

Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Química

***Determinação Experimental e Modelagem  
Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido  
de Misturas Binárias de Ácidos Graxos  
Saturados usando a Calorimetria Exploratória  
Diferencial***

*Mariana Conceição da Costa*

Campinas  
Outubro/2004

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

C823d Costa, Mariana Conceição da  
Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de ácidos graxos saturados usando a calorimetria exploratória diferencial / Mariana Conceição da Costa.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientadores: Maria Alvina Krähenbühl, Antonio José de Almeida Meirelles

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio sólido – líquido. 2. Ácidos graxos. 3. Diagramas de fase. 4. Calorimetria. 5. Polimorfismo (Cristalografia). 6. Termodinâmica. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Meirelles, Antonio José de Almeida. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Este exemplar corresponde à última versão da dissertação de mestrado defendida por **Mariana Conceição da Costa** e aprovada pela banca examinadora em 25 de outubro de 2004.

---

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

Dissertação de mestrado defendida por **Mariana Conceição da Costa** e aprovada em **25 de Outubro de 2004** pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

---

Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles

---

Prof. Dr. José Vicente Hallak d`Angelo

---

Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg

Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Química  
Departamento de Processos Químicos

***Determinação Experimental e Modelagem  
Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido  
de Misturas Binárias de Ácidos Graxos  
Saturados usando a Calorimetria Exploratória  
Diferencial***

*Mariana Conceição da Costa*

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alvina Krähenbühl  
Co-orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

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

Campinas  
Outubro/2004

*Aos meus pais Leonino e Graça, meus irmãos, Junior e Tiago. Ao meu namorado Juliano. Pelo amor, carinho e apoio que deles obtive em todos os momentos da minha vida.*

*A um anjinho que muito me ensinou.*

Mesmo que eu fale a língua dos homens e dos anjos, se não  
tiver amor, seria como um bronze que soa ou um sino que toca em vão.

Mesmo que eu tivesse o dom dos profetas, e conhecesse  
todos os mistérios e toda a ciência, mesmo que eu tivesse

toda a fé, a ponto de transportar montanhas,

*se eu não tiver amor, não serei nada!*

O amor nunca passará! As profecias desaparecerão, as

línguas cessarão, *a ciência desaparecerá.*

Porque nosso conhecimento é imperfeito.

Agora, três coisas permanecem: A Fé, a Esperança e o

Amor. Mas a maior delas é o AMOR.

*Versículos da primeira carta de São Paulo aos Coríntios.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a coragem e a paciência necessárias para enfrentar as dificuldades que encontrei e por ter colocado em meu caminho pessoas tão maravilhosas.

A Prof. Dra. Maria Alvina, pela orientação, amizade e confiança.

Ao prof Dr. Antônio José, pela incansável co-orientação, dedicação, amizade e pela confiança,

Ao amigo Marlus, que muito me ajudou passando seus conhecimentos técnicos e sua experiência com equipamento e a rotina de trabalho.

Aos amigos do LPT, Marcos, Laura, Laslo, Eliana, Roberto e Vera, que às vezes com um simples “bom dia” ou muitas vezes discutindo sobre o trabalho me deram forças para chegar ao final.

Aos amigos do LASEFI II, pela amizade e paciência. Por repartirem comigo seu espaço e o tempo do seu orientador.

Às amigas Consuelo, Daniela, Danieli, Giovana, Paulinha e Vânia, que nos momentos difíceis estavam sempre presentes com um gesto amigo e com apoio.

À minha família e meu namorado, que com atenção e amor ouviram minhas reclamações e me aconselharam.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, CNPQ, FAPESP e FAEP pelo investimento financeiro.

## RESUMO

Por serem os ácidos graxos os constituintes básicos dos óleos e gorduras de origem vegetal, o conhecimento do seu comportamento no equilíbrio sólido-líquido é de grande importância na elaboração de diversos produtos da indústria química, farmacêutica, cosmética e alimentícia. Nesta última, o número de misturas de óleos e gorduras utilizadas em alimentos diários é muito grande e a qualidade destes alimentos está relacionada às propriedades físico-químicas dessas misturas. O comportamento na cristalização dos óleos e gorduras tem duas grandes aplicações industriais, o processamento de produtos finais a partir dos cristais das gorduras (o chocolate, por exemplo) e a separação de óleos e gorduras específicos a partir de fontes naturais. Estes exemplos demonstram que o estudo físico-químico das misturas de ácidos graxos é um assunto interessante para pesquisa, sendo relevante para o entendimento das funções biológicas das cadeias lipídicas bem como para a aplicação dos materiais lipídicos na indústria de alimentos. Os ácidos graxos também têm sua importância sem ser como os principais componentes dos óleos e gorduras, eles são usados para obtenção, entre outros produtos, de ésteres, alcanolamidas e álcoois graxos, muito usados nas indústrias para diversas aplicações, como por exemplo, tensoativos não iônicos.

Os diagramas de fase de nove misturas binárias de ácidos graxos saturados com diferença de dois, quatro e de seis átomos de carbono entre suas cadeias foram construídos empregando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*). Foi averiguado que a presença do ponto peritético nessas misturas está relacionada à diferença entre os números de átomos de carbono dos compostos puros que as compõem, como descrito por ROLEMBERG et al, 2002.

Foi empregada a metodologia proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a modelagem termodinâmica dos sistemas medidos, buscando a melhor forma de representá-los matematicamente, com atenção especial ao tratamento termodinâmico da fase sólida.

## ABSTRACT

Fatty acids are the basic constituents of oils and fats of vegetal origin. The knowledge of its solid-liquid equilibrium is of great importance for the production of diverse products for the chemical, pharmaceutical, cosmetic and food industry. Regarding the latter there is a number of oil and fat mixtures used in daily foods. The quality of these foods is strongly related to their chemical and physical properties. The operation conditions of the crystallization process of oil and fats, affects the quality of end products, such as chocolate. The physical chemistry of fatty acid mixtures is an interesting subject for research. It is important both for the understanding of the lipid chain biological functions as well as for the application of lipid materials in the food industry. Fatty acids, besides having importance as major components of oils and fats, are raw materials for the production of fatty esters and fatty alkanolamides, for example.

The phase diagrams of nine binary mixtures of saturated fatty acids were obtained by Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique. Each mixture was made up of two saturated fatty acids (caprylic, capric, lauric, mirystic, palmitic and stearic acids) whose carbon chain having a difference of the two, four or six atoms between them. It was observed that the peritectic point of these mixtures are related to the difference between the number of carbon atoms of these chains, as described by ROLEMBERG et al, 2002.

The methodology suggested by SLAUGHTER and DOHERTY (1995) was employed for the thermodynamic modeling of the systems. The best form to represent them mathematically was searched, with special attention to the thermodynamic treatment of the solid phase.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO.....	IV
ABSTRACT .....	V
SUMÁRIO.....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XV
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	2
2.1 Ácidos Graxos .....	2
2.2 Equilíbrio Sólido-Líquido.....	3
2.3 Modelos para Coeficientes de Atividade .....	5
2.4 Tipos de Sistemas e Diagramas Sólido-Líquido .....	6
2.5 Polimorfismo.....	8
2.6 Determinação Experimental dos Diagramas de Fase .....	12
2.6.1 Métodos Estáticos.....	12
2.6.2 Métodos Dinâmicos .....	14
2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial .....	15
2.7.1 DSC de compensação de potência .....	16

2.7.2 DSC de fluxo de calor .....	18
2.8 Modelagem Matemática do DSC de Fluxo de Calor .....	19
2.8.1 A aproximação zero .....	20
2.8.2 A Primeira Aproximação .....	22
2.9 Aspectos Termodinâmicos Relacionados ao Uso do DSC.....	23
2.10 Vantagens e Desvantagens no Uso da Técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial .....	24
2.11 Determinação de Diagramas de Fase com Ponto Peritético.....	25
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Materiais e Métodos .....	27
3.1.1 Equipamentos.....	27
3.1.2 Reagentes .....	27
3.2 Calibração do Equipamento .....	28
3.2.1 Determinação da Temperatura Característica.....	30
3.3 Procedimento Experimental .....	37
3.4 Desvios Experimentais.....	39
3.4.1 Determinação do Desvio da Técnica .....	40
3.5 Determinação do Diagrama de Fases e Interpretação das Curvas Térmicas Diferenciais.....	44
3.6 Comparação com os Dados da Literatura.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Sistemas Estudados.....	51

4.2 Os diagramas de Fase e suas transições .....	54
4.2.1 Os calores de transição.....	74
4.3 Presença do ponto peritético.....	78
4.4 Modelagem Termodinâmica e Predição das Curvas de Equilíbrio Sólido- Líquido .....	84
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97
ANEXO 1.....	105
ANEXO 2.....	117
ANEXO 3.....	129
ANEXO 4.....	137

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos .....	8
Figura 2 - Esquema geral das formas polimórficas presentes nos compostos graxos. ....	10
Figura 3 - Transição das fases polimórficas nos ácidos graxos saturados .....	11
Figura 4- Esquema de um <i>DSC</i> com compensação de potência .....	17
Figura 5 - Esquema do equipamento de <i>DSC</i> .....	19
Figura 6 – <i>DSC</i> de fluxo com modelo para aproximação zero .....	20
Figura 7 - Formas dos sinais medidos pelo <i>DSC</i> .....	31
Figura 8 - Sinal do fluxo de calor de um <i>DSC</i> em uma transição .....	33
Figura 9 - Influência da demarcação para busca do pico. ....	34
Figura 10 – Termograma dos ácidos graxos usados neste trabalho.....	35
Figura 11 – Termograma do ácido caprílico, com as temperaturas de pico e onset. ....	36
Figura 12 - Esquema do equipamento para preparação das amostras.....	39
Figura 13 – Construção do diagrama de fases a partir dos termogramas.....	46
Figura 14 - Comparação com dados da literatura .....	47
Figura 15 - Resultado do ajuste spline para os dados encontrados na literatura..	49
Figura 16 – Desvios entre os dados experimentais e os dados da literatura .....	50

Figura 17 – Exemplos de alguns termogramas encontrados neste trabalho.....	55
Figura 18 – (a) representação de um diagrama de fase, (b) diagrama de fase do sistema ácido cáprico mais ácido láurico. ....	56
Figura 19 – Diagrama de fase do sistema ácido. cáprico + ácido láurico.....	64
Figura 20 – Diagrama de fase para o sistema ácido palmítico + ácido esteárico..	64
Figura 21 – Termograma do sistema ácido cáprico mais ácido láurico ( $X_1=0,4$ )...	66
Figura 22 – Termogramas do sistema ácido cáprico mais ácido láurico ( $X_1=0,3$ ; $X_1=0,4$ ; $X_1=0,5$ ) .....	66
Figura 23 – Diagrama de fases do sistema ácido láurico mais ácido mirístico.....	68
Figura 24 – Diagrama de fases do sistema ac. láurico + ac. palmítico .....	68
Figura 25 – Diagrama de fases do sistema ácido mirístico + ácido esteárico .....	69
Figura 26 – Diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido esteárico.....	69
Figura 27 – Diagrama de fases do sistema ácido caprílico + ácido cáprico .....	70
Figura 28 – Diagrama de fases do sistema ácido caprílico mais ácido láurico .....	70
Figura 29 – Diagrama de fases do sistema ácido caprílico mais ácido mirístico...	71
Figura 30 – Comparação das curvas do ácido esteárico com purezas de 99 e 97%. .....	73
Figura 31 – Determinação de todo calor envolvido na transição.....	75
Figura 32 – Determinação do calor envolvido em cada transição.....	75
Figura 33 – Termogramas de aquecimento de quatro amostras do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico. ....	77

Figura 34 – Diagrama de fases do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico.	78
Figura 35 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido dos sistemas com diferença de dois átomos de carbonos entre suas cadeias .....	79
Figura 36 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido dos sistemas com diferença de quatro átomos de carbonos entre suas cadeias.....	79
Figura 37 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido sistemas com diferença de seis átomos de carbonos entre suas cadeias.....	80
Figura 38 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido de três sistemas de ácidos graxos saturados, mantendo um dos ácidos graxos fixo .....	82
Figura 39 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido de três sistemas de ácidos graxos saturados, mantendo fixo um dos ácidos graxos fixo.....	83
Figura 40 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido de três sistemas de ácidos graxos saturados, mantendo fixo um dos ácidos graxos fixo.....	83
Figura 41 – Comparação dos pontos experimentais do sistema ac. láurico (1) + ac. mirístico (2) curvas do ajuste Margules-DOHERTY .....	84
Figura 42 – Variação da estequiometria na formação do composto C. Sistema ác. caprílico + ác. cáprico .....	86
Figura 43 – Variação da estequiometria na formação do composto C. Sistema ác. caprílico + ác. láurico .....	87
Figura 44 – Variação da proporção estequiométrica na formação do composto C. Sistema ácido láurico + ácido esteárico.....	87
Figura 45 – (a) Diagrama de fases sílica (S) + alumina (A); (b) curva de resfriamento .....	89

Figura 46 – Diagrama de fases do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico com as divisões encontradas na literatura .....	90
Figura 47 – Diagrama do comportamento do coeficiente de atividade das fases líquidas versus a composição .....	93
Figura 48 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0$ . .....	106
Figura 49 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,1010$ . .	107
Figura 50 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,1993$ ..	108
Figura 51 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,2999$ . .	109
Figura 52 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,4001$ . .	110
Figura 53 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,5002$ . .	111
Figura 54 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,6001$ . .	112
Figura 55 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,7001$ . .	113
Figura 56 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,7998$ . .	114
Figura 57 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=0,9000$ . .	115
Figura 58 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico, $x_1=1$ . .....	116
Figura 57 – Termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=0$ . ...	118
Figura 58 – Termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1= 0,1004$ . .....	119
Figura 59 – Termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=0,2000$ . .....	120
Figura 60 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=0,2999$ .....	121

Figura 61 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=0,4001$ .	122
.....	
Figura 62 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=0,4997$ .	123
.....	
Figura 63 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=0,5998$ .	124
.....	
Figura 64 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=0,6996$	125
.....	
Figura 65 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=0,7991$	126
.....	
Figura 66 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1= 0,8815$	127
.....	
Figura 67 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico, $x_1=1$ .....	128
Figura 68 – Sistema ácido cáprico + ácido láurico: pontos experimentais x ajuste	138
.....	
Figura 69 – Sistema ácido palmítico + ácido esteárico: pontos experimentais x ajuste .....	138
Figura 70 – Sistema ácido láurico + ácido palmítico: pontos experimentais x ajuste	139
.....	
Figura 71 – Sistema ácido mirístico + ácido esteárico: pontos experimentais x ajuste .....	139
Figura 72 – Sistema ácido caprílico + ácido mirístico: pontos experimentais x ajuste .....	140

Figura 73 – Sistema ácido láurico + ácido esteárico: pontos experimentais x ajuste  
..... 140

Figura 74 – Sistema ácido caprílico+ ácido cáprico: pontos experimentais x ajuste  
..... 141

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido....	7
Tabela 2 - Ácidos graxos usados no trabalho, com seus fornecedores e suas respectivas purezas. ....	28
Tabela 3 - Erro absoluto entre as temperaturas de fusão da literatura e as temperaturas onset e de pico para os ácidos graxos.....	37
Tabela 4 – Valor médio de $\Delta x_i$ para cada sistema estudado. ....	42
Tabela 5 – Média dos desvios padrões e absolutos das corridas de calibração e das corridas realizadas para quantificar o erro inerente ao operador. ....	43
Tabela 6 – Erro absoluto encontrado em quatro corridas feitas em duplicata para o sistema ácido láurico + ácido palmítico e a média do desvio absoluto. ....	43
Tabela 7 – Desvios das temperaturas de fusão entre os pontos experimentais e os valores teóricos dados pelo ajuste spline.....	50
Tabela 8 - Sistemas analisados neste trabalho.....	52
Tabela 9 – Compostos graxos utilizados neste trabalho e suas propriedades.....	53
Tabela 10 – Valores das temperaturas de saturação amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. ....	61
Tabela 11 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido palmítico + ácido esteárico. ....	62
Tabela 12 - Sistemas com temperatura de transição na fase sólida menor que a temperatura de fusão do eutético.....	71

Tabela 13 – Fração molar, temperatura e calor de transição para quatro amostras do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico. ....	77
Tabela 14 – Energia livre de Gibbs e parâmetros de interação para reação de formação do composto peritético. ....	91
Nota: As linhas em branco da tabela não foram preenchidas porque o programa não gerou resultados para os coeficientes estequiométricos usados. ....	91
Tabela 15 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido caprílico + ácido cáprico. ....	130
Tabela 16 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido láurico + ácido mirístico. ....	131
Tabela 17 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido caprílico + ácido láurico. ....	132
Tabela 18 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido láurico + ácido palmítico. ....	133
Tabela 19 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico. ....	134
Tabela 20 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido caprílico + ácido mirístico. ....	135

Tabela 21 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido láurico + ácido esteárico..... 136

## NOMENCLATURA

### **Letras latinas**

- $a$  - parâmetro da energia de interação entre os grupos *UNIFAC*
- $A$  - parâmetro de interação do modelo de Margules; área da seção transversal
- $C_p$  - capacidade calorífica
- $E$  - outras formas de energia
- $f$  - fugacidade
- $g$  - grama
- $G$  - energia livre de Gibbs
- $H$  - entalpia
- $I$  - função associada ao calor de mistura e aquecimento
- $K$  - constante de equilíbrio; kelvin
- $l$  - comprimento
- $m$  - massa
- $n$  - número de pontos experimentais, número de carbonos na cadeia dos ácidos graxos
- $q$  - soma dos parâmetros de volume dos grupos *UNIFAC*; fluxo de calor real
- $Q$  - parâmetro de área superficial *UNIFAC*; calor, calor de transição
- $r$  - soma dos parâmetros de área dos grupos *UNIFAC*
- $R$  - constante universal dos gases; parâmetro de volume *UNIFAC*
- $s$  - segundo
- $T$  - temperatura
- $U$  - energia interna
- $w$  - trabalho; fração mássica; watt
- $x$  - fração molar
- $X$  - fração molar do grupo *UNIFAC* na mistura; valor da medida experimental
- $\bar{x}$  - valor médio da medida experimental
- $z$  - número de coordenação

### **Letras gregas**

$\alpha$  - forma polimórfica instável; fração líquida

$\beta$  - forma polimórfica estável

$\beta'$  - forma polimórfica metaestável

$\sigma$  - desvio padrão

$\Delta$  - diferença (variação) entre uma mesma propriedade

$\varepsilon$  - constante menor que  $10^{-4}$

$\xi$  - composição

$\varphi$  - função que descreve a energia requerida para aquecer uma mistura acima do ponto eutético

$\psi$  - parâmetro de interação energética entre os grupos *UNIFAC*; função que descreve a energia requerida para aquecer uma mistura acima do ponto de cristalização

$\phi$  - fração de volume da molécula; fluxo de calor

$\gamma$  - coeficiente de fugacidade

$\lambda$  - constante de proporcionalidade

$\nu$  - número de grupos *UNIFAC*; coeficiente estequiométrico

$\theta$  - fração de superfície da molécula

$\Gamma$  - coeficiente de atividade residual *UNIFAC*

### **Superescritos**

<sup>o</sup> - estado padrão

*c* - número de componentes

*C* - termo combinatorial

*l* - fase líquida

*L* - líquido

*LEut* - líquido no eutético

*L\** - líquido entre eutético e cristalização

*R* - termo residual

*s* - fase sólida

*SEut* - sólido no eutético

### **Subscritos**

*A* - amostra; composto A

*B* - composto B

*Cr* - cristalização

*e* - extrapolado

*Eut* - eutético

*f* - final

*fus* - fusão

*F* - forno

*FA* - sentido forno-amostra

*FR* - sentido forno-referência

*i* - componente *i*; inicial

*k* - componente *k*

*m* - grandeza medida

*p* - pico

*r* - resultante

*R* - referência

*trip* - ponto triplo

### **Abreviaturas**

Amost. - amostra

cal - caloria

grad - gradiente

kg - quilograma

Ref - referência

## ***Siglas***

DSC - Differential Scanning Calorimetry

DTA - Differential Thermal Analysis

ESL - Equilíbrio Sólido-Líquido

GEFTA – German Society for Thermal Analysis

ICTAC - International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

NIST - National Institute of Standards and Technology

*UNIFAC* - Uniquac Functional-group Activity Coefficient

## 1 INTRODUÇÃO

Além de ser interessante como ciência fundamental o estudo do equilíbrio de fases ajuda a minimizar os custos das indústrias de processos (químicas, de alimentos e farmacêuticas), onde os processos de separação juntamente com os reatores são responsáveis pela viabilidade ou não da fabricação de um produto e por conseqüência acabam sendo responsáveis por parte do valor agregado do produto final.

Para desenvolver e aprimorar os processos de separação é necessário ter informações sobre as propriedades das matérias primas e dos produtos que constituem os sistemas de interesse que, em princípio, podem ser obtidos através da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases. Os modelos fornecidos pela Termodinâmica poderão ser empregados diretamente na modelagem e/ou aperfeiçoamento dos processos de separação. Para desenvolver uma modelagem adequada destes processos faz-se uso, na maioria das vezes, de dados experimentais nas condições de interesse. Estes dados necessitam ser precisos e confiáveis para que possam ser empregados na elaboração, desenvolvimento e validação dos modelos propostos.

Neste trabalho será desenvolvido um estudo com a intenção de confirmar se a presença do ponto peritético nos sistemas de ácidos graxos saturados está relacionada com a diferença entre o número de átomos de carbono,  $n$ , dos compostos puros como foi descrito por ROLEMBERG et al (2002); contribuindo desta forma, com o estudo dos diagramas de fase sólido-líquido em sistemas graxos, base para o desenvolvimento e aprimoramento dos processos de separação por cristalização, fornecendo dados experimentais de qualidade e possibilitando, ainda, uma boa modelagem termodinâmica desses sistemas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Ácidos Graxos

Os ácidos graxos (produtos das reações de hidrólise dos glicerídeos) são componentes naturais dos óleos e gorduras de origem vegetal e têm grande importância na elaboração de diversos produtos da indústria química como detergentes e tintas, além de desempenharem um papel fundamental em vários setores das indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias WON (1993); FURTADO (1997). Além de serem importantes por constituírem os óleos e gorduras, os ácidos graxos também são importantes puros, pois podem constituir, por exemplo, produtos de baixo HLB (balanço hidrófilo-lipófilo), que são usados como tensoativos não iônicos.

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.

Os glicerídeos são formados a partir da esterificação do glicerol com moléculas de ácidos graxos, que por sua vez são formados por longas cadeias hidrocarbonadas cujo grupo terminal é o grupo carboxila. Se todos os átomos de carbono da cadeia hidrocarbonada estão ligados à pelo menos dois átomos de hidrogênio, o ácido graxo é chamado ácido graxo saturado, mas se ocorrerem duplas ligações (carbonos ligados a um único átomo de hidrogênio), o ácido graxo é chamado ácido graxo insaturado. Na formação das moléculas dos glicerídeos, os ácidos graxos chegam a representar até 96% da massa total dos mesmos e, portanto, influenciam bastante as propriedades termofísicas que são características dos triglicerídeos HARTMAN e ESTEVES (1982).

Devido à baixa pressão de vapor apresentada pelos constituintes dos óleos e gorduras, além da relativa instabilidade em temperaturas mais elevadas, a aplicação da cristalização aparece como um processo de separação preferível à destilação para estes compostos.

## 2.2 Equilíbrio Sólido-Líquido

Tratamentos termodinâmicos para o equilíbrio de fases são conhecidos há muito tempo e métodos experimentais apropriados a cada dia que passa são desenvolvidos para um bom tratamento dos dados de equilíbrio sólido-líquido. Embora exista uma extensa tabela desses dados de equilíbrio e vários métodos para correlação e avaliação dos mesmos, nenhuma publicação, mesmo nos dias de hoje, trata desse assunto com eficiência em todos os campos (NÝLVT, 1977). Nas últimas décadas, o estudo do equilíbrio sólido-líquido para sistemas que envolvem metais e semicondutores teve um progresso admirável, mas o mesmo não aconteceu com os sistemas que são formados por substâncias orgânicas. Apesar da ciência ter avançado muito nestes últimos anos no estudo do equilíbrio sólido-líquido de sistemas orgânicos, a maioria dos dados de equilíbrio desses sistemas, principalmente os que são formados por ácidos graxos, ainda são antigos e com uma exatidão pobre (MATSUOKA e OZAWA 1989).

O desenvolvimento dos modelos para representação do equilíbrio de fases parte da igualdade das fugacidades de cada composto presente em cada fase. A derivação das equações de equilíbrio sólido-líquido pode ser obtida em várias fontes, por exemplo, PRAUSNITZ et al. (1986). O equilíbrio entre  $c$  componentes numa mistura sólido-líquido, a dadas temperatura ( $T$ ) e pressão ( $P$ ), é representado pela igualdade de fugacidades,  $f$ , de cada componente  $i$  em cada uma das fases sólida ( $s$ ) e líquida ( $l$ ):

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

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

$$x_i^s \gamma_i^s f_i^{qs} = x_i^l \gamma_i^l f_i^{ql} \quad (2)$$

na qual  $x$  é a fração molar,  $\gamma$  o coeficiente de atividade e  $f_i^o$  é a fugacidade do componente  $i$  puro nas condições de temperatura e pressão do sistema.

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

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

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

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

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

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

### 2.3 Modelos para Coeficientes de Atividade

O coeficiente de atividade de um componente é usado para representar o desvio do comportamento do mesmo na fase considerada em relação ao seu comportamento ideal. O coeficiente de atividade se relaciona com a energia de Gibbs em excesso e depende, basicamente, da composição da mistura, temperatura e, em menor proporção para fase condensada, da pressão. A princípio, dois modelos serão empregados no estudo dos diagramas de fases deste trabalho: o modelo de Margules, mais simples, para representar os desvios na fase líquida, seguindo a sugestão de modelagem proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) ou alternativamente o método de contribuição de grupos UNIFAC também para a representação dos desvios na fase líquida.

A equação de Margules dois sufixos representa um modelo empírico no qual as constantes (parâmetros de interação) são obtidas através de um ajuste dos dados experimentais. Este modelo trata a mistura como uma solução na qual não há variação na entropia e no volume quando os compostos são misturados. A equação, para uma mistura multicomponente, fica na forma:

$$RT \ln \gamma_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c (A_{ik} + A_{jk} - A_{ij}) x_i x_j \quad (6)$$

onde  $A_{ij}$  é o parâmetro de interação binária para os componentes  $i$  e  $j$ , e  $A_{ji} = A_{ij}$ ,  $A_{ii} = 0$ .

## 2.4 Tipos de Sistemas e Diagramas Sólido-Líquido

Os compostos de uma mistura, quando estão em equilíbrio sólido-líquido, podem apresentar comportamentos diversos, gerando alguns tipos de sistemas, cada qual com uma característica própria. A classificação destes sistemas depende: do número de componentes, das propriedades e miscibilidades desses componentes. As combinações possíveis aumentam em número e complexidade, de acordo com o número de componentes do sistema. A tabela 1 apresenta os mais importantes tipos de sistemas que podem ser obtidos com até dois componentes (NÝLVT,1977).

Tabela 1 - Classificação de sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido.

Núm. comp	Classe	Grupo	Propriedades
1	I	a	<i>uma simples modificação</i> ponto triplo abaixo da pressão atmosférica
		b	ponto triplo acima da pressão atmosférica
	II	a	<i>várias modificações</i> todas modificações estáveis
		b	uma modificação instável
2	I	a	<i>componentes imiscíveis na fase sólida</i> componentes não formam um composto estequiométrico
		a <sub>1</sub>	componentes completamente miscíveis na fase líquida
		a <sub>2</sub>	componentes parcialmente miscíveis na fase líquida
		a <sub>3</sub>	componentes imiscíveis na fase líquida
		b	componentes formam um composto estequiométrico
		b <sub>1</sub>	composto estável até o seu ponto de fusão
	b <sub>2</sub>	composto instável no seu ponto de fusão	
	II	a	<i>componentes completamente miscíveis na fase sólida</i> componentes não formam um composto sólido
		a <sub>1</sub>	curva de fusão sem um máximo ou mínimo
a <sub>2</sub>		curva de fusão exibe um máximo ou mínimo	
b	b	componentes formam um composto sólido	
III	a	a	<i>componentes parcialmente miscíveis na fase sólida</i> componentes possuem pontos de fusão próximos
		b	componentes possuem pontos de fusão distantes

Fonte: Solid-liquid phase equilibria, NYVLT (1977)

A partir dos muitos sistemas de equilíbrio sólido-líquido, são formados muitos tipos, complexos ou não, de diagramas de fase. Estes diagramas podem ser classificados em dois tipos, os que apresentam ponto eutético e o os que apresentam a formação de uma solução sólida (peritético) SHIBUYA et al (1993).

É comum encontrar em sistemas constituídos por ácidos graxos diagramas de fase que apresentam o ponto eutético que se enquadram na

categoria I-a<sub>1</sub>, ou diagramas de fase que apresentam o ponto peritético e se enquadram na categoria I-b<sub>2</sub>. O ponto eutético é definido como sendo a região no diagrama de fases (quando o mesmo não apresenta a formação de uma solução sólida), na qual os dois compostos puros A e B, na forma sólida, estão em equilíbrio com uma solução líquida de composição específica  $X_e$  (figura 1(a)). O ponto peritético é característico de sistemas em que dois componentes, A e B, formam um composto intermediário C com proporção estequiométrica em relação aos compostos puros. Quando o composto formado é estável na sua temperatura de fusão, ou seja, o material fundido possui a mesma composição do composto C, surge um ponto congruente. Caso o material obtido na fusão do composto C tenha uma composição diferente do mesmo, tem-se um ponto incongruente ou ponto peritético (figura 1(b)). Algumas vezes, os sistemas podem apresentar uma solubilidade parcial, formando uma solução sólida nos extremos dos diagramas de fases, semelhante ao mostrado na figura 1(c).

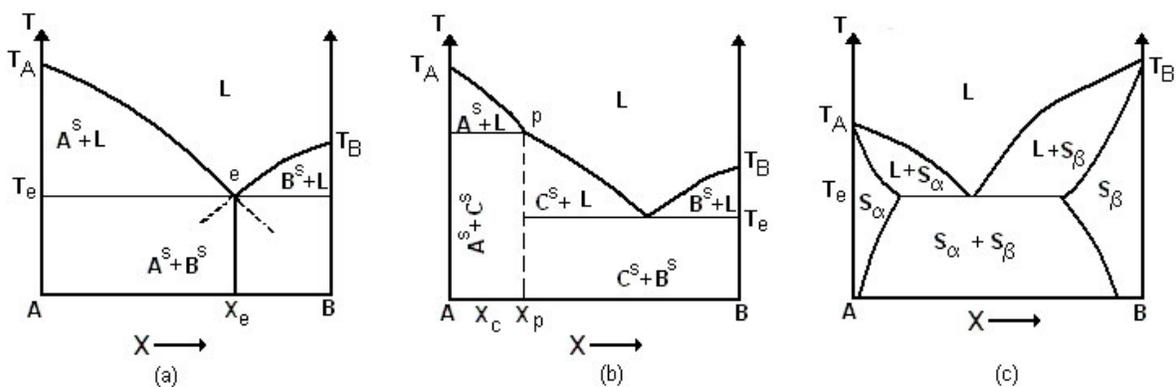


Figura 1 - Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético e (c) com solubilidade parcial na fase sólida.

## 2.5 Polimorfismo

Quase todas as gorduras e ácidos graxos possuem duas ou mais fases sólidas diferentes sob uma certa condição termodinâmica. Estas diferentes fases sólidas são chamadas de fases *polimórficas* ou de fases *politípicas*.

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

O politipismo é causado por diferentes seqüências de empacotamento das cadeias carbônicas em direções particulares, pode-se dizer, que o politipismo é um polimorfismo uni-dimensional.

Os ácidos graxos saturados com número par de átomos de carbono em suas cadeias ( $n = n^{\circ} \text{ par}$ ) tem suas formas polimórficas denominadas por *A*, *B*, *C* e *E*<sup>1</sup> (GARTI, 1988, KANEKO, 2004). Segundo OLLIVON e PERRON (1996) a forma *A* encontrada no ácido láurico, por exemplo, é triclinica com subcélula T// (figura 2 (a)). Ela é formada de doze moléculas por célula que se arranjam em camadas alternando as direções das cadeias. As formas *B* e *E* encontradas no ácido esteárico entre outros, contém quatro moléculas em uma célula monoclinica (figura 2 (a)) e ao contrário da forma *A*, os grupos metila e carboxila estão sempre em planos diferentes. A forma *C*, a mais estável, também possui um arranjo monoclinico com quatro moléculas, é diferenciada da forma *B* e *E* por apresentar uma inclinação no seu plano basal. Os autores CHAPMAN (1961), TIMMS (1984), GARTI (1988), HERNQVIST (1990), WON (1993), ELISABETTINI (1996;) não usam para os sistemas formados por triglicerídeos a mesma denominação descrita anteriormente, estes autores dizem que nos sistemas formados por triglicerídeos podem existir três formas polimórficas básicas: forma  $\alpha$  (alfa), com

<sup>1</sup> A nomenclatura das formas polimórficas é baseada na diferença do ângulo de inclinação das moléculas em relação ao grupo final, esta inclinação é geralmente detectada por difração de raio x. Se duas ou mais formas cristalinas de um composto têm o mesmo nome, podem ser distinguidas pelos subscritos 1, 2, 3 em ordem decrescente dos pontos de fusão.

arranjo cristalino hexagonal (figura 2 (d)),  $\beta'$  (beta-prima), com arranjo ortorrômbico (figura 2 (b ou c)) e  $\beta$  (beta), com arranjo triclínico (figura 2 (a)). A figura 2 (e) mostra o empacotamento da forma *A* para o ácido láurico.

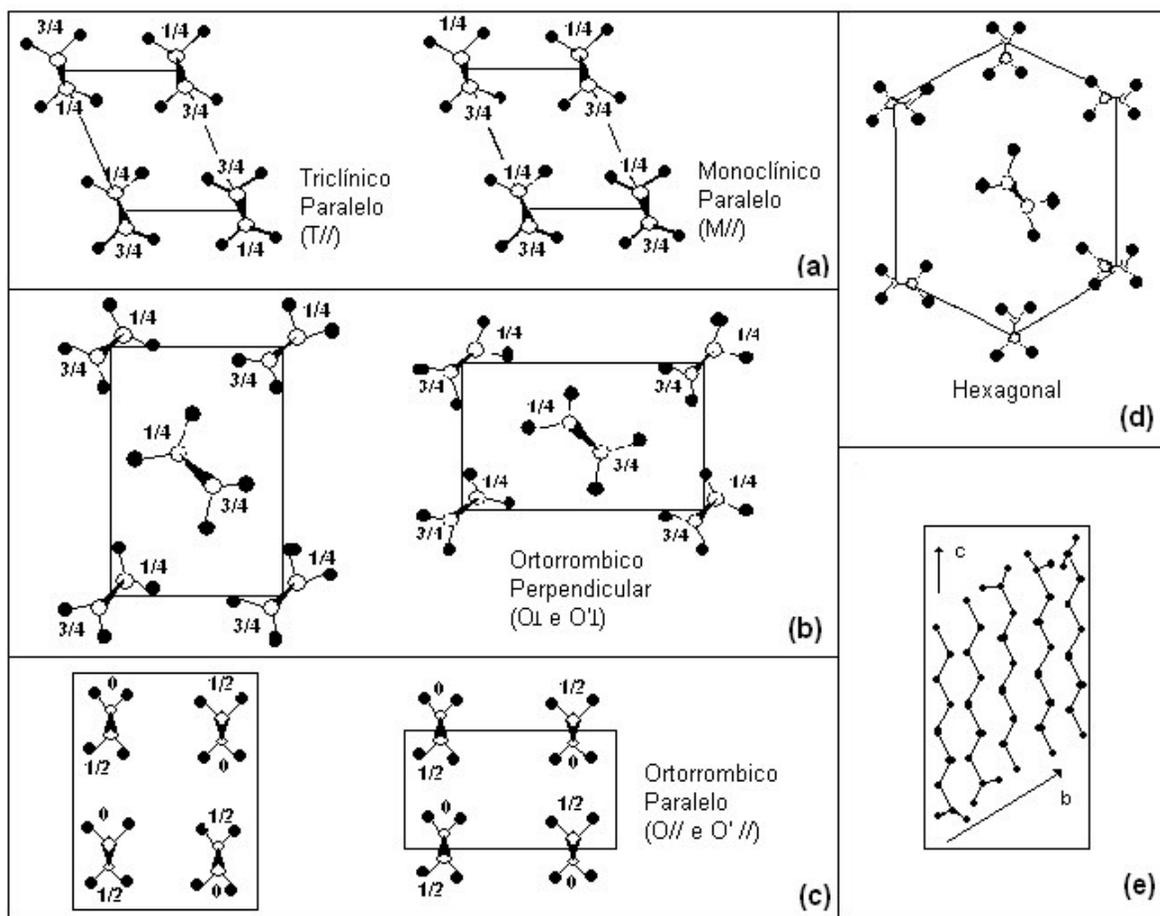


Figura 2 - Esquema geral das formas polimórficas presentes nos compostos graxos (a até d). Empacotamento das cadeias carbônicas na forma *A* para o ácido láurico (e).

Segundo SATO (2004) o polimorfismo pode ser influenciado, pela estrutura molecular da cadeia carbônica e por muitos fatores externos, como por exemplo, temperatura, pressão, solventes, taxa de cristalização, impurezas. Todas as formas polimórficas dos ácidos graxos saturados (com  $n = n^{\circ} \text{par}$ ) podem ser obtidas a partir de uma solução deste ácido graxo com um solvente, mas somente a forma *C* pode ser obtida a partir da substância pura na fase líquida (figura 3).

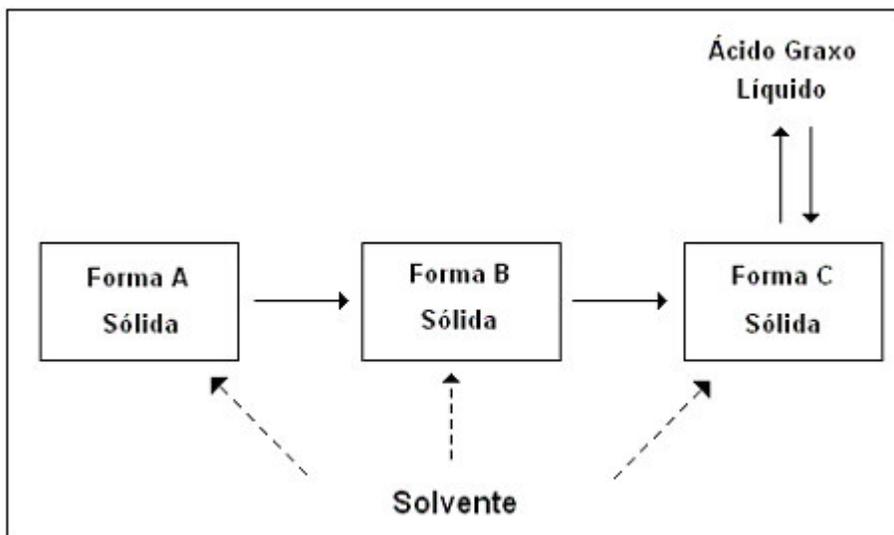


Figura 3 - Transição das fases polimórficas nos ácidos graxos saturados ( $n = n^{\circ} \text{ par}$ ). *A* se forma irreversivelmente a partir da solução e precede todas as outras formas. Aquecendo-se, a forma *A* funde e se recristaliza irreversivelmente na forma *B*, que aquecida funde *B* que quando aquecida funde-se e se recristaliza irreversivelmente na forma *C*.

