



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS
LABORATÓRIO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

**INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA
DE MISTURAS BINÁRIAS DE ÁCIDOS GRAXOS ATRAVÉS
DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.**

Aluna: Rejane Cesário Pereira Gorga

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

Co-orientador: Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso

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

Campinas, SP
Novembro de 2007.

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

G67i Gorga, Rejane Cesário Pereira
Investigação da formação de solução sólida de misturas
binárias de ácidos graxos através de difração de raios-X /
Rejane Cesário Pereira Gorga.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Maria Alvina Krähenbühl, Lisandro Pavie
Cardoso

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

1. Ácidos graxos. 2. Raios X – Difração. 3. Rietveld,
Método de. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Cardoso,
Lisandro Pavie. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: On the formation of solid solution in fat acids binary
compounds by X-ray diffraction

Palavras-chave em Inglês: Fatty acids, X-ray diffraction, Rietveld method

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Adenilson Oliveira dos Santos e Martin Aznar

Data da defesa: 23/11/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Rejane Cesário Pereira Gorga e aprovada em 23 de novembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbül - Orientadora



Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso



Dr. Adenilson Oliveira dos Santos



Prof. Dr. Martin Aznar

200805408

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



Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl

Orientadora

Dedico:

Aos meus pais Francisco Ronaldo e Cláudia, aos meus irmãos Rodrigo, Renata e Rosalinda Regina, e ao meu namorado Ronaldo, pelo amor, carinho e apoio que deles recebi

Dedico:

Aos meus pais Francisco Ronaldo e Clarice, aos meus irmãos Rodrigo, Renata e Ronaldo, à Regina, e ao meu namorado Reinaldo, pelo amor, carinho e apoio que deles recebi.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, ao Departamento de Processos Químicos e ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

À Prof^a. Dr^a. Maria Alvina Krähenbühl, pela compreensão, amizade e orientação para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pela paciência, amizade e dedicação na orientação, por seus ensinamentos e predisposição permanentes.

Ao Dr. Adenilson Oliveira dos Santos do IFGW, que muito me ajudou no desenvolvimento desse trabalho, com sugestões e discussões que enriqueceram a qualidade deste.

Ao Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles, pela ajuda prestada na preparação das amostras realizadas no laboratório LASEFI II.

Ao Prof. Dr. Martin Aznar, pela amizade e confiança nos meus primeiros dias no mestrado.

Ao técnico José Alfredo Fraymann, pelas análises por difratometria de raios-X e cordialidade de sempre.

Aos amigos do LPT: Eliana, Laslo, Luciana, Marcos, Mariana, Paulo, Roberto e Vera pela ajuda, amizade e apoio durante a execução desse trabalho.

Aos amigos Ana Elisa, Nívea, Fausto e Arlete, com os quais tive o prazer de conviver ao longo desses anos de trabalho.

A CAPES e FAPESP, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O estudo do comportamento dos ácidos graxos, presentes em óleos e gorduras de origem vegetal é importante, pois eles se apresentam sob a forma sólida à temperatura ambiente por apresentarem uma longa cadeia carbônica. Assim, para a modelagem de suas propriedades termofísicas, o conhecimento da estrutura cristalina dos sistemas binários compostos de ácidos graxos torna-se essencial.

O potencial da difratometria de raios-X na análise de materiais policristalinos aumenta quando é associado ao método de Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas, pois fornece simultaneamente os parâmetros estruturais da amostra, a análise quantitativa das fases, a determinação da orientação preferencial, o tamanho de cristalitos e a microdeformação das amostras analisadas, entre outras análises possíveis.

Nesse trabalho investigou-se a formação de soluções na fase sólida dos sistemas binários formados a partir dos ácidos graxos: Mirístico(x) + Palmítico(1-x) (sistema 1) e Láurico(x) + Mirístico(1-x) (sistema 2), usando a difração de raios-X associada ao método de Rietveld.

Amostras dos dois sistemas foram preparadas em várias concentrações com fração molar na faixa de $0 \leq x \leq 1$ em intervalos de $x = 0,1$. A análise dos difratogramas de raios-X para o sistema 1 mostra o efeito da adição do ácido mirístico no palmítico, com a ocorrência das duas fases simultaneamente entre $0,3 \leq x \leq 0,7$. Fora desse intervalo, apenas as fases puras dos ácidos foram observadas. No sistema 2 observou-se a formação de uma nova fase cristalina entre $0,4 \leq x \leq 0,6$, que não pode ser identificada como fase láurico ou mirístico. A melhor simulação para o Rietveld da amostra $x = 0,4$ foi obtida para as proporções 80% da nova fase e 20% da fase mirístico, enquanto que para a amostra $x = 0,5$, apenas a contribuição da nova fase foi considerada. O modelo para a nova fase cristalina no refinamento leva em consideração o arranjo de uma cadeia de C com 13 átomos para essa fase, seguindo o mesmo arranjo dos átomos de C nas células unitárias dos ácidos nos dois sistemas, e um bom ajuste ($R_{wp} = 10,5\%$) foi obtido por Rietveld. Uma forte interação entre os grupos carboxila conduzindo a um possível ordenamento da estrutura explicaria a nova fase obtida do refinamento. Os resultados para $x > 0,8$ indicam a fase do ácido láurico como única contribuição.

Palavras-chave: ácidos graxos; difração de raios-x; método de Rietveld.

ABSTRACT

The X-ray diffraction potential in the analysis of polycrystalline materials enhances when it is associated with the Rietveld method for refinement of crystalline structures, since one can obtain simultaneously: the sample structural parameters, the quantitative phase analysis, the preferred orientation determination, crystallite size and sample micro strain, among other possible information.

In this work, the formation of solutions in the solid phase of the binary fat acid systems: Miristic(x) + Palmitic(1-x) (system 1) e Lauric(x) + Miristic(1-x) (system 2) by using the X-ray diffraction associated with the Rietveld method is investigated.

Samples of the two systems were prepared with several concentrations in the range of $0 \leq x \leq 1$ with increments of 0.1. The system 1 X-ray diffractogram analysis exhibits the effect of the addition of the Miristic acid in the Palmitic, with the occurrence of two simultaneous phases for $0.3 \leq x \leq 0.7$. Out of this range, only the pure fat acid phases were observed. In system 2, it was observed the formation of a novel crystalline phase for $0.4 \leq x \leq 0.6$, which could not be identified as none of the two acid phases of the system. The best Rietveld simulation for $x = 0.4$ sample was obtained for 80% of the new phase and 20% of the Miristic phase, whereas for $x = 0.5$ sample, only the new phase contribution was obtained. A possible model for the new phase obtained through the refinement takes into consideration the packing of a Carbon chain with 13 atoms in the unit cell, following the same disposition of the C atoms in the unit cell of the fat acids of both systems. A very good Rietveld fit ($R_{wp} = 10,5\%$) was obtained for this new phase. A possible structure ordering due to a strong interaction among the carboxylic groups should explain the new phase obtained from the Rietveld refinement. The results for $x > 0.8$ show only the contribution of the Lauric acid phase.

Key-words: fatty acids; x-ray diffraction; Rietveld method.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1	Ácidos graxos	4
2.2	Equilíbrio sólido-líquido	6
2.3	Tipos de sistemas e seus diagramas de fases	8
2.3.1	Polimorfismo	12
2.4	Propriedades dos raios-x	15
2.4.1	Introdução	15
2.4.2	Espectro contínuo	16
2.4.3	Espectro característico	18
2.4.4	Produção de raios – X	19
2.5	Geometria dos cristais	20
2.5.1	Sistemas cristalinos	20
2.5.2	Planos e direções das redes cristalinas	22
2.6	Difração de raios-X	26
2.6.1	A lei de Bragg	26
2.6.2	Direções do feixe difratado	29
2.7	Experiências com o difratômetro de raios-X	30
2.7.1	Feixe de raios-X monocromático	31
2.8	Tamanho da partícula	32
2.9	Método de Rietveld	32
3	METODOLOGIA	37
3.1	Equipamentos	37
3.2	Reagentes	37
3.3	Procedimento experimental	38
4	RESULTADOS	40
5	CONCLUSÃO	68
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	70
6	BIBLIOGRAFIA	71
7	ANEXOS	78
7.1	Anexo A	78
7.2	Anexo B	80
7.3	Anexo C	81

NOMENCLATURA

Letras latinas

C_p - capacidade calorífica

f - fugacidade

G - energia livre de Gibbs

H - entalpia

Hz - Hertz

K - constante de equilíbrio; kelvin

d - distância interplanar

m - massa

n - número de mols

MM - massa molecular

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

Å - ângstrom

I - intensidade

P - pressão

R - constante universal dos gases; parâmetro de volume UNIFAC

T - temperatura

x - fração molar

Letras gregas

α - forma polimórfica instável; fração líquida

β - forma polimórfica estável

β' - forma polimórfica metaestável

Δ - diferença (variação) entre uma mesma propriedade

γ - coeficiente de atividade

λ - comprimento de onda

λ_{SWL} - limite de comprimento de onda curto

w - intensidade observada

θ - fração de superfície da molécula

Superescritos

o - estado padrão

l - fase líquida

L - líquido

s - fase sólida

Subscritos

fus - fusão

i - componente *i*; inicial

trip - ponto triplo

Abreviaturas

cal - caloria

grad - gradiente

kg - quilograma

Ref - referência

Siglas

DSC - Differential Scanning Calorimetry

ESL - Equilíbrio Sólido-Líquido

ESS - Equilíbrio Sólido-Sólido

FT-IR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

NIST - National Institute of Standards and Technology

UNIFAC - Uniquac Functional-group Activity Coefficient

UNIQUAC - Universal Quasi-Chemical

ICDD - Centro Internacional para Dados de Difração

1 INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras de origem vegetal são constituídos, em sua maior parte, por diversos ácidos graxos e glicerol, que reagem entre si formando os triglicerídeos.

Os ácidos graxos são produtos da reação de hidrólise dos glicerídeos. Representam insumos de grande importância na fabricação de diversos produtos da indústria química, tais como detergentes, emulsificantes, lubrificantes, tintas e sabões, além de exercer um papel fundamental, nos mais diversos processos produtivos das indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias.

Essas indústrias buscam hoje a melhoria dos processos de separação dos óleos e gorduras, desde a sua remoção das respectivas fontes naturais até o momento em que se tornam apropriados ao consumo. As informações da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases sobre as propriedades dos sistemas constituintes da matéria-prima e dos produtos são extremamente relevantes, pois permitem o desenvolvimento, controle e otimização desses processos.

No caso do Equilíbrio Sólido-Líquido, que aparece nos processos de separação por cristalização, viável tanto física como economicamente para os sistemas graxos, ainda é incipiente a modelagem termodinâmica para reprodução da curva de equilíbrio, temperatura versus composição. Até o presente, não se tem certeza dos fenômenos que ocorrem na fase sólida durante a cristalização, determinando o tipo de sólido formado: se uma mistura dos componentes ou se cristais puros. Ainda se observa, principalmente na cristalização dos sistemas graxos, o fenômeno do polimorfismo, geralmente desprezado, mas quase sempre presente (ROLEMBERG, 2002).

As técnicas de difração de raios-X, pela quantidade de informações estruturais únicas que fornecem, além do caráter não destrutivo da análise, são consideradas ferramentas fundamentais no estudo estrutural de materiais cristalinos. Elas representam uma sonda e, dependendo da geometria utilizada e das condições experimentais, podem se tornar de alta resolução para a investigação desses materiais, propiciando informações não disponíveis por outras técnicas de caracterização.

Os difratogramas de raios-X, quando obtidos em condições boas e adequadas, favorecem, com a sua análise, informações sobre as fases presentes na amostra, que podem

ser devidamente identificadas e indexadas, com os correspondentes índices de Miller dos planos difratantes (CULLITY, 1978). A partir daí, pode-se ainda realizar a análise da cristalinidade da amostra, através da determinação da sua granulometria. Para isso, escolhe-se um pico de difração com baixos índices de Miller, que normalmente apresenta boa intensidade, e permite evitar os efeitos da divergência ($\theta = 90^\circ$) na determinação do tamanho dos cristalitos e também da tensão na rede. O efeito instrumental é considerado através de uma função erro que representa tanto o perfil da reflexão quanto o instrumental, usando o bem conhecido método de WARREN (1969), e normalmente se utiliza um material policristalino de referência, que atua como um padrão interno, e serve para corrigir este efeito.

