

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Departamento de Processos Químicos - DPQ
Laboratório de Propriedades Termodinâmicas - LPT

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO
DE SISTEMAS BINÁRIOS DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS: ESTUDO
DETALHADO DA FASE SÓLIDA**

Autor: Mariana Conceição da Costa

Orientador: Maria Alvina Krähenbühl

Co-Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Setembro – 2008

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

C823d Costa, Mariana Conceição da
Determinação experimental do equilíbrio sólido-
líquido de sistemas binários de ácidos graxos saturados:
estudo detalhado da fase sólida / Mariana Conceição da
Costa. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Maria Alvina Krähenbühl, Antonio
José de Almeida Meirelles.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio sólido-líquido. 2. Ácidos graxos. 3.
Metodos experimentais. 4. Diagramas de fase. 5.
Calorimetria. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II.
Meirelles, Antonio José de Almeida. III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Química. IV. Título.

Titulo em Inglês: Experimental determination of solid-Liquid equilibrium of binary
systems of saturated fatty acids: detailed study of the solid phase

Palavras-chave em Inglês: Solid-liquid equilibrium, Saturated fatty acids,
Experimental data, Solid-solid equilibria, Phase diagram

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

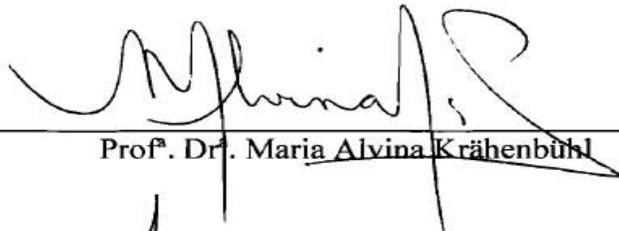
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Alvina Krähenbühl, João Araujo Pereira Coutinho,
Marlus Pinheiro Rolemberg, Charles Rubber de Almeida
Abreu, Martín Aznar

Data da defesa: 09/09/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

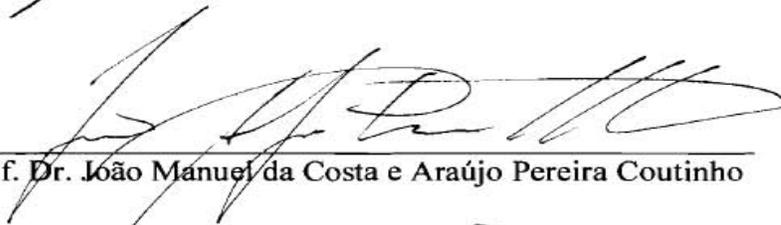
Tese de Doutorado defendida por *Mariana Conceição da Costa* e aprovada em 09 de Setembro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



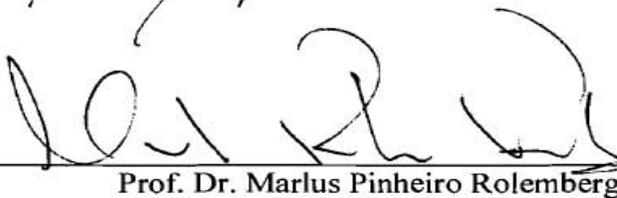
Prof. Dr. Maria Alvina Krähenbühl



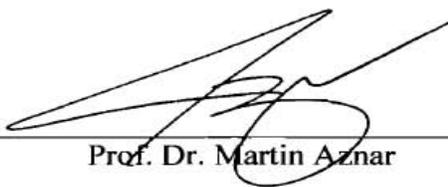
Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles



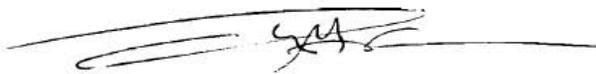
Prof. Dr. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho



Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolembérg

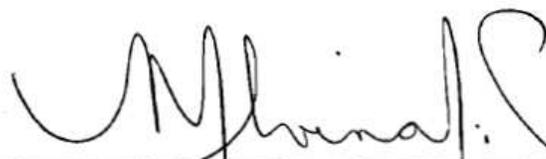


Prof. Dr. Martin Aznar



Prof. Dr. Charles Rubber de A. Abreu

Este exemplar corresponde à versão final da tese de doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Alvina', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Maria Alvina Krähenbühl

Orientadora

Aos meus pais, Leonino e Graça.
Meus irmãos, Junior, Tiago e toda minha família.

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, confiança e pelas oportunidades que me proporcionou.

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

Ao Prof. Dr. João Coutinho por ter me feito sentir em casa mesmo estando tão longe. Pela incansável orientação, dedicação e por todas as oportunidades que me proporcionou.

Ao Prof. Dr. Charles R. A. Abreu pelas ótimas sugestões e por dispor do seu tempo para me ajudar a pensar um pouco mais.

A prof. Dra. Isabel Marrucho e ao prof. Dr. Eduardo Batista, pela amizade, apoio e confiança.

Aos professores Jean Luc, Jérôme e Hervé pelo caloroso acolhimento na Universidade de Pau, pelo conhecimento que me proporcionaram e pelas boas lembranças da França.

Aos amigos Ana Isabel, Tozé, Maria Jorge, Ilídio, Antônio Queimada, Mara, Wilson, Carla, Gil, Fatima, Pedro, Nuno, Rita, Ramesh, Mariana, Ana Dias, José Machado e Maria Alice que se tornaram minha família pelo curto período em que estive em Portugal e amigos para toda a vida.

Aos amigos do LPT Marcos, Marlus, Laslo, Eliana, Luciana, Rafael, Gisele, Maurício pelos momentos agradáveis de trabalho e amizade.

Aos amigos do EXTRAE Marcelo, Losiane, Klícia, Roberta, Hugo, Bárbara, Marcel, Helena, Írede, Wagner, Érica e Camila, pela amizade e pelos momentos alegres.

As amigas Consuelo, Daniela, Stella, Vânia, Danieli, Paula, Giovana, Elisângela, Alessandra e Vanessa que nos momentos difíceis estavam sempre presentes com um gesto amigo.

Aos amigos Édison, Eliane, Ricardo, Priscila, Estér, Rodrigo, Mylene, Jofre, Zeca, José Airton e Fabíola. Na verdade um grande encontro.

Aos meus pais, irmãos, cunhada, tias, tios e primos que com atenção e amor sempre estiveram presentes acreditando em mim.

Aos órgãos brasileiros de fomento à pesquisa, CNPQ, FAPESP, FAEPEX/UNICAMP, CAPES-GRICES e aos órgãos portugueses FEDER – Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional e FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo investimento financeiro.

E a todos que de alguma forma ajudaram na realização desse trabalho e que por pelo menos um momento participaram da minha vida.

RESUMO

Os ácidos graxos são importantes não só por serem os principais constituintes dos óleos e gorduras de origem vegetal, mas também por terem grande importância no funcionamento de alguns sistemas lipídicos e porque podem ser usados como matéria prima na fabricação de emulsões, plásticos e produtos de limpeza entre outros. Além da grande influência que causam nas características finais de alguns produtos da indústria alimentícia, recentemente pesquisas também os apontam como bons materiais para o armazenamento de energia (phase change materials – PCMs).

Nesse trabalho são apresentados diagramas T-x do Equilíbrio Sólido-Líquido de sistemas binários de ácidos graxos saturados através de uma reinterpretação das curvas térmicas obtidas pela calorimetria exploratória diferencial. Esses diagramas de fase apresentam os pontos peritético e eutético além de transições na fase sólida.

Esse trabalho investiga detalhadamente a fase sólida das misturas de ácidos graxos saturados, com a intenção de compreender a existência do ponto peritético e das transições na fase sólida que aparecem nos diagramas de equilíbrio. Para esse estudo foram usadas as técnicas de difração de Raios-X, de espalhamento Raman, a microscopia óptica convencional, a microscopia óptica a altas pressões e a calorimetria exploratória diferencial, através da qual foram determinados os diagramas de fase estudados.

Através desse estudo foi possível apresentar um diagrama de fases muito mais complexo do que até agora foi encontrado na literatura. Essa complexidade se deve, além da reação peritética e da reação eutética, já conhecidas desses sistemas, a uma reação metatética que ocorre logo acima da temperatura peritética. Também há a formação de solução sólida nos extremos do diagrama de fases, comprovada através do diagrama de Tamman e a uma região de completa miscibilidade, devido à formação de um composto com ponto de fusão incongruente.

PALAVRAS-CHAVE: Equilíbrio sólido-líquido; ácido graxo saturado; diagramas de fase, high pressure, calorimetria, difração de raios-x, FT-Raman, microscopia óptica.

ABSTRACT

Fatty acids are important not just to be the main constituent of oils and fats but also because of the important behavior of lipids systems and that can be used as raw materials in the manufacture of emulsions, plastics and products for cleaning and others. Besides of the big influenced that causes in the final characteristics of some products for food industries recent research points that they are excellent phase change materials (PCMs).

This work presents T-x diagrams of solid-liquid equilibrium of binary systems of saturated fatty acids through the reinterpretation of the differential thermal curves obtained by differential scanning calorimetry. These phase diagrams presents the peritectic and eutectic points besides the transitions on the solid phase.

This work studies the solid phase of saturated fatty acids mixtures looking forward to verify the occurrence of the peritectic point and the transitions on the solid phase. For this study it was used the following techniques: X-ray diffratometry, FT-Raman spectroscopy, conventional optical microscopy, optical microscopy under high pressure and differential scanning calorimetry. The phase diagrams studied were determined by differential scanning calorimetry.

The results obtained through these techniques shows a phase diagram more complex than previously reported in the literature. This complexity is due to a peritectic and eutectic, and to a metatectic reaction that occurs closer to the peritectic temperature. Besides these reactions there is formation of solid solution on the extremes of the phase diagram proven by the Tamman plot and the existence of a region with complete miscibility, close to the peritectic point, due the formation of a compound with incongruently melting point.

Key-words: solid-liquid equilibrium, saturated fatty acids, phase diagram, high pressure, calorimetry, X-ray diffraction, FT-Raman spectroscopy, optical microscopy.

SUMÁRIO

Resumo.....	viii
Abstract	ix
Sumário	x
Índice de figuras	xiii
nomenclatura	xxii
1. Introdução e Justificativa.....	1
2. Revisão da literatura.....	3
2.1. Ácidos graxos	3
2.2. Polimorfismo	5
2.3. Equilíbrio de Fases.....	8
2.3.1. A Regra das Fases	9
2.3.2. Diagrama de fases	10
2.3.2.1. Regra da Alavanca.....	17
2.4. Equilíbrio Sólido-Líquido	19
2.4.1. ESL a Altas Pressões.....	21
2.4.1.1. Modelagem do ESL a Altas Pressões.....	22
2.5. Métodos de Análise.....	26
2.5.1. Análise Térmica	27
2.5.1.1. Análise Térmica Diferencial	29

2.5.2. Métodos Espectrométricos.....	31
2.5.2.1. Espectrometria Atômica de raios-X	35
2.5.2.2. Geometria dos Cristais.....	38
2.5.2.3. Espectrometria de Espalhamento Raman	41
3. Materiais e métodos	49
3.1. Materiais	49
3.1.1. Equipamentos.....	49
3.1.2. Reagentes	49
3.2. Métodos	51
3.2.1. Preparação das amostras	51
3.2.2. Calorímetro	52
3.2.2.1. Interpretação das Curvas Térmicas Diferenciais.....	52
3.2.3. Microscópio óptico de altas pressões	55
3.2.4. Difrátômetro de raios-X.....	57
3.2.5. Espectrômetro FT-Raman.....	57
3.2.6. Microscópio óptico.....	58
4. Resultados e Discussão	59
4.1. Equilíbrio Sólido-líquido a Altas Pressões.....	59
4.2. Sistemas Graxos com diferença de dois átomos de carbono	66
4.2.1. Calorimetria	66
4.2.2. Espectrometria FT-Raman.....	73
4.2.3. Difração de raios-X	78
4.2.4. Microscopia óptica	81

4.3. Sistemas Graxos com diferença de quatro átomos de carbono.....	93
4.3.1. Calorimetria	93
4.3.2. Espectroscopia FT-Raman.....	97
4.3.3. Difractometria de raios-X.....	101
4.3.4. Microscopia óptica	104
4.4. Sistemas com Diferença de seis e oito átomos de carbono	115
4.4.1. Calorimetria	115
4.4.2. Espectromeria FT-Raman.....	121
4.4.3. Microscopia óptica	122
5. Conclusões.....	133
5.1. ESL a altas pressões	133
5.2. Sistemas Graxos Diferindo no Número de Átomos de Carbonos.....	134
6. Propostas para trabalhos futuros	136
7. Referências Bibliográficas.....	137
Apêndice A.....	146
Apêndice B	147
Apêndice C	152
Apêndice D.....	156

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Transição das fases polimórficas nos ácidos graxos saturados com número par de átomos de carbono.	7
Figura 2. Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos.....	12
Figura 3. Efeito da estabilidade do composto formado (<i>C</i>) no diagrama de fases.	15
Figura 4. Diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido mirístico proposto por Bailey.	16
Figura 5. Diagrama de fases do sistema binário formado pelos compostos A e B.	18
Figura 6. Superfície de contato entre moléculas com mesmo número de átomos de carbono e moléculas com diferentes números de átomos de carbono.....	25
Figura 7. Esquema do equipamento de <i>DSC</i>	31
Figura 8. Regiões do espectro eletromagnético.....	32
Figura 9. Representação do campo elétrico e do campo magnético de um feixe monocromático.	33
Figura 10. Componentes dos instrumentos de espectroscopia óptica.....	34
Figura 11. Diagrama da interação da radiação eletromagnética com a amostra em diferentes técnicas espectrométricas.	34
Figura 12. a) esboço de uma rede cristalina; b) célula unitária.	38
Figura 13. Redes de Bravais.....	40

Figura 14. Tipos de vibrações moleculares.....	42
Figura 15. Diagrama de energia comparando a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman.	43
Figura 16. Esquema de um interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte monocromática.	46
Figura 17. Exemplos de interferogramas e espectros obtidos através de equipamentos com transformada de Fourier.	47
Figura 18. Construção do diagrama de fases sólido-líquido a partir dos termogramas para o sistema ácido palmítico (5) + ácido esteárico (6).	54
Figura 19. Microscópio óptico de alta pressão.....	56
Figura 20. Desvios médios absolutos entre as temperaturas de fusão do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) obtidas pelo DSC.....	60
Figura 21. Desvios médios absolutos entre as temperaturas de fusão do sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4) obtidas pelo DSC.....	61
Figura 22. Linha <i>liquidus</i> do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) em toda faixa de pressão estudada.....	62
Figura 23. Linha <i>liquidus</i> do sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4) em toda faixa de pressão estudada.....	62
Figura 24. Diferentes inclinações da linha <i>liquidus</i> : a) ácido láurico (3) + ácido mirístico (4); b) ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4).	64
Figura 25. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) como diagrama do tipo 2-Ib2.....	66

Figura 26. a) termogramas do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4); b) aumento da escala para o mesmo sistema.....	68
Figura 27. a) termogramas do sistema ácido caprílico (1) + ácido cáprico (2); b) aumento da escala para o mesmo sistema.....	69
Figura 28. Gráfico de Tamman para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4).....	71
Figura 29. Diagrama de fases parcial para o sistema ácido láurico + ácido mirístico.....	72
Figura 30. Espectro FT-Raman para o sistema ácido láurico + ácido mirístico.	75
Figura 31. a) mudanças do espectro FT-Raman na composição de $x_1 \cong 0,30$ em função do aumento da temperatura	76
Figura 32. Diagrama de fases parcial para sistema ácido láurico + ácido mirístico.....	78
Figura 33. Difratoograma do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4).....	80
Figura 34. Diagrama de fases parcial para sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4).	81
Figura 35. Imagens do microscópio óptico do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) para $x_3 \cong 0,40$	83
Figura 36. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4).....	86
Figura 37. Diagrama de fases do sistema ácido caprílico (1) + ácido caprílico (2).	88
Figura 38. Diagrama de fases e imagens do microscópio óptico do sistema ácido cáprico (2) + ácido láurico (3).....	89
Figura 39. Diagrama de fases e imagens do microscópio óptico do sistema ácido mirístico (4) + ácido palmítico (5)..	90

Figura 40. Diagrama de fases do sistema ácido palmítico (5) + ácido esteárico (6).	91
Figura 41. Diagrama de fases do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6).	94
Figura 42. Termogramas do sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (3).	95
Figura 43. Gráfico de Tamman para o sistema ácido cáprico (2) + ácido mirístico (4).	96
Figura 44. Diagrama de fases parcial para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6).	97
Figura 45. Espectros FT-Raman para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) a 313,15 K.	98
Figura 46. Espectros FT-Raman para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) a 322,15 K na faixa de 2800 – 3050 cm^{-1}	99
Figura 47. Espectros FT-Raman para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico na composição $x_4 \cong 0,30$ em função da temperatura na faixa de 2800 – 3050 cm^{-1}	100
Figura 48. Diagrama de fases parcial para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico.	101
Figura 49. Difratoograma do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) para $T = 313,15 \text{ K}$	102
Figura 50. Difratoograma do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) para $x_4 \cong 0,65$	103
Figura 51. Diagrama de fases parcial para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico. ...	104
Figura 52. Imagens do microscópio óptico do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) para a composição $x_4 \cong 0,50$	106

Figura 53. Diagrama de fases do sistema ácido mirístico + ácido esteárico.....	108
Figura 54. Diagrama de fases do sistema ácido cáprico (2) + ácido mirístico (4) e imagens feitas com o microscópio óptico.....	109
Figura 55. Imagens do microscópio óptico do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6).....	110
Figura 56. Diagrama de fases do sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (3).....	111
Figura 57. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido palmítico (5).....	112
Figura 58. Diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido esteárico.....	116
Figura 59. Termograma do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).	117
Figura 60. Diagrama de Tamman do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).....	118
Figura 61. Diagrama de Tamman do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).....	119
Figura 62. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).....	120
Figura 63 - Espectros FT-Raman para o sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) com aumento da temperatura na faixa de 2800 – 3050 cm ⁻¹	121
Figura 64. Imagens do microscópio óptico para sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição $x_3 \cong 0,20$	123
Figura 65. Imagens do microscópio óptico para sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição $x_3 \cong 0,50$	126

Figura 66. Imagens do microscópio óptico para sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição $x_3 \cong 0,50$	128
Figura 67. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).....	129
Figura 68. Diagrama de fases do sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4).	130
Figura 69. Diagrama de fases do sistema ácido cáprico (2) + ácido palmítico (5)..	131
Figura 70. Diagrama de fases do sistema ácido cáprico (2) + ácido esteárico (6).	132

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido.....	11
Tabela 2. Propriedades químicas e físicas empregadas na análise instrumental.....	27
Tabela 3. Sistemas cristalinos e redes de Bravais.....	39
Tabela 4. Resumo de frequências de grupos para compostos orgânicos.....	48
Tabela 5. Ácidos graxos usados neste trabalho e suas propriedades.....	50
Tabela 6. Sistemas graxos estudados.....	52
Tabela 7. Sistemas graxos estudados.....	59
Tabela 8 – Resultados da aplicação da Regra da Alavanca para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4).....	85
Tabela 9 – Resultados da aplicação da Regra da Alavanca para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6).....	107
Tabela 10 – Resultados da aplicação da Regra da Alavanca sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).....	124
Tabela 11 – Resultados da aplicação da Regra da Alavanca sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição $x_3 \cong 0,50$.	127

Tabela A1 - Dados de ESL para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) a várias pressões.	146
Tabela A2 - Dados de ESL para o sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4) a várias pressões.	146
Tabela B1 - Dados de ESL para o sistema ácido caprílico (1) + ácido cáprico (2).....	147
Tabela B2 - Dados de ESL para o sistema ácido cáprico (2) + ácido laurico (3).	148
Tabela B3 - Dados de ESL para o sistema ácido laurico (3) + ácido mirístico (4).....	149
Tabela B4 - Dados de ESL para o sistema ácido mirístico (4) + ácido palmítico (5).	150
Tabela B5 - Dados de ESL para o sistema ácido palmítico (5) + ácido esteárico (6).	151
Tabela C1 - Dados de ESL para o sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (2).	152
Tabela C2 - Dados de ESL para o sistema ácido caprico (2) + ácido mirístico (4).	153
Tabela C3 - Dados de ESL para o sistema ácido láurico (3) + ácido palmítico (5).	154
Tabela C4 - Dados de ESL para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6).	155
Tabela D1 - Dados de ESL para o sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4).	156
Tabela D2 - Dados de ESL para o sistema ácido cáprico (2) + ácido palmítico (5).	158

Tabela D3 - Dados de ESL para o sistema ácido cáprico (2) + ácido esteárico (6).159

Tabela D4 - Dados de ESL para o sistema ácido láurico (2) + ácido esteárico (6).....156

NOMENCLATURA

Letras latinas

A – forma cristalina instável, componente puro

B - forma cristalina metaestável, componente puro

C – fase sólida

C – Composto peritético formado

C_p - capacidade calorífica

e – ponto eutético

E – forma cristalina

f – fugacidade

F – grau de liberdade de um sistema

g - grama

H - entalpia

K- Kelvin

L - líquido

l - líquido

n - número de carbonos na cadeia dos ácidos graxos

N – número de componentes do sistema

p – ponto peritético

P - pressão

R - constante universal dos gases

s - segundo

T - temperatura

x - fração molar

Z - número de coordenação

Letras gregas

α - forma sólida de um ácido graxo, parâmetro de interação

β - forma sólida de um ácido graxo, constante de proporcionalidade

Δ - diferença (variação) entre uma mesma propriedade

ϕ - coeficiente de fugacidade

γ - coeficiente de atividade

λ - comprimento de onda

π - número de fases

μ - potencial químico

ν - volume translacional

Superescritos

^o - estado padrão

l - fase líquida

s - fase sólida

1 - ácido caprílico

2 - ácido cáprico

3 - ácido láurico

4 - ácido mirístico

5 - ácido palmítico

6 - ácido esteárico

Subscritos

e - ponto eutético

fus - fusão

h - forma cristalina não especificada

i - componente *i*

ji - componente *j*

p - ponto peritético

sub - sublimação

vap - vaporização

trip - ponto triplo

Abreviaturas

Amost. - amostra

Ref - referência

Siglas

DSC - Differential Scanning Calorimetry

DMA – Desvio médio absoluto

DTA - Differential Thermal Analysis

ESL - Equilíbrio Sólido-Líquido

ESS – Equilíbrio Sólido-Sólido

HPP – High pressure processing

ICTAC - International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

LCVM – linear combination of Vidal and Michelsen rules

NIST - National Institute of Standards and Technology

UNIQUAC – Universal Quasichemical

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O estudo do equilíbrio sólido-líquido dos ácidos graxos se justifica pela aplicabilidade dessas substâncias nas indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas (GARTI e SATO, 1989; KOGAN e GARTI, 2006; CARVALHO, MIRANDA e PEREIRA, 2006). Na indústria alimentícia é grande o número de misturas de óleos e gorduras utilizadas no processamento de alimentos que fazem parte da nossa dieta diária, e a qualidade desses alimentos está relacionada com as propriedades físico-químicas dessas misturas. O conhecimento dos diagramas de fases de misturas graxas se faz de grande importância nos processos de separação, bem como no desenvolvimento de novos processos e equipamentos de separação.

É nesse contexto que o estudo do comportamento dos ácidos graxos no equilíbrio sólido-líquido (ESL) se torna importante para o desenvolvimento de novas formas de separação desses produtos, bem como novas formas para obtenção de produtos de maior valor agregado, como por exemplo, os álcoois graxos.

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 desses processos faz-se uso, na maioria das vezes, de dados experimentais nas condições de interesse. Esses dados necessitam ser precisos e confiáveis para que possam ser empregados na elaboração, desenvolvimento e validação dos modelos propostos.

Esse trabalho se iniciou com a determinação experimental de diagramas de fase de misturas binárias de ácidos graxos saturados (ROLEMBERG, 2002; COSTA, 2004) e de misturas binárias de ácidos graxos saturados e insaturados (ROLEMBERG, 2002). Nesses trabalhos foi encontrado além do ponto eutético também um ponto peritético, que era notado para sistemas que diferiam de dois e quatro átomos de carbono entre as cadeias dos ácidos graxos que compunham a mistura. Além desses dois pontos também foram

observadas algumas transições na fase sólida, transições essas que não puderam ser explicadas apenas com o uso da calorimetria exploratória diferencial (DSC), técnica usada na determinação dos diagramas de fase. A princípio, as transições observadas na fase sólida foram consideradas como transições polimórficas, que há muito tempo se sabe que são encontradas nos ácidos graxos e triglicerídeos (BAILEY, 1950; GOTO e ASADA, 1978b; 1978a; SMALL, 1986).

Os resultados obtidos nos trabalhos anteriores (ROLEMBERG, 2002; COSTA, 2004) através do DSC foram revisados nesse trabalho e devido a maior exigência nessa revisão, novas transições na fase sólida, além das citadas nos trabalhos anteriores foram encontradas. Com essas novas informações o objetivo desse trabalho passou a ser o estudo detalhado, com o uso de outras técnicas como difração de raios-X, espectroscopia FT-Raman e microscopia óptica, da fase sólida de alguns sistemas graxos. Segundo Small (1986) sistemas graxos que diferem de dois e quatro átomos de carbono entre as cadeias graxas que formam a mistura apresentam um ponto eutético e um ponto peritético e sistemas de diferem de seis ou mais átomos de carbono apresentam apenas o ponto eutético. Partindo-se dessa informação esse trabalho foi baseado no estudo de sistemas graxos com diferenças de dois, quatro, seis átomos de carbono e apenas um sistema com diferença de oito átomos de carbono pois acredita-se que o tamanho da cadeia influencia o comportamento desses sistemas na fase sólida.

Uma parte desse trabalho foi realizada com microscópio óptico a altas pressões com o objetivo de verificar a estabilidade do ponto peritético e do ponto eutético e o comportamento da linha *liquidus* quando submetida a altos valores de pressão.

Embora não tenha sido possível explicar com riqueza de detalhes todas as transições encontradas na fase sólida dos sistemas graxos aqui estudados, a partir desse trabalho têm-se uma nova visão desses diagramas de fase muito mais complexa do que a literatura mostrou até agora.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Ácidos graxos

Os ácidos graxos já há muito tempo, desde o início do século XIX, despertam o interesse dos pesquisadores, primeiro porque eram os principais constituintes dos óleos e gorduras (KARLESKIND, 1996) e nos dias de hoje porque podem ser usados na fabricação de vários produtos das indústrias químicas, entre os quais se pode mencionar tintas e detergentes (JOHNSON e FRITZ, 1989). Na indústria farmacêutica são muito usados na formulação de cosméticos e, por serem constituintes dos óleos e gorduras, são importantes na indústria alimentícia, conferindo a muitos alimentos propriedades físicas, como por exemplo, a textura (WON, 1993).

A aplicabilidade dos ácidos graxos em vários setores das indústrias é crescente, pois podem, além do que já foi citado, ser usados para a obtenção de álcoois graxos, considerados ótimos tensoativos e também usados na formulação de cosméticos (JOHNSON e FRITZ, 1989). Estudos recentes também afirmam que os ácidos graxos são bons materiais para o armazenamento de energia (*phase change materials - PCMs*) (ZHANG *et al.*, 2001; SHILEI, NENG e GUOHUI, 2006).

Os ácidos graxos, formados a partir da hidrólise dos glicerídeos, são longas cadeias hidrocarbonadas cujo grupo terminal é o grupo carboxila. Essas cadeias hidrocarbonadas diferem no número, par ou ímpar, de átomos de carbono, n , que as formam. Sendo assim, uma mistura de diferentes ácidos graxos apresenta uma diferença entre o número de átomos de carbono de acordo com as cadeias graxas que a formam. Nesse trabalho, as misturas estudadas diferem de dois, quatro, seis e oito átomos de carbono e todas são formadas por ácidos graxos saturados com número par de átomos de carbono. A escolha dos ácidos graxos saturados com número par de átomos de carbono se deve a sua significativa presença nos óleos e gorduras.

A saturação ou insaturação da cadeia hidrocarbonada dos ácidos graxos causam diferenças significativas, por exemplo, na temperatura de fusão, de acordo com a existência ou não da insaturação. Na formação das moléculas dos glicerídeos, os ácidos graxos

chegam a representar até 96% da massa total dos mesmos e, portanto, influenciam significativamente as propriedades termofísicas que são características dos triglicérides (KARLESKIND, 1996).

O conhecimento das propriedades dos ácidos graxos em mistura pode trazer inovações para as indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias por serem responsáveis por algumas características, como por exemplo, a textura de cosméticos e gorduras usadas para fabricação de muitos alimentos. As dificuldades inerentes à decomposição térmica no isolamento dos ácidos graxos a partir de óleos e gorduras podem ser superadas através do conhecimento do seu comportamento no estado de equilíbrio.

Por fim, pode-se mencionar a aplicação dos ácidos graxos na produção dos biocombustíveis, importantes nos dias de hoje porque são uma fonte de energia renovável. Os biocombustíveis apresentam menor emissão de gases poluentes, são isentos de enxofre e compostos carcinogênicos, possuem uma combustão mais limpa e grande potencial de viabilidade econômica futura (RANGANATHAN, NARASIMHAN e MUTHUKUMAR, 2008).

Segundo a literatura, biodiesel é definido como acil-ésteres de ácidos graxos produzidos pela reação de transesterificação alcoólica de óleos e gorduras, de plantas ou animais, com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisadores homogêneos (NaOH, KOH, H₂SO₄) ou heterogêneos (enzimas, zeólitas, óxidos, carbonatos, resinas de troca iônica). Nessa reação há ainda a formação de glicerol como subproduto. A estequiometria requer 1 mol de triacilglicerol e 3 mols de álcool para gerar 3 mols de etil/metil éster e 1 mol de glicerol (DEMIRBAS, 2008).

Acredita-se que da mesma forma que a composição dos óleos vegetais influencia, por exemplo, a textura e sabor de muitos alimentos, como mencionado anteriormente, a mesma composição também pode influenciar as propriedades do biodiesel. Já é conhecido que monoacilgliceróis provenientes de gordura animal podem causar turbidez em misturas de ésteres graxos (MA e HANNA, 1999). O ponto de névoa do biodiesel é maior ou menor dependendo do óleo que o originou (LANG *et al.*, 2001) e depende quase que linearmente da fração de saturação desse óleo (KRISHNA *et al.*, 2007). Uma proposta para alteração das propriedades do biodiesel é o tratamento do mesmo com pequenas quantidades de óleo

vegetal ozonizado. Esse tratamento causa mudanças significativas no ponto de fluidez do biodiesel de soja, de colza e de girassol, mas não causou alteração alguma no biodiesel de óleo de palma (com mais de 50 % de componentes saturados) e também não altera o ponto de névoa de nenhum dos acima citados (SORIANO *et al.*, 2005).

Através dessas afirmações pode-se concluir que a composição do biodiesel é influenciada pelo óleo ou gordura que lhe deu origem. Embora a ciência ainda não tenha estabelecido uma relação lógica entre a composição do biodiesel, em ácidos graxos, e suas propriedades finais fica claro que há uma relação entre elas. Alguns autores acreditam que o completo entendimento das propriedades dos ésteres graxos, por consequência dos ácidos graxos, pode ajudar na compreensão das propriedades do biodiesel, já que estes são os principais constituintes do mesmo (GOODRUM e EITEMAN, 1996; GOODRUM, 2001; SORIANO *et al.*, 2005).

2.2. Polimorfismo

Quase todas as gorduras e ácidos graxos possuem duas ou mais fases sólidas diferentes a uma determinada condição de pressão e temperatura. Essas diferentes fases sólidas se dividem em duas categorias: o polimorfismo e o politipismo (GARTI e SATO, 1989).

O polimorfismo é caracterizado pela capacidade que uma substância tem de se solidificar com diferentes estruturas cristalinas através de uma variedade muito grande de conformações moleculares e formas de empacotamento das moléculas. Essa característica faz com que um mesmo ácido graxo apresente diferentes pontos de fusão devido às diferentes estruturas cristalinas (HAASE e SCHÖNERT, 1969; GARTI e SATO, 1989) e por consequência podem afetar significativamente as propriedades físicas de muitos produtos (GARTI e SATO, 1989).

Já o politipismo, muito estudado nos materiais cerâmicos e metálicos, é causado por uma mudança na seqüência de empacotamento, em camadas, da parte mais longa da cadeia carbônica em uma direção particular. Essa mudança no empacotamento das cadeias só é percebida no arranjo tridimensional das células unitárias e ocorre apenas quando a

energia de interação entre as diferentes camadas é suficientemente fraca para que alteração da seqüência de empacotamento das cadeias seja alterada (GARTI e SATO, 1989). Como a interação entre os grupos metílicos terminais dos ácidos graxos é fraca é possível que uma forma polimórfica de um ácido graxo tenha diferentes politipos, que também alteram as propriedades físicas do mesmo. Esse trabalho foi desenvolvido considerando que as transições observadas na fase sólida dos sistemas graxos são, em sua maioria, transições polimórficas.

O estudo do polimorfismo dos ácidos graxos e gorduras iniciou-se por volta de 1950 (VAND, MORLEY e LOMER, 1951; LOMER, 1963; GOTO e ASADA, 1978a; 1978b). Desde então muitas descobertas foram feitas sobre as diferentes formas que essas substâncias podem apresentar no estado sólido, mas ainda hoje, com toda a tecnologia disponível, o estudo do polimorfismo continua sendo uma tarefa muito difícil devido às enormes semelhanças encontradas entre os diferentes polimorfos (MORENO *et al.*, 2007).

Os ácidos graxos saturados com número par de átomos de carbono em suas cadeias têm suas formas polimórficas denominadas por A, B, C e E (GARTI e SATO, 1989; KANEKO *et al.*, 1990). Essas formas se diferem nos ângulos de inclinação das cadeias, na forma como as moléculas se arranjam no espaço (grupo espacial ao qual pertencem) e os planos nos quais os grupos metila e carboxila se encontram, por exemplo. Mas nada impede que a forma A de um ácido graxo seja muito parecida, por exemplo, com a forma C de outro ácido graxo ou mesmo com outra forma cristalina do mesmo ácido graxo (MORENO *et al.*, 2007).

O aparecimento de uma forma cristalina depende principalmente da temperatura e da cinética de formação do cristal, mas também pode ser influenciado pela paridade da cadeia e por fatores externos como a pressão, solvente usado e a presença de impurezas na amostra (MORENO *et al.*, 2007). As mudanças da estrutura cristalina dos ácidos graxos com número par de átomos de carbono em suas cadeias geralmente obedecem ao fluxograma apresentado na Figura 1 (SATO, 2001). Segundo esse fluxograma, a forma menos estável, que no caso dos ácidos graxos com número par de átomos de carbono é a forma A, se cristaliza primeiro e pode se transformar rapidamente na forma B. A Forma B é considerada uma fase metaestável e tende a se recrystalizar (mais lentamente do que a forma

A) na forma mais estável C. Esse processo de obtenção das formas polimórficas mais estáveis a partir das menos estáveis é irreversível. Nesse exemplo não foram consideradas as outras formas polimórficas, já conhecidas, como por exemplo, as formas E° , A_{super} de alguns ácidos graxos saturados, talvez pela complexidade encontrada em se obter cristais de uma só forma cristalina e pela dificuldade que existe na separação e caracterização das mesmas (MORENO *et al.*, 2007).

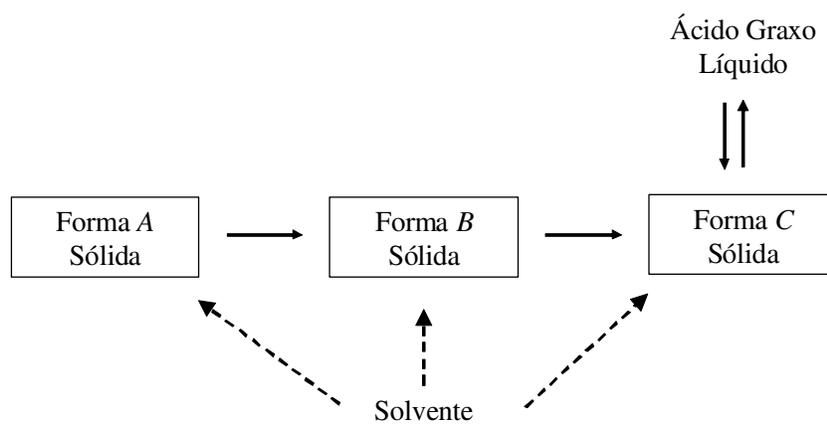


Figura 1. Transição das fases polimórficas nos ácidos graxos saturados com número par de átomos de carbono.

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 além de que é muito difícil fazer com que uma amostra de ácido graxo se solidifique com uma única estrutura cristalina o que atrapalha a clara determinação das estruturas cristalinas (MORENO *et al.*, 2007).

A cristalização polimórfica é determinada pela taxa de nucleação que é governada por fatores termodinâmicos e cinéticos. Segundo a regra dos passos de Ostwald¹, a mudança de fase de uma substância pode ocorrer passo a passo em busca da fase mais estável e essa mudança é sucessiva. Sendo assim a forma metaestável é a primeira a ser nucleada, quando é conduzida, por exemplo, em condições de super-resfriamento ou de

¹ Químico alemão considerado um dos criadores da físico-química. Dedicou-se a pesquisas nas áreas de catálise, equilíbrio químico e cinética química.

supersaturação, mas com o passar do tempo a forma mais estável se estabelece. 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 Difratomia de Raio-X, que geralmente é a mais utilizada. Neste trabalho foram usadas a difratometria de raios-X, o espalhamento FT-Raman e a microscopia óptica não como formas quantitativas de análise não sendo dessa maneira explorado todo o potencial das mesmas. Um exemplo de resultados que poderiam ser obtidos através da difração de raios-x é a clara determinação das diferentes estruturas cristalinas presentes nas diferentes fases sólidas e até mesmo a quantificação dessas fases. Mesmo não se usando o potencial quantitativo das técnicas mencionadas anteriormente os resultados obtidos nesse trabalho são surpreendentes.

2.3. Equilíbrio de Fases

Diversos são os processos industriais de separação ou purificação de compostos químicos, baseados no contato entre duas ou mais fases, que estão em equilíbrio, e o seu sucesso está intimamente relacionado com o conhecimento do comportamento dessas fases no equilíbrio. Entre esses processos pode-se citar a destilação, a absorção e a extração, por exemplo.

Em todos os processos que envolvem o contato entre as fases há transferência de massa de uma fase para outra, ou de energia sob a forma de calor ou de trabalho mecânico, até que se atinja o equilíbrio, caracterizado pela anulação de todas as diferenças de potenciais nas variáveis do sistema. Assim, o equilíbrio de fases em um sistema heterogêneo fechado é estabelecido quando as propriedades intensivas desse sistema são iguais em todas as fases como dado pelas equações (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975):

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(\pi)} \end{aligned} \quad (3)$$

O equilíbrio entre fases envolve, além da fase líquida e da fase vapor, a fase sólida, embora os mais comumente estudados sejam o equilíbrio líquido-vapor e o líquido-líquido. O equilíbrio entre o sólido e o líquido é um pouco mais complicado, entre outros fatores, porque os sólidos podem apresentar mais de uma forma cristalina, ou seja, mais de uma fase, além de ser possível a formação de compostos intermoleculares na fase sólida (WALAS, 1985). E, nesses casos, depara-se com o agravante de que a determinação exata da composição das fases sólidas em equilíbrio apresenta grande dificuldade experimental.

2.3.1. A Regra das Fases

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

O número de componentes de um sistema (N) é o número de variáveis independentes necessárias para o estabelecimento da composição de todas as fases do mesmo. Em um sistema no qual não ocorre reação química a regra das fases consiste de N componentes em equilíbrio em π fases e o número de graus de liberdade (F) desse sistema é dado pelo número de variáveis intensivas que têm que ser especificadas para se determinar qual é o estado do sistema (SCHAERER *et al.*, 1955; RICCI, 1966; ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975; WALAS, 1985).

Se uma fase contém N componentes, sua composição é dada por $N-1$ frações molares. Além da composição (x), a temperatura (T) e a pressão (P) também devem ser

especificadas para se determinar completamente o estado do sistema. Para um determinado sistema o número de variáveis independentes é $\pi(N - 1) + 2$.

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

$$F = N - \pi + 2 \quad (4)$$

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

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

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

$$F = N - \pi + 2 - R \quad (5)$$

2.3.2. Diagrama de fases

A representação dos efeitos da temperatura, pressão e composição nos tipos e números de fases que podem existir em equilíbrio é feita através do diagrama de fases

(WALAS, 1985). Um diagrama de fases é uma espécie de “mapa” das composições químicas de cada fase presente no equilíbrio (VAN VLACK, 1964).

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

Núm. comp.	Classe	Grupo	Propriedades
1	I	a	uma simples modificação
		b	ponto triplo abaixo da pressão atmosférica
	II	a	ponto triplo acima da pressão atmosférica
		b	várias modificações
2	I	a	todas modificações estáveis
		a1	uma modificação instável
		a2	componentes imiscíveis na fase sólida
		a3	componentes não formam um composto estequiométrico
		b	componentes completamente miscíveis na fase líquida
		b1	componentes parcialmente miscíveis na fase líquida
	II	a	componentes imiscíveis na fase líquida
		a1	componentes formam um composto estequiométrico
		a2	composto estável até o seu ponto de fusão
		b	composto instável no seu ponto de fusão
	III	a	componentes completamente miscíveis na fase sólida
		a1	componentes não formam um composto sólido
a2		curva de fusão sem um máximo ou mínimo	
b		curva de fusão exibe um máximo ou mínimo	
III	a	componentes formam um composto sólido	
	b	componentes parcialmente miscíveis na fase sólida	
	III	a	componentes possuem pontos de fusão próximos
		b	componentes possuem pontos de fusão distantes

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

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 desses sistemas depende do número de componentes,

das propriedades e da miscibilidade dos mesmos. As combinações possíveis aumentam em número e complexidade, de acordo com o número de componentes do sistema em questão. A Tabela 1 apresenta os tipos mais importantes de sistemas que podem ser obtidos com até dois componentes (NÝVLT, 1977).

São três os principais tipos de diagramas de fase, que segundo a literatura, geralmente são encontrados nos sistemas graxos: diagramas que apresentam ponto eutético, diagramas que apresentam ponto peritético e diagramas com formação de solução sólida nas extremidades (SATO, 2001).

A Figura 2a mostra um diagrama de fase com ponto eutético, categoria 2I-a₁ da Tabela 1. O ponto eutético (e) é definido como sendo a região no diagrama de fases na qual, os dois compostos puros A e B, na forma sólida, estão em equilíbrio com uma solução líquida de composição específica x_e .