As estruturas cristalinas que podem ser obtidas a partir dos triglicerídeos e as que podem ser obtidas através dos ácidos graxos saturados (com  $n = n^{\circ} \text{ par}$ ) diferem na forma de empacotamento das cadeias carbonicas. A forma *A*, assim como a  $\alpha$ , é a menos estável e, geralmente, a primeira a se cristalizar, podendo se converter rapidamente na forma *B* ( $\beta'$ ). A forma *B* é considerada uma forma metaestável e tende a se recristalizar (mais lentamente do que a forma *A*) na forma mais estável *C* ( $\beta$ ). O processo de obtenção das formas polimórficas mais estáveis, a partir das menos estáveis, é irreversível.

Na prática, dependendo do produto e do processo empregado, tanto para os ácidos graxos saturados como para os triglicerídeos, qualquer forma polimórfica pode estar presente. O ácido láurico é encontrado nas formas *A*, *C* e *E* e o óleo de palma pode se cristalizar na forma  $\alpha$ , na forma  $\beta'$  e na forma  $\beta$  dependendo de como é feito o resfriamento (BAKKER e VANN PUTTE, 1987).

A cristalização polimórfica é determinada pela taxa de nucleação que é governada por fatores termodinâmicos e cinéticos. Segundo a lei de Ostwald a mudança de fase pode ocorrer passo a passo por um caminho estável, mas com mudanças sucessivas. A forma metaestável é a primeira a ser nucleada, quando é conduzida, por exemplo, em condições de super resfriamento ou de supersaturação. Quando os fatores cinéticos são minimizados ou surge alguma influência externa (pressão, flutuação da temperatura, etc) a lei de Ostwald deixa de ser obedecida e as formas mais estáveis são nucleadas primeiro (SATO, 2001).

Existem diversos métodos analíticos que podem ser empregados para a determinação das formas polimórficas presentes nos sistemas graxos CHAPMAN (1961), como por exemplo, a Espectroscopia de Infravermelho e a Difractometria de Raio X, que geralmente é a mais utilizada.

## **2.6 Determinação Experimental dos Diagramas de Fase**

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

### **2.6.1 Métodos Estáticos**

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

*2.6.1.1 Métodos Analíticos* - Os componentes do sistema são misturados em uma proporção adequada de modo a se obter uma fase sólida em excesso em uma temperatura determinada. O sistema é fechado e mantido termostaticamente a

uma temperatura constante por tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio. Amostras da fase sólida e da fase líquida são então retiradas e analisadas. Existem algumas dificuldades na aplicação desta técnica, entre elas:

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

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

- Métodos politérmicos – os componentes do sistema são pesados e colocados em um recipiente fechado com agitação constante e a temperatura é aumentada vagarosamente até que se determine a temperatura exata em que o sólido se dissolveu.
- Métodos isotérmicos: pequenas quantidades de solvente são adicionadas a um sistema heterogêneo cuja composição é conhecida e a temperatura é termostaticamente controlada. Depois de cada adição, o sistema é agitado por um longo período a temperatura constante e o procedimento é repetido até que o sólido desapareça. A composição do equilíbrio é calculada a partir do componente inicial e da porção de solvente adicionada.

### **2.6.2 Métodos Dinâmicos**

Um sistema, de composição conhecida, é aquecido ou resfriado continuamente e durante todo o processo de aquecimento ou resfriamento sua temperatura é monitorada. Algumas propriedades físicas do sistema como a entalpia e o volume entre outras podem ser usadas para identificação do equilíbrio. Para esta identificação, a amostra deve ser tão pequena quanto possível de modo a evitar um gradiente de temperatura e composição. O instrumento usado para medir a temperatura deve estar dentro da amostra para que não exista nenhuma diferença de temperatura entre a amostra e o aparelho medidor. Por isso, é necessário calibrar o medidor com sistemas conhecidos para evitar alguns erros devido aos efeitos acima citados.

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

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

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

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

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

## **2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial**

Os primeiros estudos de polimorfismo empregaram o que pode ser considerada a forma elementar da análise térmica, forma esta que variava entre determinações de pontos de fusão feitos por Heintz e Nicolet's, citados em GARTI (1988), e uso das curvas de aquecimento e resfriamento para estudar os triglicerídeos.

Roberts-Austen, citado em GARTI (1988), descobriu que poderia ser plotada a diferença de temperatura entre a amostra e as vizinhanças somada à sensibilidade do procedimento usado. Esta descoberta, algum tempo depois, fez com que LeChatelier desenvolvesse o DTA e fez com que Haighton e Hannewijk descrevessem a *técnica diferencial* para melhorar a detecção e a gravação das transições térmicas.

Nos dias de hoje a Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas (ICTAC), define *Calorimetria Exploratória Diferencial* como “uma técnica

na qual a taxa de fluxo de calor (energia) para uma amostra é monitorada versus o tempo ou temperatura enquanto a temperatura da amostra, em um ambiente específico, é programada”.

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

É comum ao DSC de fluxo de calor e ao DSC de compensação de energia o método diferencial de medida e a proporcionalidade do sinal medido com a taxa de fluxo de calor (não com o calor). Uma grande vantagem do princípio diferencial dos equipamentos de DSC é o fato de possuírem um sistema de medida idêntico que, em uma primeira aproximação, faz com que perturbações como uma variação na temperatura de uma das amostras afete ambas da mesma forma e também faz com que estas perturbações sejam compensadas quando se forma uma diferença entre os sinais individuais.

### 2.7.1 DSC de compensação de potência

No DSC de compensação de potência, representado na Figura 4, quando ocorre uma diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência ( $\Delta T$ ), esta diferença é compensada por uma mudança do calor

fornecido para o aquecimento, ou seja, há uma mudança na energia elétrica que é fornecida. Essa energia elétrica é convertida em fluxo de calor através de instrumentos previamente calibrados, de modo que a amostra e a referência permaneçam a mesma temperatura.

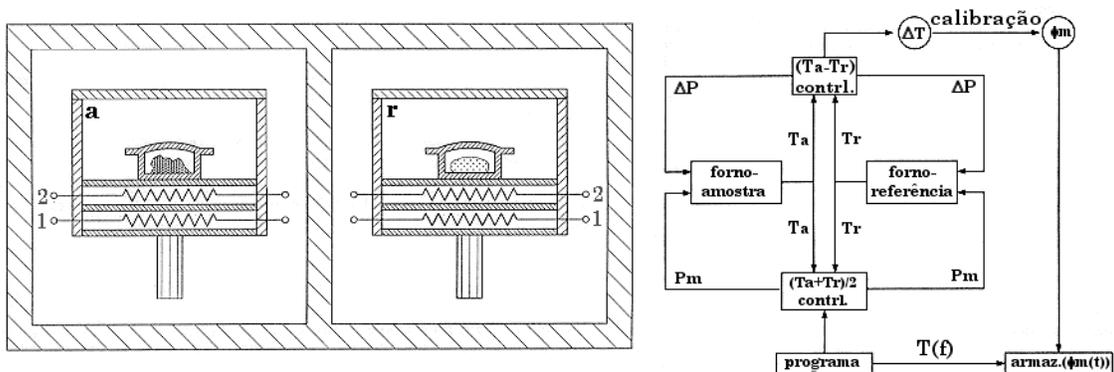


Figura 4- Esquema de um DSC com compensação de potência (Perkin-Elmer Corp.): a- forno com a amostra; b- forno com a referência; 1- resistência de aquecimento; 2- termômetro de resistência de platina;  $T_a$ - temperatura do forno da amostra;  $T_r$ - temperatura do forno da referência;  $\Delta T$ -  $(T_a - T_r)$ ;  $P_m$ - energia média de aquecimento;  $\Delta P$ - compensação da energia de aquecimento.  $\phi_m$ - fluxo de calor medido. (Fonte: HÖHNE, et al., 1996).

O sistema de medida do DSC de compensação de potência consiste em dois microfornos do mesmo tipo feitos com uma liga platina-irídio, cada um com um sensor de temperatura (termômetro de resistência de platina) e uma resistência para aquecimento (platina). Os microfornos são colocados separados em um bloco de alumínio de temperatura constante cuja faixa de operação varia de 98,15K (se resfriado com nitrogênio líquido) até 998,15K. Durante o aquecimento, a mesma potência é fornecida para os microfornos, de modo que a temperatura do sistema seja uniforme. Quando ocorre uma assimetria térmica, por exemplo, como resultado de uma reação na amostra, passa a existir uma diferença de temperatura entre o microforno que contém a amostra e o microforno que contém a referência e esta diferença é detectada pelo circuito de controle do equipamento. O sistema tenta compensar esta diferença através de um controle

proporcional de aumento ou diminuição da energia elétrica fornecida ao sistema. Esta energia elétrica é convertida em fluxo de calor através de programas computacionais específicos e calibrações prévias feitas no equipamento. Dessa forma, o equipamento tenta manter a mesma temperatura entre a amostra e a referência controlando a quantidade de calor enviada aos microfornos. Assim, o sinal de  $\Delta T$  é bem menor do que o sinal observado no *DSC* de fluxo de calor, aproximadamente a décima parte do valor total. (HÖHNE et al, 1996).

### 2.7.2 *DSC* de fluxo de calor

O equipamento de *DSC* a ser usado neste trabalho é o *DSC* de fluxo de calor tipo disco (Figura 5) que permite altas taxas de aquecimento e tem alta sensibilidade.

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

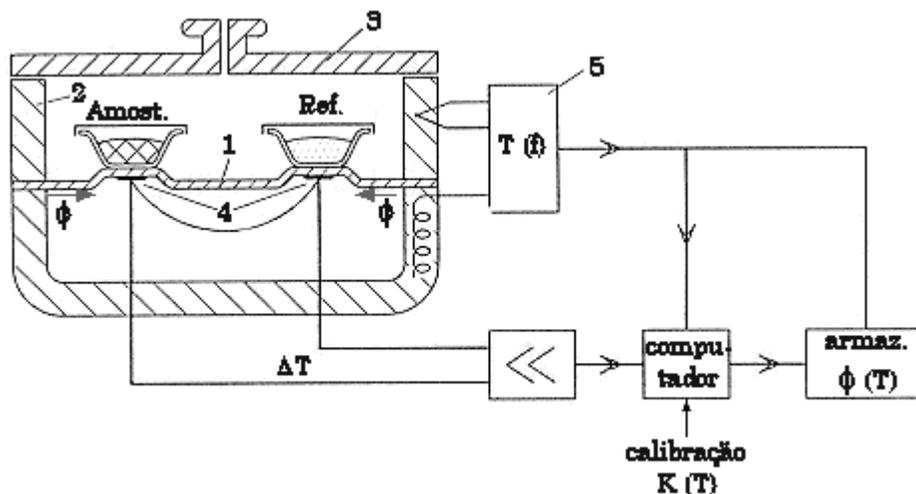


Figura 5 - Esquema do equipamento de *DSC*: 1- disco de constantan, 2- forno, 3- tampa, 4- termopares, 5- controlador, K- fator de calibração,  $\phi$ - fluxo de calor.

## 2.8 Modelagem Matemática do DSC de Fluxo de Calor

Como o *DSC* quantifica os fluxos de calor em um evento térmico qualquer que ocorre na amostra como por exemplo, transição de fases, reações químicas, entre outros, a relação entre o sinal gerado pelo equipamento,  $\Delta T$ , e o fluxo de calor medido ou calculado,  $\phi_m$ , pode ser derivada com vários graus de aproximação do valor real desejado do fluxo de calor,  $\phi_r$ . Nos comentários a seguir, serão demonstradas as duas primeiras aproximações que podem ser obtidas e que, geralmente são empregadas na formulação das curvas térmicas diferenciais obtidas pelo equipamento. A Figura 6 mostra um esquema do forno com os fluxos de calor gerados no equipamento e será utilizada para auxiliar as deduções.

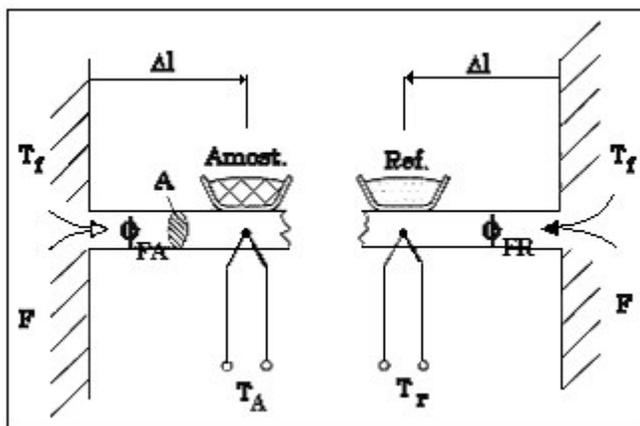


Figura 6 – DSC de fluxo com modelo para aproximação zero (modelo linear).  $T_A$ - temperatura da amostra,  $T_r$ - temperatura da referência  $F$ - forno,  $A$ - seção transversal de condução de calor entre o forno e a amostra e referência,  $\Delta l$ - diferença entre o ponto de medida da temperatura e o forno, *Amost.* Amostra, *Ref.* Referência.

### 2.8.1 A aproximação zero

Algumas simplificações são impostas para o desenvolvimento deste modelo:

- 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 e da referência ( $Cp_A$  e  $Cp_R$ ), 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 de condução no estado estacionário de Biot-Fourier.

$$\frac{|\phi|}{A} = \lambda |\text{grad}T| \quad (7)$$

A quantidade do fluxo de calor,  $\frac{|\phi|}{A}$ , é proporcional, ao gradiente de temperatura, sendo  $\lambda$  o fator de proporcionalidade. Analisando o fluxo apenas em uma dimensão e considerando que o sistema é simétrico, deduz-se que o fluxo de calor do forno para a amostra,  $\phi_{FA}$  é igual ao fluxo de calor do forno para a referência,  $\phi_{FR}$ :

$$\frac{\phi_{FA}}{A} = \frac{\lambda(T_F - T_A)}{\Delta l} = \frac{\phi_{FR}}{A} = \frac{\lambda(T_F - T_R)}{\Delta l} \quad (8)$$

sendo  $T_F$  a temperatura do forno,  $T_A$  a temperatura da amostra,  $T_R$  a temperatura de referência e  $\Delta l$  a distância da parede do forno até a amostra ou a referência.

Se um fluxo de calor é produzido na amostra, a temperatura da amostra varia em relação à temperatura da referência de um valor  $\Delta T_A$  e produz uma variação no fluxo de calor  $\Delta \phi_{FA}$  entre a amostra e o forno. Quando o estado estacionário é novamente alcançado, chega-se a:

$$\Delta \phi_{FA} = \phi_r = \frac{A\lambda}{\Delta l} (T_A - T_R) = \frac{A\lambda}{\Delta l} \Delta T_{AR} = -K\Delta T \quad (9)$$

sendo, a constante  $K$  dada pelas propriedades de condução de calor entre a amostra e a referência. Assim, afirma-se numa primeira hipótese que o fluxo de calor medido é diretamente proporcional à variação de temperatura. A constante  $K$  pode ser obtida através de corridas experimentais utilizando uma substância padrão com entalpia e ponto de fusão conhecido.

### 2.8.2 A Primeira Aproximação

Na primeira aproximação, o sistema não se encontra no estado estacionário, ou seja, pode gerar um fluxo de calor,  $\phi_r(t)$ , e  $\Delta T$  não é constante ao longo do tempo. Aplicando um balanço de energia para os fluxos de calor na amostra e na referência, e através de alguma manipulação matemática, chega-se a:

$$Cp_A \frac{dT_A}{dt} + Cp_A \frac{d\Delta T}{dt} = \phi_{FA} + \phi_r \quad (10)$$

$$Cp_R \frac{dT_R}{dt} = \phi_{FR} \quad (11)$$

onde, a Equação (10) representa o balanço de energia sobre a amostra e a Equação (11) o balanço de energia na referência. Desenvolvendo as equações e fazendo  $\phi_{FA} - \phi_{FR}$ , chega-se a equação para o fluxo real:

$$\phi_r(t) = -\frac{\Delta T}{R} - \beta(Cp_A - Cp_R) - \left(\frac{\tau}{R}\right) \frac{d\Delta T}{dt} \quad \text{onde} \quad \beta = \frac{dT_R}{dt} \quad \text{e} \quad \tau = C_a R \quad (12)$$

sendo  $R$  a resistência térmica efetiva para “carregar e descarregar” a “capacidade”  $Cp_a$ .

Caso não se leve em consideração a variação da temperatura e do  $\Delta T$  em relação ao tempo, volta-se à condição de estado estacionário e a Equação (11) se torna a Equação (8). O segundo termo à direita da igualdade diz respeito à assimetria térmica do sistema e considera as capacidades caloríficas da amostra e da referência. O terceiro termo surge como a contribuição da inércia térmica do sistema quando o sinal  $\Delta T$  surge. O segundo termo pode ser minimizado através da calibração da linha base (equipamento sem amostra e/ou referência) e

empregando durante as corridas experimentais, quando possível, um material de referência com capacidade calorífica próxima a da amostra (HÖHNE, et al., 1996).

## 2.9 Aspectos Termodinâmicos Relacionados ao Uso do DSC

Na maioria das vezes que se trabalha com o DSC, a propriedade que se deseja medir é a diferença de entalpia ( $\Delta H$ ) de uma transição de fase (com  $T$  igual uma constante) ou seja, uma diferença entre duas variáveis de estado e, portanto, bem definida. No equipamento de *DSC* é determinado o calor de transição ( $Q$ ), que está relacionado com o fluxo de calor medido. A relação entre a entalpia e o fluxo de calor medido, pode ser obtida através da primeira lei da termodinâmica, Equação 13, pela definição de entalpia, Equação 14 e pela definição de trabalho, Equação 15:

$$dU = dQ + dW + \sum_i dE_i \quad (13)$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (14)$$

$$dW = -PdV \quad (15)$$

Conhecendo-se que a entalpia é uma função dependente das variáveis de estado, pressão ( $P$ ), temperatura ( $T$ ), e composição ( $\xi_i$ ) e rearranjando as equações, chega-se à equação diferencial que relaciona calor e entalpia:

$$dQ_m = \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right) - V \right]_{T, \xi} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right)_{P, T} d\xi_i - \sum_i dE_i \quad (16)$$

Quando não se empregam células especiais para a aquisição de dados a alta pressão, o primeiro termo da equação (16) pode ser negligenciado. O segundo termo nada mais é que a definição de capacidade calorífica a pressão

constante,  $C_{p,\xi}(T)$ , sendo responsável pelas informações sobre os eventos com transição de fases. O terceiro termo fornece as informações necessárias sobre os calores de reação e efeitos de mistura dos sistemas analisados. O último termo se refere a outras formas de energia e, geralmente, é desprezado nas análises. Por diferenciação, a equação (16) se transforma na equação básica do fluxo de calor, que por sua vez é utilizada na avaliação das curvas térmicas diferenciais obtidas pelo *DSC*:

$$\frac{dQ_m}{dt} = \phi_m = C_{p,\xi}(T) \frac{dT}{dt} + \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} \frac{d\xi}{dt} \quad (17)$$

Ao se avaliar uma curva térmica diferencial do *DSC*, deve-se observar sempre as informações que podem ser obtidas pela equação acima para um resultado mais realista das variáveis desejadas.

## 2.10 Vantagens e Desvantagens no Uso da Técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial pode ser usada para caracterização de uma ampla faixa de materiais, para estudo de transições térmicas em polímeros e outras substâncias. Segundo ROLEMBERG et al (2002) a calorimetria exploratória diferencial é uma técnica rápida, precisa e confiável para a elaboração de diagramas de equilíbrio sólido-líquido e possui grandes vantagens como o uso de quantidades reduzidas de amostras, é uma análise que oferece resultado em curto espaço de tempo, que consegue determinar as transições no equilíbrio sólido-líquido e a ocorrência de pontos eutéticos e peritéticos.

Por ser uma técnica de medida absoluta, cujos resultados são obtidos dinamicamente, os experimentos são influenciados, por exemplo, pela taxa de exploração, pela taxa do fluxo de calor, pela massa da amostra, pela resistência térmica, pela velocidade da reação e pela cinética de dissolução, fatores estes que

tornam necessário examinar todos os parâmetros experimentais. A exatidão dos resultados também depende muito do conhecimento individual e a habilidade do operador (GMEHLING, 1995).

## 2.11 Determinação de Diagramas de Fase com Ponto Peritético

Sobre o ponto peritético quase nada é conhecido, mas sabe-se que um novo composto é formado e que este possui uma relação estequiométrica com os compostos puros que o originaram. Devido à falta de informações e o pequeno conhecimento sobre o assunto SLAUGHTER e DOHERTY (1995) propuseram uma metodologia para o cálculo dos diagramas de fases que apresentam ponto peritético. Os autores basearam-se em trabalhos sobre equilíbrio líquido-vapor em que ocorrem reações químicas (UNG e DOHERTY, 1995; BARBOSA e DOHERTY, 1988) e estenderam o método para sistemas sólido-líquido. Para os autores, o ponto peritético pode ser descrito  $(xA + yB \rightleftharpoons C)$  como sendo um produto gerado por uma reação química, ou associação física, entre os compostos puros em proporção estequiométrica, gerando uma nova fase no sistema. Esta fase pode ter uma nova estrutura cristalina ou a mesma estrutura de um dos compostos puros. Dessa forma, a equação de equilíbrio químico para a reação é incorporada ao modelo termodinâmico de equilíbrio de fases, visto na equação (4). A constante de equilíbrio da reação é dada por:

$$K = \prod_{i=1}^C (x_i^s \gamma_i^s)^{\nu_i} \quad (18)$$

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

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (19)$$

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

$$\gamma_i^s = \frac{1}{x_i^s + \varepsilon} \quad (20)$$

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

Para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida, os autores optaram pelo modelo de Margules 2-sufixos. Apesar da simplicidade do modelo, a escolha teve como objetivo limitar o número de parâmetros a serem ajustados. A variação da energia livre de Gibbs padrão da reação,  $\Delta G^o$ , presente na equação (19), torna-se um parâmetro adicional ajustável do modelo.

Utilizando as Equações (4), (6), (17) e (19), através de um algoritmo iterativo, os autores conseguiram representar satisfatoriamente os diagramas de fases com presença de peritéticos.

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

É muito importante em qualquer ramo da ciência, a obtenção de dados de qualidade, para que estes possam ser estudados e comparados no mundo todo, sendo úteis dessa forma, à comunidade científica. Neste capítulo serão apresentados os reagentes utilizados neste trabalho, a forma como foram preparados, os sistemas estudados e os equipamentos que foram utilizados. Serão analisados e comentados alguns pontos da técnica de calorimetria exploratória diferencial. E será feito um estudo de erros, buscando melhorar os resultados deste trabalho e quantificar o erro encontrado. Finalmente é apresentada uma comparação dos dados obtidos neste trabalho para um dos sistemas estudados com dados que foram encontrados na literatura para o mesmo sistema.

### 3.1 Materiais e Métodos

#### 3.1.1 Equipamentos

- Calorímetro Exploratório Diferencial (Modelo: TA-2920; Fabricante: T.A Instruments);
- Balança analítica (Modelo: 1-AAA250; Fabricante: ADAM equipamentos);
- Balança microanalítica (Modelo: AD6; Fabricante: Perkin-Elmer Inc.).

#### 3.1.2 Reagentes

Para Calibrar o equipamento foram usadas, as seguintes substâncias: Índio, fornecido pela TA Instruments com atestado de pureza superior a 99,9%, naftaleno e ciclohexano, ambos fornecido pela Merck com atestado de pureza

superior a 99%. Os ácidos graxos usados foram fornecidos pela Sigma e são listados na Tabela 2 com suas respectivas purezas.

Tabela 2 - Ácidos graxos usados no trabalho, com seus fornecedores e suas respectivas purezas.

Ácido Graxo	Formula	Pureza
Ácido Caprílico	$C_8H_{16}O_2$	mínima de 99%
Ácido Cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	99% a 100%
Ácido Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	99% a 100%
Ácido Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	99% a 100%
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	mínima de 99%
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	aproximadamente 99%
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	maior ou igual a 97%

As misturas destes ácidos graxos foram preparadas formando sistemas cujos seus componentes diferenciavam, um em relação ao outro, de dois, quatro e seis átomos de carbono em suas cadeias.

### 3.2 Calibração do Equipamento

A calibração de um equipamento, segundo SABBAH (1999), é um procedimento fundamental para todo estudo termoanalítico. Calibrar significa estabelecer uma relação entre uma quantidade medida por um equipamento e o valor verdadeiro desta quantidade. Para trabalhos realizados com o DSC, a calibração é só um caminho para checar as muitas variações dos parâmetros

experimentais e suas interações (GEMEHLIN, 1995). Por estes motivos o procedimento de calibração é vital para a obtenção de bons resultados.

Infelizmente ainda não há um consenso entre especialistas da área (HÖHNE, 1996, RICAHRDSON, 1997, SARGE, 2000, CASTRO, 2000, GEMEHLIN, 2000) sobre uma metodologia única e confiável, que use de materiais de calibração eficazes e fáceis de se encontrar para a calibração do DSC. Mas segundo a German Society for Thermal Analysis (GEFTA) para que um procedimento de calibração seja verdadeiramente eficaz é necessário, entre outras coisas, que a reprodutibilidade e a precisão do mesmo sejam as mais altas possíveis, que exista uma relação dos valores medidos com valores dos padrões primários reconhecidos internacionalmente e que as condições de calibração e de medida da amostra sejam as mais parecidas possíveis.

Segundo SABBAH (1999) a energia ideal para calibração de um equipamento deve ser gerada eletricamente, mas quando a natureza do sistema calorimétrico torna isso difícil, um material de referência pode ser usado como substância de calibração. Um material de referência, para uma aplicação geral, deve ter sido estudado em muitos laboratórios especializados e suas propriedades estabelecidas por medidas que envolvam técnicas e avaliações críticas dos resultados correspondentes. Deve ser facilmente obtido em um estado puro, completamente estável, não higroscópico, não volátil, não causar danos fisiológicos e não reagir com o material do instrumento, com a vizinhança e não deve sofrer reações com a luz. No que se refere à calibração da temperatura é necessário que essas substâncias tenham pontos fixados pela ITS-90 (SABBAH).

Devido ao amplo uso dos materiais de referência como padrões de medidas na química, física, biologia e engenharia e a importância de se obter resultados que possam ser comparados com no mundo todo PAN propôs em 1997 que para que um material de referência seja considerado como padrão primário o mesmo satisfaça a definição de PRM, ou seja, tenha metrologia de alta qualidade e que seus valores sejam determinados por um método primário de medida, seja desenvolvido por um laboratório nacional de metrologia e que seja certificado por

métodos primários. Também devem ter a maior qualidade metrológica possível, ou seja, sua operação deve ser completamente descrita e entendida e as suas incertezas possam ser escritas em termos do Sistema Internacional de Unidades (SI) e os seus resultados devem ser aceitos sem que seja feita uma referência a um padrão da quantidade que está sendo medida.

Em qualquer método de calibração empregado as substâncias de referência são necessárias para

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

Como os resultados finais de um trabalho são muito afetados pela calibração, neste trabalho foi utilizado o mesmo procedimento de calibração empregado por ROLEMBERG (2002), sendo que das três substâncias usadas para calibração somente o índio foi usado por ROLEMBERG (2002). As outras duas substâncias foram cuidadosamente escolhidas para cobrir toda a faixa de exploração do trabalho. Esta faixa de exploração tomou por base as temperaturas dos ácidos graxos estudados e as temperaturas entre as quais foi realizada a calibração da linha base (243.15K a 438.15K). Logo, uma das substâncias de calibração deveria ter o ponto de fusão baixo (cicloexano, 279,81K), a outra deveria ter o ponto de fusão alto (índio, 429,75K) e o ponto de fusão da última deveria ser próximo à metade da temperatura da faixa de exploração (naftaleno, 353,35K). Também se considerou a facilidade de obtenção dessas substâncias e o custo de cada uma, mas mesmo assim, as três substâncias usadas para a calibração do DSC são citadas por SABBAH (1999) como padrões primários de calibração, o que garante maior certeza nos resultados.

### **3.2.1 Determinação da Temperatura Característica**

É importante estabelecer qual ponto da curva térmica diferencial será usado como ponto de referência para leitura da temperatura na qual ocorre o

evento térmico (fusão, por exemplo). Para um aquecimento linear de uma amostra cuja capacidade calorífica ( $Cp = mCp$ ) e a taxa do fluxo de calor são constantes, se em uma temperatura  $T_0$  ocorre uma transição de fase na amostra, o calor total de fusão é fornecido para amostra em um intervalo de tempo infinitamente pequeno. Então a taxa do fluxo de calor tem a forma de um pulso de Dirac (Figura 7a).

Segundo SCHAWÉ (1993) no equipamento de DSC, a energia de aquecimento é finita, as condições de transferência de calor causam um fluxo de calor para a amostra e a temperatura da amostra é constante durante todo o evento térmico, isto faz com que o gradiente de temperatura entre o forno e a amostra mude linearmente porque o aquecimento do forno é linear. Dessa forma a taxa de aquecimento da amostra durante o evento térmico aumenta linearmente gerando uma curva cuja forma se assemelha a de um triângulo (Figura 7b). Além da temperatura na qual ocorre o evento térmico ser obtida dinamicamente pelo equipamento a inércia térmica da amostra, ou seja, o tempo gasto para o aquecimento e resfriamento da amostra, mesmo sendo essa muito pequena, faz com que o pico gerado tenha uma forma mais “espalhada” (Figura 7c).

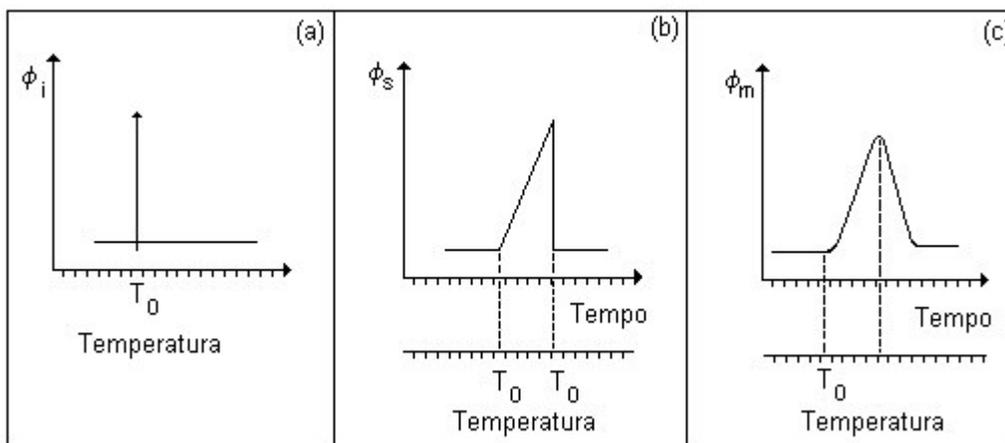


Figura 7 - Formas dos sinais medidos pelo DSC. (a) sinal ideal com taxa do fluxo de calor infinita, (b) sinal ideal, mas a taxa do fluxo de calor é finita, (c) sinal real. (Fonte: SCHAWÉ, 1993)

Existem quatro pontos que podem ser utilizados para a escolha da temperatura característica do pico (Figura 9).  $T_i$  e  $T_f$  são as temperaturas inicial e final do pico. Estes pontos não podem ser tomados como referência, porque podem sofrer grande influência do ruído da linha base, podendo apresentar desvios da ordem de 2 a 15 K, dependendo da substância empregada, tipo de transição, taxas de aquecimento, etc (HÖHNE et al, 1996). O ponto  $T_e$ , chamado de temperatura *onset*, é o ponto extrapolado do pico para a linha base. HÖHNE et al (1996) afirmam que o ponto  $T_e$  é o mais indicado para a escolha da temperatura característica do pico devido à baixa influência exercida sobre este ponto pelas taxas de aquecimento e propriedades térmicas das substâncias. Entretanto, este ponto pode sofrer interferência de outros picos da curva térmica diferencial quando se trabalha com misturas. Os pontos  $T_c$  e  $T_p$  podem sofrer influência da condutividade térmica da amostra, da inércia térmica do equipamento (principalmente  $T_c$ ), da quantidade de massa e do volume da amostra. O ponto  $T_p$  indica o valor máximo de  $\Delta T$  obtido entre a amostra e a referência, geralmente o ponto  $T_p$  indica o final do evento térmico que ocorreu na amostra. Embora a figura a seguir indique que a temperatura de pico é obtida através da extrapolação das linhas laterais que formam o pico, o programa empregado pelo equipamento TA2920 escolhe esse ponto como sendo aquele em que há uma inversão na derivada da curva<sup>2</sup>. Assim, a temperatura de pico independe da tendência da curva, antes e após o evento.

Estabelecendo um critério para a escolha da quantidade de massa e taxas de aquecimento ideais, ou uma relação entre as mesmas e a forma dos picos, as distorções sobre o ponto  $T_p$  podem ser minimizadas. Aplicando-se um tratamento matemático adequado à curva térmica, pode-se separar o sinal gerado pela inércia térmica inerente ao sistema do sinal total fornecido pelo equipamento de DSC. Nestes casos, os valores de  $T_c$  e  $T_p$  se aproximam bastante, tornando os picos bem definidos (HUANG e CHEN, 2000; MATSUOKA e OZAWA, 1989 a, 1989 b).

<sup>2</sup> O operador marca um limite para a busca de um pico no termograma. O programa do equipamento considera o pico como sendo aquele em que há uma inversão na derivada e que está mais distante da abscissa, dentro do limite anteriormente estabelecido.

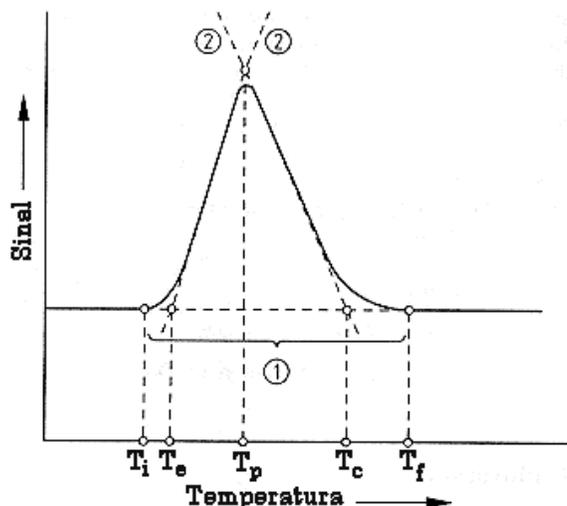


Figura 8 - Sinal do fluxo de calor de um *DSC* em uma transição. 1 linha base, 2 linhas auxiliares,  $T_i$  temperatura inicial do pico,  $T_e$ , temperatura extrapolada do pico,  $T_p$ , temperatura máxima do pico,  $T_c$  temperatura extrapolada do pico após o evento térmico,  $T_f$ , temperatura final do pico. (Fonte: HÖHNE et al., 1996);

GALLIS et al (1996) propuseram um método de correção da medida da temperatura quando se trabalha com misturas, mas este método pode diferir muito do comportamento dos compostos puros quando os picos estão muito próximos. HÖHNE et al. (1996) comentam que a determinação da temperatura *onset* em sistemas compostos por misturas é geralmente complicada e não aconselhada. Devido a melhor repetitividade, facilidade de determinação e precisão conseguidas nas análises feitas com compostos padrão e algumas misturas de ácidos graxos Rolemberg et al (2002) empregou o ponto  $T_p$  para a representação da temperatura característica de cada pico relacionada a um evento térmico.

A Figura 9 mostra no sistema formado por ácido palmítico mais ácido esteárico ( $X_1=0,6$ ), como o limite demarcado no termograma pode influenciar na temperatura onset do sistema ao passo que a temperatura de pico não sofre variação, a não ser que a demarcação seja demasiadamente exagerada, como na primeira curva do termograma ou no caso dos subpicos (picos menores), mas

mesmo assim a variação dos valores das temperaturas de pico é menor que a variação dos valores das temperaturas onset. Então por ser a temperatura de pico menos influenciada pela demarcação da área do pico e pelos motivos acima citados por HÖHNE e ROLEMBERG (2002), neste trabalho, também é usada a temperatura de pico quando se faz referência a fusão das misturas em estudo e em cada análise feita tomou-se o cuidado de não se exagerar na demarcação do pico, seguindo o mesmo critério da curva c na Figura 9, para cada termograma.

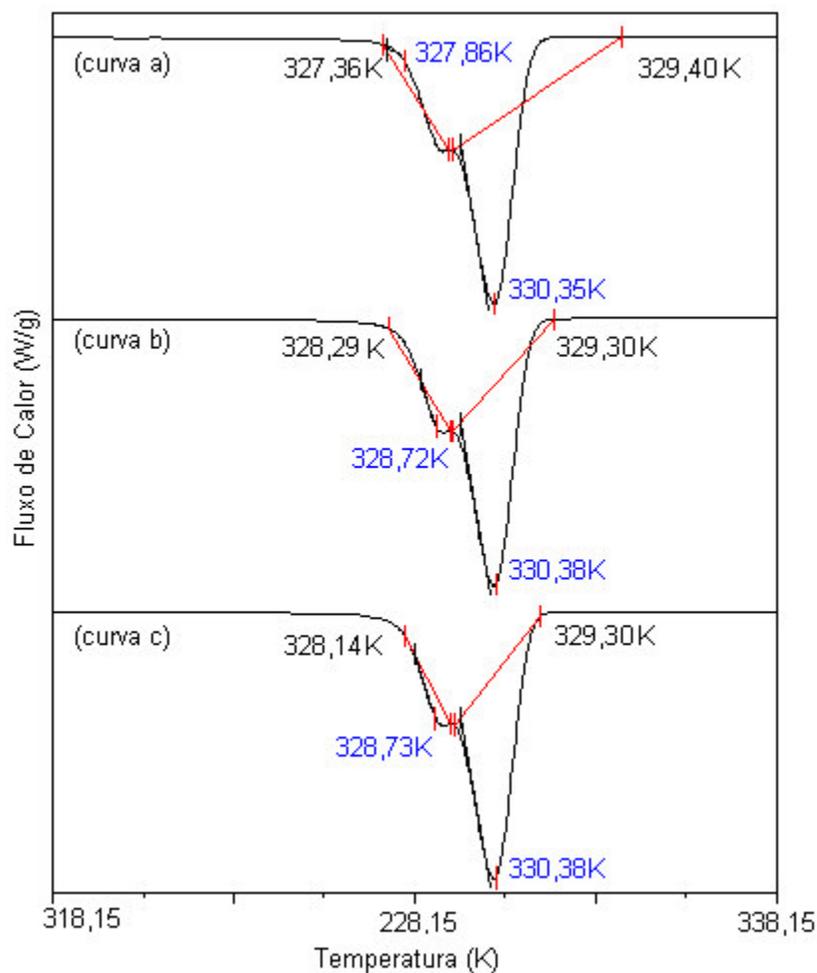


Figura 9 - Influência da demarcação para busca do pico nos valores da temperatura onset e da temperatura de pico. Em azul os valores das temperaturas de pico.

As temperaturas de fusão dos ácidos graxos puros também foram medidas pela mesma técnica, mas ao contrário das misturas, os valores das temperaturas onset se aproximavam mais dos valores encontrados na literatura (Tabela 3). A temperatura onset só não foi a mais próxima da temperatura da literatura para o ácido caprílico, porque o mesmo apresentou durante seu aquecimento uma curva diferente das curvas dos demais ácidos graxos usados neste trabalho (Figura 10). A curva do ácido caprílico, nas cinco medidas feitas com amostras de frascos diferentes, apresentou o mesmo comportamento sendo muito mais espalhada que as demais curvas. Na figura 10 pode-se observar claramente a existência de um subpico na curva do ácido caprílico, este subpico pode ser alguma impureza presente na amostra apesar desta ter pureza superior a 99% ou algum tipo de transição pela qual as amostras passaram. Este ponto será novamente discutido na seção 4.2.