Dentre os vários trabalhos realizados com ácidos graxos, INOUE *et al.* (2004 a) usando DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e FT-IR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) em misturas de ácido oléico com ácidos graxos saturados (ácido láurico, ácido mirístico e ácido palmítico) mostraram que ocorre polimorfismo do ácido oleico na forma α ou β . No mesmo ano, INOUE *et al.* (2004 b) usaram DSC, Fourier e difração de raios-X para investigar os ácidos oléico, cáprico e caprílico, encontrando no sistema ácido oléico + ácido cáprico a presença de um composto molecular na fase sólida, e a presença do ponto peritético desse sistema (ácido oléico + ácido caprílico). Além disso, logo após, SZYDŁOWSKA-CZERNIAK *et al.* (2005), usando as mesmas técnicas DSC e difração de raios-X em vários sistemas de ácidos graxos, mostraram a transição das fases polimórficas da forma β' para a forma β .

Em 2004, no LPT da FEQ/UNICAMP, ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004), usando DSC, encontraram a presença de pontos eutético e peritético em diagramas de ESL para sistemas binários de alguns ácidos graxos, particularmente nos sistemas com ácido láurico, ácido mirístico e ácido palmítico. Esse resultado justifica o presente trabalho, cujo objetivo é analisar a formação de soluções na fase sólida, para os sistemas binários: ácido láurico + ácido mirístico e ácido mirístico + ácido palmítico, usando a difração de raios-X, através do método de Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas. Pretende-se investigar também o ponto de cristalização das misturas, com diferentes proporções de cada ácido graxo, se a fase sólida formada contém apenas um dos ácidos, i.e., $x = 1$, ou se o sólido formado apresenta proporções diferentes das espécies presentes. As amostras foram preparadas com temperaturas próximas do seu ponto de fusão e de solidificação, como

descrito na seção Metodologia, e serão analisadas no difratômetro à temperatura ambiente para viabilizar o estudo estrutural dos compostos graxos analisados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ácidos graxos

Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos de cadeia normal que apresentam o grupo carboxila ligado a um radical (R - COOH) de cadeia saturada ou insaturada. Os produtos oriundos da hidrólise dos glicerídeos são encontrados em óleos e gorduras (lipídeos) de origem vegetal e animal.

Uma distinção comum entre os termos óleos e gorduras se dá pelo seu estado físico, pois em temperatura ambiente óleos são líquidos e gorduras são sólidas ou semi-sólidas. As gorduras possuem a cadeia carbônica saturada, já os óleos possuem de 1 a 4 insaturações (duplas ligações) na cadeia carbônica (HARTMAN e ESTEVES, 1982).

A estrutura dos ácidos graxos depende principalmente da natureza, do número de átomos de carbono e da posição do grupo carboxila que estão presentes nas moléculas dos triglicerídeos, como mostrado na Figura 2.1.

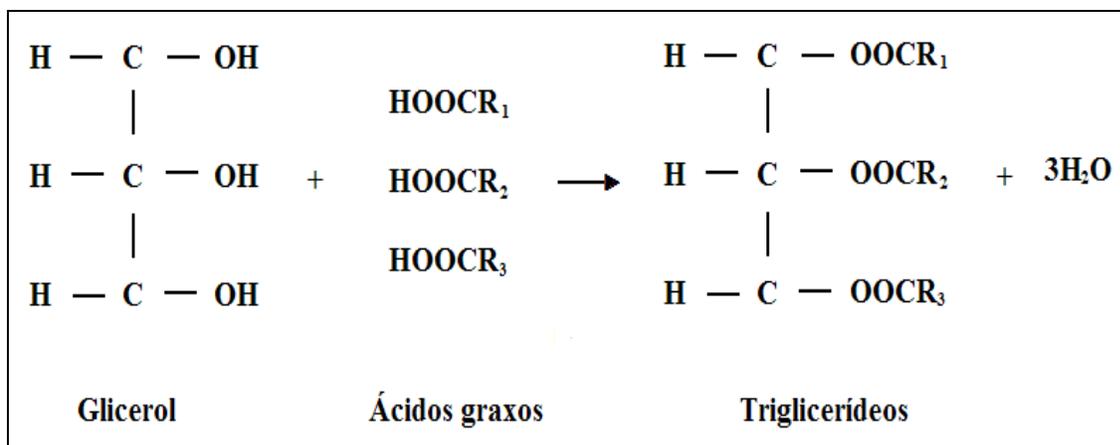


Figura 2.1 - Reação de esterificação entre ácidos graxos e glicerol.

Obtém-se o triglicerídeo simples quando os três ácidos graxos são iguais, e o triglicerídeo composto, quando eles são diferentes, e estes contêm formas isoméricas, dependendo da posição em que se encontra o ácido graxo na molécula.

Os ácidos graxos, como os exemplos desse trabalho, o palmítico, o mirístico e o láurico, nos quais todos os átomos de carbono da cadeia hidrocarbonada estão ligados a

pelo menos dois átomos de hidrogênio, são chamados de “saturados”. No entanto, se ocorrerem duplas ligações (carbonos ligados a um único átomo de hidrogênio), como no caso dos ácidos oléico e linoléico, eles são chamados de “insaturados”. Na formação das moléculas dos glicerídeos, os ácidos graxos chegam a representar até 96% da massa total dos mesmos e, portanto, influenciam bastante as propriedades termofísicas que são características dos triglicerídeos (ROLEMBERG, 2002; HARTMAN e ESTEVES, 1982).

Na Tabela 1 é apresentada uma listagem contendo ácidos graxos saturados utilizados neste trabalho e suas respectivas fórmulas moleculares.

Tabela 1 - Listagem dos ácidos graxos saturados utilizados neste trabalho e suas respectivas fórmulas moleculares.

Nome Usual	Nome IUPAC	Fórmula Molecular
Ácido Láurico (C ₁₂)	Ácido Dodecanóico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$
Ácido Mirístico (C ₁₄)	Ácido Tetradecanóico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$
Ácido Palmítico (C ₁₆)	Ácido Hexadecanóico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$

Os ácidos graxos saturados de cadeias mais curtas (C4 - C10) são encontrados ao lado de ácidos com cadeias mais longas, na gordura do leite. Ácidos graxos saturados com mais de 24 átomos de carbono raramente ocorrem em óleos comestíveis, mas são encontrados em ceras. Os ácidos graxos insaturados predominam sobre os saturados, particularmente nas plantas superiores (como em palmeiras e oleaginosas) e em animais que vivem em baixas temperaturas (HARTMAN e ESTEVES, 1982).

Entre as importantes funções que os óleos e gorduras desempenham na natureza, pode-se destacar que (ROHR, 1973):

- São isolantes térmicos;
- São reservas alimentares;
- Fornecem energia (2 a 3 vezes mais calorias do que carboidratos e proteínas);
- São impermeabilizantes térmicos;
- São ativadores de enzimas;
- Armazenam e transportam energia metabólica;
- Transportam substâncias lipossolúveis (ácidos graxos essenciais, vitaminas, hormônios).

2.2 Equilíbrio sólido-líquido

O estado termodinâmico de um sistema é caracterizado pela densidade, índice de refração, composição, pressão, temperatura, entre outras variáveis, e se chama de fase a maneira como as partículas estão agrupadas em um sistema, que pode ser líquida, sólida ou gasosa. Um importante conceito na termodinâmica é o estado de equilíbrio, que ocorre quando em um sistema, duas ou mais fases estão em contato, e nenhuma alteração no fluxo de calor, massa e composição química é observada (SANDLER, 1999).

Um tratamento termodinâmico do equilíbrio de fases é necessário para correlacionar e prever dados experimentais de misturas binárias, ternárias e complexas, incluindo produtos naturais, viabilizando assim, um projeto mais adequado e flexível de equipamentos empregados nos processos (ROLEMBERG, 2002). O critério geral de equilíbrio de fases é dado pelos equilíbrios térmico, mecânico e químico de cada componente entre as fases em contato. O equilíbrio químico é estabelecido pela igualdade de potenciais químicos, que podem por sua vez, serem descritos pelas fugacidades das espécies em solução (SANDLER, 1999), cuja relação é dada por:

$$d\underline{G}_i = d\mu_i = RTd \ln f_i, \quad (1)$$

sendo, \underline{G}_i é a energia de Gibbs molar do componente i , μ_i é o potencial químico do componente i e f_i é a fugacidade do componente i .

As equações do equilíbrio sólido-líquido (ESL) e suas derivações podem ser obtidas em várias fontes, como por exemplo, PRAUSNITZ *et al.* (1986). O equilíbrio entre i componentes numa mistura sólido-líquido, a dadas temperatura e pressão, é representado pela igualdade de fugacidades (f), de cada componente em cada uma das fases sólida (s) e líquida (l)

$$f_i^s = f_i^l . \quad (2)$$

A partir da definição de atividade, o equilíbrio sólido-líquido também pode ser expresso como:

$$x_i^s \gamma_i^s f_i^{os} = x_i^l \gamma_i^l f_i^{ol} , \quad (3)$$

em que x é a fração molar, γ o coeficiente de atividade e f_i^o é a fugacidade do componente i puro nas condições de temperatura e pressão do sistema.

Um ciclo termodinâmico, passando pelo ponto triplo, é utilizado para obter a expressão da razão entre as fugacidades dos componentes puros no estado de referência, relacionando-a com a variação na energia de Gibbs, o que resulta em (PRAUSNITZ *et al.*, 1986),

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

sendo $\Delta H_{i,fus}$ a entalpia de fusão do composto i , $T_{i,trip}$ a temperatura do ponto triplo do composto i , ΔC_{Pi} 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 entálpico relacionado a esta transição. Supondo que, na maioria dos casos, a temperatura do ponto triplo se aproxima bastante da temperatura de fusão e a diferença nas entalpias de fusão a estas

temperaturas é praticamente desprezível, pode-se substituir a temperatura de ponto triplo pela temperatura de fusão do componente e utilizar a entalpia de fusão a esta mesma temperatura. Considerando que as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida não diferem significativamente, e que a contribuição do termo da entalpia é bastante superior aos termos das capacidades caloríficas, a Equação (4) pode ser simplificada para:

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

Tendo em conta que, em muitas misturas líquidas, geralmente um dos componentes se cristaliza formando um sólido puro, o termo $x_i^s \gamma_i^s = 1$ para essa espécie. Isso traz simplificações razoáveis e bastante bem-vindas, uma vez que não é preciso determinar a composição da fase sólida (geralmente de elevado grau de dificuldade experimental) e tampouco adotar um modelo para descrever a sua não-idealidade na fase sólida.

Rolemberg (2002) e Costa (2005) observaram que, adotando essa simplificação, a não-idealidade do sistema é totalmente calcada tão somente na fase líquida, o que acarreta em reprodução equivocada dos dados experimentais pelos modelos ajustados dessa forma para alguns sistemas binários de ácidos graxos. Essa evidência levou a se questionar se, para os sistemas objeto de estudo desse trabalho, a hipótese de sólido puro seria verdadeira. Decidiu-se assim, buscar nesse trabalho informações sobre a fase sólida obtida do ESL dos sistemas binários constituídos por ácido láurico + ácido mirístico e ácido mirístico + ácido palmítico, em diferentes concentrações, quanto à sua constituição: se composto puro ou se mistura de ambos, ou, ainda, se ESS (equilíbrio sólido-sólido).

2.3 Tipos de sistemas e seus diagramas de fases

O comportamento de sistemas graxos que estão em equilíbrio sólido-líquido pode divergir quando estes são misturados. Segundo NYVLT (1977), esse comportamento pode ser classificado de acordo com o número de componentes, suas propriedades e suas miscibilidades. A Tabela 2 mostra a classificação dos sistemas heterogêneos com até dois componentes:

Tabela 2 - Classificação de sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido.

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

Fonte: NYLVT (1977).

As fases de um sistema binário podem ser descritas por meio de três variáveis: T , P e fração molar de um dos dois componentes na respectiva fase (x). É necessário um diagrama em três dimensões para a representação completa do equilíbrio de fases (HAASE, 1969).

Na Figura 2.2 estão representados dois diagramas, com pressão constante, do equilíbrio de fases de sistemas com dois ácidos graxos.

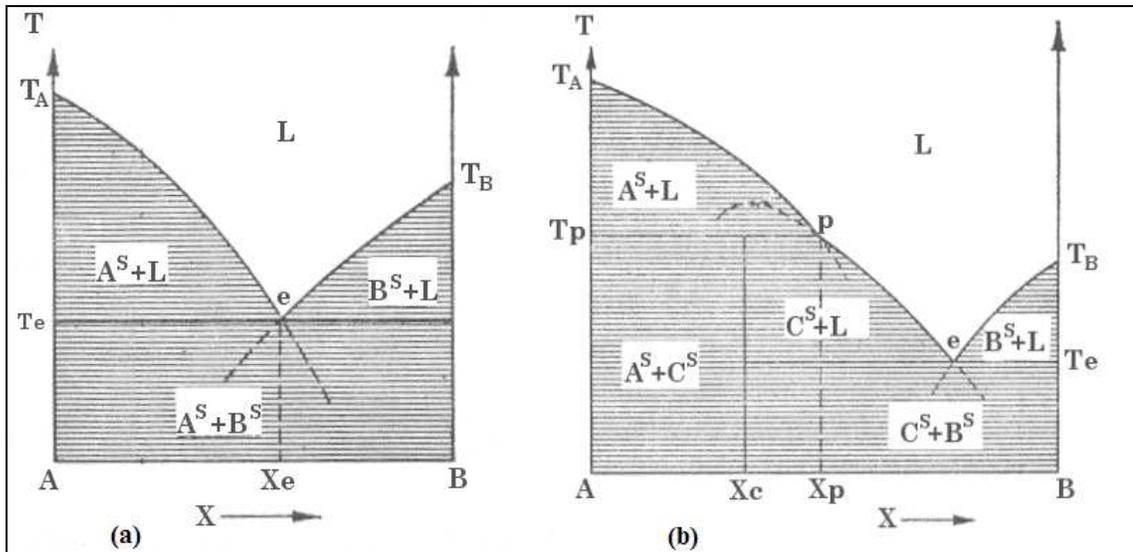


Figura 2.2 - Representação dos diagramas de fases dos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético.
Fonte: HAASE (1969).