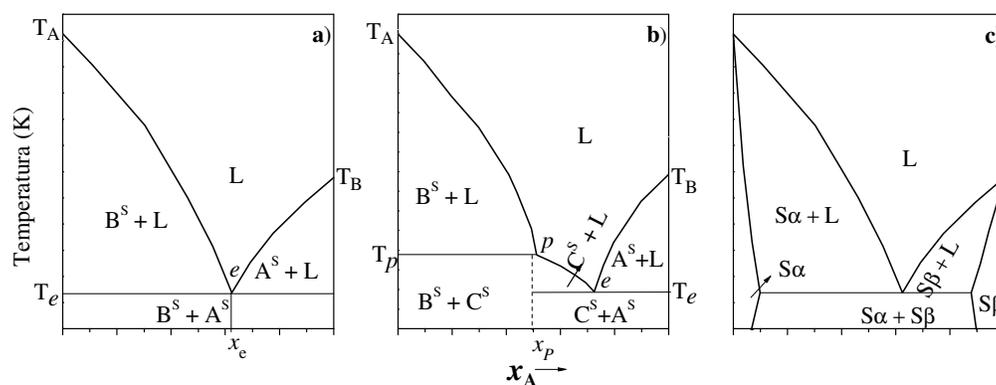


Figura 2. Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético e (c) com solubilidade parcial na fase sólida.

A reação eutética é uma reação reversível de uma fase líquida que se transforma em duas (ou mais) fases sólidas diferentes durante o resfriamento de um sistema. Essa reação de equilíbrio ocorre ao longo da linha eutética na temperatura eutética (T_e). Na composição do ponto eutético, x_e , as composições da fase líquida e da fase sólida são iguais

e tem valor intermediário ao valor das composições da fase sólida do sistema (GAMSJAGER *et al.*, 2008)

A Figura 2b mostra um diagrama de fases com ponto peritético (p), categoria 2I-b₂ da Tabela 1. O ponto peritético é característico de sistemas nos quais os dois componentes, A e B, formam um composto intermediário C com proporção estequiométrica em relação aos compostos puros. A formação desse composto se dá através de uma reação química ou associação física entre as moléculas que formam o sistema (WALAS, 1985; SLAUGHTER e DOHERTY, 1995). O ponto peritético só vai existir se a fusão do composto C formado for uma fusão incongruente, ou seja, o composto C deixa de existir antes do seu provável ponto de fusão.

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

Algumas vezes, as misturas graxas podem apresentar uma solubilidade parcial, formando uma solução sólida nos extremos dos diagramas de fases, semelhante ao mostrado na Figura 2c.

Independente de qual tipo de diagrama de fases se encontre nos sistemas graxos cabe aqui a definição da linha *Liquidus* e da linha *Solidus*: segundo Azevedo (1995) acima da linha *liquidus* apenas líquido pode existir e abaixo da linha *solidus* apenas sólido pode existir. Por exemplo, na Figura 2a a linha *liquidus* é dada pela linha que liga os pontos T_A , que representa a temperatura de fusão do composto A, ao ponto e , que é ponto eutético e desse até T_B , temperatura de fusão do composto B. A linha *solidus* é, nesse caso, a linha T_e que representa a temperatura do ponto eutético. A mesma descrição pode ser feita para as Figuras 2b e 2c, sendo que em um mesmo diagrama de fases pode haver mais de uma linha *liquidus* e mais de uma linha *solidus*, obedecendo-se a definição acima.

A Figura 3, retirada do trabalho de Kendall e colaboradores e citada por RICCI (1966), representa a tendência que as substâncias puras A e B têm de formar um composto

C ou a crescente estabilidade desse composto formado. O mesmo autor, RICCI (1966), diz que a fusão de *C* ser congruente ou incongruente depende do seu ponto de fusão em comparação com o ponto de fusão das substâncias puras que o formaram e também da sua própria estabilidade.

Na Figura 3, na qual considera-se que todos os exemplos, de (a) até (e), pertencem ao mesmo sistema formado pelos compostos A e B e que as curvas foram obtidas nas mesmas condições de temperatura e pressão deve-se assumir que a crescente tendência de formação do composto *C* pode ser atribuída a um desvio negativo da idealidade, então a linha *liquidus* do caso (a) é ideal e deveria se tornar mais íngreme conforme se avança do exemplo (a) para o exemplo (e). No exemplo (b) a curva de fusão do composto *C* está completamente imersa e desaparece antes da linha *liquidus* devido à metaestabilidade do composto. Em (c) observa-se a fusão incongruente² do composto e em (d) a fusão é congruente³ com uma superfície achatada indicando uma alta dissociação do composto formado. No exemplo (e) o composto formado tem alta estabilidade apresentando um ponto de máximo. Pode-se dizer que esse exemplo trata de um diagrama que apresenta dois pontos eutéticos (WALAS, 1985). Com a passagem do exemplo (a) para o exemplo (e) observa-se que o composto se torna mais estável e com isso seu ponto de fusão aumenta.

² Incongruente porque, na fusão, o composto *C* formado dá origem a um líquido com composição diferente da sua (AZEVEDO, 1995).

³ Congruente porque, na fusão, para uma determinada temperatura, o composto *C* formado coexiste com um líquido de composição igual a sua.

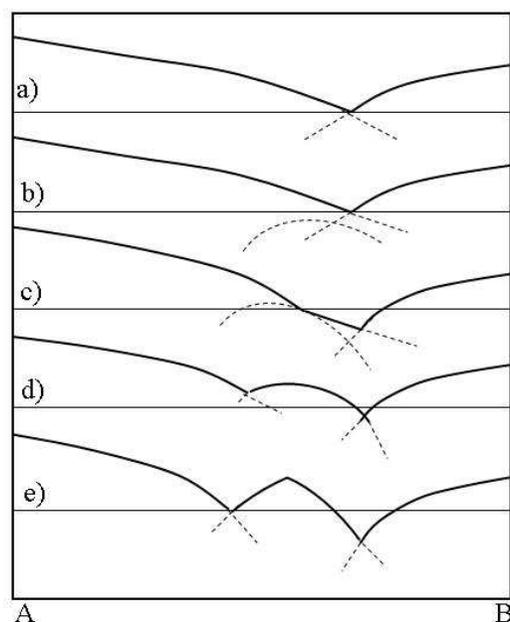


Figura 3. Efeito da estabilidade do composto formado (C) no diagrama de fases. Fonte: (RICCI, 1966).

A existência desses pontos invariantes, ponto eutético e ponto peritético, nos diagramas de fases dos sistemas graxos é conhecida há muito tempo e vem se confirmando ao longo dos anos (GRONDAL e ROGERS, 1944; BAILEY, 1950; MÜLLER e STAGE, 1961; TIMMS, 1984; SMALL, 1986; INOUE, HISATSUGU, ISHIKAWA *et al.*, 2004; INOUE, HISATSUGU, SUZUKI *et al.*, 2004; INOUE, HISATSUGU, YAMAMOTO *et al.*, 2004; IWAHASHI *et al.*, 2004; IWAHASHI *et al.*, 2005). Small (1986) afirma que misturas com diferenças de dois ou quatro átomos de carbono em suas cadeias apresentam o ponto peritético, segundo o autor, devido à formação de um composto equimolar com ponto de fusão incongruente e sugere, como regra geral, que sistemas com diferença de seis ou mais átomos de carbono entre suas cadeias apresentam, em seus diagramas de fase, apenas o ponto eutético.

Ainda no que se refere a diagramas de fase de sistemas graxos, Bailey (1950) propôs o diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido mirístico, apresentado na Figura 4, a partir dos dados obtidos por Jantzen (citado por BAILEY, 1950) usando o método dilatométrico. Segundo Bailey os dados apresentados por Jantzen, não foram

comprovados experimentalmente com riqueza de detalhes. Mesmo assim, a linha liquidus e a linha solidus, na Figura 4, foram construídas com base nesses dados e as demais linhas (as linhas pontilhadas) foram traçadas por Bailey para indicar as prováveis fronteiras de cada região. Apesar de ser apenas uma proposição, porque não foi possível naquela época comprovar experimentalmente essas fronteiras, o autor já sugeria que o diagrama de fases de misturas graxas é um pouco mais complexo do que até aquele período fora proposto e comprovado.

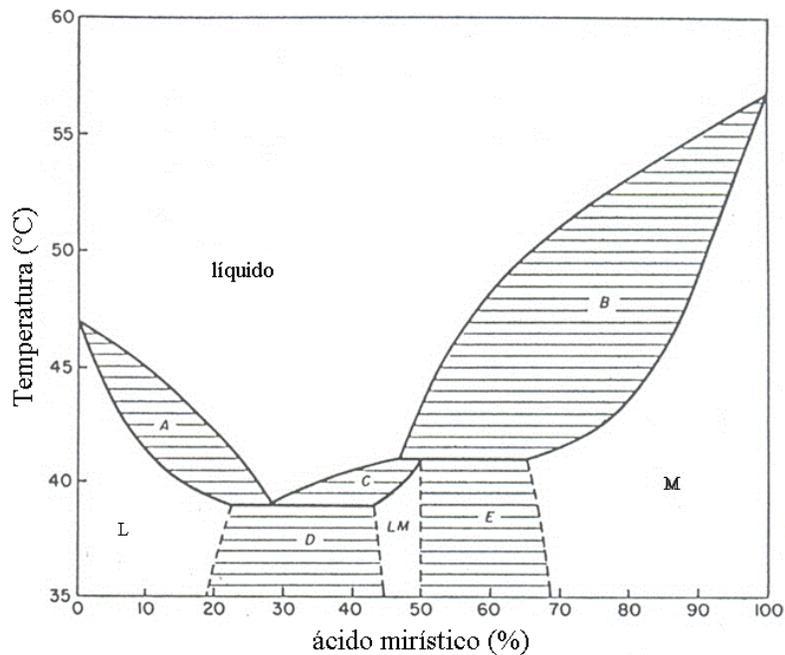


Figura 4. Diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido mirístico proposto por Bailey.

O diagrama de fases da Figura 4 é dividido, segundo Bailey (1950) nas seguintes regiões:

- Líquido;
- L: solução sólida de ácido mirístico em ácido láurico;
- M: Solução sólida de ácido láurico em ácido mirístico;

- LM: Solução sólida do composto, C, dissolvido em ácido láurico;
- A: Fase L em equilíbrio com líquido (ESL);
- B: Fase M em equilíbrio com o líquido (ESL);
- C: Fases LM em equilíbrio com líquido (ESL);
- D: Fase L em equilíbrio com LM (ESS);
- E: fase M em equilíbrio com LM (ESS).

2.3.2.1. Regra da Alavanca

Nos diagramas de fase a aplicação da Regra da Alavanca permite conhecer a quantidade de cada fase presente em uma dada composição e também a quantidade de sólido e líquido que deve estar em equilíbrio para uma determinada composição e temperatura. Nesse trabalho a Regra da Alavanca será usada para confirmar as regiões de equilíbrio dos diagramas estudados.

A Figura 5 apresenta um diagrama de fases de uma mistura binária qualquer formada pelos compostos A e B. A porção de líquido e sólido nesse diagrama para uma fração molar de 0,3 de B à temperatura T_1 pode ser obtida através da regra da alavanca. Como sugere o nome da regra, ela baseia-se em uma alavanca, representada na Figura 5 pela linha pontilhada km . O fulcro está exatamente, nesse exemplo, na fração molar desejada. Por essa comparação a quantidade de líquido é dada pelo segmento zk e a quantidade de sólido pelo segmento zm . De forma geral, pode-se escrever que:

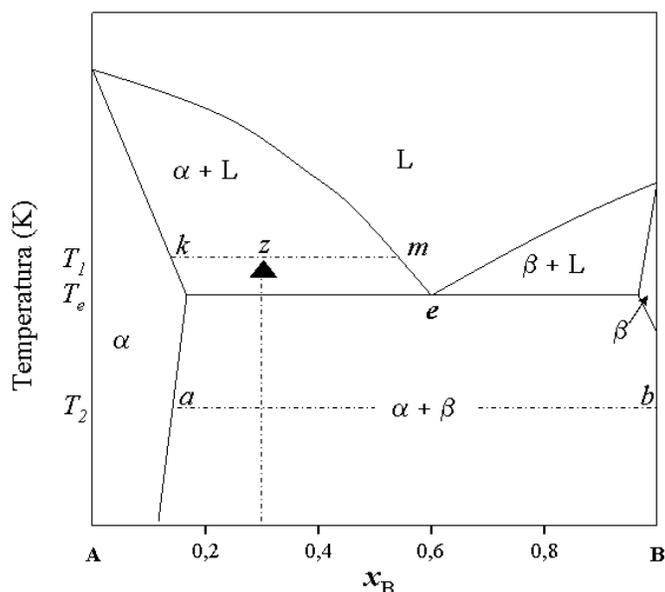


Figura 5. Diagrama de fases do sistema binário formado pelos compostos A e B.

$$\% \text{Líquido} = \left(\frac{\overline{zk}}{\overline{km}} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$\% \text{Sólido} = \left(\frac{\overline{zm}}{\overline{km}} \right) \times 100 \quad (7)$$

No exemplo da Figura 5 a porcentagem de líquido e sólido é respectivamente 40,9% e 59,1%. A composição de cada uma das fases é dada pelos extremos da alavanca, linha *liquidus* para a composição do líquido e linha *solidus* para a composição do sólido. Então a fase líquida é formada por 0,56 molar de B e 0,44 molar de A. A fase sólida α é formada por 0,12 molar de B e 0,88 molar de A.

Os cálculos apresentados anteriormente passam a ser ainda mais interessantes quando se faz um balanço de massa porque a partir do balanço de massa se torna possível conhecer a quantidade total dos componentes do sistema em cada uma das fases (VAN VLACK, 1964). Por exemplo, se o diagrama da Figura 5 estivesse em % peso de B à temperatura T_2 na composição do ponto eutético, e , duas fases sólidas, α e β , estão em equilíbrio. A partir do ponto a é possível encontrar a composição química da fase sólida α

(13% de B e 87% de A). A quantidade de α em equilíbrio com β , através da regra da alavanca, é 46%, considerando-se uma amostra de massa igual a 100g, 46g dessa amostra estariam na fase α e desses 46g de α 5,98g seriam de B.

2.4. 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 obtenção de bons dados de equilíbrio, não somente sólido-líquido, que possam facilitar a compreensão do equilíbrio de fases. Nas últimas décadas, o estudo do equilíbrio sólido-líquido para sistemas que envolvem metais e semicondutores teve um progresso admirável, mas, apesar do avanço da ciência nesses últimos anos, o mesmo não aconteceu para os sistemas formados por substâncias orgânicas. A maioria dos dados de equilíbrio sólido-líquido para esses sistemas, principalmente os que são formados por ácidos graxos são antigos, de meados do século passado, e portanto, com pouca exatidão (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 (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975). O equilíbrio sólido-líquido entre N componentes em uma mistura, 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):

$$f_i^s = f_i^l \quad (8)$$

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

$$x_i^s \gamma_i^s f_i^{\circ s} = x_i^l \gamma_i^l f_i^{\circ l} \quad (9)$$

na qual x_i é a fração molar, γ o coeficiente de atividade e f_i° é a fugacidade do componente i puro nas condições de temperatura e pressão do sistema.

Um ciclo termodinâmico em termos da variação da energia de Gibbs, passando pelo ponto triplo, é utilizado para obter a expressão da razão das fugacidades dos componentes puros no estado de referência, resultando em (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975):

$$\ln\left(\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^l \gamma_i^l}\right) = \frac{\Delta H_{i, fus}}{RT_{i, fus}} \left(\frac{T_{i, fus}}{T} - 1\right) - \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\frac{T_{i, trp}}{T} - 1\right) + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \ln \frac{T_{i, trp}}{T} \quad (10)$$

sendo $\Delta H_{i, fus}$ a entalpia de fusão do composto i , $T_{i, trp}$ a temperatura do ponto triplo do composto i , ΔC_{p_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 que a diferença nas entalpias de fusão a essas 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 essa 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 (10) se reduz a:

$$\ln\left(\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^l \gamma_i^l}\right) = \frac{\Delta H_{i, fus}}{RT_{i, fus}} \left(\frac{T_{i, fus}}{T} - 1\right) \quad (11)$$

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 nessa fase e cada composto se cristaliza como um sólido puro. Dessa 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:

$$\ln\left(\frac{1}{x_i^f \gamma_i^f}\right) = \frac{\Delta H_{i, fus}}{RT_{i, fus}} \left(\frac{T_{i, fus}}{T} - 1\right) \quad (12)$$

2.4.1. ESL a Altas Pressões

Na indústria alimentícia é incessante a busca de novas formas de processamento através das quais características como sabor, odor, textura e propriedades nutricionais sejam conservadas, mesmo depois do alimento passar por um processo que aumenta a sua durabilidade.

A técnica de processamento a altas pressões (HPP) é reconhecida como uma técnica potencial de tratamento de alimentos há mais de um século e está em uso desde 1990 no Japão, Estados Unidos, Espanha e França. Essa técnica consiste em submeter uma porção de alimentos, independente da quantidade, a uma variação de pressão, geralmente de 100 até 800 MPa, por um período que pode variar de alguns segundos a até 20 minutos em processo batelada ou semi-contínuo (BUTZ e TAUSCHER, 2002).

Essa técnica tem a vantagem de não mudar as características sensoriais e nutricionais dos alimentos mantendo a cor, sabor e frescor dos mesmos (KORZENIOWSKI, JANKOWSKA e KWIATKOWSKA, 1999; BUTZ e TAUSCHER, 2002) e permite também a eliminação de microorganismos patogênicos (TORRES e VELAZQUEZ, 2005). É possível, no entanto, que a pressão alta possa causar mudanças na estrutura cristalina dos lipídeos e por consequência mudanças nas características das matérias primas (KORZENIOWSKI, JANKOWSKA e KWIATKOWSKA, 1999).

A literatura apresenta muitos estudos sobre o comportamento de misturas graxas no equilíbrio sólido líquido (BAILEY, 1950; SMALL, 1986; IWAHASHI *et al.*, 2004; INOUE, HISATSUGU, ISHIKAWA *et al.*, 2004; INOUE, HISATSUGU, SUZUKI *et al.*, 2004; INOUE, HISATSUGU, YAMAMOTO *et al.*, 2004; IWAHASHI *et al.*, 2005), mas apenas em um trabalho, com ácidos graxos insaturados, esse estudo foi realizado a altas pressões (INOUE *et al.*, 1996). Nesse trabalho, os autores se basearam em resultados anteriores, também com ácidos graxos insaturados, (HIRAMATSU *et al.*, 1990;

HIRAMATSU *et al.*, 1992) e averiguaram o efeito do aumento da pressão nas fronteiras das fases, observaram apenas um deslocamento das curvas.

2.4.1.1. Modelagem do ESL a Altas Pressões

A modelagem dos dados de equilíbrio sólido-líquido a altas pressões foi feita usando uma proposta desenvolvida anteriormente para *n*-alcanos (PAULY *et al.*, 2000; PAULY, DARIDON e COUTINHO, 2001; DARIDON, PAULY e MILHET, 2002; PAULY *et al.*, 2003; PAULY *et al.*, 2005; SANSOT *et al.*, 2005). O modelo é preditivo e faz uso apenas das propriedades dos compostos puros.

O equilíbrio é representado pela igualdade das fugacidades de cada componente em cada uma das fases.

$$f_i^l(T, P, x_i^l) = f_i^s(T, P, x_i^s) \quad (13)$$

A fugacidade da fase líquida é dada por:

$$f_i^l(T, P, x_i^l) = P x_i^l \phi_i^l \quad (14)$$

O coeficiente de fugacidade ϕ_i^l é calculado através da relação PVT de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972):

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (15)$$

O parâmetro *a* dessa equação é relacionado com a Energia de Gibbs em Excesso pela Equação 16 que é a combinação linear das regras de mistura de Vidal e Michelsen - LCVM (BOUKOUVALAS *et al.*, 1994; BOUKOUVALAS *et al.*, 1997).

$$\alpha = \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M} \right) \cdot \frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{A_M} \cdot \sum x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) + \sum x_i \alpha_i \quad (16)$$

A_V , A_M , e λ são constantes.

Na relação PVT de Soave-Redlich-Kwong b é dado por:

$$b = \sum_{i=1}^P x_i b_i \quad (17)$$

As propriedades volumétricas calculadas pela relação PVT de Soave-Redlich-Kwong são corrigidas usando o volume translacional (PENELOUX, RAUZY e FREZE, 1982).

$$v = \bar{v} - \sum_{i=1}^P c_i x_i \quad (18)$$

A fugacidade do componente i na fase sólida à pressão P é dada por:

$$\ln f_i^s(P) = \ln f_i^s(P_0) + \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \bar{V}_i^s dP \quad (19)$$

sendo a fugacidade do componente i na fase sólida, à pressão P_0 , calculada a partir da sua fugacidade como líquido sub-resfriado à mesma temperatura T :

$$f_i^s(P_0) = x_i^s \gamma_i^s(P_0) f_i^{0,l}(P) \exp \left[-\frac{\Delta H_{i,fus}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{fus,i}} \right) \right] \quad (20)$$

γ_i^s é o coeficiente de atividade do composto i na fase sólida; $T_{fus,i}$ e $\Delta H_{i,fus}$ são a temperatura de fusão e a entalpia de fusão do composto i . O termo da correção de Poynting na Equação 19, é simplificado assumindo que o volume parcial molar de cada componente é proporcional ao volume molar do líquido sub-resfriado:

$$\bar{V}_i^s = V_i^{0,s} = \beta V_i^{0,l} \quad (21)$$

sendo a constante de proporcionalidade, β , independente da pressão para ambos os compostos da mistura. A Equação 20 é reescrita como proposto por Pauly e colaboradores (PAULY *et al.*, 2000; DARIDON *et al.*, 2001; PAULY, DARIDON e COUTINHO, 2001; PAULY *et al.*, 2003; MILHET *et al.*, 2005; PAULY *et al.*, 2005; SANSOT *et al.*, 2005).

$$f_i^S(T, P, x_i^s) = x_i^s \gamma_i^s [f_i^{0,L}(T, P_0)]^{1-\beta} [f_i^{0,L}(T, P)]^\beta \exp\left[-\frac{\Delta H_{i, fus}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{fus,i}}\right)\right] \quad (22)$$

Os coeficientes de atividade γ_i^S da fase sólida são descritos pelo novo modelo preditivo UNIQUAC (COUTINHO *et al.*, 2005; COUTINHO, MIRANTE e PAULY, 2006).

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_{i=1}^n x_i q_i \ln \left[\sum_{j=1}^n \theta_j \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{q_i RT}\right) \right] \quad (23)$$

com

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{e} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (24)$$

O conceito da predição da composição local (COUTINHO *et al.*, 1996; COUTINHO e STENBY, 1996; COUTINHO e RUFFIERMERAY, 1997; COUTINHO, 1998; , 1999) permite estimar as energias de interação, λ_{ij} , usadas por esse modelo sem um ajuste aos dados experimentais. As energias de interação entre duas moléculas idênticas foram estimadas a partir da entalpia de sublimação do componente puro,

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z} (\Delta H_{i, sub} - RT) \quad (25)$$

Nessa equação Z é o número de coordenação. Para o UNIQUAC foi estabelecido um número de coordenação igual a 10 (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975; LARSEN,

RASMUSSEN e FREDENSLUND, 1987). As entalpias de sublimação, $\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus}$, são calculadas à temperatura de fusão do componente puro.

A energia de interação entre moléculas diferentes é dada por:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} = \lambda_{jj} (1 - \alpha_{ij}) \quad (26)$$

Onde j é o composto do par ij com menor cadeia. A menor cadeia graxa é considerada no cálculo da energia de interação entre as diferentes moléculas seguindo a proposta de Coutinho *et al.* (1996). Segundo esses autores a superfície de contato entre duas moléculas de n -alcanos de tamanhos diferentes não depende da molécula maior como mostra a Figura 6. A superfície de contato termina quando termina a molécula menor. Ou seja, a energia de interação entre duas moléculas de tamanhos diferentes é igual à energia de interação entre duas moléculas de mesmo tamanho, então considera-se a menor cadeia. O parâmetro de interação α_{ij} pode ser importante para descrever a formação de solução sólida, mas tem pouca influência sobre a linha *liquidus*.

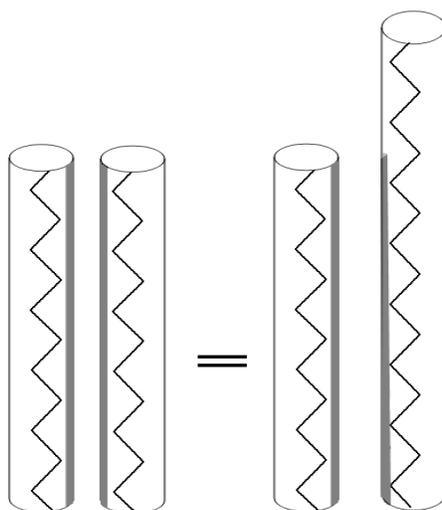


Figura 6. Superfície de contato entre moléculas com mesmo número de átomos de carbono e moléculas com diferentes números de átomos de carbono.

2.5. Métodos de Análise

Em um trabalho de pesquisa por vezes são encontrados problemas complexos que precisam ser resolvidos. Nos primórdios dos estudos da química bastava separar os elementos químicos e indentificá-los através, por exemplo, da cor, odor ou solubilidade em diversos solventes. Mas apenas identificar os elementos não bastava, tornou-se necessário quantificá-los, o que era e ainda pode ser feito por gravimetria ou titrimetria.

Com o passar do tempo o avanço da tecnologia permitiu desenvolver equipamentos que permitem explorar novas formas de análises, principalmente análises quantitativas capazes de identificar quantidades muito pequenas, dependendo da técnica usada, de um analito em uma solução chegando até partes por trilhão (ppt). Nos dias de hoje esses equipamentos, em sua maioria, são acessíveis para o mundo científico quando se trata do custo de aquisição. A Tabela 2 apresenta propriedades através das quais é possível obter informações sobre a substância em estudo e os métodos instrumentais que podem ser usados com cada uma dessas propriedades.

Para o desenvolvimento desse trabalho foram estudadas, da Tabela 2, propriedades térmicas e propriedades de espalhamento e difração da radiação, todas detalhadamente explicadas nas seções seguintes.

Tabela 2. Propriedades químicas e físicas empregadas na análise instrumental.

Propriedades	Método instrumental
Emissão da Radiação	Espectroscopia de emissão (raios-X, ultravioleta, visível, elétrons, Auger); fluorescência, fosforescência e luminescência
Absorção da Radiação	Espectrofotometria e fotometria (raios-X, ultravioleta, visível, IR); espectroscopia fotoacústica, espectroscopias de ressonância magnética nuclear e de spin eletrônico
Espalhamento da Radiação	Turbidimetria; nefelometria; espectroscopia Raman
Refração da Radiação	Refratometria; interferometria
Difração da Radiação	Métodos de difração de raios-X e de elétrons
Rotação da Radiação	Polarimetria; dispersão óptica rotatória, dicroísmo circular
Potencial elétrico	Potenciometria; cronopotenciometria
Carga elétrica	Coulometria
Corrente elétrica	Amperometria; polarografia
Resistência elétrica	Condutimetria
Massa	Gravimetria (microbalança de cristal de quartzo)
Relação massa/carga	Espectrometria de massa
Taxa de radiação	Métodos cinéticos
Características térmicas	Gravimetria e titulometria térmica; calorimetria diferencial exploratória; análise térmica diferencial e métodos de condutimetria térmica
Radioatividade	Métodos de ativação e diluição de isótopos

Fonte: (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002)

2.5.1. Análise Térmica

A maior dificuldade encontrada na determinação experimental dos diagramas de fase é o estabelecimento do equilíbrio, que geralmente é obtido de forma incompleta e muito lenta (HAASE e SCHÖNERT, 1969). Segundo NÝVLT (1977) os diagramas de fase podem ser determinados estaticamente, situação em que se assume que o equilíbrio é estabelecido, ou dinamicamente, quando um sistema de composição conhecida é aquecido ou resfriado continuamente e durante todo o processo sua temperatura é monitorada.

O método estático se subdivide em métodos analíticos e sintéticos.

- 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 a uma temperatura constante por tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio quando as amostras de cada uma das fases são então retiradas e analisadas.
- Métodos sintéticos: são baseados no peso ou na medida dos componentes individuais para se obter um sistema com composição conhecida. Por esse método determina-se o estado no qual a fase sólida desaparece, o que 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.

No método dinâmico algumas propriedades físicas do sistema, como a entalpia e o volume, podem ser usadas para identificação do equilíbrio e por isso a amostra deve ser tão pequena quanto possível de modo a evitar um gradiente de temperatura e composição. O método dinâmico se divide em:

- 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 dessa alteração tem-se a temperatura na qual houve a transição de fases.
- Análise térmica diferencial: É utilizada uma amostra referência cujas propriedades térmicas são semelhantes às da amostra a ser estudada, 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 em estudo, a temperatura permanece constante, havendo uma diferença entre a temperatura da amostra em estudo e a temperatura da amostra referência. A entalpia do sistema também é usada na análise da transição de fase.

- 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.
- 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 um 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. Nesse trabalho os diagramas de fase foram obtidos dinamicamente com condições determinadas por ROLEMBERG (2004) referentes à quantidade de amostra e taxa de aquecimento ideais para avaliação dos resultados.

2.5.1.1. Análise Térmica Diferencial

Os primeiros estudos de polimorfismo empregaram o que pode ser considerada a forma elementar da análise térmica, forma essa 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 no final do século XIX descobriu que poderia ser medida a diferença de temperatura entre uma amostra e a sua vizinhança somada à sensibilidade do procedimento usado (GARTI 1988). Essa descoberta, algum tempo depois, no início do século XX, fez com que LeChatelier desenvolvesse a Análise Térmica Diferencial (DTA) e levou Haighton e Hannewijk a descreverem 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 (DSC) como “uma técnica na qual a taxa de fluxo de calor (energia) para uma amostra é monitorada em função do

tempo ou da temperatura enquanto a temperatura da amostra, em um ambiente específico, é programada”.

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 esses eventos. Essa quantificação ocorre porque o DSC 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 para que esse fluxo 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 (JAKOB *et al.*, 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 essas perturbações sejam compensadas quando se forma uma diferença entre os sinais individuais.

2.5.1.1.1 DSC de fluxo de calor

O equipamento usado nesse trabalho foi o DSC de fluxo de calor tipo disco (Figura 7) que permite elevadas taxas de aquecimento e tem alta sensibilidade.

O principal componente desse 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 o experimento, o forno é aquecido, na maioria das vezes de 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 ao fluxo de calor, permaneçam com a mesma temperatura. Dessa forma, taxas iguais de fluxo de calor saem da amostra e da referência e a diferença entre potenciais elétricos é zero. Se esse estado de equilíbrio for perturbado por algum evento térmico na amostra, gera-se uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência, que é utilizada para contabilizar o fluxo de calor.

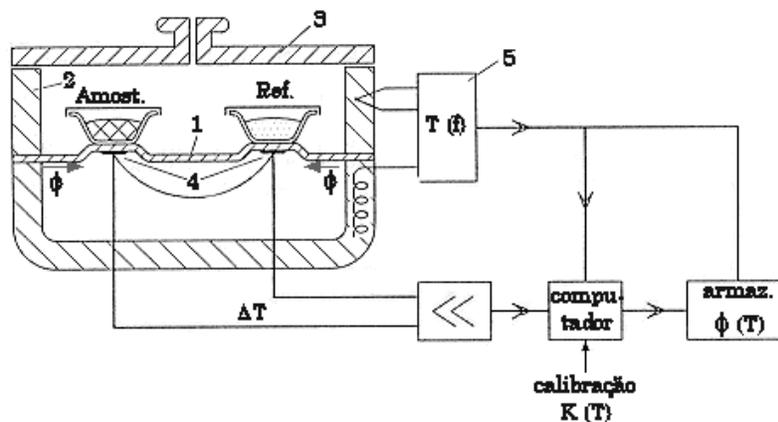


Figura 7. Esquema do equipamento de DSC: 1- disco de constantan, 2- forno, 3- tampa, 4- termopares, 5- controlador, K- fator de calibração, ϕ - fluxo de calor.

2.5.2. Métodos Espectrométricos

Espectrometria é a ciência que estuda intensidade da interação de diferentes tipos da radiação eletromagnética com a matéria. A Figura 8 mostra as diferentes regiões do espectro eletromagnético que vai desde os raios- γ , passando pela luz visível, até o comprimento de onda AM. Entre os diferentes tipos de radiação eletromagnética os mais

comuns são a luz visível, o calor e a radiação ultravioleta (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002).

A radiação eletromagnética pode ser representada pelo modelo de onda senoidal que descreve muitas de suas propriedades, mas esse modelo falha ao representar a absorção e emissão de energia radiante. Para descrever esses fenômenos, a radiação eletromagnética passa a ser representada por um modelo de partícula, no qual a energia não é radiada continuamente. Nesse modelo a radiação eletromagnética é um feixe de partículas discretas ou fótons no qual a energia é proporcional à frequência da radiação.

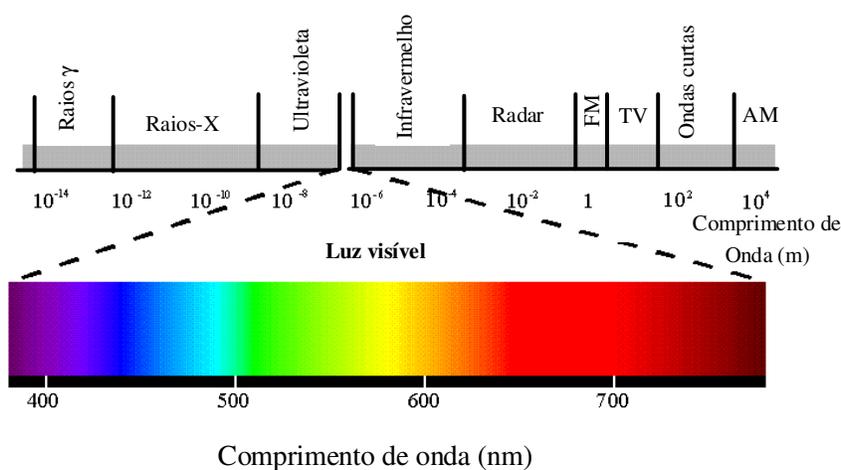


Figura 8. Regiões do espectro eletromagnético.

A radiação eletromagnética é composta por um campo elétrico e por um campo magnético, que se propagam em fase, oscilando senoidalmente e são perpendiculares entre si e à direção da propagação como representado na Figura 9. Entretanto, o campo elétrico é o responsável pela maioria dos eventos como absorção, reflexão e emissão da radiação que são medidos e usados para quantificar ou caracterizar átomos ou moléculas.

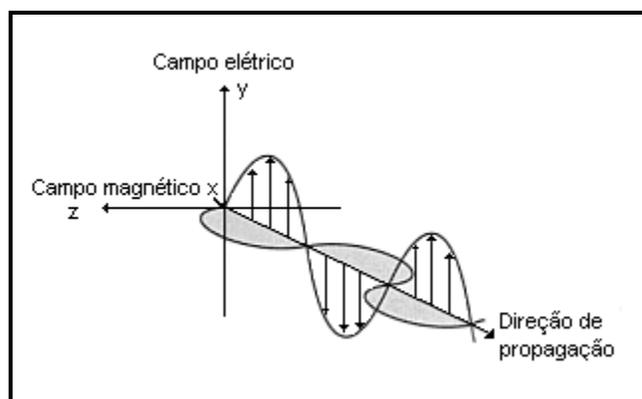


Figura 9. Representação do campo elétrico e do campo magnético de um feixe monocromático. (Fonte: SKOOG *et al.*, 2002).

A quantificação ou caracterização dos átomos ou moléculas se dá, por exemplo, na absorção quando a radiação eletromagnética incide sobre uma amostra (sólida, líquida ou gasosa). Algumas frequências dessa radiação incidente são absorvidas pelos seus átomos, íons ou moléculas que passam do estado fundamental para o estado excitado. Na emissão, a partícula excitada (átomos, íons ou moléculas) decai para níveis de energia mais baixos, liberando a energia como fótons. A intensidade da radiação que é absorvida ou liberada é captada por dispositivos eletrônicos e enviada para os dispositivos de saída, os computadores (Figura 10).

Os equipamentos usados para medidas espectrométricas são compostos por uma fonte de radiação, por um seletor de comprimento de onda, por um detector e por um processador, como esquematizado na Figura 10. Esses componentes possuem configurações diferentes e também podem ser dispostos de outras formas, principalmente invertendo-se o posicionamento da amostra com o seletor, nos equipamentos, de acordo com a região de comprimento de onda que será empregada, se para análise qualitativa ou quantitativa e se o equipamento será usado com átomos, íons ou moléculas (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002).

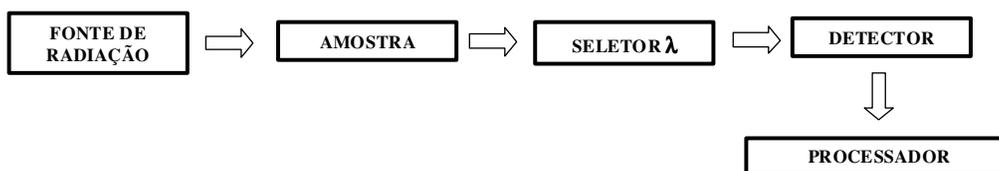


Figura 10. Componentes dos instrumentos de espectroscopia óptica.

A Figura 11 mostra o diagrama de energia comparando a maneira com que a radiação eletromagnética interage com a amostra em algumas técnicas espectrométricas de análise. Por essa Figura é possível visualizar de quanto foi elevada a energia da molécula e de qual estado vibracional a energia é absorvida ou liberada para que sejam obtidas informações desejadas sobre a amostra.

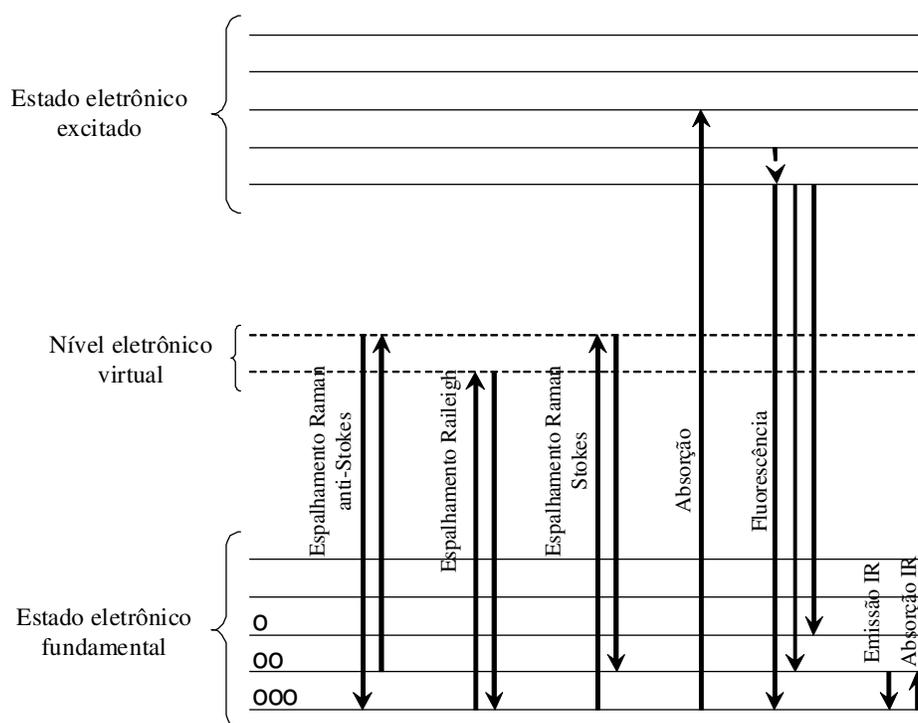


Figura 11. Diagrama da interação da radiação eletromagnética com a amostra em diferentes técnicas espectrométricas. Fonte: LEWIS e MCELHANEY (2002).

2.5.2.1. Espectrometria Atômica de raios-X

Desde a sua descoberta em 1895, o raio-X passou a ser muito usado para determinação de estruturas cristalinas de vários tipos de materiais e tem como vantagem o fato de os seus espectros não dependerem da combinação dos átomos na amostra (SKOOG, 2002).

A espectrometria atômica de raios-X baseia-se nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética, cujo comprimento de onda está na faixa de 10^{-5}Å a 100Å . Os raios-X podem ser obtidos pelo bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de elétrons de alta energia, pela exposição de uma substância a um feixe primário de raios-X de forma a gerar um feixe secundário de fluorescência de raios-X. Também podem ser obtidos através de fontes radioativas artificiais cujo decaimento resulta na emissão de raios-X e por uma fonte de radiação Síncrotron que é mais incomum.

De um modo geral, os raios-X são gerados quando elétrons que se movimentam a altas velocidades colidem com átomos de um obstáculo. Na colisão podem acontecer dois tipos de interação que resultam em dois tipos de espectros: o espectro contínuo que é o resultado da colisão entre os elétrons do feixe e os átomos do material do alvo e o espectro de linha que é resultado das transições eletrônicas que envolvem os orbitais mais internos (NUFFIELD, 1966; SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002).

Os instrumentos usados para raios-X têm a mesma configuração mostrada na Figura 10. A seguir são descritos os componentes mais usados e suas principais características:

- Fonte: a mais usada em medidas analíticas de raios-X é o tubo de raios-X, um tubo sob alto vácuo com um filamento de tungstênio (cátodo) e um bloco pesado de cobre (ânodo) onde a amostra é depositada. Circuitos separados são usados para aquecer o filamento de tungstênio causando a aceleração dos elétrons contra o alvo.
- Seletores: equipamento que seleciona o comprimento de onda da radiação. No caso os raios-X que devem incidir sobre a amostra, podem ser tanto filtros para raios-X formado

por um filtro de zircônio com espessura de 0,01 cm ou monocromadores para raios-X que consistem de um par de colimadores⁴ de feixe e um elemento dispersor que permite a variação e a determinação precisa do ângulo θ ⁵. Através dos monocromadores pode-se variar o comprimento de onda ao longo de uma faixa, ou seja, é possível fazer a varredura de um espectro.

- Detectores: são equipamentos que convertem a energia radiante em sinal elétrico. Esses instrumentos operam como contadores de fótons, ou seja, os pulsos individuais de carga são produzidos quando os fótons são absorvidos pelos transdutores e são contados; a intensidade do feixe é registrada digitalmente como o número de contagens por unidade de tempo.