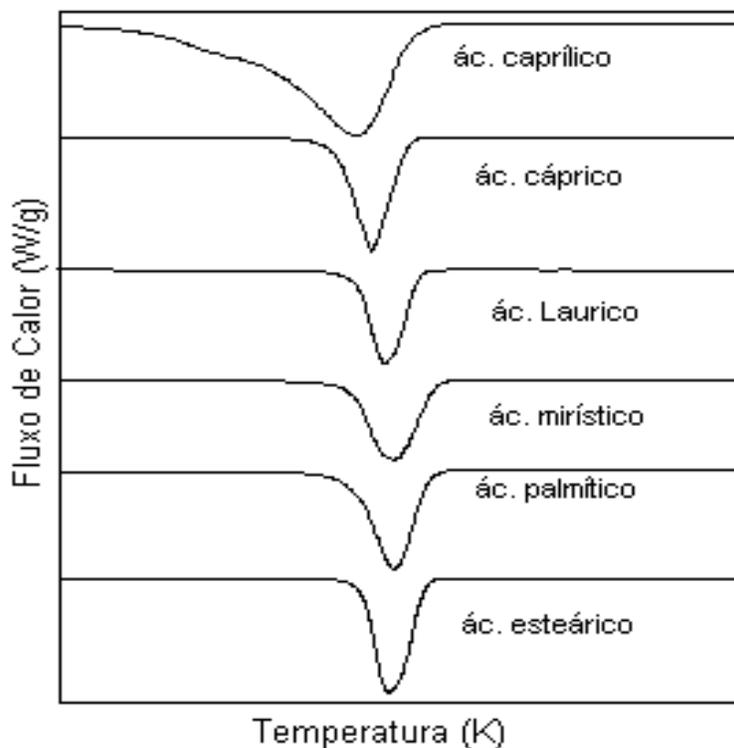


Figura 10 – Termograma dos ácidos graxos usados neste trabalho.

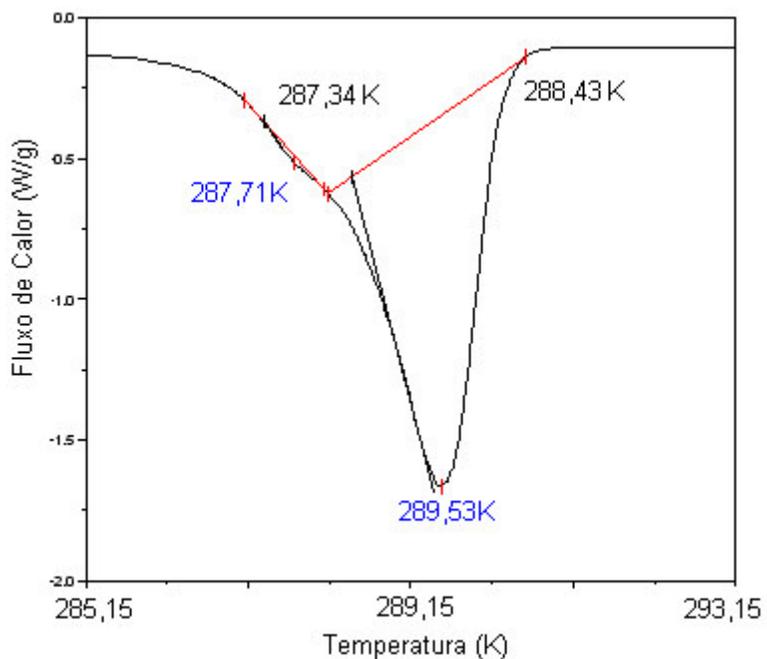


Figura 11 – Termograma do ácido caprílico, com as temperaturas de pico e onset.

A presença deste subpico na amostra aumenta o erro absoluto (Tabela 3) entre a temperatura de fusão da literatura e a temperatura de fusão onset do ácido caprílico, mas por outro lado esse erro absoluto não é muito diferente dos demais quando comparado à temperatura de pico, por este motivo, quando tratar-se da temperatura de fusão do ácido caprílico, somente para ele, estará se fazendo referência a temperatura de pico do mesmo.

Tabela 3 - Erro absoluto entre as temperaturas de fusão da literatura e as temperaturas onset e de pico para os ácidos graxos.

Ácido Graxo	Erro Absoluto	
	$T_{\text{fus}} \text{ Literatura} - T_{\text{fus}} \text{ onset}$	$T_{\text{fus}} \text{ Literatura} - T_{\text{fus}} \text{ pico}$
Caprílico	0,85	<b>0,26</b>
Caprílico*	<b>1,24</b>	0,22
Cáprico	0,13	0,73
Láurico	0,06	0,86
Mirístico	0,48	1,56
Palmítico	0,26	0,77
Esteárico	0,24	1,04

\* Análise feita desconsiderando o subpico das amostras do ácido caprílico.

### 3.3 Procedimento Experimental

Na técnica da calorimetria exploratória diferencial, o cadinho com a amostra a ser analisada e o cadinho com referência são aquecidos simultaneamente no forno do DSC a uma taxa constante. A temperatura nos dois cadinhos é monitorada a todo instante e, quando ocorre algum evento térmico na amostra (fusão ou cristalização, por exemplo) o instrumento detecta a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) que surge entre a amostra e a referência. Através da diferença de temperatura observada e com processamento deste sinal, o equipamento consegue calcular a quantidade de calor que foi absorvida ou liberada pela amostra, além de determinar a temperatura na qual este evento ocorre.

As amostras foram preparadas misturando-se quantidades previamente conhecidas das substâncias puras. Para quantificar a massa de cada composto puro, foi utilizada uma balança analítica. As amostras foram preparadas em várias concentrações com intervalos de aproximadamente 0,1 molar de forma a cobrir toda a região do diagrama. Para evitar que as amostras se alterassem no decorrer do preparo, as substâncias foram mantidas dentro de uma atmosfera inerte de nitrogênio (Figura 12) durante os processos de fusão, mistura e cristalização. A quantidade de amostra efetivamente colocada nos cadinhos foi pesada em uma balança micro-analítica.

Todas as corridas experimentais no DSC foram feitas utilizando-se cadinhos de alumínio herméticos. Para evitar o efeito de “memória térmica” nos sistemas e controlar os efeitos de polimorfismo, as amostras foram tratadas termicamente no próprio DSC. Cada amostra foi aquecida 15K acima da temperatura de fusão do ácido graxo da mistura com temperatura de fusão mais elevada a uma taxa de  $8,33 \cdot 10^{-2} K/s$ , nesta temperatura a amostra permaneceu por vinte minutos e foi resfriada a uma taxa de  $1,67 \cdot 10^{-2} K/s$  até uma temperatura 25K abaixo da temperatura de fusão do ácido graxo da mistura cuja temperatura de fusão era a menor. Após ficar trinta minutos nesta temperatura foi iniciada a corrida experimental para a coleta dos dados a uma taxa de  $1,67 \cdot 10^{-2} K/s$ .

Este procedimento foi aplicado, como mencionado anteriormente para evitar os efeitos de memória térmica e de polimorfismos. As taxas usadas e o tempo que as amostras foram mantidas às temperaturas constantes, sendo elas altas ou baixas foram testadas no trabalho de ROLEMBERG (2002) e admite-se que com essas condições possa-se assumir um estado de quase equilíbrio.

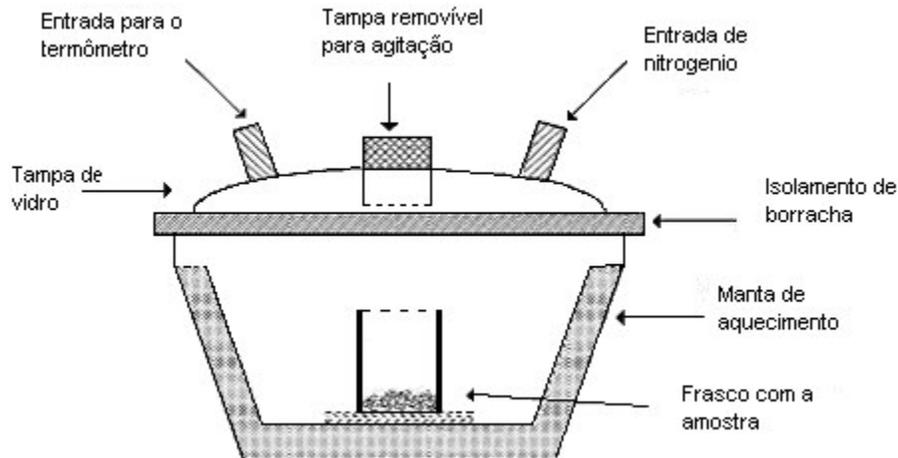


Figura 12 - Esquema do equipamento com atmosfera inerte para preparação das amostras.

### 3.4 Desvios Experimentais

Segundo SARGE (1997), o tratamento dos dados é uma parte essencial da calibração. Para se determinar, por exemplo, a capacidade calorífica, pode-se avaliar várias medidas feitas com a mesma amostra usando-se uma só ou diferentes corridas da linha base, pode-se também usar diferentes substâncias de referência. Os resultados também podem ser medidos por diferentes meios. Mas então qual será o valor verdadeiro de uma certa grandeza? VUOLO (1992) diz que o valor verdadeiro de uma grandeza física é uma quantidade desconhecida e a teoria de erros busca determinar o *melhor valor possível* para esta grandeza a partir dos resultados experimentais e quanto este valor pode ser diferente do valor verdadeiro. Então a teoria de erros determina qual a precisão dos valores medidos. Por isso, uma grandeza experimental deve ser sempre dada com sua respectiva precisão, a qual deve, preferencialmente, ser indicada por meio do desvio padrão que pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (21)$$

sendo  $n$  o número de pontos experimentais,  $x$  o valor da medida experimental de cada ponto e  $\bar{x}$  a média das medidas experimentais.

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

### 3.4.1 Determinação do Desvio da Técnica

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

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

$$T_{fus} = f(x_1, C_{eo}) \quad (22)$$

$$\Delta T_{fus} = \left( \frac{\partial x_1}{\partial T_{fus}} \right) \Delta T_{fus} + \left( \frac{\partial C_{eo}}{\partial T_{fus}} \right) \Delta T_{fus} \quad (23)$$

Por sua vez, a *fração molar*  $x_1$  pode ser influenciada por incertezas na determinação das massas ( $\Delta m_1$  e  $\Delta m_2$ ) pesadas para cada sistema (MACIEL, 1985). Assim sendo:

$$x_1 = x_1(m_1, m_2) \quad (24)$$

$$\Delta x_1 = \left( \frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right) \Delta m_1 + \left( \frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right) \Delta m_2 \quad (25)$$

$\partial x_1$  e  $\partial x_2$  = derivadas parciais das frações molares dos componentes 1 e 2.

$m_1$  e  $m_2$  = massas dos componentes 1 e 2 em gramas.

$\Delta m_1, \Delta m_2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  (precisão da balança analítica).

As derivadas parciais são calculadas do seguinte modo:

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right) = \frac{\partial x_1}{\partial n_1} \cdot \frac{\partial n_1}{\partial m_1} = \frac{x_2}{n_T PM_1} \quad (26)$$

e

$$\left( \frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right) = \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \cdot \frac{\partial n_2}{\partial m_2} = \frac{-x_1}{n_T PM_2} \quad (27)$$

$\partial x_1$  e  $\partial x_2$  = derivadas parciais das frações molares dos componentes 1 e 2.

$m_1$  e  $m_2$  = massas dos componentes 1 e 2 em gramas.

$n_1$  e  $n_2$  = número de moles dos componentes 1 e 2 ( $n_T = n_1 + n_2$ ).

$PM_1$  e  $PM_2$  = massas moleculares dos componentes 1 e 2 em g/g mol.

Como o valor médio de  $\Delta x_1$  para cada sistema estudado (Tabela 4) é menor que a precisão da balança usada para pesar as amostras,  $\Delta x_1$  será considerado como a soma da precisão da balança porque cada amostra contém dois ácidos graxos e ambos foram pesados.

$$\Delta x_1 = \Delta m_1 + \Delta m_2 = 2 \cdot 10^{-4} \quad (28)$$

Tabela 4 – Valor médio de  $\Delta X_1$  para cada sistema estudado.

<b>Sistemas Graxos</b>	<b><math>\Delta X_1</math> (g)</b>
ácido cáprico + ácido laurico	3,84E-05
ácido caprílico + ácido cáprico	4,18E-05
ácido laurico + ácido mirístico	3,25E-05
ácido palmítico + ácido esteárico	4,91E-05
ácido caprílico+ ácido laurico	3,71E-05
ácido laurico + ácido palmítico	3,54E-05
ácido mirístico + ácido esteárico	3,64E-05
ácido caprílico + ácido mirístico	4,43E-05
ácido mirístico + ácido esteárico	3,37E-05

O desvio relacionado ao *equipamento* foi obtido através da média das temperaturas de fusão das substâncias de calibração (índio, naftaleno e cicloexano). As substâncias de calibração foram usadas por serem padrões de referência primários, o que causa um desvio menor das temperaturas inerentes ao equipamento, já que o cadinho com cada uma das substâncias acima citadas e o cadinho da referência, foram colocados na célula de aquecimento do DSC. As repetidas corridas foram feitas no modo de calibração sem que a célula fosse aberta.

Para quantificar o desvio inerente ao operador do equipamento, repetiu-se por mais cinco vezes a corrida com a mesma amostra de índio já utilizada, sendo que entre uma corrida e outra a célula do forno do DSC foi aberta e o cadinho foi retirado e novamente colocado dentro da mesma. Os valores médios dessas corridas são apresentados na Tabela 5. Todas as corridas foram feitas no modo de calibração do equipamento.

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

<b>Desvio analisado</b>	<b>Substância</b>	<b>Massa x10<sup>6</sup> (kg)</b>	<b>Número de Corridas</b>	<b>Desvio Padrão (<math>\sigma</math>)</b>	<b>Desvio Absoluto</b>
Equipamento	Índio	15,62	5	0,02	0,02
Equipamento	Naftaleno	2,94	5	0,02	0,12
Equipamento	Cicloexano	4,91	5	0,02	0,02
Operação	Índio	15,62	5	0,10	0,10
<b>Média</b>				0,04	0,07

Nota: desvio padrão calculado com as temperaturas de fusão (das substâncias) encontradas na literatura e desvio absoluto calculado pela maior diferença entre os valores das corridas para a mesma substância.

Como os sistemas graxos possuem características distintas das substâncias de calibração, a repetitividade das medidas foi testada para quatro amostras do sistema ácido láurico mais ácido palmítico (Tabela 6).

Tabela 6 – Erro absoluto encontrado em quatro corridas feitas em duplicata para o sistema ácido láurico + ácido palmítico e a média do desvio absoluto.

<b>X<sub>1</sub></b>	<b>T<sub>fus 1</sub></b>	<b>T<sub>fus 2</sub></b>	<b>Desvio Absoluto</b>
0,1001	334,13	334,09	0,04
0,3000	329,37	329,56	0,19
0,5000	322,41	322,29	0,12
0,8968	313,69	313,54	0,15
<b>Média do Desvio Absoluto</b>			0,13

O desvio encontrado neste caso, como esperado, é maior que os desvios obtidos com as substâncias de calibração (Tabela 5), devido às diferenças estruturais entre os compostos e o fato da tabela 6 apresentar dados de desvio de uma mistura e não de uma substância pura como faz a Tabela 5.

HÖHNE et al. (1996) afirmam que, dependendo do equipamento de *DSC* empregado, o menor desvio observado nas medidas pode chegar a  $\pm 0,02$  K (mesma ordem de grandeza da precisão do termopar do equipamento). Tal fato só seria possível caso se considerasse que a amostra utilizada (sempre um metal puro) estivesse na mesma posição dentro do cadinho e também o cadinho estivesse na mesma posição dentro do equipamento (erro operacional) durante todos os experimentos. Segundo os autores, de uma maneira geral, consideram-se aceitáveis desvios que variam entre 0,1 e 0,8 K. Avaliando os resultados das corridas com as substâncias de calibração, pode-se assegurar que o procedimento experimental adotado pelo conjunto (aparelhagem + operador) gera desvios considerados aceitáveis.

O desvio total da técnica neste trabalho será dado, talvez de forma exagerada, mas de modo a garantir os valores encontrados, pela soma de  $\Delta x_1$  com o maior valor do desvio encontrado para as substâncias de calibração e a média do desvio absoluto do sistema ácido láurico + ácido palmítico:

$$\sigma_{total} = 2 \cdot 10^{-4} + 0,10 + 0,13 \cong 0,23 \quad (29)$$

Depois de calibrado o equipamento, foram feitas mais cinco corridas, no modo padrão do equipamento, com a mesma amostra de índio já usada e o desvio padrão encontrado foi de  $\pm 0,03$ , metade do valor das médias dos desvios anteriormente calculados. Este fato comprova que a calibração do equipamento como um todo causa desvios menores no resultado final.

### **3.5 Determinação do Diagrama de Fases e Interpretação das Curvas Térmicas Diferenciais.**

Para construir um diagrama de fase, cada pico do termograma obtido foi relacionado com uma transição de fases que ocorreu no sistema. A Figura 13 mostra um exemplo da relação entre as curvas do *DSC* e o diagrama de fases

obtido para o sistema ácido palmítico(1) + ácido esteárico(2). O primeiro pico do lado esquerdo da curva térmica diferencial representa a temperatura de fusão do ponto peritético e o segundo pico representa a fusão total da amostra. À medida que a fração molar do sistema aumenta ( $x_1 = 0,4$ ), o pico de fusão do ponto peritético também aumenta é como se o primeiro se sobrepusesse ao segundo, até que em  $x_1=0,5$  só se observam dois picos. O pico menor representa a fusão do ponto eutético que passa a se comportar da mesma forma que o pico do ponto peritético até a sua completa fusão ( $x_1=0,7$ ). Após a fusão do ponto peritético ( $x_1=0,8$ ) inicia-se novamente a separação dos picos, até que para  $x_1=0,9$  são observados três picos mal separados, o pico intermediário é uma transição de fase. Nas curvas apresentadas na Figura 13, os picos referentes à fusão completa da amostra tornam-se cada vez mais difíceis de serem visualizados devido à resolução empregada no gráfico. Na verdade, a detecção da presença do pico é feita automaticamente pelo programa do equipamento TA2920, como mencionado anteriormente, sendo necessário que o operador apenas estabeleça a faixa de temperatura em que o programa deve verificar a presença ou não de um pico no termograma. Com a escolha de uma taxa ideal de aquecimento, onde os ruídos na linha base possam ser minimizados, o equipamento consegue detectar picos pequenos que representam transições com pouca variação entálpica. Os desvios observados nestas condições são maiores, mas continuam dentro dos limites aceitáveis.

Uma grande vantagem do uso da técnica de *DSC* está na capacidade da mesma de determinar transições de fases sólido-sólido que não podem ser observadas tão precisamente através das técnicas visuais. As transições sólido-sólido (polimorfismo) podem ser detectadas apenas quando se fornecem as condições ideais para a formação das fases cristalinas desejadas.

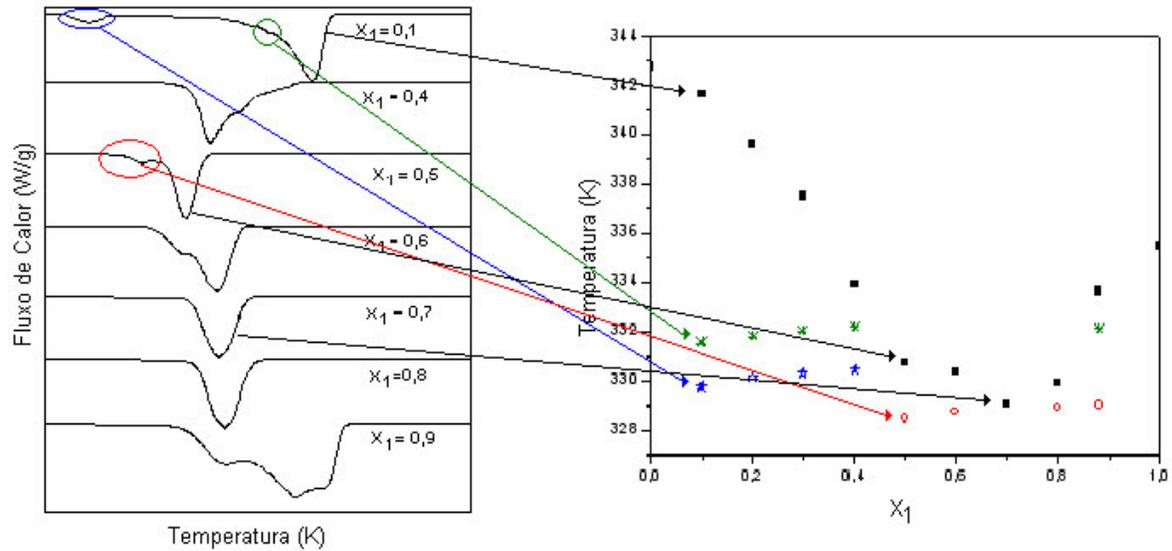


Figura 13 – Construção do diagrama de fases a partir dos termogramas. ■ fusão total da amostra; ★ fusão do peritético; ○ fusão do eutético; \* temperatura de transição.

Nos experimentos deste trabalho não foi utilizado nenhum tratamento térmico com a intenção de promover a cristalização de uma forma polimórfica específica. As condições propostas foram estabelecidas para melhorar a resolução dos picos dos termogramas (resfriamento a uma taxa constante de  $8,3 \times 10^{-2}$  K/s e aquecimento a uma taxa constante de  $1,67 \times 10^{-2}$  K/s). No entanto, algumas transições, polimorfismos muito provavelmente, foram detectadas nos sistemas estudados, mas o equipamento usado não permite que seja feita uma caracterização dessas transições ou formas polimórficas detectadas. Outras técnicas, como a difração de raios X, podem ser empregadas para fornecer a informação sobre qual das formas polimórficas está presente no momento do experimento. Alguns equipamentos de *DSC* já fazem análises simultâneas de difração de Raios X, fornecendo maiores detalhes sobre as transições ocorridas nos sistemas durante o aquecimento da amostra (ARII et al., 1999).

Outra grande vantagem no uso da técnica de *DSC* na elaboração dos diagramas de fases pode ser atribuída ao uso de quantidades mínimas de amostras, de  $2 \times 10^{-6}$  a  $1,4 \times 10^{-5}$  kg, empregadas nas corridas experimentais. Isto

pode ser um ponto determinante quando se trabalha com compostos de alto valor agregado, como alguns ácidos graxos e triglicerídeos.

### 3.6 Comparação com os Dados da Literatura

Entre os nove sistemas estudados, o sistema ácido cáprico + ácido láurico foi escolhido para ser comparado com dados encontrados na literatura. A escolha deste sistema se deve ao fato do mesmo possuir dados obtidos através de técnicas diferentes de análise por MÜLLER e STAGE (1961) e dados obtidos pela mesma técnica por ROLEMBERG et al (2002). Os dados apresentados por MÜLLER e STAGE (1961) foram obtidos através do método estático/sintético/politérmico, utilizando a observação visual como forma de detecção. Neste método de análise só é possível a determinação da curva de equilíbrio sólido-líquido, portanto somente os dados de fusão deste sistema serão comparados com os dados da literatura.

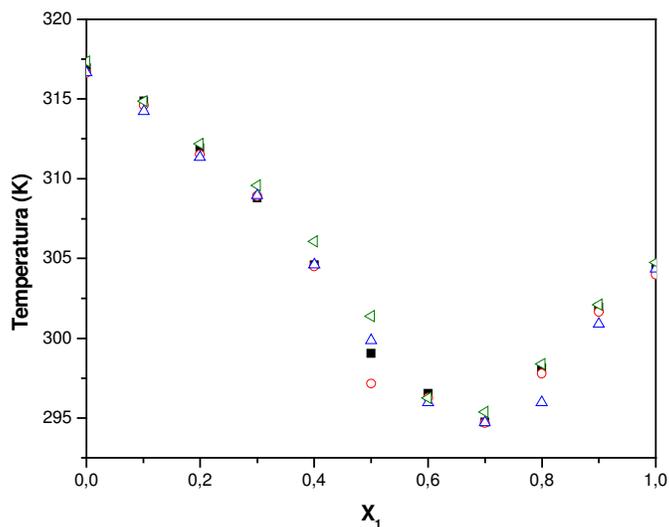


Figura 14 - Comparação dos dados encontrados neste trabalho com os dados encontrados na literatura. ■ Este trabalho; ○ Rolemberg et al (2002); △ MÜLLER e STAGE (1961); ▽ GRONTAL e ROGERS (em Muller e Stage, 1961).

Como pode ser visto pela Figura 14, os dados obtidos neste trabalho são muito próximos dos determinados por ROLEMBERG et al (2002) exceto no ponto  $X_1=0,5$  onde ocorre a fusão do ponto peritético, o que pode ter levado a um erro de observação devido à sobreposição dos picos no termograma. Os resultados obtidos para este sistema também se aproximam bastante dos resultados obtidos MÜLLER e STAGE (1961), distanciando-se um pouco mais dos resultados publicados por GRONTAL e ROGERS (citados em MÜLLER e STAGE, 1961). Este comportamento mostra um bom resultado qualitativo dos dados obtidos através da técnica *DSC*. Para se ter uma análise quantitativa é necessário comparar a temperatura de fusão dos dados experimentais obtidos com a temperatura de fusão dos dados da literatura, sempre na mesma composição. Assim, optou-se por interpolar os pontos experimentais através de um ajuste spline modificado, segundo procedimento proposto por NUNHEZ et al. (1993) (Figura 15). O resultado da comparação entre as temperaturas de fusão, em cada ponto, encontradas pelo ajuste Spline e as temperaturas de fusão deste trabalho está indicado na Figura 16. As barras verticais representam o desvio médio encontrado na técnica de *DSC* ( $\pm 0,23$  K). As diferenças médias entre as temperaturas de fusão (Tabela 7) encontram-se dentro de limites razoáveis, considerando-se que estes desvios vêm do ajuste spline e do desvio experimental nos sistemas de MÜLLER e STAGE (1961) e de GRONTAL e ROGERS (1961). São os resultados de MÜLLER e STAGE (1961), que foram obtidos por uma técnica visual de análise, e de GRONTAL e ROGERS (1961) que apresentam maior diferença em relação aos resultados deste trabalho. As maiores diferenças nas temperaturas de fusão deste trabalho comparadas as temperaturas de fusão do trabalho de ROLEMBERG et al (2002) foram encontradas na composição do ponto peritético, fato este que pode ser justificado devido à sobreposição e má definição dos picos do termograma nesta composição, o que já não ocorre para a composição do ponto eutético, onde geralmente encontra-se apenas um pico.

A técnica spline forneceu um bom ajuste para as três curvas mencionadas (Figura 14), mesmo na região do ponto peritético e do ponto eutético.

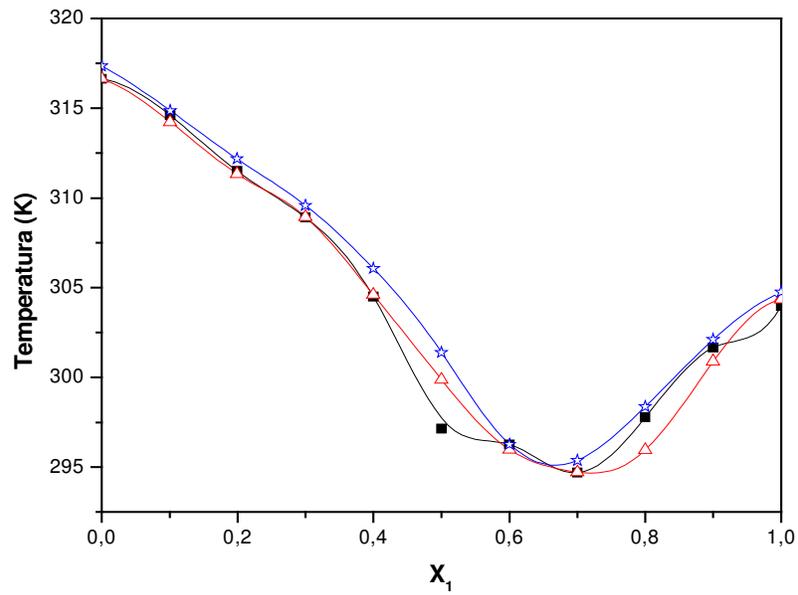


Figura 15 - Resultado do ajuste spline para os dados encontrados na literatura. — Ajuste Spline (ROLEMBERG et al, 2002); — Ajuste Spline (MÜLLER e STAGE, 1961); — Ajuste Spline (GRONTAL e ROGERS, em Müller e Stage, 1961);

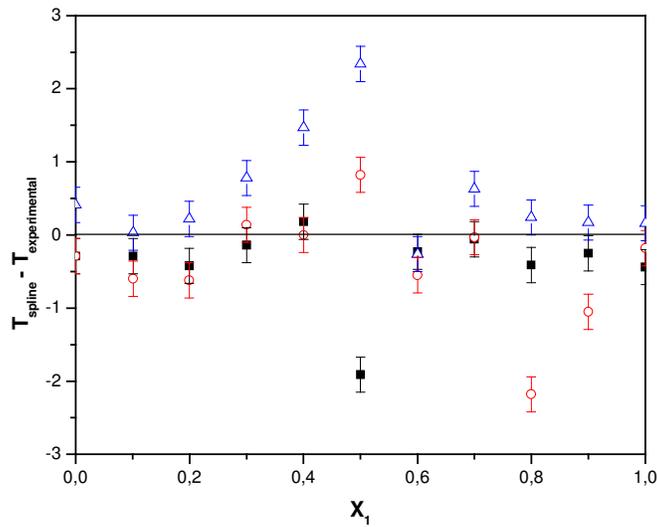


Figura 16 – Desvios entre os dados experimentais e os dados da literatura (interpolados pelo ajuste Spline) para o sistema ácido cáprico + ácido láurico. ■ ROLEMBERG et al, 2002; ○ MÜLLER e STAGE, 1961; △ GRONTAL e ROGERS (em Muller e Stage, 1961).

Tabela 7 – Desvios das temperaturas de fusão entre os pontos experimentais e os valores teóricos dados pelo ajuste spline.

Ácido cáprico + ácido Láurico	Desvio médio	Desvio máximo
ROLEMBERG et al, 2002	0,39	1,91
GRONTAL e ROGERS, 1961	0,41	2,18
MÜLLER e STAGE, 1961	0,56	2,34

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os sistemas que foram estudados neste trabalho, algumas propriedades dos ácidos graxos puros que os compõem, bem como a motivação deste estudo. São explicadas as considerações que foram feitas para a construção dos diagramas de fase e as dificuldades encontradas neste estudo. Também foi testado para estes sistemas o programa desenvolvido por Rolemberg et al (2002), seguindo o modelo proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a fase sólida e a equação de Margules dois sufixos para a modelagem da fase líquida.

### 4.1 Sistemas Estudados

O desenvolvimento deste trabalho, além do interesse em se obter dados de boa qualidade de equilíbrio sólido-líquido entre ácidos graxos, partiu também do trabalho de ROLEMBERG et al (2002) com a intenção de confirmar, com uma quantidade maior de sistemas, se o ponto peritético está realmente relacionado à diferença de átomos de carbonos entre as cadeias dos ácidos graxos saturados que formam a mistura, como sugerido por ROLEMBERG et al (2002).

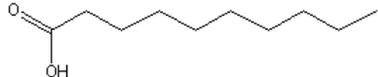
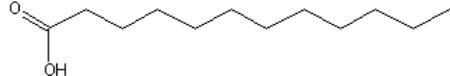
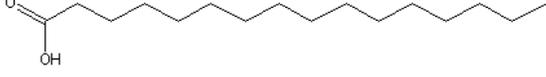
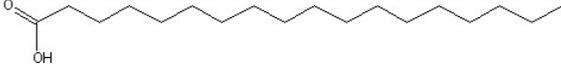
Foram estudados nove diagramas de fase (Tabela 7) para misturas binárias de ácidos graxos saturados, os quais foram escolhidos considerando-se a disponibilidade e o custo de cada um. Os sistemas foram definidos de modo que apresentassem diferenças de dois, quatro e seis átomos de carbono entre suas cadeias.

Tabela 8 - Sistemas analisados neste trabalho.

Diferença de carbonos	Sistema	Composição
2 átomos de carbono	sistema 1	ácido cáprico + ácido láurico $C_{10}H_{20}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$
	sistema 2	ácido caprílico + ácido cáprico $C_8H_{16}O_2 + C_{10}H_{20}O_2$
	sistema 3	ácido láurico + ácido mirístico $C_{12}H_{24}O_2 + C_{14}H_{28}O_2$
	sistema 4	ácido palmítico + ácido esteárico $C_{16}H_{32}O_2 + C_{18}H_{36}O_2$
4 átomos de carbono	sistema 5	ácido caprílico + ácido láurico $C_8H_{16}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$
	sistema 6	ácido láurico + ácido palmítico $C_{12}H_{24}O_2 + C_{16}H_{32}O_2$
	sistema 7	ácido mirístico + ácido esteárico $C_{14}H_{28}O_2 + C_{18}H_{36}O_2$
6 átomos de carbono	sistema 8	ácido caprílico + ácido mirístico $C_8H_{16}O_2 + C_{14}H_{28}O_2$
	sistema 9	ácido láurico + ácido esteárico $C_{12}H_{24}O_2 + C_{18}H_{36}O_2$

Algumas propriedades dos ácidos graxos utilizados neste trabalho como pontos de fusão, entalpias e a estrutura química de cada um estão na tabela 8. Os pontos de fusão medidos através da calorimetria exploratória diferencial, como pode ser verificado na tabela 9 estão muito próximos dos valores disponíveis na literatura.

Tabela 9 – Compostos graxos utilizados neste trabalho e suas propriedades.

Composto	Fórmula	Peso Mol.	$T_{i, \text{fus}}^3(\text{K})$	$\Delta H_{i, \text{fus}}$ (kcal/mol)	Estrutura Química
Ácido caprílico	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144,21	(289,60) 289,3	5,106	
Ácido cáprico	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	172.26	(303.98) 304.55	6.690 <sup>4</sup>	
Ácido láurico	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200.32	(316.65) 316.98	8.760 <sup>4</sup>	
Ácido mirístico	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	228.37	(327.07) 327.0	10.8 <sup>4</sup>	
Ácido Palmítico	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	256.42	(335.02) 335.7	13.10 <sup>4</sup>	
Ácido esteárico	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284.48	(342.25) 342.5	14.63 <sup>4</sup>	

<sup>3</sup> As temperaturas de fusão indicadas entre parênteses são as obtidas neste trabalho. As temperaturas que **não estão** entre parênteses foram obtidas das mesmas referências especificadas para as respectivas entalpias de fusão;<sup>4</sup>DOMALSKI e HEARING (1996); citado em ROLEMBERG et al (2002). A temperatura de fusão e a entalpia do ácido caprílico foi obtida no site [www.nist.gov](http://www.nist.gov).

## 4.2 Os diagramas de Fase e suas transições

Como já explicado na seção 3.5, O diagrama de fase de um sistema é obtido relacionando-se cada pico do termograma com um evento térmico que ocorre na amostra. Seria simples construir um diagrama de fases através da técnica de DSC se cada termograma apresentasse poucos picos e se estes fossem bem definidos (Figura 17 (a)). Mas geralmente os termogramas apresentam mais de dois picos que muitas vezes se sobrepõe formando subpicos, o que dificulta a distinção dos mesmos porque nem sempre os subpicos tem começo e fim nítidos (Figura 17(b, c, d)). Afirmar se existe ou não um subpico em um termograma, depende muito do olhar crítico do operador, quanto à linha do pico terá que se desviar para que o operador do equipamento a considere como um subpico. A partir do momento que esta decisão for tomada, deve-se seguir sempre o mesmo princípio, de modo a evitar erros na determinação da temperatura.

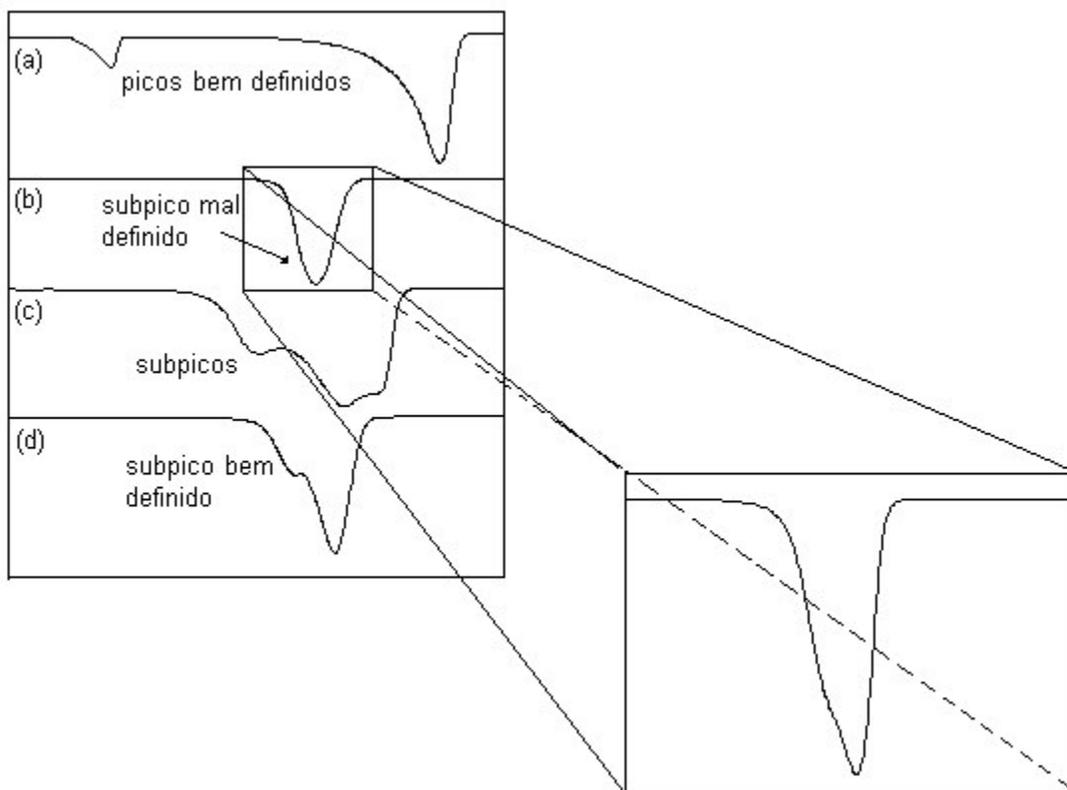


Figura 17 – Exemplos de alguns termogramas encontrados neste trabalho. (a) dois picos bem definidos, (b) pico com um subpico mal definido (zoom do próprio equipamento), (c) pico com subpicos mal definidos e (d) subpico bem definido.

Na maioria dos sistemas estudados foram encontrados subpicos, ora bem definidos, ora mal definidos. A presença desses subpicos fez com que muitas dúvidas surgissem no momento de construir os diagramas de fase, porque não foi encontrada na literatura uma explicação de como diferenciá-los, ou seja, qual desses picos ou subpicos do termograma estaria representando a fusão da amostra, a fusão do ponto peritético, a fusão do ponto eutético, ou simplesmente um rearranjo da estrutura cristalina dos ácidos graxos.

