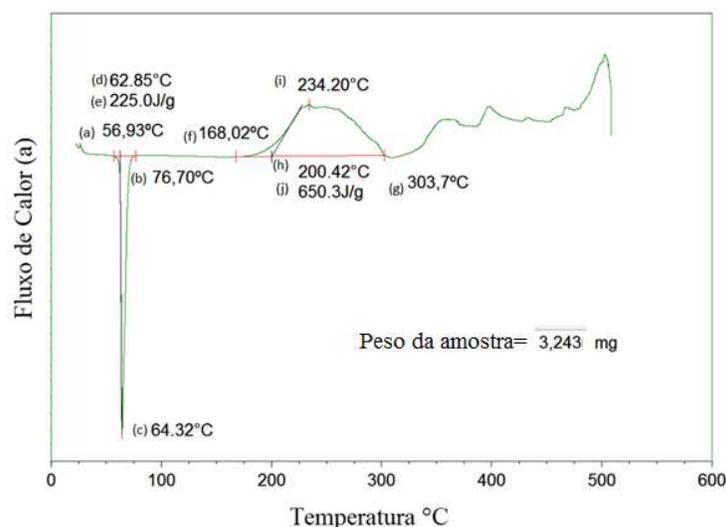


Figura C. 17 - Curva térmica diferencial para Ácido Palmítico na temperatura de 10 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmico; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)-

Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

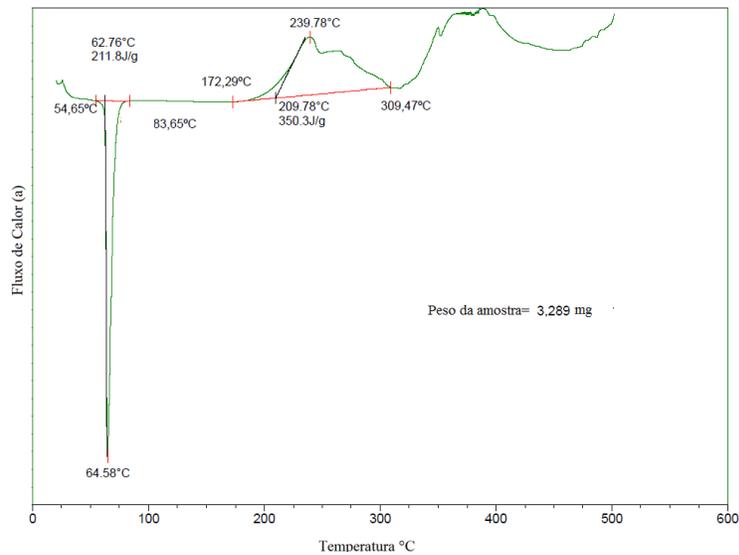


Figura C. 18 - Curva térmica diferencial para Ácido Palmítico na temperatura de 15 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

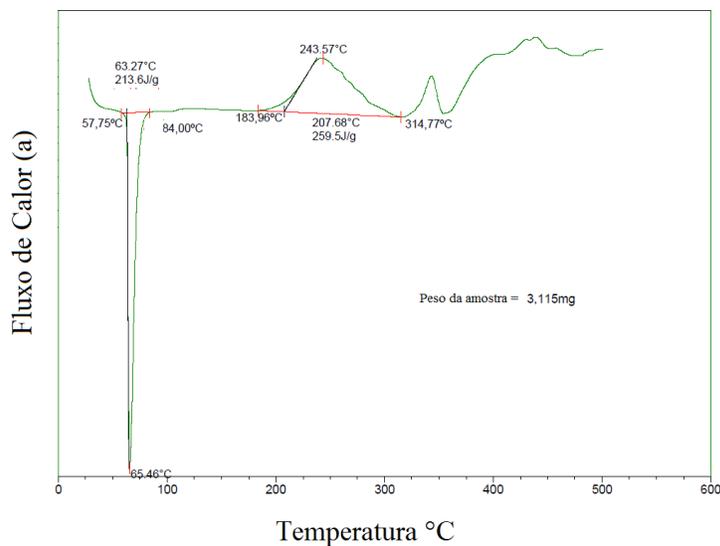


Figura C. 19 - Curva térmica diferencial para Ácido Palmítico na temperatura de 20 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura

inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

Ácido Octadecanóico Esteárico C_{18:0}

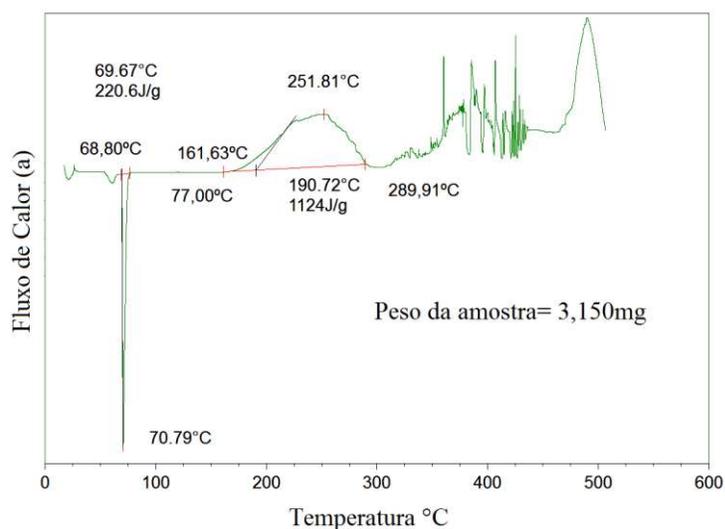


Figura C. 20 - Curva térmica diferencial para Ácido Esteárico na temperatura de 5 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmico; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

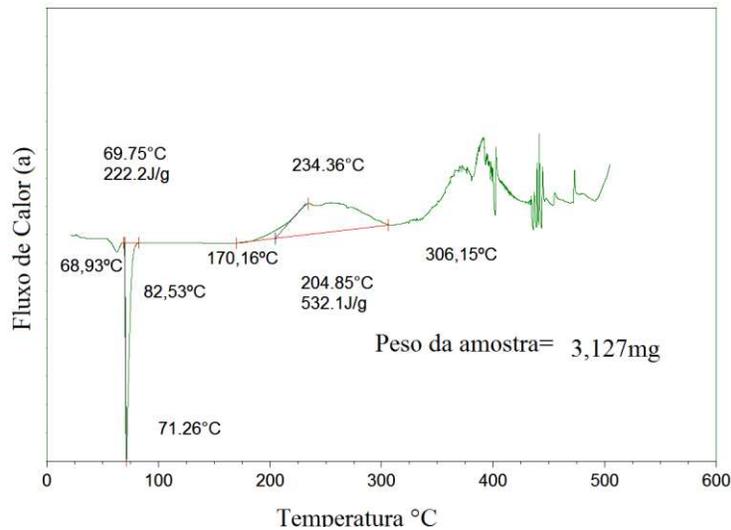


Figura C. 21 - Curva térmica diferencial para Ácido Esteárico na temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

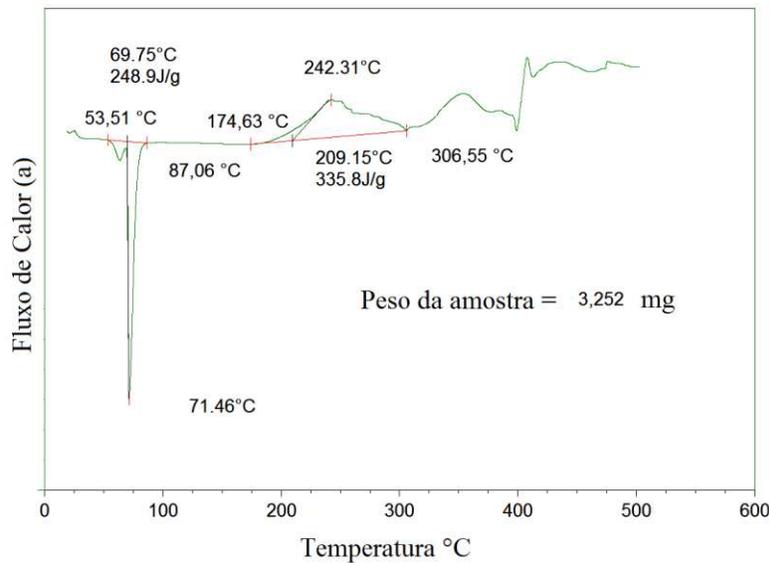


Figura C. 22 - Curva térmica diferencial para Ácido Esteárico na temperatura de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