A difração de raios-X ocorre quando um feixe de luz não polarizada (radiação incidente) encontra um elétron, esse passa a vibrar na mesma frequência do feixe de luz, absorvendo e emitindo energia periodicamente como uma radiação X, com a mesma frequência da radiação incidente. A interação que ocorre entre a radiação incidente e o elétron não modifica os raios-X, mas esses passam a ser irradiados em todas as direções, ou seja, o elétron age como uma fonte secundária de raios-X.

Segundo NUFFIELD (1966) em um átomo admite-se que os raios espalhados em diferentes partes do mesmo se combinam formando uma fonte pontual de espalhamento. Com isso pode-se dizer que a intensidade da radiação espalhada por um átomo depende do número de elétrons associados com o núcleo, cujo espalhamento é desconsiderado devido a sua grande massa, depende também da distribuição dos elétrons no átomo, do ângulo de espalhamento da radiação e da temperatura. Todos os átomos no caminho dos raios-X espalham simultaneamente raios-X, em geral esses raios espalhados (ondas) se destroem, mas em um ângulo de incidência (θ) específico eles se combinam para formar novas frentes de onda, isso é a difração. A difração só ocorrerá se o ângulo θ de incidência da radiação for:

⁴ Colimadores – uma série de placas metálicas com espaço pequeno entre si ou tubos que só não absorvem os raios paralelos.

⁵ Ângulo θ é o ângulo de incidência da radiação na superfície do cristal.

$$\text{Sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (27)$$

Ou como foi proposto por Bragg em 1912 (SKOOG, 2002):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (28)$$

As direções da possível difração dependem somente do tamanho e forma da célula cristalina, a intensidade das ondas difratadas depende do tipo de arranjo dos átomos na estrutura cristalina (NUFFIELD, 1966).

Em um cristal, os elétrons ocupam um espaço cujo tamanho pode ser relacionado às distâncias entre os átomos adjacentes, distâncias interatômicas ou intermoleculares, e o comprimento dos raios-X tem a mesma magnitude dessas distâncias nos cristais. O cristal passa a agir como uma grade de difração tridimensional de raios-X. Se a difração dos raios-X ocorre em um comprimento de onda conhecido, então as distâncias interplanares podem ser calculadas. A partir dos cálculos das distâncias interplanares o espaço entre as camadas pode ser construído e as dimensões e estruturas da célula podem ser deduzidas (BAILEY, 1950).

Não existe uma definição de quais tipos de materiais orgânicos cristalinos podem ser estudados por difratometria. A capacidade de determinar a estrutura do material depende mais da qualidade dos dados de difração e da natureza da assimetria da célula, por exemplo, a habilidade de descrever o material em termos de uma estrutura molecular bem definida depende de quais informações são conhecidas a respeito dessa estrutura (TREMAYNE, 2004). No caso de compostos orgânicos a estrutura cristalina é formada por moléculas sobre as quais atuam as forças de van der Waals, atrações dipolo-dipolo e as pontes de hidrogênio, então o cristal formado é muito influenciado pela forma das moléculas, pela posição dos grupos polares e pela facilidade que os átomos têm de formarem pontes de hidrogênio (BAILEY, 1950).

Apesar de ser uma informação antiga ainda não se pode negar que a técnica de raios X é a técnica que apresenta maior número de informações no estudo do polimorfismo dos compostos graxos (CHAPMAN, 1962). Segundo Garti (1998) Malkin e cooperadores

descobriram em 1934 diferentes estruturas cristalinas da triestearina através dos raios X, desde então esta técnica vem sendo utilizada com êxito para estudar polimorfismos e as transições entre as formas polimórficas presentes nas misturas e ácidos graxos puros (CHAPMAN, 1962; GARTI e SATO, 1989; ROUSSEAU, HILL e MARANGONI, 1996; GIOIELLI, SIMÕES e RODRIGUES, 2003; SZYDLOWSKA-CZERNIAK *et al.*, 2005; MORENO *et al.*, 2007);

2.5.2.2. Geometria dos Cristais

Segundo Cullity (1978), um sólido é cristalino quando é formado por um arranjo periódico de átomos em três dimensões. Isso significa que independente do tamanho, se molécula ou átomos, e independente do estado eletrônico dessas moléculas ou átomos há uma repetição periódica em todas as direções com distâncias regulares. Se em um sólido não há esse arranjo periódico ele é chamado amorfo o que faz com que esse sólido não apresente nenhuma diferença significativa de um líquido.

Uma célula cristalina unitária é definida através de um conjunto de planos em três direções paralelas e igualmente espaçadas como mostra a Figura 12a. Essa divisão gera um conjunto de células idênticas no tamanho, na forma e na orientação Figura 12b, sendo assim, pode-se definir um cristal como um conjunto de células unitárias arranjadas tridimensionalmente (rede cristalina) (CULLITY, 1978).

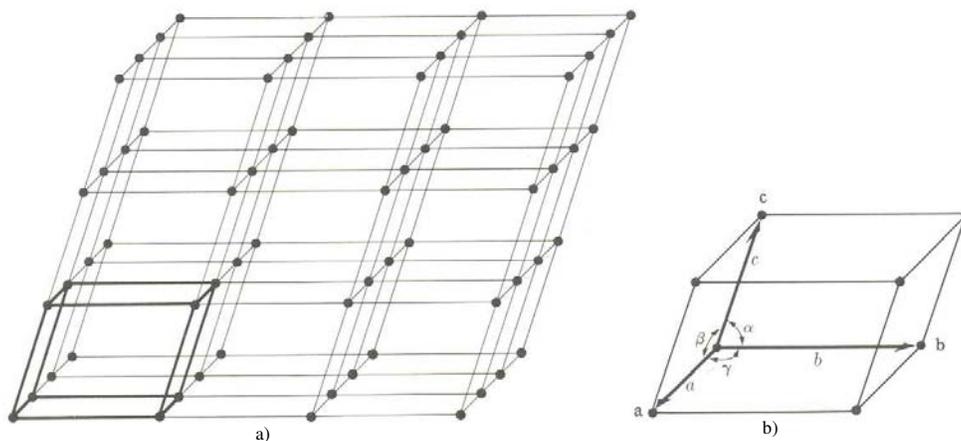


Figura 12. a) esboço de uma rede cristalina; b) célula unitária.

A célula unitária da Figura 12b é definida, tamanho e forma, pelos vetores a , b e c chamados de eixos cristalográficos, cuja origem é uma das extremidades da célula, também podem ser usados os ângulos α , β e γ . Dependendo de como o conjunto de planos é dividido pode-se obter células unitárias com diferentes simetrias. Existem sete tipos de simetria diferentes: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (ou trigonal), hexagonal, monoclínica e triclínica, esses sete tipos formam o sistema cristalino que é diferenciado pelos vetores a , b e c e pelos ângulos α , β e γ como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Sistemas cristalinos e redes de Bravais.

Sistema cristalino	Comprimentos axiais	Ângulos	Redes de Bravais	Símbolo
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
			Corpo centrado	I
			Face centrada	F
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
			Corpo centrado	I
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simples	P
			Corpo centrado	I
			Base centrada	C
			Face centrada	F
Romboédrico ou Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simples	R
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simples	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simples	P
			Base centrada	C
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simples	P

Fonte: (CULLITY, 1978)

Em 1848 Auguste Bravais provou experimentalmente que existem apenas catorze localizações diferentes possíveis para um átomo ou molécula dentro de uma célula unitária formadora de uma estrutura cristalina (CULLITY, 1978), por esse motivo essas

localizações receberam o nome de *redes de Bravais* e são representadas no espaço como mostrado na Figura 13. Uma rede de Bravais é representada por um conjunto de pontos em intervalos discretos determinados por um conjunto de vetores.

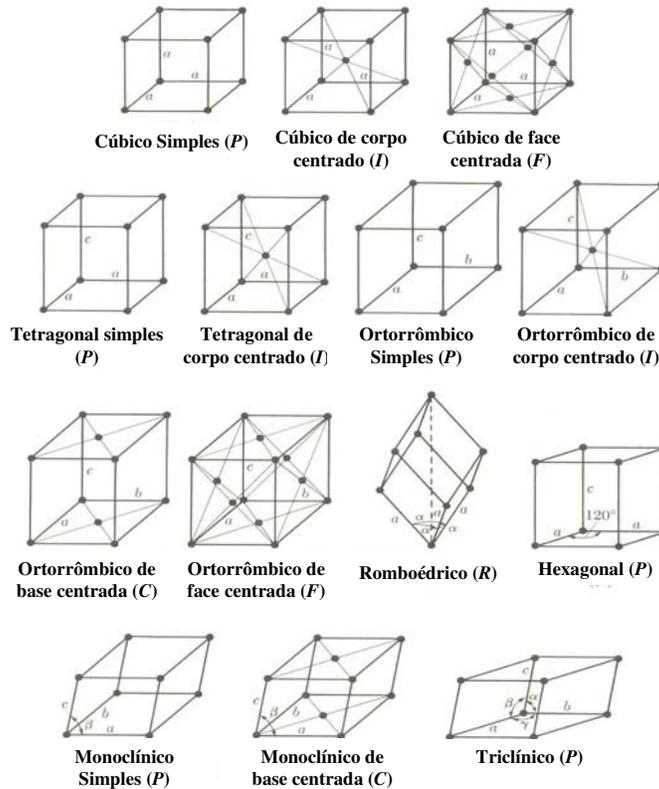


Figura 13. Redes de Bravais. Fonte: Cullity (1978).

Uma célula unitária pode ser primitiva (P) se tem apenas um ponto da rede cristalina em seu interior ou não primitiva (R) se tiver mais que um ponto. Esses pontos representam os átomos ou moléculas que formam o cristal e são dados pela seguinte equação:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8} \quad (29)$$

onde: N_i = número de pontos no interior da célula unitária.

N_f = número de pontos na face da célula unitária.

N_c = número de pontos nos vértices da célula unitária.

Na Figura 13 é possível notar que em algumas das células cristalinas os pontos, átomos, se encontram nos vértices, isso geralmente para as células primitivas. Para as células não primitivas os pontos adicionais podem estar localizados no interior da mesma (I) ou nas suas faces (F). Já nas células discriminadas como base centrada (C) uma face é oposta as outras duas. A letra R é usada apenas para o sistema romboédrico.

2.5.2.3. *Espectrometria de Espalhamento Raman*

Em 1928, o físico indiano C. V. Raman descobriu que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente e que os deslocamentos de comprimentos de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002).

Toda a energia de uma molécula, de modo geral, pode ser resumida a soma de suas energias eletrônica, vibracional, rotacional, nuclear e translacional. A espectroscopia Raman juntamente com a absorção no Infravermelho é usada para obter informações sobre a estrutura e propriedades das moléculas a partir de suas transições vibracionais (LEWIS e MCELHANEY, 2002). A alteração dos movimentos vibracionais das moléculas ocorre com maior intensidade nos sólidos e nos líquidos e são classificados em estiramento e dobramento. Para os gases a alteração dos movimentos vibracionais é comumente atribuída aos movimentos de rotação das moléculas assimétricas em torno do seu centro de massa, o que faz com que a molécula interaja com a radiação incidente (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002). Para uma molécula diatômica os movimentos de estiramento e dobramento são apresentados na Figura 14. Se a molécula é constituída por mais átomos é fácil imaginar que esses movimentos podem ocorrer ao mesmo tempo aumentando a complexidade do trabalho.

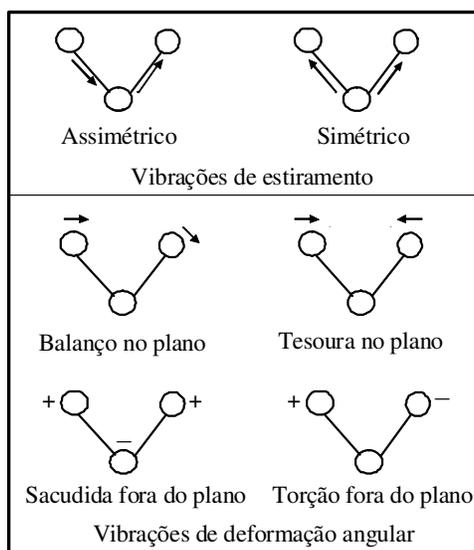


Figura 14. Tipos de vibrações moleculares. Fonte SKOOG (2002)

Na literatura a espectroscopia Raman geralmente está associada à espectroscopia de infravermelho principalmente porque ambas trazem informações sobre os modos vibracionais das moléculas e porque a radiação incidente usada está na região do infravermelho do espectro eletromagnético apresentado na Figura 9 (LIN-VIEN *et al.*, 1991). A principal diferença entre ambas as técnicas se resume na forma como a radiação interage com a molécula.

No infravermelho ocorre uma interação direta entre a frequência da radiação e a frequência de cada modo vibracional da molécula. A propriedade molecular envolvida nessa interação é a mudança do dipolo da molécula em relação ao seu movimento vibracional. Segundo LEWIS e MCELHANEY (2002) o infravermelho pode ser resumido a um evento de um fóton porque o fóton incidente se encontra com a molécula e interage com ela fazendo com que a energia vibracional da molécula seja elevada da mesma energia do fóton.

Na espectroscopia Raman a propriedade envolvida é a polarizabilidade da molécula em relação ao seu movimento vibracional. O fóton que incide na molécula interage com a polarizabilidade da mesma causando um momento de dipolo induzido. A radiação emitida por esse momento de dipolo induzido contém o espalhamento Raman e o

espalhamento Rayleigh. No espalhamento Rayleigh a luz espalhada tem a mesma frequência da radiação incidente e a luz do espalhamento Raman não tem a mesma frequência da radiação incidente, ou seja, houve uma mudança da energia da molécula devido ao ganho (espalhamento Raman Stokes) ou perda (espalhamento Raman anti-Stokes) da energia vibracional da molécula. Portanto, pode-se dizer que o espalhamento Raman é um evento de dois fótons, o fóton incidente e o fóton espalhado.

A Figura 15 apresenta o diagrama de nível de energia para absorção no infravermelho e para o espalhamento Raman Stokes em uma transição do nível vibracional N0 para o nível vibracional N1. A radiação infravermelha incidente usada na absorção ($\hbar\omega_v$) causa a transição do nível N0 para N1, ao passo que no espalhamento Raman a radiação incidente ($\hbar\omega_0$) eleva a molécula a um nível eletrônico virtual e a radiação espalhada ($\hbar\omega$) é diferente da radiação incidente. É por esse motivo que a atividade Raman de um dado modo vibracional pode ser muito diferente da sua atividade no infravermelho e ambas as técnicas acabam por se complementar (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002).

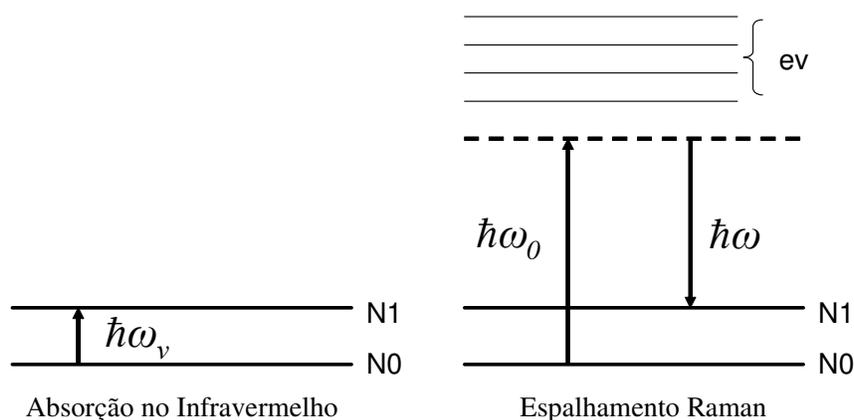


Figura 15. Diagrama de energia comparando a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman. Fonte: LEWIS e MCELHANEY (2002).

Os espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com uma fonte *laser* monocromática no infravermelho próximo ou no visível. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido em um certo ângulo (geralmente 90°) e a intensidade do

pico obtido depende de maneira complexa da polarizabilidade da molécula, da intensidade da fonte e principalmente da concentração do grupo ativo (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002).

Há mais de meio século a espectroscopia no infravermelho (IR) vem sendo utilizada no estudo de compostos graxos e outros compostos semelhantes como ésteres, parafinas e alcanos (SINCLAIR, MCKAY e JONES, 1952; JONES, MCKAY e SINCLAIR, 1952; CHAPMAN, 1962; WORKMAN JR, 1996; INOUE, HISATSUGU, ISHIKAWA *et al.*, 2004; INOUE, HISATSUGU, SUZUKI *et al.*, 2004; INOUE, HISATSUGU, YAMAMOTO *et al.*, 2004).

A combinação de outros métodos espectrométricos com a espectroscopia Raman está sempre presente na literatura como forma de confirmar ou aprimorar resultados. Infelizmente, quando se trata do estudo de sistemas graxos, a quantidade encontrada de trabalhos deixa muito a desejar, embora a qualidade e a especificidade dos trabalhos encontrados surpreendam.

A combinação da espectroscopia de raios-X e da espectroscopia Raman resultou em um trabalho sobre a estrutura cristalina do ácido esteárico (KOBAYASHI *et al.*, 1984). Os autores estudaram apenas a forma *B* desse ácido através da difração de raios-X e, através da espectroscopia Raman, foi realizado um estudo minucioso das interações interlamelares da cadeia graxa.

O comportamento dos ácidos esteárico, láurico e palmítico antes de seus pontos de fusão (ZERBI *et al.*, 1987) foi determinado com a união da espectroscopia de infravermelho com a espectroscopia Raman. Nesse trabalho o interesse dos autores era entender a evolução estrutural dos cristais e das moléculas com o aumento da temperatura. A combinação de ambas as técnicas permitiu aos autores observar a expansão contínua da cadeia que foi atribuída ao movimento longitudinal trans-planar da mesma e também se pode observar que as pontes de hidrogênio não foram muito perturbadas com o aumento da temperatura.

Foi feita uma comparação entre os espectros Raman de alguns alcanos e de alguns lipídeos (BROWN, BICKNELL-BROWN e LADJADJ, 1987) para estabelecer uma relação entre as intensidades das bandas que são ativas no Raman para cada tipo de molécula.

Foram comparados os movimentos conformacionais do grupo terminal e da cadeia principal de ambos e as diferenças existentes entre os espectros de cada cadeia permitiu concluir que existem diferenças entre ambas, embora muito parecidas, tanto no estado sólido quanto no líquido.

Os demais trabalhos encontrados na literatura se resumem ao estudo das transições que ocorrem na fase sólida do ácido oléico e das mudanças na estrutura conformacional do mesmo (KOYAMA e IKEDA, 1980; KOBAYASHI *et al.*, 1986; IWAHASHI *et al.*, 1991; TANDON *et al.*, 2000; MISRA *et al.*, 2006). O imenso interesse no ácido oléico se explica por ser esse um dos ácidos graxos mais comuns nos óleos de origem vegetal.

2.5.3.1 Instrumentação

Entre os fatores que fazem com que a comunidade científica prefira usar a espectroscopia no infravermelho está o custo envolvido na aquisição dos equipamentos porque um espectômetro Raman é significativamente mais caro que um espectrômetro de infravermelho. Além do fator custo também se pode mencionar o tempo de análise e a disponibilidade de espectros de referência. Entre as vantagens da espectroscopia Raman pode-se citar a facilidade no preparo das amostras e a não interferência da água nas análises. Mas, como mencionado anteriormente, ambas as técnicas podem se combinar para confirmação de resultados ou mesmo porque uma banda que é ativa no infravermelho pode ser inativa na espectroscopia Raman e vice-versa (SOCRATES, 2001).

A espectroscopia Raman passou a ser mais utilizada a partir do desenvolvimento de novos lasers de alta intensidade, capazes de gerar energia suficientemente intensa para que o efeito Raman possa ser observado. A detecção do efeito Raman é difícil, pois é muito mais provável que a radiação seja transmitida para a molécula no estado fundamental e reemitida, de forma que a molécula retorne ao seu estado fundamental (espalhamento Rayleigh). Como pode ser observado na Figura 15 no espalhamento Raman a molécula parte do estado fundamental, mas não retorna ao mesmo. Entre as fontes mais utilizadas está o laser Nd/YAG (1064 nm) e o laser de diodo (782 ou 830 nm) (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002).

O surgimento de espectrômetros com transformada de Fourier também ajudou na aceitação da espectroscopia Raman pela comunidade científica. Os equipamentos com transformada de Fourier diminuem o tempo de análise experimental porque todos os elementos da fonte atingem o detector ao mesmo tempo e porque apresentam uma boa relação ao sinal/ruído que é atribuída à existência de poucos elementos ópticos, ou seja, a radiação que atinge o detector é muito maior que nos demais instrumentos.

A parte principal de um equipamento com transformada de Fourier é o interferômetro Michelson, representado na Figura 16, cujos principais componentes são um espelho móvel, um espelho fixo e um divisor de feixes. O interferômetro Michelson é responsável pela conversão de sinais de alta frequência para uma frequência mensurável, sem distorção das relações de tempo incluídas no sinal original.

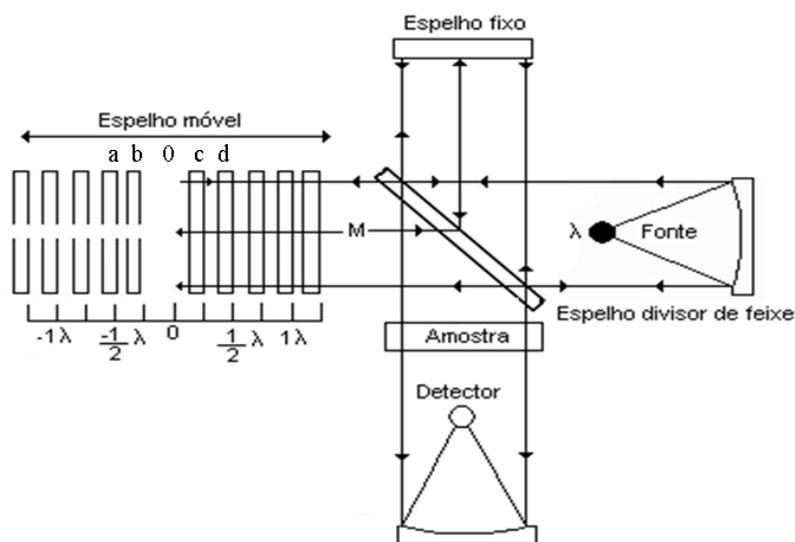


Figura 16. Esquema de um interferômetro de Michelson iluminado por uma fonte monocromática. (Fonte SKOOG, 2002).

No divisor de feixes (Figura 16) de um interferômetro Michelson um feixe de radiação se divide em dois feixes de potências muito parecidas. Esses dois feixes percorrem caminhos diferentes, para o espelho fixo e para o espelho móvel, e são novamente recombinados no mesmo divisor de feixes, de forma que as variações na sua intensidade possam ser medidas em função dos caminhos que ambos percorreram.

O movimento horizontal do espelho móvel causa uma flutuação na intensidade da radiação que atinge o detector. Quando a distância entre os dois espelhos e o divisor de feixes é igual (posição 0 da Figura 16), as duas partes do feixe estão em fase e a potência do sinal detectado é máxima. O movimento do espelho móvel em qualquer direção, em uma distância de um quarto do comprimento de onda (posição b ou c na Figura 16), causa uma interferência destrutiva dos feixes de radiação e a potência do sinal detectado é nula.

O interferograma mostrado na Figura 17 é o gráfico da potência lida no detector versus o retardamento (δ) do sinal que é dado pelo comprimento do caminho dos dois feixes $2(M - F)$ na Figura 16. O processador (Figura 10) através de softwares transformam o interferograma no espectro Raman que traz as informações desejadas.

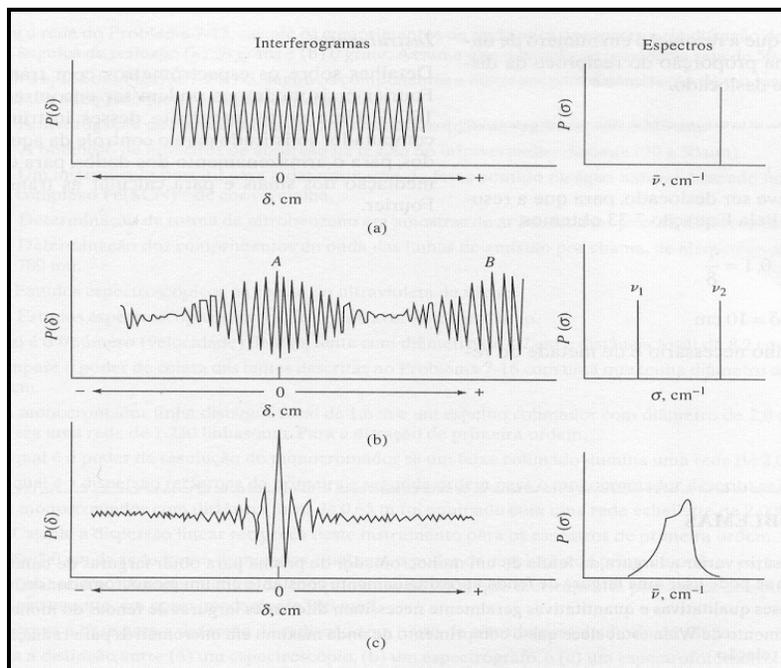


Figura 17. Exemplos de interferogramas e espectros obtidos através de equipamentos com transformada de Fourier.

O espectro Raman obtido é analisado através de comparações feitas com frequências já conhecidas de grupos funcionais como mostrado na Tabela 4. Na literatura

existem referências com informações a respeito dos grupos funcionais (LIN-VIEN *et al.*, 1991; SOCRATES, 2001; SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002). Geralmente as frequências encontradas para grupos funcionais no infravermelho são muito parecidas com as frequências do Raman e todas estão relacionadas aos movimentos vibracionais das moléculas (LIN-VIEN *et al.*, 1991).

Tabela 4. Resumo de frequências de grupos para compostos orgânicos.

Ligação	Tipo de composto	Intervalo de frequência (cm-1)	Intensidade
C—H	Alcanos	2850-2970	Forte
C—H	Alcenos	1340-1470	Forte
		3010-3095	Média
		675-995	Forte
C—H	Alcinos	3300	Forte
C—H	Anéis aromáticos	3010-3100	Média
		690-900	Forte
O—H	Alcoóis e fenóis monoméricos	3590-3650	Variável
	Alcoóis e fenóis com ligações hidrogênio	3200-3600	Variável, às vezes alargada
	Ácidos carboxílicos monoméricos	3500-3650	Média
	Ácidos carboxílicos com ligações de hidrogênio	2500-2700	Alargada
N—H	Aminas, amidas	3300-3500	Média
C=C	Alcenos	1610-1680	Variável
C=C	Anéis aromáticos	1500-1600	Variável
C≡C	Alcinos	2100-2260	Variável
C—N	Aminas, amidas	1180-1360	Forte
C≡N	Nitrilas	2210-2280	Forte
C—O	Alcoóis, ésteres, éteres, ácidos carboxílicos	1050-1300	Forte
C=O	Aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760	Forte
NO ₂	Nitrocompostos	1500-1570	Forte
		1300-1370	

Fonte: (SKOOG, HOLLER e NEIEMAN, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão apresentados os reagentes e os equipamentos que foram usados nesse trabalho e será feita uma descrição detalhada da metodologia empregada na preparação das amostras e na obtenção dos resultados.

3.1. Materiais

3.1.1. Equipamentos

- Calorímetro Exploratório Diferencial MDSC 2920 da TA Instruments;
- Microscópio óptico que opera a altas pressões;
- Difratorômetro de raios-X X'Pert da Philips com uma câmara de resfriamento Anton Paar TTK450 e um controlador TCU100.
- Espectrômetro FT-Raman RFS-100 (Bruker) equipado com um laser (ND:YAG) com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 400 mW.
- Microscópio óptico DM LM (Leica) equipado com estágio de aquecimento Mettler FP82H. O controle da temperatura foi realizado através do DSC Mettler Toledo FP 90.

3.1.2. Reagentes

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

Os ácidos graxos usados no desenvolvimento desse trabalho são listados na Tabela 5 com seus respectivos fornecedores e purezas e algumas de suas propriedades. O ácido esteárico (min 97%) da Merck foi usado nas análises calorimétricas e o ácido esteárico (min 99%) da Sigma Aldrich, foi usado nas demais análises por ter pureza maior.

Tabela 5. Ácidos graxos usados neste trabalho e suas propriedades.

Composto	Fornecedor (pureza)	Peso Mol. ⁷	T _{i, fus} (K)	ΔH _{i, fus} (kJ.mol ⁻¹)	Estrutura Química
Ácido caprílico C ₈ H ₁₆ O ₂	Sigma Aldrich (min 99%)	144,2114	289,25 ⁸	20,8 ⁸	
Ácido cáprico C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Sigma Aldrich (min 99%)	172,2646	304,95 ⁸	28,6 ⁸	
Ácido láurico C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Sigma Aldrich (99 - 100%)	200,3178	317,45 ⁹	36,3 ⁹	
Ácido mirístico C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Sigma Aldrich (99 - 100%)	228,3709	327,45 ⁹	45,2 ⁹	
Ácido Palmítico C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Sigma Aldrich (min 99%)	256,4241	335,79 ⁹	52,3 ⁹	
Ácido esteárico C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Merck (min97%) Sigma Aldrich (min 99%)	284,4772	342,95 ¹⁰	59,5 ¹⁰	

⁷ (VAZ e RIBEIRO-CLARO, 2005); ⁸ (INOUE, HISATSUGU, SUZUKI *et al.*, 2004); ⁹ (INOUE, HISATSUGU, ISHIKAWA *et al.*, 2004); ¹⁰ (INOUE, HISATSUGU, SUZUKI *et al.*, 2004).

3.2. Métodos

3.2.1. *Preparação das amostras*

As amostras foram preparadas misturando-se quantidades previamente conhecidas das substâncias puras que foram pesadas para se obter as frações molares de interesse. Para evitar que as amostras sofressem alterações no decorrer do preparo, as substâncias foram mantidas em atmosfera inerte de nitrogênio durante os processos de fusão, mistura e cristalização. O cuidado da atmosfera inerte não foi tomado com as amostras preparadas para uso no microscópio óptico de altas pressões.

O uso da atmosfera inerte foi um cuidado extra tomado ao início desse trabalho para evitar a oxidação das amostras. Acredita-se que o fato de não se ter tomado o mesmo cuidado com as amostras usadas no microscópio óptico de alta pressão não afeta os resultados, já que se trata de amostras saturadas.

As misturas físicas usadas no espectrômetro FT-Raman também foram preparadas pesando-se quantidades previamente conhecidas de cada um dos reagentes para se obter a fração molar desejada, da mesma forma descrita anteriormente. Depois de pesadas, as amostras foram maceradas em almofariz, de forma a garantir um pó muito fino. Em seguida foram colocadas em tubos capilares fechados em uma das extremidades para que seus espectros fossem obtidos.

Tabela 6. Sistemas graxos estudados.

Sistemas Graxos	Diferença de átomos de carbono (n)
ácido caprílico (1)+ ácido cáprico (2)	
ácido cáprico (2) + ácido láurico (3)	
Ácido láurico (3) + ácido mirístico (4)	Dois
ácido mirístico (4) + ácido palmítico (5)	
ácido palmítico (5) + ácido esteárico (6)	
ácido caprílico (1) + ácido láurico (3)	
ácido cáprico (2) + ácido mirístico (4)	
ácido láurico (3) + ácido palmítico (5)	Quatro
ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6)	
ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4)	
ácido cáprico (2) + ácido palmítico (5)	Seis
ácido láurico (3) + ácido esteárico (6)	
ácido cáprico (2) + ácido esteárico (6)	Oito

3.2.2. Calorímetro

As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio herméticos e pesadas em balança microanalítica (Perkin Elmer AD6). Para evitar o efeito de “memória térmica” nos sistemas, as amostras foram tratadas termicamente no próprio equipamento, da seguinte maneira: cada amostra foi aquecida a uma taxa constante de $8,3 \times 10^{-2} \text{ K.s}^{-1}$ até 15 K acima da temperatura de fusão do ácido mais pesado e permaneceu nessa temperatura por vinte minutos. Em seguida a amostra foi resfriada a uma taxa constante de $1,67 \times 10^{-2} \text{ K.s}^{-1}$ até uma temperatura 25 K abaixo temperatura de fusão do outro componente da mistura. Após trinta minutos, foi iniciada a coleta dos dados a uma taxa de $1,67 \times 10^{-2} \text{ K.s}^{-1}$.

3.2.2.1. Interpretação das Curvas Térmicas Diferenciais.

Para construir o diagrama de fases, cada pico do termograma obtido foi relacionado com uma transição de fases que ocorre no sistema. A Figura 18 mostra um exemplo da

relação entre os termogramas e o diagrama de fases obtido para o sistema ácido palmítico (5) + ácido esteárico (6). O primeiro pico do lado esquerdo do termograma representa a temperatura de fusão do ponto peritético, o segundo pico representa uma transição na fase sólida e o terceiro, o maior, representa a fusão total da amostra. Embora o segundo pico seja imperceptível nessa figura, ele é visível com um aumento da escala, como será mostrado nos resultados e discussão.

À medida que a fração molar do sistema aumenta de $x_1 \cong 0,1$ para $x_1 \cong 0,4$ pode-se notar que há um aumento da intensidade do pico do ponto peritético e uma diminuição da intensidade do pico da fusão. O pico intermediário, antes imperceptível, pode ser claramente observado para $x_1 \cong 0,4$. Com o aumento da fração molar, os picos se aproximam muito uns dos outros, dificultando a separação dos mesmos e a interpretação dos resultados.

Para a composição de $x_1 \cong 0,5$ só se observam dois picos, agora o pico menor representa o ponto eutético que passa a se comportar da mesma forma que o pico do ponto peritético até a completa fusão da amostra ($x_1 \cong 0,7$) quando apenas um pico deve ser observado. Após o ponto eutético na composição entre $x_1 \cong 0,7$ e $x_1 \cong 0,8$ inicia-se novamente a separação dos picos, até que para $x_1 \cong 0,9$ são novamente observados três picos sobrepostos, o pico intermediário mais uma vez representa uma transição de fase.

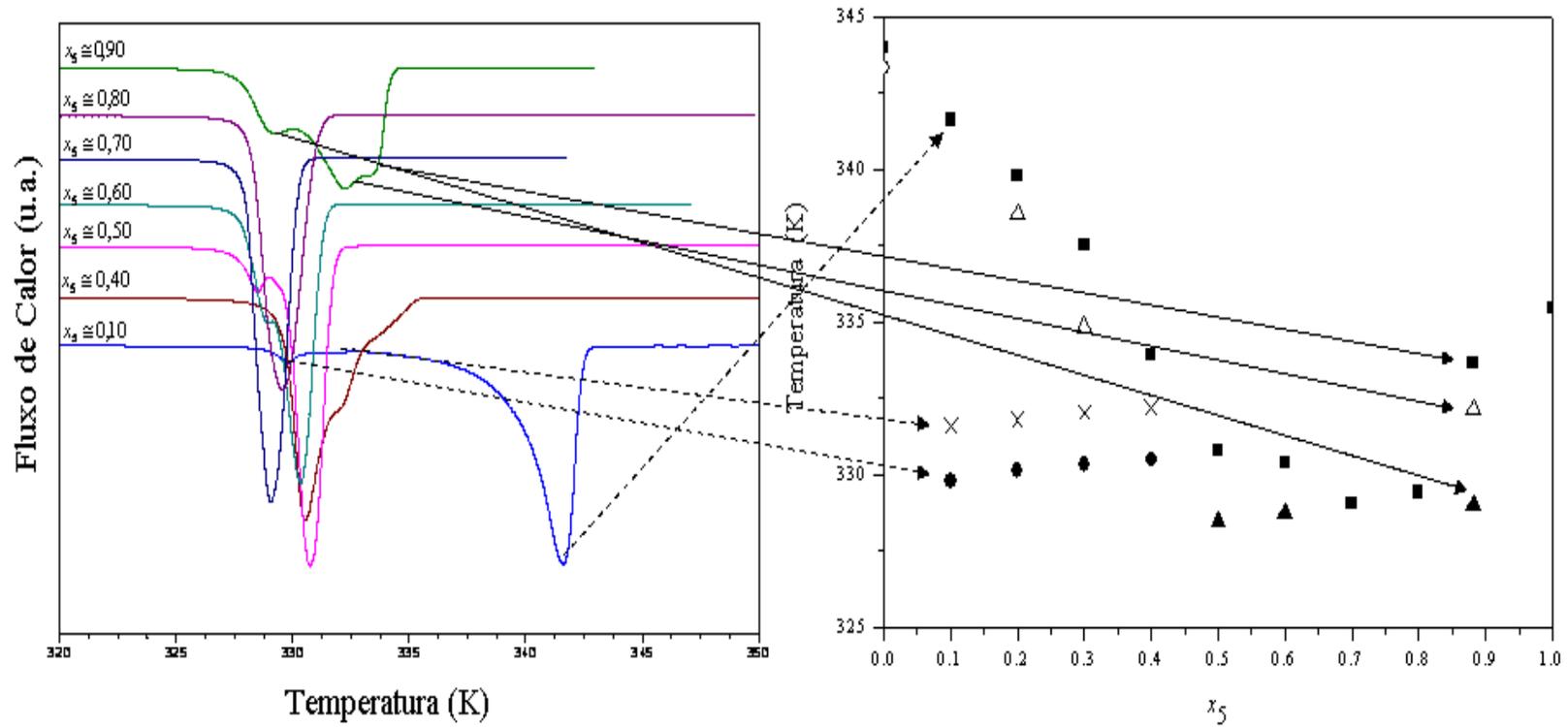


Figura 18. Construção do diagrama de fases sólido-líquido a partir dos termogramas para o sistema ácido palmítico (5) + ácido esteárico (6). ■ temperatura de fusão da amostra; ● temperatura de fusão do peritético; ▲ temperatura fusão do eutético; ×, △ temperaturas de transição na fase sólida.

Uma grande vantagem do uso da técnica de DSC está na sua capacidade de determinar transições na fase sólida, que dificilmente podem ser observadas através das técnicas visuais. As transições sólido-sólido (polimorfismo) podem ser detectadas apenas quando se fornecem as condições ideais para a formação das diferentes fases cristalinas. Nos experimentos desse trabalho como fora realizado um tratamento térmico no próprio DSC esperava-se que apenas a fase mais estável estivesse presente devido a estabilidade a ela atribuída como visto na Figura 1, mas como será discutido adiante isso não aconteceu, talvez por ser difícil produzir cristais de ácidos graxos com uma única estrutura cristalina (MORENO *et al.*, 2007).

As condições propostas para a análise no DSC foram estabelecidas para melhorar a resolução dos picos dos termogramas e o tempo de análise (ROLEMBERG, 2002). No entanto, algumas transições que foram detectadas na fase sólida só podem ser melhor caracterizadas com o uso de outras técnicas que serão descritas a seguir.

Outra grande vantagem do uso da técnica de DSC na elaboração dos diagramas de fases pode ser atribuída à necessidade de quantidades mínimas de amostras para cada experimento, de 2 mg a 7mg . Isso pode ser um ponto determinante quando se trabalha com compostos de alto valor agregado, como alguns ácidos graxos e triglicerídeos.

3.2.3. Microscópio óptico de altas pressões

Esse equipamento foi montado em um bloco de aço inoxidável dotado de duas janelas de safira, através das quais é possível observar a amostra com um microscópio óptico, ao qual foi acoplado uma câmera de vídeo. Esse equipamento permite a detecção de cristais muito pequenos, da ordem de 2 μm de tamanho.

O controle de temperatura na célula é feito através de um fluido que circula em linhas dentro do bloco de aço. Com esse sistema de recirculação, a temperatura pode ser mantida entre 243 e 373 K. A temperatura do fluido é controlada por um banho termostático (HUBER) cuja estabilidade é de 0,01 K. A temperatura da amostra é medida por meio de um termômetro de resistência de platina (OMEGA) inserido dentro da célula.

A incerteza da temperatura nos valores medidos é estimada em 0,2 K (DARIDON, PAULY e MILHET, 2002; MILHET *et al.*, 2005).

A pressão é transmitida para a amostra através de uma bomba de mão e medida com um transmissor diafragma de fluxo de pressão (DYNISCO), com uma precisão de 0,2%. O aparelho está esquematizado na Figura 19.

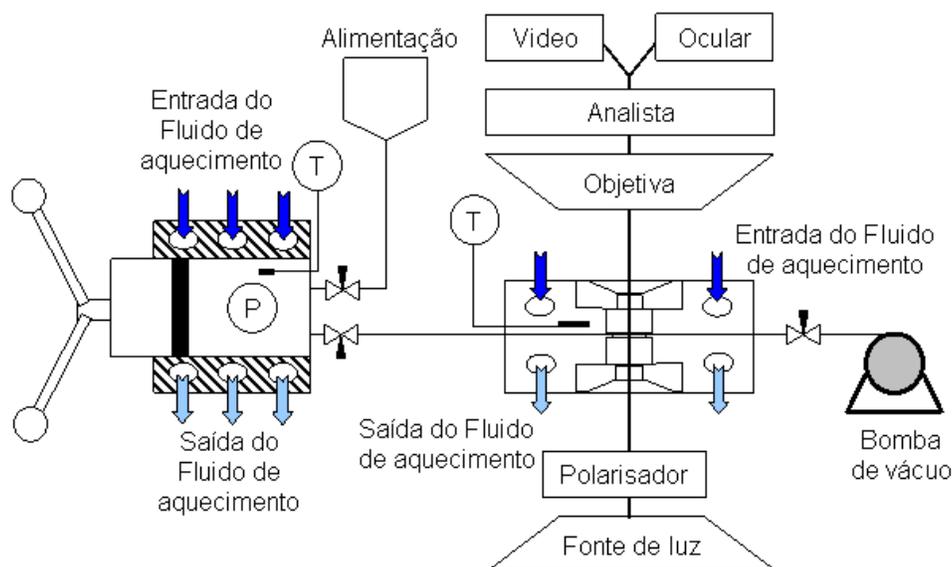


Figura 19. Microscópio óptico de alta pressão.

Para que a amostra pudesse ser inserida na célula do microscópio, a temperatura da bomba e da célula foi mantida em torno de 333,15 K, evitando-se, assim, a sua cristalização. Após a inserção da amostra no microscópio, a temperatura foi diminuída para 2-3 K abaixo da sua temperatura de fusão e mantida nesse valor por 5 a 10 minutos. Após esse tempo, aumentou-se a temperatura até se iniciar a fusão, quando passou a ser aumentada em passos de 0,1 K até o desaparecimento do último cristal. Após a fusão completa da amostra, a pressão na célula foi aumentada, resultando na cristalização da amostra e iniciando-se um novo ciclo de temperatura.