A Figura 18<sup>5</sup> traz uma representação teórica de um diagrama de fase (a) e um diagrama do sistema ácido cáprico mais ácido láurico (b), que foi determinado

<sup>5</sup> Esta figura no livro Solid-liquid phase equilibria (NÝVLT,1977) foi originalmente feita colocando o componente de menor peso molecular do lado esquerdo do diagrama, exatamente o contrário do que foi adotado como norma neste trabalho. Desta forma a figura original da referência acima foi refeita e adaptada à norma aqui usada.

experimentalmente através do DSC. É clara a semelhança que existe entre ambas as figuras (a e b), e como será visto mais adiante a semelhança desta mesma figura (a) com os demais diagramas de fase construídos. A Figura 18 (a) está dividida em seis regiões, na região I existe uma solução líquida de  $A$  e  $B$ , na região II coexistem o sólido  $B$  em equilíbrio com a solução saturada  $L$ , na região III e V estão em equilíbrio a solução saturada  $L$ , com o composto sólido  $C$  e com o sólido  $A$  respectivamente. Na região IV e VI existe uma mistura heterogênea dos sólidos  $B$  e  $C$  e dos sólidos  $C$  e  $A$  respectivamente.

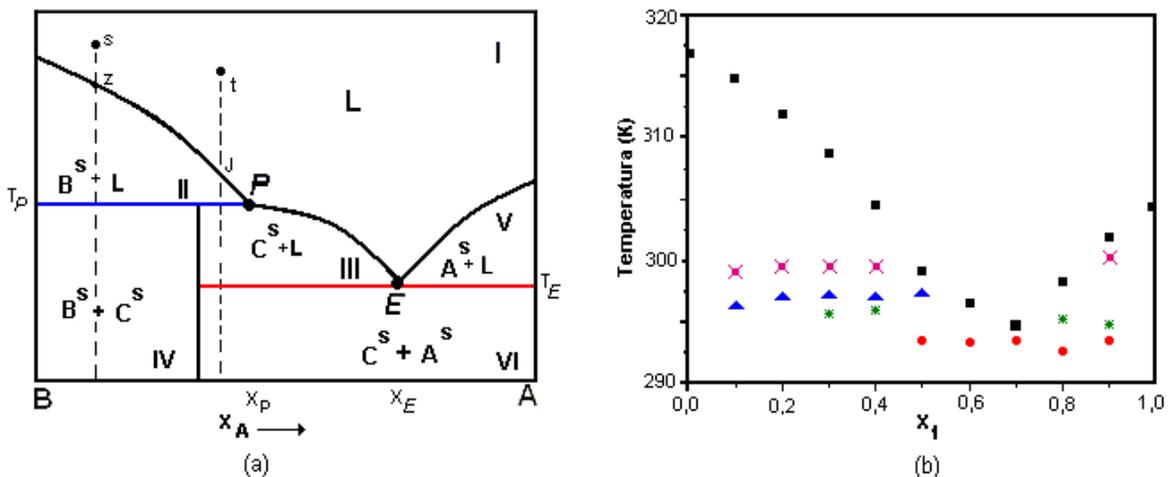


Figura 18 – (a) representação de um diagrama de fase com presença do ponto peritético e do ponto eutético, (b) diagrama de fase do sistema ácido cáprico mais ácido láurico.

Se uma amostra da região I, rica no composto  $B$ , por exemplo, indicada por  $s$  na Figura 18, for resfriada, cristais de  $B$  começam a se separar em  $z$  (região II) até que a temperatura chegue à temperatura do ponto peritético ( $T_P$ ), onde permanece constante enquanto a porção de cristais de  $B$  diminui ao passo que a substância  $C$  é formada (o aumento na massa dos cristais  $C$  corresponde a uma porção estequiométrica dos componentes  $B$  e  $A$ ). Todo o líquido é consumido no final da recristalização peritética e uma mistura heterogênea dos cristais  $B$  e  $C$  é obtida (região IV). A temperatura começa a cair novamente, mas a composição e a porção das fases não sofre grandes alterações. Se uma amostra ( $t$ ) rica em  $A$

(região I) é resfriada, seu comportamento é um pouco diferente, os cristais de *B* (região II) começam a se separar em *J* até que se atinja a temperatura do ponto peritético ( $T_P$ ), onde se obtém uma mistura dos cristais *B* com a solução cuja composição varia ao longo de *PE*. Se o calor continua sendo retirado os cristais de *C* vão se separando e a porção da solução diminui enquanto a temperatura permanece constante. Ao final dessa recristalização peritética obtêm-se uma mistura dos cristais *C* com a solução saturada *L* (região III). Simultaneamente, a porção da solução diminui até que o sólido *B* desapareça,  $x = x_p$  (todo *B* foi usado na formação de *C*), neste instante a temperatura volta a diminuir e *C* se separa à medida que a temperatura abaixa.

A mudança de um estado físico da matéria para outro é chamada de transição de fases. As transições de fases são governadas pelas forças intermoleculares que são responsáveis pela união das moléculas em qualquer um dos estados físicos da matéria (sólido, líquido ou gasoso) e são maiores quanto maior for o estado de agregação da substância, aumentado dessa forma, do estado gasoso para o sólido. Para tirar as moléculas do arranjo cristalográfico ordenado, que ocorre na forma sólida, para um arranjo mais desordenado que existe no líquido, com distâncias um pouco maiores entre as moléculas, é necessário fornecer energia a elas e a energia fornecida será maior quanto maior for o estado de agregação dessas moléculas, por exemplo, a energia fornecida para fundir a amostra tem que ser maior que a energia fornecida para que ocorra um rearranjo dessas moléculas em uma outra estrutura cristalina. Segundo CASTELLAN (1999), a absorção ou desprendimento de calor sem que ocorra uma variação da temperatura é característico de uma mudança no estado de agregação de uma substância, como mencionado na seção 3.5, o *DSC* determina o calor de transição, (*Q*), que é consumido ou liberado durante um evento térmico que ocorre na amostra e este calor de transição é relacionado ao fluxo de calor medido pelo equipamento.

Como  $C^6$  é o produto de uma reação estequiométrica de  $A$  e  $B$  ( $x_A + y_B \rightleftharpoons C$ ),  $C$  é formado à medida que a fração molar de  $A$  na mistura aumenta, mas nem todo  $A$  é consumido na reação de formação deste novo composto. Como  $C$  é um novo composto, sobre ele passam a agir novas forças de interação moleculares que serão mais ou menos fortes de acordo com a composição de  $C$ . As forças intermoleculares que agem em  $C$  serão sempre as mesmas, de igual intensidade, mas quanto maior for a porção de  $C$  na amostra, maior tempo e energia serão consumidos para liquefazer o composto  $C$ . Como o aumento na porção de  $C$  implica, simultaneamente em uma diminuição na porção de  $A$  e  $B$  na amostra, o calor necessário para vencer as forças de interação que atuam sobre  $A$  e  $B$  diminui, diminuindo também a quantidade de calor que é fornecida à amostra para liquefazer  $A$  e  $B$ .

Como o calor de fusão é calculado pelo equipamento através da integração da curva, pico, este calor de fusão será maior quanto maior for o pico referente ao evento térmico, que por sua vez será maior quanto maior for a porção de  $A$ , de  $B$ , da mistura eutética ou do composto peritético na amostra. Resumindo, se a porção de  $C$  na amostra aumenta à medida que a porção de  $A$  e  $B$  diminuem o mesmo acontecerá com a dimensão dos picos do termograma e conseqüentemente haverá um aumento no calor de fusão do composto  $C$  à medida que a porção do mesmo aumentar na amostra. O mesmo comportamento acontece na formação do eutético, cuja porção na amostra aumenta até atingir um valor máximo em  $x_1 = x_E$  e volta a diminuir porque a porção de  $C$  na amostra diminui pelo fato de não mais haver os componentes  $A$  e  $B$  na porção estequiométrica necessária para a formação do mesmo, então o composto  $C$  começa a se fundir voltando a ser  $A$  e  $B$ .

<sup>6</sup> O composto  $C$  só existe na fase sólida. A fusão de  $C$  significa seu próprio desaparecimento enquanto tal, e a obtenção da solução líquida  $A + B$ .

Frente a esta análise, os diagramas de fase, foram construídos lançando-se mão dos calores de fusão fornecidos pelo equipamento para cada pico e das temperaturas de pico e onset, usadas respectivamente para as misturas e para os ácidos graxos puros.

Analisando e relacionando os termogramas (Anexo 1 do sistema ácido cáprico mais ácido láurico e anexo 2 do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico), as temperaturas de fusão de cada pico e o calor de transição fornecido pelo equipamento para estes dois sistemas (Tabela 10 e 11), nota-se que os picos dos termogramas vão se sobrepondo à medida que a fração molar de *A* na amostra aumenta, é como se um pico caminhasse em direção ao outro e se juntasse a este outro aumentando seu tamanho. Conseqüentemente o calor de transição medido para cada pico aumenta à medida que eles se sobrepõem até que em  $x_1 = x_P$ , apenas dois picos, bem definidos, podem ser observados (termogramas do Anexo 2). Conforme os picos vão se sobrepondo, o valor do calor de transição de um pico se torna maior ao passo que o calor de transição do outro pico diminui. Em  $x_1 = x_P$  que ocorre a fusão completa do composto *C* e um outro pico (pico do eutético) com uma temperatura relativamente menor aparece. O calor de transição do pico do eutético é menor que o calor de transição do pico do peritético e até o ponto  $x = x_E$  o pico do eutético tem um comportamento muito parecido com o comportamento do pico do peritético, seu tamanho e seu calor de transição aumentam conforme se aproxima da sua composição máxima ( $x_E$ ). A direita do ponto  $x_E$  o pico do eutético começa a diminuir significativamente e claro, também diminui o seu calor de transição, mostrando que a porção da solução eutética na mistura está diminuindo à medida que a fração molar de *A* na amostra aumenta.

Poucos dados de calores de fusão são encontrados na literatura para os ácidos graxos. IWAHASHI (2004) determinou, também através da integração da área do pico do termograma, o calor de fusão de alguns ácidos graxos entre os quais o ácido láurico puro (37,3 kJ/mol). Nota-se ao se comparar o valor do calor de transição, do mesmo ácido graxo encontrado neste trabalho (36,92 kJ/mol) com

o valor determinado por IWAHASHI (2004), que a diferença entre ambos é pequena (0,38kJ/mol). Apesar de ser este dado o único encontrado para fazer a comparação, pode-se dizer que existe uma proximidade muito boa entre o valor do calor de fusão do ácido láurico encontrado neste trabalho e o valor encontrado na literatura, o que leva a acreditar na obtenção de valores coerentes de calores de fusão para os demais ácidos graxos e para as suas misturas.

Tabela 10 – Valores das temperaturas de saturação amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido cáprico + ácido láurico.

$X_1$	Temperaturas de Fusão (K)				Calores de Transição (kJ/mol)			
	Amostra	Peritético	Eutético	Transições	Amostra	Peritético	Eutético	Transições
<b>0,0000</b>	316,94				36,919			
<b>0,1010</b>	314,86	296,30		299,04	31,973	1,179		0,114
<b>0,1993</b>	311,94	296,95		299,45	21,031	3,877		0,339
<b>0,2999</b>	308,80	297,29		299,54	11,280	5,867		0,283
<b>0,4001</b>	304,61	296,95		296,05 299,52	0,888	3,224		0,325 0,589
<b>0,5002</b>	299,06	297,32	293,36		0,037	14,860	2,785	
<b>0,6001</b>	296,54		293,22		10,978		5,031	
<b>0,7001</b>	294,75		293,38		6,963		0,753	
<b>0,7998</b>	298,15		292,58	295,11	0,040		0,098	12,716
<b>0,9000</b>	301,94			294,62 300,23	2,474			2,680 0,333
<b>1,0000</b>	304,42				27,992			

Tabela 11 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido palmítico + ácido esteárico.

X1	Temperaturas de Fusão (K)				Calores de Transição (kJ/mol)			
	Amostra	Peritético	Eutético	Transições	Amostra	Peritético	Eutético	Transições
<b>0,0000</b>	342,74				67,905			
<b>0,1004</b>	341,61	329,77		331,55	57,347	1,031		0,073
<b>0,2000</b>	339,62	330,11		331,77	40,464	4,434		0,189
<b>0,2999</b>	337,49	330,31		332,00 334,83	5,552	9,201		0,316 2,962
<b>0,4001</b>	333,90	330,46		332,19	0,238	14,778		0,913
<b>0,4997</b>	330,76		328,47		41,218		1,479	
<b>0,5998</b>	330,38		328,74		25,759		1,651	
<b>0,6996</b>	329,06		<b>329,06</b>		0,000		53,076	
<b>0,7991</b>	329,86		328,90		7,298		0,747	
<b>0,8815</b>	333,64		329,01 332,12		2,312		3,0494 3,101	
<b>1,0000</b>	335,44				55,464			

Apesar de serem diagramas de sistemas diferentes, as figuras 19 e 20 são muito parecidas e foram construídas considerando-se o valor do calor de transição dos picos dos termogramas que pode ser observado nas tabelas 10 e 11 acima. A principal diferença entre elas está no fato que duas amostras usadas para construir o diagrama de fase da figura 20 foram coincidentemente preparadas nas composições do ponto eutético e do ponto peritético, o que não ocorreu com o diagrama da figura 19, na qual o ponto peritético e o ponto eutético, acredita-se tenham uma fração molar  $x_1 \cong 0,55$  e  $x_1 \cong 0,75$  respectivamente.

Nos termogramas do sistema ácido cáprico + ácido láurico (Anexo 1), na composição próxima ao ponto peritético ( $x_1 \cong 0,5$ ), existem dois picos bem definidos dos quais o menor é o pico do ponto eutético que acaba de surgir, não que o eutético não tenha se formado antes, pode ser que estivesse em uma porção pequena na amostra de forma que o calor liberado na sua transição fosse tão pequeno a ponto de não ser reconhecido pelo equipamento, não sendo representado dessa forma por um pico. Ainda no termograma de composição ( $x_1 \cong 0,5$ ) existe um subpico, pequeno, que representa a fusão da amostra. No termograma ( $x_1 \cong 0,7$ ), ainda deste sistema, com composição próxima a do ponto eutético, existe apenas um pico, mal definido, que representa a fusão do eutético e da amostra. Para o termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico (anexo 2), na composição do ponto peritético ( $x_1 \cong 0,5$ ) existem apenas dois picos bem definidos, o maior referente à fusão do composto *C* e o menor referente ao eutético que é observado pela primeira vez. Na composição do eutético ( $x_1 \cong 0,7$ ) só se nota a presença de um único pico que é a fusão total da amostra e do eutético. Quando são observados os picos dos termogramas destes dois sistemas percebe-se a dificuldade encontrada neste trabalho para montar os seus diagramas de fase (Figuras 19 e 20), porque além dos picos de fusão da amostra, do peritético e do eutético não só nestes dois sistemas, mas em todos os sistemas estudados, foram encontrados outros picos aos quais foram atribuídas as transições que ocorrem no estado sólido (polimorfismos e rearranjo da estrutura cristalina).

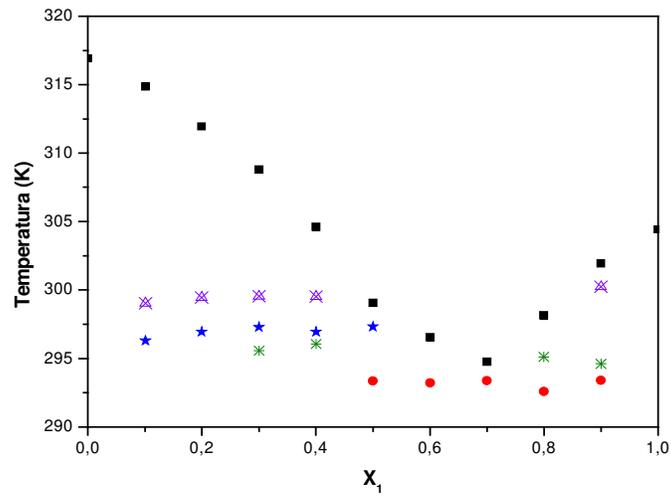


Figura 19 – Diagrama de fase do sistema ácido. cáprico + ácido láurico. ■ temperatura de saturação da amostra; ★ temperatura de fusão do peritético; ◆ temperatura de fusão do eutético; △ \* temperaturas de transição;

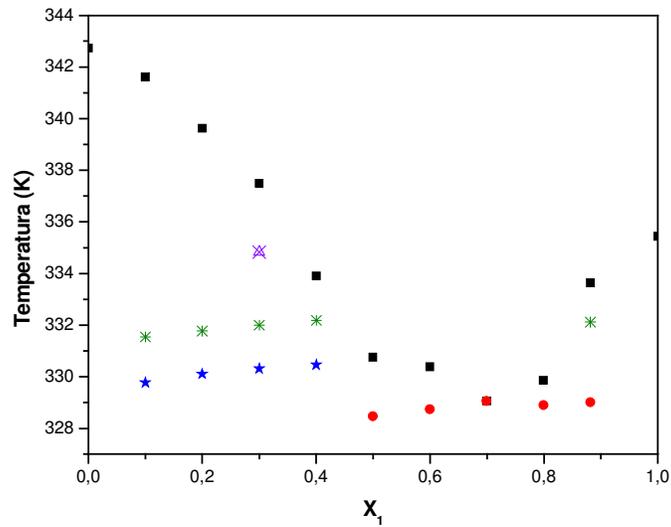


Figura 20 – Diagrama de fase para o sistema ácido palmítico + ácido esteárico. ■ temperatura de saturação da amostra; ★ temperatura de fusão do peritético; ◆ temperatura de fusão do eutético; △ \* temperaturas de transição;

Na Tabela 11, pode-se observar que o valor do calor de transição não segue uma ordem crescente porque em  $x_1 = 0,4$  ele é menor que o calor de transição anterior e posterior, o que não ocorre na Tabela 10. Acontece que para este valor de  $x_1$  nota-se a presença de um subpico que não é observado para a fração molar  $x_1 = 0,3$ . Não se pode afirmar que este subpico não existia para frações molares menores, pode ser que sua presença não tenha sido notada por ser este subpico muito pequeno, imperceptível ao olho do operador, ou devido à escala usada nos termogramas. O fato é que ao separar-se este subpico do pico principal o valor do calor de transição diminui, porque parte dele é atribuída a este subpico. Deixa-se de considerar que o calor de transição é referente a toda área sob o pico (linha azul) para considerar as duas áreas vermelhas que são bem menores (Figura 21). Este subpico é o pico de fusão da amostra e não existe, ou não pode ser distinguido no termograma, do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico, porque a composição da amostra neste diagrama coincidiu com a composição do ponto peritético.

Percebe-se claramente na Figura 22 que com o aumento da fração molar da amostra alguns picos “desaparecem” ou são sobrepostos por aqueles que precisam de maior quantidade de calor para a transição e ao mesmo tempo nota-se o “aparecimento” do pico do ponto eutético que vai se tornando cada vez mais nítido conforme a composição da amostra se aproxima da composição do eutético ( $x_E$ ), quando tem o maior valor do calor de transição ( $Q$ ), da mesma forma como acontece com o ponto peritético, e depois da composição do eutético, o valor do calor de transição do mesmo, logo o tamanho do pico que representa esta transição, diminui. O valor do calor de transição da amostra diminui à medida que se aproxima da composição do ponto peritético, porque a porção do composto na amostra vai se tornando maior. Depois da composição do peritético o calor de transição da amostra volta a aumentar, mas abaixa rapidamente à medida que a porção da solução eutética aumenta na amostra.

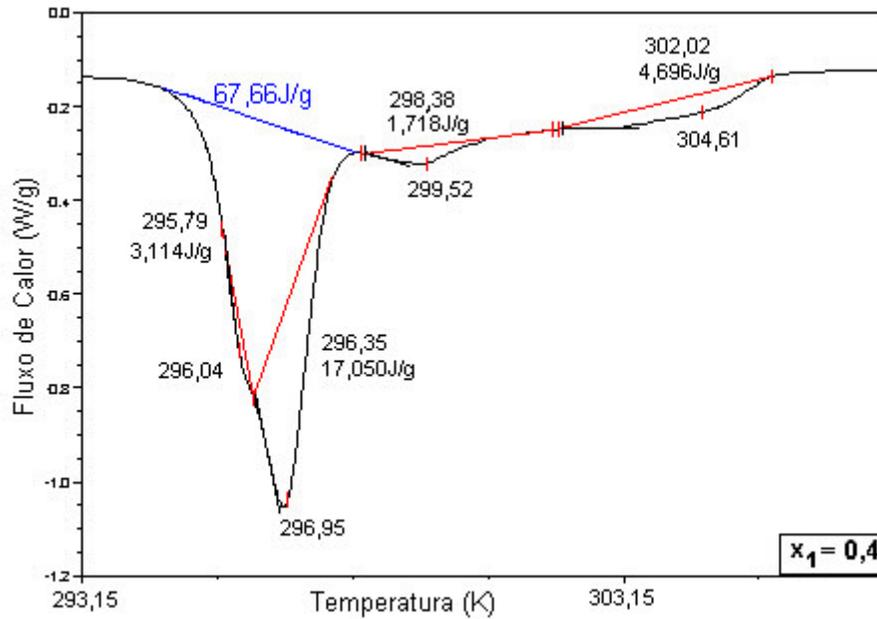


Figura 21 – Termograma do sistema ácido cáprico mais ácido láurico ( $X_1=0,4$ ), a influência do subpico no valor do calor de transição.

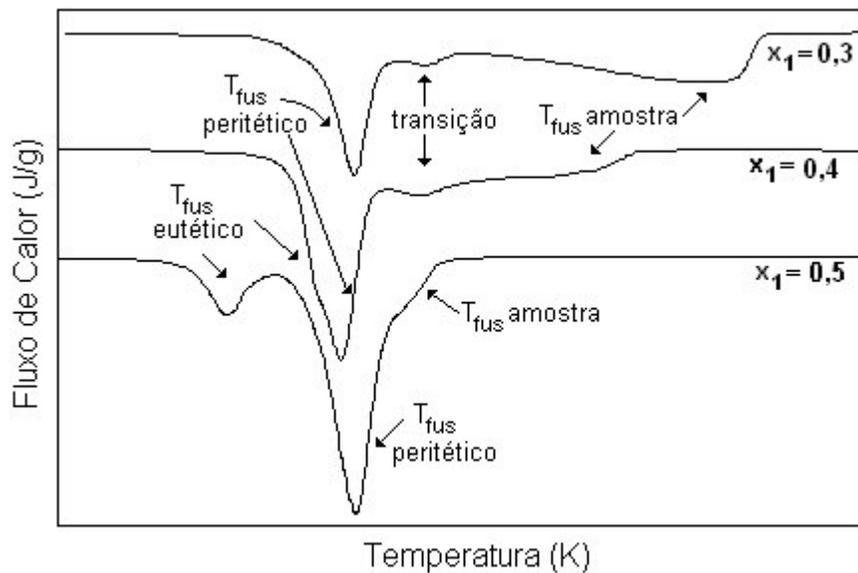


Figura 22 – Termogramas do sistema ácido cáprico mais ácido láurico ( $X_1=0,3$ ;  $X_1=0,4$ ;  $X_1=0,5$ ), mostrando o desenvolvimento dos picos com o aumento da fração molar da amostra.

Infelizmente o equipamento utilizado neste trabalho não permite um estudo mais detalhado do que está acontecendo na amostra, ele somente informa a ocorrência de algum tipo de transição, mas para se descobrir e afirmar com segurança que tipo transição está ocorrendo é necessário o uso de outras técnicas como a de difração de Raios X, Espectrofotometria de infravermelho e Espectrofotometria Ramam.

O calor de transição ( $Q$ ) não pode ser relacionado às transições que ocorrem na fase sólida da mesma forma que foi relacionado à fusão do peritético e do eutético, porque não segue uma ordem crescente ou decrescente de valores, mas geralmente, como pode ser observado nas Tabelas 10 e 11 e nas tabelas do Anexo 3, são (na maioria das vezes) menores que os calores de fusão da amostra, do ponto peritético e do ponto eutético para o mesmo termograma, ou seja, para a mesma amostra. Sendo assim, as temperaturas desses picos foram colocadas nos diagramas de fases de acordo com sua proximidade porque a transição polimórfica ou politípica, desde que as moléculas envolvidas estejam se rearranjando, por exemplo, da forma  $A$  para a forma  $B$ , acontece sempre na mesma temperatura ou em temperaturas muito próximas. No entanto as transições na fase sólida podem ocorrer devido à combinação das moléculas da mistura, ou ocorrer devido ao rearranjo das moléculas de apenas um dos ácidos graxos da mistura, ou ainda pode acontecer de ambas ocorrerem ao mesmo tempo. Em qualquer caso, a porção de amostra que sofre a transição depende da disponibilidade de cada um dos reagentes no meio, por este motivo, o calor de transição ( $Q$ ) é aleatório, independente da fração molar dos componentes da mistura. Como já mencionado anteriormente não foi possível, devido às restrições do equipamento, aprofundar os estudos das transições sofridas pela amostra.

Os diagramas de fase, construídos seguindo os critérios apresentados acima são mostrados a seguir nas Figuras de 23 a 29.

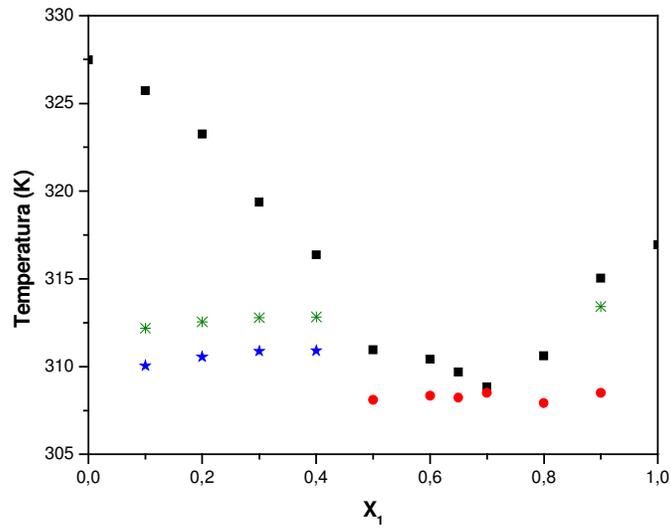


Figura 23 – Diagrama de fases do sistema ácido láurico mais ácido mirístico. ■ temperatura de saturação da amostra; ★ temperatura de fusão do peritético; ◆ temperatura de fusão do eutético; \* temperatura de transição;

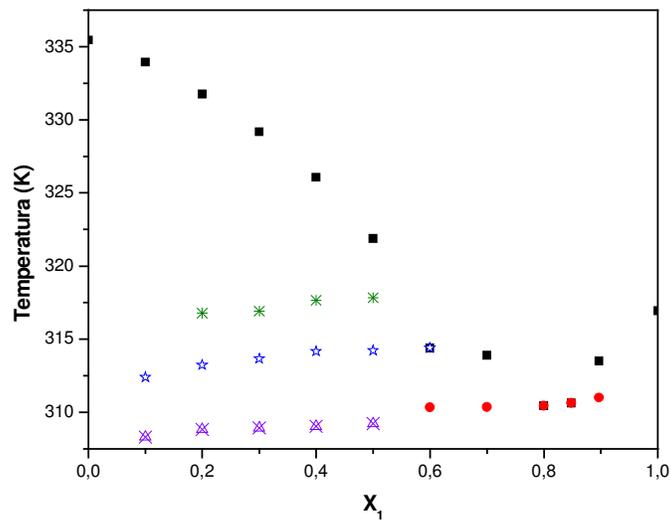


Figura 24 – Diagrama de fases do sistema ac. láurico + ac. palmítico. ■ temperatura de saturação da amostra; ★ temperatura de fusão do peritético; ◆ temperatura de fusão do eutético; × \* × temperaturas de transição;

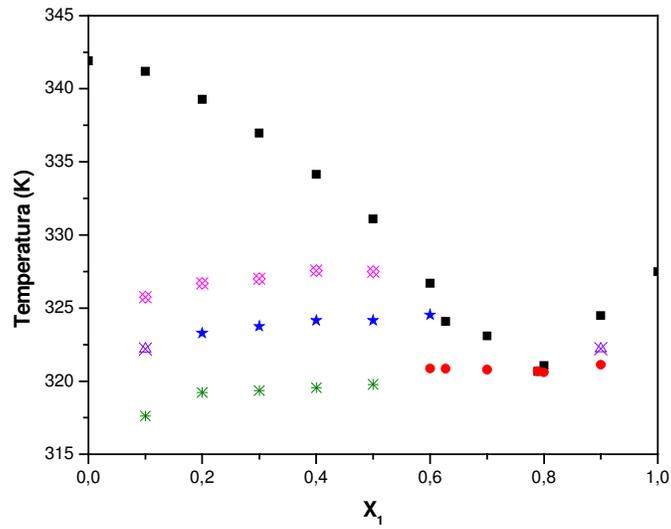


Figura 25 – Diagrama de fases do sistema ácido mirístico + ácido esteárico. ■ temperatura de saturação da amostra; ★ temperatura de fusão do peritético; ◆ temperatura de fusão do eutético; △ \* × temperaturas de transição;

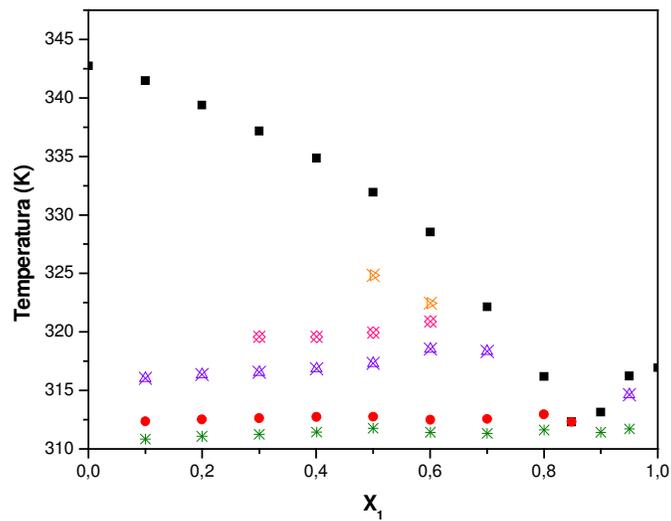


Figura 26 – Diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido esteárico. ■ temperatura de saturação da amostra; ★ temperatura de fusão do peritético; ◆ temperatura de fusão do eutético; △ \* × × temperaturas de transição;

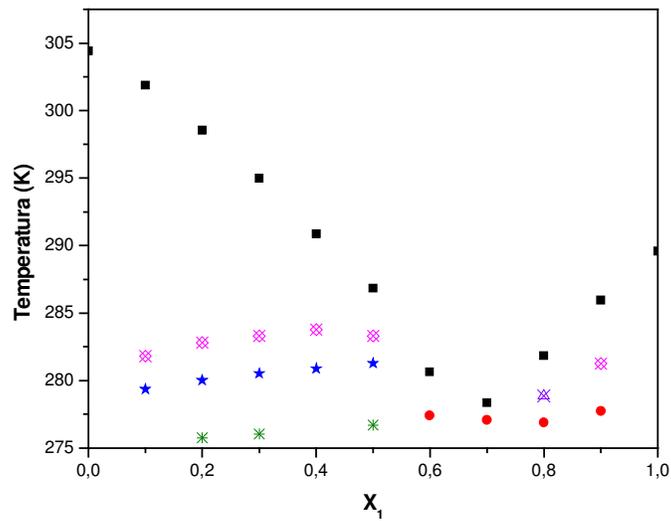


Figura 27 – Diagrama de fases do sistema ácido caprílico + ácido cáprico. ■ temperatura de saturação da amostra; ★ temperatura de fusão do peritético; ◆ temperatura de fusão do eutético; △ \* ⊠ temperaturas de transição;

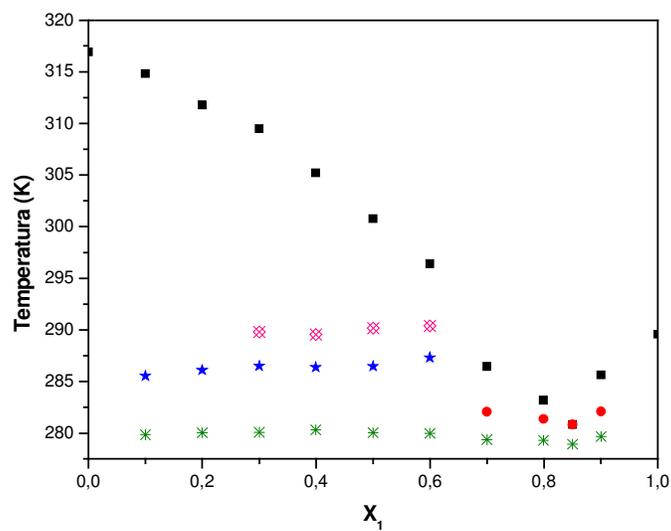


Figura 28 – Diagrama de fases do sistema ácido caprílico mais ácido láurico. ■ temperatura de saturação da amostra; ★ temperatura de fusão do peritético; ◆ temperatura de fusão do eutético; \* ⊠ temperaturas de transição;

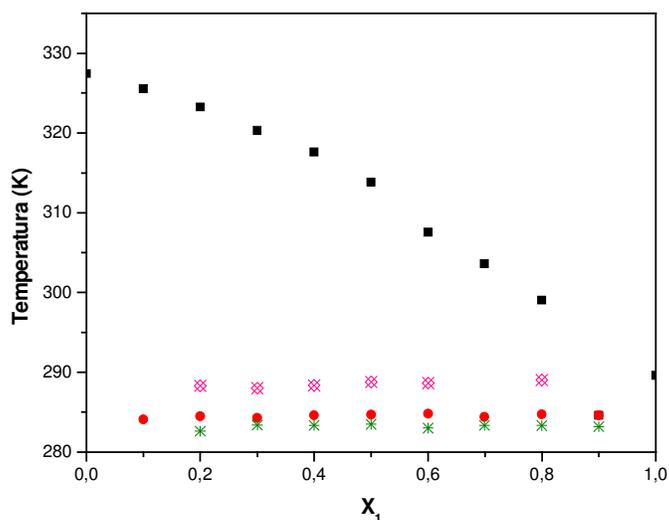


Figura 29 – Diagrama de fases do sistema ácido caprílico mais ácido mirístico. ■ temperatura de saturação da amostra; ◆ temperatura de fusão do eutético; ⊠ \* temperaturas de transição;

Na Tabela 12 estão todos os sistemas estudados neste trabalho e os sistemas que estão escritos em azul são os que não apresentaram transição na fase sólida com temperatura inferior à temperatura de fusão do eutético.

Tabela 12 - Sistemas com temperatura de transição na fase sólida menor que a temperatura de fusão do eutético.

Diferença de carbonos entre as cadeias	Sistema	Composição
2	1	ácido cáprico + ácido láurico
	2	ácido caprílico + ácido cáprico
	3	ácido láurico + ácido mirístico
	4	ácido palmítico + ácido esteárico
	5	ácido caprílico + ácido láurico
4	6	ácido láurico + ácido palmítico
	7	ácido mirístico + ácido esteárico
6	8	ácido caprílico + ácido mirístico
	9	ácido láurico + ácido esteárico

Os sistemas que são formados pelo ácido caprílico (Figuras 27 a 29) mais um outro ácido (cáprico, láurico e mirístico) apresentam uma transição na fase sólida com temperatura um pouco abaixo da temperatura do ponto eutético, esta temperatura aumenta com o aumento da temperatura de fusão do segundo composto da mistura (mais ou menos 4K). Como mostrado nas Figuras 11 e 12, o ácido caprílico tem um subpico cuja temperatura é menor que a temperatura de fusão encontrada na literatura para o ácido caprílico puro. Este subpico pode ser proveniente de alguma impureza da amostra, apesar da mesma ter pureza atestada pelo fabricante superior a 99%, mas também pode se tratar de uma transição polimórfica.

Como todas as amostras do ácido caprílico usadas neste trabalho tem pureza superior a 99% e como não havia disponível uma amostra deste ácido com pureza inferior, fez-se um teste com ácido esteárico. Foram feitas corridas com amostras de ácido esteárico 97% e com ácido esteárico 99%, ao comparar as curvas de ambas às corridas (Figura 30) nota-se que a curva do ácido esteárico com pureza maior tem uma forma mais aguda, que se aproxima mais da forma de um pico ideal, mas não apresenta nenhum subpico, nada que se assemelhe ao que pode ser observado na curva do ácido caprílico (Figura 11 e 12). Por este motivo acredita-se que as transições, com temperaturas menores que a temperatura de fusão do eutético, encontradas nos diagramas das Figuras 27, 28 e 29 sejam algum tipo de transição polimórfica do ácido caprílico que não pode ser observada em toda a extensão do diagrama devido ao fato, já mencionado, da sobreposição dos picos e da escala do termograma, ou mesmo por se tratar de uma transição que ocorra com uma liberação muito pequena de calor.

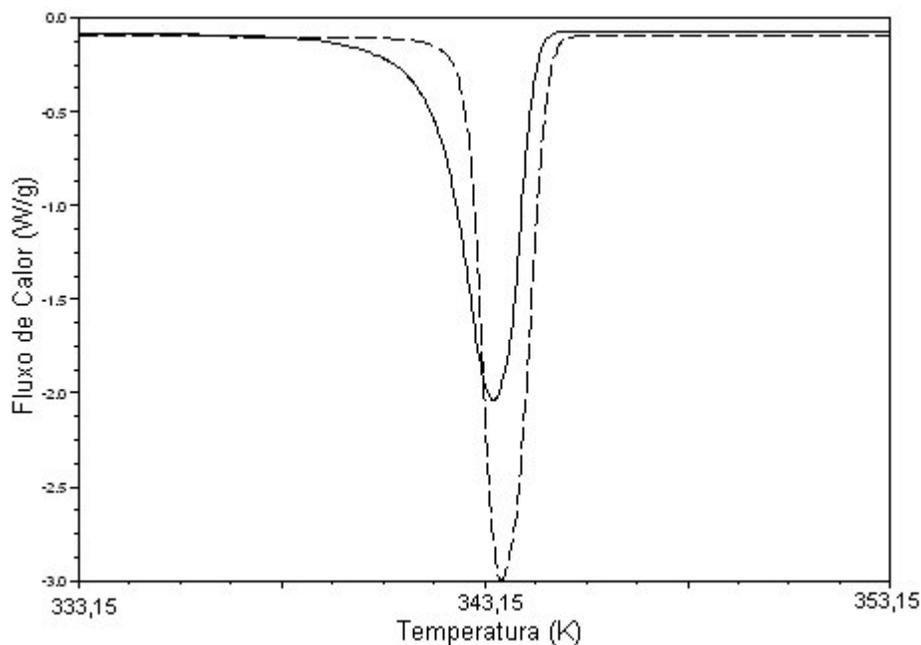


Figura 30 – Comparação das curvas do ácido esteárico com purezas de 99 e 97%.

A literatura traz que o ácido láurico e o ácido esteárico se rearranjam em outras estruturas cristalinas, mas nas fontes consultadas não foi encontrado o valor da temperatura para as transições dos mesmos. Dessa forma não se pode afirmar qual das transições encontradas para os sistemas compostos por estes ácidos graxos se refere às transições polimórficas citadas na literatura.

É estranho o fato dos sistemas (1, 3 e 4) que são formados pelo ácido láurico e pelo ácido esteárico não apresentarem temperaturas de transição menores que a do ponto eutético, já que os outros (6, 7 e 9), excluindo os que têm em sua composição o ácido caprílico, apresentam. Esta diferença de resultados pode ser explicada e entendida com as seguintes possibilidades: nos sistemas 1, 3 e 4 as amostras podem não ter sido resfriadas, até a sua temperatura de transição. Que como já foi mencionado anteriormente, pode ser maior ou menor de acordo com o outro componente do sistema, porque este outro componente pode facilitar ou dificultar a transição de acordo com o tamanho da sua cadeia e a forma como se encontra no espaço. Prova disso é que os únicos sistemas que foram estudados e não apresentaram temperatura de transição menor que a

temperatura de fusão do ponto eutético apresentam uma diferença de apenas dois átomos de carbonos entre suas cadeias, o que facilita a interação dos ácidos graxos desses sistemas dificultando a ocorrência de um outro tipo de transição.