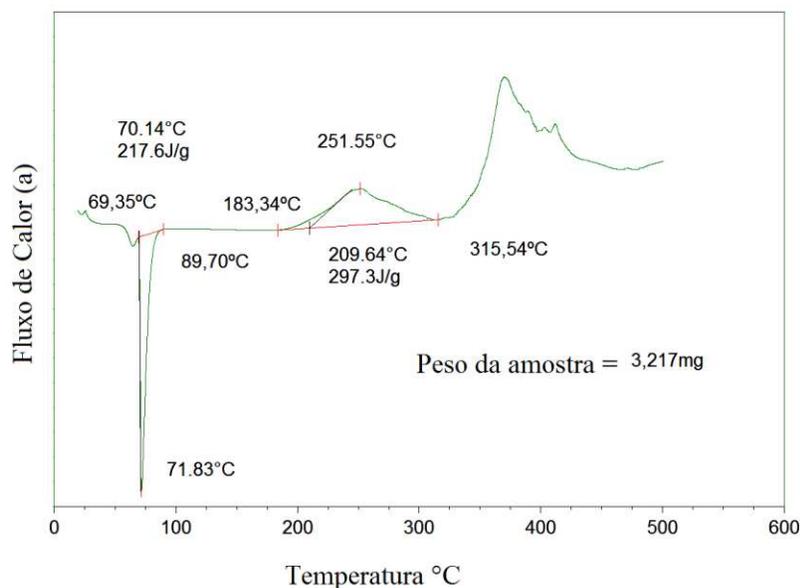


Figura C. 23 - Curva térmica diferencial para Ácido Esteárico na temperatura de 20 °C.min⁻¹. ((a)- Intervalo de temperatura inicial para evento endotérmica; (b)- Intervalo de temperatura inicial final para evento endotérmico ; (c)- Temperatura onset endotérmica; (d)- Temperatura de pico endotérmica; (e)- Entalpia fusão; (f)- Intervalo inicial para evento exotérmico; (g)- Intervalo final para evento exotérmico; (h)- Temperatura onset exotérmico; (i)- Temperatura de pico exotérmico; (j)- Entalpia de decomposição).

Ácido Octadecenóico (Oléico) C_{18:1}

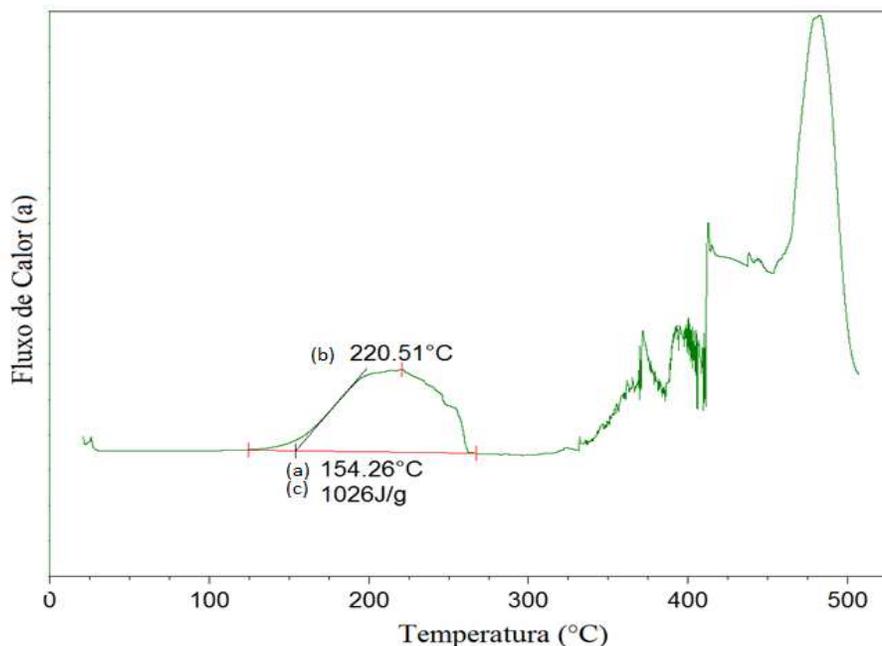


Figura C. 24 - Curva térmica diferencial para Ácido Oléico na temperatura de 5 °C.min⁻¹. ((a)- Temperatura onset exotérmico; (b)- Temperatura de pico exotérmico; (c)- Entalpia de decomposição).