3.2.4. Difratorômetro de raios-X

As amostras usadas no difratômetro, todas sólidas à temperatura ambiente, foram raspadas para se tornar um pó. Em seguida, uma quantidade pequena de amostra (0,2 - 0,4 g) foi colocada no porta amostra do difratômetro de raios-X. O difratômetro opera em modo de reflexão usando radiação do tubo com anodo de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite para feixe difratado. Os difratogramas foram coletados de 4° até 50° na geometria de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 2 s por passo. O equipamento possui uma fenda anti-espalhamento do feixe incidente e do feixe difratado de 1° e a fenda de recebimento do feixe é de 0.1 mm.

Durante a obtenção do difratograma a temperatura da amostra foi controlada pelo controlador (TCU100) com o uso de nitrogênio líquido. A temperatura do porta amostra foi medida algumas vezes com um termopar para se garantir que o valor fornecido pelo equipamento era o valor verdadeiro. Não houve diferença significativa entre o valor da temperatura fornecido pelo difratômetro e o valor da temperatura do termopar.

3.2.5. Espectrômetro FT-Raman

As amostras foram colocadas em um tubo capilar Kimax (0,8 mm) que foi selado em ambas as extremidades e colocado no caminho do feixe de radiação. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier (RFS-100 Bruker) equipado com laser Nd:YAG ($\lambda=1064 \text{ nm}$) e energia de 400 mW. Cada espectro corresponde a uma medida de 400 *scans* com resolução de 2 cm^{-1} . O tempo despendido para cada amostra foi de 45 minutos ou menos.

Os espectros foram obtidos em uma faixa de 273 - 353 K. O controle da temperatura foi feito através de uma célula Harney-Miller através da qual circulava nitrogênio e a temperatura foi monitorada por um termopar. Nessas circunstâncias estima-se que o erro da temperatura seja menor que 0,5 K.

Também foi avaliado o efeito do aquecimento nas amostras de ácidos graxos puros. Essas amostras foram expostas ao laser por quatro horas e durante esse período foram gravados espectros a cada cinco minutos. Não houve nenhuma alteração dos

espectros durante essas quatro horas, o que indica que os ácidos graxos não sofreram nenhuma alteração devido à exposição ao laser.

3.2.6. Microscópio óptico

As amostras foram colocadas sobre uma lamínula de vidro e essa, por sua vez, não estágio de aquecimento que foi posicionado no caminho da luz do microscópio óptico. Foram obtidas imagens a temperatura ambiente, aproximadamente a 393,15 K. Em seguida o processador central do DSC foi programado para aquecer a amostra a uma taxa de 0,1 K/min e as imagens foram obtidas em intervalos pequenos de aquecimento, de forma que a avaliação da alteração das mesmas pudesse ser realizada. Para obtenção das imagens não foi usado polarizador.

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos nesse trabalho de forma que o leitor consiga acompanhar as alterações feitas nos diagramas de fase de acordo com os resultados de cada uma das técnicas empregadas.

Com o desenvolver do trabalho serão apresentadas novas regiões no diagrama de fase escolhido como exemplo. Todas essas regiões, exceto a de líquido, são representadas pela letra C. Os números sobrescritos junto da letra C representam o ácido graxo que está presente em maior quantidade naquela região e o subscrito *h* representa uma nova fase sólida, com uma estrutura cristalina diferente daquela da fase C.

4.1. EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO A ALTAS PRESSÕES

Foi realizado o estudo a altas pressões em um microscópio óptico que opera sob essas condições de apenas duas misturas binárias de ácidos graxos saturados: ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4) e ácido láurico (3) + ácido mirístico (4). Os resultados encontrados são apresentados nas Tabelas A1 e A2 do Apêndice A. As propriedades termofísicas dos compostos puros usadas nos cálculos são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Sistemas graxos estudados.

	T_{fus} (K)	$\Delta_{fus}H$ (kJ mol ⁻¹)	Tc (K)	Pc (K)	ω	β	ρ_{solid}^* (g cm ³)	ρ_{liquid}^* (g cm ³)
C _{8:0}	289,85	21,38	693,00	28,69	0,77063	0,90	1,035	0,90408
C _{12:0}	316,98	36,65	743,43	18,68	0,87999	0,88	1,024	0,87162
C _{14:0}	327,37	45,10	765,19	16,44	0,93564	0,86	1,020	0,86242
Peritético	324,10	55,40	n.a.	n.a.	n.a.	0,85	n.a.	n.a.

T_{fus} , $\Delta_{fus}H$, Tc, Pc (VAZ e RIBEIRO-CLARO, 2005); * data from DIADEM Public 1.2

Uma comparação entre os resultados obtidos nesse trabalho para o sistema ácido láurico + ácido mirístico foi feita com dados encontrados na literatura obtidos por Costa

et al. (2007) através da calorimetria e por Heintz, citado por Bailey (1950), cuja técnica experimental não foi mencionada. Essa comparação foi feita através do cálculo do Desvio Médio Absoluto (DMA) apresentado na Equação 30.

$$DMA(\%) = \left| \frac{T_{fus} \text{ Literatura} - T_{fus} \text{ Experimental}}{T_{fus} \text{ Literatura}} \right| \times 100 \quad (30)$$

A mesma equação foi usada para calcular os desvios do sistema ácido caprílico + ácido mirístico com resultados obtidos por Costa *et al.* (2007) também através da calorimetria. Os resultados do DMA são apresentados nas Figuras 20 e 21 e são muito bons para ambos os sistemas, sendo de 0,4% nas proximidades do ponto peritético e de 0,2% para a mistura ácido caprílico + ácido mirístico.

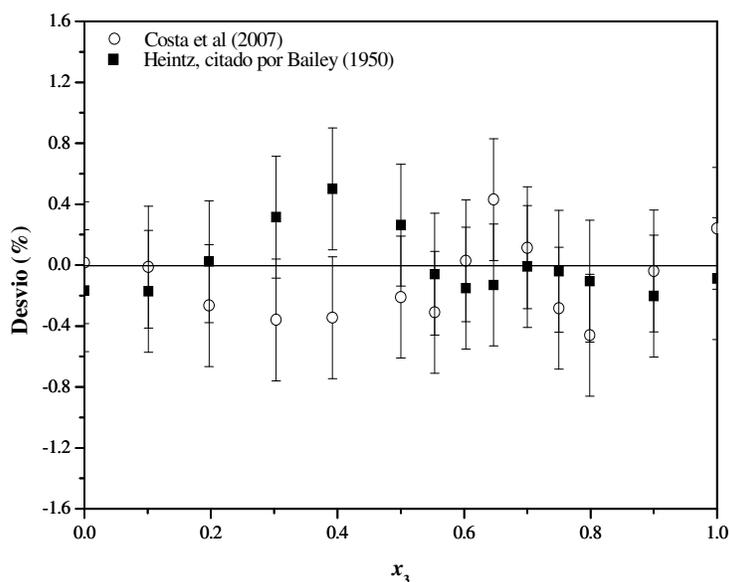


Figura 20. Desvios médios absolutos entre as temperaturas de fusão do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) obtidas pelo DSC à pressão ambiente e os valores correspondentes obtidos nesse trabalho.

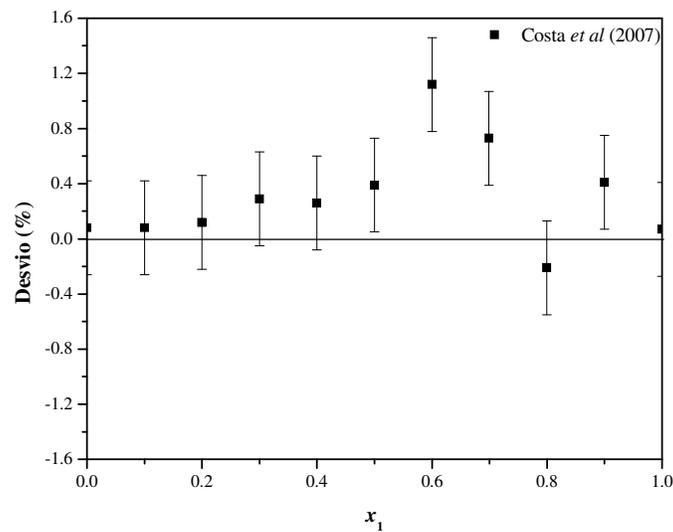


Figura 21. Desvios médios absolutos entre as temperaturas de fusão do sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4) obtidas pelo DSC à pressão ambiente e os valores correspondentes obtidos nesse trabalho.

Ambos os sistemas estudados apresentam o ponto eutético e apenas o sistema ácido láurico + ácido mirístico apresenta ponto peritético, concordando com a afirmação de Small (1988). Segundo esse autor somente misturas que diferem de dois ou quatro átomos de carbono entre suas cadeias apresentam ponto peritético. O ponto eutético e o ponto peritético são observados em toda a faixa de pressão estudada, como pode ser visto nas Figuras 22 e 23.

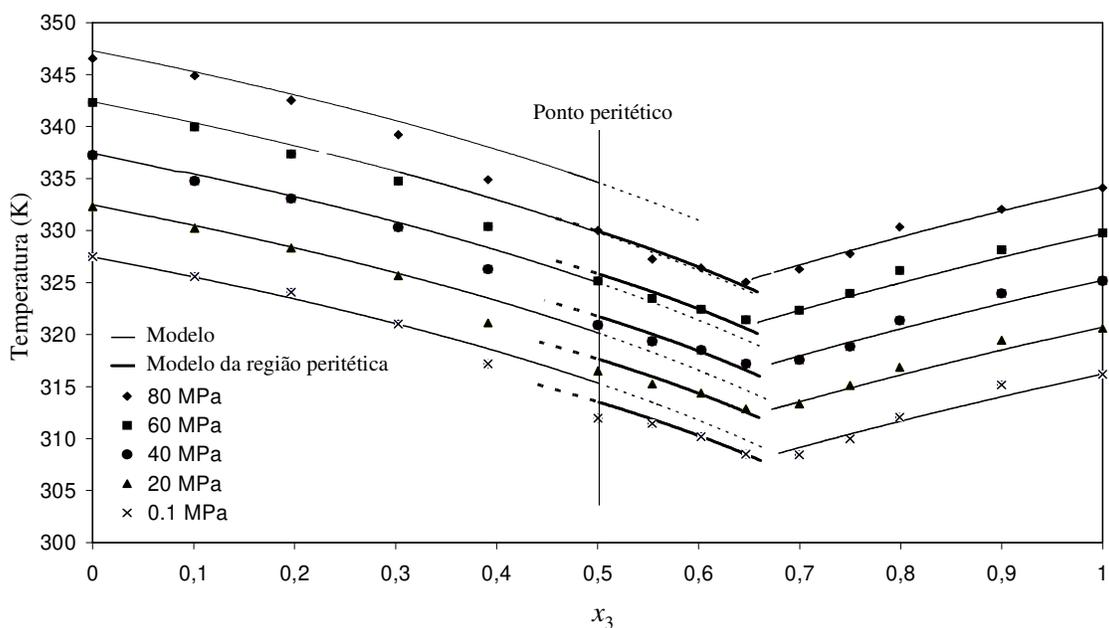


Figura 22. Linha *liquidus* do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) em toda faixa de pressão estudada.

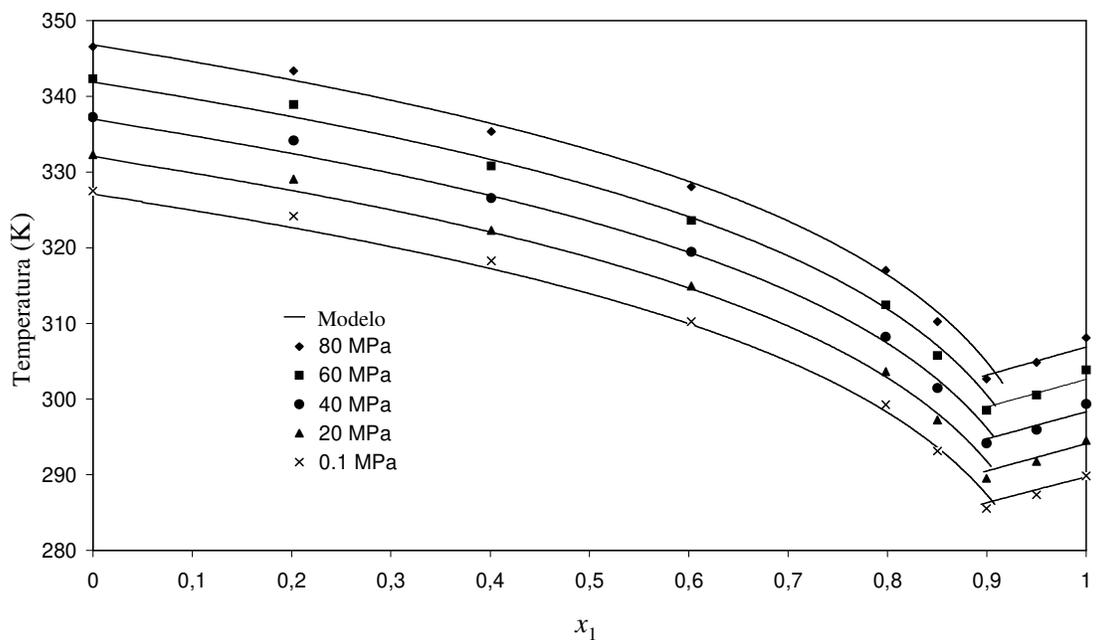


Figura 23. Linha *liquidus* do sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4) em toda faixa de pressão estudada.

A linha *liquidus* do sistema ácido láurico + ácido mirístico, em toda faixa de pressão trabalhada, apresenta três inclinações diferentes: a primeira se estende da fração molar zero (ácido mirístico puro) até o ponto peritético ($x_2 \cong 0,50$). A segunda se localiza entre o ponto peritético e o ponto eutético ($x_2 \cong 0,65$) e a última, se estende do ponto eutético até ácido láurico puro ($x_3 = 1,0$). Para o sistema ácido caprílico + ácido mirístico a linha *liquidus* apresenta apenas duas inclinações diferentes e o ponto de inflexão é o ponto eutético ($x_1 \cong 0,90$).

Daridon *et al.* (2002) e Milhet *et al.* (2005) mostram em seus trabalhos para misturas de *n*-alcanos que a cristalização está quase que linearmente envolvida com a pressão e quantificam essa dependência calculando a inclinação média da linha *liquidus* (Equação 31). Daridon *et al.* (2002) concluiu em seu trabalho que o volume de excesso nas soluções líquidas e sólidas não é negligenciável e Milhet *et al.* (2005) vai adiante e afirma que a inclinação média da linha *liquidus* está relacionada ao do sólido que a originou.

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T(P_{\max}) - T(P_0)}{P_{\max} - P_0} \quad (31)$$

$T(P_{\max})$ é a temperatura de fusão da amostra para o maior valor de pressão medido, $T(P_0)$ é a temperatura de fusão da amostra à pressão atmosférica e P_{\max} e P_0 são, respectivamente, o maior valor de pressão medido e o valor da pressão atmosférica.

A inclinação média da linha *liquidus* de cada um dos sistemas desse trabalho, Figura 24, também foi calculada como proposto pelos autores (DARIDON, PAULY e MILHET, 2002; MILHET *et al.*, 2005) e aqui também é relacionada às diferentes estruturas cristalinas de cada um dos sistemas.

O coeficiente β na Equação 23 também é relacionado à entalpia de fusão e a relação da temperatura de fusão com a pressão é feita pela equação de Clapeyron. A inclinação média de cada uma das regiões foi calculada através da Equação 31, na qual

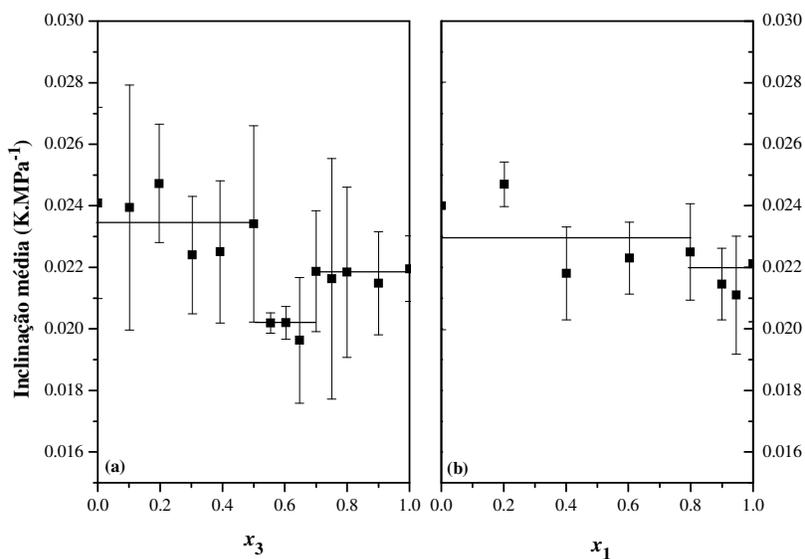


Figura 24. Diferentes inclinações da linha *liquidus*: a) ácido láurico (3) + ácido mirístico (4); b) ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4).

As Figuras 24a e 24b mostram a inclinação média, calculada através da equação 31, para ambos os sistemas estudados. Como se pode notar na Figura 24a existe uma inclinação média diferente para cada uma das regiões do diagrama de fases. Na Figura 24b, apesar do grande desvio encontrado para o primeiro ponto, ousa-se afirmar que existem apenas duas inclinações médias diferentes que são separadas na concentração do ponto eutético, como mostra o diagrama de fases da Figura 23. A fase sólida do ácido mirístico, a esquerda das Figuras 24a e 24b, é diferente das inclinações do ácido láurico e do ácido caprílico. E essas, por sua vez, são muito diferentes da fase sólida da região peritética, como se vê na Figura 24a. Existe uma pequena diferença na inclinação da fase rica em ácido mirístico em ambas as Figuras. Essa diferença pode ser atribuída à pequena quantidade de ácido láurico e ácido caprílico que existe em cada uma, causando uma pequena variação na entalpia de fusão dos cristais formados.

O valor do coeficiente β é distinto para cada uma das fases. Os valores de β usados foram ajustados de acordo com a dependência da pressão dos compostos puros na temperatura de fusão. Os resultados mostrados nas Figuras 24a e 24b foram obtidos usando os valores de β apresentados na Tabela 7. Embora esses valores não sejam exatamente os

que foram preditos na Equação 22, eles são muito próximos e seguem a tendência dos valores teóricos que poderiam ser obtidos a partir da sua definição.

Os resultados obtidos através do modelo para o sistema ácido caprílico + ácido mirístico foram satisfatórios. O modelo conseguiu prever o ponto eutético que aparece nesse sistema em toda a faixa de pressão trabalhada como mostra a Figura 23. Já para o sistema ácido láurico + ácido mirístico, que é mais complexo que o anterior por apresentar o ponto peritético, o modelo não foi capaz de prever o aparecimento do composto intermediário que dá origem ao ponto peritético. Mas apesar dessa limitação, o modelo prevê a formação de solução sólida nos extremos desse diagrama de fases. O modelo foi capaz de descrever satisfatoriamente a linha *liquidus* para esse sistema em toda a faixa de pressão, exceto para a região do ponto peritético, como mostra a Figura 22.

A modelagem da região peritética foi realizada através do ajuste da temperatura e da entalpia de fusão para os dados dessa região à pressão atmosférica, com resultados bastante satisfatórios. Já para a região de alta pressão, devido à escassez e incerteza nos dados de pontos peritéticos, a modelagem não apresenta resultados tão bons quanto os obtidos à pressão atmosférica. Ao contrário do que foi observado para os *n*-alcanos (MILHET *et al.*, 2005), a região peritética desses sistemas graxos surgiu em temperaturas menores às previstas pelo modelo. Isso significa que o composto intermediário formado é termodinamicamente menos estável que os compostos puros que compõem a mistura, formando, assim, uma fase metaestável. Esse comportamento é conhecido como monotropia e, apesar de inesperado, é comum para as gorduras (GARTI e SATO, 1989; DORSET, 2004). No polimorfismo monotrópico a fase que é termodinamicamente menos estável pode se formar mais facilmente e permanecer estável devido à inércia espacial ou *steric hindrance*. Isso é observado para o sistema ácido láurico + ácido mirístico entre as frações molares de $x_2 \cong 0,50$ e $x_2 \cong 0,65$ e explica a localização da linha *liquidus* a temperaturas menores que aquelas esperadas para a cristalização dos componentes puros.

4.2. SISTEMAS GRAXOS COM DIFERENÇA DE DOIS ÁTOMOS DE CARBONO

4.2.1. Calorimetria

Existem alguns trabalhos na literatura sobre diagramas de fase de ácidos graxos (INOUE *et al.*, 2004a, b, c) entre eles um trabalho realizado no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e no Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) da Faculdade de Engenharia de Alimentos também da UNICAMP (COSTA *et al.*, 2007) que apresenta o sistema ácido láurico + ácido mirístico, seguindo a abordagem e interpretação proposta por NÝVLT (1977), na qual o diagrama de fases desse sistema seria do tipo 2-Ib2 (Tabela 1), apresentado na Figura 25.

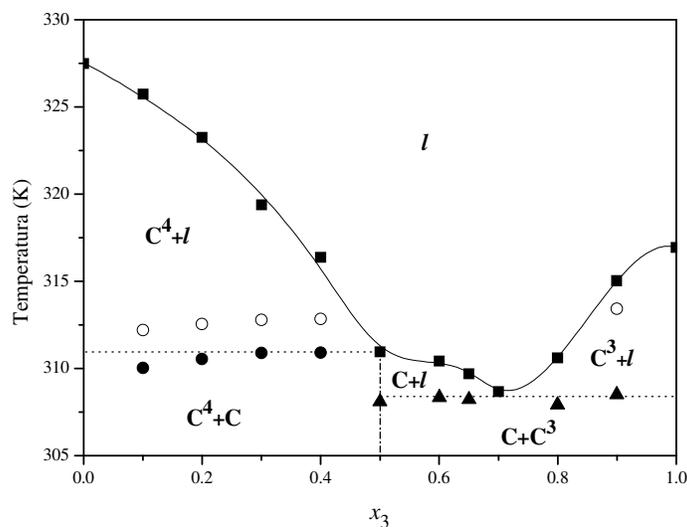


Figura 25. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) como diagrama do tipo 2-Ib2. ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; ○ temperatura de transição na fase sólida.

O diagrama de fases da Figura 24 se divide em seis regiões:

- Duas de equilíbrio sólido-sólido que são delimitadas pela temperatura do peritético e pela temperatura do eutético: $C^4 + C$, $C + C^3$.
- Três regiões de ESL, acima da temperatura do peritético e da temperatura do eutético e abaixo da linha liquidus: $C^4 + l$, $C + l$, $C^3 + l$.
- Uma única fase líquida, formada por ambos os componentes, acima da linha liquidus: l

A Figura 26 apresenta os termogramas para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4). Da mesma forma que foi apresentado no capítulo 3 cada pico do termograma é relacionado a uma transição de fase que ocorre na amostra.

Nessa figura se observa para $x_3 \cong 0,80$ apenas dois picos: o pico do ponto eutético, de menor temperatura, e o pico da fusão total da amostra, de temperatura maior, mas que tem menor intensidade do fluxo de calor. Ainda na Figura 26, para a composição de $x_3 \cong 0,70$, observa-se apenas um pico, à temperatura de aproximadamente 308 K, considerada como a temperatura do ponto eutético. Um aumento na escala do termograma, Figura 26b, mostra a existência de mais um pico, bem pequeno indicado pela seta preta, que só é perceptível com o aumento da escala. Sua intensidade é pequena, de forma que foi sobreposto pelo pico de maior intensidade. Essa composição, $x_3 \cong 0,70$, era considerada como sendo a composição do ponto eutético e dessa forma se esperava que o pico do termograma fosse muito semelhante ao pico do composto puro ($x_3 = 1,00$), ou seja, um pico muito bem definido, o que não se observa com o aumento da escala. A sobreposição desses picos não altera a interpretação convencional do diagrama de fases apresentada na Figura 25, significa apenas que a composição do ponto eutético é, provavelmente, um pouco maior que $x_3 \cong 0,70$. Acredita-se que a composição do ponto eutético seja maior pela posição dos pontos experimentais no diagrama de fases (Figura 25).

Para a composição $x_3 \cong 0,90$ na Figura 26, é clara a existência de três picos: o de menor temperatura é o pico do ponto eutético, o de maior temperatura se refere à fusão total da amostra e o pico intermediário, foi atribuído a uma transição na fase sólida. A existência desse pico intermediário não é condizente com a interpretação usual, segundo a qual, nessa

região, o ácido láurico sólido deveria coexistir com uma mistura líquida. Sendo assim, o pico intermediário indica que outra transição de fase ocorre antes da fusão completa da amostra.

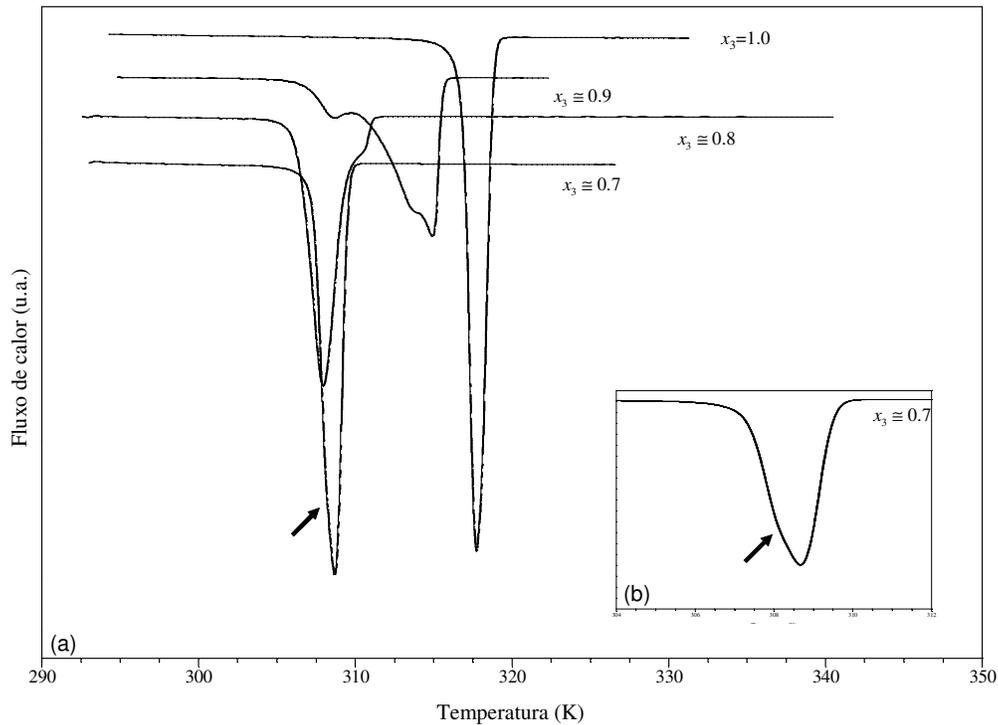


Figura 26. a) termogramas do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4); b) aumento da escala para o mesmo sistema.

Na Figura 27 são apresentados termogramas para algumas composições do sistema ácido caprílico (1) + ácido cáprico (2) e mais uma vez se comprova a complexidade desses sistemas.

Nessa figura, existe um pico pequeno (indicado por uma flecha branca), que diminui com o aumento da concentração de ácido caprílico até desaparecer por completo na composição de $x_1 \cong 0,40$. Na mesma Figura, o aumento da escala, Figura 27b, da região apontada pela flecha preta, permite constatar a existência de picos sobrepostos que vão desaparecendo conforme a fração molar se aproxima da composição do ponto peritético, $x_1 \cong 0,50$. Esses picos são relacionados a transições na fase sólida (VENTOLA *et al.*, 2006;

MORENO *et al.*, 2007) e são encontrados em praticamente todas as composições dos sistemas estudados.

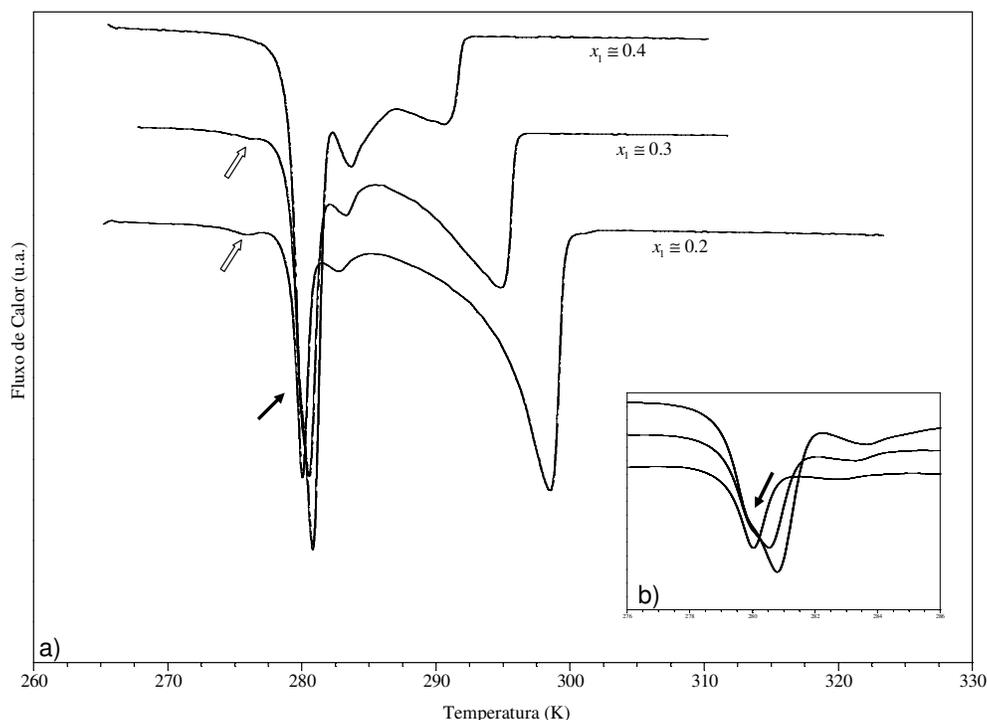


Figura 27. a) termogramas do sistema ácido caprílico (1) + ácido cáprico (2); b) aumento da escala para o mesmo sistema.

As Figuras 26 e 27 são apenas dois exemplos que se repetem em praticamente todos os termogramas dos sistemas graxos que diferem de dois átomos de carbono. E mostram que um olhar mais crítico sobre os termogramas pode revelar novas transições que poderiam passar despercebidas pela pequena diferença no fluxo de calor entre o cadinho da amostra e da referência, porque a energia necessária para que essa transição ocorra é muito pequena. Uma revisão de todos os termogramas obtidos para todos os sistemas graxos estudados revelam muitas transições que em um primeiro estudo não foram notadas. A grande complexidade dos termogramas desses sistemas, indicando a existência de transições, principalmente na região que deveria ser de ESL, levam a acreditar que os diagramas de fases desses sistemas são mais complexos que o diagrama apresentado anteriormente na Figura 25.

A partir dessas novas transições encontradas, passou-se a acreditar que o diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido mirístico não se enquadra em um diagrama do tipo 2-Ib2 (NÝVLT, 1977), que se divide em seis regiões como as que foram apresentadas para a Figura 25. Apesar da maior complexidade do diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido mirístico apresentado por BAILEY (1950), o número de novas transições observadas nos termogramas desse sistema também causa a impressão de que o seu diagrama de fases é ainda mais complexo que o diagrama sugerido por esse autor.

Outra informação que pode ser obtida através dos resultados calorimétricos e que começa a confirmar as suspeitas descritas anteriormente é o gráfico da entalpia em função da composição das misturas, também conhecido como diagrama de Tamman (CHERNIK, 1995; INOUE, HISATSUGU, ISHIKAWA *et al.*, 2004; INOUE, HISATSUGU, SUZUKI *et al.*, 2004). Esse diagrama permite identificar as regiões associadas ao ponto eutético e ao ponto peritético através do cálculo da entalpia de cada uma dessas transições para cada composição. O cálculo da entalpia de cada transição é feito integrando-se a área do pico referente à mesma através do programa de análise de dados do próprio DSC. Embora esse cálculo não seja tão preciso devido a limitações do programa, que não faz a deconvolução dos picos, ele gera resultados muito interessantes quanto às regiões bifásicas do diagrama de fases.

A Figura 28 mostra o gráfico de Tamman para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4), na qual se pode notar que nenhuma das regiões bifásicas, $C^4 + C$ e $C + C^3$ da Figura 25, se prolonga até a composição dos ácidos graxos puros, como é esperado que aconteça seguindo a interpretação clássica desses diagramas de fase (NÝVLT, 1977).

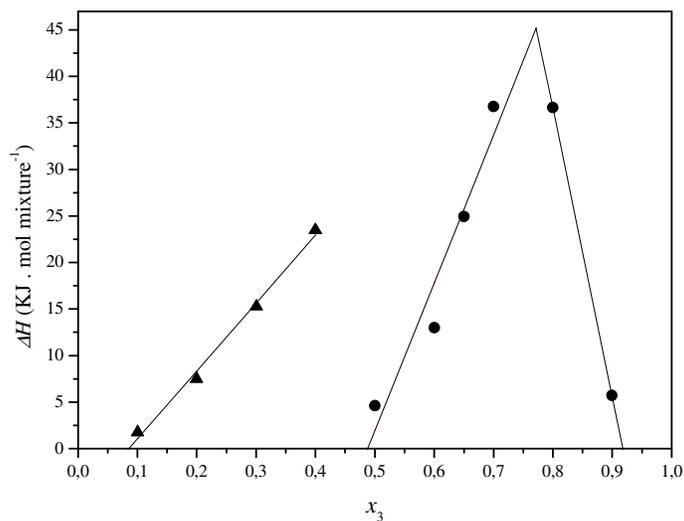


Figura 28. Gráfico de Tamman para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4).

Dessa maneira, através do diagrama de Tamman, se comprova a existência de regiões de completa solubilidade nos extremos do diagrama de fases. Também é possível observar, através do ajuste de uma reta passando pelos valores calculados de entalpia, que o ponto eutético se localiza a $x_3 \cong 0,75$, valor definido pelo encontro das retas obtidas para as distintas regiões.

Até o presente momento, com as novas informações obtidas pela revisão minuciosa dos termogramas e de novos pontos que foram medidos com o intuito de se delimitar melhor, principalmente, a região do ponto peritético e da fase rica no ácido láurico, propõe-se um novo diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) na Figura 29 onde as linhas pontilhadas representam apenas uma delimitação, sem grande precisão, das regiões do diagrama de fases. Nessa figura devido a existência de solução sólida nas extremidades do diagrama de fases foi alterada a nomenclatura de cada região para facilitar a compreensão do leitor. Dessa forma $C^{4,3}$ representa uma solução sólida de ácido láurico em ácido mirístico e o mesmo raciocínio deve ser seguido para as outras regiões do diagrama.

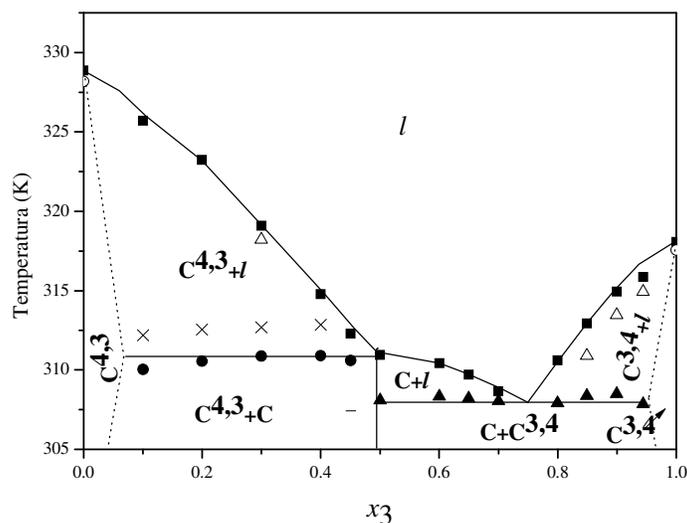


Figura 29. Diagrama de fases parcial para o sistema ácido láurico + ácido mirístico. ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, Δ, +, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do ácido graxo puro.

Junto com a nova proposição para o diagrama de fases desse sistema, é importante antes de tudo, saber se o equilíbrio proposto entre as fases é termodinamicamente possível. Isso pode ser averiguado através da Regra das Fases já apresentada na revisão da literatura.

Segundo a Regra das Fases, para um sistema binário no qual não se considera a ocorrência de reações químicas, o número máximo de fases que podem coexistir em equilíbrio é quatro. Considerando que a pressão foi mantida constante durante todo o experimento, o número de fases que podem coexistir em equilíbrio cai para três, de forma que nenhuma das outras variáveis (temperatura ou composição) que definem o sistema possam ser alteradas sem que ocorra uma alteração no número de fases presentes.

No diagrama de fases apresentado na Figura 29, os pontos mais difíceis nos quais pode haver a coexistência do maior número de fases, e que por esse motivo são interessantes para se analisar, são os pontos peritético e eutético.

No ponto peritético três fases, C, C^{4,3}, l, podem estar em equilíbrio para esse sistema que é formado por dois componentes. Dessa forma $F = 2 - 3 + 2 = 1$, ou seja, apenas uma variável desse sistema, poderia ser alterada nesse ponto, para que as três fases continuassem a coexistir. Como a pressão foi mantida constante durante a obtenção dos dados, o ponto peritético trata-se de um ponto invariante. Qualquer alteração que ocorra na composição ou temperatura do sistema, fará com que esse equilíbrio trifásico deixe de existir. Na Figura 29, talvez pela disposição da linha vertical que passa pelo ponto peritético, a afirmação anterior não parece ser obedecida, mas ela necessariamente é verdadeira.

A mesma observação é válida para o ponto eutético, no qual também estão em equilíbrio três fases, C, C³, l. Dessa forma, as novas configurações propostas para a fase sólida no diagrama de fases desse sistema não infringem o estabelecido pela Regra das Fases.

Ainda vale considerar as restrições que podem ser impostas à regra das fases porque os sistemas estudados nesse trabalho, como já fora mencionado, apresentam a formação de um composto na fase sólida que segundo alguns autores pode se formar através de uma reação química ou associação física (WALAS, 1985; SLAUGHTER e DOHERTY, 1995). Então, se considerarmos que a formação do composto se dá através de uma reação química, o número de graus de liberdade do sistema é diminuído de uma variável, mas ao mesmo tempo aumenta-se em um o número de componentes do sistema, não havendo mudança alguma. Por essa razão não mais será considerada essa restrição na continuação desse trabalho.

4.2.2. Espectrometria FT-Raman

A Figura 30 apresenta os espectros obtidos para o sistema ácido láurico + ácido mirístico em três regiões nas quais se observam as maiores mudanças: 100-300 cm⁻¹, 1350-1550 cm⁻¹ e 2800-3050 cm⁻¹, embora o espectro FT-Raman apresente diferentes modos vibracionais para diferentes estruturas cristalinas em toda sua faixa (BROWN, BICKNELL-BROWN e LADJADJ, 1987; GARTI e SATO, 1989; TANDON *et al.*, 2000).

Na Figura 30 são mostrados os espectros das amostras físicas, linhas pontilhadas, e das amostras fundidas, linhas inteiras. A diferença existente entre essas amostras é apenas a

fusão das mesmas. As amostras chamadas físicas só foram fundidas após a obtenção dos seus espectros em temperaturas menores que a da fusão da amostra. Essa foi a forma encontrada para se mostrar que, após a fusão, a amostra tem um comportamento diferente, como será discutido a seguir.

Pode-se observar que os espectros das amostras físicas e das amostras fundidas são significativamente diferentes, principalmente para a região de $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, Figura 30a, exceto para as composições $x_3 \cong 0,05$ e $x_3 \cong 0,90$. Nota-se que, após a fusão da amostra, os dois picos observados para a amostra física passam a existir como um único pico, indicando que, após a fusão, não há simplesmente uma mistura de dois sólidos puros, mas sim que a fusão causa na amostra uma mudança que faz com que os modos vibracionais de ambas as moléculas se alterem. Essa alteração no espectro só não ocorre para as composições de $x_1 \cong 0,05$ e $x_1 \cong 0,90$, que apresentam o mesmo comportamento antes e após a fusão, indicando que, nessas composições, ambas as misturas se comportam como sólido puro.

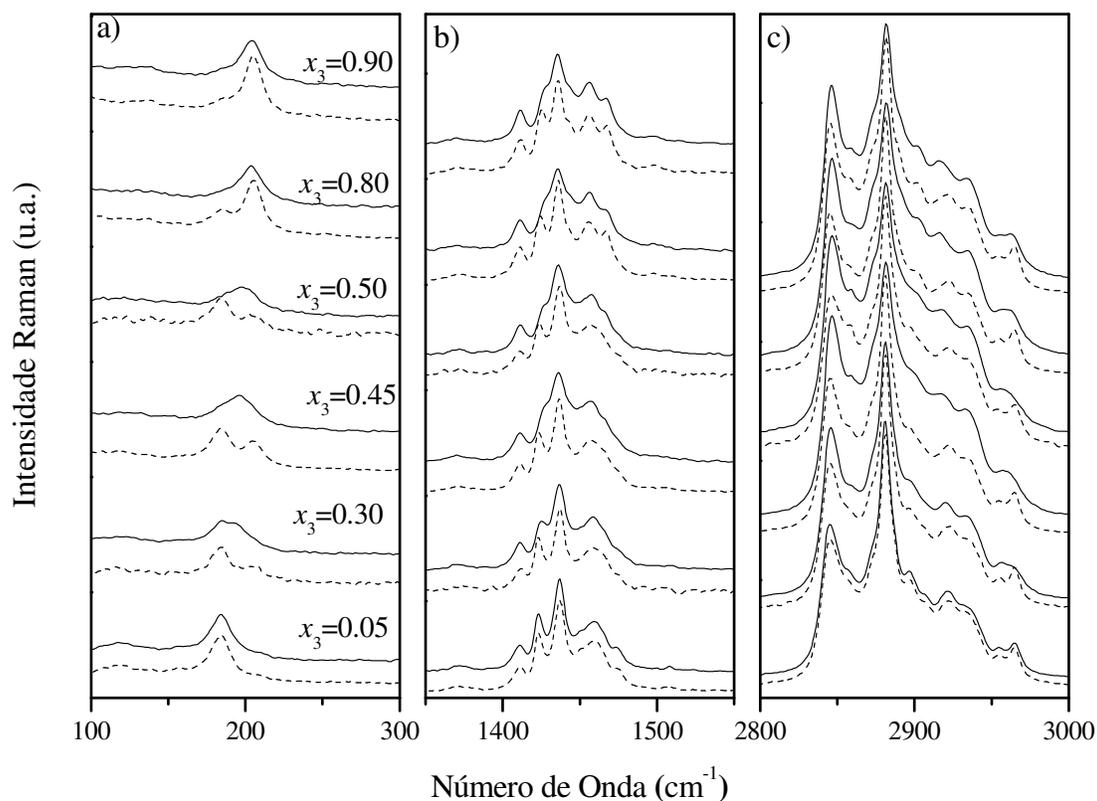


Figura 30. Espectro FT-Raman para o sistema ácido láurico + ácido mirístico. Comparação entre mistura física (linha pontilhada) e amostra fundida (linha inteira) a aproximadamente 305 K. As composições das Figuras b e c são as mesmas apresentadas na Figura a.