No diagrama (a), não existe a formação de um composto na fase sólida, mas pode-se perceber a presença do ponto eutético (e). O ponto eutético tem como definição, uma região no diagrama de fases onde dois elementos puros A e B, estão na fase sólida em equilíbrio com uma solução líquida formada por ambos ($A^S + B^S \leftrightarrow L$).

No diagrama (b), existe a formação de um composto na fase sólida que é gerado pela associação dos elementos puros ($A^S + B^S \leftrightarrow C^S$) e nota-se a presença do ponto peritético (p). O ponto peritético é descrito como o ponto no qual ocorre o equilíbrio entre o líquido formado por A e B, e os sólidos do elemento A e do composto C ($A^S + C^S \leftrightarrow L$).

Em alguns casos pode ocorrer uma solubilidade parcial com a formação de uma solução sólida nos extremos dos diagramas de fase, como por exemplo, o diagrama de fases do ácido láurico + ácido mirístico, apresentado na Figura 2.3.

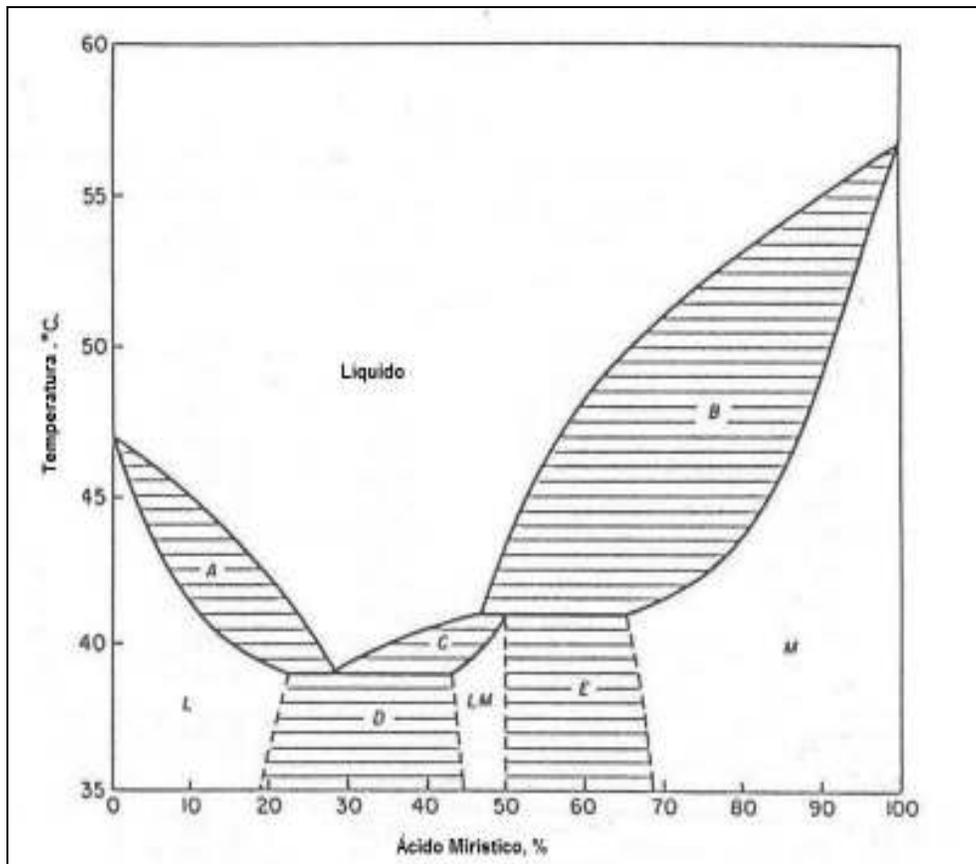


Figura 2.3 - Diagrama de fases do sistema ácido láurico + ácido mirístico.
 Fonte: Bailey (1950).

A Figura 2.3 apresenta:

- Quatro regiões com uma fase:
 - a) Líquido
 - b) L: solução sólida de ácido mirístico em ácido láurico
 - c) M: solução sólida de ácido láurico em ácido mirístico
 - d) LM: solução sólida do composto (formado pelos dois ácidos) dissolvido em ácido láurico
- Três regiões em equilíbrio sólido-líquido:
 - a) A: fase L em equilíbrio com o líquido
 - b) B: fase M em equilíbrio com o líquido
 - c) C: fase LM em equilíbrio com o líquido

- Duas regiões em equilíbrio sólido-sólido:
 - a) D: fase L em equilíbrio com LM
 - b) E: fase M em equilíbrio com LM

2.3.1 Polimorfismo

A maioria das gorduras (ácidos graxos e triglicerídeos) pode apresentar múltiplos pontos de fusão. Este fenômeno é conhecido como polimorfismo e está relacionado às mudanças de fases e modificações estruturais dos compostos sólidos. Ocorre quando um composto apresenta vários pontos de fusão, gerando diferentes formas cristalinas, correspondendo a diferentes arranjos moleculares no cristal. O polimorfismo afeta significativamente as propriedades físicas dos produtos finais e tem especial relevância na compreensão do comportamento biológico de vários sistemas lipídicos (GARTI, 1988).

Analisando o comportamento da cristalização das gorduras e dos lipídeos destacam-se duas principais aplicações industriais: (a) o processo dos produtos finais, tais como o chocolate, a margarina, a gordura, o creme chantilly, etc; (b) a separação dos óleos e das gorduras animais e vegetais (SATO, 2001).

Um caso particular do polimorfismo é o polipitismo, que é definido como um polimorfismo unidimensional provocado por seqüências diferentes de empacotamento das estruturas cristalinas em direções particulares, como mostra a Figura 2.4.

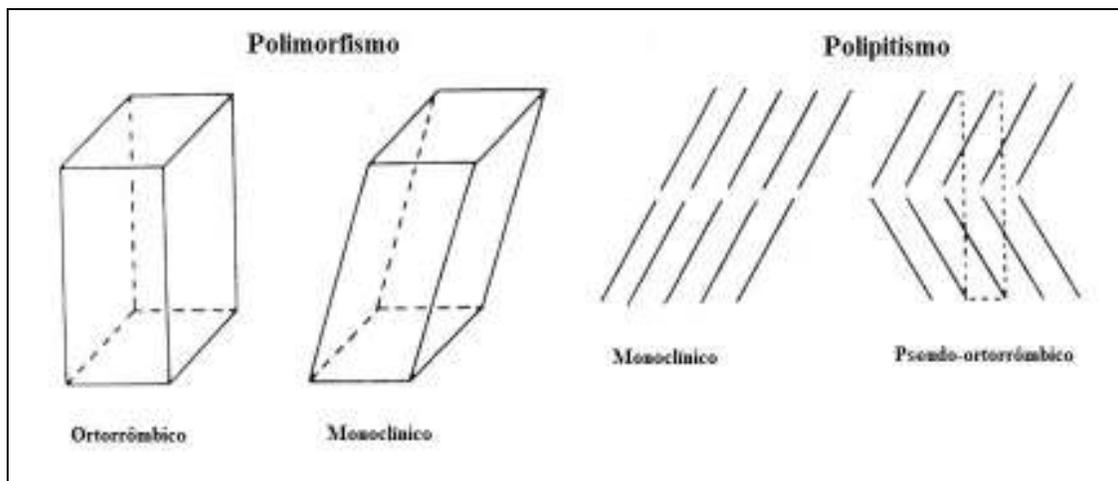


Figura 2.4 – Ilustração do Polimorfismo e Polipitismo
Fonte: GARTI (1988).

De acordo com LARSON (1966), podem existir três formas polimórficas básicas nos sistemas graxos: formas instáveis denominadas alfa (α); formas de estabilidade intermediária denominadas de beta-prima (β'); formas de alta estabilidade chamadas de beta (β), conforme ilustra a Figura 2.5.

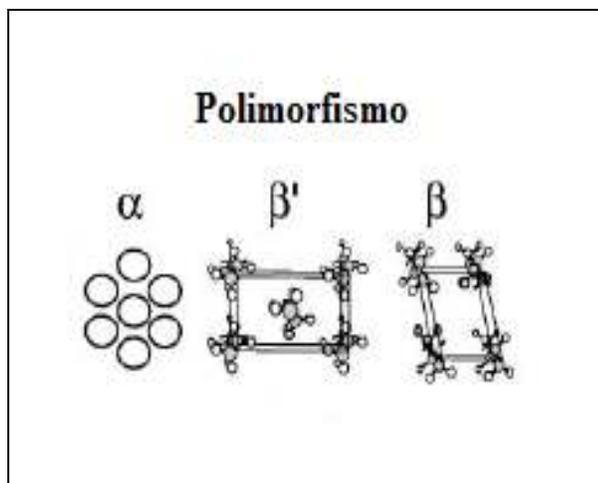


Figura 2.5 – Formas polimórficas de um sistema graxo.
Fonte: SATO (2001).

A forma cristalina α , com baixo ponto de fusão e menos estável, tende a se transformar em formas mais estáveis com pontos de fusão mais altos. Essas formas mais estáveis podem ser β' , considerada uma forma metaestável, e β que é considerada a forma mais estável. Esse processo de transformação das formas polimórficas instáveis para as mais estáveis é irreversível.

As taxas de resfriamento empregadas na cristalização podem ser controladas para que sejam obtidas todas as formas polimórficas diretamente na fase líquida. O emprego de taxas de resfriamento muito rápidas favorece a cristalização da forma α , enquanto que taxas mais lentas tendem a cristalizar o composto na forma mais estável, β .

A Figura 2.6 demonstra a transformação das três formas polimórficas nos ácidos graxos e triglicerídeos, onde as três formas α , β' e β são cristalizadas diretamente do líquido. A forma α é aquecida até a sua fusão e se recristaliza irreversivelmente na forma β' , que se funde e recristaliza-se irreversivelmente na forma β . A forma α também pode se

recristalizar diretamente e irreversivelmente para a forma β , dependendo do produto e das condições do processo utilizado.

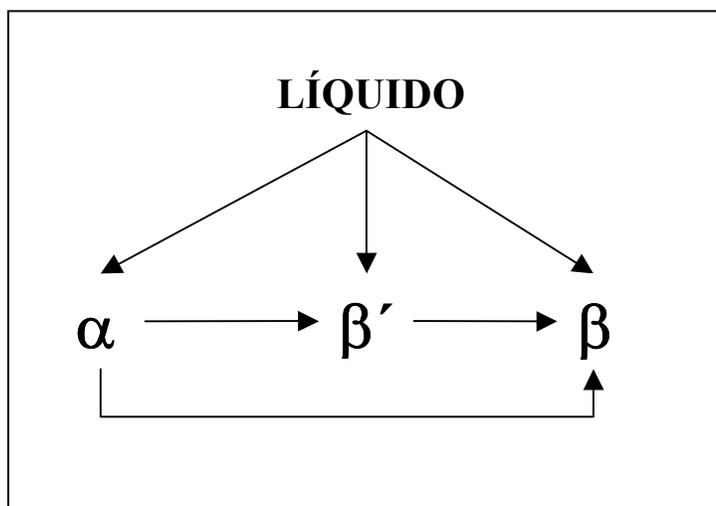


Figura 2.6 - Transformação das três formas polimórficas nos ácidos graxos e triglicerídeos.

Vários métodos analíticos podem ser utilizados para verificar se há transições alotrópicas na fase sólida dos sistemas contendo ácidos graxos e/ou triglicerídeos como, por exemplo: a Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e a Difração de Raios-X.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC), vem se tornando um dos métodos térmicos mais utilizados para o estudo da calorimetria. A DSC é uma técnica na qual as diferenças entre o fluxo de calor da amostra e do material de referência são medidas como uma função da temperatura da amostra, durante um período de tempo em que estão submetidas a um programa controlado de temperatura. Na curva térmica diferencial gerada pelo DSC, o fluxo de calor é demonstrado graficamente em função do tempo, e através da interpretação dessa curva, é construído o diagrama de fase.