#### **4.2.1 Os calores de transição**

Os calores de transição que são fornecidos pelo equipamento através da integração do pico do termograma, compreendem todas as formas de calor que estão envolvidas no evento térmico e não uma variação de entalpia ou calor específico, que também podem ser obtidos por este mesmo equipamento. O fato é que para se obter estes dados de forma quantitativa o procedimento de calibração e mesmo o procedimento de execução das corridas devem ser feitos de uma forma muito mais complexa e por conseqüência trabalhosa.

A forma adotada neste trabalho para medir esses calores de transição não é a forma mais correta, pois não foi considerado todo o calor envolvido no processo o que seria feito se a integração dos picos do termograma fosse realizada como mostrado na Figura 31, também não foi feito como acima fora mencionado, mas sim como é mostrado na Figura 32.

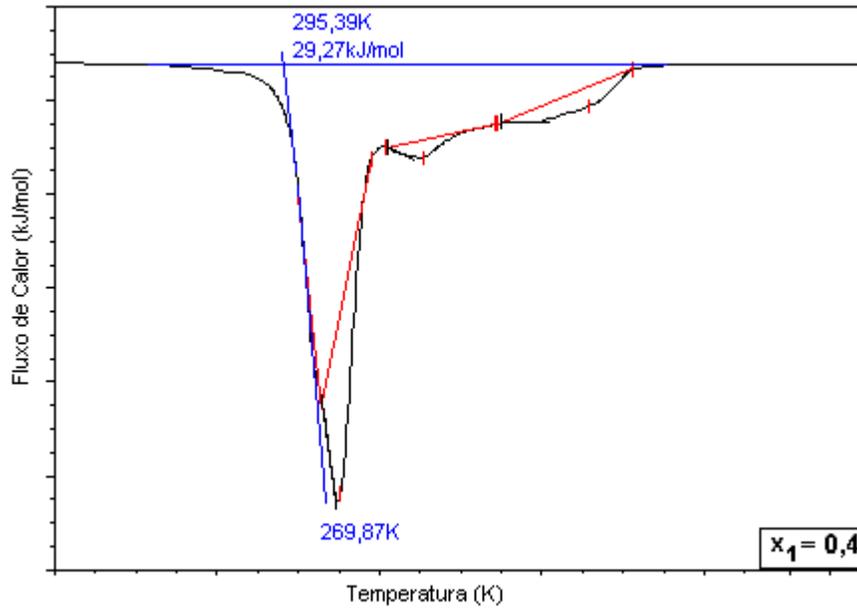


Figura 31 – Determinação de todo calor envolvido na transição.

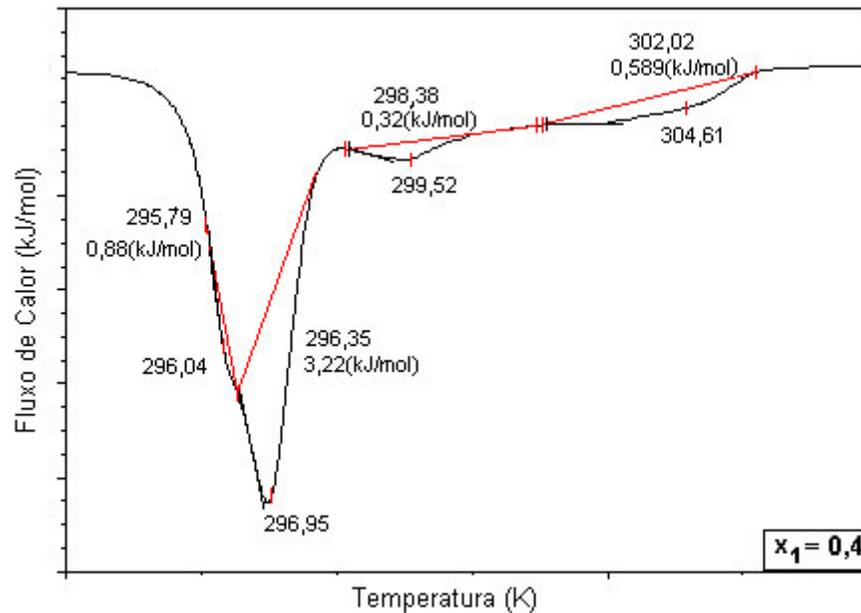


Figura 32 – Determinação do calor envolvido em cada transição, conforme foi feito neste trabalho.

Apesar de neste trabalho não ter sido levado em conta todo o calor envolvido na transição devido à forma de análise adotada, os resultados que foram encontrados ajudaram a construir os diagramas de fase com determinado

grau de certeza, o que a princípio, tendo apenas as temperaturas dos eventos térmicos como referência parecia ser impossível. Como fora discutido na seção 4.2 os calores de transição foram associados às dimensões dos picos e subpicos dos termogramas e as mudanças que ocorriam nos termogramas de acordo com o aumento do componente 1 na fração molar da mistura.

Ao se aquecer as amostras cujas frações molares eram de 0,2 (*u* e *q*), 0,4 (*k* e *d*), 0,5 (*s* e *P*) e 0,7 (*E*) respectivamente, foram obtidos o termograma da Figura 33 e os dados da tabela 13, que foram organizados de forma que fica fácil perceber que com o aumento da fração molar, aumenta-se o valor do calor de transição ao passo que a temperatura na qual ocorre a transição permanece praticamente constante quando se trata do peritético e do eutético, claro que para cada caso os valores das temperaturas são diferentes, sendo a da mistura eutética sempre a menor. O mesmo não ocorre para a temperatura de sauração da amostra. Com estas observações foi possível construir o diagrama de fases da Figura 34, assim como todos os diagramas que neste trabalho foram construídos.

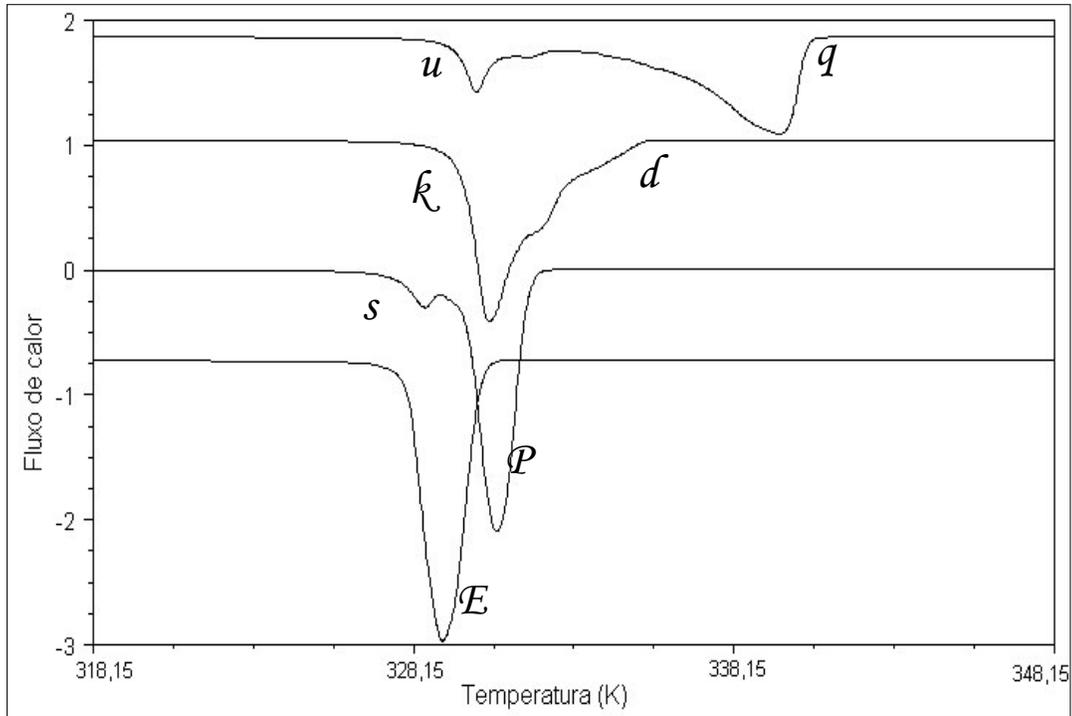


Figura 33 – Termogramas de aquecimento de quatro amostras do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico.

Tabela 13 – Fração molar, temperatura e calor de transição para quatro amostras do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico.

$x_A$		Temp Amostra	Calor (kJ/mol)	$x_A$		Temp Amostra	Calor (kJ/mol)	$x_A$		Temp Amostra	Calor (kJ/mol)
0,2	<i>u</i>	339,62	40,464	0,2	<i>q</i>	330,11	4,434	0,5	<i>s</i>	328,47	41,218
0,4	<i>d</i>	333,90	0,284	0,4	<i>K</i>	330,46	14,778	0,7	<i>E</i>	329,06	50,076
				0,5	<i>P</i>	330,76	41,218				

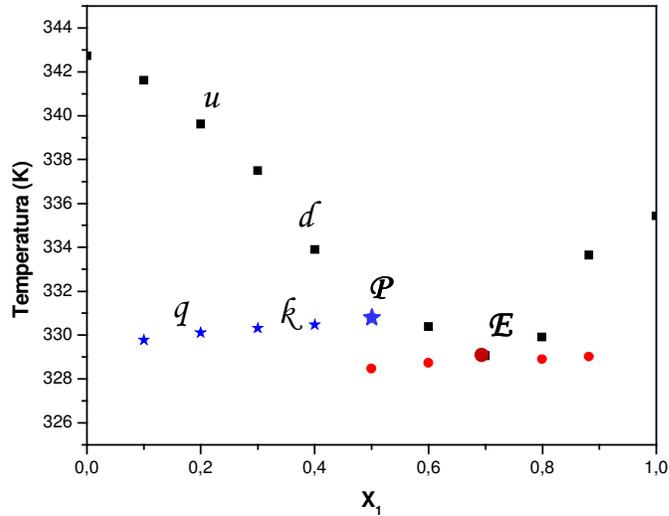


Figura 34 – Diagrama de fases do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico.

### 4.3 Presença do ponto peritético

Segundo SATO (2001), três fases características podem ocorrer em uma mistura sólida binária quando os dois componentes são miscíveis em todas as proporções na fase líquida: uma fase formando uma solução sólida, uma fase eutética e a formação de um composto, ou seja, uma fase peritética.

Como já era de se esperar e de modo a confirmar o que foi descrito por ROLEMBERG et al (2002), o ponto eutético foi observado em todos os diagramas estudados neste trabalho e o ponto peritético foi observado para misturas com diferença de dois e quatro átomos de carbono (Figuras 35 a 37).

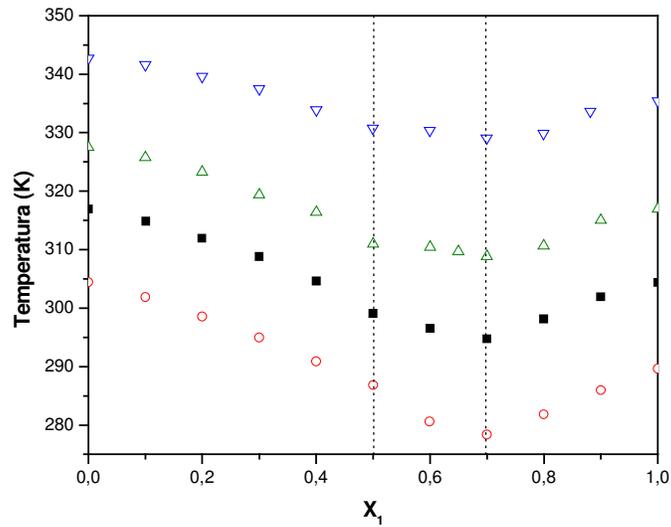


Figura 35 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido dos sistemas com diferença de dois átomos de carbonos entre suas cadeias. ■ ác. cáprico + ácido láurico; ○ ác. caprílico + ácido cáprico; △ ác. láurico + ácido mirístico; ▽ ác. palmítico + ácido esteárico;

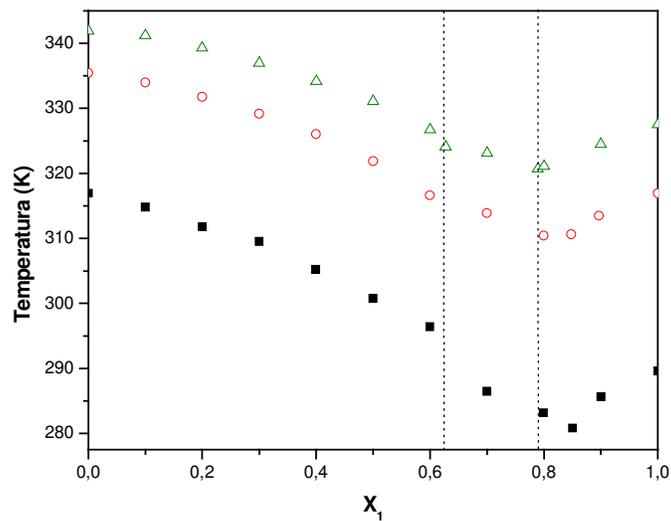


Figura 36 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido dos sistemas com diferença de quatro átomos de carbonos entre suas cadeias. ■ ác. caprílico + ácido láurico; ○ ác. láurico + ácido caprílico; △ ác. mirístico + ácido esteárico;

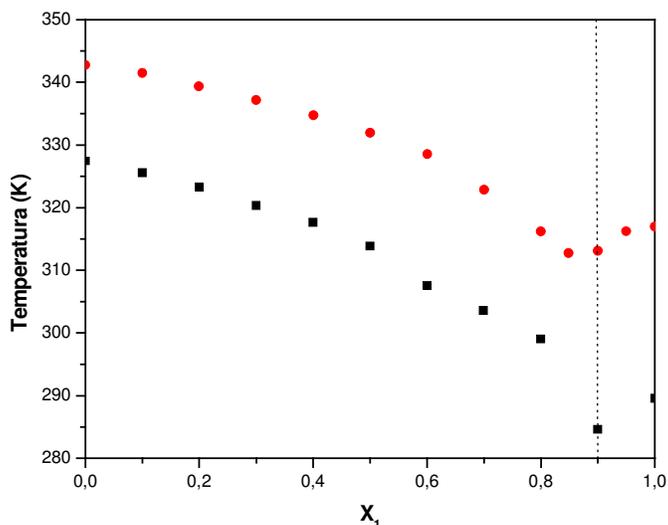


Figura 37 - Diagrama de equilíbrio sólido-líquido sistemas com diferença de seis átomos de carbonos entre suas cadeias. ■ ác. cáprílico + ác. Mirístico; ● ác. láurico + ác. esteárico;

Na Figura 35, pode-se observar a divisão dos diagramas de fase em três regiões bem definidas, a primeira de  $x_1 = 0$ , para o componente de maior peso molecular, até  $x_1 = 0,50$ , sendo esta fração molar a concentração do ponto peritético. A segunda região é determinada pela concentração do ponto peritético até a concentração do ponto eutético,  $x_1 = 0,70$ , e a terceira região inicia-se na composição do ponto eutético e termina em  $x_1 = 1$ . Esta divisão é exatamente a mesma para os quatro sistemas representados na figura 36.

Na Figura 36 também é clara a divisão do diagrama de fases em três regiões, assim como na Figura 35, mas a segunda região, que se inicia na concentração do ponto peritético e finda na composição do ponto eutético, não tem os mesmos valores para as três curvas. O mesmo acontece para a figura 37, que apesar de apresentar somente duas regiões no diagrama de fases, regiões estas que são separadas exatamente pelo ponto eutético, não tem os mesmos valores de concentração para estes pontos. Este fato prova que a diferença de

átomos de carbonos que existe entre as cadeias dos sistemas estudados, além de influenciar na presença do ponto peritético que é acentuada para diferenças de dois e quatro átomos de carbono também influencia a formação do composto peritético que deixa de se formar nas mesmas proporções, como acontecia para os sistemas cuja diferença de átomos de carbono entre as cadeias era de apenas dois.

O comportamento das fases é reflexo das interações que ocorrem entre as moléculas, essas interações entre as moléculas estão relacionadas à forma e ao tamanho das mesmas e, principalmente no caso de misturas, o balanço das interações entre moléculas iguais e moléculas diferentes determina o comportamento dessas fases e por conseqüência a formação ou não do composto peritético.

Como observado na figura 37, quando os sistemas apresentam uma diferença de seis átomos de carbono entre suas cadeias, apenas o ponto eutético é observado. Para poder-se afirmar que o ponto peritético deixa realmente de existir para sistemas com diferenças iguais ou maiores a seis átomos de carbono entre as cadeias deve-se trabalhar com intervalos menores de frações molares, porque os picos do eutético e do peritético podem estar a uma distância tão pequena um do outro que acabam se sobrepondo tornando-se impossível separá-los. Trabalhando-se com amostras cuja composição varie de 0,01 molar, é como se a região em torno do ponto eutético fosse ampliada.

Como foi observado por ROLEMBERG et al, se for fixado um ácido graxo e a partir deste for trocado o segundo componente do sistema, aumentando-se a diferença entre o número de átomos de carbono que compõe cada cadeia, têm-se a impressão que à medida que se aumenta a diferença de carbonos entre as cadeias o ponto peritético caminha em direção ao ponto eutético, até que em um determinado momento, a presença do peritético não é mais notada. Isto pode ser confirmado pelos diagramas representados nas Figuras 38, 39 e 40. Nas Figuras 38 e 39 a temperatura de fusão do ponto peritético da curva preta é praticamente igual à temperatura de fusão do ponto eutético da curva vermelha (linha verde

pontilhada), a mesma relação não foi obtida na Figura 40, onde ao invés de se fixar o composto de menor ponto de fusão foi mantido fixo o composto de maior ponto de fusão (maior cadeia carbônica).

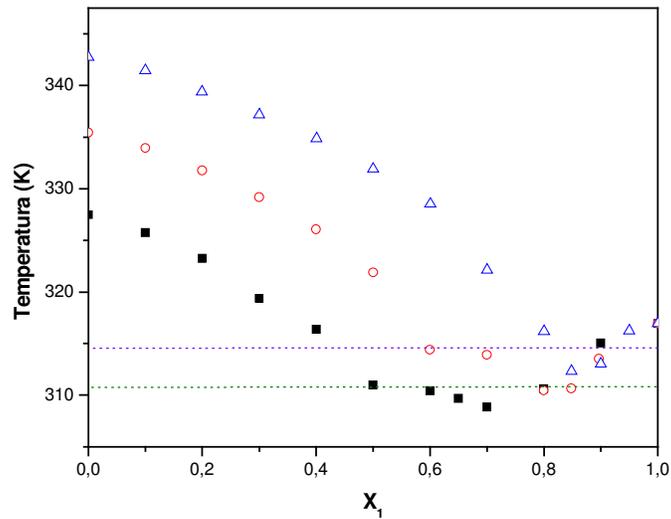


Figura 38 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido de três sistemas de ácidos graxos saturados, mantendo um dos ácidos graxos fixo. ■ ác. láurico + ác. mirístico; ○ ác. láurico + ác. palmítico; △ ác. láurico + ác. esteárico.

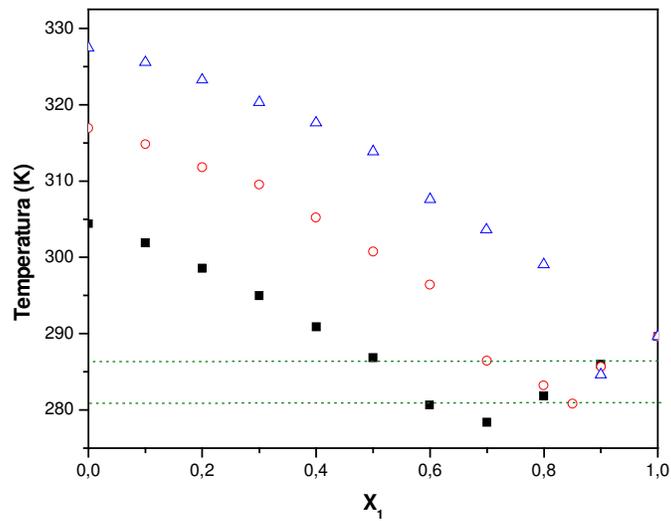


Figura 39 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido de três sistemas de ácidos graxos saturados, mantendo fixo um dos ácidos graxos fixo. ■ ác. caprílico + ác. cáprico; ○ ác. caprílico+ ác. láurico; △ ác. caprílico + ác. mirístico.

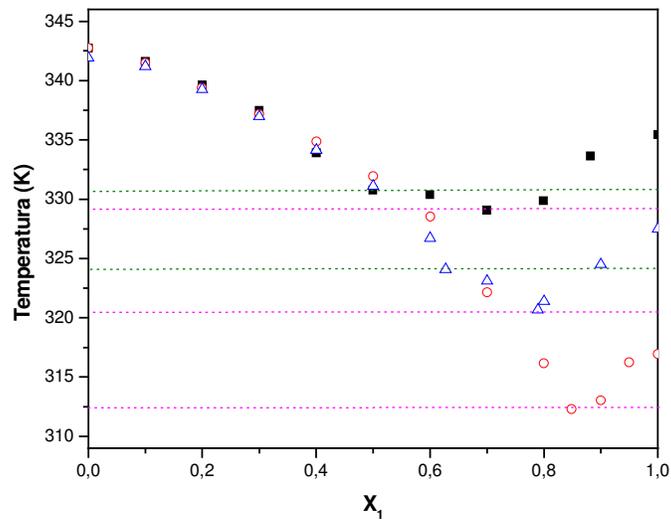


Figura 40 – Diagrama de equilíbrio sólido-líquido de três sistemas de ácidos graxos saturados, mantendo fixo um dos ácidos graxos fixo. ■ ác. palmítico + ác. esteárico; ○ ác. láurico + ác. esteárico; △ ác. mirístico + ác. esteárico.

#### 4.4 Modelagem Termodinâmica e Predição das Curvas de Equilíbrio Sólido-Líquido

Todos os sistemas estudados neste trabalho foram modelados termodinamicamente, pelo programa desenvolvido por ROLEMBERG et al (2002). A curva do ajuste foi construída seguindo-se apenas o modelo de Margules, com a não idealidade da fase sólida representada pela proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995). Neste caso o programa ajusta simultaneamente o valor de  $\Delta G^0$ , associado a reação do peritético na fase sólida (Equação 19) e o parâmetro de interação binária  $A_{12}$ , do modelo de Margules dois sufixos para a fase líquida composta somente pelos componentes 1 e 2 (Equação 6). O parâmetro correspondente à proporção estequiométrica para a formação do composto,  $\nu_i$ , é previamente estipulado. A proporção estequiométrica que fornecer o melhor ajuste é empregada na predição do diagrama. A Figura 41 é um exemplo do resultado do ajuste obtido através deste programa.

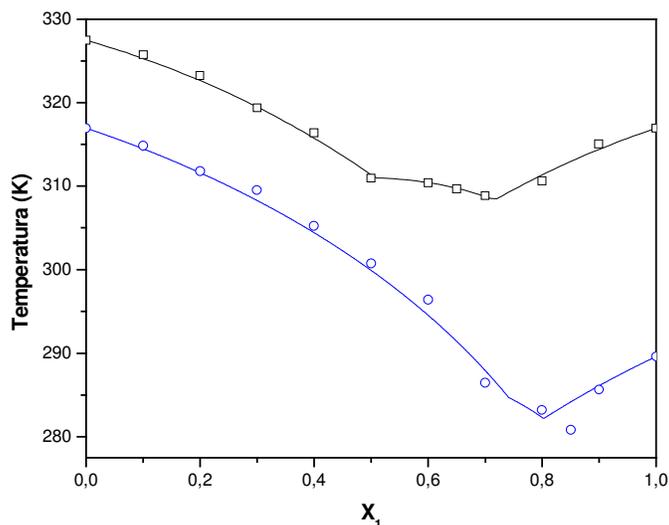


Figura 41 – □ pontos experimentais do sistema ac. láurico (1) + ac. mirístico (2); ○ pontos experimentais do sistema ac. caprílico + ac. láurico; —, — curvas do ajuste Margules-DOHERTY (ROLEMBERG et al, 2002).

Todos os sistemas foram ajustados usando-se uma proporção de um para um na formação do composto peritético. Pode-se observar através dos gráficos dos ajustes dos demais sistemas do trabalho (Anexo 4), que os resultados são muitos bons exceto para o sistema ácido caprílico mais ácido láurico representado pela curva azul na Figura 41 acima. Para este sistema, não se obteve uma aproximação tão boa da curva ajustada com os pontos experimentais, mas mesmo assim é possível separar o diagrama em três regiões, o que torna claro a capacidade do programa em representar as curvas de equilíbrio deste tipo de sistemas. Na maioria dos casos o ajuste conseguiu descrever de modo satisfatório as linhas referentes ao ponto eutético e ao ponto peritético.

Em três sistemas foram testadas outras proporções estequiométricas, para verificar o resultado do ajuste do programa. Estes três sistemas são ácido caprílico + ácido cáprico ( $x_p \cong 0,6$ ), ácido caprílico + ácido láurico ( $x_p \cong 0,7$ ) e ácido láurico + ácido esteárico (não há peritético), estes sistemas têm diferença de 2, 4 e 6 átomos de carbonos entre suas cadeias respectivamente. As Figuras 42, 43 e 44 mostram o resultado das variações na estequiometria da reação de formação do peritético<sup>7</sup>. Pode-se observar nas figuras, que a alteração da estequiometria só causou uma diferença significativa no diagrama da Figura 43 e esta diferença não tornou a curva ajustada mais próxima dos pontos experimentais, ao contrário, tornou-se quase impossível através das curvas ajustadas dividir o diagrama em três regiões, o que pode ser feito com os pontos experimentais e um ajuste para a estequiometria de 1:1. Na Figura 43, pode-se notar que o comportamento da curva de ajuste se altera sutilmente com a variação da estequiometria, fazendo com que a presença do peritético deixe de ser representada pela curva conforme a proporção de A diminui. Para os outros valores de coeficientes estequiométricos, nas quais, a proporção de A aumenta, o sistema não é bem ajustado, mas mesmo assim, é possível dividir a curva ajustada em três curvas com inclinações diferentes. A variação do coeficiente

<sup>7</sup> A reação de formação do composto peritético, como já mencionada anteriormente é dada por:  
 $aA + bB \rightleftharpoons C$ .

estequiométrico para o diagrama da Figura 44 não causa qualquer alteração no comportamento da curva ajustada.

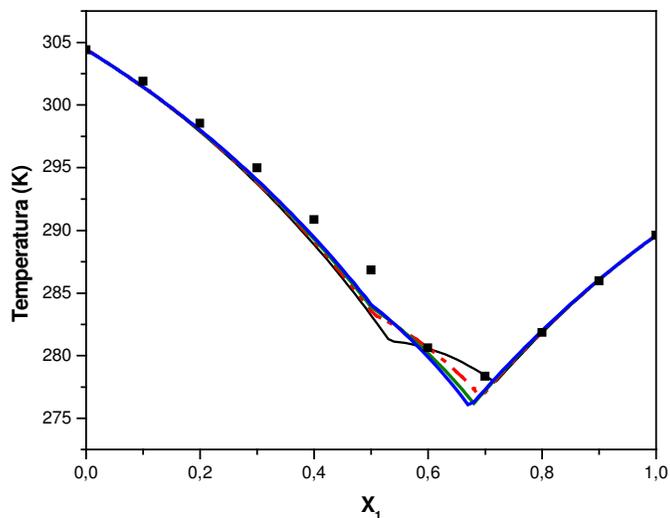


Figura 42 – Variação da estequiometria na formação do composto  $C$ . Sistema ác. caprílico + ác. cáprico. ■ pontos experimentais; — 1:1; - - - 1:2; — 1:3; — 1:4;

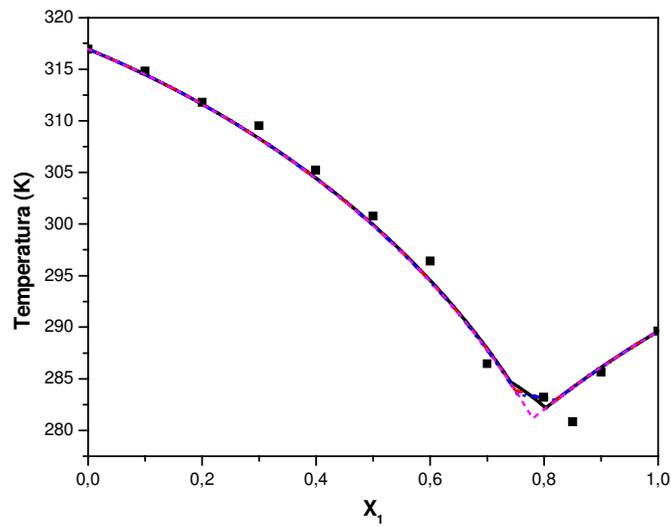


Figura 43 – Variação da estequiometria na formação do composto  $C$ . Sistema ác. caprílico + ác. láurico. ■ pontos experimentais; — 1:1; - - - 2:1; - · - · 3:1; — 1:2 e 1:3.

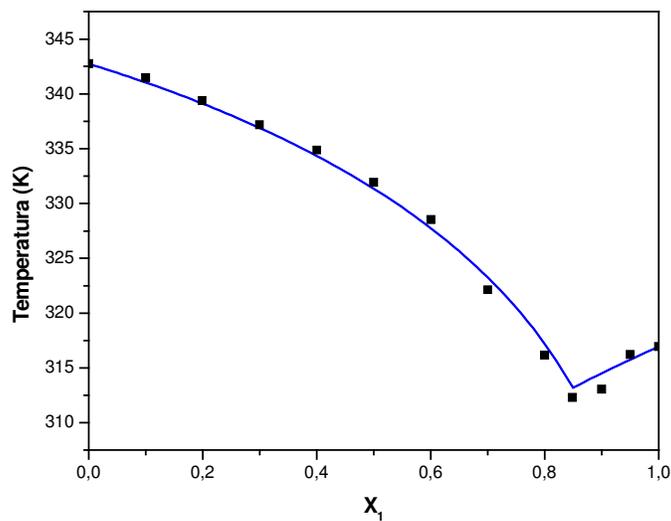


Figura 44 – Variação da proporção estequiométrica na formação do composto  $C$ . Sistema ácido láurico + ácido esteárico. ■ pontos experimentais; — 1:1, 1:2, 2:1, 3:2.

Os diferentes comportamentos encontrados para as curvas ajustadas com diferentes valores para os coeficientes estequiométricos, mostram que a formação do ponto peritético está relacionada à disponibilidade de um dos compostos, é como se um deles se comportasse como o reagente limitante. Tomando como exemplo o diagrama de fases do sistema sílica + alumina (Figura 45 (a)), na composição de 70% em peso de alumina, forma-se um composto peritético ( $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) que funde a  $1800^\circ C$ , originando um líquido com 52% de alumina (ponto a) e  $Al_2O_3$  puro (ponto c). À medida que se resfria uma amostra de composição *d* (Figura 45), esta começa a se solidificar em *e*, conforme diminui-se a temperatura, o líquido se torna mais rico em alumina, até que na temperatura de  $1800^\circ C$ , inicia-se a formação do composto sólido peritético  $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$  e  $Al_2O_3$  puro (AZEVEDO, 1995). Ao longo do patamar indicado na Figura 45 (b) pelo ponto *f*, todo o líquido reage com parte da alumina sólida formando o peritético. Neste caso, tem-se a impressão que o líquido é o reagente limitante da reação, que cessa quando o mesmo termina. No estudo da fusão e cristalização peritética em sistemas metálicos ou de super-condutores, ASWAL (1998) diz que na reação peritética clássica ( $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ ), a fase  $\beta$  (composto peritético) nucleia e cresce na superfície da fase sólida  $\alpha$  (neste trabalho, ácido graxo sólido), uma vez que a fase  $\beta$  se forma sobre a fase  $\alpha$ , a reação peritética cessa porque só poderia ocorrer através de uma difusão muito lenta no estado sólido através da camada de  $\beta$ , o que torna impossível a cristalização completa da fase  $\beta$ .

No caso dos sistemas estudados neste trabalho, nada se pode afirmar sobre a reação peritética, sem que um estudo mais detalhado da mesma possa ser realizado, mas é evidente que o tamanho das cadeias carbônicas que compõem os sistemas influencia na ocorrência ou não deste composto e na composição do mesmo. Infelizmente a modelagem só permitiu concluir que a estequiometria da reação tem maior influência nos sistemas cujas cadeias se diferenciam de apenas dois átomos de carbono. Não deixando claro dessa forma o quanto a estequiometria pode influenciar na formação do composto peritético e

se realmente há a possibilidade de se considerar um dos ácidos graxos, no caso o A, como reagente limitante da reação. Ou se para os ácidos graxos a reação peritética ocorre da mesma forma como ocorre para os sistemas metálicos, sendo interrompida pela lentidão da difusão na fase sólida.

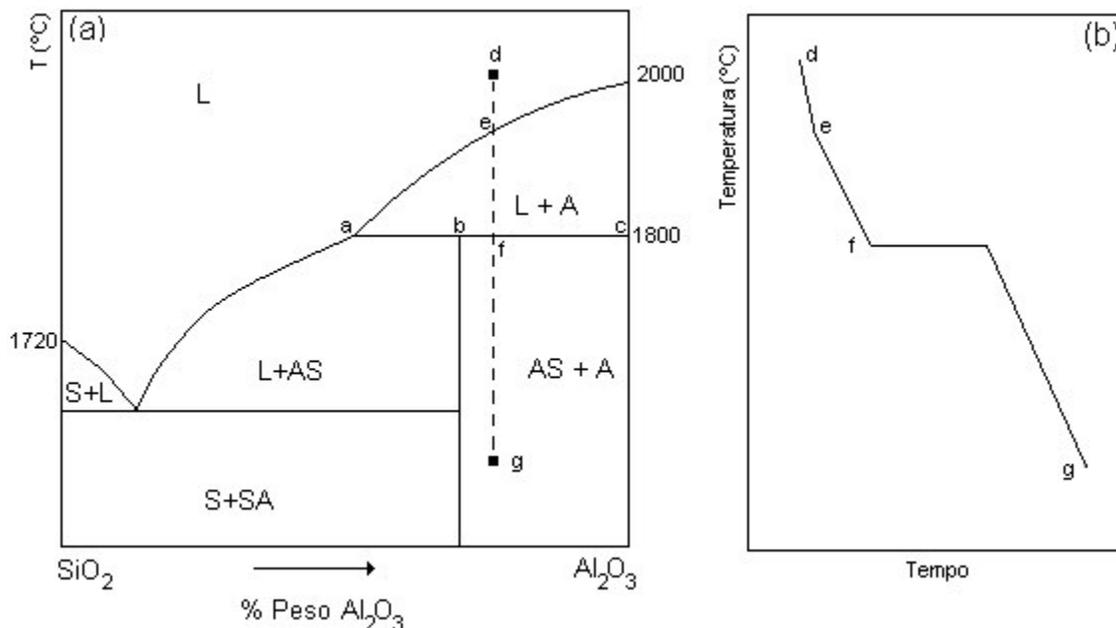


Figura 45 – (a) Diagrama de fases (ESL) do sistema sílica (S) + alumina (A). A 70% em peso de alumina, ponto **f** forma-se o composto  $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$  (AS). (b) curva de resfriamento de uma mistura com 80% em peso de alumina. (AZEVEDO, 1995).

A Figura 46 a seguir mostra para o sistema ácido palmítico mais ácido esteárico, como o mesmo pode ser dividido em seis regiões, da mesma forma como foi feita a divisão para o diagrama da Figura 45 (a) e o diagrama da Figura 19 (a). A divisão representada pela linha tracejada preta, na vertical, é uma forma de representar a separação da região onde só existe  $B^s + C^s$  da região onde existe  $C^s + L$  ou  $C^s + A$ , dependendo da temperatura na qual a amostra se encontra. O ponto exato onde esta linha tracejada deveria passar é desconhecido, pelo fato de não ser conhecida a composição do peritético. Esta divisão também

se aplica para os diagramas de fase do Anexo 4, sendo válida também para eles a questão do posicionamento da linha tracejada.

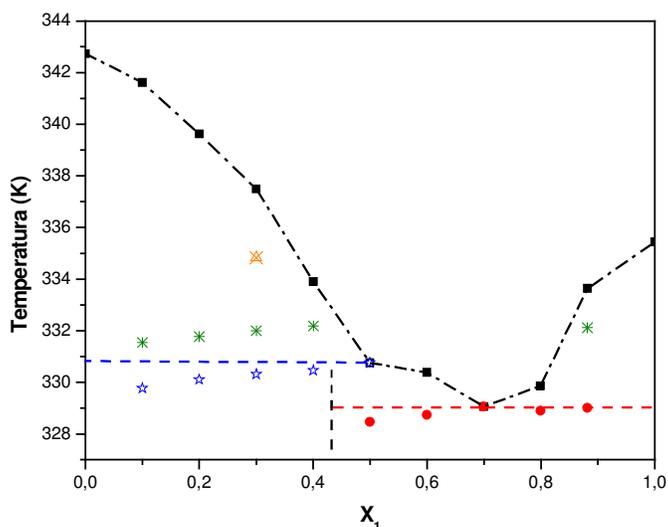


Figura 46 – Diagrama de fases do sistema ácido palmítico mais ácido esteárico com as mesmas divisões encontradas na literatura para os diagramas de equilíbrio sólido-líquido.

De fato, quando a diferença entre os números de átomos de carbonos dos compostos puros torna-se igual ou superior a seis, o emprego da metodologia sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) não mais se justifica. O ponto peritético aproxima-se bastante do ponto eutético e sua presença só pode ser detectada através de uma análise da curva de transição de fases sólido/peritético, fornecida pela curva térmica diferencial de *DSC*. O aspecto da curva de equilíbrio na região do líquido praticamente não sofre desvios até a região do ponto eutético. Desta forma, todas as correções impostas ao ajuste se acumulam no parâmetro do coeficiente de atividade (parâmetro  $A_{12}$ ), gerando uma curva de equilíbrio em que apenas o ponto eutético torna-se evidente. Os resultados do ajuste para  $\Delta G^0$  assumem valores cada vez maiores (tendendo a valores positivos), o que leva a uma constante de equilíbrio próxima de zero, isto é, o procedimento adotado

acaba considerando que praticamente não existe uma “reação” para a formação do peritético.

Tabela 14 – Energia livre de Gibbs e parâmetros de interação para reação de formação do composto peritético.

Sistemas	Número	Peritético	$\Delta G$ (cal/mol)	$A_{12}$ (cal/mol)
ácido cáprico + ácido láurico	1	1:1	-382,95	-308,31
		1:1	-304,77	-270,29
		1:2	-270,53	-339,10
		1:3	-243,46	-350,58
ácido caprílico + ácido cáprico	2	2:1	-303,01	370,77
		3:1	-157,21	-209,06
		3:2	-148,95	309,40
		2:3	-148,95	-0,71
ácido láurico + ácido mirístico	3	1:1	-414,77	-353,75
ácido palmítico + ácido esteárico	4	1:1	-211,91	-315,17
		1:1	-231,23	-97,08
		1:2	-238,59	1,92
		1:3	-238,59	1,9157
ácido caprílico + ácido láurico	5	2:1	-237,18	-150,20
		3:1	-241,63	-189,00
		3:2	-232,32	-240,37
		3:2	-238,71	-84,76
ácido láurico + ácido palmítico	6	1:1	-392,26	-259,74
ácido mirístico + ácido esteárico	7	1:1	-308,51	-191,77
ácido caprílico + ácido mirístico	8	1:1	-72,50	-1,03
		1:1	-120,15	-0,56
		1:2		
		1:3		
ácido láurico + ácido esteárico	9	2:1	-120,14	0,54
		3:2		
		2:3		

Nota: As linhas em branco da tabela não foram preenchidas porque o programa não gerou resultados para os coeficientes estequiométricos usados.