Nota-se que na banda de 1425 cm^{-1} , Figura 30b, após a fusão da amostra, há uma perda de intensidade e um deslocamento da mesma para cima. Esse efeito não é muito claro para a composição $x_1 \cong 0,05$, mas se torna mais evidente com o aumento da concentração de ácido láurico.

Na Figura 30c não se observam diferenças significativas entre a amostra física e a amostra fundida, só se observa o alargamento da banda a aproximadamente 2960 cm^{-1} , mas essa região compreendida entre $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ é uma região da qual podem ser obtidas informações sobre a ordem/desordem conformacional das moléculas.

A Figura 31a mostra as mudanças que ocorrem no espectro com o aumento da temperatura para a região de $2800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ para uma concentração de 30 mol% de ácido

láurico. Com o aumento da temperatura, pode-se notar o alargamento da banda a aproximadamente 2875 cm^{-1} até o seu desaparecimento, quando a amostra está completamente líquida à temperatura de $321,15 \text{ K}$, como pode ser observado na Figura 25. Então, o desaparecimento dessa banda indica que não existe mais sólido na amostra.

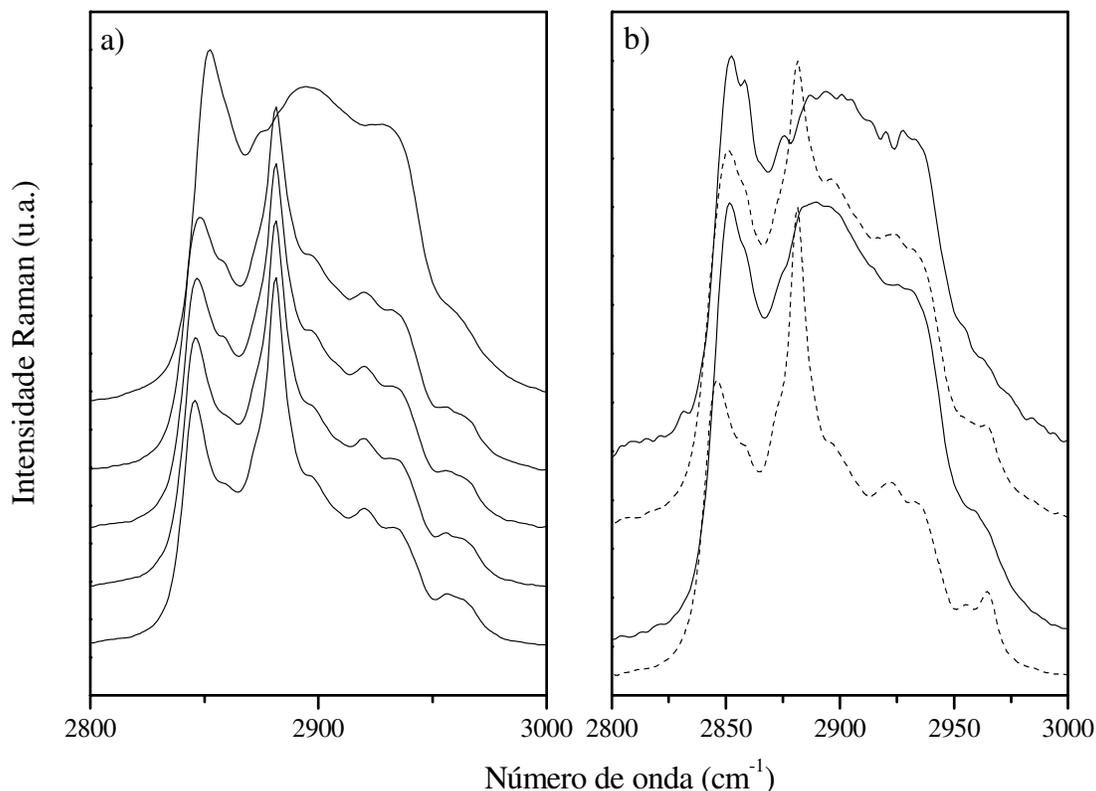


Figura 31. a) mudanças do espectro FT-Raman na composição de $x_1 \cong 0,30$ em função do aumento da temperatura de baixo para cima $305,15 \text{ K}$, $309,30 \text{ K}$, $311,30 \text{ K}$, $313,40 \text{ K}$ e $321,15 \text{ K}$; b) Espectro FT-Raman a 310 K para $x_1 \cong 0,45$ e $x_1 \cong 0,50$ de baixo para cima.

A Figura 31b, por sua vez, mostra a mesma região do espectro para a temperatura de aproximadamente 310 K com composições de 45 e 50 mol%. Pode-se observar nessa Figura o desaparecimento da banda na região de aproximadamente 2875 cm^{-1} , tanto para a composição de 50 mol% como para a composição de 45 mol%. Isso prova que para a composição $x_3 \cong 0,45$ já existe líquido na amostra, fato que não se repete para a mistura

física. A existência de líquido para a composição $x_3 \cong 0,45$ a 310 K é inconsistente com a interpretação usual desses diagramas de fase (NÝVLT, 1977) segundo a qual líquido só poderia existir após o ponto peritético.

Segundo SMALL (1986), sistemas graxos que diferem de dois átomos ou quatro átomos de carbono entre suas cadeias apresentam a formação de um composto com ponto de fusão incongruente na proporção de 1:1, fato esse que é representado nas Figuras 25 e 29. Se o composto formado, como diz o autor, realmente apresentasse a proporção de 1:1, a região de ESL delimitada pela linha *liquidus*, pela composição do ponto eutético, pela temperatura eutética e pela composição do ponto peritético só surgiria após a composição de $x_3 \cong 0,50$, que é a composição do ponto peritético.

Sendo assim, pode-se afirmar através dos resultados de espalhamento Raman, que o composto formado não tem, necessariamente, a composição de 1:1 como sugere a literatura (BAILEY, 1950; SMALL, 1986). Para que haja líquido na composição de $x_3 \cong 0,45$, é preciso que a linha que representa a composição do composto formado seja deslocada para a esquerda, fazendo com que o diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido mirístico esteja de acordo com os resultados até esse momento obtidos, segundo os quais o diagrama de fases desse sistema passa a ter as regiões que são apresentadas na Figura 32.

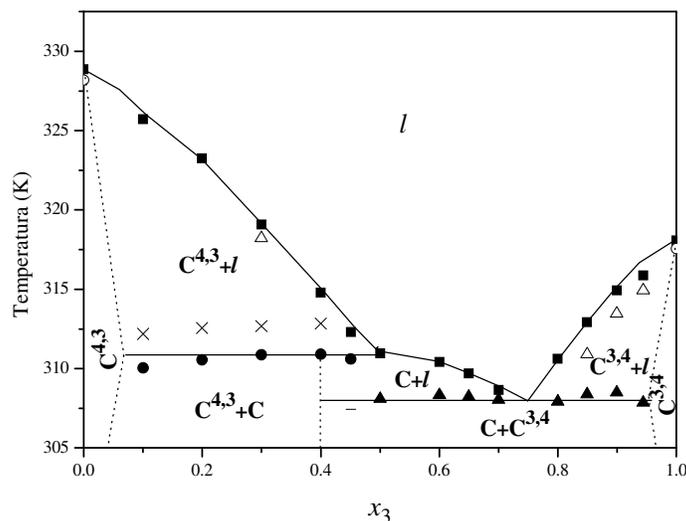


Figura 32. Diagrama de fases parcial para sistema ácido láurico + ácido mirístico. ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, Δ, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do ácido graxo puro.

Um olhar atento para as linhas que representam a temperatura do ponto peritético e a temperatura do ponto eutético mostra que, mesmo com a alteração na proporção do composto formado, não há nenhuma mudança nas fases que se encontram em equilíbrio nessas linhas, ou seja, a regra das fases continua sendo obedecida para o novo diagrama de fases proposto.

4.2.3. Difração de raios-X

A espectroscopia de espalhamento Raman trouxe novas e importantes informações sobre a fase sólida do sistema em questão. Mas ainda se faz necessário averiguar outras possibilidades, como por exemplo a existência de diferentes formas cristalinas entre as fases sólidas presentes no diagrama de fases.

A Figura 33 mostra os difratogramas obtidos para o mesmo sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) à temperatura de 298,15 K. Nessa Figura, observa-se que, a partir

de $x_3 \cong 0,25$ um novo pico, referente a uma nova fase, C, pode ser observado em $2\theta \cong 8,7^\circ$. A intensidade desse pico aumenta com o aumento da concentração de ácido láurico na mistura até que, para $x_1 \cong 0,50$, apenas ele é observado indicando que nessa composição apenas a fase C existe.

Nessa mesma Figura 33, para $2\theta \cong 24^\circ$, com o aumento da concentração de $x_3 \cong 0,00$ para $x_3 \cong 0,25$, é claro o surgimento de um pico, mais à esquerda, nessa última composição. Esse pico também é atribuído à nova fase C e deixa claro que da composição $x_3 \cong 0,15$ até a composição de $x_3 \cong 0,40$ as duas fases coexistem. Para a fração molar de $x_3 \cong 0,15$, o pico da fase C, $2\theta \cong 23^\circ$, ainda é muito pequeno devido a pequena quantidade dessa fase nessa composição, mas se torna maior com o aumento da concentração de ácido láurico até que, para a composição de $x_3 \cong 0,45$ e $x_3 \cong 0,50$ só ele existe. Ou seja, entre essas frações molares apenas a fase C existe. Com a adição de um pouco mais de ácido láurico, $x_3 \cong 0,60$, nota-se que um novo pico, $2\theta \cong 23,5^\circ$, referente a uma nova fase passa a coexistir com a fase C até que para a fração molar de $x_3 \cong 0,95$ não é mais possível notar a existência do mesmo.

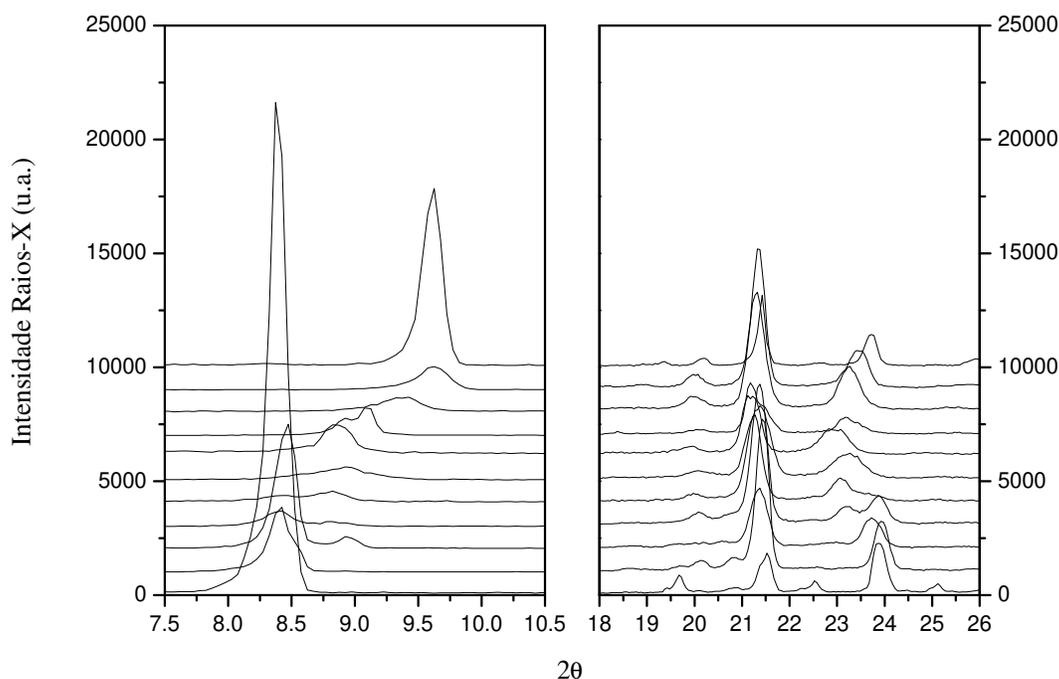


Figura 33. Difratoograma do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4). De cima para baixo: $x_3 = 1,00$, $x_3 \cong 0,95$, $x_3 \cong 0,80$, $x_3 \cong 0,60$, $x_3 \cong 0,50$, $x_3 \cong 0,45$, $x_3 \cong 0,40$, $x_3 \cong 0,25$, $x_3 \cong 0,15$, $x_3 \cong 0,05$ e $x_3 \cong 0,00$.

Ainda na Figura 33, para as concentrações de $x_3 \cong 0,05$ e $x_3 \cong 0,95$, a única mudança que se observa nos difratogramas é na intensidade dos picos, que diminui quando a concentração de ácido láurico passa de 0% para 5% e aumenta quando a concentração do mesmo ácido passa de 95% para 100%. Ou seja, para essas composições os difratogramas são praticamente iguais sendo a única mudança a diminuição da intensidade dos picos. Para as concentrações intermediárias, de 15% – 80% de ácido láurico, os difratogramas são diferentes entre si e são diferentes dos difratogramas dos ácidos graxos puros deixando claro o surgimento de uma nova fase e o desaparecimento da mesma com o aumento da concentração de ácido láurico. Essas diferenças para as composições intermediárias e a igualdade entre os difratogramas dos ácidos puros e as composições das extremidades, mais uma vez, indicam que há a formação de uma solução sólida nas extremidades do diagrama de fases como proposto na Figura 29 e 32 e também apontam para a formação da nova fase C.

A partir desses novos resultados pode-se propor um diagrama de fases para esses sistemas com as regiões mostradas na Figura 34. A diferença desse diagrama de fases comparado aos dois anteriores é a delimitação, embora não muito precisa, de uma região monofásica C, onde existe apenas o composto peritético formado.

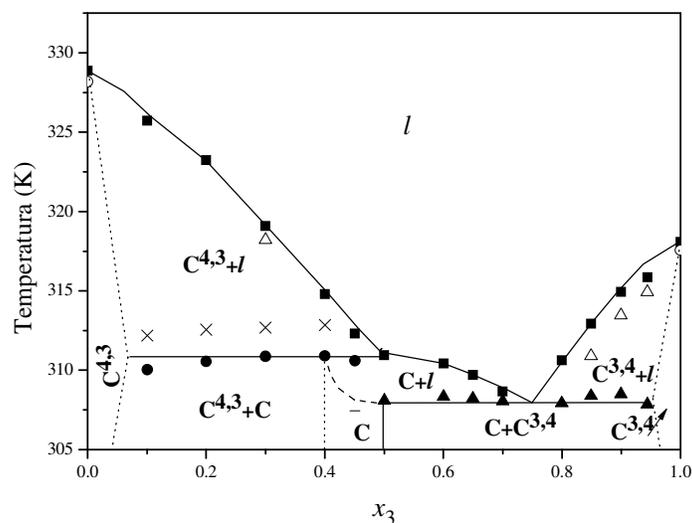


Figura 34. Diagrama de fases parcial para sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, Δ, +, - temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do ácido graxo puro;

Apesar da existência dessa nova região monofásica, a regra das fases para o ponto peritético e para o ponto eutético continua sendo válida, ou seja, três fases coexistem para ambos os pontos tornando-os invariantes à pressão atmosférica.

4.2.4. Microscopia óptica

Ainda falta compreender no diagrama de fases apresentado na Figura 34 as transições que surgem principalmente nas duas regiões de ESL em ambas as extremidades do diagrama de fases.

Na Figura 35 são apresentadas as imagens obtidas através do microscópio óptico para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) para $x_3 \cong 0,40$ a uma taxa de $0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Na primeira imagem a $309,15 \text{ K}$, a amostra está completamente sólida, apresentando uma forma bem irregular nas bordas dos cristais que estão muito escuros devido a sobreposição de muitas camadas. Com o aumento da temperatura, entre $312,15$ e $313,55 \text{ K}$, os cristais se tornam mais claros e sua forma mais regular, devido à sua fusão parcial. Observando atentamente a sequência dessas imagens percebe-se que parte do líquido formado se dispersa sobre a lamínula, principalmente nos locais assinalados pelas setas. Com o aumento da temperatura para $313,75 \text{ K}$ nota-se que o líquido formado se recristaliza formando um sólido transparente⁶ com a borda irregular, como indicado pelas flechas na figura. Um pequeno aumento da temperatura para $314,15 \text{ K}$, causa a expansão dos cristais, mas ainda assim a recristalização de parte da imagem, indicada pela seta larga, ocorre e é constatada pelo clareamento e pelas irregularidades que essa porção de amostra passa a exibir na temperatura de $314,15 \text{ K}$. Um aumento significativo da quantidade de líquido na lamínula, indicando que se está na região de ESL, é notada a temperatura de 316 K na qual a amostra está parcialmente fundida, apenas os pontos brilhantes são sólidos. Na última imagem, temperatura de $321,15 \text{ K}$, a amostra está completamente fundida e fica fácil notar a forma arredondada apresentada pelo líquido.

⁶ A transparência do novo sólido pode ser atribuída à diminuição do número de camadas da amostra devido sua fusão parcial e/ou devido à recristalização do líquido com outra estrutura cristalina. Em ambos os casos a luz é transmitida com maior facilidade

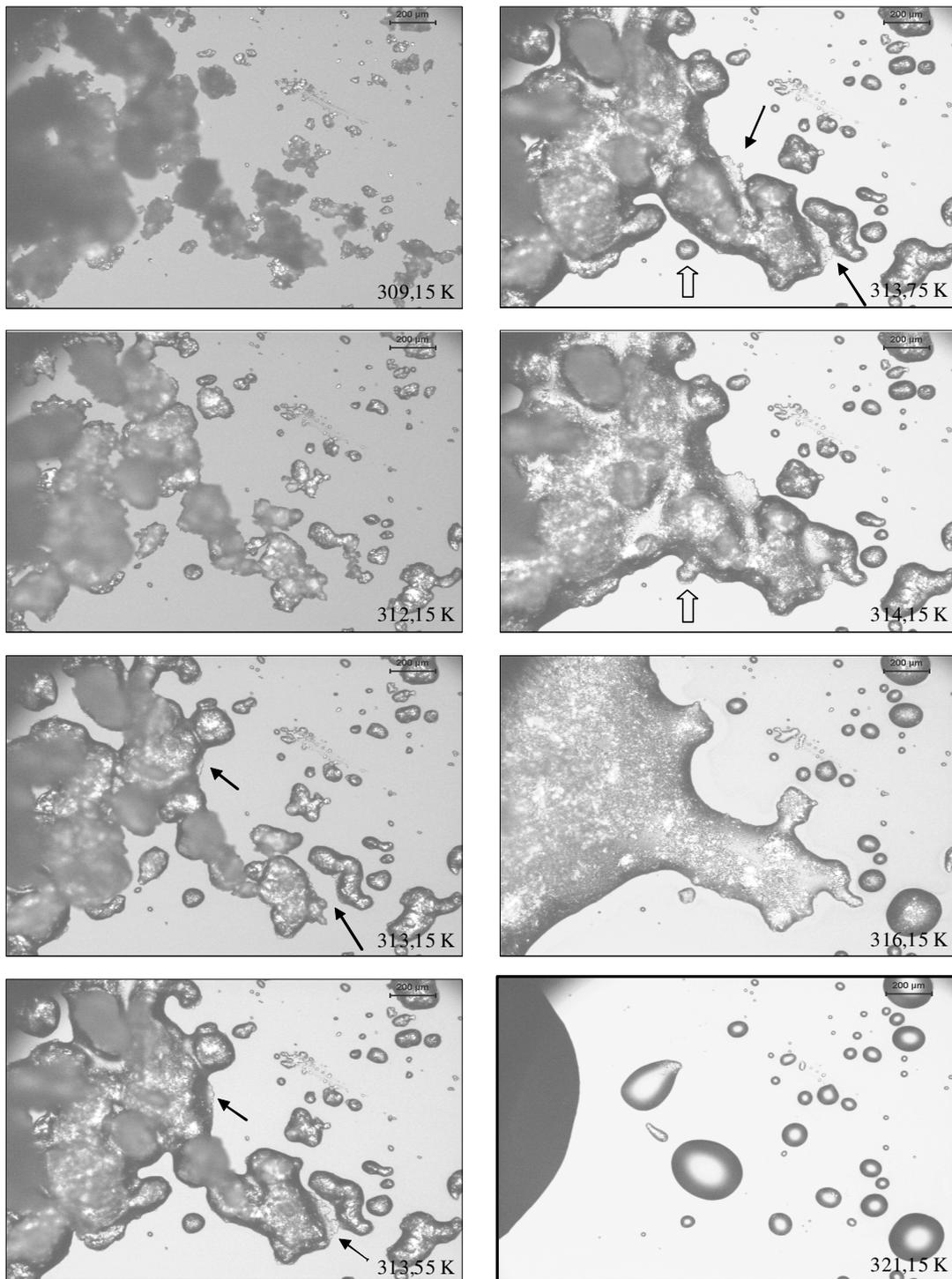


Figura 35. Imagens do microscópio óptico do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) para $x_3 \cong 0,40$.

As imagens apresentadas na Figura 35 confirmam a existência de líquido para temperaturas maiores que 312,15 K, indicando que realmente ocorre a reação peritética para esse sistema e, além disso, o líquido, produto da reação peritética, volta a se solidificar, mesmo com o aumento da temperatura. Essa solidificação ocorre em uma faixa muito estreita e com o aumento de poucos décimos na temperatura a amostra se liquefaz novamente, surgindo uma quantidade significativa de líquido na lamínula.

A solidificação do líquido proveniente da reação peritética é atribuída a uma reação chamada metatética, $\gamma \leftrightarrow \alpha + l$. A reação metatética é uma reação isotérmica reversível de uma mistura sólida, γ , que se transforma em uma fase sólida diferente, α , mais uma fase líquida, l , durante o resfriamento de um sistema (GAMSJAGER *et al.*, 2008).

Durante o aquecimento, o líquido e o sólido α , que são gerados pela reação peritética se recristalizam em uma nova fase sólida γ , que com o aumento da temperatura começará a se fundir e só então inicia-se a região de ESL, onde a fase sólida γ está em equilíbrio com o líquido gerado pela fusão.

Analisando novamente as imagens do microscópio óptico, Figura 35, para algumas temperaturas de maior interesse, à luz dos resultados obtidos através da Regra da Alavanca, mostrados na Tabela 8, é possível observar que os valores da porcentagem de líquido obtidos para o diagrama convencional, Figura 25 e apresentados na Tabela 8, não são coerentes com o que se observa nas respectivas imagens. Por exemplo, para as temperaturas de 312,15 K e 313,15 K é claro através das figuras que não há 85% da amostra no estado líquido em nenhuma delas. O mesmo também é verdade para as temperaturas 313,55 K e 313,75 K. Esses resultados completamente diferentes do esperado para ambos os casos são condizentes com a possibilidade anteriormente mencionada da existência de uma reação metatética porque, através dessa reação, há uma região de ESS onde deveria haver uma região de ESL e essa última passa a existir em uma região bem mais estreita do diagrama de fases.

Tabela 8 – Resultados da aplicação da Regra da Alavanca para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4).

Figura 35 Temperatura (K)	Diagrama de Fases Convencional
312,15	$\%liq \cong \frac{0,40}{0,47} \times 100 \cong 85\%$
313,15	$\%liq \cong \frac{0,40}{0,45} \times 100 \cong 89\%$
313,55	$\%liq \cong \frac{0,40}{0,44} \times 100 \cong 91\%$
313,75	$\%liq \cong \frac{0,40}{0,45} \times 100 \cong 89\%$
314,15	$\%liq \cong \frac{0,40}{0,44} \times 100 \cong 91\%$
316,15	$\%liq = 100\%$

A partir desses resultados da microscopia óptica e do diagrama de fases já proposto na Figura 34, apresenta-se agora um novo diagrama de fases para o sistema ácido láurico + ácido mirístico muito mais complexo que o diagrama considerado pela literatura, mas que, apesar de não ter todas as regiões delimitadas com exatidão, é mais coerente com os resultados obtidos nesse trabalho.

O novo diagrama de fases é apresentado na Figura 36 e se divide em:

- quatro regiões de equilíbrio sólido-sólido: $C^{4,3} + C$, $C^{4,3} + C_h^4$, $C + C^{3,4}$, $C^{3,4} + C_h^3$.
- cinco regiões de equilíbrio sólido-líquido: $C^{4,3} + l$, $C_h^4 + l$, $C + l$, $C^{3,4} + l$, $C_h^3 + l$.
- dois pontos metatéticos invariantes em concentrações não exatamente determinadas nesse trabalho.
- cinco regiões monofásicas abaixo da linha *liquidus*: $C^{4,3}$, C_h^4 , $C^{3,4}$, C_h^3 , C .

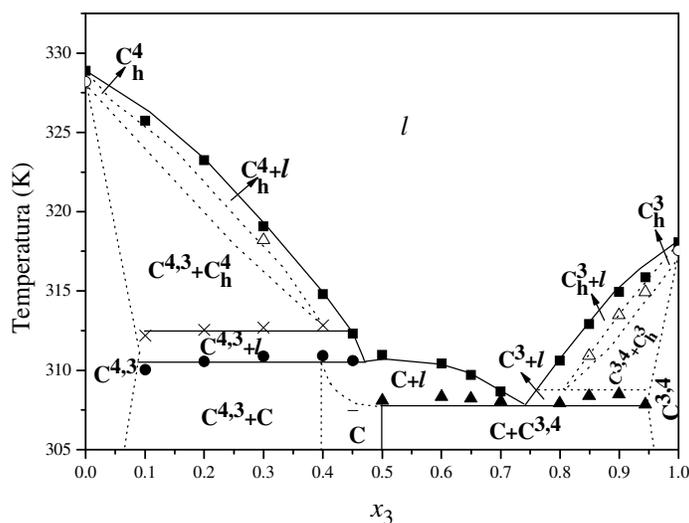


Figura 36. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, Δ, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição da fase sólida do ácido graxo puro;

A divisão do diagrama de fases em todas essas regiões é coerente com o que foi observado no microscópio óptico. Além disso, ao se aplicar a Regra da Alavanca ao diagrama de fases que obedece a interpretação convencional para a temperatura de 314,15 K, obtêm-se o resultado de 90% de líquido como mostrado na Tabela 8. Quando se observa na Figura 35 a imagem obtida na mesma temperatura anteriormente mencionada, nota-se que não existe 90% de líquido nessa imagem, ou seja, o diagrama de fases segundo a interpretação convencional não é coerente com a Regra da Alavanca.

Por outro lado, considerando-se o novo diagrama de fases proposto, Figura 36, e aplicando a esse a Regra da Alavanca para a mesma temperatura, 314,15 K, obtém-se como resultado aproximadamente 50% de líquido. Olhando novamente para a imagem da Figura 35, pode-se concluir que essa porção de líquido, 50%, é mais coerente que a porção de 90% encontrada anteriormente. Ou seja, o diagrama de fases proposto nesse trabalho está mais coerente com o resultado da Regra da Alavanca que o diagrama de fases que obedece a interpretação convencional.

No diagrama de fases apresentado na Figura 36 as linhas pontilhadas se referem às fronteiras entre cada fase mas, nesse trabalho não foram precisamente definidas por se tratarem de regiões muito estreitas e de transições que necessitam de pouca energia para acontecer, a ponto de não serem claramente perceptíveis através do DSC e/ou por estarem muito próximas de uma transição de maior energia, de maneira que o pico maior se sobrepõe ao pico menor tornando muito difícil a sua visualização e separação como foi mostrado nas Figuras 26 e 27.

A sobreposição dos picos pode ter ocorrido em muitos dos diagramas de fase desse trabalho, principalmente no que se refere à reação metatética que ocorre após a composição do ponto eutético. No diagrama de fases da Figura 36 para $x_3 \cong 0,85$ e para $x_3 \cong 0,90$ há um deslocamento do pico referente a reação eutética para temperaturas maiores causando a sensação de que a houve um aumento da temperatura da reação eutética. Como esse aumento na temperatura da reação eutética não pode ocorrer e como não se pode observar nos termogramas do sistema ácido láurico + ácido mirístico, para essas composições, nenhum outro pico que possa ser relacionado à temperatura da reação metatética acredita-se que o deslocamento do pico referente a reação eutética ocorra devido a sobreposição dos picos referentes a reação eutética e a reação metatética.

Devido à grande semelhança existente entre os termogramas dos sistemas graxos que diferem de dois átomos de carbono nas suas respectivas cadeias, apresenta-se os diagramas de fase para os demais sistemas estudados segundo os resultados explicados acima. Os diagramas dos outros sistemas são apresentados nas Figuras 37 a 40 e os valores das temperaturas de fusão e das temperaturas das transições nas fases sólidas são apresentadas nas Tabelas B1 a B5 do Apêndice B.

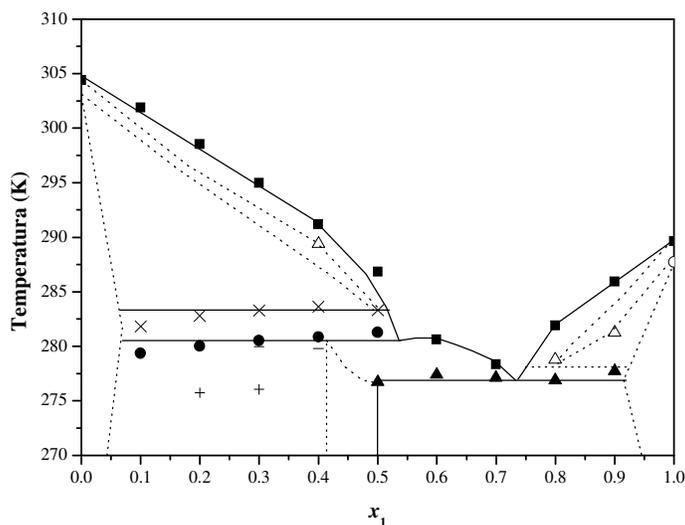


Figura 37. Diagrama de fases do sistema ácido caprílico (1) + ácido caprílico (2). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; × temperatura do ponto metatético; +, —, Δ temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

No diagrama de fases do sistema ácido caprílico (1) + ácido caprílico (2) apresentado na Figura 37 foi possível observar através do termograma um pico referente à reação metatética, principalmente para a composição $x_1 \approx 0,80$. Já para $x_1 \approx 0,90$ não foi possível observar esse pico, fato que faz sentido ao se considerar que nessa composição já se está muito próximo da região de completa solubilidade, o que pode fazer com que a intensidade do pico da reação eutética não seja suficiente para a detecção do equipamento. O fato de ter sido observada para esse sistema essa transição, torna-se mais fácil acreditar que a reação metatética também ocorre após o ponto eutético. Outro ponto interessante do diagrama de fases da Figura 36, também relacionado à reação eutética e a reação metatética, é que na composição $x_1 \approx 0,90$ nota-se, através do posicionamento desse último ponto, um deslocamento do pico referente a reação eutética para temperaturas maiores, aproximadamente a média das temperaturas da reação eutética e da reação metatética para a composição de $x_1 \approx 0,80$, mais uma vez pode-se dizer que houve a sobreposição de ambos os picos, e com o diagrama da Figura 37, essa possibilidade se torna mais concreta.

Na figura 38, além do diagrama de fases do sistema ácido cáprico (2) mais ácido láurico (3), também são mostradas fotos do mesmo sistema obtidas no microscópio óptico à temperatura ambiente usando a luz polarizada. Através dessas imagens fica fácil notar a mudança da fase sólida com o aumento da concentração de ácido caprílico na amostra. Na imagem para amostra com composição $x_2 \cong 0,20$ nota-se a existência de duas fases sólidas diferentes. Uma fase sólida, muito parecida com a imagem da mostra com composição de $x_2 \cong 0,10$, em maior quantidade e outra, principalmente no canto superior esquerdo da imagem, muito semelhante à imagem da amostra com composição de $x_2 \cong 0,45$. Essa mesma comparação pode ser feita para as imagens das amostras com composições de $x_2 \cong 0,60$ e $x_2 \cong 0,90$ nas quais nota-se a co-existência de duas fases sólidas diferentes. As imagens apresentadas na Figura 38 são condizentes e também confirmam a nova divisão da fase sólida proposta nesse trabalho para esses sistemas.

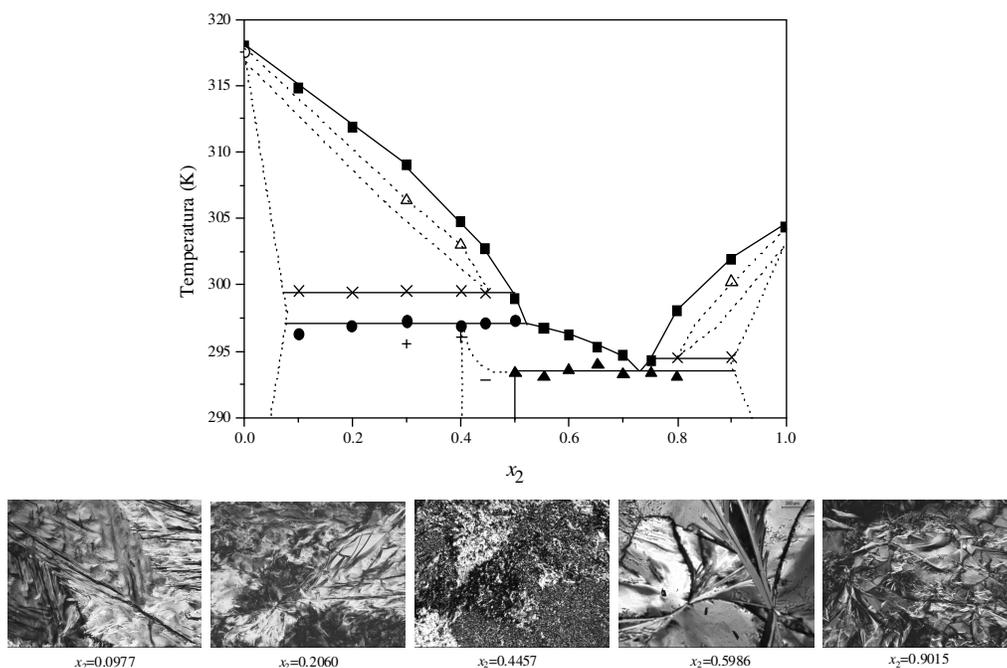


Figura 38. Diagrama de fases e imagens do microscópio óptico do sistema ácido cáprico (2) + ácido láurico (3). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; × temperatura do ponto metatético; +, —, Δ temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

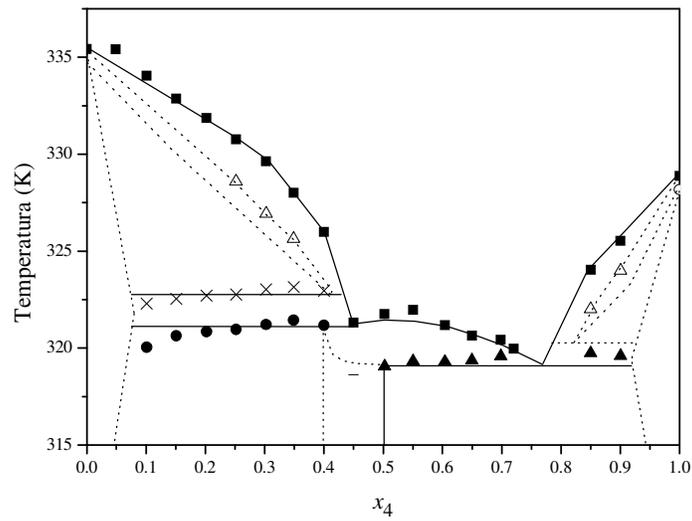


Figura 39. Diagrama de fases e imagens do microscópio óptico do sistema ácido mirístico (4) + ácido palmítico (5). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; × temperatura do ponto metatético; △ temperatura de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

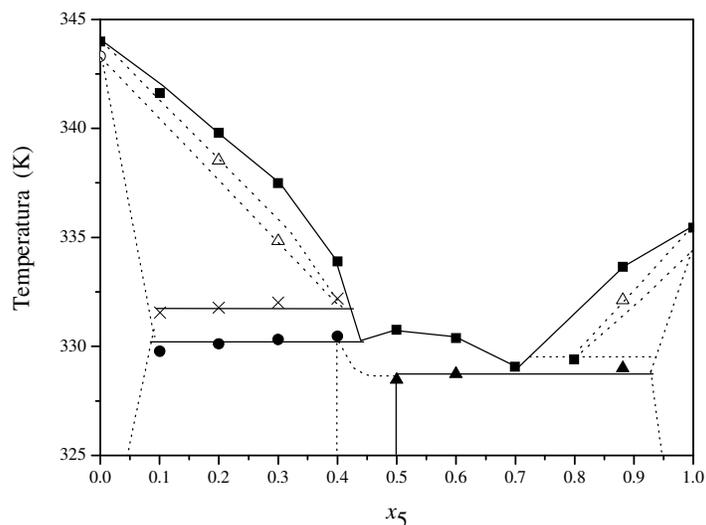


Figura 40. Diagrama de fases do sistema ácido palmítico (5) + ácido esteárico (6). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; × temperatura do ponto metatético; △ temperatura de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

Em um trabalho realizado recentemente com difração de raios-X à temperatura ambiente para os sistemas ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) e ácido mirístico (4) + ácido palmítico (5), ambos com diferença de dois átomos de carbono, foi constatada a existência de uma nova fase cristalina, que nesse trabalho chamamos C, apenas para o sistema ácido láurico + ácido mirístico e não para o outro sistema (GORGA, 2007). Esse fato faz acreditar que esses diagramas de fase podem ser ainda mais complexos, apresentando, com a diminuição da temperatura, uma região de imiscibilidade entre os dois componentes.

Fazendo uma comparação entre as temperaturas da reação eutética desses dois sistemas com a temperatura em que foram estudados por GORGA (2007), 298,15 K, encontra-se uma diferença de aproximadamente 9 K para o sistema ácido láurico + ácido mirístico e de 21 K para o outro sistema. Ou seja, há um indicativo de haver uma temperatura, possivelmente entre 10 e 20 K abaixo da temperatura da reação eutética, na qual o composto C deixa de existir. Dessa forma, ter-se-á também nesses sistemas, um

ponto eutetóide no qual três fases distintas se encontram em ESS: fase mirístico, $C^{4,5}$, a fase palmítico, $C^{5,4}$, e o composto peritético formado, C.

O ponto eutetóide, segundo a literatura (GAMSJAGER *et al.*, 2008), surge devido a uma reação chamada reação eutetóide através da qual, durante o resfriamento de um sistema binário, uma fase sólida γ se transforma em duas outras fases sólidas diferentes, α e β ($\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$). O ponto eutetóide, obedecendo a Regra das Fases, também é um ponto invariante no qual qualquer alteração fará com que o equilíbrio trifásico deixe de existir.

4.3. SISTEMAS GRAXOS COM DIFERENÇA DE QUATRO ÁTOMOS DE CARBONO

4.3.1. Calorimetria

Os diagramas de fase encontrados para esses sistemas são muito parecidos com os encontrados para os sistemas que diferem de dois átomos de carbono, como se pode observar na Figura 41. Ambos os diagramas de fase apresentam ponto eutético e ponto peritético, a diferença para os sistemas que diferem de dois átomos de carbono está em um pequeno deslocamento desses pontos para valores maiores de concentração. Nos sistemas que diferem de dois átomos de carbono, o ponto peritético se encontra a $x_a \cong 0,50$ e para os sistemas que diferem de quatro átomos de carbono o ponto peritético se encontra a $x_a \cong 0,60$. O ponto eutético também sofreu um deslocamento na sua posição muito parecido com o deslocamento do ponto peritético, também na direção do ácido graxo mais leve da mistura.

O diagrama de fases do sistema ácido mirístico + ácido esteárico, apresentado na Figura 41 tem suas regiões de equilíbrio de acordo com a interpretação convencional da literatura, segundo a qual o composto peritético se forma na proporção de 1:1. Essas regiões são:

- Duas de equilíbrio sólido-sólido que são delimitadas pela temperatura do peritético e pela temperatura do eutético: $C^{6,4} + C$, $C^{4,6} + C$.
- Três regiões de ESL, acima da temperatura do peritético e da temperatura do eutético e abaixo da linha *liquidus*: $C^{6,4} + l$, $C + l$, $C^{4,6} + l$.
- Uma única fase líquida, formada por ambos os componentes, acima da linha *liquidus*: l

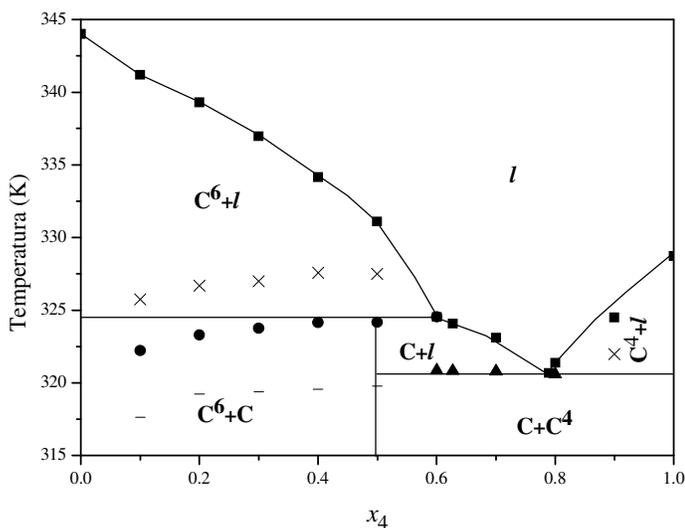


Figura 41. Diagrama de fases do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, – temperaturas de transição na fase sólida.

Além do deslocamento dos pontos peritético e eutético para valores maiores de concentração do ácido graxo mais leve, na Figura 41 nota-se a existência de uma transição na fase sólida que geralmente não era observada para os sistemas que diferem de dois átomos de carbono. A existência dessa transição sólido-sólido, que parece ocorrer em toda a faixa de composição, mas que só é perceptível nas composições ricas no ácido graxo mais pesado, faz com que os termogramas desses sistemas também sejam muito complexos para interpretar.