A Espectroscopia de Infravermelho (Infrared Spectroscopy) é utilizada para identificar um composto e/ou investigar a composição de uma amostra, baseada nas

propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética na região do infravermelho entre 0,78 μm e 1000 μm , do espectro eletromagnético.

Nessa técnica, a absorção da radiação que incidiu sobre a amostra causa uma mudança no modo vibracional e rotacional das moléculas. Como a absorção da radiação só ocorre se a frequência de vibração da molécula for igual à frequência da radiação incidente é possível caracterizar os grupos funcionais presentes na mesma, através de um gráfico da intensidade da radiação *versus* frequência.

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FT-IR) é uma técnica que analisa instantaneamente o espectro infravermelho, pois todas as frequências são medidas simultaneamente reduzindo de forma significativa o tempo necessário para a obtenção de um único espectro. Ao invés de coletar os dados variando a frequência da luz monocromática, o feixe com todos os comprimentos de onda da faixa usada, é guiado através de um interferômetro e o sinal medido gera um gráfico de radiação em função do tempo.

Excetuando-se a difração de raios-X, nenhuma das técnicas citadas permite conclusões absolutas em termos da estrutura cristalina apresentada pela fase sólida. Geralmente essas técnicas se complementam, facilitando a identificação da estrutura do sólido e enriquecendo os resultados. Como já foi mencionado, pretende-se, neste trabalho, estudar as propriedades estruturais da fase sólida dos sistemas binários: ácido láurico + mirístico e ácido mirístico + palmítico, utilizando o refinamento Rietveld da Difração de Raios-X.

2.4 Propriedades dos raios-x

2.4.1 Introdução

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, descobriu os raios-X em uma experiência com tubos de raios catódicos (elétrons). Ele observou que, quando os elétrons se chocavam com um alvo dentro do tubo de vidro, surgiam alguns raios que podiam atravessar materiais opacos à luz e ativar uma tela fluorescente ou placa fotográfica. Foi possível verificar nesta experiência que todos os materiais eram

transparentes a esses raios em algum grau e que a transparência diminuía com um aumento da densidade (AZAROFF, 1968).

A difração de raios-X em cristais foi descoberta por Max von Laue quando esse cientista esteve discutindo aspectos da propagação da luz em cristais com Paul Peter Ewald, que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre o assunto. O modelo teórico de Ewald para os cristais, chamou a atenção de Laue, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Dos experimentos de Röntgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios-X era dessa ordem. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios-X. Foram feitos experimentos para detectar o fenômeno, e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração de raios-X, utilizando o sulfato de cobre. Laue, aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, formulou uma teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais (cristais), obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1914. No ano seguinte, a família Bragg (William Henry Bragg-pai e William Lawrence Bragg-filho), já realizava a determinação de estruturas cristalinas com difração de raios-X. Esses foram os trabalhos pioneiros e de grande importância na área de raios-X (AZAROFF, 1968).

Os raios-X são muito utilizados na caracterização de materiais devido ao seu comprimento de onda (λ), que é da ordem das distâncias interatômicas nos materiais cristalinos. Portanto, a difração de raios-X permite a visualização precisa da estrutura cristalina e fornece informações únicas sobre essas mesmas estruturas. Os raios-X ocupam a região entre os raios ultravioletas (10^{15} a 10^{16} Hz) e os raios gama (10^{18} Hz).

2.4.2 Espectro contínuo

A radiação X é produzida a partir do bombardeamento dos elétrons emitidos por um filamento em um tubo de difração e acelerados por uma diferença de potencial para atingir o material do ânodo (alvo). Quando esses elétrons são freados bruscamente geram raios-X no que é conhecido como o espectro contínuo, e que contém todos os possíveis comprimentos de onda (λ).

Os raios-X consistem em uma mistura de diferentes comprimentos de onda, e dependendo da voltagem de aceleração emitida pelo tubo, é encontrada a variação de

intensidade com o comprimento de onda. A intensidade de certo comprimento de onda acima de zero, é chamada de limite de comprimento de onda curto (λ_{SWL}) como mostra a Figura 2.7. Quando a voltagem do tubo aumenta, a intensidade de todos os comprimentos de onda aumenta, mas apenas o λ_{SWL} e o maior comprimento de onda mudam para um comprimento de onda mais curto, emitindo uma radiação (bremsstrahlung), chamada de radiação contínua ou radiação branca por causa da desaceleração do elétron.

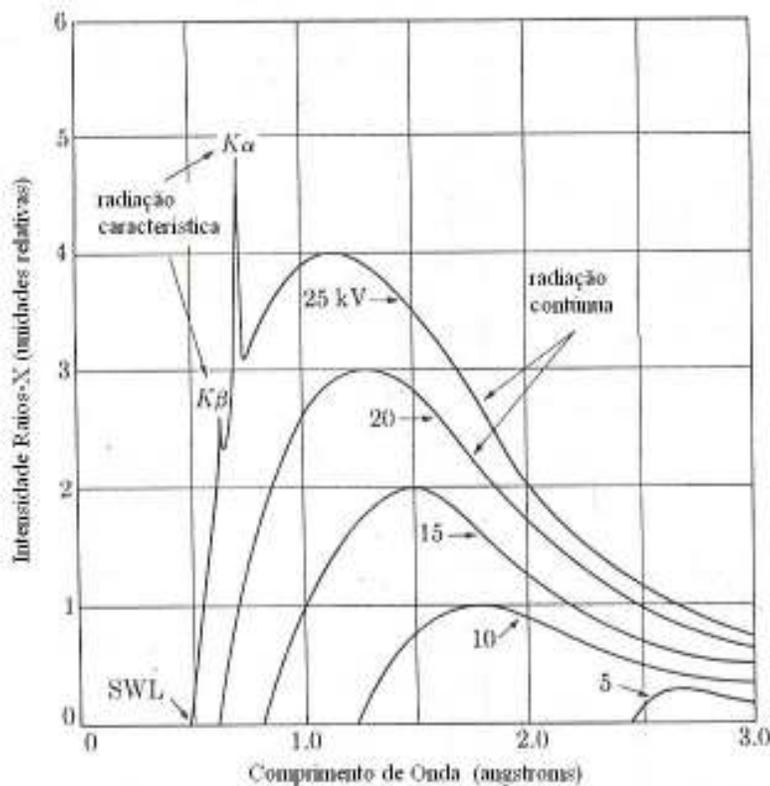


Figura 2.7 – Distribuição da radiação produzida em um tubo de molibdênio.
 Fonte: CULLITY (1978).

O espectro contínuo ocorre através da desaceleração rápida dos elétrons durante seu trajeto em direção ao alvo (metálico), muitas cargas são desaceleradas e emitem energia formando este espectro.

2.4.3 Espectro característico

Quando a voltagem de um tubo de raios-X é obtida acima de certo valor crítico, a máxima intensidade que aparece em certos comprimentos de onda sobrepõe-se ao espectro contínuo. Esses comprimentos de onda estão num intervalo muito estreito e são característicos do alvo metálico utilizado, por isso são chamados de linhas características. Estas linhas representam as diversas camadas atômicas: K , L , M , N , etc; em ordem crescente do comprimento de onda, de acordo com a excitação dos elétrons nos átomos do alvo metálico (ânodo). Os elétrons quando são excitados pelos fótons de raios-X incidentes, podem passar da camada K para a L , e na volta à camada original K , isto é, no decaimento, emitir raios-X com comprimento de onda correspondente ao duplete $K\alpha_{1,2}$. A excitação também pode levar os elétrons da camada K para a M gerando, nesse caso, a emissão $K\beta$. Todas as linhas juntas formam o espectro característico do alvo metálico. Existem diversas linhas na camada K , mas somente as três mais fortes são observadas num trabalho normal de difração de raios-X, que são as linhas $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$. Para o ânodo de molibdênio, os comprimentos de onda são $K\alpha_1 \approx 0,709 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 \approx 0,714 \text{ \AA}$ e $K\beta_1 \approx 0,632 \text{ \AA}$, como mostra a Figura 2.8. As linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ são semelhantes, embora possuam intensidades diferentes ($I_{K\alpha_1}/I_{K\alpha_2} \sim 2$), e formam um duplete conhecido como duplete $K\alpha$.

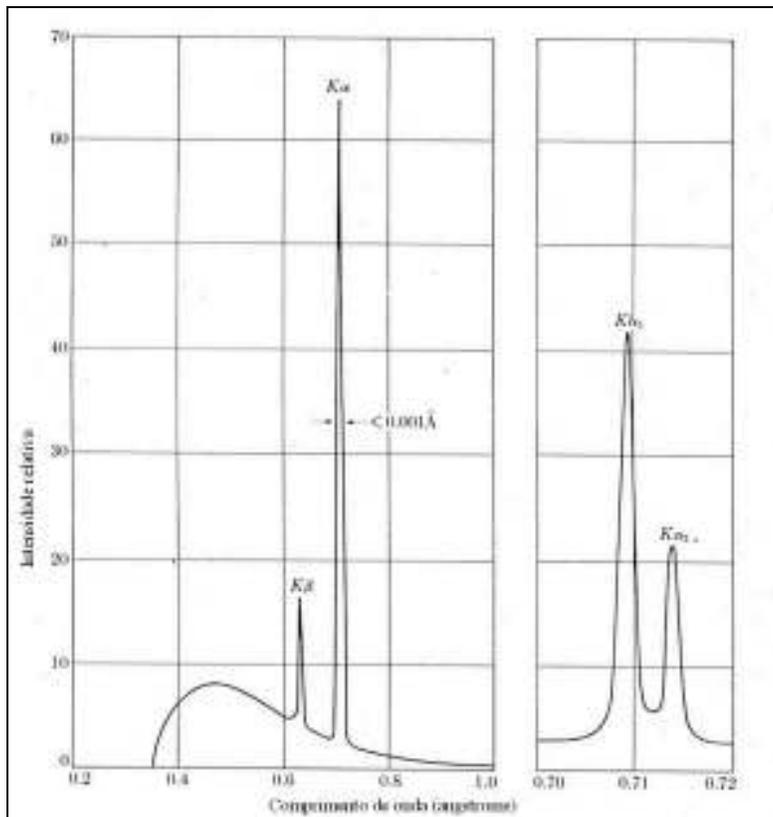


Figura 2.8 – Espectro de linhas de raios-X obtido com alvo de molibdênio.
Fonte: CULLITY (1978).

2.4.4 Produção de raios – X

Os raios-X são produzidos sempre que os elétrons colidirem em um alvo metálico em alta velocidade. Qualquer tubo de raios-X deve conter: uma fonte de elétrons, alta voltagem de aceleração e um alvo metálico, além de uma janela de Be para a saída do feixe. Além disso, eles também contêm dois eletrodos, um ânodo (o alvo metálico), e um catodo com alto potencial negativo, que pode variar de 30.000 a 50.000 volts para ser utilizado na difração. Conforme a maneira que os elétrons são produzidos, os tubos de raios-X podem ser divididos basicamente em dois tipos: (a) tubo de gás, os elétrons são produzidos através da ionização de uma pequena quantidade de gás, e (b) tubo de filamento, no qual a fonte de elétrons é um filamento quente, que é o mais utilizado.

2.5 Geometria dos cristais

2.5.1 Sistemas cristalinos

Dividindo os cristais em planos de três direções, é possível produzir células unitárias de várias formas, dependendo de como os planos estão agrupados. A célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal, ou seja, um cristal é formado por diversas células unitárias arranjadas tridimensionalmente (esse arranjo é também chamado de rede cristalina). Existem células unitárias com sete tipos de simetria: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (ou trigonal), hexagonal, monoclínica e triclínica que correspondem ao sistema cristalino. O que diferencia esses tipos de células unitárias é a relação entre seus parâmetros de rede. Os seis parâmetros de rede definem a célula unitária da seguinte forma: a , b e c indicam o comprimento dos três eixos, enquanto α , β e γ são os três ângulos existentes em um vértice da célula.

Os cristais podem ser classificados, de acordo com o sistema cristalino e com os parâmetros de rede, e esta classificação é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Sistemas Cristalinos e Redes de Bravais

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

Fonte: CULLITY (1978).

Em função das possíveis localizações das partículas (átomos e moléculas) na célula unitária, estabelecem-se catorze estruturas cristalinas, conhecidas como: *as catorze*

redes de Bravais. Uma rede de Bravais é representada por um conjunto de pontos em intervalos discretos determinados por um conjunto de vetores. As catorze redes de Bravais descritas na Tabela 3 são ilustradas na Figura 2.8.