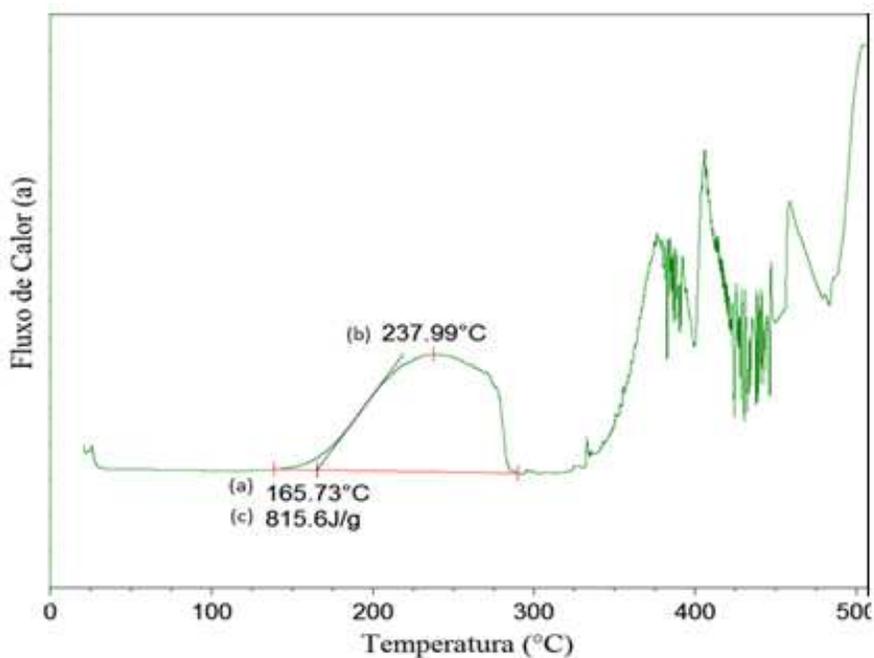


Figura C. 25 - Curva térmica diferencial para Ácido Oléico na temperatura de 10 °C.min⁻¹. ((a)- Temperatura onset exotérmico; (b)- Temperatura de pico exotérmico; (c)- Entalpia de decomposição).

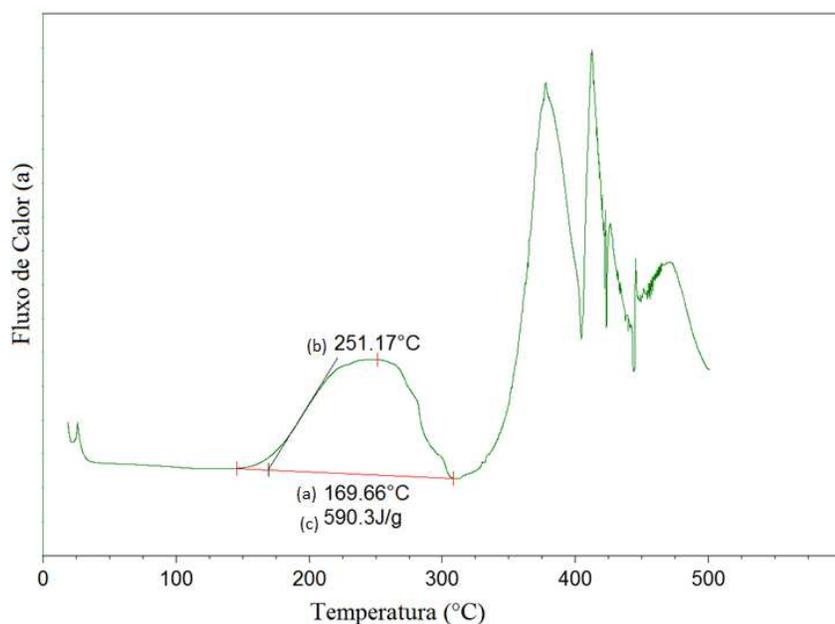


Figura C. 26 - Curva térmica diferencial para Ácido Oléico na temperatura de 15 °C.min⁻¹. ((a)- Temperatura onset exotérmico; (b)- Temperatura de pico exotérmico; (c)- Entalpia de decomposição).