São apresentados os valores obtidos por ajuste para o parâmetro de interação do modelo de Margules, juntamente com os valores de  $\Delta G^0$  ajustados para os sistemas contendo misturas de ácidos graxos saturados. Testou-se no caso destes sistemas diferentes estratégias de ajuste dos parâmetros do ponto peritético.

No caso dos sistemas com diferenças de dois átomos de carbono (sistema 1, 2, 3 e 4) a vantagem da modelagem sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) é expressiva, permitindo que as equações descrevam o comportamento experimental observado com bastante precisão. Para o sistema com diferença de 4 átomos de carbono (sistema 5, 6 e 7) a vantagem da abordagem sugerida por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) já é bem menor, trazendo uma melhoria muito pequena na descrição do sistema. Para diferenças maiores que 4 átomos de carbono entre as cadeias dos ácidos graxos este método não trouxe qualquer vantagem, pois as curvas de equilíbrio calculadas foram muito próximas entre si, praticamente não diferenciáveis, assim como também os próprios parâmetros  $A_{12}$ . Deve-se também mencionar que os melhores resultados obtidos com o método proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995), no caso específico de sistemas com diferença de até 4 átomos de carbono está associado a valores de  $\Delta G^0$  negativos. Quando a presença do peritético não é relevante e/ou não afeta a curva da fase líquida, os valores de  $\Delta G^0$  tendem a ser positivos, tornando a constante da reação muito pequena ou nula, de forma que do ponto de vista da modelagem o sistema torna-se uma mistura com um simples ponto eutético, passível de ser modelado com o uso exclusivamente do modelo de Margules.

Todos os sistemas, cuja proporção estequiométrica é de 1:1, apresentam parâmetros de interação  $A_{12}$  menores do que zero, o que corresponde a desvios negativos da idealidade ( $\gamma_i < 1,0$ ). Um fato que vale a pena ser mencionado é o comportamento do coeficiente de atividade da fase líquida. Na Figura 47 as duas curvas em azul representam o coeficiente de atividade do sistema ácido láurico mais ácido esteárico ( $C_{12}C_{18}$ ) e as curvas em preto representam o coeficiente de atividade do sistema ácido láurico mais ácido palmítico ( $C_{12}C_{16}$ ). Estes dois

sistemas só diferem um do outro no número de grupos  $\text{CH}_2$  em suas cadeias. Era de se esperar que os coeficientes de atividade do sistema ácido láurico mais ácido esteárico ( $\text{C}_{12}\text{C}_{18}$ ) se distanciassem mais da idealidade do que os coeficientes de atividade do segundo sistema, ácido láurico mais ácido palmítico ( $\text{C}_{12}\text{C}_{16}$ ), visto que a semelhança das moléculas influencia na tendência das mesmas se aproximarem do comportamento ideal. O comportamento observado foi exatamente o oposto. Possivelmente a descrição não adequada da não idealidade da fase sólida, leva a superestimar a não idealidade da fase líquida.

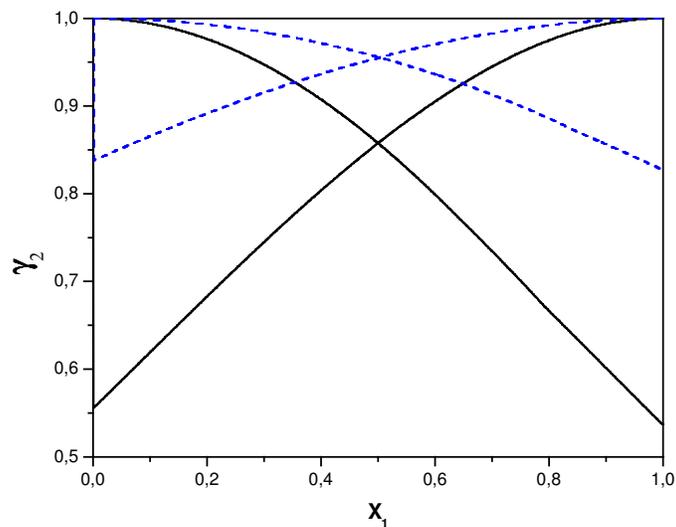


Figura 47 – Diagrama do comportamento do coeficiente de atividade das fases líquidas versus a composição: **---** ácido láurico + ácido esteárico; **—** ácido láurico + ácido palmítico.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial se mostrou muito útil para construção de diagramas de fase. É uma técnica que fornece muitas informações sobre as amostras. São tantas as informações encontradas em um termograma que a interpretação dos mesmos se torna difícil, o que pode levar a erros que podem comprometer o trabalho. Por exemplo, pode-se afirmar que um pico se refere à fusão da amostra, mas este pico pode ter surgido devido a algum outro evento que ocorreu na amostra, sem ser necessariamente, a fusão da mesma. Para que as informações do termograma possam ser bem explicadas faz-se necessário o uso de outras ferramentas de análise, como por exemplo, a Difração de raios X e Espectroscopia de Infravermelho entre outras. Ou seja, a técnica de DSC é eficiente, mas chega-se a um determinado ponto onde são obtidos mais dados do que se pode facilmente compreender.

O estudo de erro mostrou que a técnica de DSC permite uma boa reprodutibilidade dos resultados, com desvios considerados aceitáveis. E mostra também ser muito importante o cuidado desde o preparo das amostras até que as mesmas sejam retiradas do equipamento além do conhecimento técnico e cuidados que o operador do equipamento deve ter, visto que o operador é uma das maiores fontes de erro. Também é muito difícil a interpretar os termogramas, decidir qual pico do mesmo se refere a qual evento térmico da amostra, a forma como delimitar um pico. Fatores estes que podem contribuir bastante com o aumento do erro nos resultados finais.

Foi satisfatório o resultado da comparação dos resultados deste trabalho com resultados encontrados na literatura, mesmo sendo estes resultados hora mais próximos, hora mais distantes dos valores da literatura, mas mesmo assim com desvios aceitáveis. Nos pontos onde esses desvios se apresentaram mais significativos, principalmente quando comparados aos dados de ROLEMBERG et al, obtidos através da mesma técnica, pode-se encontrar uma explicação para os mesmos.

A construção dos diagramas de fase a partir dos termogramas usando os calores de fusão de cada transição sofrida pela amostra mostrou ser uma forma interessante, porque ajuda a compreender melhor o que é cada pico do termograma e a dispor estes picos de forma mais acertada no diagrama de fases. Infelizmente o calor de fusão não pode ser aplicado às demais transições que não a do peritético, do eutético e da fusão da amostra por não manter uma variação crescente ou decrescente de seus valores.

Como mencionado por ROLEMBERG et al, pôde-se por este trabalho, confirmar com uma variação maior dos ácidos graxos usados e uma quantidade maior de dados, a relação que existe entre o tamanho das cadeias dos ácidos graxos com a presença ou não do ponto peritético em um sistema composto pelos mesmos. Confirma-se também, o deslocamento do ponto peritético em direção ao ponto eutético conforme o número de átomos de carbono na cadeia dos ácidos graxos aumenta.

A modelagem termodinâmica da fase sólida proposta por SLAUGHER e DOHERTY, mostrou-se eficiente para estes sistemas, representando bem a curva de equilíbrio destes sistemas junto com a equação de Margules dois sufixos na fase líquida. Sendo que o programa apresenta uma pequena falha no cálculo do coeficiente de atividade quando  $x_1 = 0$ , pois gera um resultado incoerente ( $\gamma_2 = 1$ ).

Para futuros trabalhos pode-se buscar entender de forma mais detalhada o ponto peritético (se é realmente uma reação, porque ocorre e qual sua composição, por exemplo). Este estudo pode ser realizado através de Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho, por exemplo. Pode-se também usar técnicas fotográficas para se obter mais informações sobre os cristais que se formam nas composições do peritético e do eutético, talvez seja possível fazer uso das mesmas técnicas usadas para o estudo da cristalografia dos metais.

O equipamento de DSC pode ser usado para tirar dados de equilíbrio de outros sistemas graxos como triglicerídeos ou óleos e gorduras, buscando uma

técnica para facilitar a compreensão dos termogramas e a separação dos picos do mesmo. Também podem ser medidos dados de entalpia dessas substâncias, já que os dados que se encontram na literatura não são muito recentes.

O programa que foi desenvolvido por ROLEMBERG et al (2002) pode ser aprimorado, buscando outros modelos que possam representar melhor o comportamento da fase sólida, mas para tanto, faz-se necessário conhecer melhor o comportamento dessas substâncias no estado sólido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ASWAL, D. K. SHIMMURA, M. KUMAGAWA, M. In situ measurement of the growth rate of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  single crystals. Journal of crystal growth. v.197, p.379-382, 1999.

AZEVEDO, E. G. Termodinâmica aplicada. Lisboa: Escolar, 1995 .

BAKKER, B.H, VAN PUTTE, K.P.A.M. Journal american of oil chemistry society. n.64, p.1138, 1987.

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

BARFORD, N.C. Experimental measurements: precision, error and truth. Chichester : J. Wiley, 2. ed, 1985.

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

CASTRO, C.A.N., LOURENÇO, M.J.V, SAMPAIO, M.O. Calibration of a DSC: its importance for the traceability and uncertainty of thermal measurements. Thermochimica Acta. v.347, p.85-91, 2000.

CHAPMAN, D. The polymorphism of glycerides. Chemical Reviews. v.62,n.5, p.433-456, 1961.

CHEN, D., GREEN, A., DOLLIMORE, D. DSC: the importance of baseline calibration. Thermochimica Acta. v.284, p.429-433, 1996.

COUTINHO, J. A. P.; ANDERSEN, S. I. STENBY, E. H. Solid-liquid equilibrium of n-alkanes using the chain delta lattice parameter model. Fluid Phase Equilibria. v.117, p.138-145, 1996.

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

COUTINHO, J.A.P., RUFFIER-MERAY, V., CALANGE, S. The Canadian Journal of Chemical Engineering. v.75, p.1075-1079, 1997.

ELISABETTINI, P., DESMEDT, A., DURANT, F. Polymorphism of stabilized and nonstabilized tristearin, pure and in the presence of food emulsifiers. Journal american of oil chemistry society. v.73, n.2, p.187-192, 1996.

FURTADO, M. R. O azeite-de-dendê conquista o mundo. Química e Derivados. p.16-23, 1997.

GALLIS, H.E., BOUGRIOUA, F., OONK, H.A.J., VAN EKEREN, P.J., VAN MILTENBURG, J.C. Mixtures of d- and l-carvone: I. Differential scanning calorimetry and solid-liquid phase diagram. Thermochimica Acta. v.274, p.231-242, 1996.

Garti, N. SATO, K. Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids. Nova York: Marcel Dekker, 1988.

Garti, N. SATO, Binyamin H, Aserin A. Stabilization of water-in-oil emulsions by submicrocrystalline alpha-form fat particles. Journal of the american oil chemistry society. v.75 (12) p.1825-1831, 1998

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

GMEHLING, J., RÖPKE, T., LOHMANN, J. Solid-liquid equilibria of several binary systems with organic compounds. Journal of Chemical Engineering Data. v.43, n.5, 1998.

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

GMELIN, E., SARGE, S.M. Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters. Thermochimica Acta. v.347, p.9-13, 2000.

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

HARTMAN, L; ESTEVES, W. Tecnologia de óleos e gorduras. São Paulo: Secretaria de Estado da Industria, Comercio, Ciência e Tecnologia, 1982.

HERNQVIST, L. Polymorphism of triglycerides a crystallographic Review. Food Structure. v.9, p.39-44, 1990.

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

HUANG, C.-C., CHEN, Y.-P. Measurements and model prediction of the solid-liquid equilibria of organic binary mixtures. Chemical Engineering Science. v.55, p.3175-3185, 2000.

INOUE, T. et al. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 1. Oleic acid/stearic acid and oleic acid/behenic acid mixtures. Chemistry and physics of lipids. v. 127, p. 143-152, 2004

INOUE, T. et al. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. Chemistry and physics of lipids. v. 127, p. 161-173, 2004

IWAHASHI, M. et al. Dynamical dimer structure and liquid structure of fatty acids in their binary liquid mixture: dodecanoic and 3-phenylpropionic acids system. Chemistry and physics of lipids. v. 129, p. 195-208, 2004.

IWAHASHI, M. et al. Self diffusion, dynamical molecular conformation, and liquid structures of n-saturated and unsaturated fatty acids. Journal of physics chemistry parte B. v. 104, p. 6186-6194, 2000.

KANEKO, F. et al. Structural study on polymorphism of long-chain dicarboxylic acids using oblique transmission method for micro FT-IR spectrometers. Spectrochimica acta parte A. v. 60, p. 9-18, 2004.

KOBAYASHI, M. et al. Polymorphism in n-fatty acids and low-frequency Raman spectra: stearic acid B form. Journal chemistry physics. v. 80, p. 2897-2903, 1984.

LEE, M., CHANG, Y., LIN, H., CHEN, C. Solid-liquid equilibria for 4-methoxyphenol with catechol, ethylenediamine, or piperazine. Journal of Chemical Engineering Data. v.42, p.249-362, 1997.

LEITE, F. Validação em análise química. Campinas, SP: editora Átomo, 1998.

LOHMAN, J., GMEHLING, J. Solid-liquid equilibria for seven binary systems. *J. Chem. Eng. Data*. v.46, p.333-336, 2001.

LUPIS, C.H.P. Chemical Thermodynamics of Materials. New York. North-Holland, 1983.

MACIEL, M.R.W. Determinação do excesso da energia livre de Gibbs de sistemas do tipo n-hexano/álcool alifático na faixa de 323,15 a 348,15K e de 30 a 130 Kpa. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 1985. p 63 – 66.

MARTINS, J.A., CRUZ-PINTO, J.J.C. The temperature calibration on cooling of differential calorimeters. Thermochimica Acta. v.332, p.179-188, 1999.

MATSUOKA, M.; OZAWA, R. Determination of solid-liquid phase equilibria of binary organic systems by differential scanning calorimetry. Journal of Crystal Growth. v.96, p.596-604, 1989a.

MATSUOKA, M.; OZAWA, R. Determination of solid-liquid phase equilibria of organic ternary eutetic mixtures by differential scanning calorimeter – the o-, m- and p-nitroaniline system. Journal of Crystal Growth. v.98, p.411-419, 1989b.

MÜLLER, E.; STAGE, H. Experimentelle vermessung von dampf-flüssigkeitsphasengleichgewichten. Berlin: Springer, 1961.

NIST CHEMISTRY WEBBOOK. (<http://webbook.nist.gov/chemistry>), 2004.

NUNHEZ, J.R., MORI, M., D'ÁVILA, S.G., Fitting thermodynamic data using the modified spline technique. Computers & Chemical Engineering. v.17, n.11, p.1091-1099, 1993.

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

OLLIVON, M. PERRON, R. Physical properties of fats. In:\_\_\_\_\_. Oils & fats manual: A comprehensive treatise – properties – production – applications. Paris: Lavoisier Publishing, 1996. cap. 5, p. 445-483.

PAN, X. R. Hierarchy of reference materials certified for chemical composition. Metrologia. v. 34, p. 35-39, 1997.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. A. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 2 ed. New Jersey:: Prentice-Hall, 1986.

QUINN, T. J. Primary methods of measurement an primary standards. Metrologia. v. 34, p. 61-65, 1997.

RICHARDSON, M.J. Quantitative aspects of differential scanning calorimetry. Thermochimica Acta. v.300, p.15-28, 1997.

ROLEMBERG, M.P. Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: Detrminação experimental e modelagem termodinâmica. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2002.

SAITO, S., SHIBUYA, H., SUSUKI, Y. YAMAGUCHI, K., ARAI,K. Measurement and prediction of solid-liquid phase equilibria of organic compound mixtures. Fluid Phase Equilibria. v.82, p.397-405, 1993.

SANDLER, S. I. CHEMICAL AND ENGINEERING THERMODYNAMICS. 3. ED. NOVA YORK: JOHN WILEY & SONS, 1999.

SARGE, S.M., HEMMINGER, W. GMELIN, E. et al. Metrologically based procedures for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC. Journal of thermal analysis. v.49 (2), p.1125-1134, 1997.

SARGE, S.M., HÖHNE, G.W.H., CAMMENGA, H.K., EYSEL, W., GMELIN, E. Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode. Thermochimica Acta. v.361, p.1-20, 2000.

SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids – a review. Chemical engineering science. v. 56, p. 2255-2265. 2001.

SCHAWWE, J. E. K. A new method to estimate transition temperatures and heats by peak form analysis. Thermochimica acta. v. 229, p. 64-84, 1993.

SHIBUYA, H., SUZUKI, Y., YAMAGUCHI, K., ARAI, K., SAITO, S. Measurement and prediction of solid-liquid phase equilibria of organic compound mixtures. Fluid Phase Equilibria. v.82, p.397-405, 1993.

SLAUGHTER, D.; DOHERTY, M. F. Calculation of solid-liquid equilibrium and crystallization paths for melt crystallization processes. Chemical Engineering Science. v.50, n.11, p.1679-1694, 1995.

SPEYER, R. F. Thermal analysis of materials. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994.

TAKIYAMA, H. et al. Determination of solid-liquid phase equilibria by using measured DSC curves. Fluid phase equilibria. v. 194-197, p. 1107-1117, 2002.

TIMMS, R.E. Phase Behaviour of fats and their mixtures. Progress in Lipid Research. v.23, p.1-38, 1984.

UCCIANI, E. DEBAL, A. chemical properties of fats. In:\_\_\_\_\_. Oils & fats manual: A comprehensive treatise – properties – production – applications. Paris: Lavoisier Publishing, 1986. cap. 4, p. 325-440.

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

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

WITTIG, R., CONSTANTINESCU, D., GMEHLING, J. Binary solid-liquid equilibria of organyc systems containg  $\epsilon$ -caprolactone. Journal of Chemical engineering data. v.46, p.1490-1493, 2001.

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

## **ANEXO 1**

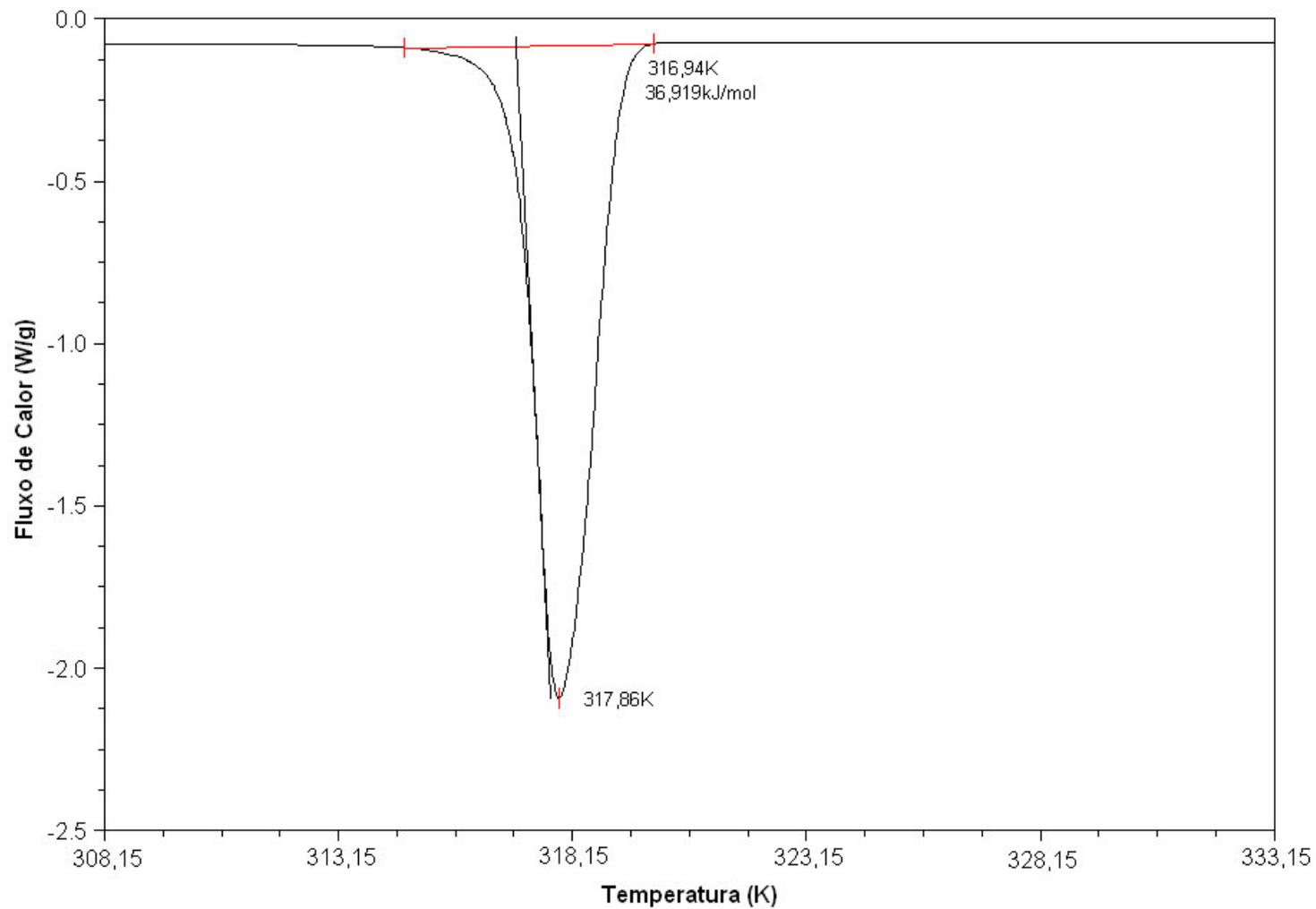


Figura 48 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0$ .

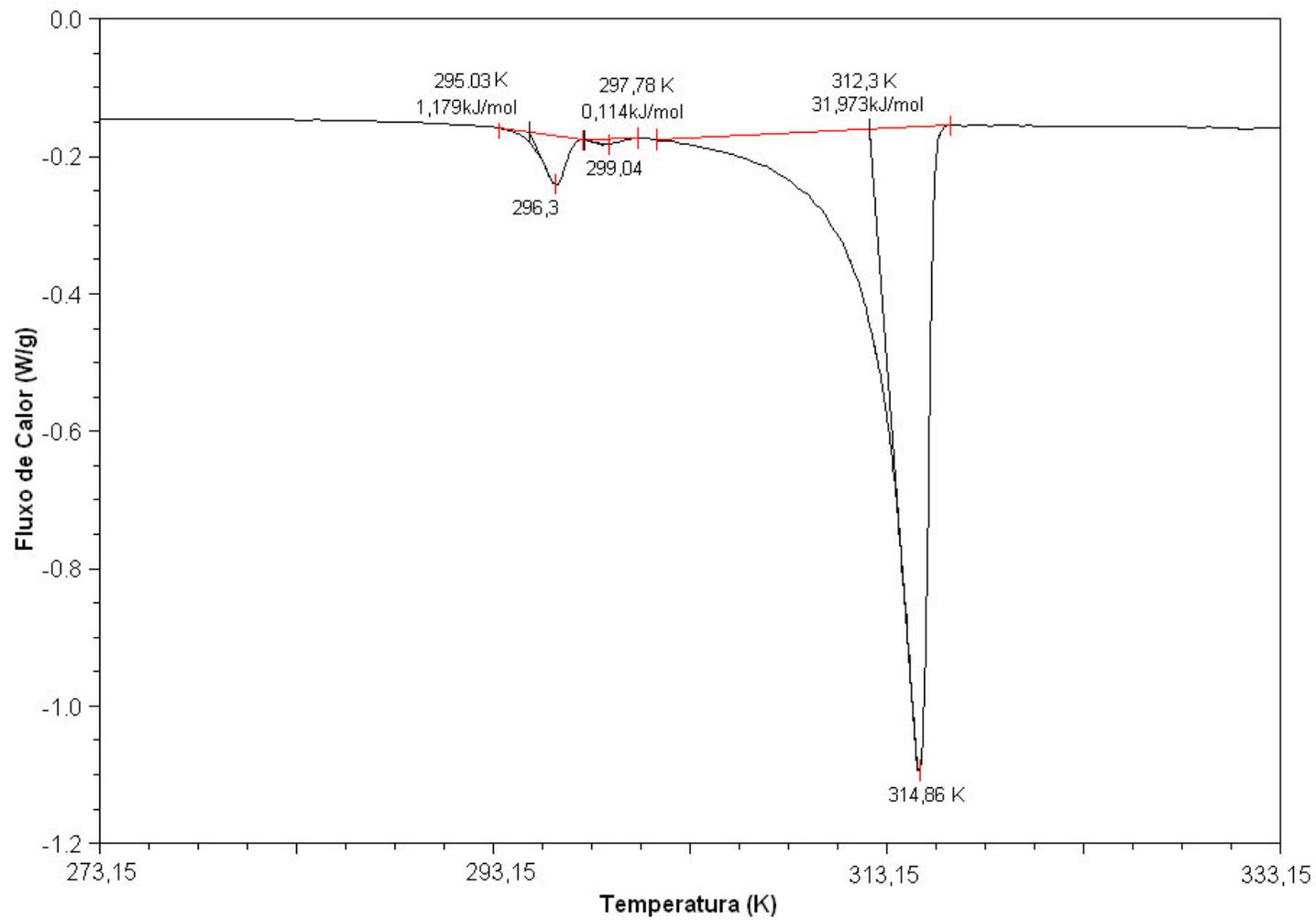


Figura 49 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,1010$ .

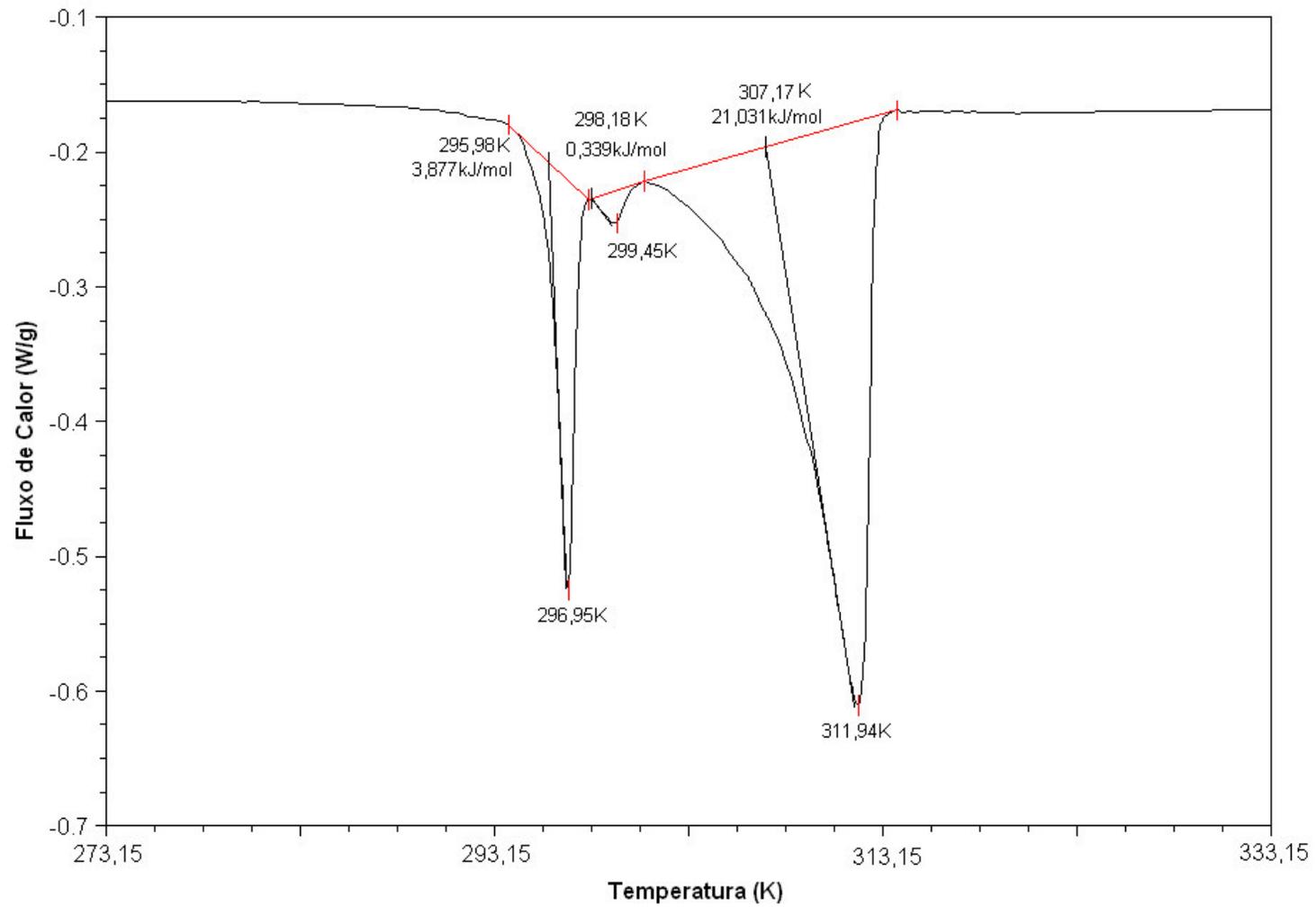


Figura 50 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,1993$

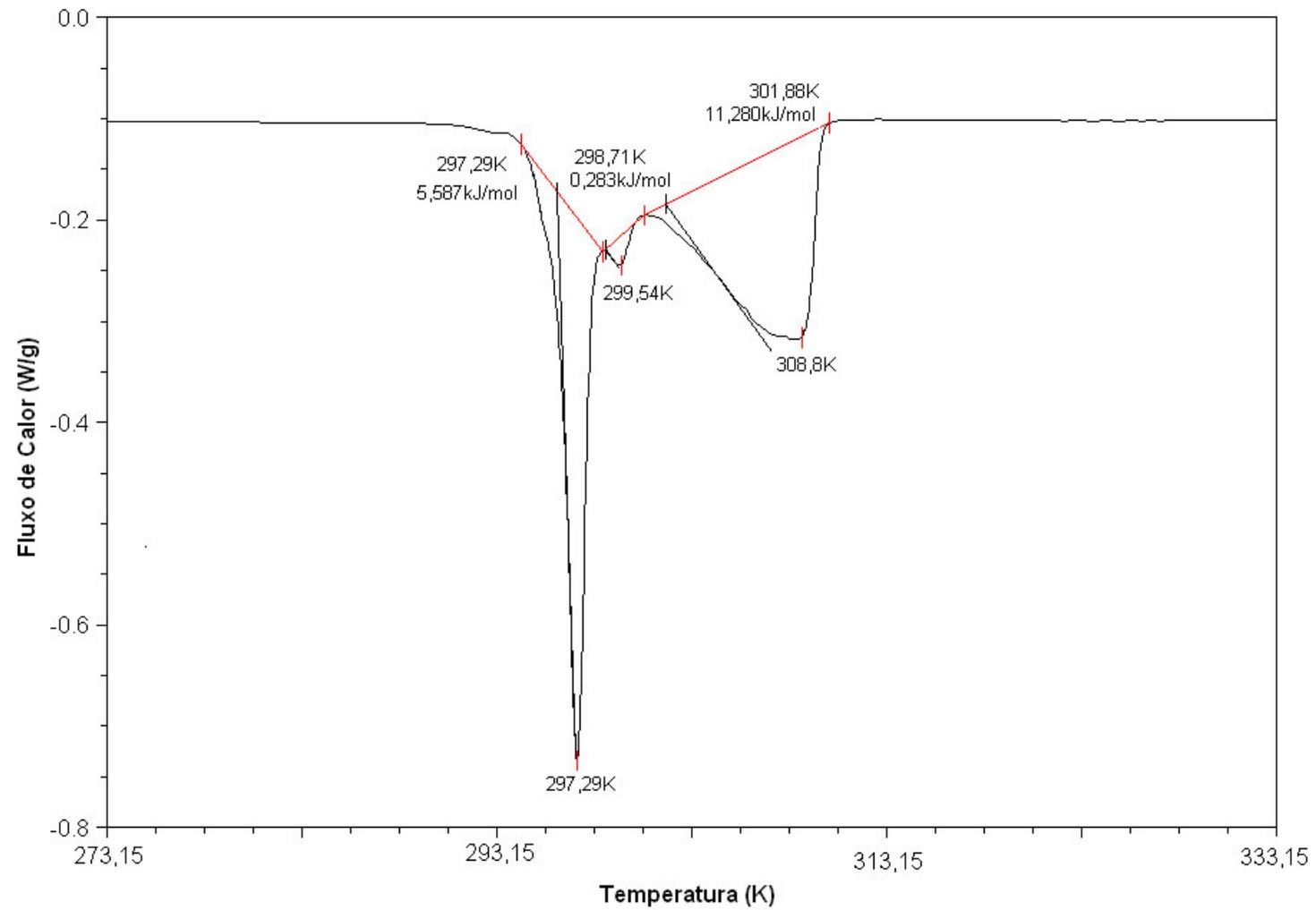


Figura 51 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,2999$ .

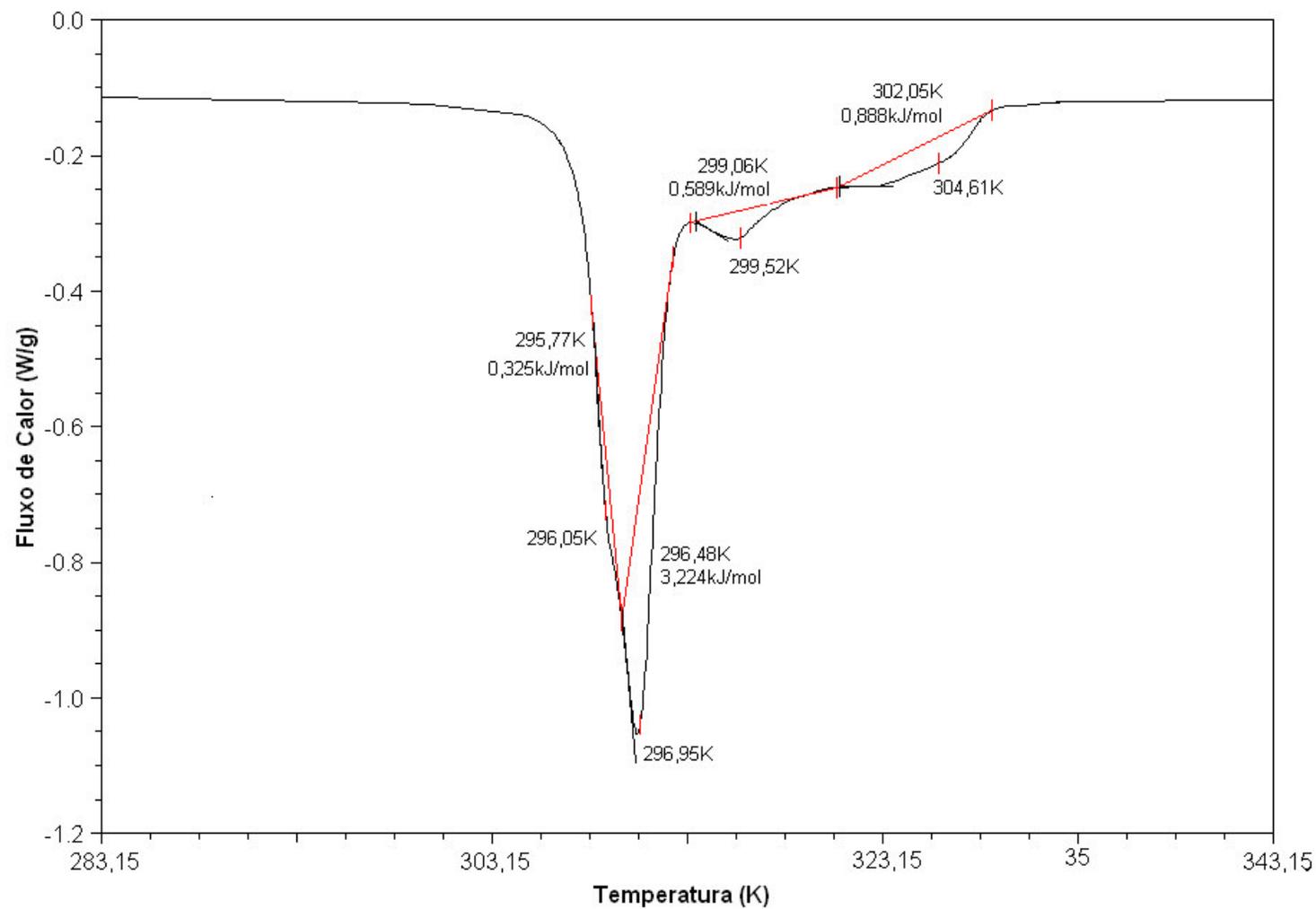


Figura 52 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,4001$ .

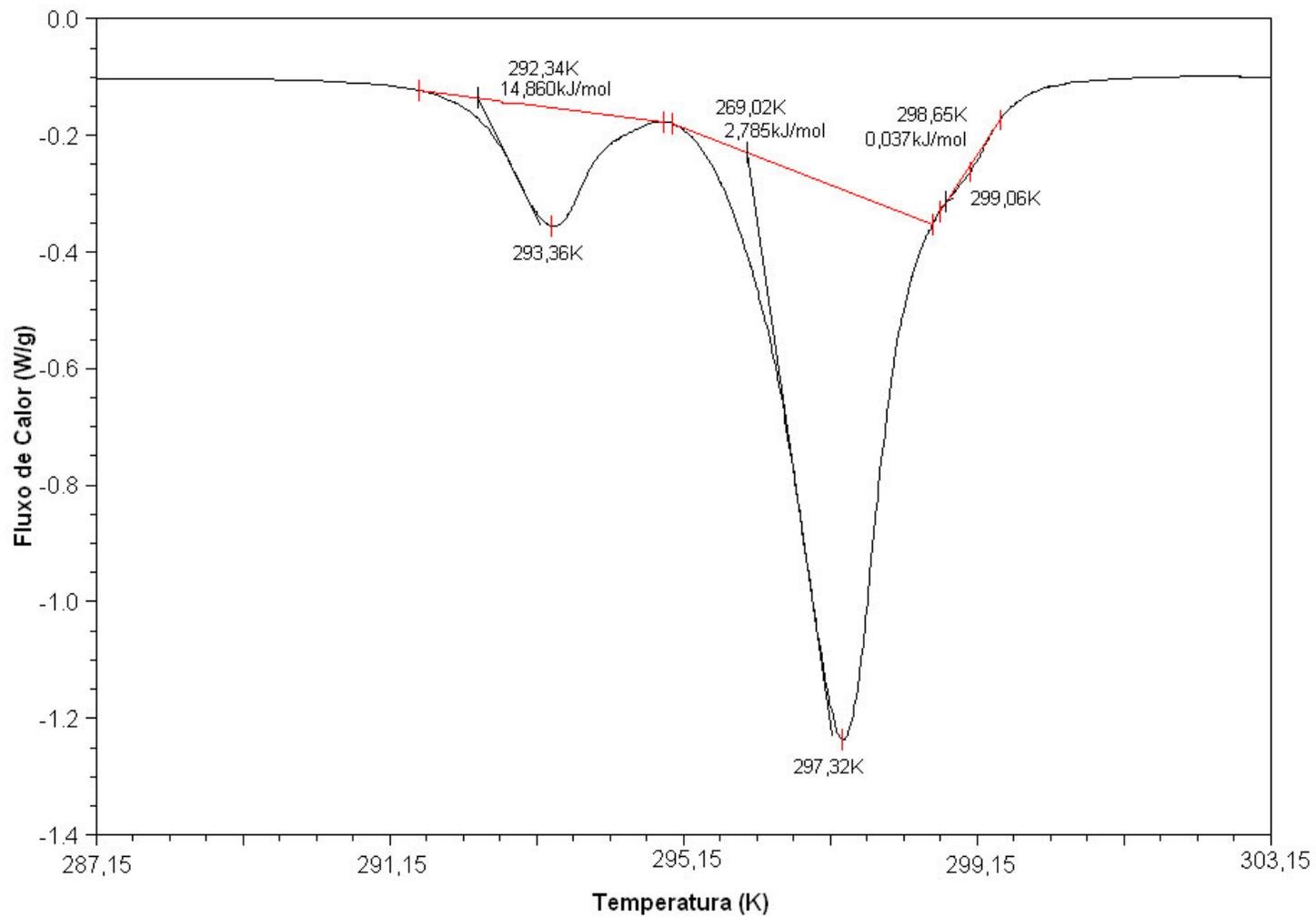


Figura 53 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,5002$ .