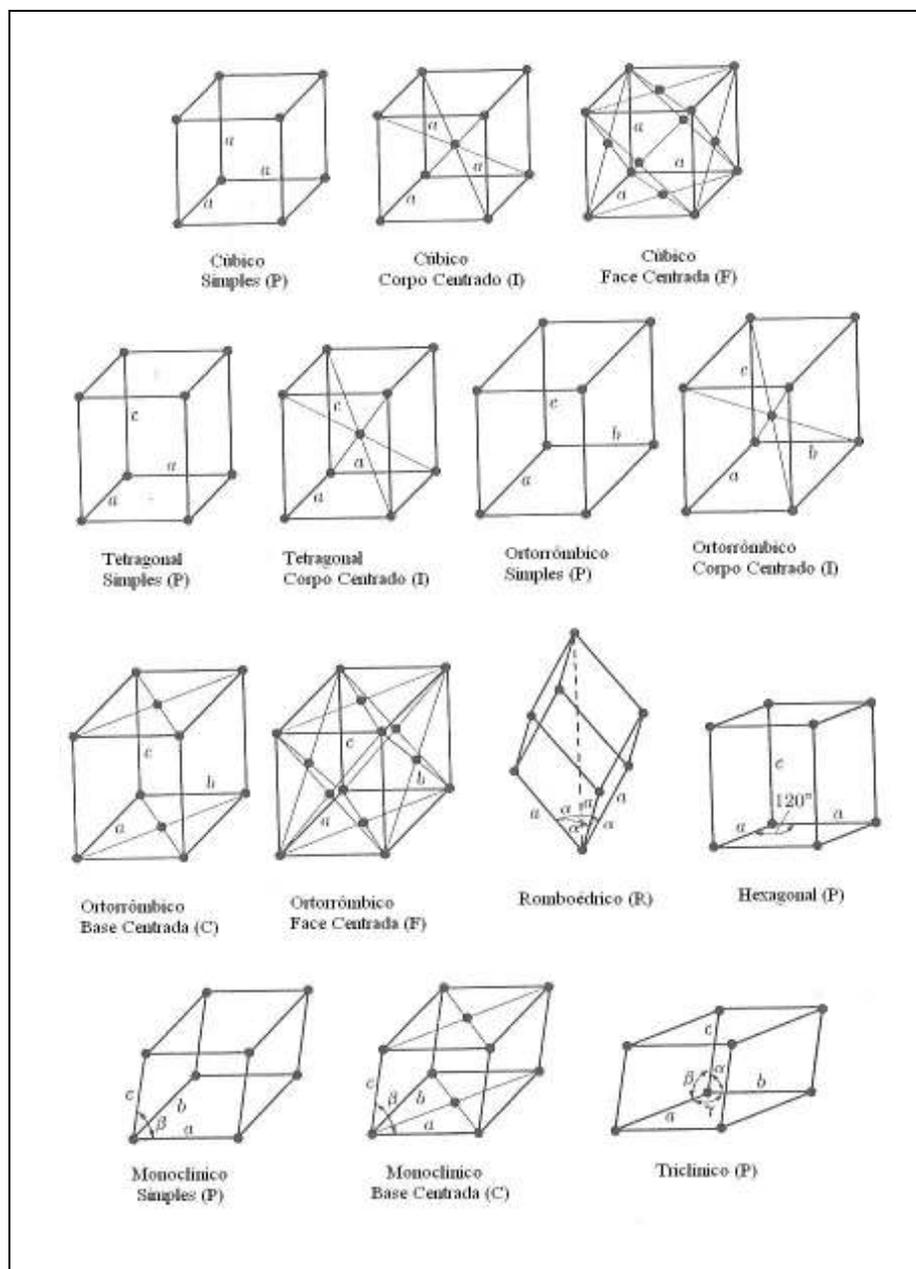


Figura 2.8 – As Catorze Redes de Bravais.
 Fonte: CULLITY (1978).

As letras *P* ou *R* são utilizadas para definir se as células unitárias são primitivas (simples) ou não primitivas. As células primitivas têm apenas um ponto da rede cristalina

por célula unitária, enquanto que a não primitiva tem mais que um ponto. O número de pontos da rede cristalina por células unitárias é obtido pela equação:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}, \quad (6)$$

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.

Algumas células primitivas têm os pontos da rede cristalina localizados em seus vértices, enquanto que as células não primitivas têm os pontos adicionais localizados em suas faces ou em seu interior. Os símbolos F e I definem se as células unitárias podem ser face-centrada ou corpo-centrada, respectivamente, enquanto que A , B ou C referem-se às células de base centrada, onde uma face centrada é oposta às outras duas faces. Por exemplo, a face A é a face definida pelos vetores b e c . A letra R é usada especialmente para o sistema romboédrico.

2.5.2 Planos e direções das redes cristalinas

As direções de algumas linhas na rede cristalina podem ser descritas por meio de um esboço, traçando uma linha paralela à linha original e colocando as coordenadas de alguns pontos na linha através da linha original. Essa linha passa pela célula unitária original e alguns têm as coordenadas uvw , que são os índices das direções das linhas e representados como $[uvw]$. Qualquer que sejam os valores de u , v , w são sempre convertidos em um conjunto dos menores números inteiros, por exemplo: $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]$, $[112]$ e $[224]$ todos representam a mesma direção. Índices negativos são descritos com um traço em cima do número, por exemplo, $[\bar{u}vw]$. Os índices de direções são ilustrados na Figura 2.9.

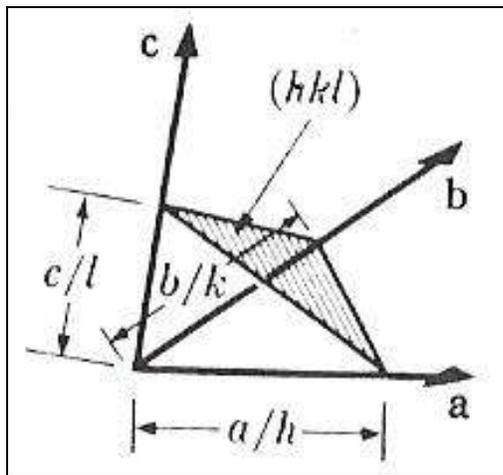


Figura 2.10 - Plano com a indicação do índice de Miller.
 Fonte: CULLITY (1978).

No sistema cúbico as direções $[hkl]$ são sempre perpendiculares ao plano (hkl) de mesmos índices. Alguns exemplos são mostrados na Figura 2.11, a distância interplanar é representada por d .

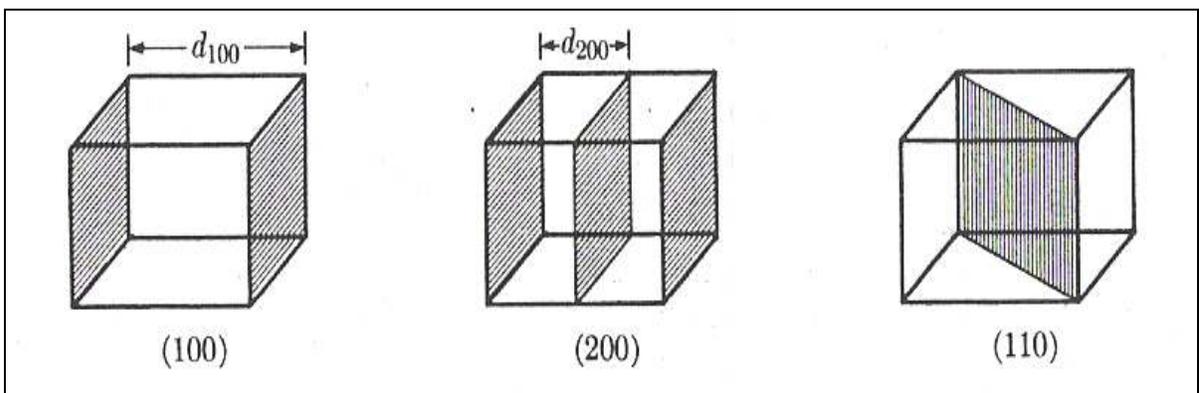


Figura 2.11 – Índices de Miller dos planos da rede cristalina.
 Fonte: CULLITY (1978).

Os planos que representam grandes distâncias interplanares têm índices baixos e passam através dos pontos da rede cristalina que indicam uma direção de alta densidade, isso é, altas intensidades difratadas, enquanto que o oposto é verdadeiro nos planos com

pequenas distâncias. A Figura 2.12 mostra estas distâncias interplanares na rede cristalina apresentados em duas dimensões.

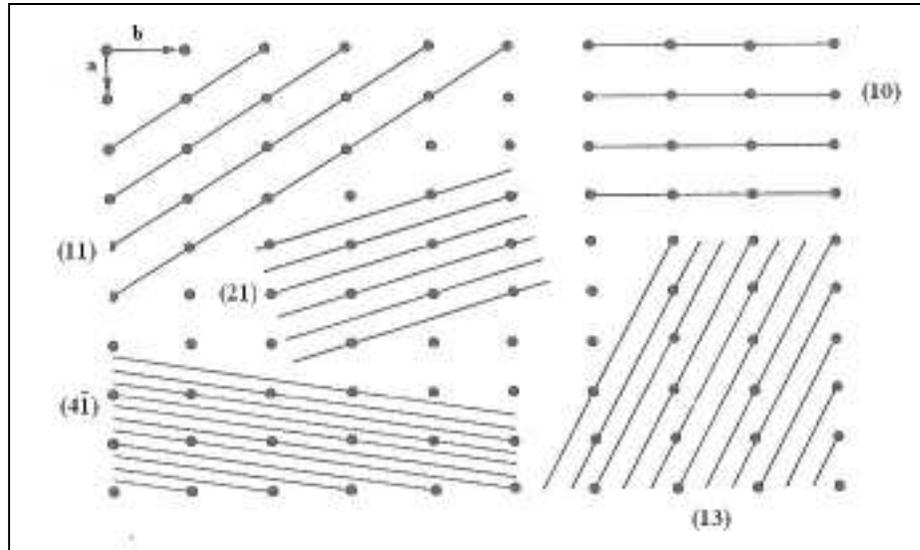


Fig.2.12 - Distâncias interplanares na rede cristalina em duas dimensões
Fonte: CULLITY (1978).

A distância interplanar d_{hkl} , medida em certos ângulos, é uma função dos índices (hkl) do plano e das constantes $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ das redes cristalinas. A equação exata depende do sistema cristalino envolvido; para o sistema cúbico a equação é relativamente simples e dada por

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} \quad (7)$$

No sistema monoclinico, a equação da distância interplanar envolve a, b e c na forma

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{\sin\beta} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} - \frac{2h\ell \cos \beta}{ac}} \quad (8)$$

2.6 Difração de raios-X

O fenômeno de difração acontece quando os raios-X incidem sobre um cristal (arranjo periódico e ordenado de átomos) e interagem com os elétrons da rede cristalina, gerando interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados, pois as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem e grandeza que o comprimento da onda da radiação.

O feixe de raios-X é então difratado numa determinada direção cristalográfica dada pelos seus índices de Miller (hkl). O fenômeno de difração é governado pela Lei de Bragg.

2.6.1 A lei de Bragg

Dois fatores geométricos são importantes para explicar o fenômeno da difração de raios-X: (1) O feixe incidente, o plano normal refletido, e o feixe difratado são sempre coplanares; (2) O ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido é sempre 2θ . Este ângulo é conhecido como ângulo de difração.

A Figura 2.13 ilustra um feixe colimado de radiação que atinge a superfície do cristal sob um ângulo u ; uma parte da radiação incidente é refletida no primeiro plano, mas a restante penetra na estrutura e será refletida nos sucessivos planos (hkl). Para que as ondas refletidas pelos dois primeiros planos se reforcem, é necessário que a diferença de percursos entre os raios incidentes e refletidos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ) da radiação monocromática incidente.

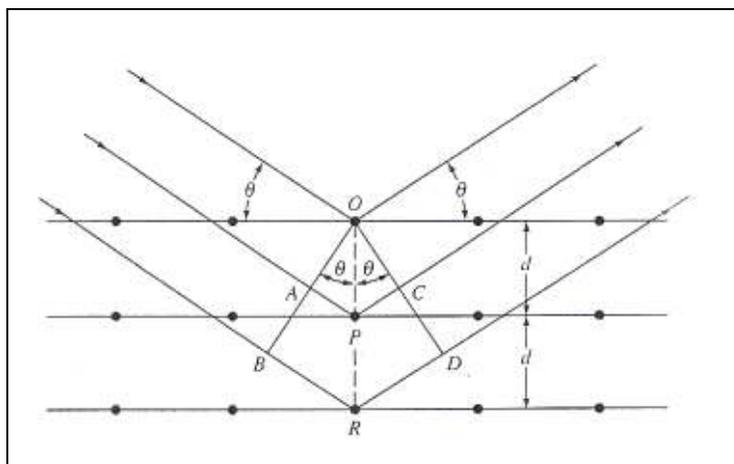


Figura 2.13 – Difração de raios-X por um arranjo de planos (cristal).

onde n é um número inteiro e representa a ordem da difração considerada, e d_{hkl} é a distância interplanar do cristal na direção (hkl) cujos planos formam o ângulo de Bragg (θ) com o feixe de raios-X incidente.

O espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos (elétrons) localizados em O , P e R . Se a distância

$$AP + PC = n\lambda, \quad (9)$$

a radiação espalhada estará em fase OC , e analogamente em OCD e

$$AP = PC = d_{hkl} \sin \theta. \quad (10)$$

Assim, a Lei de Bragg é expressa como

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (11)$$

Uma reflexão de segunda ordem ($n=2$) nos planos (100) é equivalente a uma reflexão de primeira ordem nos planos (200), como ilustra a Figura 2.14. Na Figura 2.14a - as diferenças de percurso dos raios refletidos ($AC+CB$) são, sucessivamente, iguais a λ , 2λ e

3λ , correspondendo às reflexões de primeira ($n=1$), segunda ($n=2$) e terceira ordem ($n=3$), respectivamente.

Na Figura 2.14b – as reflexões nos planos paralelos a (hkl) , mas com espaçamentos iguais, sucessivamente, a metade do espaçamento original ($\frac{1}{2}d_{hkl}$) e a um terço ($\frac{1}{3}d_{hkl}$), terão os símbolos $(2h\ 2k\ 2\ell)$ correspondente à segunda ordem e $(3h\ 3k\ 3\ell)$ à terceira ordem, respectivamente. Observa-se, claramente, o aumento nos ângulos de incidência e de reflexão para ambos os casos considerados, sendo maior para $n=3$, isto é, ordens de reflexão maiores apresentam maiores ângulos de Bragg.

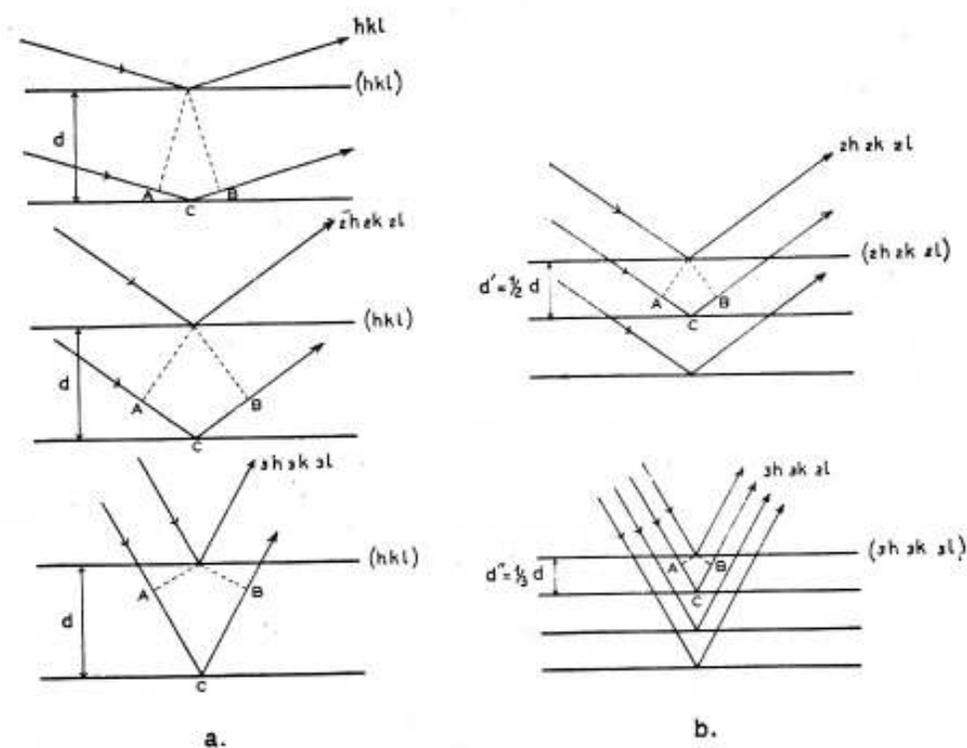


Figura 2.14 – A reflexão de raios-X nos planos (hkl) .
Fonte: BORGES (1996).

2.6.2 Direções do feixe difratado

Para obter o valor do ângulo difratado em cada conjunto de planos da rede cristalina é necessário utilizar uma relação entre a Lei de Bragg e a equação das distâncias entre os planos, aplicada em cada cristal envolvido.

Por exemplo, se o cristal for cúbico e $n=1$, então

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta, \quad (12)$$

e

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + \ell^2)}{a^2}. \quad (13)$$

Rearranjando as equações (12) e (13), temos

$$\operatorname{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + \ell^2)}{4a^2}. \quad (14)$$

A Equação 14 mostra um sistema cúbico com uma célula unitária de comprimento axial a e um comprimento de onda incidente λ . Todos os possíveis ângulos difratados podem ocorrer nos planos (hkl) . Por exemplo, para os planos (110), a Equação 14 se torna,

$$\operatorname{sen}^2 \theta_{110} = \frac{\lambda^2}{2a^2}. \quad (15)$$

Se o cristal é monoclinico (nosso caso), com parâmetros de célula unitária a , b , c e ângulo β , então a equação geral corresponde à

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \operatorname{sen}^2 \beta}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} - \frac{2h\ell \cos \beta}{ac} \right), \quad (16)$$

e as equações semelhantes podem ser facilmente obtidas para os outros sistemas cristalinos.

Estes exemplos mostram que as direções de um feixe de comprimento de onda são difratadas por um conjunto de planos na rede cristalina e são determinadas pelo sistema

crystalino. Portanto, as direções dos feixes difratados são determinadas somente pelo formato e tamanho (geometria) das células unitárias.

2.7 Experiências com o difratômetro de raios-X

O difratômetro de raios-X utilizado em análise de amostras policristalinas, que é o nosso interesse, é basicamente composto por um gerador de raios-X, goniômetro para o suporte e rotação da amostra (θ), um sistema com cristal monocromador, geralmente de feixe difratado, um detector de radiação com rotação acoplada à da amostra (2θ) e sistema de coleta e análise dos dados obtidos (computador).

A leitura de um difratômetro é feita por meio de um gráfico que fornece o registro das contagens por segundo (proporcional à intensidade difratada) versus a difração do ângulo 2θ (feixe transmitido). As condições que utilizamos para as experiências de difração de raios-X serão apresentadas em detalhe no Capítulo 3 – Metodologia. O gráfico da Figura 2.15 mostra um difratograma típico para uma amostra de ácido palmítico que utilizamos. O difratograma está indexado, isto é, com os índices de Miller indicando as reflexões medidas no intervalo.

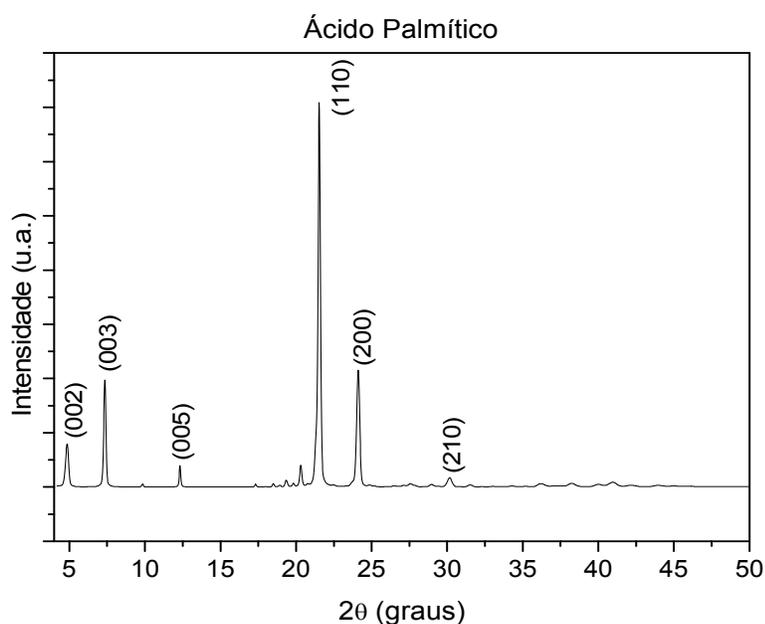


Figura 2.15 - Difratograma de uma amostra policristalina do ácido palmítico.

2.7.1 Feixe de raios-X monocromático

Nas experiências com a difração de raios-X geralmente se utiliza um feixe incidente monocromático, que pode ser obtido através de um filtro na saída do tubo de difração ou de um cristal monocromador, que pode ser colocado antes (feixe incidente) ou após a amostra (feixe difratado).

A Figura 2.16 mostra um difratômetro de raios-X para policristais dotado de monocromador curvo para feixe difratado. O feixe incidente gerado no tubo de difração (T) incide na amostra, é difratado e focalizado na fenda receptora (S1). Daí, o feixe difratado é difratado por um cristal monocromador curvo, que focaliza o feixe na fenda (S2) que está posicionada em frente ao detector. O receptor, o detector e o cristal são colocados em um suporte e são girados juntos em torno do eixo do difratômetro, permitindo ajustar, assim, o ângulo correto para o feixe difratado. A geometria que envolve o feixe difratado convergente é chamada geometria de Bragg-Brentano.

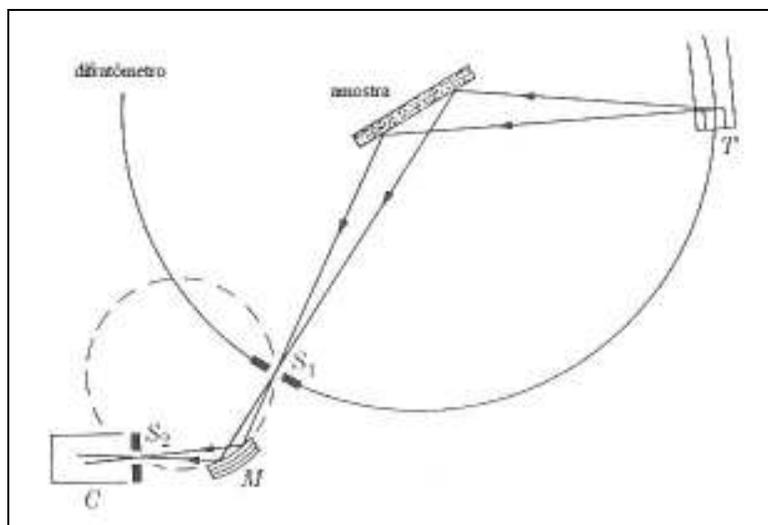


Figura. 2.16 – Difratômetro de raios-X para policristais com cristal monocromador curvo M para feixe difratado. C = detector, T = tubo de raios-X.
Fonte: CULLITY (1978).

2.8 Tamanho da partícula

O tamanho dos cristalitos é determinado através da equação de Scherrer

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} , \quad (17)$$

onde β é a largura à meia altura do pico de reflexão, em outras palavras, é a largura do pico na posição angular em que sua intensidade é a metade do valor para a sua intensidade máxima (em radianos) e D é a dimensão média do cristalito (esféricos); λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente e k é uma constante geométrica que varia de 0,89 a 1,39, e normalmente é assumida como 0,9.

No entanto, na análise dos resultados experimentais deve-se levar em conta a existência da contribuição instrumental no fenômeno de alargamento dos picos, devido à geometria utilizada. Portanto, o valor de β será corrigido, utilizando uma das possíveis aproximações propostas na literatura, que é a aproximação de Warren,

$$\beta = (\beta_{med}^2 - \beta_{instr}^2)^{1/2} , \quad (18)$$

onde β_{med} é a largura medida à meia altura do pico de reflexão e β_{instr} é a contribuição instrumental no fenômeno de alargamento dos picos.

Nesse trabalho foi usada a alumina (Al_2O_3) como um padrão para se obter a contribuição instrumental (β_{instr}) no fenômeno de alargamento dos picos.

2.9 Método de Rietveld

O método de Rietveld (RIETVELD, 1969) permite refinar os parâmetros estruturais da amostra em pó com os dados de difração e também obter os parâmetros que caracterizam as formas dos perfis dos picos de difração.

Nos últimos anos, o método de Rietveld tem se firmado como uma ferramenta poderosa em análise quantitativa de fases, e têm sido extensivamente utilizado na Ciência dos Materiais e suas áreas correlatas, como Geologia, Química, Física, Engenharias, etc.

Este método é empregado simultaneamente, para realizar refinamentos de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, determinação de orientação preferencial e análise quantitativa de fases das estruturas cristalinas dos materiais policristalinos.

Para realizar o refinamento, o método compara ponto a ponto o difratograma experimental com o difratograma calculado, e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Conforme YOUNG (1993), a quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dada por

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2, \quad (19)$$

em que $w_i = 1/y_i$, $y_i =$ intensidade observada no i -ésimo ponto, $y_{ic} =$ intensidade calculada no i -ésimo ponto.