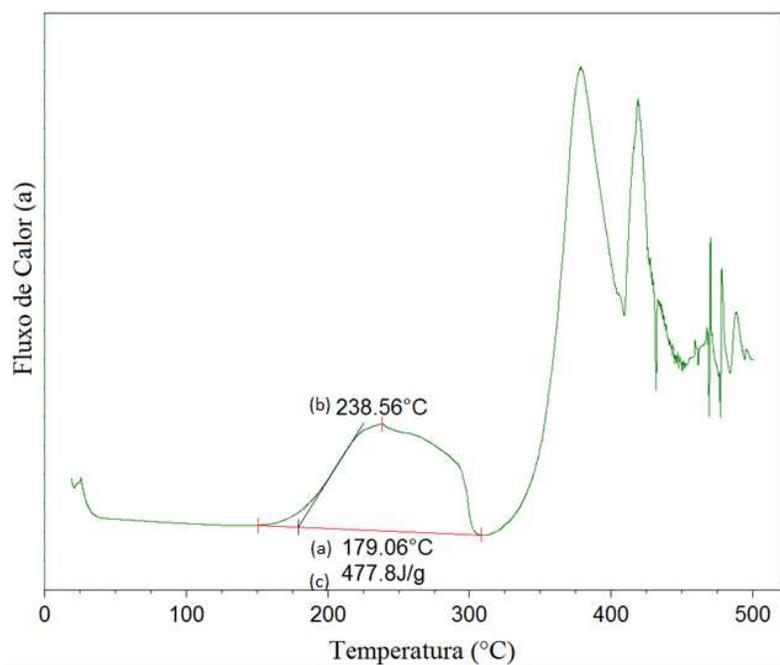


Figura C. 27 - Curva térmica diferencial para Ácido Oléico na temperatura de 20 °C.min⁻¹. ((a)- Temperatura onset exotérmico; (b)- Temperatura de pico exotérmico; (c)- Entalpia de decomposição).

Ácido Octadecadienóico Linoleico C_{18:2}

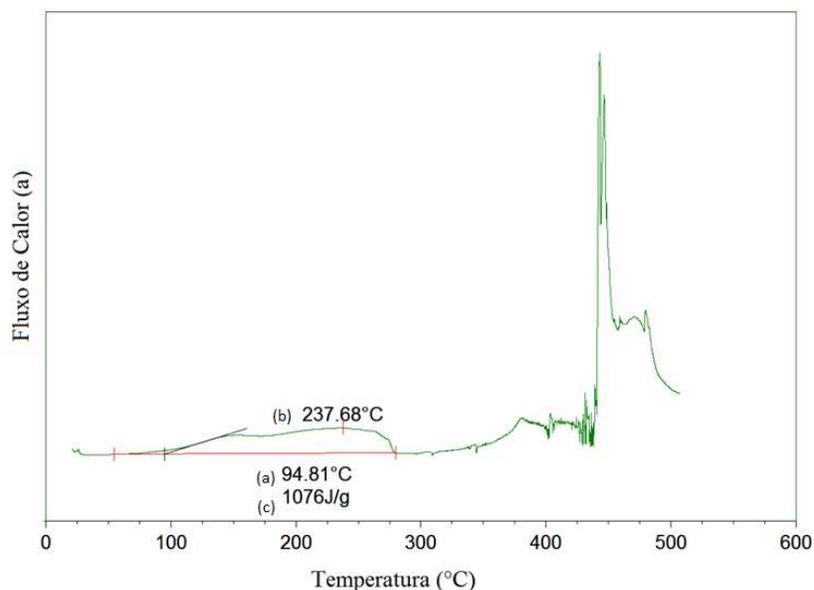


Figura C. 28 - Curva térmica diferencial para Ácido Linoléico na temperatura de 5 °C.min⁻¹. ((a)- Temperatura onset exotérmico; (b)- Temperatura de pico exotérmico; (c)- Entalpia de decomposição).