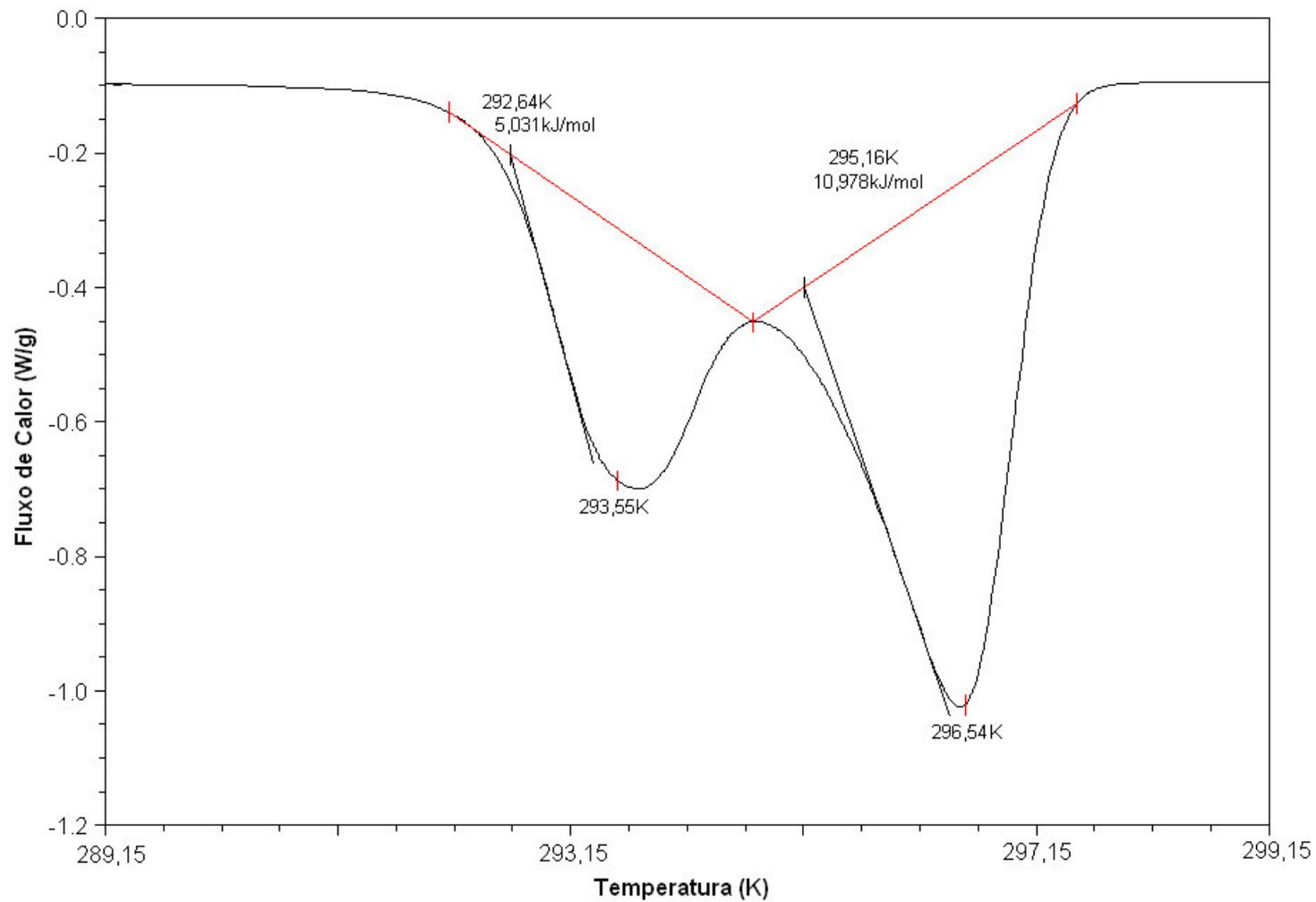


Figura 54 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,6001$ .

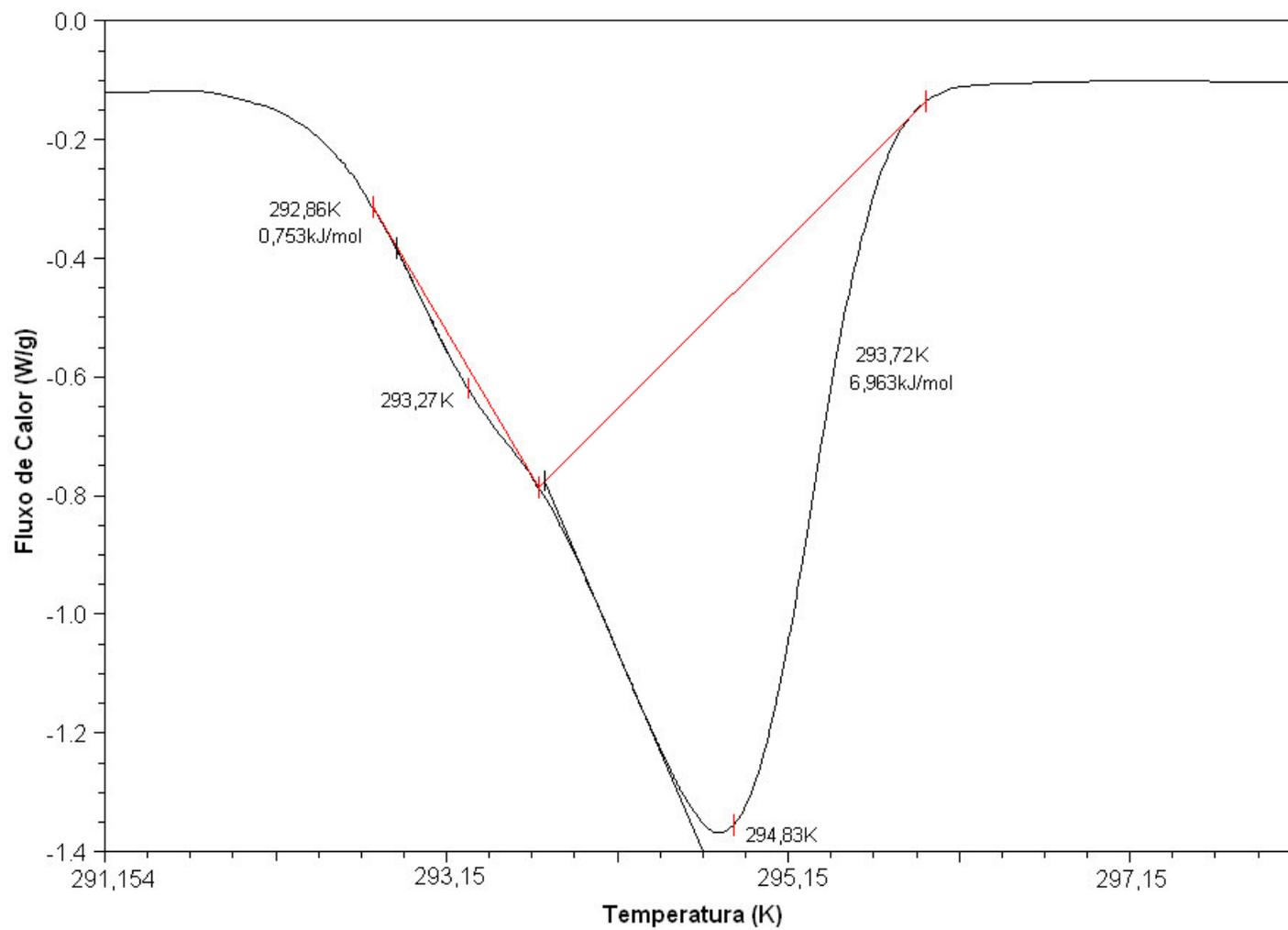


Figura 55 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,7001$ .

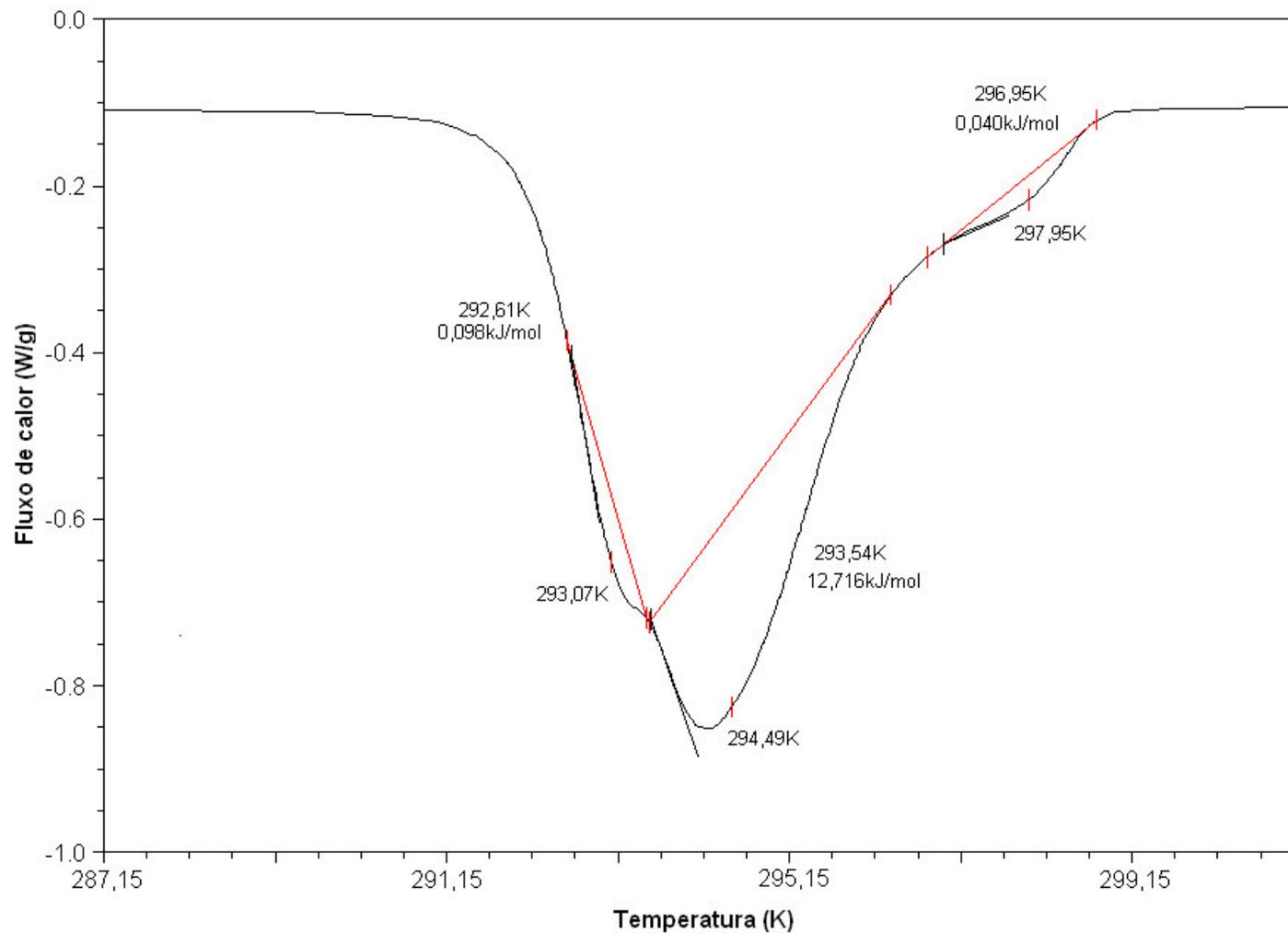


Figura 56 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,7998$ .

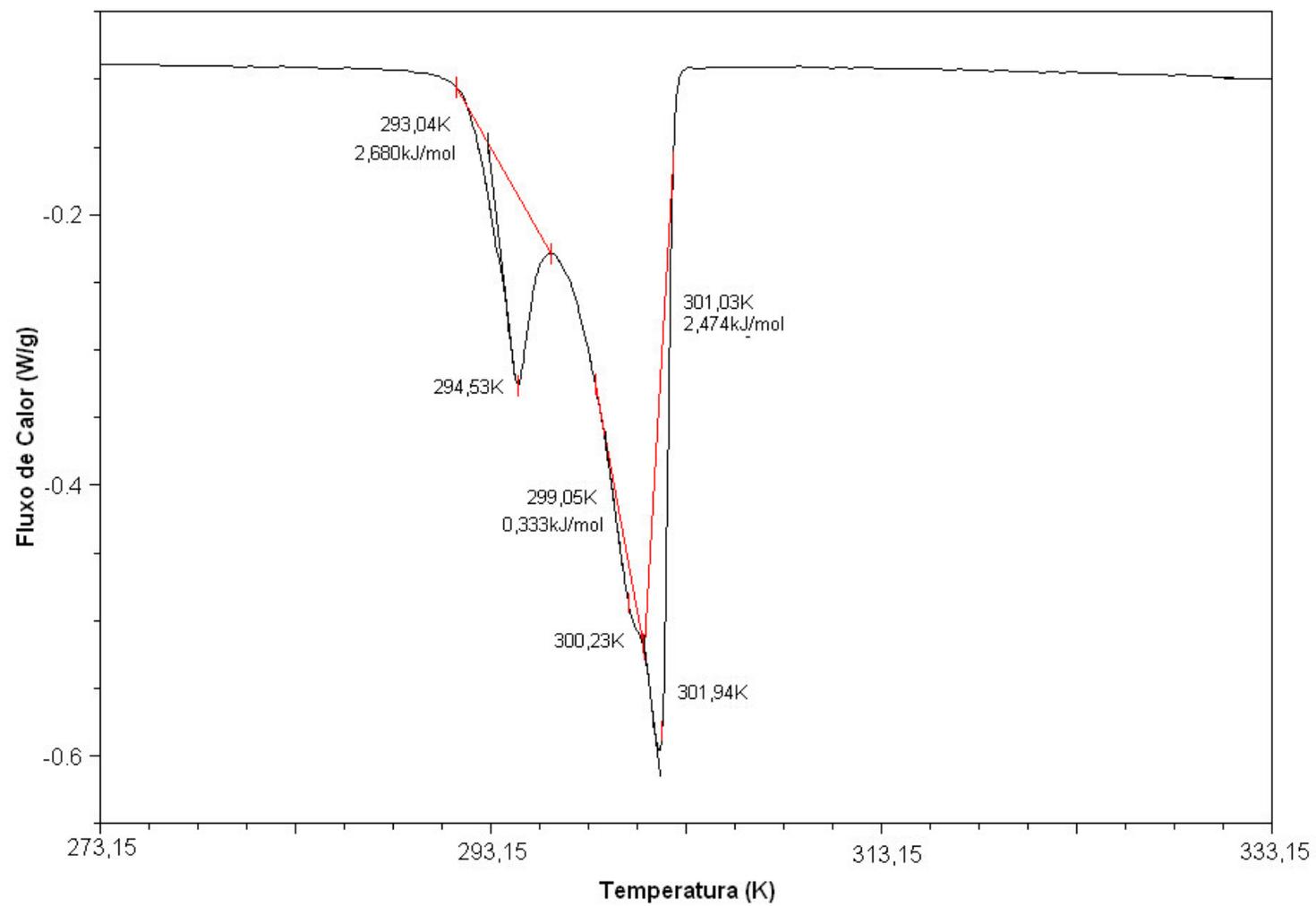


Figura 57 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=0,9000$ .

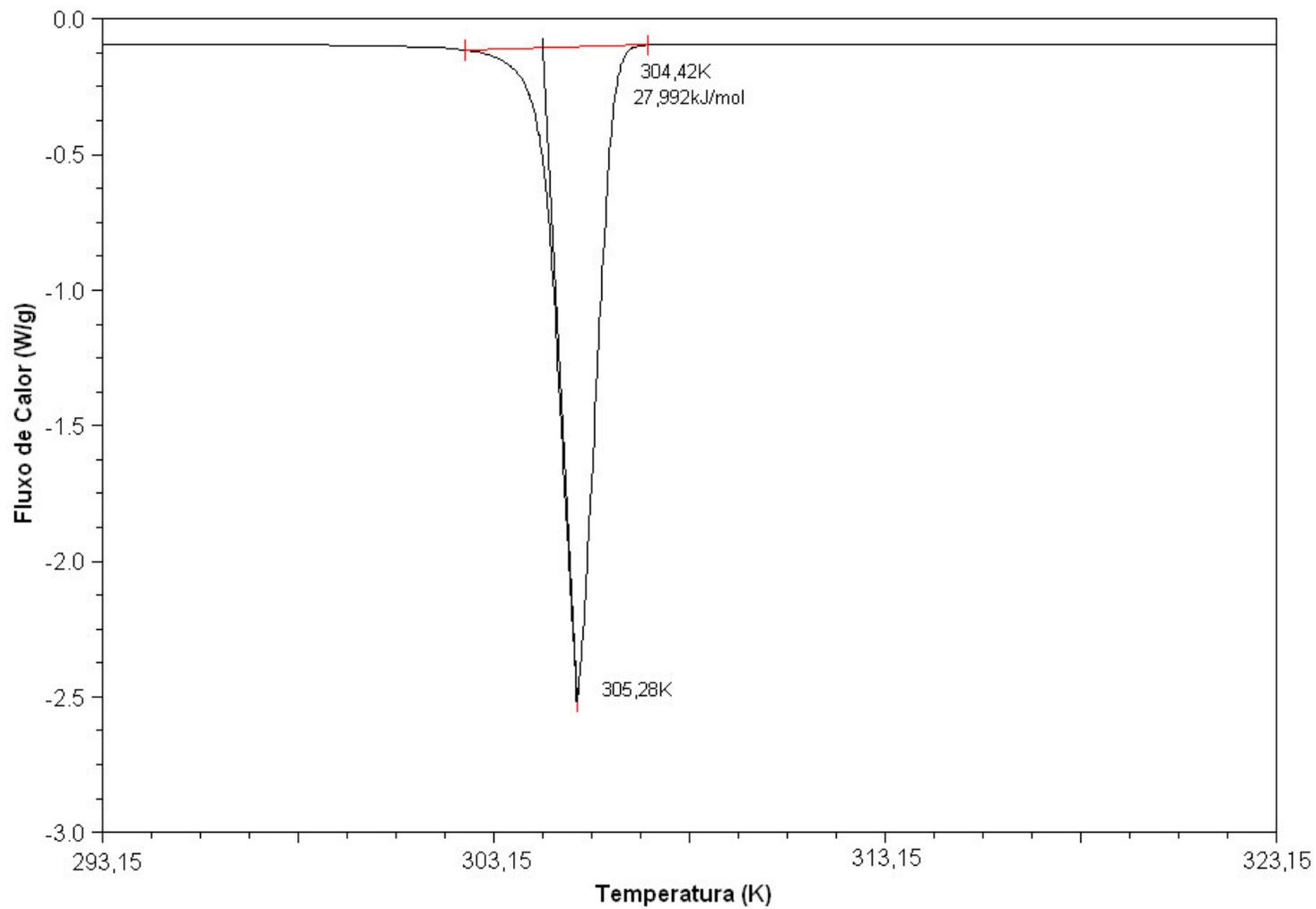


Figura 58 – Termograma do sistema ácido cáprico + ácido láurico,  $x_1=1$ .

## **ANEXO 2**

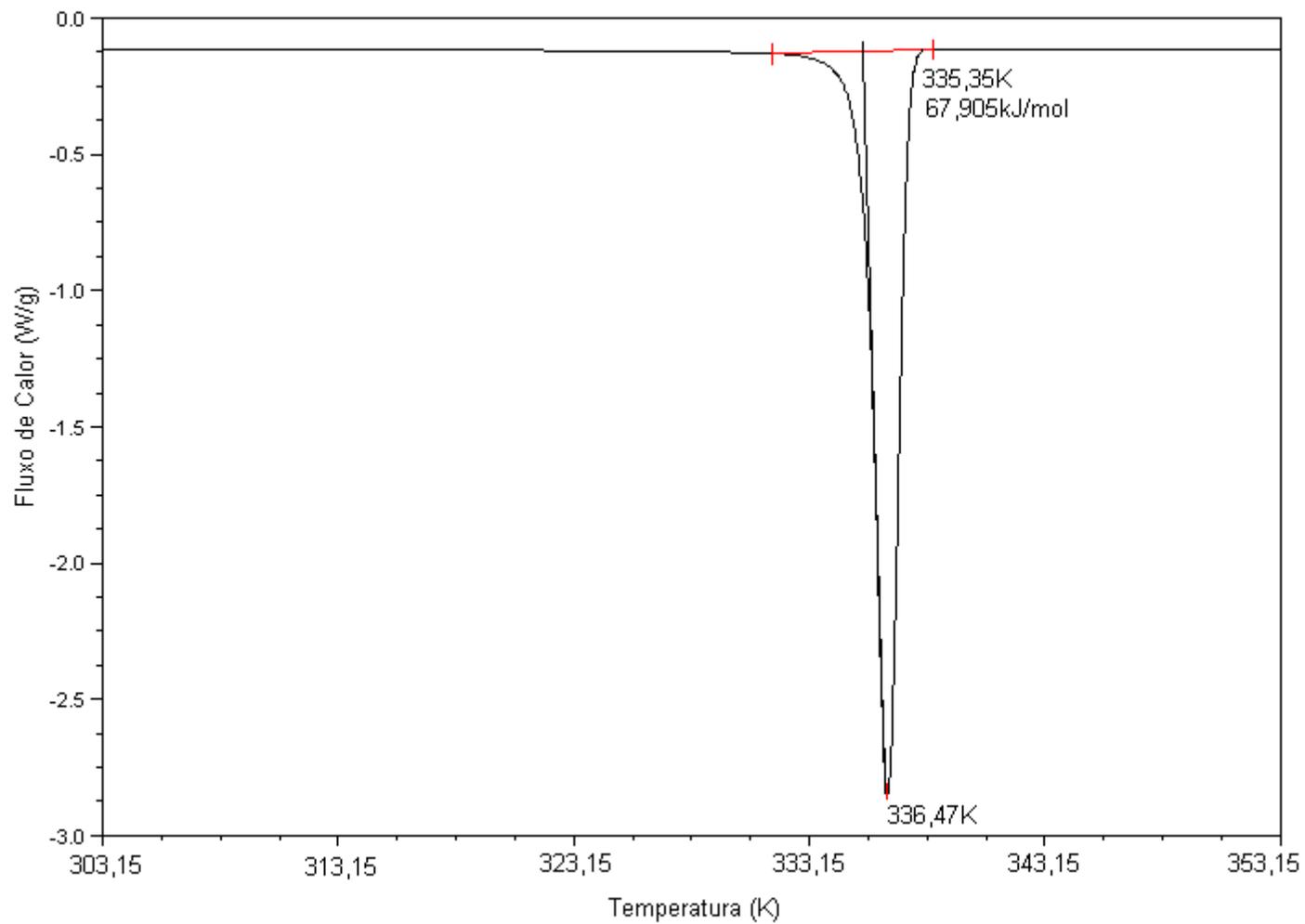


Figura 57 – Termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=0$ .

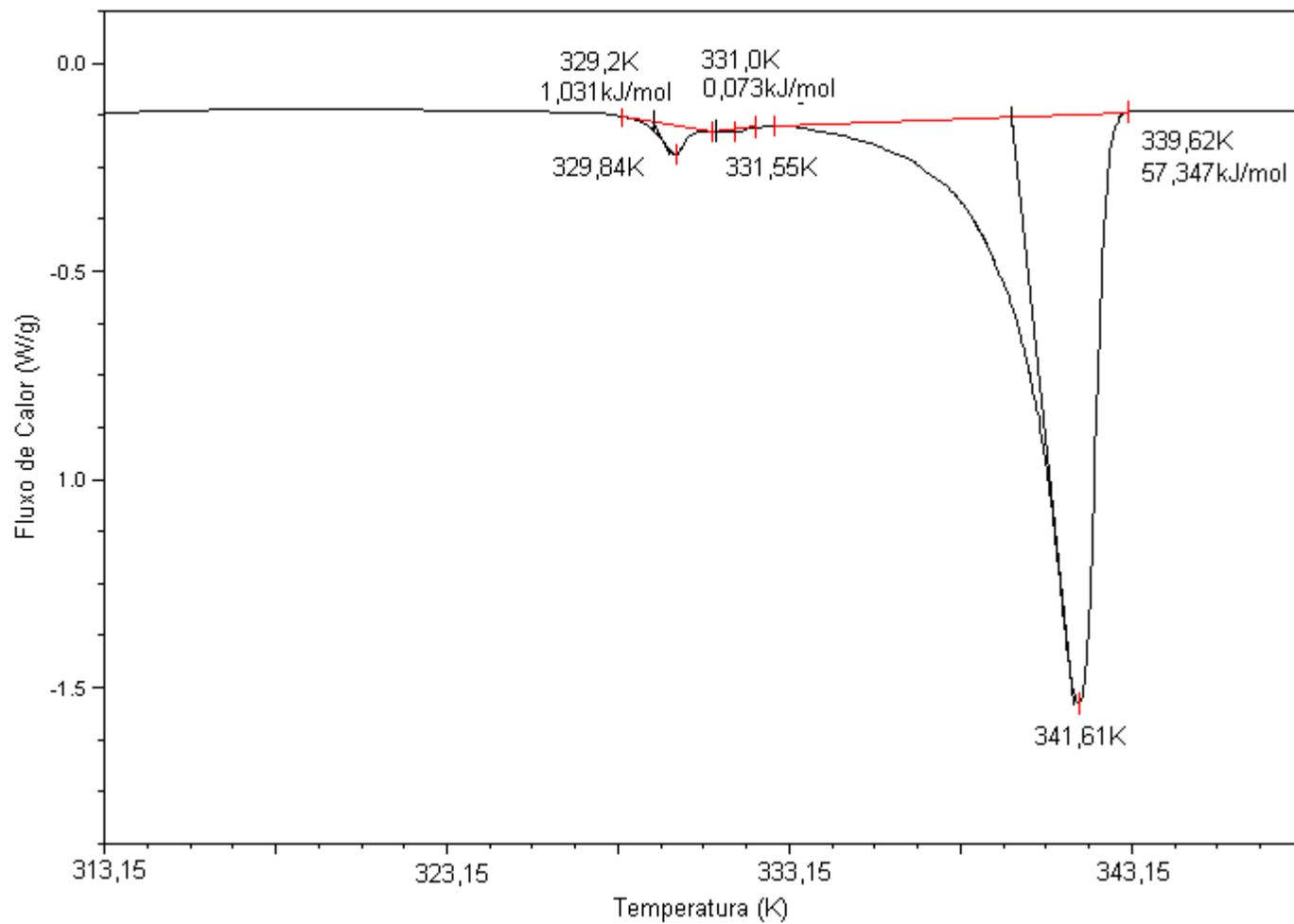


Figura 58 – Termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1= 0,1004$ .

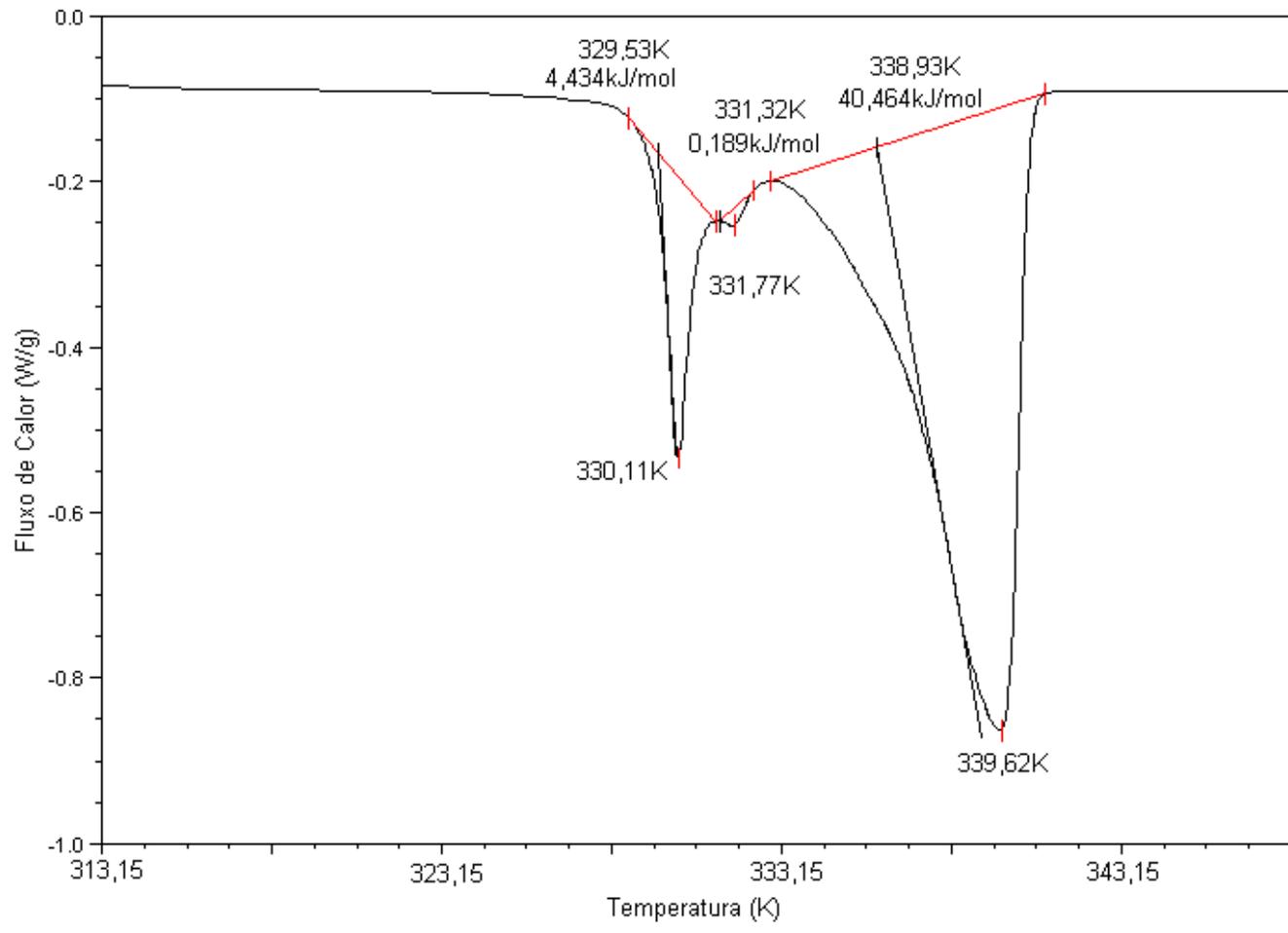


Figura 59 – Termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=0,2000$ .

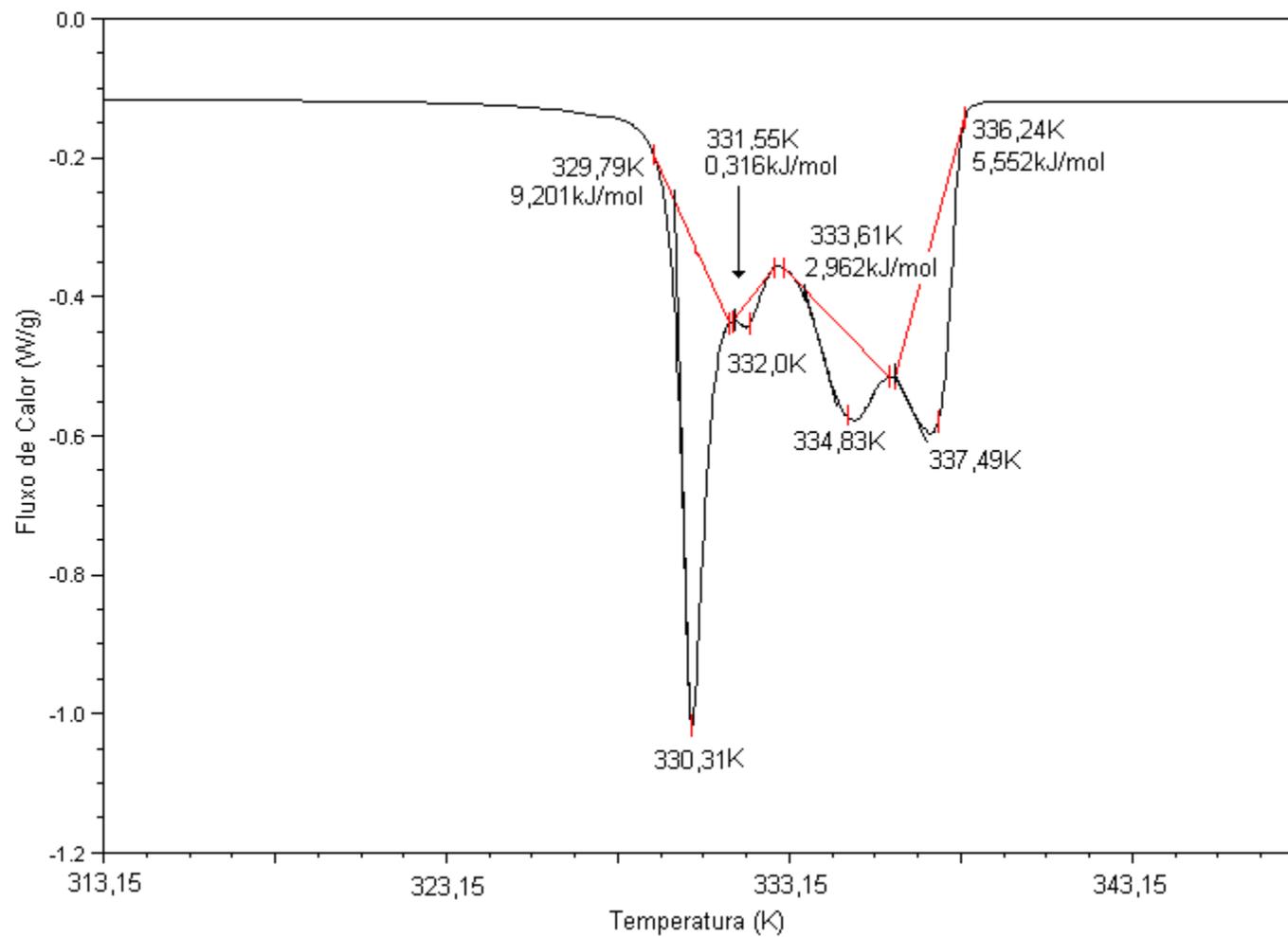


Figura 60 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=0,2999$

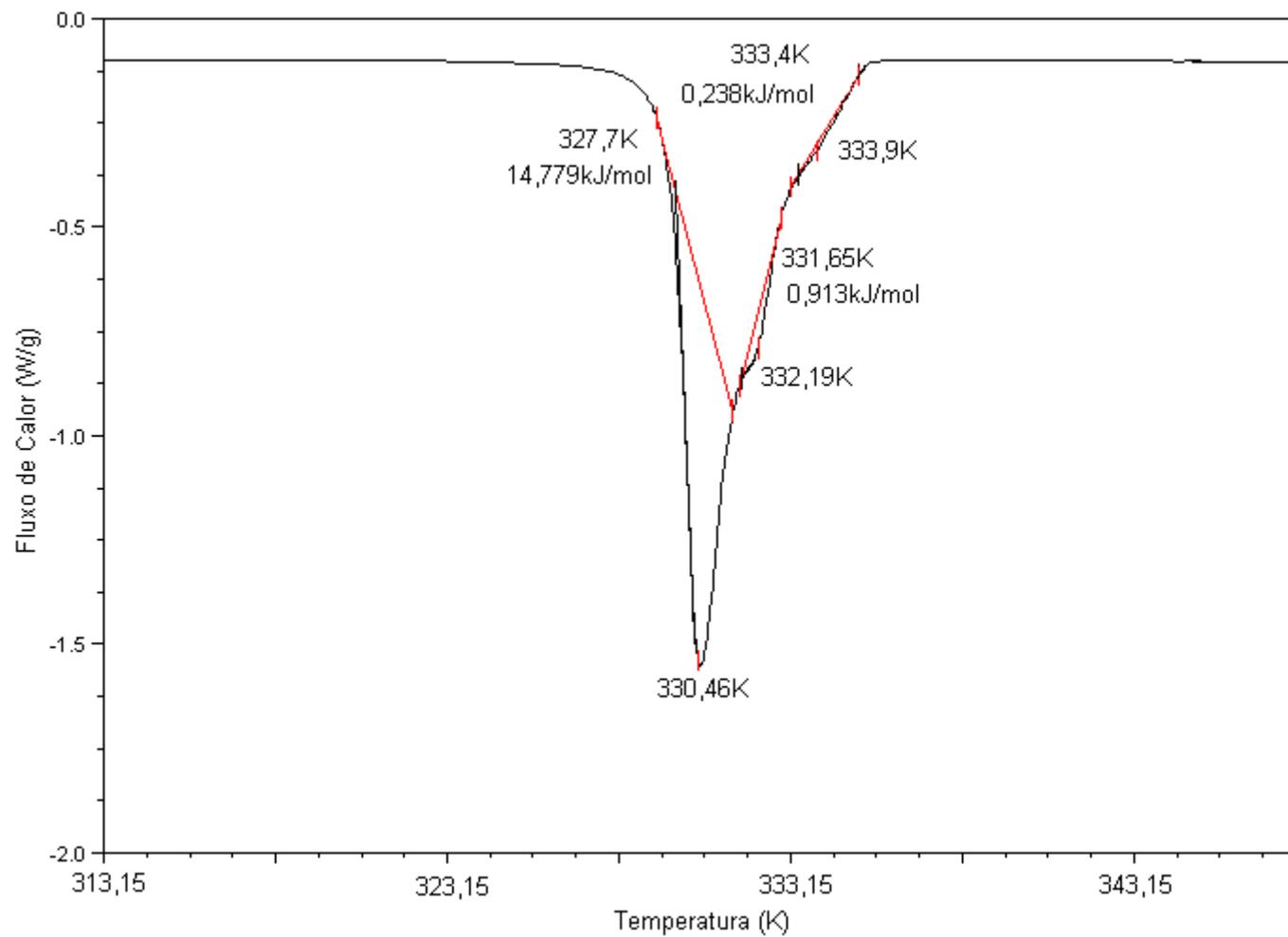


Figura 61 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=0,4001$ .