A intensidade calculada pode ser definida pela equação

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^p I_k, \quad (20)$$

sendo y_{ib} é a intensidade do background, G_{ik} é a função normalizada de perfil de pico, I_k é a intensidade da k -ésima reflexão de Bragg e o sobrescrito p corresponde às possíveis fases presentes na amostra.

A intensidade de Bragg I_k é escrita como

$$I_k = SL_k |F_k|^2 P_k A, \quad (21)$$

onde S é o fator de escala, L_k é o fator de polarização de Lorentz, A é o fator de absorção, P_k é o fator utilizado para descrever efeitos de orientação preferencial e F_k é o fator de estrutura, que é dado por

$$F_k = \sum_{j=1}^n N_j f_j \exp\left[-\frac{B_j \text{Sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right] \exp[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)]. \quad (22)$$

Neste caso, foi considerado para o j -ésimo na célula unitária: X_j , Y_j e Z_j as posições atômicas, B o parâmetro térmico, f_j o fator de espalhamento e N_j o fator de ocupação.

É possível determinar a posição do pico de Bragg a partir das dimensões da célula unitária. Porém a identificação da melhor função que representa o perfil de uma reflexão depende fortemente do equipamento e da fonte de radiação utilizada. As funções que determinam este perfil mais freqüentemente utilizadas na difração de raios-X são:

Gaussiana
$$G = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{H \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right], \quad (23)$$

Lorentziana
$$L = \frac{2}{H\pi} \frac{1}{\left[1 + \frac{4(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right]}, \quad (24)$$

Pseudo-Voigt
$$pV = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (25)$$

Pearson VII
$$P = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\Gamma(m - 0.5)H\sqrt{\pi}} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H^2}\right]^{-m}, \quad (26)$$

onde $\Gamma(m)$ é a função gama, η é o parâmetro que estabelece o peso de cada função considerada e H é a largura à meia altura. Conforme CAGLIOTI *et al.* (1958), a largura à meia altura pode ser descrita como:

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \quad (27)$$

e U, V e W são parâmetros refináveis.

Os parâmetros η e m podem ser refinados como funções de 2θ da seguinte forma

$$\eta = NA + NB(2\theta), \quad (28)$$

e

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}, \quad (29)$$

onde NA, NB e NC também são funções refináveis.

Para minimizar a quantidade S_y , o método de Rietveld fará o ajuste dos parâmetros refináveis, portanto será necessário estabelecer as quantidades que serão utilizadas para estimar a concordância entre os resultados experimentais e o modelo assumido. Essas quantidades são monitoradas durante o refinamento e definidas por:

$$R - \text{perfil} = R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}}, \quad (30)$$

$$R - \text{perfil ponderado} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}}, \quad (31)$$

$$R - \text{esperado} = R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{io}^2}}, \quad (32)$$

$$\text{“Goodness of Fit”} = \text{GOF} = S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}}, \quad (33)$$

onde N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. O índice “o” indica observado e o “c” indica calculado.

O fator R_{wp} é, estatisticamente, o mais significativo dessas quantidades, pois nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados, refletindo de maneira mais adequada o progresso do refinamento. O *goodness-of-fit* (GOF) deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado. Em todos os casos em que o método de Rietveld é utilizado, o fator R_{wp} é o que deve ser analisado, para indicar quando um bom resultado é obtido.

3 METODOLOGIA

3.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para realização das análises foram:

- Difratorômetro de Raios-X com tubo de ânodo de cobre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, e monocromador de grafite para feixe difratado, passos de $0,02^\circ$ e 2 s de tempo de contagem (Fabricante: Philips; Modelo: X`Pert PRO MRD)
- Peneira de $30 \mu\text{m}$
- Balança analítica (Fabricante: ADAM equipamentos; Modelo: 1-AAA250)

3.2 Reagentes

Os reagentes utilizados, fornecidos pela Sigma, foram:

- Ácido Láurico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) com 99% a 100% de pureza;
- Ácido Mirístico ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$) com 99% a 100% de pureza;
- Ácido Palmítico ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) \cong 99% de pureza

Torna-se importante citar as propriedades estruturais, obtidas dos padrões do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD), dos três ácidos obtidos:

- Palmítico que se cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial P21 e parâmetros de rede $a = 9,5000 \text{ \AA}$, $b = 4,9650 \text{ \AA}$, $c = 46,3000 \text{ \AA}$ e $\beta = 129,8500^\circ$;
- Láurico monoclinico (P21/a) e parâmetros $a = 9,6100 \text{ \AA}$, $b = 4,9500 \text{ \AA}$, $c = 35,7000 \text{ \AA}$ e $\beta = 129,7000^\circ$;
- Mirístico monoclinico (P21/a) e parâmetros $a = 9,4400 \text{ \AA}$, $b = 4,9500 \text{ \AA}$, $c = 40,5000 \text{ \AA}$ e $\beta = 128,9000^\circ$.

Neste trabalho foram utilizados dois sistemas que serão identificados a partir de agora como: (1) [mirístico(x) + palmítico(1-x)] e (2) [láurico(x) + mirístico(1-x)]. Os

componentes de ambos os sistemas mencionados se diferenciam, um em relação ao outro, basicamente por apresentar uma diferença de dois átomos de carbono em suas cadeias.

3.3 Procedimento experimental

As amostras dos ácidos puros (ácidos láurico, mirístico e palmítico), foram pesadas com aproximadamente 3g de massa e preparadas em várias concentrações com fração molar entre $0 \leq x \leq 1$ em intervalos de $x = 0,1$, conforme demonstra a tabela de cálculo de massas constante no Anexo A. Foi utilizada uma balança analítica com precisão de 1×10^{-4} g. para quantificar a massa de cada composto puro. Para evitar qualquer modificação durante o processo de fusão, mistura e cristalização, as amostras foram colocadas dentro de um equipamento com atmosfera inerte de nitrogênio (como mostra a Figura 3.1), e aquecidas à uma temperatura de ± 343 K, acima dos pontos de fusão de cada ácido, cujos valores são apresentados no Anexo C, e em seguida foram resfriadas à temperatura ambiente.

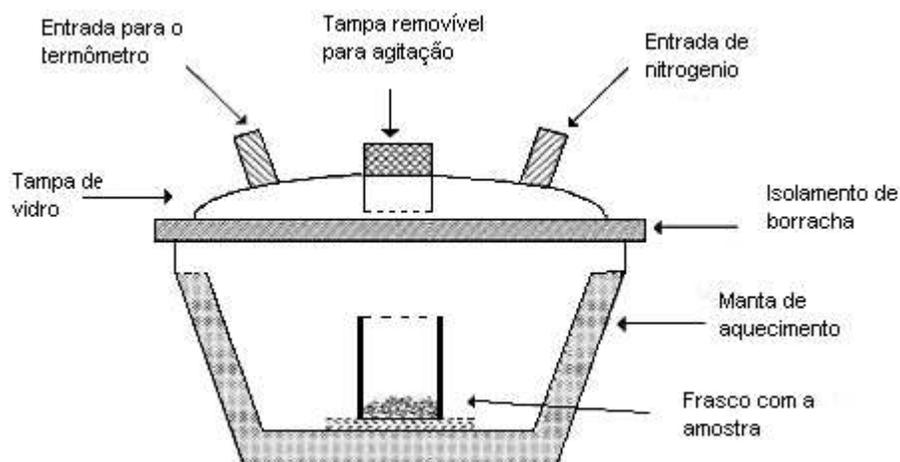


Figura 3.1 – Equipamento com atmosfera inerte de nitrogênio para o preparo das amostras.

Após serem resfriadas as amostras foram analisadas por difratometria de raios-X, no LDRX do IFGW/UNICAMP. Para esse experimento as amostras foram pulverizadas, passadas em uma peneira de 30 μm e colocadas no porta-amostra para serem medidas. Durante as medidas com a difração de raios-X, algumas amostras apresentaram intensidades dos picos de reflexão de uma determinada direção cristalina (hkl) maiores do

que as esperadas (orientação preferencial), todas as vezes em que esse efeito foi detectado, as medidas foram refeitas, a única exceção foi a amostra $x = 0,7$ do sistema 2 que não foi possível refazer as medidas.

As medidas foram realizadas na geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ), usando radiação característica do tubo com ânodo de Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite para feixe difratado, passos de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2s (Figura 3.2). Essas medidas foram analisadas pelo método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas, utilizando o programa GSAS (TOBY, 2001; LARSON e VON DREELE, 2000).



Figura 3.2 – Difratorômetro de Raios-X Philips X'Pert PRO MRD com tubo de ânodo de cobre.

4 RESULTADOS

Inicialmente foi realizado o estudo estrutural por difratometria de raios-X para o sistema 1: Mirístico(x) + Palmítico(1-x). Nesse sistema, o ácido mirístico foi acrescentado em fração molar (x) ao ácido palmítico para x variando entre 0 e 1 em intervalos de 0,2. Para melhor visualização do efeito da adição do ácido mirístico, decidiu-se apresentar, na Figura 4.1, apenas a reflexão (003) para todos os valores medidos de x, pois ela representa uma direção [001] interessante para análise (eixo c cristalográfico) e a maior intensidade entre as reflexões desta direção. Pode-se observar nessa figura, a variação angular na posição do pico medido com o aumento de x e a diminuição da intensidade do pico medido, indicando a ocorrência das duas fases cristalográficas coexistindo em $x = 0,4$, isto é, 40 % em fração molar do ácido mirístico no palmítico. A partir desse valor para x, houve um aumento da intensidade do pico correspondente à fase (mirístico) em formação, até o seu valor final. Observa-se, claramente, o pico da fase mirístico em $x = 1$ na nova posição angular.

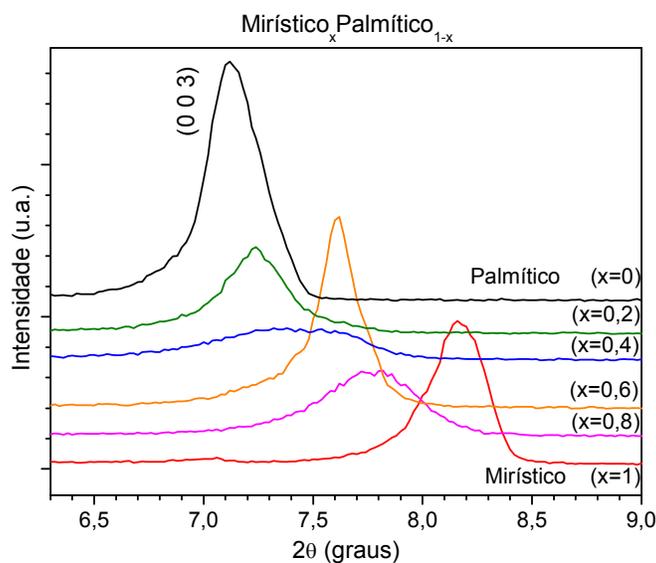


Figura 4.1 – Pico (003) medido para todos os valores de x do sistema 1.

No sistema 2: Láurico(x) + Mirístico(1-x) também foi realizada a análise através da difração de raios-X, considerando que o ácido láurico foi adicionado em fração molar (x) ao ácido mirístico, para x variando de 0,2 entre os valores inicial (x = 0) e final (x = 1).

A análise da Figura 4.2 que mostra a região do difratograma para o pico (003) de todas as amostras preparadas, é análoga à realizada anteriormente. Também se observa na figura a formação de dois picos para $x = 0,4$ correspondendo às fases cristalinas láurico e mirístico do sistema, que coexistem para esse valor. Até a completa formação do láurico, também há o deslocamento angular do pico. Entretanto, para $x = 0,6$ o comportamento é realmente diferente do observado como no caso anterior.

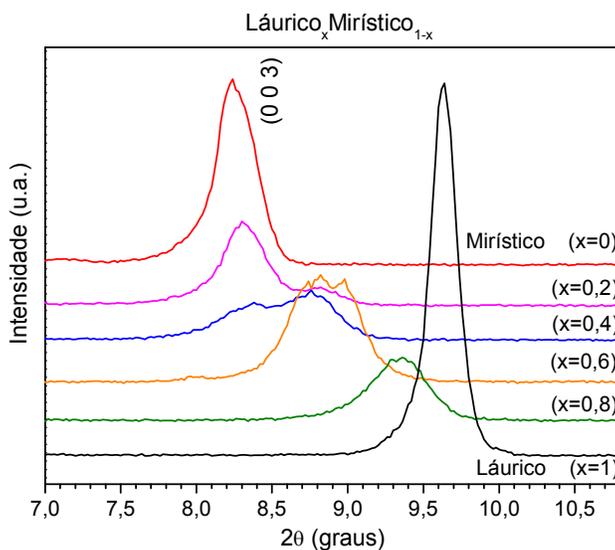


Figura 4.2 – Pico da reflexão (003) medido para todos os valores de x do sistema 2

Este comportamento diferente observado nos resultados mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, particularmente quando $x = 0,4$ e $x = 0,6$ (coexistência das duas fases cristalinas), levou à decisão de preparar novos conjuntos de amostras em que a adição dos ácidos, em cada sistema, fosse feita em maior detalhe, ou seja, concentrações em que x variasse de 0,1 ao invés de 0,2. Além disso, chegou-se à conclusão que o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld deveria ser utilizado para garantir uma investigação mais detalhada e precisa desses dois sistemas.