Os termogramas do sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (2) são apresentados na Figura 42, foram escolhidos por representarem muito bem todo o conjunto de dados e por ser neles mais visível a presença dos subpicos. Para as composições $x_1 \cong 0,20$ e $x_1 \cong 0,40$ é fácil observar a presença de um pico em uma temperatura menor que a temperatura do pico do ponto peritético, o qual está indicado na figura pela flecha. Com o aumento da concentração de ácido caprílico ($x_1 > 0,70$), o primeiro pico do termograma, atribuído à transição sólido-sólido, foi sobreposto pelo pico do ponto eutético que se torna

mais intenso conforme se aproxima da composição do ponto eutético. Essa sobreposição é mais perceptível com o aumento da escala, Figura 42b, e torna-se possível observar a sobreposição pela irregularidade do pico do termograma mesmo para $x_1 \cong 0,80$.

Os termogramas dos demais sistemas, inclusive do sistema ácido mirístico + ácido esteárico, apresentam esse mesmo comportamento, sugerindo que, também nesse caso, antes da linha *liquidus* outras transições acontecem, além da reação peritética e da reação eutética. Mais uma vez esses diagramas parecem ser mais complexos do que os que foram apresentados na literatura (BAILEY, 1950; SMALL, 1986).

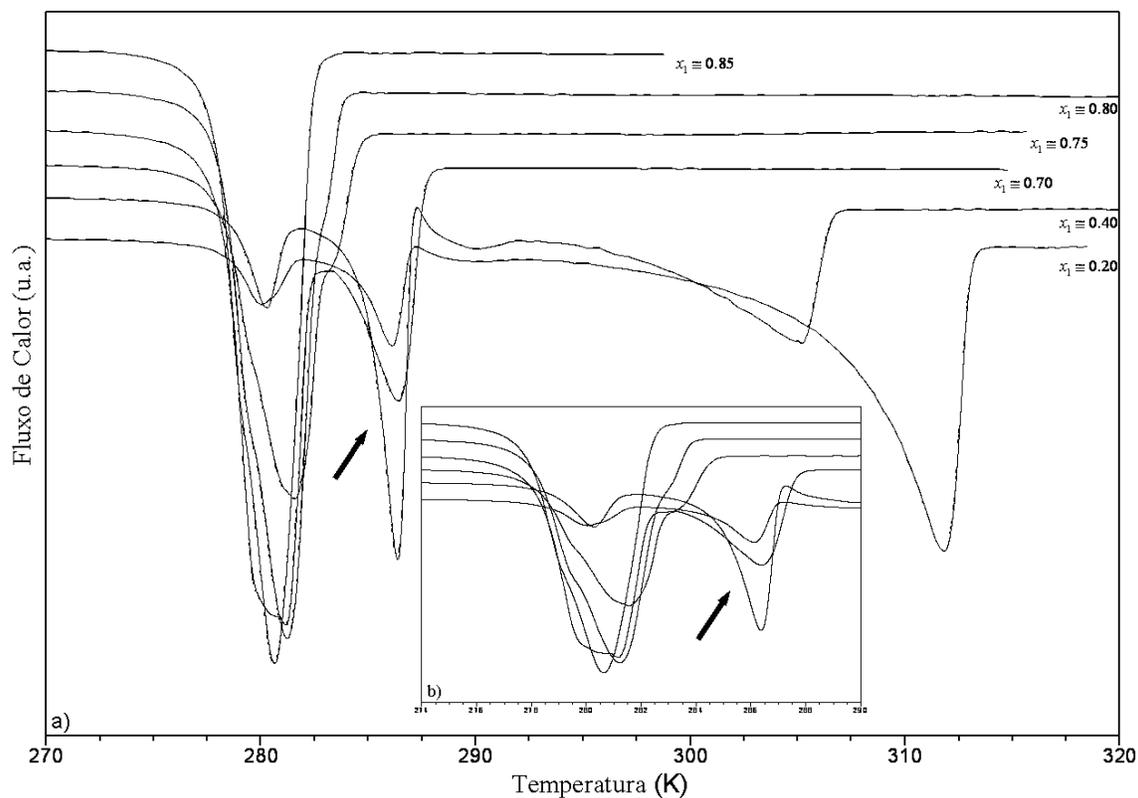


Figura 42. Termogramas do sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (3).

Foram calculadas as entalpias dos picos relacionados às transições do peritético e do eutético integrando-se a área dos mesmos com o próprio programa do DSC. Os valores calculados das entalpias para o sistema ácido cáprico (2) + ácido mirístico (4) e um ajuste feito a esses valores de entalpia são mostrados na Figura 43. Por esse ajuste pode-se

confirmar, novamente, a existência de uma região de miscibilidade nas extremidades do diagrama de fases porque as regiões bifásicas não se estendem até os componentes puros.

O ponto onde as duas retas ajustadas aos valores da entalpia, da reação eutética, se cruzam é a composição do ponto eutético que, para esse sistema, está em torno de $x_2 \cong 0,80$. Para todos os outros sistemas que diferem de quatro átomos de carbono o ponto eutético se localiza, aproximadamente, nessa mesma fração molar.

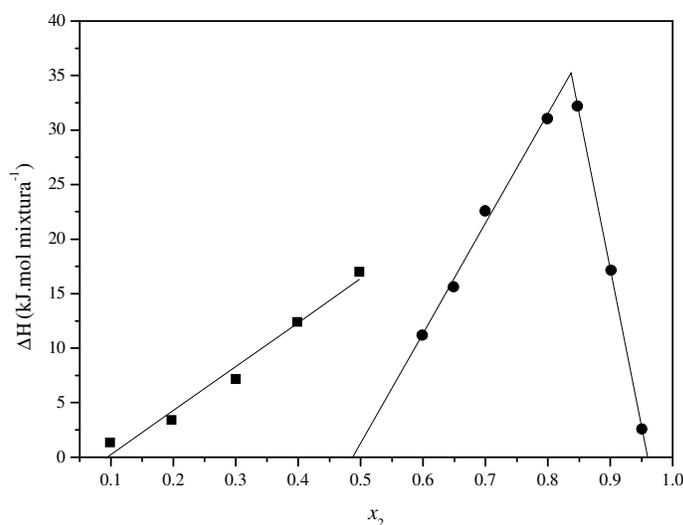


Figura 43. Gráfico de Tamman para o sistema ácido cáprico (2) + ácido mirístico (4).

Partindo-se desses novos resultados encontrados novamente se propõe um diagrama de fases, para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico, com formação de solução sólida nos extremos do mesmo como mostra a Figura 44.

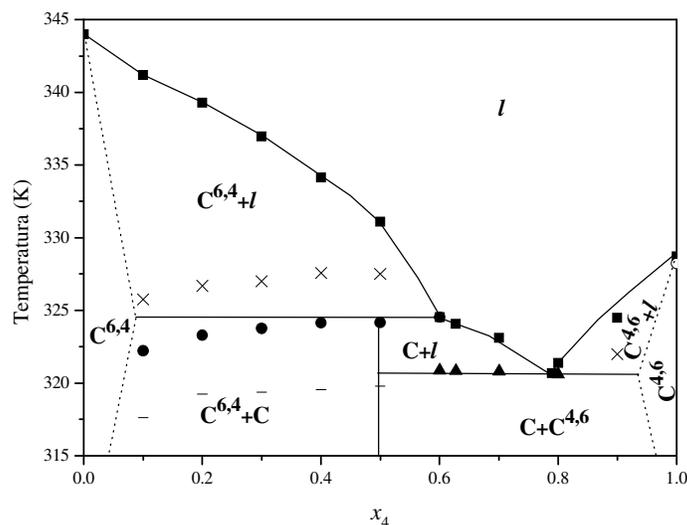


Figura 44. Diagrama de fases parcial para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; x, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do ácido graxo puro.

Esse diagrama, mesmo com formação de solução sólida, continua obedecendo à regra das fases porque não existe em nenhum ponto mais que três fases em equilíbrio.

4.3.2. Espectroscopia FT-Raman

Através da espectroscopia FT-Raman, nas mesmas regiões destacadas na sessão 4.2.2., pode-se notar mudanças nos espectros, muito parecidas com as obtidas para os sistemas com diferença de dois átomos de carbono entre as cadeias.

A Figura 45 apresenta o espectro para algumas composições do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) antes da fusão (linha pontilhada) e para as mesmas composições após a fusão (linha sólida) a 313,15 K.

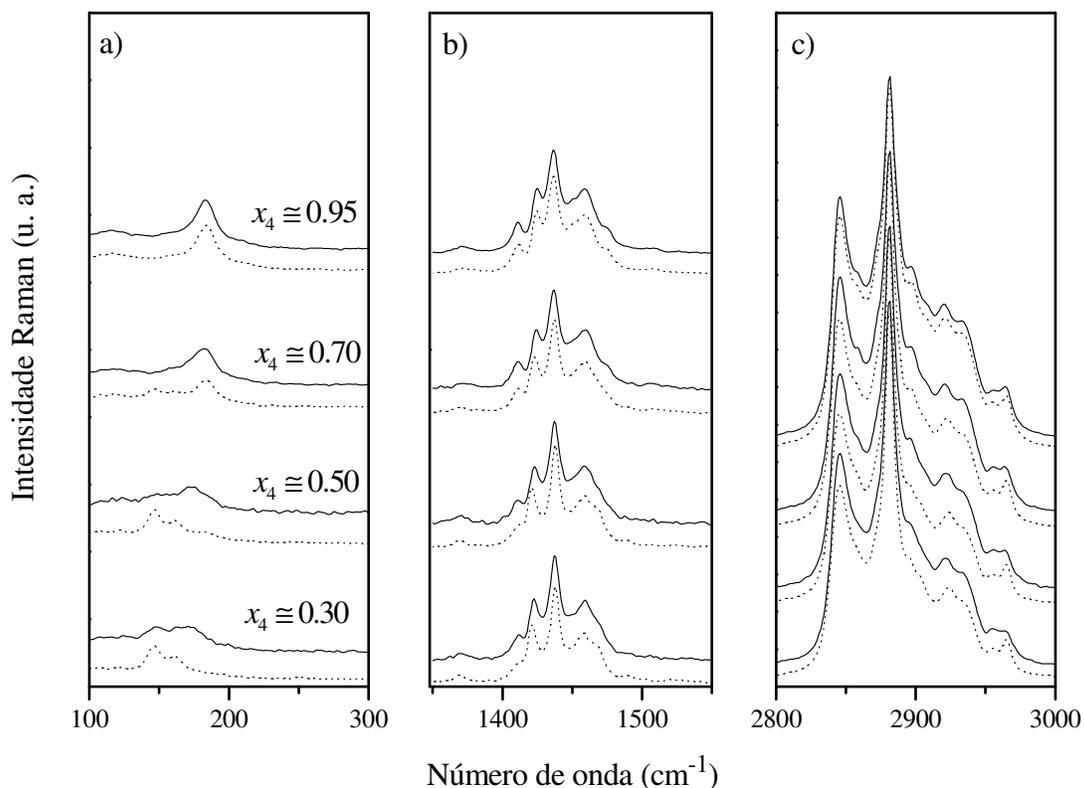


Figura 45. Espectros FT-Raman para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) a 313,15 K.

Na Figura 45a, as bandas LAM-3 do ácido mirístico ($\cong 185 \text{ cm}^{-1}$) e do ácido esteárico ($\cong 147 \text{ cm}^{-1}$) podem ser vistas no espectro de todas as amostras antes da fusão. Exceto para as composições de $x_4 \cong 0,30$ e $x_4 \cong 0,95$, valores de concentrações onde essas bandas não são perceptíveis devido ao sinal muito pequeno que pode ser atribuído à pequena quantidade de ácido mirístico e de ácido esteárico na amostra, respectivamente. Nos espectros das amostras, após a fusão e recristalização, apenas uma banda é observada ($\cong 175 \text{ cm}^{-1}$) um valor intermediário ao valor das bandas dos ácidos graxos puros, indicando que, após a fusão, a mistura não é apenas uma mistura de dois sólidos puros.

Para a região entre 1350 e 1550 cm^{-1} , Figura 45b, a banda a aproximadamente 1425 cm^{-1} sofre um deslocamento para cima e perde intensidade após a fusão e recristalização das amostras. Na região $\nu\text{C-H}$, Figura 45c, há uma diminuição da razão da

intensidade (2881 cm^{-1})/(2845 cm^{-1}) das amostras após a fusão e um pequeno aumento da intensidade das bandas entre $2900\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. Esses efeitos são mais visíveis para a composição $x_4 \cong 0,50$ e estão associados ao aumento da desordem conformacional, principalmente a diminuição da razão da intensidade (2881 cm^{-1})/(2845 cm^{-1}) que indica um aumento das conformações *gauche* dentro da cadeia carbônica, provavelmente associadas com os defeitos na interface lamelar da fase C (DORSET, 2004). Esse efeito é mais perceptível quanto maior a temperatura.

A Figura 46 mostra o espectro FT-Raman do mesmo sistema ácido mirístico + ácido esteárico, Figura 43, a $322,15\text{ K}$, para as composições $x_4 \cong 0,50$, antes e após a fusão da amostra, e $x_4 \cong 0,55$, após a fusão e recristalização. Nessa Figura, apesar do aumento da composição, notam-se pequenas diferenças entre uma curva e outra, indicando que ambas as composições ainda estão sólidas a essa temperatura. Segundo a interpretação clássica (NÝVLT, 1977), a partir da composição $x_4 \cong 0,50$, deveria haver líquido na amostra, sendo a porção desse líquido crescente com a composição o que não é observado na Figura 46, ou seja, a amostra permanece sólida com o aumento da composição.

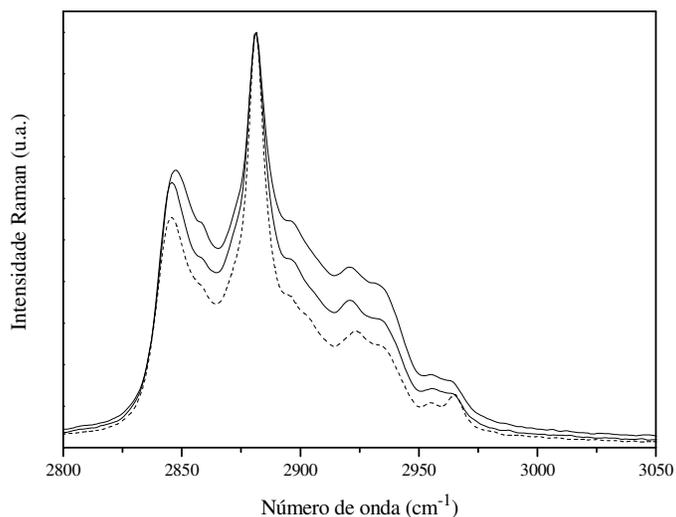


Figura 46. Espectros FT-Raman para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) a $322,15\text{ K}$ na faixa de $2800 - 3050\text{ cm}^{-1}$. De cima para baixo: $x_4 \cong 0,55$, $x_4 \cong 0,50$, linha pontilhada mistura física.

Uma outra evidência de que a interpretação convencional também não se encaixa para esses sistemas que diferem de quatro átomos de carbono é apresentada na Figura 47. Nessa Figura, espectros FT-Raman para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) para a composição $x_4 \cong 0,30$ são dados para diferentes temperaturas. Pode-se observar que só há uma alteração dos espectros para a temperatura de 335,15 K, enquanto que para os outros valores de temperatura, os espectros não sofrem mudança, o que confirma mais uma vez que na região entre 322,15 e 330,15 K só existe sólido, contradizendo mais uma vez a interpretação clássica (NÝVLT, 1977), segundo a qual, essa região seria uma região de ESL.

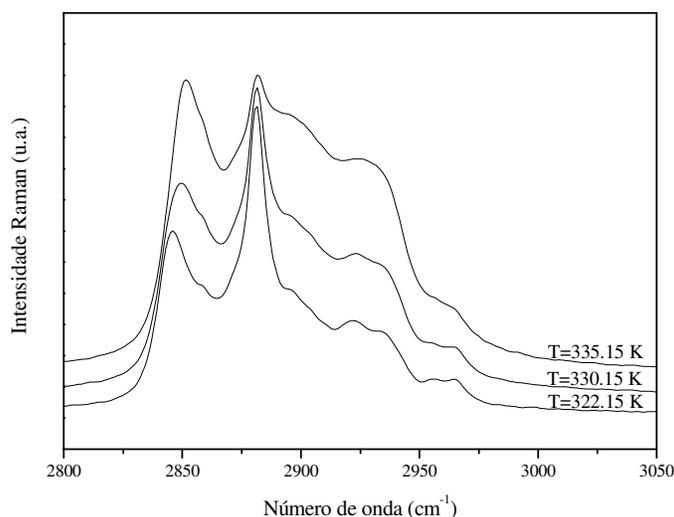


Figura 47. Espectros FT-Raman para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico na composição $x_4 \cong 0,30$ em função da temperatura na faixa de 2800 – 3050 cm^{-1} .

Esses resultados de espalhamento Raman comprovam que o composto peritético para esses sistemas também não se forma na proporção de 1:1 como a literatura diz (BAILEY, 1950; SMALL, 1986). Embora não se saiba exatamente qual é a estequiometria do composto formado no novo diagrama de fases proposto, Figura 48, a região na qual o composto formado coexiste com líquido se torna menor, tendo como fronteira o ponto peritético.

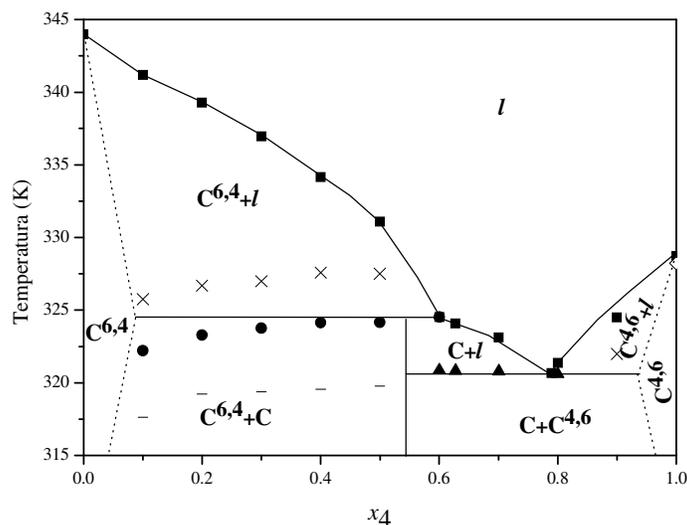


Figura 48. Diagrama de fases parcial para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico. ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do ácido graxo puro.

Também para essa proposta a Regra das Fases continua sendo válida por não haver mais do que três fases em equilíbrio, como esperado.

4.3.3. Difractometria de raios-X

O difratograma do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) é mostrado na Figura 48 para diferentes composições na faixa de $4^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ e $18^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$. Novamente, é grande a semelhança entre os difratogramas dos ácidos graxos puros com as misturas de $x_4 \cong 0,95$ e $x_4 \cong 0,05$ principalmente na faixa de $4^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$, indicando juntamente com o diagrama de Tamman a existência de uma região monofásica de solução sólida nos extremos do diagrama de fases. A semelhança entre os difratogramas dos ácidos graxos puros com as misturas já não é muito grande para a faixa de $18^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$ porque o aumento na diferença de números de carbonos entre as cadeias graxas pode diminuir a interação entre elas o que dificulta a análise dos resultados.

Na Figura 49a, para $x_4 \cong 0,25$, nota-se o surgimento de um novo pico em $2\theta \cong 7,5^\circ$. Esse pico é atribuído à nova fase C que, nessa composição, coexiste com a fase C⁶ cujos picos observados a $x_4 \cong 0,05$ ainda estão presentes. Com o aumento da concentração de ácido mirístico na mistura, $x_4 \cong 0,55$, só se observa o pico relacionado à nova fase C em $2\theta \cong 7,5^\circ$ indicando a existência de uma região monofásica, com completa miscibilidade dos dois ácidos graxos. Com um novo aumento da concentração de ácido mirístico, para $x_4 \cong 0,65$, aparece outro pico em $2\theta \cong 8^\circ$, correspondente à fase C⁴, e coexiste com a fase C até concentrações $x_4 \cong 0,95$, onde apenas os picos do ácido mirístico puros existem, embora em menor intensidade.

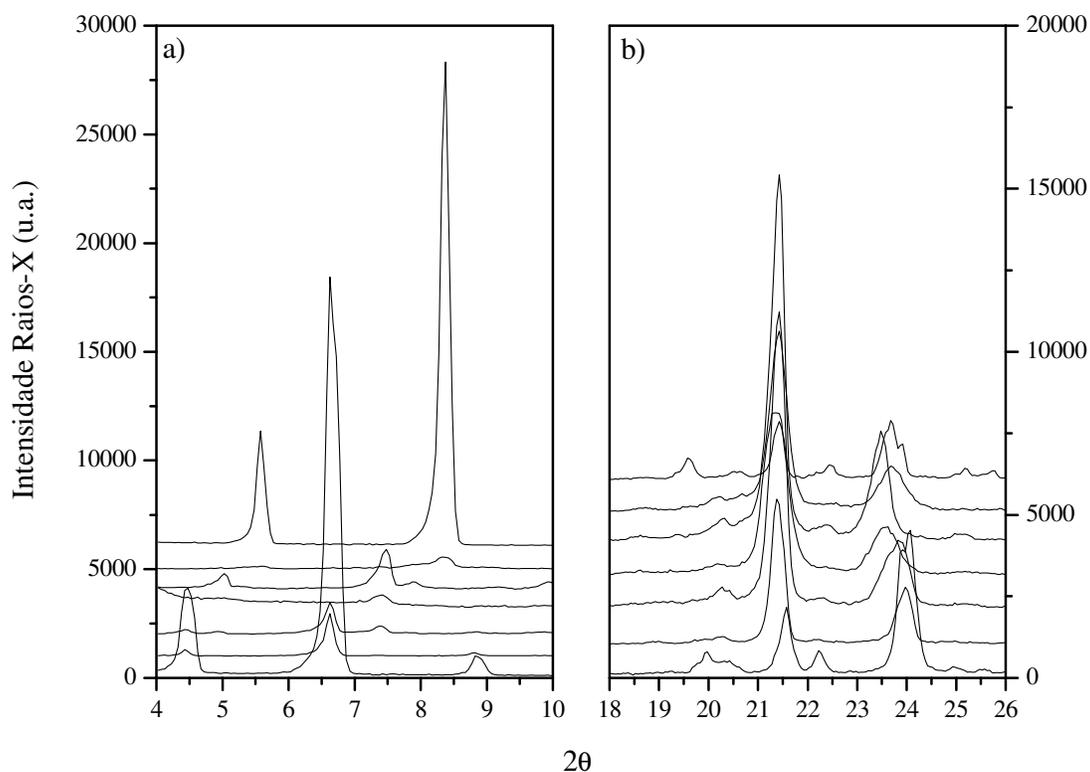


Figura 49. Difratoograma do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) para $T = 313,15$ K. De cima para baixo: $x_4 = 1,00$, $x_4 \cong 0,95$, $x_4 \cong 0,65$, $x_4 \cong 0,55$, $x_4 \cong 0,25$, $x_4 \cong 0,05$ e $x_4 = 0,00$; a) $4^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$; b) $18^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$.

Na Figura 49b, na região de $18^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$, não se observa o surgimento de um novo pico como foi observado para os sistemas com diferença de dois átomos de carbono. Observa-se apenas um pequeno deslocamento para a esquerda do pico a aproximadamente $2\theta \geq 23,9^\circ$ e a perda da intensidade, indicando que, com o aumento da concentração, surge uma nova estrutura cristalina que se consolida para $x_4 \cong 0,55$. Para valores maiores que $x_4 \cong 0,55$ esse mesmo pico, $2\theta \geq 23,9^\circ$, começa a se deslocar novamente para a direita, tendendo ao ácido mirístico puro.

O efeito da temperatura nos difratogramas também foi avaliado e é mostrado na Figura 50 para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico na composição $x_4 \cong 0,65$. O aumento da temperatura de 303,15 K para 318,15 K causa um deslocamento do pico a $2\theta \cong 24^\circ$, indicando um rearranjo da estrutura cristalina devido ao aumento da temperatura. Um novo aumento da temperatura de 318,15 K para 322,15 K causa o desaparecimento dos picos relacionados à fase C^4 , permanecendo apenas os picos relacionados à fase C, $2\theta \cong 7^\circ$, enquanto a fusão da outra fase é confirmada pelo alargamento dos picos e pelo desvio da linha base do difratograma.

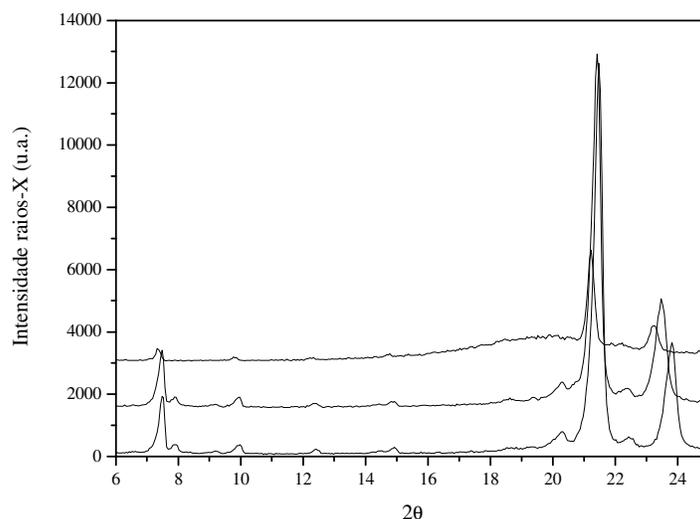


Figura 50. Difratograma do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) para $x_4 \cong 0,65$. De cima para baixo: T=322,15 K, T=318,15 K e T=303,15 K.

Com base nesses novos resultados, propõe-se um novo diagrama de fases, apresentado na Figura 51. Esse novo diagrama passa a ter oito regiões de equilíbrio, sendo três de ESL ($C^6 + l$, $C + l$, $C^4 + l$), três regiões monofásicas (C^6 , C , C^4) e duas regiões de ESS ($C^6 + C$, $C^4 + C$).

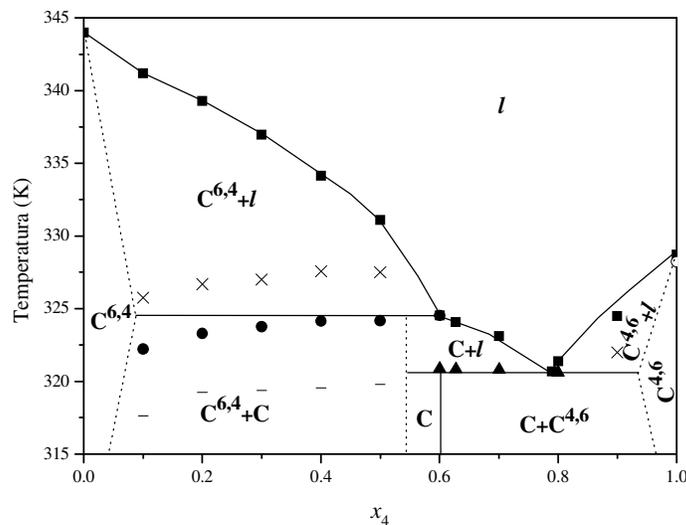


Figura 51. Diagrama de fases parcial para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico. ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do ácido graxo puro.

A regra das fases também é obedecida para essa nova proposição, não havendo mais do que três fases em equilíbrio ao mesmo tempo.

4.3.4. Microscopia óptica

As imagens apresentadas na Figura 52 foram obtidas para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) na composição $x_4 \cong 0,50$ entre 323 e 333 K com uma taxa de aquecimento de $0,1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Na Figura 52, 323,15 K, a amostra está completamente sólida devido à forma irregular que os cristais apresentam em suas bordas. Com aumento da temperatura para 325,15 K os cristais assumem uma forma mais arredondada, devido à

fusão parcial que sofrem com o aumento da temperatura. Para a temperatura de 326,15 K, a porção de líquido presente na lamínula é maior, mas dá-se início à recristalização que é indicada pelas flechas. Na imagem obtida a 327,15 K, parte do líquido formado a temperaturas menores está sólido novamente. Para a temperatura de 327,65 K observa-se que a amostra volta a se fundir com o desaparecimento quase completo dos cristais que estavam indicados pela flecha. Finalmente, na temperatura de 331,15K, a amostra ainda apresenta alguns cristais que são observados como pontos brancos.

Aplicando-se também a Regra da Alavanca para o diagrama de fases do sistema ácido mirístico + ácido esteárico seguindo a interpretação convencional, nas mesmas temperaturas em que foram obtidas as imagens da Figura 52, encontram-se os valores apresentados na Tabela 9 para quantidade de líquido.

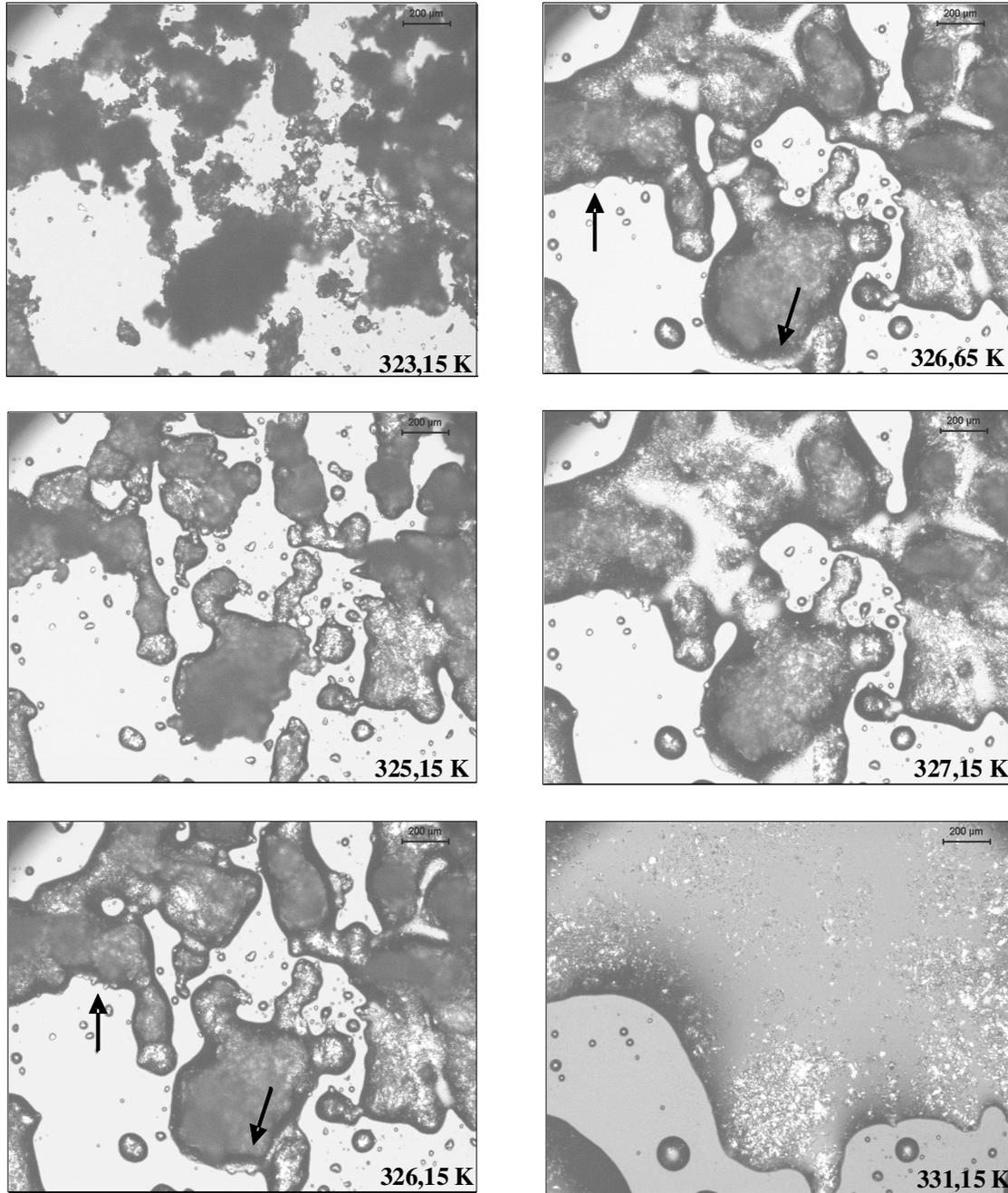


Figura 52. Imagens do microscópio óptico do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) para a composição $x_4 \cong 0,50$.

Aplicando-se a Regra da Alavanca a esse sistema, Tabela 8, nota-se que a quantidade de líquido que é observada nas imagens da Figura 52b até 52e não condiz com o

resultado encontrado através da aplicação dessa regra. A porção de líquido observada nas imagens é sempre menor que a porção que resulta da Regra da Alavanca. Indicando novamente que a interpretação convencional não está correta.

Tabela 9 – Resultados da aplicação da Regra da Alavanca para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6).

Figura 51 Temperatura (K)	Diagrama de Fases Convencional
325,15	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,60} \times 100 \cong 83\%$
326,15	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,58} \times 100 \cong 86\%$
326,65	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,57} \times 100 \cong 88\%$
327,15	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,56} \times 100 \cong 89\%$
331,15	$\%liq = 100\%$

A partir de todos os resultados encontrados e principalmente dos resultados do microscópio óptico é possível propor novamente um diagrama de fases muito diferente do que se encontra na literatura e muito parecido com os diagramas em que as cadeias carbônicas que formam a mistura diferem de dois átomos de carbono. O diagrama de fases para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) com suas novas regiões é apresentado na Figura 53.

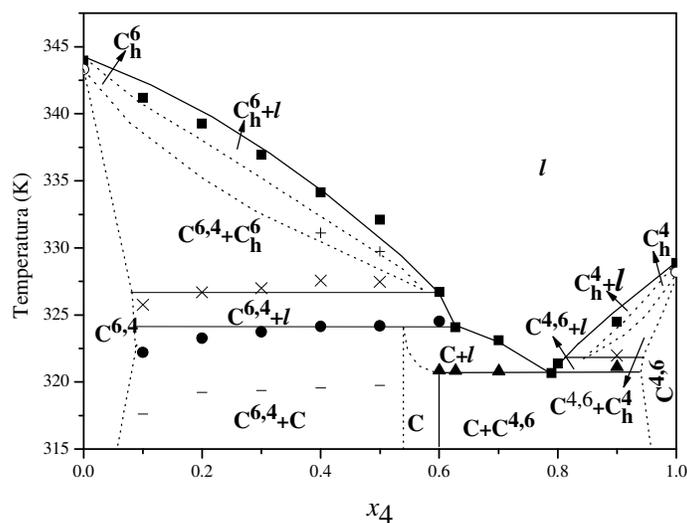


Figura 53. Diagrama de fases do sistema ácido mirístico + ácido esteárico. ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; × temperatura do ponto metatético; +, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do ácido graxo puro;

O diagrama de fases da Figura 53 se divide em:

- quatro regiões de equilíbrio sólido-sólido: $C^{6,4} + C$, $C^{6,4} + C_h^6$, $C + C^{4,6}$, $C^{4,6} + C_h^4$.
- cinco regiões de equilíbrio sólido-líquido: $C^{6,4} + l$, $C_h^6 + l$, $C + l$, $C^{4,6} + l$, $C^4 + l$.
- cinco regiões monofásicas abaixo da linha *liquidus*: $C^{6,4}$, C_h^6 , $C^{4,6}$, C_h^4 , C .

Também para esse novo diagrama de fases a Regra das Fases continua sendo obedecida, inclusive para o ponto metatético que mesmo sem se conhecer sua localização exata não apresenta mais que três fases em equilíbrio.

A existência de múltiplas regiões nos diagramas de fase também é observada através da microscopia, usando a luz polarizada, e é apresentada para o sistema ácido cáprico (2) + ácido mirístico (4) nas imagens que acompanham do diagrama de fases da

Figura 54. Essas imagens foram obtidas a temperatura ambiente e mostra as diferentes fases que estão em equilíbrio no diagrama como proposto na Figura 53.

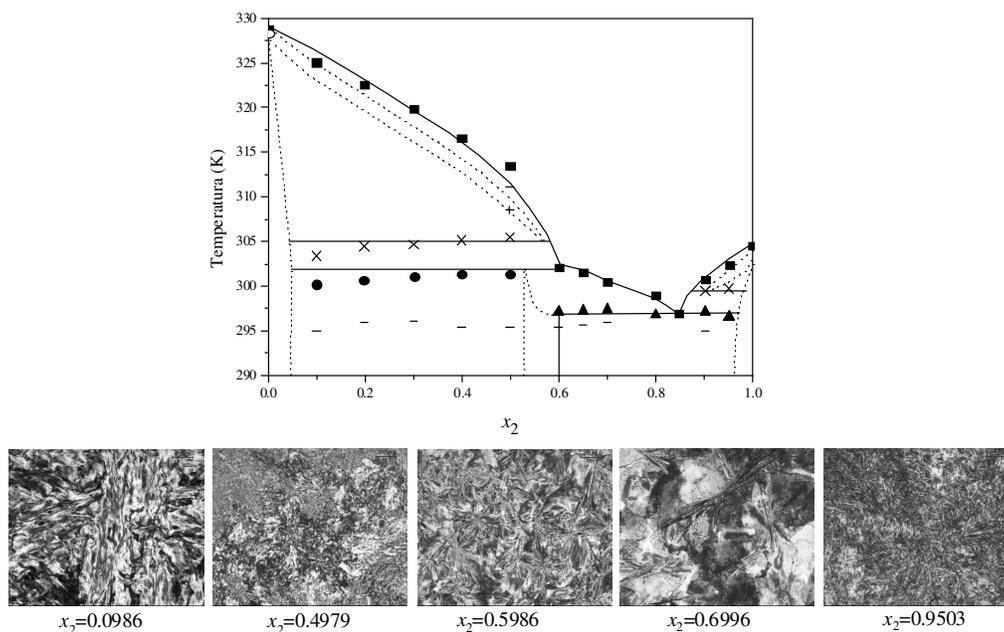


Figura 54. Diagrama de fases do sistema ácido cáprico (2) + ácido mirístico (4) e imagens feitas com o microscópio óptico.

De acordo com a interpretação convencional dos diagramas de fase (NÝVLT, 1977) é impossível existir líquido antes da composição do ponto peritético, no caso do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6) a aproximadamente $x_4 \cong 0,60$. Na Figura 55 são mostradas imagens do microscópio óptico para esse sistema a 318,15 K e 322,15 K para $x_4 \cong 0,50$, $x_4 \cong 0,55$ e $x_4 \cong 0,60$. Para a temperatura menor, as amostras estão sólidas em todas as composições, Figuras 55a, 55c e 55e. Com aumento da temperatura para 322,15 K não se nota diferença alguma na Figura 55b, mas na Figura 55d é possível notar uma forma mais arredondada de alguns cristais, indicando a presença, embora em quantidade muito pequena, de líquido na amostra. O mesmo acontece para a amostra da Figura 55f, mas em maiores quantidades que na figura anterior. A existência de líquido antes do ponto peritético, como mostrado na Figura 55 à temperatura de 322,15 K, também confirma o diagrama de fase apresentado na Figura 54.

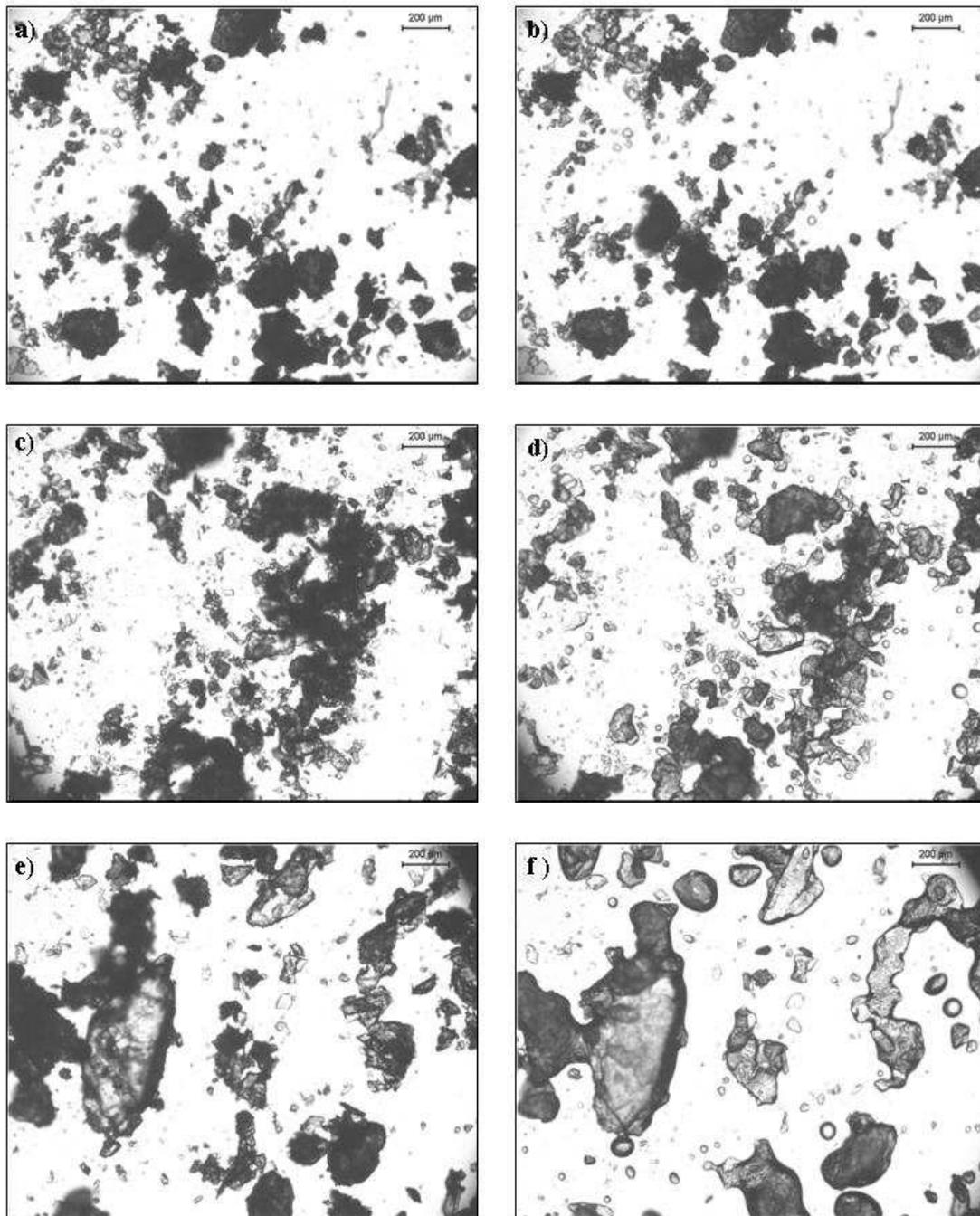


Figura 55. Imagens do microscópio óptico do sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6). a e b $x_4 \cong 0.50$; c e d $x_4 \cong 0.55$; e e f $x_4 \cong 0.60$; Coluna da esquerda a 318.15 K e coluna da direita a 322.15 K.