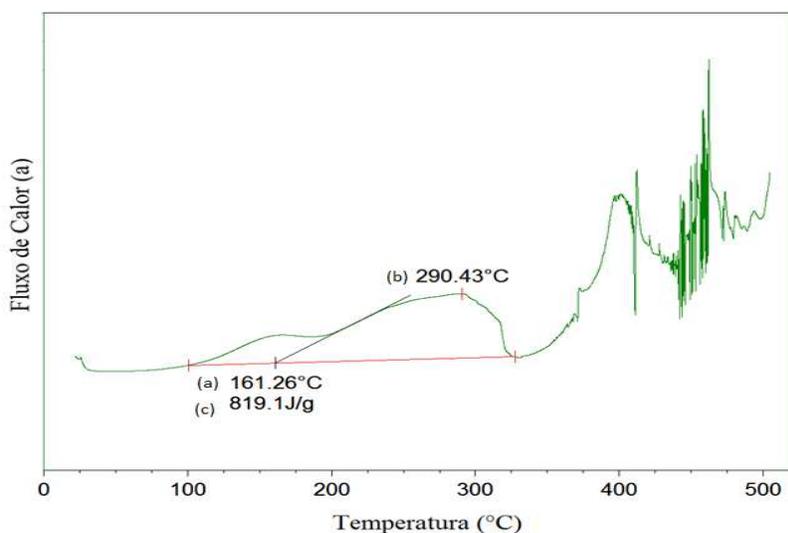


Figura C. 29 - Curva térmica diferencial para Ácido Linoléico na temperatura de 10 °C.min⁻¹. ((a)- Temperatura onset exotérmico; (b)- Temperatura de pico exotérmico; (c)- Entalpia de decomposição).

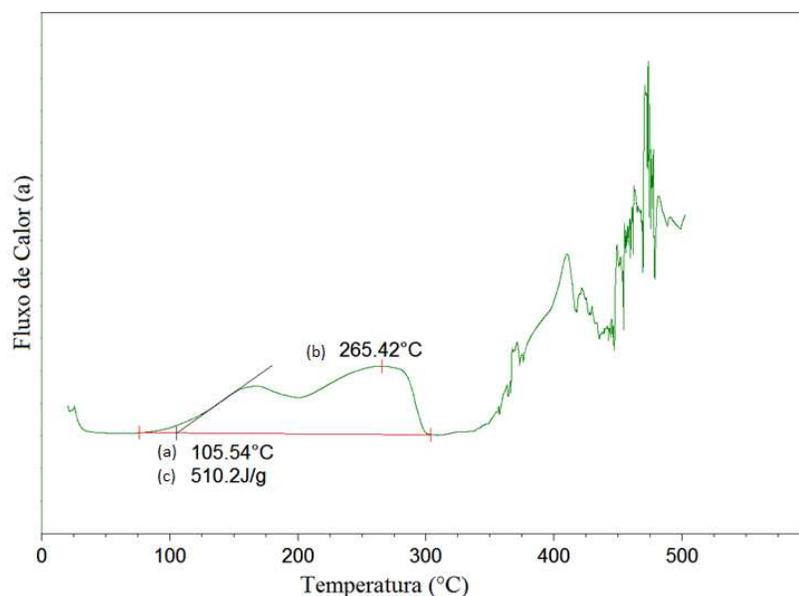


Figura C. 30 - Curva térmica diferencial para Ácido Linoléico na temperatura de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. ((a)- Temperatura onset exotérmico; (b)- Temperatura de pico exotérmico; (c)- Entalpia de decomposição).