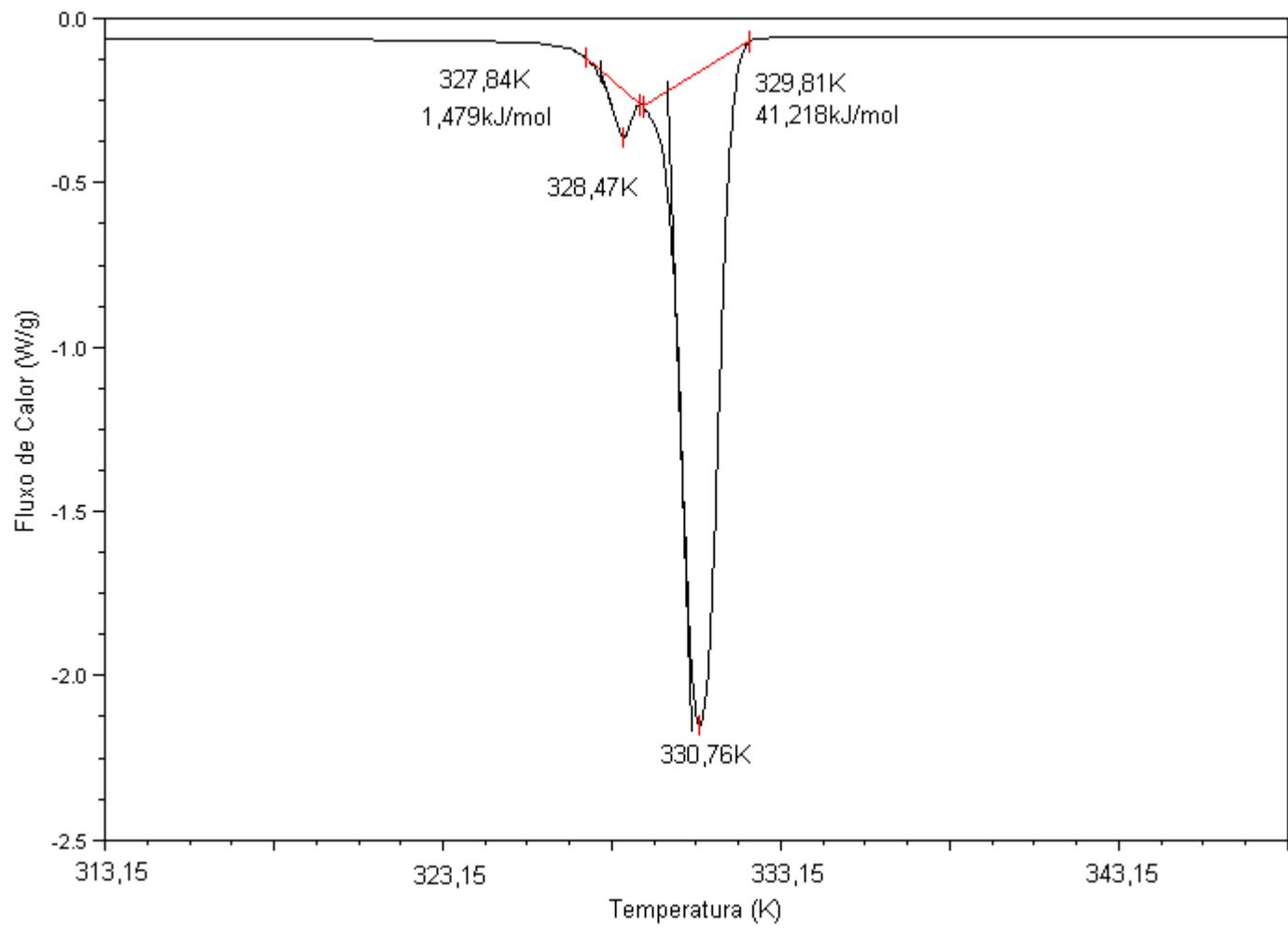


Figura 62 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=0,4997$ .

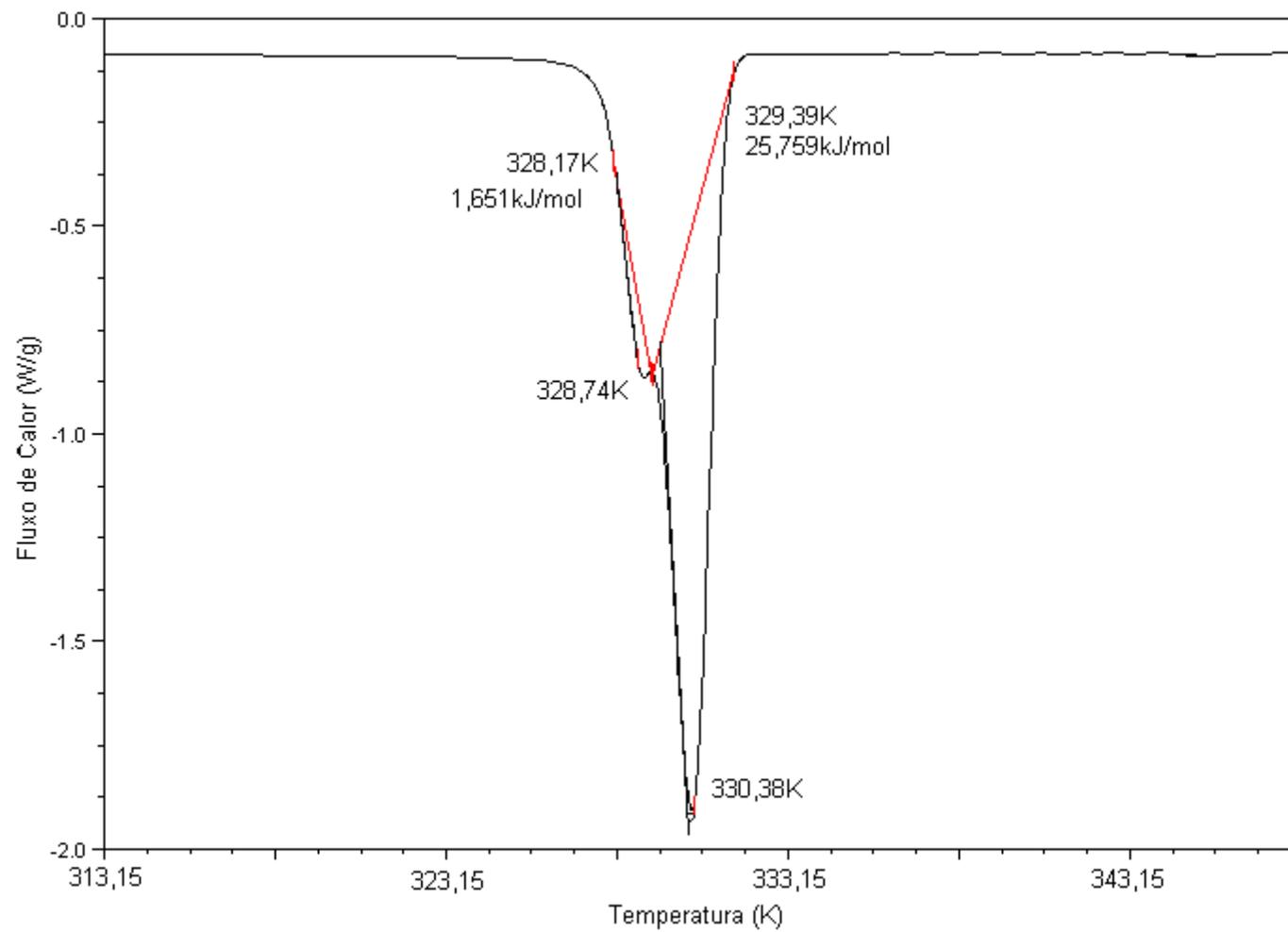


Figura 63 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=0,5998$ .

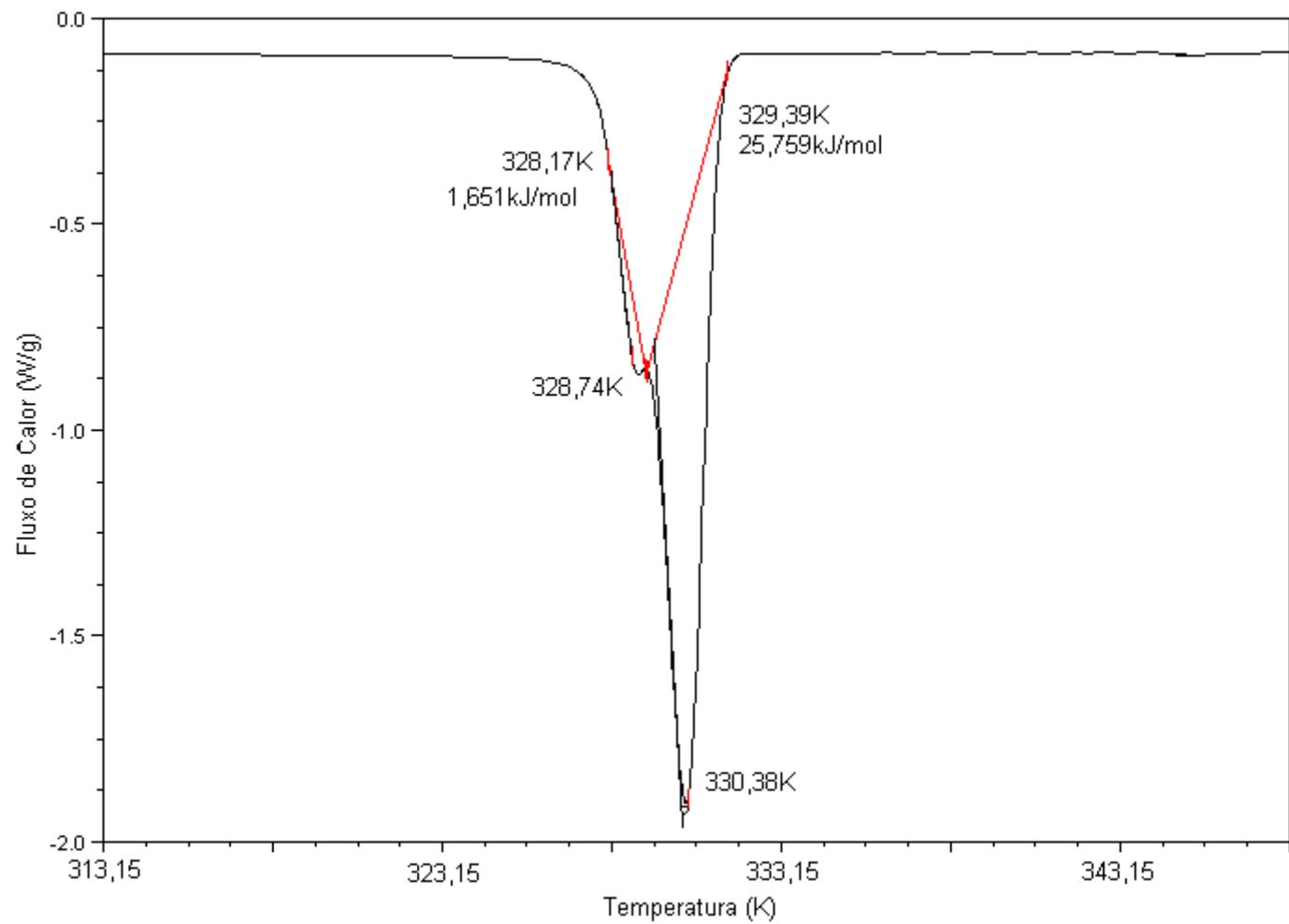


Figura 64 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=0,6996$

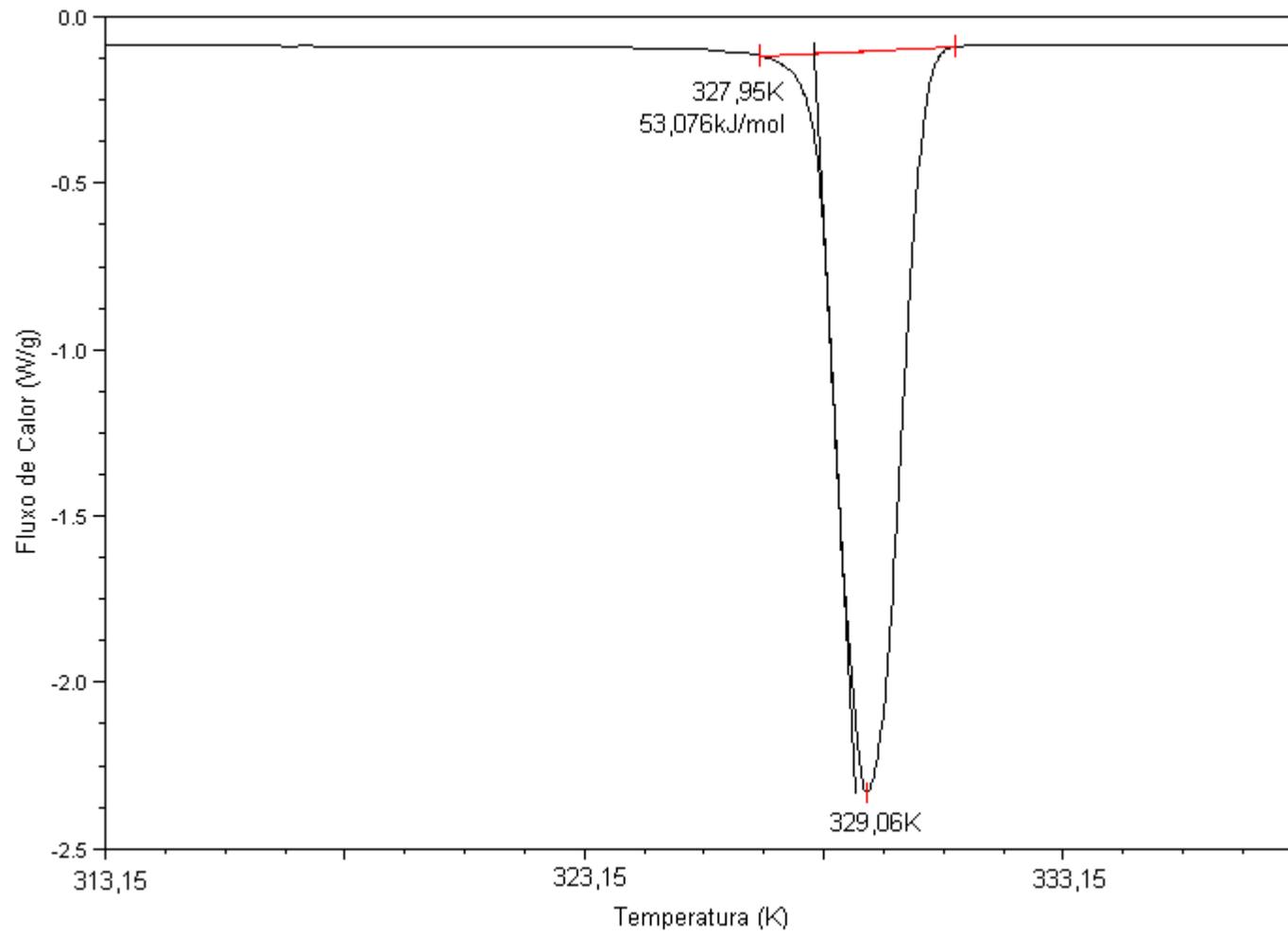


Figura 65 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=0,7991$

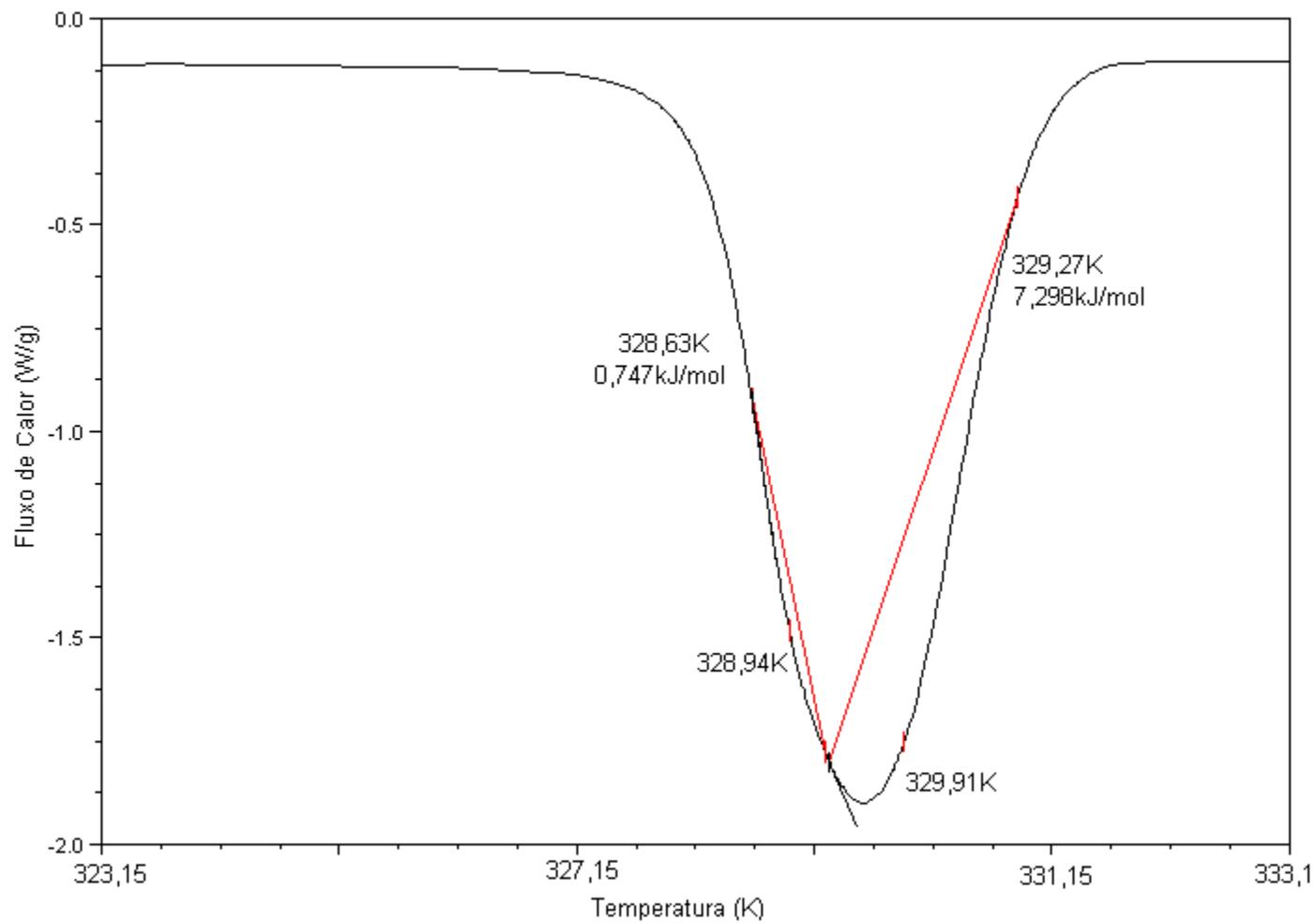


Figura 66 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1 = 0,8815$

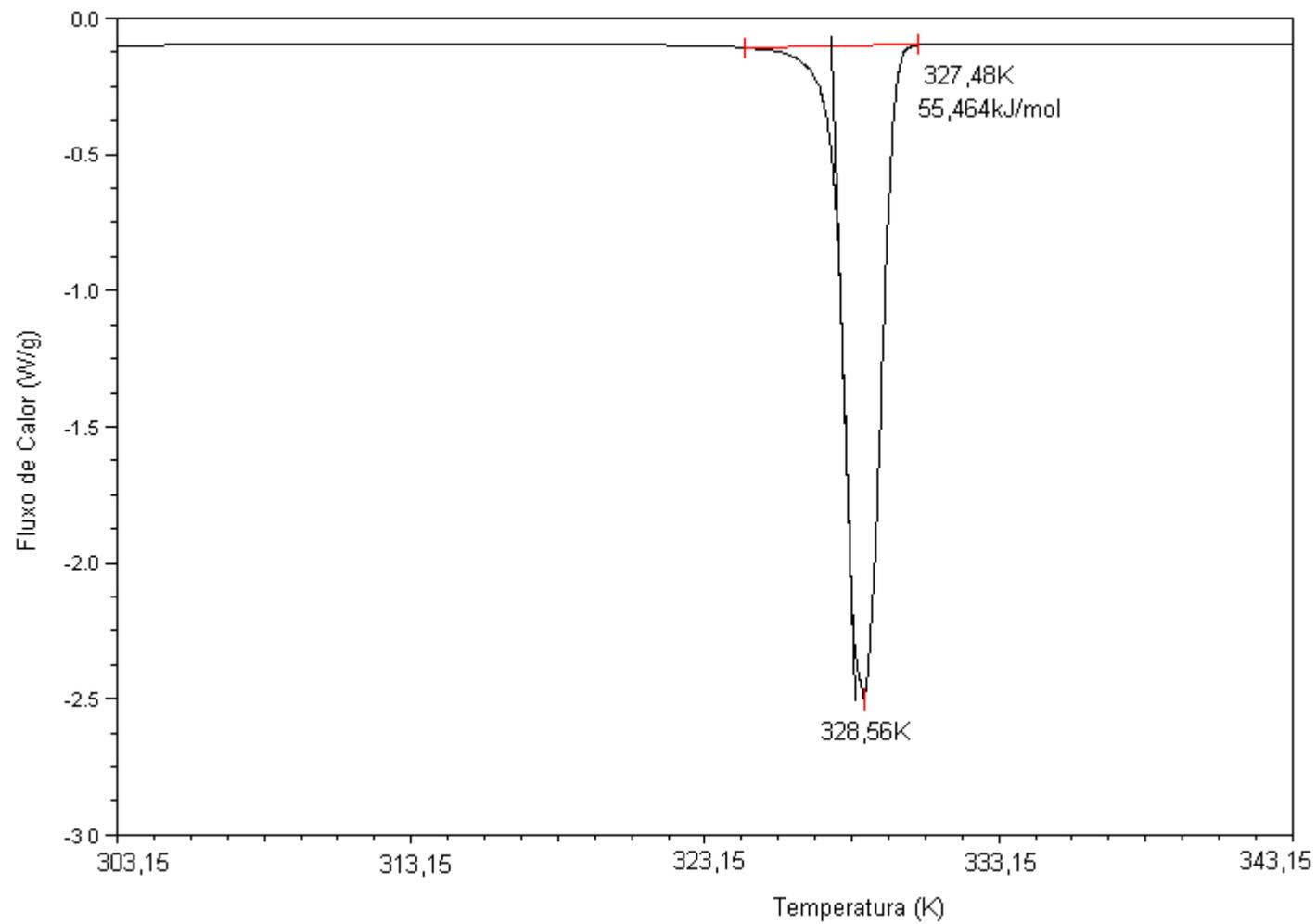


Figura 67 - termograma do sistema ácido palmítico + ácido esteárico,  $x_1=1$

## **ANEXO 3**

Tabela 15 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido caprílico + ácido cáprico.

$X_1$	Temperaturas de Fusão (K)				Calores de Transição (kJ/mol)			
	Amostra	Peritético	Eutético	Transições	Amostra	Peritético	Eutético	Transições
<b>0,0000</b>	304,42				27,992			
<b>0,1000</b>	301,89	279,36		281,80	24,080	1,165		0,076 0,066
<b>0,1999</b>	298,54	280,02		275,75 282,80	14,742	2,975		0,023 0,181
<b>0,3000</b>	294,98	280,52		276,04 283,29	8,463	0,816		0,000 0,280
<b>0,4001</b>	290,87	280,89		283,77	2,153	2,007		2,139 0,940
<b>0,5000</b>	286,84	281,28		276,70 283,30	0,146	10,982	3,707	0,000 0,030
<b>0,5994</b>	280,63		277,41		7,932		0,515	0,000
<b>0,6997</b>	278,36		277,08		3,656		0,323	0,000
<b>0,7998</b>	281,84		276,88	278,87	0,360		0,672	0,000 3,702
<b>0,8998</b>	285,96		277,73	281,25	6,806			0,326
<b>1,0000</b>	289,60				22,208			

Tabela 16 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido láurico + ácido mirístico.

$X_1$	Temperaturas de Fusão (K)				Calores de Transição (kJ/mol)			
	Amostra	Peritético	Eutético	Transição	Amostra	Peritético	Eutético	Transição
<b>0,0000</b>	327,48				48,163			
<b>0,1004</b>	325,72	310,04		312,19	41,006	0,814		0,077
<b>0,1997</b>	323,24	310,55		312,55	27,378	2,736		0,263
<b>0,3002</b>	319,37	310,88		312,78	14,081	8,921		0,125
<b>0,4001</b>	316,37	310,9		312,83	2,525	14,419		0,260
<b>0,5002</b>	310,96	<b>310,96</b>	308,1		0,000	27,570	1,813	
<b>0,6002</b>	310,42		308,34		16,113		2,689	
<b>0,6500</b>	309,68		308,23		4,304		6,226	
<b>0,7001</b>	308,85		308,05		0,816		4,784	
<b>0,7996</b>	310,61		307,92		0,410		22,571	
<b>0,8996</b>	315,03		308,5	313,42	3,299		1,188	0,658
<b>1,0000</b>	316,94				36,919			

Tabela 17 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido caprílico + ácido láurico.

$X_1$	Temperaturas de Fusão (K)				Calores de Transição (kJ/mol)			
	Amostra	Peritético	Eutético	Transições	Amostra	Peritético	Eutético	Transições
<b>0,0000</b>	316,94				36,919			
<b>0,1002</b>	314,82	285,54		279,84	32,768	0,870		0,898
<b>0,2000</b>	311,78	286,10		280,03	28,365	2,678		1,515
<b>0,3000</b>	309,51	286,51		289,81 280,10	17,332	5,094		0,817 1,692
<b>0,3994</b>	305,22	286,38		289,56 280,30	10,856	8,090		1,308 1,971
<b>0,5001</b>	300,76	286,47		290,17 280,05	4,822	10,999		1,109 1,458
<b>0,5999</b>	296,40	287,32		290,39 280,00	0,074	15,068		8,235 6,251
<b>0,7000</b>	286,45		282,05	279,37	5,785		4,324	0,081
<b>0,7992</b>	283,19		281,38	279,31	0,072		5,591	0,269
<b>0,8501</b>	280,82		280,82	278,92			6,599	0,239
<b>0,9001</b>	285,64		282,08	279,68	0,020		6,069	0,190
<b>1,0000</b>	289,60				22,208			

Tabela 18 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido láurico + ácido palmítico.

$X_1$	Temperaturas de Fusão (K)				Calores de Transição (kJ/mol)			
	Amostra	Peritético	Eutético	Transições	Amostra	Peritético	Eutético	Transições
<b>0,0000</b>	335,44				55,464			
<b>0,1001</b>	333,95	312,39		308,3	46,725	1,265		0,761
<b>0,2000</b>	331,76	313,23		316,77 308,82	34,132	4,220		0,648 1,579
<b>0,3000</b>	329,19	313,66		316,92 308,93	23,238	8,829		1,317 1,829
<b>0,4000</b>	326,06	314,17		317,66 309,04	11,622	14,397		1,174 0,713
<b>0,5000</b>	321,88	314,21		317,84 309,22	1,535	17,872		2,375 1,922
<b>0,5999</b>	314,39	314,39	310,33			14,393	11,651	
<b>0,6998</b>	313,89		310,35		9,681		12,385	
<b>0,7998</b>	310,44		<b>310,44</b>				36,683	
<b>0,8481</b>	310,64		<b>310,64</b>				23,098	
<b>0,8968</b>	313,5		310,99		24,177		0,177	
<b>1,0000</b>	316,94				36,919			

Tabela 19 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico.

X <sub>1</sub>	Temperaturas de Fusão (K)					Calores de Transição (kJ/mol)					
	Amostra	Peritético	Eutético	Transições		Amostra	Peritético	Eutético	Transições		
<b>0,0000</b>	341,91					63,524					
<b>0,1001</b>	341,19			317,62	322,21	325,76	55,020		0,242	2,099	0,234
<b>0,2000</b>	339,27	323,28		319,23		326,69	38,365	6,088	0,790		0,826
<b>0,3001</b>	336,96	323,75		319,37		327,00	25,174	4,162	0,822		1,435
<b>0,4001</b>	334,14	324,15		319,56		327,57	7,877	18,287	0,315		1,316
<b>0,4999</b>	331,10	324,16		319,78		327,50	0,253	21,094	1,782		3,698
<b>0,6002</b>	326,70	324,53	320,87				0,683	24,039	7,399		
<b>0,6273</b>	324,08		320,84				16,575		9,989		
<b>0,7003</b>	323,10		320,80				3,229		14,630		
<b>0,7894</b>	<b>320,68</b>		<b>320,68</b>						44,819		
<b>0,8000</b>	321,38		320,61				2,978		0,013		
<b>0,8997</b>	324,49		321,98		322,32		0,151		31,075		4,930
<b>1,0000</b>	327,48						48,163				

Tabela 20 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido caprílico + ácido mirístico.

$X_1$	Temperaturas de Fusão (K)				Calores de Transição (kJ/mol)			
	Amostra	Eutético	Transições		Amostra	Eutético	Transição	
<b>0,0000</b>	327,48				48,163			
<b>0,1000</b>	325,55	284,09			41,197	1,636		
<b>0,2001</b>	323,27	284,46	282,62	288,31	36,256	1,336	0,010	0,119
<b>0,2999</b>	320,31	284,27	283,39	288,01	30,734	0,554	0,106	0,270
<b>0,3998</b>	317,62	284,59	283,36	288,36	23,328	1,287	0,104	0,396
<b>0,5000</b>	313,86	284,69	283,49	288,77	17,236	2,098	0,105	0,721
<b>0,6000</b>	307,57	284,79	282,99	288,64	14,081	3,218	0,457	0,006
<b>0,6991</b>	303,61	284,40	283,36		8,350	1,621	0,662	
<b>0,7996</b>	299,06	284,72	283,33	289,02	3,761	1,954	0,334	0,413
<b>0,8999</b>	284,60		283,18		3,472		0,413	
<b>1,0000</b>	289,60				22,208			

Tabela 21 - Valores das temperaturas de saturação da amostra, do ponto peritético, do ponto eutético e das temperaturas de transição para o sistema ácido láurico + ácido esteárico.

$X_1$	Temperaturas de Fusão (K)						Calores de Transição (kJ/mol)						
	Amostra	Eutético	Transições				Amostra	Eutético	Transições				
<b>0,0000</b>	342,74						67,905						
<b>0,1003</b>	341,47	310,82	312,35	316,03			55,594	0,625	0,075	0,425			
<b>0,1994</b>	339,38	311,07	312,51	316,35			46,794	1,196	0,240	1,002			
<b>0,2999</b>	337,16	311,25	312,61	316,54	319,56		36,346	1,384	0,343	1,748	0,054		
<b>0,4005</b>	334,86	311,44	312,72	316,86	319,57		27,886	2,204	0,259	3,160	0,205		
<b>0,4999</b>	331,93	311,76	312,73	317,31	319,93	324,84	8,266	11,398	10,889	0,094	5,825	0,951	
<b>0,6007</b>	328,53	311,42	312,47	318,53	320,87	322,44	4,040	0,049	1,875	9,392	0,511	0,664	
<b>0,7002</b>	322,13	311,33	312,54	318,33			0,038	0,021	16,851	9,981			
<b>0,7999</b>	316,17	311,62	312,93				1,691	4,402	1,148	0,083			
<b>0,8485</b>	312,31		312,31						38,715				
<b>0,8999</b>	313,04	311,44					4,319	3,208					
<b>0,9499</b>	316,23	311,69		314,64			5,737	9,959		0,741			
<b>1,0000</b>	316,94						36,919						

## **ANEXO 4**

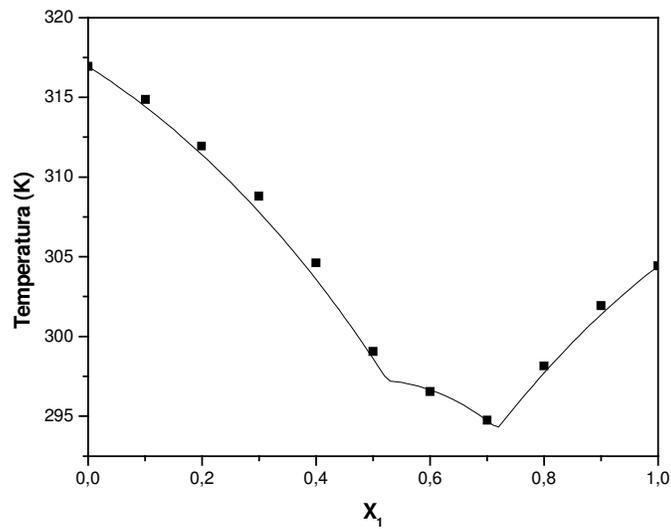


Figura 68 – Sistema ácido cáprico + ácido láurico.  $\square$  pontos experimentais; — ajuste da fase líquida pela equação de Margules 2 sufixos e seguindo a proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a fase sólida.

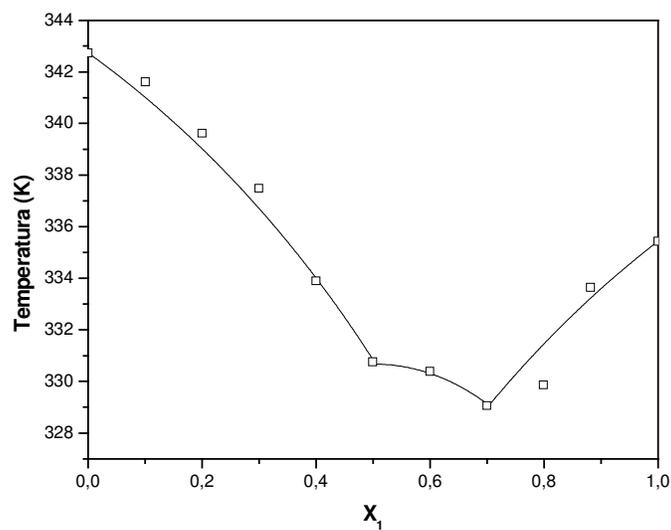


Figura 69 – Sistema ácido palmítico + ácido esteárico.  $\square$  pontos experimentais; — ajuste da fase líquida pela equação de Margules 2 sufixos e seguindo a proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a fase sólida.

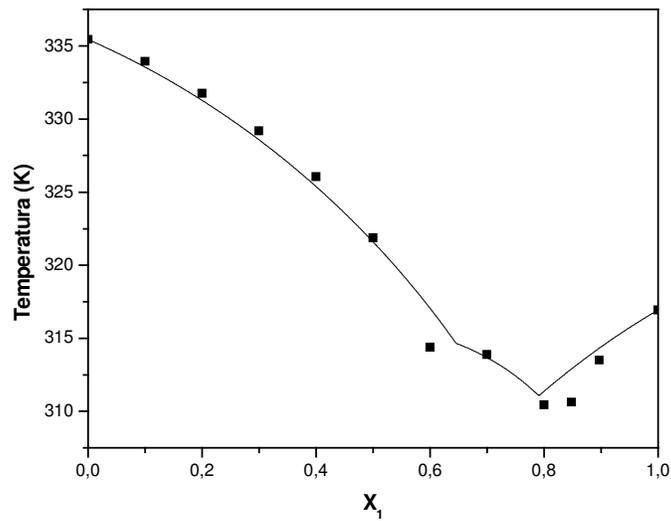


Figura 70 – Sistema ácido láurico + ácido palmítico. ■ pontos experimentais; — ajuste da fase líquida pela equação de Margules 2 sufixos e seguindo a proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a fase sólida.

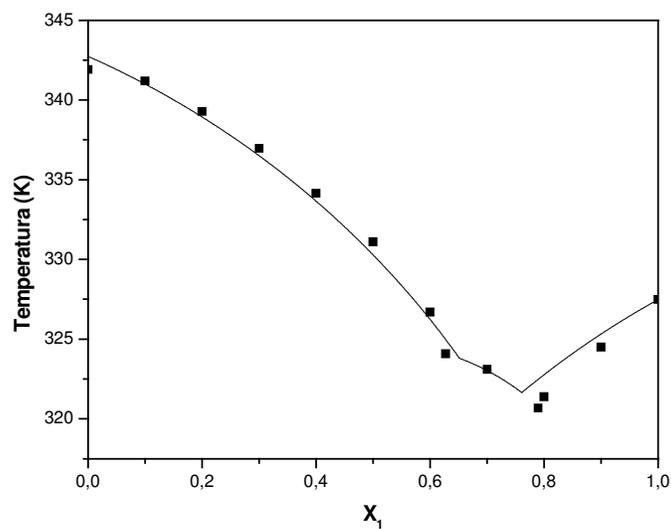


Figura 71 – Sistema ácido mirístico + ácido esteárico. ■ pontos experimentais; — ajuste da fase líquida pela equação de Margules 2 sufixos e seguindo a proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a fase sólida.

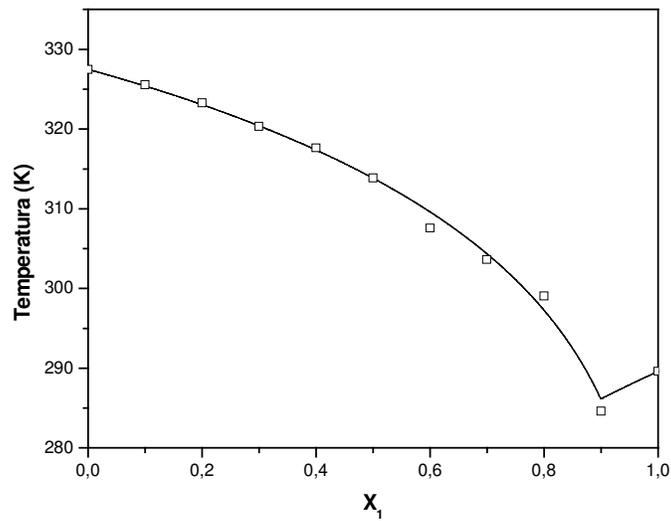


Figura 72 – Sistema ácido caprílico + ácido mirístico. □ pontos experimentais; — ajuste da fase líquida pela equação de Margules 2 sufixos e seguindo a proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a fase sólida.

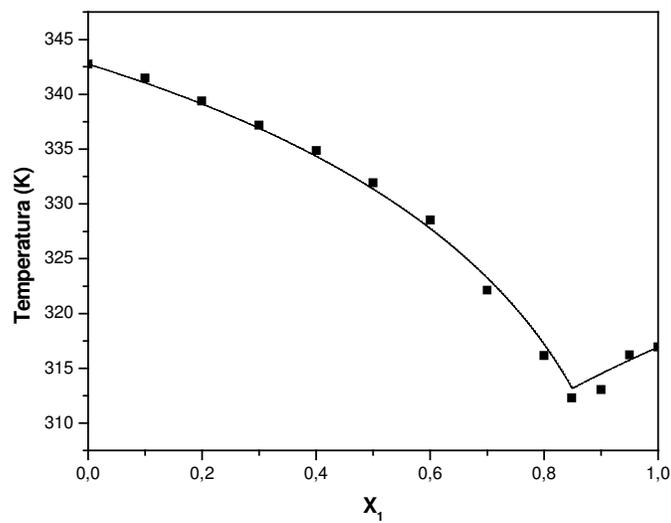


Figura 73 – Sistema ácido láurico + ácido esteárico. ■ pontos experimentais; — ajuste da fase líquida pela equação de Margules 2 sufixos e seguindo a proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a fase sólida.

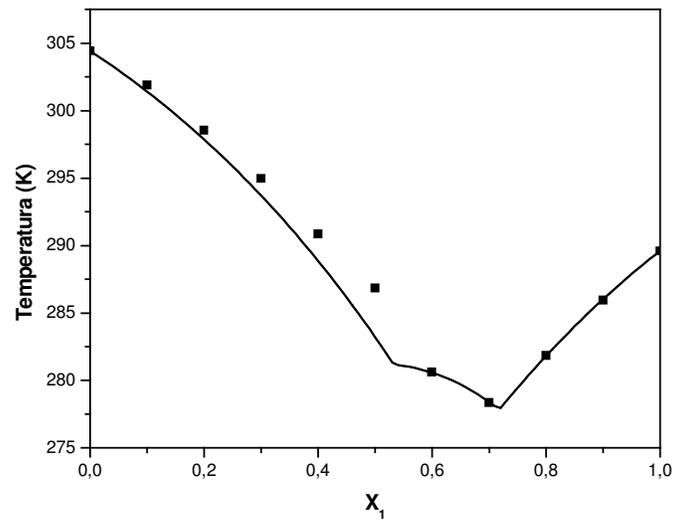


Figura 74 – Sistema ácido caprílico+ ácido cáprico. ■ pontos experimentais; — ajuste da fase líquida pela equação de Margules 2 sufixos e seguindo a proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para a fase sólida.