Embora exista uma contradição entre os resultados de espalhamento Raman da Figura 46 e os apresentados na Figura 55, essa contradição pode-se explicar ao se atribuir à composição de $x_4 \cong 0,55$ a fronteira entre as duas regiões ($C^{6,4} + C$ e $C+l$). Também pelo fato de as amostras utilizadas em ambas as técnicas não serem as mesmas, fato que pode causar uma variação da composição de cada amostra, que embora pequena, permite que cada uma das análises tenha sido realizada em uma região distinta.

Os diagramas de fase dos demais sistemas estudados com diferença de quatro átomos de carbono entre as cadeias dos ácidos graxos que formam a mistura são apresentados nas Figuras 56 e 57 e as temperaturas de fusão e das transições na fase sólida são apresentadas nas Tabelas C1 a C4 do Apêndice C.

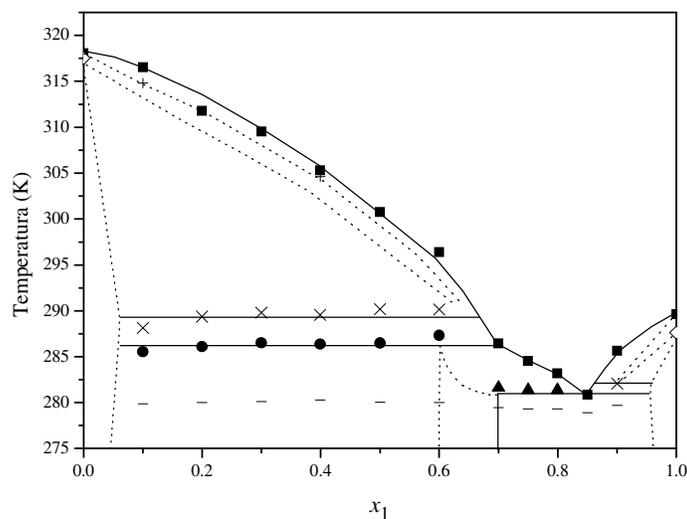


Figura 56. Diagrama de fases do sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (3). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; × temperatura do ponto metatético; Δ, + temperaturas de transição na fase sólida; ◇ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

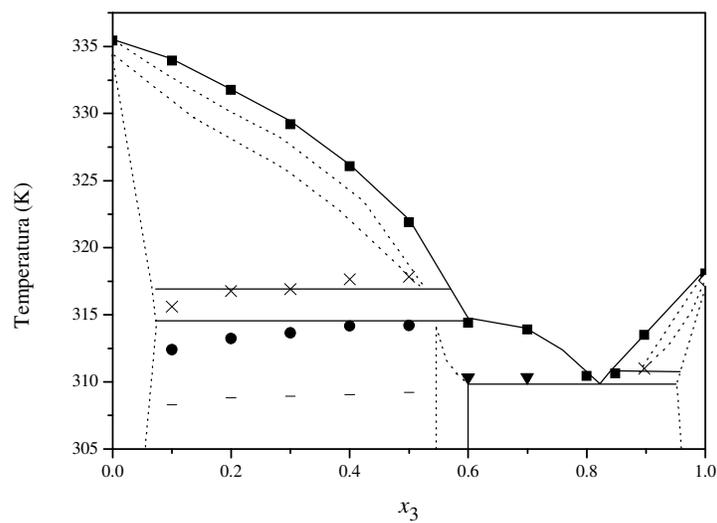


Figura 57. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido palmítico (5). ■ temperatura de fusão; ● temperatura do ponto peritético; ▲ temperatura do ponto eutético; × temperatura do ponto metatético; Δ temperatura de transição na fase sólida; ◇ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

Para todos os sistemas com diferença de quatro átomos de carbono nota-se a existência de uma transição sólido-sólido logo abaixo da temperatura do ponto eutético. Para os sistemas ácido cáprico (2)+ ácido mirístico (4), Figura 54, e para o sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (3), Figura 56, essa transição foi observada para toda a faixa de composição dos diagramas de fase. O mesmo não aconteceu para os sistemas formados pelo ácido láurico (3) + ácido palmítico (5), Figura 57, e para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6), Figura 53, nos quais essas transições são observadas apenas na região de equilíbrio sólido-sólido antes da região monofásica C.

A existência dessa transição sólido-sólido logo abaixo da temperatura eutética induz a pensar que pode haver um ponto eutetóide, equilíbrio de 3 fases sólidas, nesses sistemas e que essa transição observada é a temperatura na qual ocorre a reação eutetóide. Como não há na literatura nenhum estudo sobre esses sistemas em temperaturas menores que as apresentadas nesse trabalho e muito menos um estudo cristalográfico como o realizado por GORGA (2007) não é exagero supor a ocorrência da reação eutetóide. Mas,

segundo os resultados de difratometria mostrados na Figura 49 para o sistema ácido mirístico + ácido esteárico, existe uma região monofásica, C, à temperatura de 313,15 K, temperatura menor que a temperatura na qual se observa essa transição, aproximadamente 319 K. A existência dessa região monofásica a temperatura de 313,15 K, não permite aceitar a suposição da ocorrência de uma reação eutetóide em torno dos 319 K porque com a diminuição da temperatura deveria surgir uma região com duas fases diferentes, cada uma referente a um ácido graxo, em quase todas as composições do diagrama de fase.

A afirmação acima não implica na inexistência da reação eutetóide, mas como discutido para os sistemas com diferença de dois átomos de carbono, essa reação deve ocorrer pelo menos 10 K abaixo da temperatura eutética do sistema.

Mais uma vez encontra-se uma transição na fase sólida que não pode ser facilmente esclarecida. Análises de difratometria foram realizadas para temperaturas abaixo e acima dessa transição para algumas frações molares, mas não foi possível notar nesses difratogramas nenhuma diferença na estrutura cristalina, mas como já mencionado anteriormente, existem formas polimórficas dos ácidos graxos que são muito semelhantes entre si de forma que mesmo com a difratometria é difícil indentificá-las, mas não significa que a transição observada não seja uma transição polimórfica (MORENO *et al.*, 2007).

Como a diferença no número de átomos de carbono é igual para todos esses sistemas, quatro átomos, essa transição não se relaciona, pelo menos diretamente, com a diferença de átomos que existe entre as cadeias que formam a mistura.

Considerando-se agora cada um dos ácidos graxos que formam esses sistemas se pode notar que essa transição só é observada em toda composição do diagrama de fase quando os ácidos graxos de maior ponto de fusão da mistura são os que apresentam a menor cadeia, ácido láurico e o ácido mirístico, quando comparado aos ácidos de maior ponto de fusão, ácido palimítico e ácido esteárico.

Outro ponto que leva a acreditar que é o tamanho de cada cadeia que influência nessa transição é que a transição só é observada em toda composição do diagrama de fase quando os ácidos graxos de maior ponto de fusão da mistura são os que apresentam a menor cadeia, ácido láurico e o ácido mirístico. Quando esses mesmos ácidos passam a ser os ácidos de menor temperatura de fusão da mistura a transição não é mais notada em toda

faixa de composição do diagrama. Se isso for verdade, quatorze é o menor número de átomos que a cadeia graxa pode apresentar para que essa transição seja observada em toda faixa de composição. Dessa maneira essa transição pode ser relacionada ao tamanho de cada cadeia graxa que forma a mistura sendo as cadeias menores, no caso ácido láurico e o ácido mirístico, o impedimento dessa transição.

4.4. SISTEMAS COM DIFERENÇA DE SEIS E OITO ÁTOMOS DE CARBONO

4.4.1. Calorimetria

Sistemas que diferem de seis e oito átomos de carbono foram anteriormente determinados por calorimetria (ROLEMBERG, 2002; COSTA, 2004). Os diagramas de fases desses sistemas são muito semelhantes entre si e se mostram, a princípio, diferentes dos diagramas anteriores, pela ausência do ponto peritético.

Na Figura 58 é apresentado o diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) e segundo a classificação de Nývlt (1977) apresenta as seguintes regiões:

- uma região de equilíbrio sólido-sólido: $C^6 + C^3$;
- duas de equilíbrio sólido-líquido: $C^6 + l$, $C^3 + l$;
- uma região formada pelos ácidos graxos líquidos.

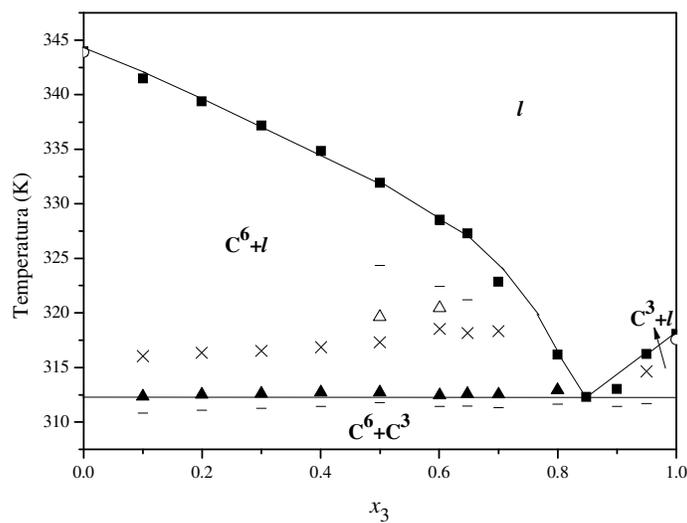


Figura 58. Diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido esteárico. ■ temperatura de fusão; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, Δ, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

Como pode ser observado na Figura 58 para o sistema ácido láurico + ácido esteárico, existem algumas transições na região de ESL que no trabalho de Costa (2004) e Rolemberg (2002) não foram esclarecidas. A princípio, essas transições parecem ser mudanças na estrutura cristalina do ácido esteárico que permanece sólido em meio à solução. Mas, comparando esse diagrama aos diagramas que diferem de dois e quatro átomos de carbono têm-se a sensação, principalmente pela presença dessas transições na região de ESL, que os sistemas que diferem de seis átomos de carbono não são tão simples.

Infelizmente a análise minuciosa dos termogramas desses sistemas não traz nenhuma informação, além de novas transições abaixo da linha *liquidus*, através da qual se possa inferir sobre a existência ou não do ponto peritético. Ainda assim, os termogramas dos desses sistemas não deixam de ser complexos e nem se tornam mais fáceis de interpretar que os termogramas dos demais sistemas já apresentados nesse trabalho. A Figura 59 mostra os termogramas para algumas composições do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6). Para todas as composições, é fácil observar a existência de dois picos sobrepostos, o pico, provavelmente de uma transição sólido-sólido, que ocorre um pouco

antes da temperatura da reação eutética e o pico da própria reação eutética, a aproximadamente 310 K. O aumento da composição torna o pico observado a aproximadamente 317 K mais intenso e também faz com que novos picos passem a ser observados, $x_3 \cong 0,50$.

O estudo exaustivo dos termogramas desses sistemas não traz nenhuma informação extra sobre as transições observadas e continua-se, então, sem nenhuma indicação da existência do ponto peritético.

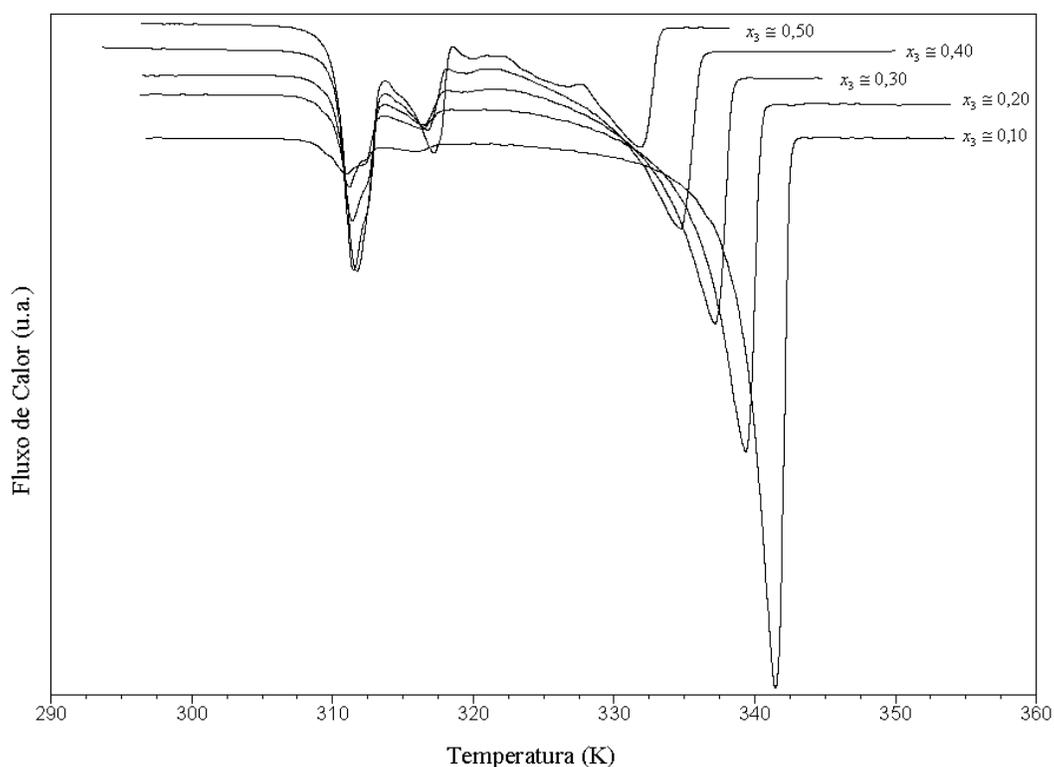


Figura 59. Termograma do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).

Através do cálculo da entalpia da transição a aproximadamente 310 K, a transição eutética, foi construído o diagrama da Tamman para o sistema ácido láurico + ácido esteárico que é mostrado na Figura 60. Surpreendentemente o diagrama de Tamman, vale lembrar que foi calculada a entalpia apenas do pico referente a transição eutética, tem um comportamento muito diferente do esperado. Sabe-se que a energia envolvida na reação

eutética, quando plotada em função da composição da amostra, é linearmente crescente até o ponto eutético, onde atinge seu máximo e depois decresce também linearmente (CHERNIK, 1995; INOUE, HISATSUGU, ISHIKAWA *et al.*, 2004). O que se observa na Figura 60 é que o aumento da entalpia tem o comportamento descrito apenas para o intervalo $0,50 \leq x_3 \leq 1,0$ e para $x_3 \leq 0,50$ o comportamento energético da transição observada é crescente, mas não é coerente com o comportamento esperado para uma transição eutética. Ou seja, a transição a aproximadamente 310 K pode ser, a partir da composição de $x_3 \cong 0,50$ até $x_3 \cong 1,0$, relacionada à reação eutética e para composições menores que essa $x_3 \cong 0,50$, segundo o diagrama de Tamman trata-se de uma outra transição que aqui será tratada como uma transição sólido-sólido que infelizmente precisa de outros tipos de experimentos para ser precisamente descrita. Essa é a primeira evidência de que a transição eutética não ocorre em toda a faixa de composição do diagrama de fases e reforça a possibilidade da existência do ponto peritético.

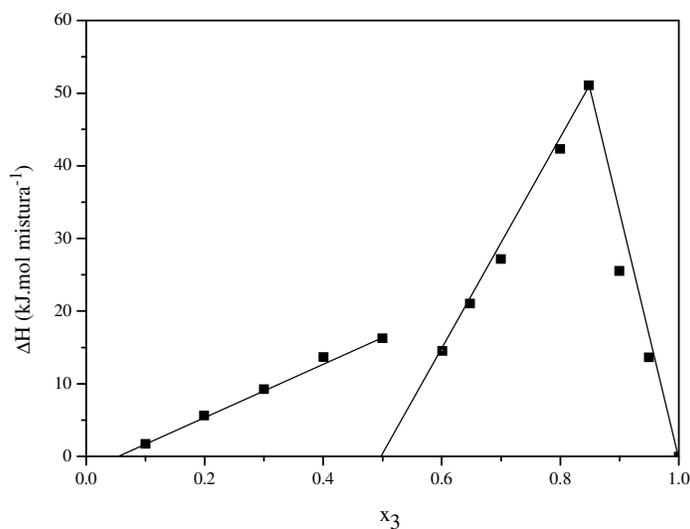


Figura 60. Diagrama de Tamman do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) apenas da transição eutética.

Na Figura 61 é mostrado o diagrama de Tamman do mesmo sistema, mas agora são plotadas as entalpias da transição que ocorre a aproximadamente 310 K, e da transição

que ocorre a aproximadamente 317 K. No diagrama de Tamman o comportamento dessa última transição é muito semelhante ao comportamento das transições relacionadas ao ponto peritético nos sistemas com diferença de dois e quatro átomos de carbono, sendo essa uma indicação de que a transição observada no DSC a aproximadamente 317 K pode ser de uma reação peritética.

Embora a transição a aproximadamente 317 K não se ajuste muito bem a uma reta, nem ela e nem a transição a aproximadamente 310 K se estendem, no diagrama de Tamman, até $x_3 = 0,0$ o que confirma a formação de solução sólida nesse diagrama de fases no extremo do ácido graxo mais pesado. Já no outro extremo, $x_3 = 1,0$, como se pode ver na Figura 61 não há a formação de solução sólida porque quando feito o ajuste às entalpias dessa transição, que é referente a reação eutética, a reta se estende até o composto puro.

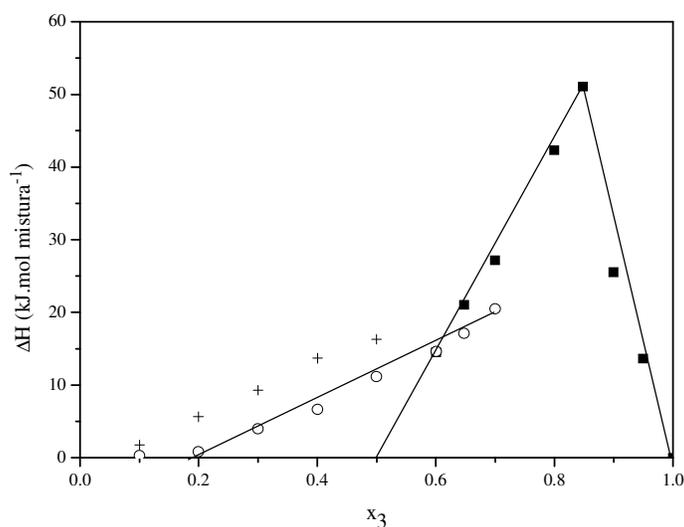


Figura 61. Diagrama de Tamman do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) mostrando as entalpias da transição eutética (■), da transição peritética (○) e de uma transição sólido-sólido (+).

O fato de a solução sólida surgir apenas quando o ácido esteárico está em maior concentração, faz acreditar que a diferença de números de carbono entre as cadeias está relacionada com a existência ou não da solução sólida. Sendo a molécula do ácido láurico menor (12 átomos de carbono) em relação à do ácido esteárico (18 átomos de carbono), parece ser mais fácil introduzir uma pequena quantidade de ácido cáprico em ácido esteárico do que o inverso.

Segundo as novas informações obtidas pela reinterpretação dos termogramas e principalmente pelo diagrama de Tamman o diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido esteárico é apresentado na Figura 62.

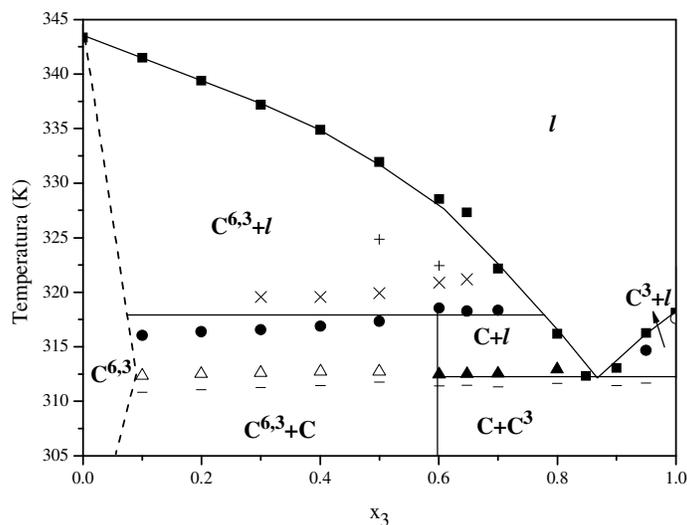


Figura 62. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6). ■ temperatura de fusão; ▲ temperatura do ponto eutético; x, Δ, ●, – temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do ácido graxo puro;

Na forma como é apresentado na Figura 62, o diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido esteárico apresenta uma reação peritética, assim como os diagramas de fase dos sistemas que diferem de dois e quatro átomos de carbono, mas é preciso ter mais informações sobre esse diagrama para que essa possibilidade se torne mais aceitável.

4.4.2. Espectromeria FT-Raman

Espectros Raman foram obtidos para o sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) em duas composições diferentes, 30 e 60 mol% de ácido láurico, em diferentes temperaturas como é mostrado na Figura 63.

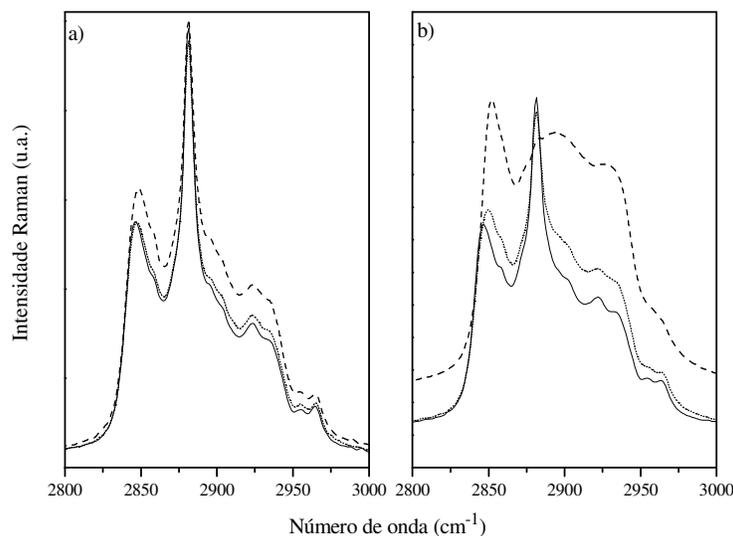


Figura 63 - Espectros FT-Raman para o sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) com aumento da temperatura na faixa de 2800 – 3050 cm^{-1} : a) $x_3 \cong 0,30$, b) $x_3 \cong 0,60$. Linha sólida T=308,15 K; linha pontilhada T= 314,15 K; linha tracejada T=323,15 K.

Na Figura 63a, para $x_3 \cong 0,30$, não se nota o alargamento da banda a aproximadamente 2875 cm^{-1} com o aumento da temperatura. Era de se esperar para esse sistema, considerando-o como um diagrama de fases com eutético simples, que para a temperatura de aproximadamente 314 K já houvesse líquido e a porção de líquido, obedecendo a Regra da Alavanca, deveria ser maior para a temperatura de 323,15 K. O fato de não haver líquido, segundo o espectro FT-Raman, indica que essa região, na interpretação convencional denominada de $C^6 + l$, na verdade é uma região de ESS.

Na Figura 63b, para $x_3 \cong 0,60$, também não é notada a presença de líquido para a temperatura de 314,15 K, sendo que para essa temperatura segundo a Regra da Alavanca, 75% da amostra deveria estar no estado líquido. Já para a temperatura de 323,15 K é clara a existência de líquido, através do espectro FT-Raman, devido ao desaparecimento da banda a aproximadamente 2875 cm^{-1} . A não existência de líquido, na composição de $x_3 \cong 0,60$, para a temperatura de 314,15 K não condiz com a interpretação usual desse tipo de diagrama de fases e a presença de líquido para a temperatura maior, aponta para um diagrama de fases parecido com os que foram propostos para os sistemas que diferem de dois e quatro átomos de carbono. Ou seja, é provável que ocorra uma reação peritética nesse sistema e mais que isso, também é possível que ocorra uma reação metatética devido à ausência de líquido para a temperatura de 323,15 K em $x_3 \cong 0,30$.

4.4.3. Microscopia óptica

A Figura 64 mostra imagens obtidas com microscópio óptico para o sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição de $x_3 \cong 0,20$. Segundo a interpretação convencional para esse diagrama de fases deveria ser notada a existência de líquido para esse sistema para temperaturas maiores que 313 K. Segundo a Regra da Alavanca para a composição de 20 mol % de ácido láurico, 25% da amostra deveria estar líquida (Tabela 10) à temperatura de 313,15 K, mas toda a amostra permanece sólida como pode ser visto na primeira imagem da Figura 64. Só com um aumento significativo na temperatura, para 333,25 K, pode-se notar uma mudança na forma dos cristais e um aumento da quantidade de líquido, que mesmo assim não representa 40% da amostra, porção que deveria existir segundo a Regra da Alavanca. Dessa forma a região de ESL que deveria existir desde os 313 K só aparece para temperaturas em torno de 333 K comprovando que a interpretação convencional desses diagramas não está correta. Uma das possibilidades para a ausência de líquido por volta dos 313 K é que a transição que se acreditava ser da reação eutética é apenas uma transição sólido-sólido, como mostrado pelo diagrama de Tamman e que a transição que ocorre por volta de 317 K é uma transição peritética.

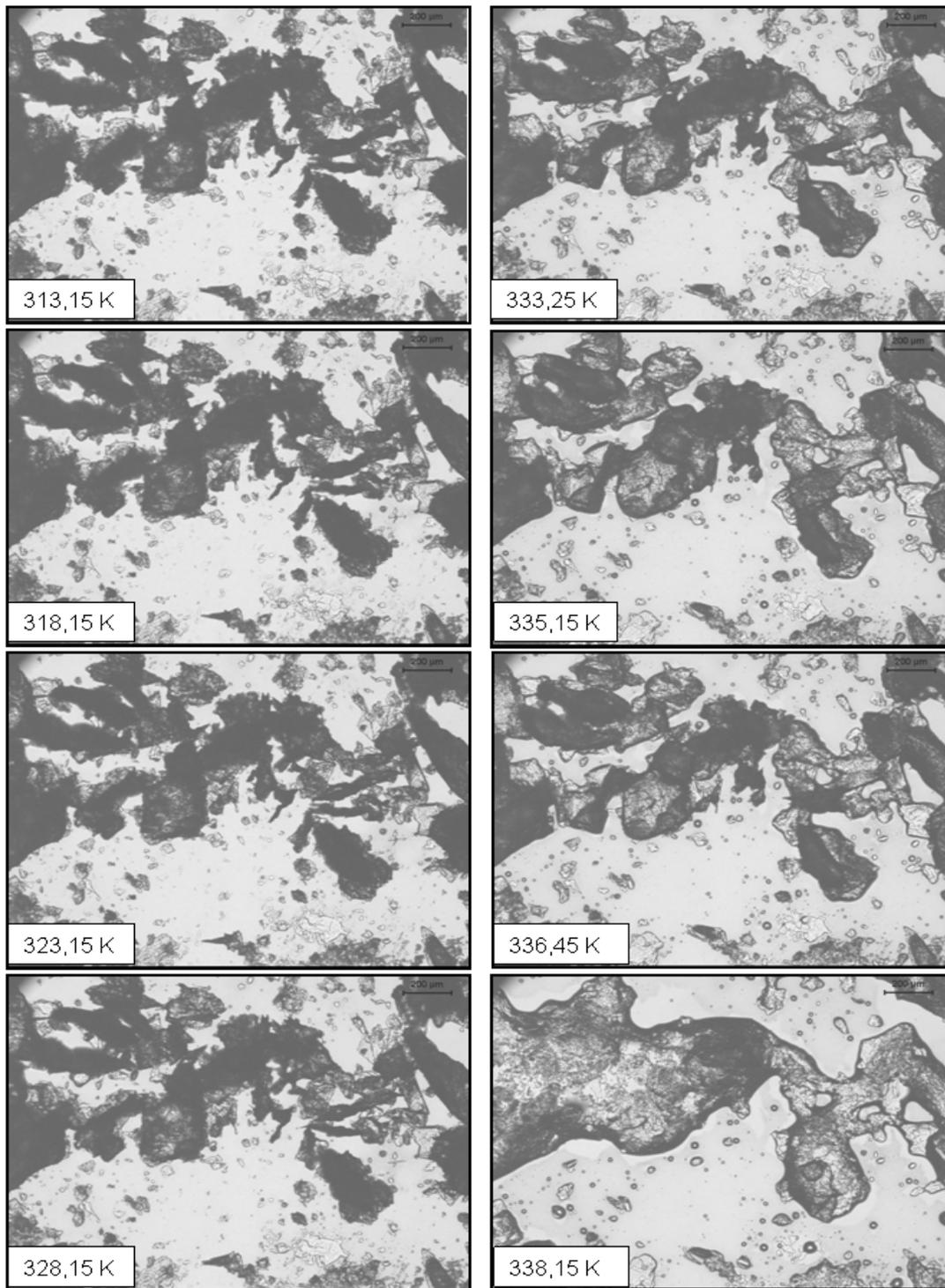


Figura 64. Imagens do microscópio óptico para sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição $x_3 \cong 0,20$.

Tabela 10 – Resultados da aplicação da Regra da Alavanca sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).

Figura 64 Temperatura (K)	Diagrama de Fases Convencional
313,15	$\%liq \cong \frac{0,20}{0,82} \times 100 \cong 24\%$
318,15	$\%liq \cong \frac{0,20}{0,78} \times 100 \cong 25\%$
323,15	$\%liq \cong \frac{0,20}{0,70} \times 100 \cong 28\%$
328,15	$\%liq \cong \frac{0,20}{0,62} \times 100 \cong 32\%$
333,25	$\%liq \cong \frac{0,20}{0,50} \times 100 \cong 40\%$
335,15	$\%liq \cong \frac{0,20}{0,40} \times 100 \cong 50\%$
336,45	$\%liq \cong \frac{0,20}{0,40} \times 100 \cong 50\%$
338,15	$\%liq \cong \frac{0,20}{0,30} \times 100 \cong 67\%$

Para confirmar os resultados anteriores novas imagens foram obtidas para o sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição de $x_3 \cong 0,50$ e são mostradas na Figura 65. Na temperatura de 317,85 K nota-se o aparecimento de uma pequena quantidade de líquido devido ao arredondamento de alguns cristais, mais perceptível onde está indicado pela seta. Apesar da liquefação da mostra, a porção de líquido existente é muito menor que a porção que deveria haver segundo a Regra da Alavanca (Tabela 11) que é de 64%, ou seja, mais da metade da amostra deveria ser líquido. Em nenhuma das imagens mostradas na Figura 65 a porção de líquido na lamínula é condizente com a Regra da Alavanca, sendo essa mais uma indicação de que a interpretação convencional desse tipo de diagrama de fases não é correta. A quantidade de

líquido na amostra passa a ser mais significativa a partir da temperatura de 324,15 K, embora ainda não coerente com a Regra da Alavanca, indica que se está, a partir dessa temperatura, na região de ESL.

Para esse sistema a recristalização da amostra com o aumento da temperatura, indicativo da ocorrência da reação metatética, não é tão acentuado como para os sistemas com diferença de dois átomos de carbono. Nesse caso para a temperatura de 320,65 K é possível observar a recristalização de um cristal bem pequenino, indicado pela flexa larga, embora muito sutil é uma indicação da ocorrência da reação metatética.

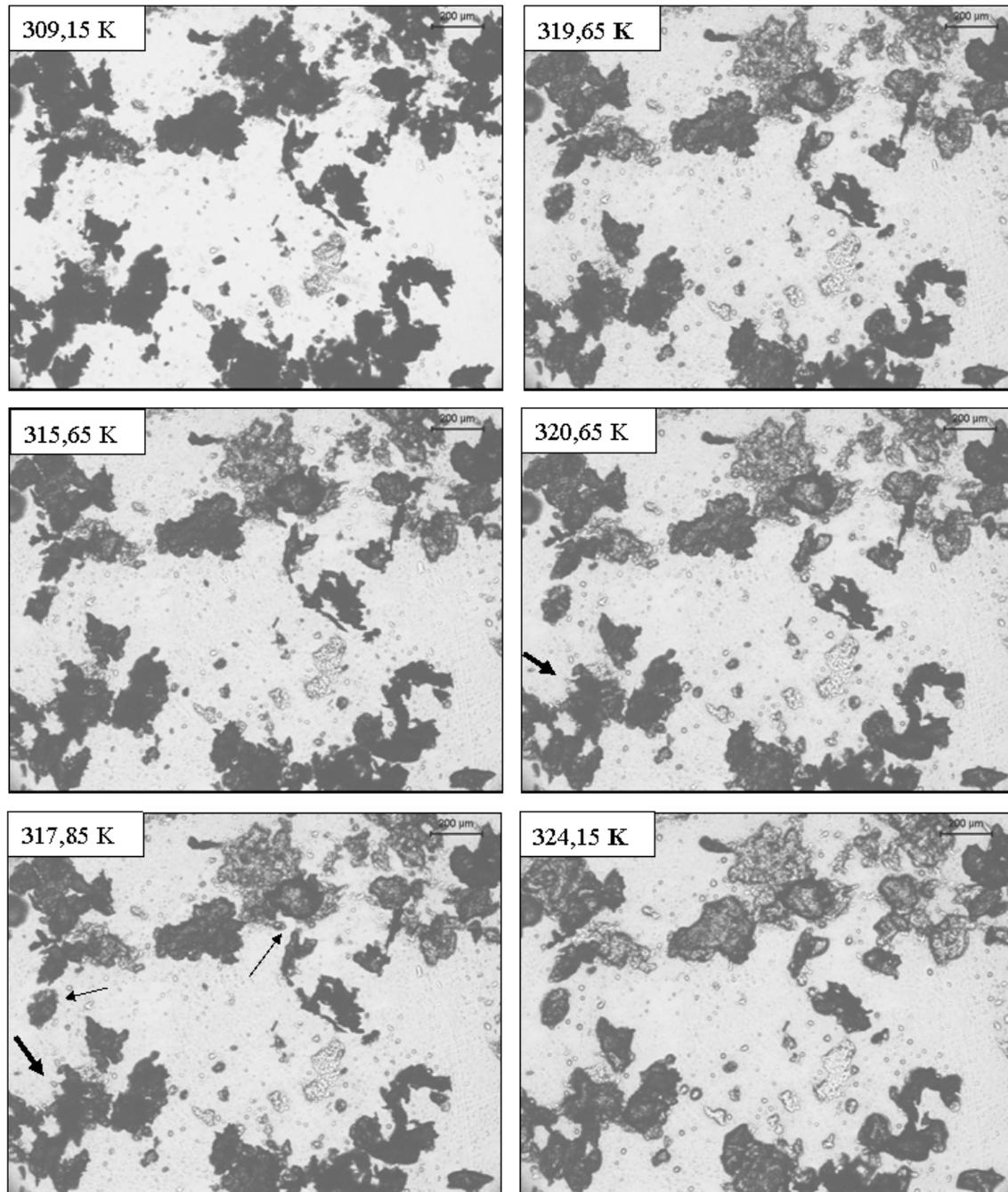


Figura 65. Imagens do microscópio óptico para sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição $x_3 \cong 0,50$.

Tabela 11 – Resultados da aplicação da Regra da Alavanca sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição $x_3 \cong 0,50$.

Figura 65 Temperatura (K)	Diagrama de Fases Convencional
315,65	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,82} \times 100 \cong 61\%$
317,85	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,78} \times 100 \cong 64\%$
319,65	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,78} \times 100 \cong 64\%$
320,65	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,75} \times 100 \cong 66\%$
324,15	$\%liq \cong \frac{0,50}{0,70} \times 100 \cong 71\%$

Só através das imagens das Figuras 64 e 65 não é possível afirmar que realmente ocorre nesse sistema uma reação peritética, para se ter certeza disso é necessário que ao menos próximo a composição de 80 mol % de ácido láurico exista uma quantidade significativa de líquido.

Na Figura 66 são mostradas imagens que foram obtidas para as composições de aproximadamente 65, 70 e 75 mol % de ácido láurico para duas temperaturas diferentes, 308,15 K e 314,65 K coluna da direita e da esquerda respectivamente. Para $x_3 \cong 0,65$ nota-se com o aumento da temperatura a liquefação de uma pequena quantidade da amostra nas regiões indicadas pelas flechas. Com o aumento da composição para $x_3 \cong 0,75$ a quantidade de amostra no estado líquido é muito maior que a quantidade existente para as duas composições menores obedecendo a Regra da Alavanca e confirmando a existência da reação peritética para esse sistema. Dessa forma o diagrama de fases proposto na Figura 62 passa a ser uma boa representação desse sistema.

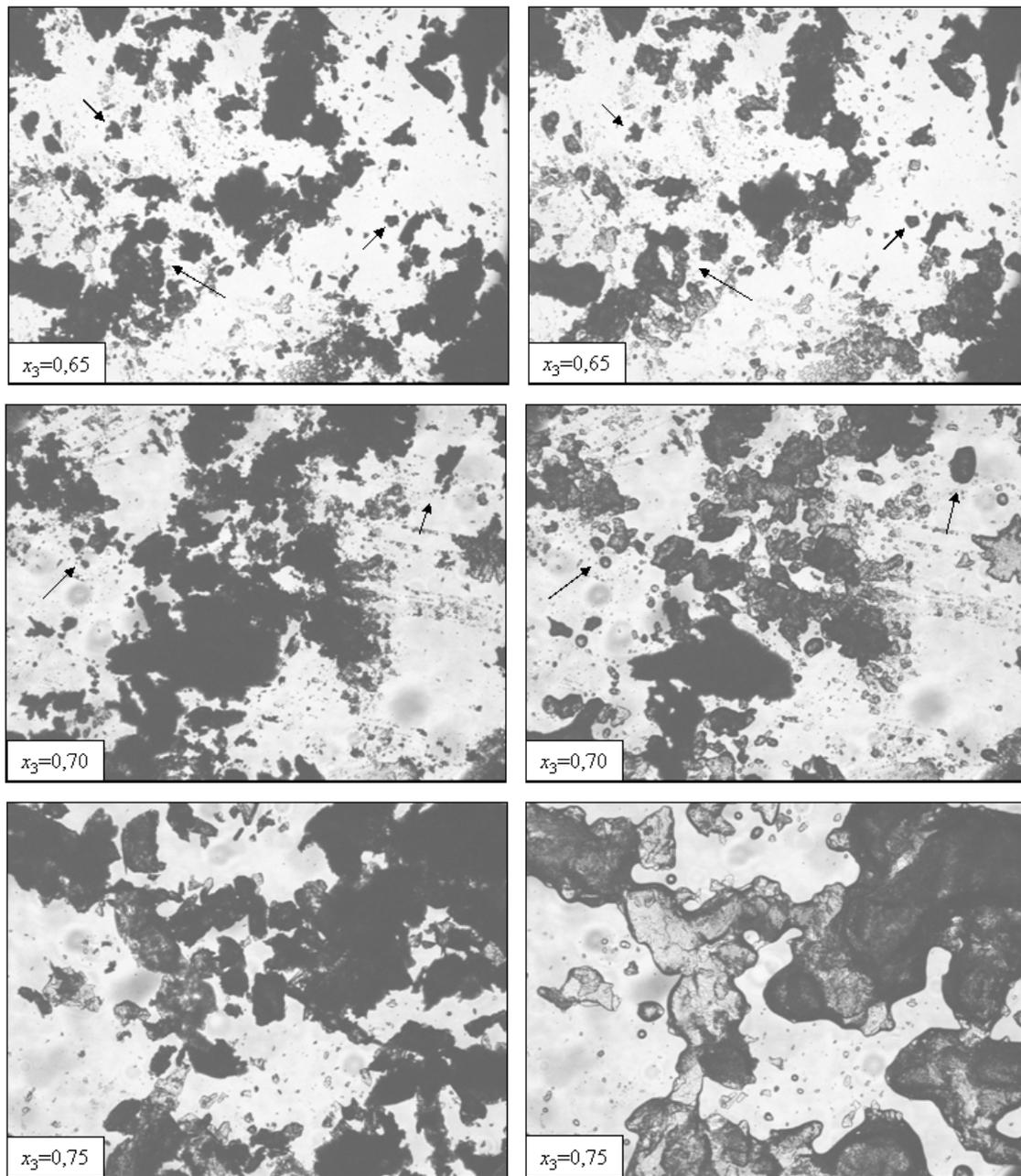


Figura 66. Imagens do microscópio óptico para sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6) para a composição $x_3 \approx 0,50$.

Com base principalmente nas imagens obtidas no microscópio óptico e com os resultados da espectroscopia Raman pode-se afirmar que os sistemas que diferem de seis átomos de carbono também apresentam ponto peritético. O ponto peritético desses sistemas

se desloca, provavelmente devido à diferença de átomos de carbono entre as cadeias graxas que os formam, para a direita situando-se mais próximo do ponto eutético. Sua proximidade do ponto eutético faz com que sua determinação, quando são considerados apenas os resultados da calorimetria, se torne mais difícil já que o intervalo estudado é geralmente de 0,1 em fração molar.

Já que a existência do ponto peritético foi comprovada pelas imagens do microscópio óptico, não é exagero considerar a existência do ponto metatético visto que líquido só existe para a composição de 20 mol % de ácido láurico a partir da temperatura de 333 K. Então se propõem para o sistema ácido láurico + ácido esteárico o diagrama de fases apresentado na Figura 67.