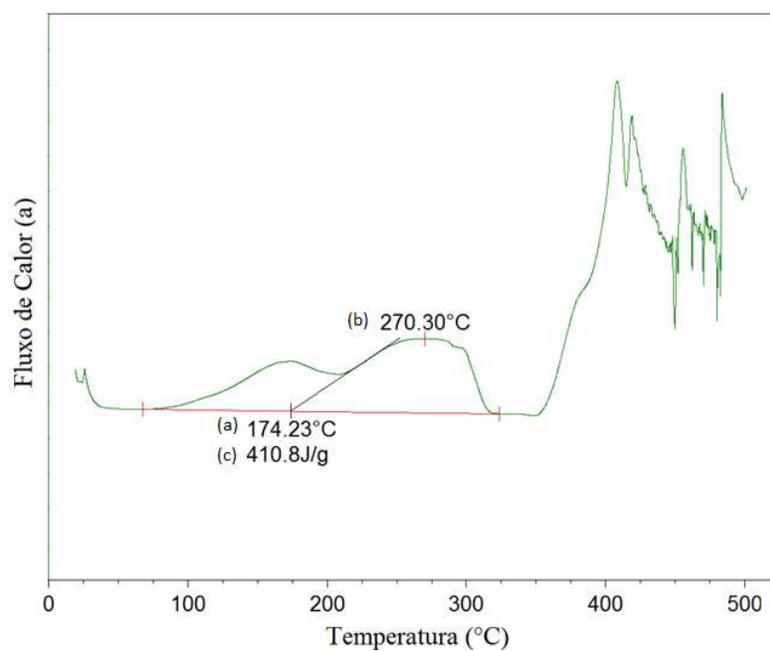


Figura C. 31 - Curva térmica diferencial para Ácido Linoléico na temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. ((a)- Temperatura onset exotérmico; (b)- Temperatura de pico exotérmico; (c)- Entalpia de decomposição).

Ácido Araquídico C_{20:0}

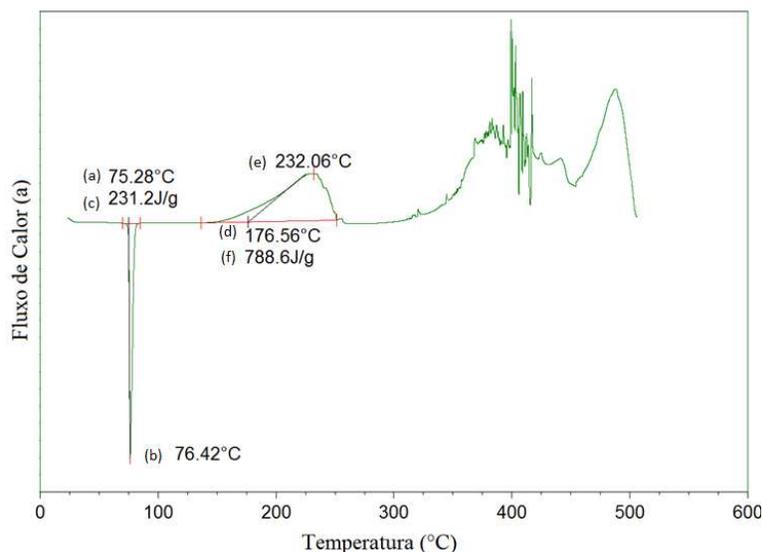


Figura C. 32 - Curva térmica diferencial para Ácido Araquídico na temperatura de 5 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

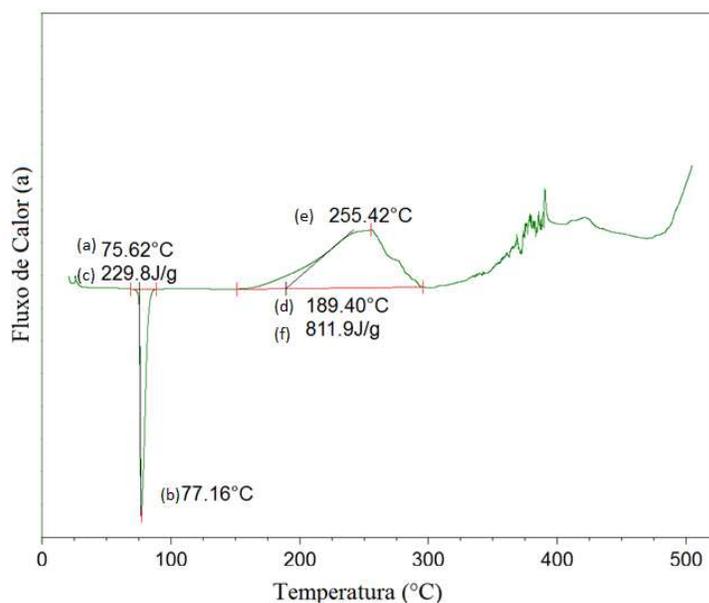


Figura C. 33 - Curva térmica diferencial para Ácido Araquídico na temperatura de 10 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

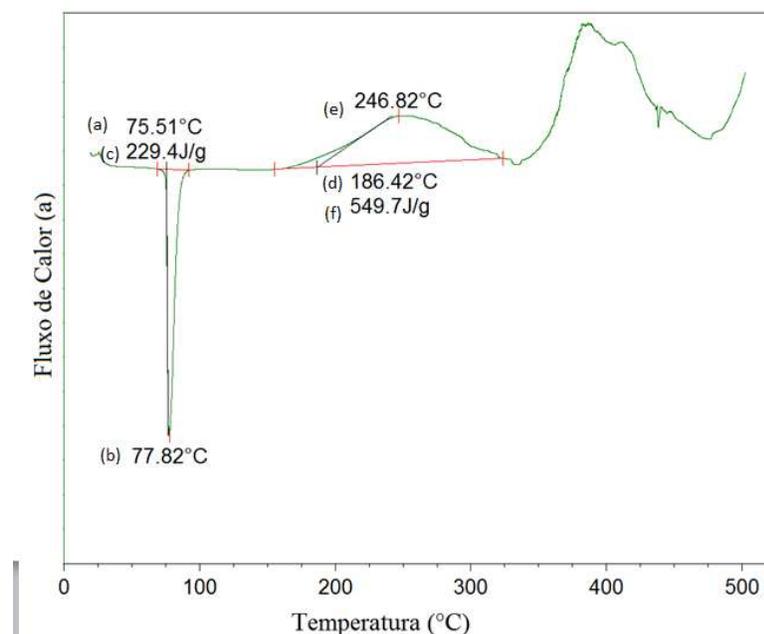


Figura C. 34 - Curva térmica diferencial para Ácido Araquídico na temperatura de 15 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).

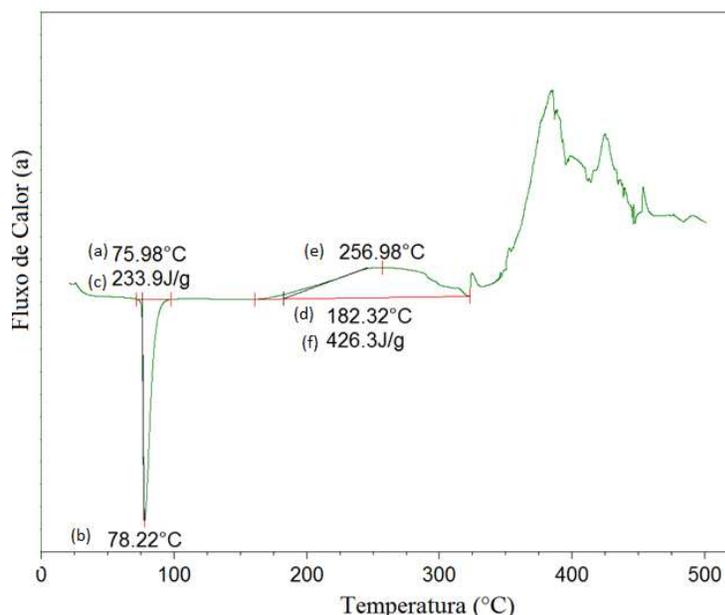


Figura C. 35 - Curva térmica diferencial para Ácido Araquídico na temperatura de 20 °C.min⁻¹. ((a)-Temperatura onset endotérmica; (b)- Temperatura de pico endotérmica; (c)- Entalpia fusão; (d)- Temperatura onset exotérmico; (e)- Temperatura de pico exotérmico; (f)- Entalpia de decomposição).