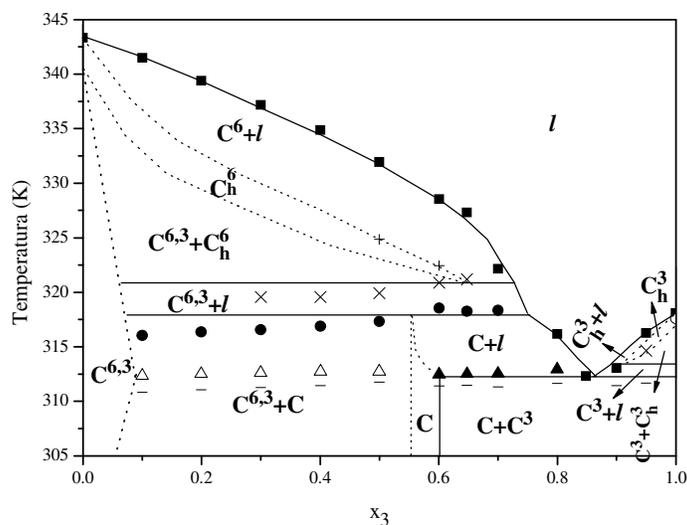


Figura 67. Diagrama de fases do sistema ácido láurico (3) + ácido esteárico (6).

Os diagramas de fase dos sistemas com diferença de seis átomos de carbono são apresentados nas Figuras 68 e 69. Como pode ser observado nessas figuras, os demais diagramas são semelhantes ao diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido esteárico, então pode-se dizer que da mesma forma que esse sistema não obedece a interpretação convencional o mesmo acontece com os outros sistemas que diferem de seis átomos de

carbono o que os torna, também, muito complexos. Os dados de equilíbrio sólido-líquido para esses sistemas são apresentados nas Tabelas D1 a D4 do Apêndice D.

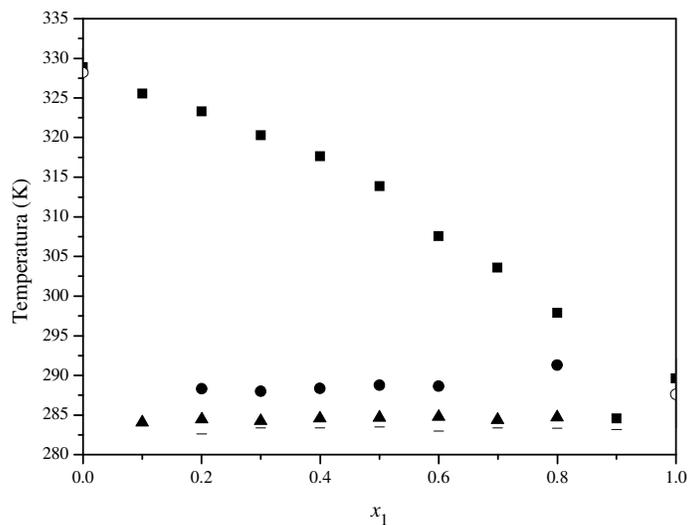


Figura 68. Diagrama de fases do sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4). ■ temperatura de fusão; ◇ temperatura do ponto eutético; ▲ temperatura do ponto eutético; Δ temperatura de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

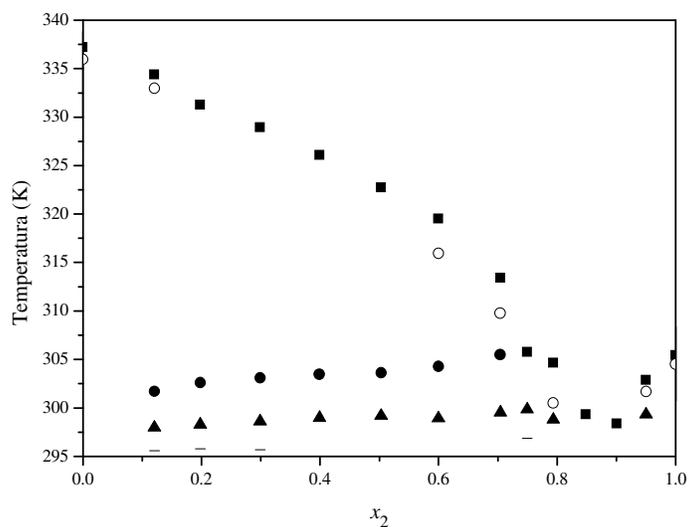


Figura 69. Diagrama de fases do sistema ácido cáprico (2) + ácido palmítico (5). ■ temperatura de fusão; ▲ temperatura do ponto eutético; ×, Δ, +, temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

Apenas na Figura 70 é apresentado o diagrama de fases para o sistema ácido cáprico (2) + ácido esteárico (6) que tem diferença de oito átomos de carbono entre suas cadeias. Infelizmente, não houve tempo hábil nesse trabalho para que o mesmo estudo da fase sólida que foi realizado para os demais sistemas também fosse feito para esse. Por esse motivo não se pode aqui afirmar se há ou não a ocorrência do ponto peritético para esse sistema porque só com os dados obtidos no DSC é possível imaginar tanto a existência do mesmo como a sua ausência.

Ao se levar em consideração da diferença no número de átomos de carbono que formam a mistura, fica claro que quanto maior essa diferença menor a distância entre o ponto peritético e o ponto eutético. Foi esse distanciamento que a princípio fez acreditar que o ponto peritético não existia para os sistemas eu diferiam de seis átomos de carbono e pode ser considerado que para o sistema que difere de oito átomos esse distanciamento seja ainda menor dificultando ainda mais a determinação do ponto eutético, inclusive através da microscopia.

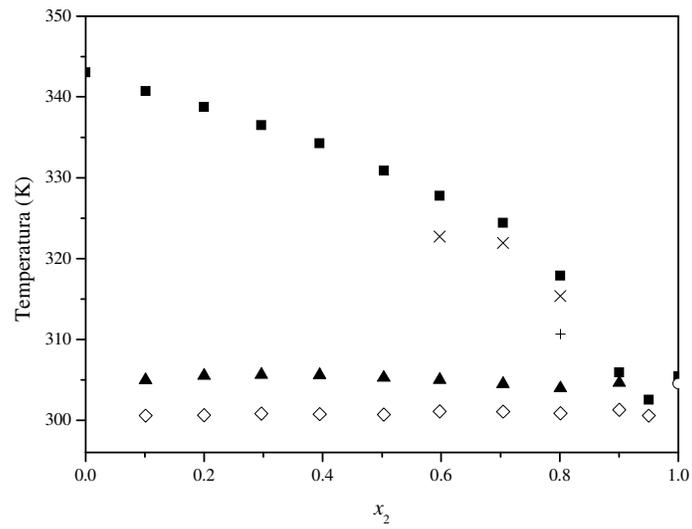


Figura 70. Diagrama de fases do sistema ácido cáprico (2) + ácido esteárico (6). ■ temperatura de fusão; ◇ temperatura do ponto eutético; ▲ temperatura do ponto metatético; ×, +, temperaturas de transição na fase sólida; ○ temperatura de transição na fase sólida do componente puro.

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho os termogramas de treze sistemas binários compostos por ácidos graxos saturados foram revisados cuidadosamente enfatizando pequenas transições encontradas durante o aquecimento das amostras no DSC. Através dessa reavaliação e do uso de outras técnicas como a difração de raios-X, a espectroscopia FT-Raman e a microscopia óptica convencional e de altas pressões, foi possível realizar esse trabalho que mostra a importância da combinação de todas as técnicas mencionadas acima sem a qual seria praticamente impossível chegar a esse resultado final.

O objetivo desse trabalho foi atingido e pode-se dizer que através desse estudo novas questões são levantadas deixando muitas possibilidades para serem averiguadas.

5.1. *ESL a altas pressões*

Através do estudo realizado a altas pressões pode-se concluir que o aumento da pressão influencia apenas o aumento da temperatura de fusão dos compostos puros e de suas misturas, causando um deslocamento da linha *liquidus* nesse sentido. Obviamente, esse deslocamento é causado pelo aumento da pressão.

O uso do microscópio óptico de altas pressões trouxe a convicção de que o composto peritético formado, que dá origem ao ponto peritético desses sistemas, é estável mesmo quando o sistema é submetido a condições extremas de pressão como ocorreu nesse caso. O mesmo também é verdade para o ponto eutético porque não foi evidenciando, na posição de nenhum deles, qualquer alteração significativa, a não ser um aumento em suas temperaturas.

A mudança causada na linha *liquidus* pelo aumento da pressão é reversível e não afeta as propriedades dos alimentos ricos nesses ácidos graxos. Portanto a técnica de processamento a altas pressões pode ser aplicada para alimentos ricos nesses compostos.

O modelo usado para correlacionar os dados, desenvolvido e aplicado a alcanos, mostrou-se também adequado para os ácidos graxos e consegue prever as diferenças entre

sistemas com eutético simples e os sistemas com formação de composto, peritético, em uma ampla faixa de pressão.

5.2. Sistemas Graxos Diferindo no Número de Átomos de Carbonos

Através dos estudos realizados com difratometria de raios-X, com a espectroscopia FT-Raman e a microscopia óptica foi possível complementar os resultados obtidos através do DSC. Com a combinação de todas essas técnicas, pode-se propor para os sistemas que diferem de dois e quatro átomos de carbono um diagrama de fases muito complexo e significativamente diferente dos diagramas que se encontram na literatura, apresentando, além dos pontos eutético e peritético, também um ponto metatético e foi comprovada também a formação de solução sólida nos extremos desses diagramas. Algumas transições na fase sólida, que ocorrem logo abaixo da temperatura eutética principalmente nos sistemas que diferem de quatro e seis átomos de carbono, que infelizmente não puderam ser bem caracterizadas, também foram observadas.

Para os sistemas que diferem de seis átomos de carbono foi constatada a formação de solução sólida no extremo do diagrama de fase do ácido graxo mais pesado. Foi observada uma transição sólido-sólido, entre $0,05 \leq x_a \leq 0,55$, em uma temperatura muito próxima à temperatura da reação eutética, mas que não pode ser referente à reação eutética devido ao comportamento energético diferente que apresenta. E ao contrário do que se esperava, foi encontrada uma região de ESS acima da temperatura de aproximadamente 317 K, agora considerada temperatura da reação peritética, comprovando a existência do ponto peritético e também do ponto metatético, a única forma de se explicar a existência de sólido para temperaturas maiores que essa.

Conclui-se que os sistemas que diferem de seis átomos de carbono são tão complexos quanto os que diferem de dois e quatro átomos. Nada se pode afirmar sobre o sistema que difere de oito átomos de carbono. Mas é válida a idéia de que a existência de ponto peritético está relacionada à diferença de átomos de carbono, quanto maior essa diferença, mais próximo estará o ponto peritético do ponto eutético, tornando mais difícil a determinação do ponto peritético até que para uma determinada diferença de átomos de carbono, oito, dez ou mais, o ponto peritético deixe de existir.

Foi possível notar que o aumento da diferença de átomos de carbono entre as cadeias de ácidos graxos que formam a mistura influência nos resultados encontrados pelas técnicas empregadas. Os resultados se tornam menos pronunciados com o aumento dessa diferença. A facilidade das cadeias carbônicas interagirem diminui com o aumento da diferença entre elas.

A complexidade desses diagramas de fase tem grandes implicações na separação desses compostos por cristalização, tornando-a, quase impossível.

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Aprofundar ainda mais o estudo da fase sólida dos sistemas que diferem de seis ou mais átomos de carbono para encontrar uma explicação bem fundamentada dos eventos que registrados pelo DSC abaixo da linha *liquidus*.

Realizar o mesmo estudo da fase sólida através da difração de raios-X, espectroscopia FT-Raman e microscopia óptica para sistemas binários de álcoois graxos, ésteres graxos e misturas binárias de álcoois graxos com ácidos graxos.

Estudar com o mesmo rigor de detalhes a fase sólida dos sistemas ternários.

Aprofundar o estudo com a difração de raios-X, de forma que se consiga determinar qual a estrutura cristalina de cada uma das fases encontradas nesses diagramas.

Aplicar a espectroscopia FT-IR para estudar a fase sólida desses sistemas em busca de mais informações que possam enriquecer e complementar esse estudo.

Aplicar o estudo da fase sólida na formulação de alimentos, cosméticos e demais produtos formados por ácidos graxos.

Desenvolver um modelo capaz de representar bem a região entre o ponto peritético e o ponto eutético.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

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

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

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

BOUKOUVALAS, C. J., MAGOULAS, K. G., STAMATAKI, S. K. e TASSIOS, D. P., Prediction of vapor-liquid equilibria with the LCVM model: Systems containing light gases with medium and high molecular weight compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, n.12, p.5454-5460, Dec 1997.

BOUKOUVALAS, C., SPILIOTIS, N., COUTSIKOS, P., TZOUVARAS, N. e TASSIOS, D., Prediction of Vapor-Liquid-Equilibrium with the Lcvm Model - a Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules Coupled with the Original Unifac and the T-Mpr Equation of State. *Fluid Phase Equilib.*, v.92, p.75-106, Jan 15 1994.

BROWN, KENNETH G., BICKNELL-BROWN, ELLEN e LADJADJ, M., Raman-active bands sensitive to motion and conformation at the chain termini and backbones of alkanes and lipids. *J. Phys. Chem.*, v.91, p.3436-3442 1987.

BUTZ, P. e TAUSCHER, B., Emerging technologies: chemical aspects. *Food Res. Int.*, v.35, p.279-284 2002.

CARVALHO, I. S., MIRANDA, I. e PEREIRA, H., Evaluation of oil composition of some crops suitable for human nutrition. *Industrial Crops and Products*, v.24, n.1, p.75-78, Jul 2006.

CHAPMAN, D., Polymorphism of Glycerides. *Chem. Rev.*, v.62, n.5, p.433-& 1962.

CHERNIK, G. G., Phase-Equilibria in Phospholipid Water-Systems. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.61, p.65-129, Nov 10 1995.

COSTA, M. C., *Determinação experimental e modelagem termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de misturas binárias de ácidos graxos saturados usando a Calorimetria Exploratória Diferencial*. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2004.

COSTA, M. C., ROLEMBERG, M. P., BOROS, L. A. D., KRÄHENBÜHL, M. A., OLIVEIRA, M. G. e MEIRELLES, ANTONIO J. A., Solid-liquid equilibrium of binary fatty acids mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v.52, p.30-36 2007.

COUTINHO, J. A. P., Predictive UNIQUAC: A new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.37, n.12, p.4870-4875, Dec 1998.

COUTINHO, J. A. P., Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC and their application to model solid-liquid equilibrium of n-alkanes. *Fluid Phase Equilib.*, v.160, p.447-457, Jun 1999.

COUTINHO, J. A. P., GONCALVES, C., MARRUCHO, I. M., PAULY, J. e DARIDON, J. L., Paraffin crystallization in synthetic mixtures: Predictive local composition models revisited. *Fluid Phase Equilib.*, v.233, n.1, p.28-33, Jun 15 2005.

COUTINHO, J. A. P., KNUDSEN, K., ANDERSEN, S. I. e STENBY, E. H., A local composition model for paraffinic solid solutions. *Chem. Eng. Sci.*, v.51, n.12, p.3273-3282, Jun 1996.

COUTINHO, J. A. P., MIRANTE, F. e PAULY, J., A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids. *Fluid Phase Equilib.*, v.247, n.1-2, p.8-17, Sep 15 2006.

COUTINHO, J. A. P. e RUFFIERMÉRAY, V., Experimental measurements and thermodynamic modeling of paraffinic wax formation in undercooled solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, n.11, p.4977-4983, Nov 1997.

COUTINHO, J. A. P. e STENBY, E. H., Predictive local composition models for solid/liquid equilibrium in n-alkane systems: Wilson equation for multicomponent systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, n.3, p.918-925, Mar 1996.

CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*. Philippines: Addison-Wesley Publishing Co., 1978

DARIDON, J. L., PAULY, J., COUTINHO, J. A. P. e MONTEL, F., Solid-liquid-vapor phase boundary of a North Sea waxy crude: Measurement and modeling. *Energy Fuels*, v.15, n.3, p.730-735, May-Jun 2001.

DARIDON, J. L., PAULY, J. e MILHET, M., High pressure solid-liquid phase equilibria in synthetic waxes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.4, n.18, p.4458-4461 2002.

DEMIRBAS, A., Comparison of Transesterification Methods for Production of Biodiesel from Vegetable Oils and Fats. *Energy Conv. Manag.*, v.49, p.125-130 2008.

DORSET, DOUGLAS L. *Crystallography of the Polymethylene Chain: An Inquiry into the Structure of Waxes*: Oxford University Press, 2004

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

GARTI, N. e SATO, K., *Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids*. New York: Marcel Dekker, 1989

GIOIELLI, L. A., SIMÕES, I. S. e RODRIGUES, J. N., Crystal morphology and interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. *J. Food Eng.*, v.57, p.347-355 2003.

GOODRUM, J. W., Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass Bioenerg.*, v.22, p.205 - 211 2001.

GOODRUM, J. W. e EITEMAN, M. A., Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models. *Bioresource Technology*, v.56, n.1, p.55-60, Apr 1996.

GORGA, C. P. G., *Investigação da formação de solução sólida de misturas binárias de ácidos graxos saturados através da difração de raios-X*. Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, UNICAMP, Campinas, 2007. 81 p.

GOTO, M. e ASADA, E., Crystal-Structure of a-Super Form of Lauric Acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.51, n.1, p.70-74 1978a.

GOTO, M. e ASADA, E., Crystal-Structure of B-Form of Stearic-Acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.51, n.9, p.2456-2459 1978b.

GRONDAL, B. J. e ROGERS, D. A. . Melting points of binary fatty acid mixtures C6 to C12 and their application in the determination of purity. *Oil & Soap*, v.21, p.303-305 1944.

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

HIRAMATSU, N., INOUE, T., SATO, T., SUZUKI, M. e SATO, K., Pressure Effect on Transformation of Cis-Unsaturated Fatty-Acid Polymorphs .3. Erucic-Acid (Cis-Omega-9-Docosenoic Acid) and Asclepic Acid (Cis-Omega-7-Octadecenoic Acid). *Chem. Phys Lipids*, v.61, n.3, p.283-291, May 1992.

HIRAMATSU, N., SATO, T., INOUE, T., SUZUKI, M. e SATO, K., Pressure Effect on Transformation of Cis-Unsaturated Fatty-Acid Polymorphs .2. Palmitoleic Acid (Cis-9-Hexadecenoic Acid). *Chem. Phys. Lipids*, v.56, n.1, p.59-63, Nov 1990.

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

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

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

INOUE, T., MOTODA, I., HIRAMATSU, N., SUZUKI, M. e SATO, K., Pressure effect on phase behavior of binary mixtures of cis-unsaturated fatty acids. *Chem. Phys. Lipids*, v.82, n.1, p.63-72, Jul 30 1996.

IWAHASHI, M., TAKEBAYASHI, S., TAGUCHI, M., KASAHARA, Y., MINAMI, H. e MATSUZAWA, H., Dynamical dimer structure and liquid structure of fatty acids in their binary liquid mixture: decanoic/octadecanoic acid and decanoic/dodecanoic acid systems. *Chem. Phys. Lipids*, v.133, n.2, p.113-124, Feb 2005.

IWAHASHI, M., TAKEBAYASHI, S., UMEHARA, A., KASAHARA, Y., MINAMI, H., MATSUZAWA, H., INOUE, T. e TAKAHASHI, H., 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, n.2, p.195-208, May 2004.

IWAHASHI, M., YAMAGUCHI, Y., KATO, T., HORIUCHI, T., SAKURAI, I. e SUZUKI, M., Temperature-Dependence of Molecular-Conformation and Liquid Structure of Cis-9-Octadecenoic Acid. *Journal of Physical Chemistry*, v.95, n.1, p.445-451, Jan 10 1991.

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

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

JONES, R. N., MCKAY, A. F. e SINCLAIR, R. G., Band progressions in the infrared spectra of fatty acids and related compounds. *J. American Chem. Soc.*, v.74, n.2575-2578 1952.

KANEKO, F., KOBAYASHI, M., KITAGAWA, Y. e MATSUURA, Y., Structure of Stearic-Acid E-Form. *Acta Crystallogr. C*, v.46, p.1490-1492, Aug 15 1990.

KARLESKIND, A., *Oils & fats manual: A comprehensive treatise, properties, production, applications*. Paris: Lavoisier Publishing, 1996

KOBAYASHI, M., KANEKO, F., SATO, K. e SUZUKI, M., Vibrational Spectroscopic Study on Polymorphism and Order-Disorder Phase-Transition in Oleic-Acid. *Journal of Physical Chemistry*, v.90, n.23, p.6371-6378, Nov 6 1986.

KOBAYASHI, M., KOBAYASHI, T., ITOH, Y. e SATO, K., Polyttypism in Normal-Fatty Acids and Low-Frequency Raman-Spectra - Stearic-Acid B-Form. *Journal of Chemical Physics*, v.80, n.6, p.2897-2903 1984.

KOGAN, A. e GARTI, N., Microemulsions as transdermal drug delivery vehicles. *Adv. Colloid Int. Sci.*, v.123, p.369-385, Nov 16 2006.

KORZENIOWSKI, W., JANKOWSKA, B. e KWIATKOWSKA, A., The effect of high pressure on some technological properties of pork. *Elec. J. Polish Agric. Univ.*, v.2, n.2, 30/10/2006 1999.

KOYAMA, Y. e IKEDA, K. I., Raman-Spectra and Conformations of the Cis-Unsaturated Fatty-Acid Chains. *Chemistry and Physics of Lipids*, v.26, n.2, p.149-172 1980.

KRISHNA, C. R., THOMASSEN, K., BRWN, C., BUTCHER, T. A., ANJOM, M. e MAHAJAN, D., Cold behavior of biodiesels derived from biomass sources. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.46, p.8846 - 8851 2007.

LANG, X., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N., REANEY, M. J. e HERTZ, P. B., Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, v.80, n.1, p.53-62, Oct 2001.

LARSEN, B. L., RASMUSSEN, P. e FREDENSLUND, A., A Modified Unifac Group-Contribution Model for Prediction of Phase-Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.26, n.11, p.2274-2286, Nov 1987.

LEWIS, RNAH e MCELHANEY, R.N., Vibrational Spectroscopy of Lipids. In: J. M. Chalmers e P. R. Griffiths (Ed.). Handbook of Vibrational Spectroscopy: Wiley, v.5, 2002. Vibrational Spectroscopy of Lipids, p.3447 - 3464

LIN-VIEN, D., COLTHUP, N. B., FATELEY, W. G. e GRASSELLI, J. G., *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. San Diego: Academic Press, 1991

LOMER, T. R., Crystal and Molecular Structure of Lauric Acid (Form a1). *Acta Crystallogr.*, v.16, n.10, p.984-& 1963.

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

MATSUOKA, M. e OZAWA, R., Determination of Solid-Liquid Phase-Equilibria of Binary Organic-Systems by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Crystal Growth*, v.96, n.3, p.596-604, Jul 1989.

MILHET, M., PAULY, J., COUTINHO, J. A. P., DIRAND, M. e DARIDON, J. L., Liquid-solid equilibria under high pressure of tetradecane plus pentadecane and tetradecane plus hexadecane binary systems. *Fluid Phase Equilib.*, v.235, n.2, p.173-181, Aug 31 2005.

MISRA, R. M., JAIN, A., TANDON, P., WARTEWIG, S. e GUPTA, V. D., Normal mode analysis of gamma form of oleic acid. *Chemistry and Physics of Lipids*, v.142, n.1-2, p.70-83, Jul 2006.

MORENO, E., CORDOBILLA, R., CALVET, T., CUEVAS-DIARTE, M. A., GBABODE, G., NEGRIER, P., MONDIEIG, D. e OONK, H. A. J., Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. *New J. Chem.*, v.31, p.947-957 2007.

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

NUFFIELD, N. W., *X-ray diffraction methods*. New York: John Wiley & sons, 1966

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

PAULY, J., DARIDON, J. L. e COUTINHO, J. A. P., Measurement and prediction of temperature and pressure effect on wax content in a partially frozen paraffinic system. *Fluid Phase Equilib.*, v.187, p.71-82, Sep 15 2001.

PAULY, J., DARIDON, J. L., COUTINHO, J. A. P. e DIRAND, M., Crystallisation of a multiparaffinic wax in normal tetradecane under high pressure. *Fuel*, v.84, n.4, p.453-459, Mar 2005.

PAULY, J., DARIDON, J. L., COUTINHO, J. A. P., LINDELOFF, N. e ANDERSEN, S. I., Prediction of solid-fluid phase diagrams of light gases-heavy paraffin systems up to 200 MPa using an equation of state-G(E) model. *Fluid Phase Equilib.*, v.167, n.2, p.145-159, Jan 25 2000.

PAULY, J., DARIDON, J. L., SANSOT, J. M. e COUTINHO, J. A. P., The pressure effect on the wax formation in diesel fuel. *Fuel*, v.82, n.5, p.595-601, Mar 2003.

PENELOUX, A., RAUZY, E. e FREZE, R., A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilib.*, v.8, n.1, p.7-23 1982.

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

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

ROLEMBERG, M. P., *Equilíbrio Sólido-Líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: Determinação experimental e modelagem*. Faculdade de Engenharia Química Departamento de Processos Químicos, UNICAMP, Campinas, 2002.

ROUSSEAU, D., HILL, ARTHUR R. e MARANGONI, ALEJANDRO G., Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification 2. Microstructure and polymorphism. . *JAOC'S*, v.78, n.8, p.973-981 1996.

SANSOT, J. M., PAULY, J., DARIDON, J. L. e COUTINHO, J. A. P., Modeling high-pressure wax formation in petroleum fluids. *AICHE J.*, v.51, n.7, p.2089-2097, Jul 2005.

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

SCHAERER, A. A., BUSSO, C. J., SMITH, A. E. e SKINNER, L. B., Properties of Pure Normal Alkanes in the C-17 to C-36 Range. *J. American Chem. Soc.*, v.77, n.7, p.2017-2019 1955.

SHILEI, LV, NENG, ZHU e GUOHUI, FENG. Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage *Energ Buildings*, v.38, p.708-711 2006.

SINCLAIR, R. G., MCKAY, A. F. e JONES, R. N. . Infrared absorption spectra of saturated fatty acids and esters. *J. American Chem. Soc.*, v.74, p.2570-2575 1952.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. e NEIEMAN, T. A., *Princípios de Análise Instrumental* Porto Alegre Bookman, 2002

SLAUGHTER, D. W. e DOHERTY, M. F., Calculation of Solid-Liquid Equilibrium and Crystallization Paths for Melt Crystallization Processes. *Chemical Engineering Science*, v.50, n.11, p.1679-1694, Jun 1995.

SMALL, D. M., *physical chemistry of lipids: from alkanes to phospholipids*. New York and London: Plenum press, 1986

SOAVE, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, v.27, n.6, p.1197-1972 1972.

SOCRATES, GEORGE. *Infrared and Raman characteristic group Frequencies*. Chichester: Jhon Wiley and Sons, 2001

SORIANO, N. U., MIGO, V. P., SATO, K. e MATSUMURA, M., Crystallization behavior of neat biodiesel and biodiesel treated with ozonized vegetable oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.107, n.9, p.689-696, Sep 2005.

SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A., KARLOVITS, G., LACH, M. e SZLYK, E., X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of β' to β transitions in fat mixtures. *Food chem.*, v.92, p.133-141 2005.

TANDON, P., FORSTER, G., NEUBERT, R. e WARTEWIG, S., Phase transitions in oleic acid as studied by X-ray diffraction and FT-Raman spectroscopy. *J. Molec. Struct.*, v.524, p.201-215, Jun 13 2000.

TIMMS, R. E., Phase behaviour of fats and their mixtures. *Prog. Lipid Res.*, v.23, p.1 - 38 1984.

TORRES, J. A. e VELAZQUEZ, G., Commercial opportunities and research challenges in the high pressure processing of foods. *J. Food Eng.*, v.67, n.1-2, p.95-112, Mar 2005.

TREMAYNE, M., The impact of powder diffraction on the structural characterization of organic crystalline materials. *The Royal Soc.*, v.362, p.2691-2707 2004.

VAN VLACK, LAWRENCE H., *Elements of material science*. Japão: Addison-Wesley publishing company, 1964

VAND, V., MORLEY, W. M. e LOMER, T. R., The Crystal Structure of Lauric Acid. *Acta Crystallogr.*, v.4, n.4, p.324-329 1951.

VAZ, P. D. e RIBEIRO-CLARO, P. J. A., C-(HO)-O-... hydrogen bonds in small ring carbonyl compounds: Vibrational spectroscopy and ab initio calculations. *Struct. Chem.*, v.16, n.3, p.287-293, Jun 2005.

VENTOLA, L., METIVAUD, V., BAYES, L., BENAGES, R., CUEVAS-DIARTE, M. A., CALVET, T. e MONDIEIG, D., The binary system tetradecanedioic acid-hexadecanedioic acid: Polymorphism of the components and experimental phase diagram. *Helvetica Chimica Acta*, v.89, n.9, p.2027-2039 2006.

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

WON, K. W., Thermodynamic Model of Liquid-Solid Equilibria for Natural Fats and Oils. *Fluid Phase Equilibria*, v.82, p.261-273, Feb 1993.

WORKMAN JR, J.J., Interpretative Spectroscopy for near infrared. *Applied spectroscopy reviews*, v.31, n.3, p.251-320 1996.

ZERBI, G., CONTI, G., MINONI, G., PISON, S. e BIGOTTO, A., Premelting Phenomena in Fatty-Acids - an Infrared and Raman-Study. *Journal of Physical Chemistry*, v.91, n.9, p.2386-2393, Apr 23 1987.

ZHANG, J. J, ZHANG, J. L, HE, S. M, WU, K. Z e LIU, X. D. Thermal studies on the solid-liquid phase transition in binary systems of fatty acids. *Thermochim. Acta*, v.369, n.1-2, p.157-160, Mar 22 2001.

APÊNDICE A

Tabela A1 - Dados de ESL para o sistema ácido láurico (3) + ácido mirístico (4) a várias pressões.

x_3	0.1 MPa	20 MPa	40 MPa	60 MPa	70 MPa	80 MPa	90 MPa
	T(K)	T(K)	T(K)	T(K)	T(K)	T(K)	T(K)
0,0000	327,50	332,30	337,25	342,31	344,68	346,55	348,93
0,1009	325,58	330,23	334,76	339,97	342,25	344,89	347,03
0,1966	324,08	328,32	333,07	337,35	339,97	342,53	345,35
0,3026	321,01	325,66	330,31	334,74	336,75	339,22	341,22
0,3915	317,19	321,12	326,29	330,37	332,65	334,89	337,27
0,5002	311,95	316,50	320,92	325,15	327,07	330,00	332,45
0,6025	310,19	314,37	318,49	322,42	324,37	326,41	329,53
0,6469	308,49	312,85	317,18	321,40	323,28	325,04	326,75
0,6996	308,45	313,35	317,55	322,32	324,32	326,29	328,45
0,7498	309,98	315,10	318,85	323,95	325,48	327,78	329,95
0,7990	312,05	316,85	321,35	326,15	328,45	330,35	332,05
0,9000	315,15	319,45	323,95	328,15	330,15	332,05	334,35
1,0000	316,18	320,60	325,17	329,76	331,86	334,10	336,10

Tabela A2 - Dados de ESL para o sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4) a várias pressões.

x_1	0.1 MPa	20 MPa	40 MPa	60 MPa	80 MPa	90 MPa
	T(K)	T(K)	T(K)	T(K)	T(K)	T(K)
0,0000	327,50	332,30	337,25	342,31	346,55	348,93
0,2022	324,18	329,07	334,15	338,91	343,37	345,40
0,4010	318,25	322,31	326,55	330,79	335,35	337,15
0,6025	310,25	314,95	319,45	323,60	328,05	329,95
0,7982	299,25	303,64	308,20	312,45	317,00	318,89
0,8502	293,15	297,25	301,45	305,75	310,25	312,25
0,8997	285,53	289,53	294,15	298,50	302,65	304,15
0,9500	287,35	291,75	295,95	300,55	304,85	306,55
1,0000	289,86	294,52	299,35	303,85	308,09	309,98

APÊNDICE B

Tabela B1 - Dados de ESL para o sistema ácido caprílico (1) + ácido cáprico (2).

x_1	T _{fus} (K)	T _{peritético} (K)	T _{metatético} (K)	T _{eutético} (K)	T _{trans1} (K)	T _{trans2} (K)	T _{trans3} (K)	T _{trans.puro} (K)
0,0000	304,42							
0,1000	301,89	279,36	281,81					
0,1999	298,54	280,02	282,80		275,75			
0,3000	294,98	280,53	283,29		276,04	279,98		
0,4001	291,21	280,86	283,64			279,79	289,40	
0,5000	286,84	281,28	283,30	276,73				
0,5994	280,63			277,41				
0,6997	278,36			277,13				
0,7998	281,91			276,88			278,79	
0,8998	285,96			277,73			281,25	
1,0000	289,63							287,72

Tabela B2 - Dados de ESL para o sistema ácido cáprico (2) + ácido laurico (3).

x_2	T _{fus} (K)	T _{peritético} (K)	T _{metatéxico} (K)	T _{eutéxico} (K)	T _{trans1} (K)	T _{trans2} (K)	T _{trans3} (K)	T _{trans,puro} (K)
0,0000	318,07							317,56
0,1010	314,86	296,30	299,52					
0,1993	311,94	296,95	299,45					
0,2999	309,12	297,29	299,54		295,56		306,37	
0,4001	304,82	296,95	299,52		296,05		303,05	
0,4457	302,80	297,16	299,38	292,76				
0,5002	299,06	297,32		293,36				
0,5530	296,77			293,02				
0,5989	296,31			293,55				
0,6529	295,33			293,95				
0,7001	294,75			293,27				
0,7516	294,35			293,37				
0,7998	298,15			293,07		294,49		
0,9000	301,94					294,53	300,23	
1,0000	304,42							

Tabela B3 - Dados de ESL para o sistema ácido laurico (3) + ácido mirístico (4).

x_3	T_{fus} (K)	$T_{peritético}$ (K)	$T_{metatético}$ (K)	$T_{eutético}$ (K)	T_{trans1} (K)	$T_{trans.puro}$ (K)
0,0000	328,88					328,18
0,1004	325,72	310,04	312,19			
0,1997	323,24	310,55	312,55			
0,3002	319,08	310,88	312,69		318,22	
0,4001	314,79	310,90	312,84			
0,5002	310,96			308,10		
0,6002	310,42			308,34		
0,6500	309,70			308,23		
0,7001	308,66			308,05		
0,7996	310,61			307,92		
0,8996	314,93			308,50	314,04	
1,0000	318,07					317,56

Tabela B4 - Dados de ESL para o sistema ácido mirístico (4) + ácido palmítico (5).

x_4	T_{fus} (K)	$T_{peritético}$ (K)	$T_{metatético}$ (K)	$T_{eutético}$ (K)	T_{trans1} (K)	$T_{trans.puro}$ (K)
0,0000	335,44					
0,0490	335,41					
0,1010	334,06	320,05	322,29			
0,1510	332,87	320,63	322,54			
0,2020	331,87	320,85	322,71			
0,2517	330,77	320,96	322,76		328,60	
0,3027	329,63	321,21	323,02		326,94	
0,3491	328,01	321,43	323,15		325,64	
0,4002	326,00	321,17	322,96			
0,4499	321,27			318,62		
0,5023	321,75			319,06		
0,5505	321,99			319,32		
0,6044	321,18			319,30		
0,6498	320,64			319,38		
0,6984	320,42			319,59		
0,7203	319,96					
0,8499	324,04			319,74	322,02	
0,9004	325,54			319,60	324,00	
1,0000	328,88					328,18

Tabela B5 - Dados de ESL para o sistema ácido palmítico (5) + ácido esteárico (6).

x_5	T_{fus} (K)	$T_{peritético}$ (K)	$T_{metatético}$ (K)	$T_{eutético}$ (K)	T_{trans1} (K)	$T_{trans.puro}$ (K)
0,0000	343,98					343,31
0,1004	341,61	329,77	331,55			
0,2000	339,79	330,11	331,77		338,53	
0,2999	337,49	330,31	332,00		334,83	
0,4001	333,90	330,46	332,19			
0,4997	330,76			328,47		
0,5998	330,38			328,74		
0,6996	329,06					
0,7991	329,86			328,90		
0,8815	333,64			329,01	332,12	
1,0000	335,44					

APÊNDICE C

Tabela C1 - Dados de ESL para o sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (2).

x_1	T_{fus} (K)	$T_{\text{peritético}}$ (K)	$T_{\text{metatético}}$ (K)	$T_{\text{eutético}}$ (K)	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)
0,0000	318,07						317,56
0,1002	316,53	285,54	288,13		279,84	314,82	
0,2000	311,78	286,1	289,37		280,03		
0,3000	309,51	286,51	289,81		280,10		
0,3994	305,31	286,38	289,56		280,30	304,62	
0,5001	300,76	286,47	290,17		280,05		
0,5999	296,4	287,32	290,14		280,00		
0,7000	286,45			281,63	279,43		
0,7500	284,54			281,37	279,31		
0,7992	283,19			281,38	279,31		
0,8501	280,85				278,92		
0,9001	285,64			282,08	279,68		
1,0000	289,63						287,62

Tabela C2 - Dados de ESL para o sistema ácido capríco (2) + ácido mirístico (4).

x_2	T _{fus} (K)	T _{peritético} (K)	T _{metatéxico} (K)	T _{eutético} (K)	T _{trans1} (K)	T _{trans2} (K)	T _{trans3} (K)	T _{trans,puro} (K)
0,0000	328,88							328,18
0,0986	325,01	300,10	303,38		295,03			
0,1968	322,49	300,60	304,46		295,85			
0,2997	319,72	301,00	304,69		296,01			
0,3985	316,49	301,20	305,1		295,35			
0,4979	313,53	301,32	305,49		295,36	308,52	311,15	
0,5986	302,08			297,11	295,37			
0,6490	301,5			297,25	295,60			
0,6996	300,39			297,39	295,85			
0,7992	296,78							
0,8475	296,85							
0,9013	300,69			297,11	295,00	299,46		
0,9505	302,31			296,57		299,72		
1,0000	304,42							

Tabela C3 - Dados de ESL para o sistema ácido láurico (3) + ácido palmítico (5).

x_3	T_{fus} (K)	$T_{peritético}$ (K)	$T_{metatético}$ (K)	$T_{eutético}$ (K)	T_{trans1} (K)	$T_{trans.puro}$ (K)
0,0000	335,44					
0,1001	333,95	312,39	315,61		308,30	
0,2000	331,76	313,23	316,77		308,82	
0,3000	329,19	313,66	316,92		308,93	
0,4000	326,06	314,17	317,66		309,04	
0,5000	321,88	314,21	317,84		309,22	
0,5999	314,39			310,33		
0,6998	313,89			310,35		
0,7998	310,44					
0,8481	310,64					
0,8968	313,50			310,99		
1,0000	318,07					317,56

Tabela C4 - Dados de ESL para o sistema ácido mirístico (4) + ácido esteárico (6).

x_4	T_{fus} (K)	$T_{peritético}$ (K)	$T_{metatético}$ (K)	$T_{eutético}$ (K)	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	$T_{trans.puro}$ (K)
0,0000	343,98						343,31
0,1001	341,19	322,21	325,76			317,62	
0,2000	339,27	323,28	326,69			319,23	
0,3001	336,96	323,75	327,00			319,37	
0,4001	334,14	324,15	327,57		331,13	319,56	
0,4999	332,09	324,19	327,47		329,75	319,76	
0,6002	326,70	324,53		320,87			
0,6273	324,08			320,84			
0,7003	323,10			320,80			
0,7894	320,68						
0,8000	321,38						
0,8997	324,49			321,13	321,98		
1,0000	328,88						328,18

APÊNDICE D

Tabela D1 - Dados de ESL para o sistema ácido láurico (2) + ácido esteárico (6).

x_3	T_{fus} (K)	$T_{\text{peritético}}$ (K)	$T_{\text{metatético}}$ (K)	$T_{\text{eutético}}$ (K)	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	$T_{\text{trans.puro}}$ (K)
0,0000	343,98							343,31
0,1003	341,47	316,03			310,82	312,35		
0,1994	339,38	316,35			311,07	312,51		
0,2999	337,16	316,54	319,56		311,25	312,61		
0,4005	334,86	316,86	319,57		311,44	312,72		
0,4999	331,93	317,31	319,93		311,76	312,73	324,84	
0,6007	328,53	318,53	320,87	312,47	311,42		322,44	
0,6477	327,30	318,24	321,19	312,53	311,47			
0,7002	322,13	318,33		312,54	311,33			
0,7999	316,17			312,93	311,62			
0,8485	312,31							
0,8999	313,04				311,44			
0,9499	316,23	314,64			311,69			
1,0000	318,07							317,56

Tabela D2 - Dados de ESL para o sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (4). Tabela

x_1	T_{fus} (K)	$T_{peritético}$ (K)	$T_{eutético}$ (K)	T_{trans1} (K)	$T_{trans.puro}$ (K)
0,0000	328,88				328,18
0,1000	325,55		284,09		
0,2001	323,27	288,31	284,46	282,62	
0,2999	320,31	288,01	284,27	283,39	
0,3998	317,62	288,36	284,59	283,36	
0,5000	313,86	288,77	284,69	283,49	
0,6000	307,57	288,64	284,79	282,99	
0,6991	303,61		284,40	283,36	
0,7996	299,06	289,02	284,72	283,33	
0,8999	284,60			283,18	
1,0000	289,63				287,62

Tabela D3 - Dados de ESL para o sistema ácido cáprico (2) + ácido palmítico (5).

x_2	T_{fus} (K)	$T_{peritético}$ (K)	$T_{eutético}$ (K)	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	$T_{trans,puro}$ (K)
0,0000	337,22					335,95
0,1207	334,41	301,73	297,99	295,60	332,96	
0,1981	331,28	302,61	298,30	295,78		
0,2993	328,95	303,11	298,63	295,72		
0,3991	326,10	303,47	298,98			
0,5032	322,74	303,63	299,20			
0,5998	319,51	304,29	298,94		315,95	
0,7043	313,43	305,51	299,54		309,79	
0,7496	305,79		299,86	296,86		
0,7937	304,69		298,81		300,52	
0,8484	299,37					
0,9009	298,41					
0,9502	302,90		299,33		301,69	
1,0000	305,46					304,54

Tabela D4 - Dados de ESL para o sistema ácido cáprico (2) + ácido esteárico (6).

x_2	T_{fus} (K)	$T_{eutético}$ (K)	T_{trans1} (K)	T_{trans2} (K)	T_{trans3} (K)	$T_{trans,puro}$ (K)
0,0000	343,05					
0,1013	340,71	304,97	300,57			
0,1998	338,74	305,50	300,63			
0,2967	336,52	305,64	300,82			
0,395	334,29	305,60	300,75			
0,5032	330,87	305,27	300,69			
0,5972	327,77	305,00	301,09			322,71
0,7044	324,43	304,52	301,08			321,93
0,8012	317,89	303,98	300,86		310,64	315,38
0,9002	305,91	304,63	301,28			
0,9500	302,54		300,58	295,27		
1,0000	305,46	304,54				