O refinamento Rietveld exige a entrada dos dados com as posições atômicas de todos os ácidos, láurico, mirístico e palmítico, dos nossos sistemas. Entretanto, apenas os dados estruturais para o ácido láurico foram encontrados na literatura. Foi necessário “expandir” as doze cadeias de C no ácido láurico para catorze (mirístico) e dezesseis

(palmítico) átomos, seguindo o mesmo modelo de célula unitária para a molécula do ácido láurico encontrada na literatura (VAND *et al.*, 1951). É uma contribuição deste trabalho, implementar a representação das cadeias de C com catorze e dezesseis átomos, e a partir daí, desenvolver um empacotamento possível para a cadeia na célula unitária, de forma a permitir a análise pelo método de Rietveld, isto é, realizar o refinamento da possível estrutura desses dois ácidos.

As Figuras 4.3 (a, b e c), mostram as células unitárias dos ácidos láurico, mirístico e palmítico respectivamente, com as orientações das direções cristalográficas e a correspondente identificação dos átomos. As cadeias dos átomos de C aparecem em destaque em 4.3a para o ácido láurico e mostram um arranjo paralelo de átomos, deslocados na direção *a* e *c* formando um ziguezague. Esse modelo foi expandido para catorze e dezesseis átomos nas células unitárias dos ácidos mirístico e palmítico.

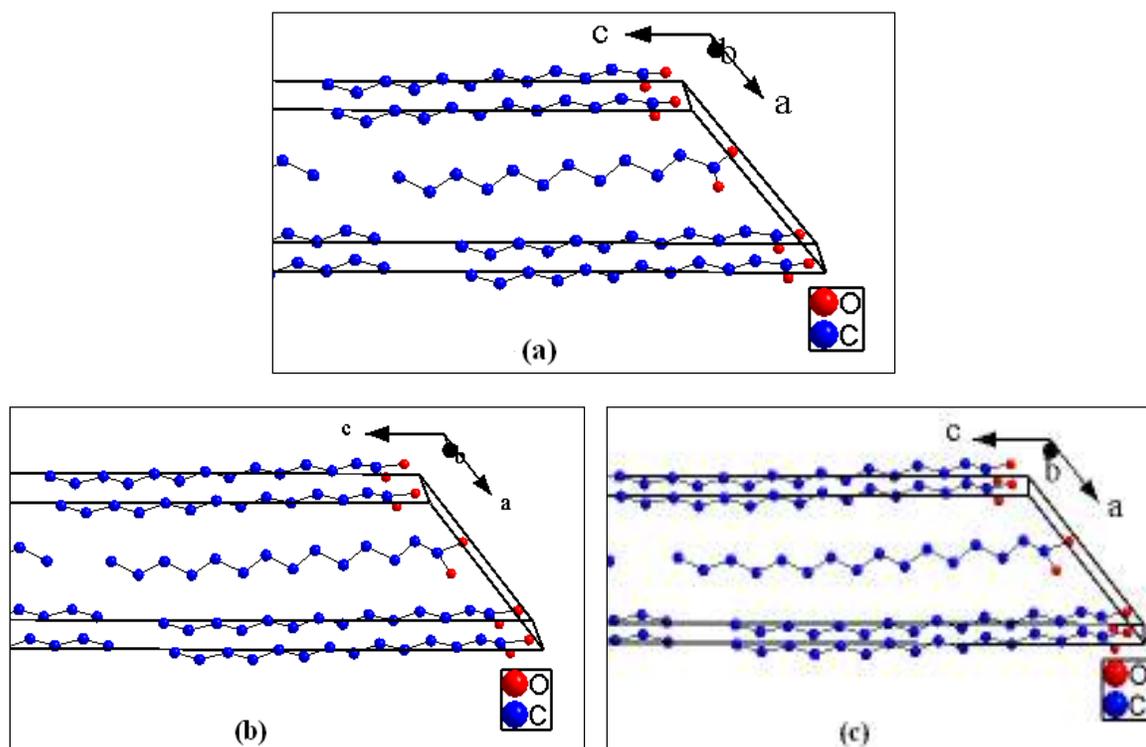


Figura 4.3 – Representação das células unitárias dos ácidos: láurico com 12 C (a), mirístico com 14 C (b) e palmítico com 16 C (c).

Os resultados obtidos neste trabalho serão discutidos, em primeiro lugar, para as amostras do sistema 1, Mirístico(x) + Palmítico(1-x). Nas Figuras 4.4 a 4.14 serão apresentados os resultados obtidos da análise pelo método de Rietveld das amostras do sistema 1. Portanto, aparecem em todas essas Figuras, o difratograma medido e o simulado superpostos, e também, abaixo, o gráfico da diferença entre os dois difratogramas, mostrando a qualidade do ajuste obtido para cada concentração (x) do sistema.

Sistema 1 - Mirístico(x) + Palmítico(1-x)

Na Figura 4.4 observa-se claramente a presença apenas da fase cristalina correspondente ao ácido palmítico ($x = 0$), isto é, a amostra é monofásica. Uma boa qualidade de ajuste foi obtida, confirmada pelo fator $R_{wp} = 10,5 \%$, assim como pelo gráfico da diferença. Alguns picos aparecem indexados com os correspondentes índices de Miller, e mostram as reflexões (00 ℓ) a ângulos baixos, característica da célula unitária com parâmetro de rede c grande (45,77 Å). Além disso, observa-se o pico mais intenso da reflexão (110), característico do ácido palmítico, que foi utilizado para determinar o tamanho do cristalito (1037 Å), o procedimento análogo será usado para todos os ácidos puros. Os parâmetros estruturais mais importantes obtidos com o método Rietveld para todas as concentrações do sistema 1 serão mostrados na Tabela 4.

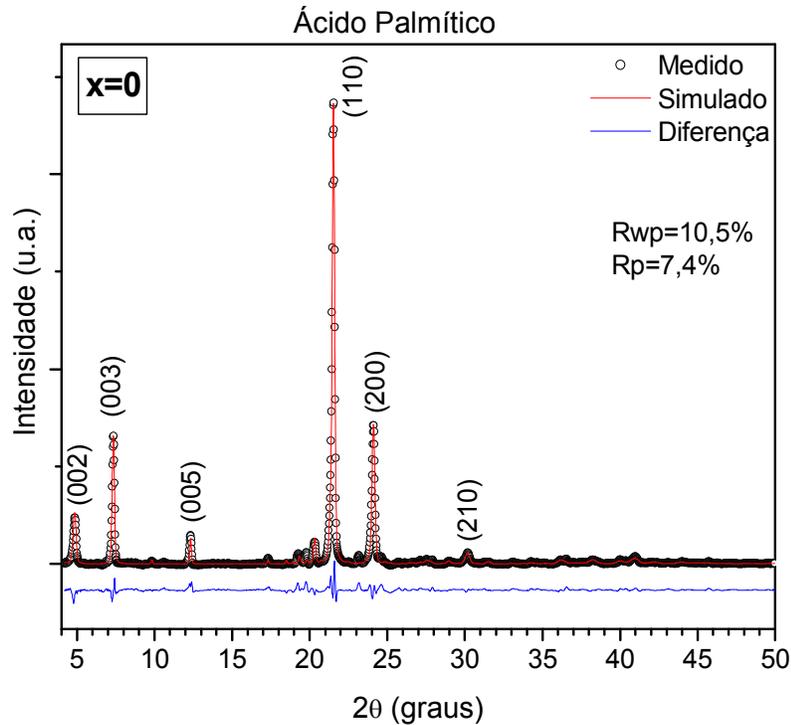


Figura 4.4 – Difractogramas medido e simulado obtidos para a amostra $x = 0$ e o correspondente gráfico da diferença.

Os resultados para as amostras $x = 0,1$ e $0,2$ aparecem nas Figuras 4.5 e 4.6 e mostram basicamente o mesmo padrão obtido para o ácido palmítico, apenas com pequenas modificações em alguns picos, principalmente próximos aos picos mais intensos (110) e (200), cuja base se torna cada vez maior pela presença de novas contribuições oriundas da adição do ácido mirístico, embora ainda em pequenas concentrações.

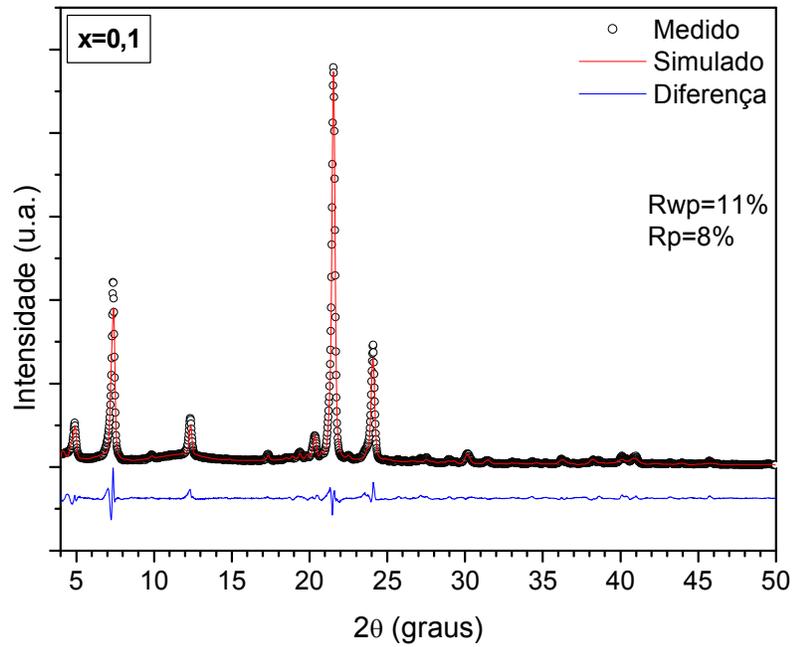


Figura 4.5 – Análise da amostra $x = 0,1$, com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença.

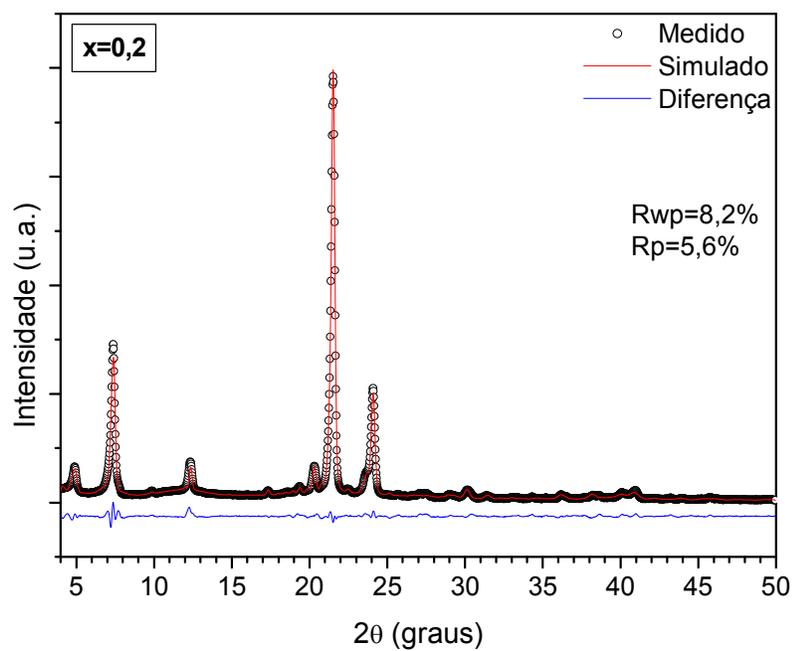


Figura 4.6 – Análise da amostra $x = 0,2$ com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença.

Na Figura 4.7, para a amostra $x = 0,3$, pode-se observar, sem sombra de dúvidas, a presença da fase cristalina do ácido mirístico, particularmente próximo de $2\theta = 24^\circ$ com a identificação de 2 picos muito próximos, possivelmente das duas fases cristalinas. Além disso, existe uma contribuição, ainda não detectada na base do pico próximo a $12,5^\circ$. Para a análise da amostra $x = 0,4$ na Figura 4.8, uma outra contribuição em torno do pico a $7,5^\circ$ aparece mais visível, além da inversão nas intensidades relativas dos picos a $23,5^\circ$.

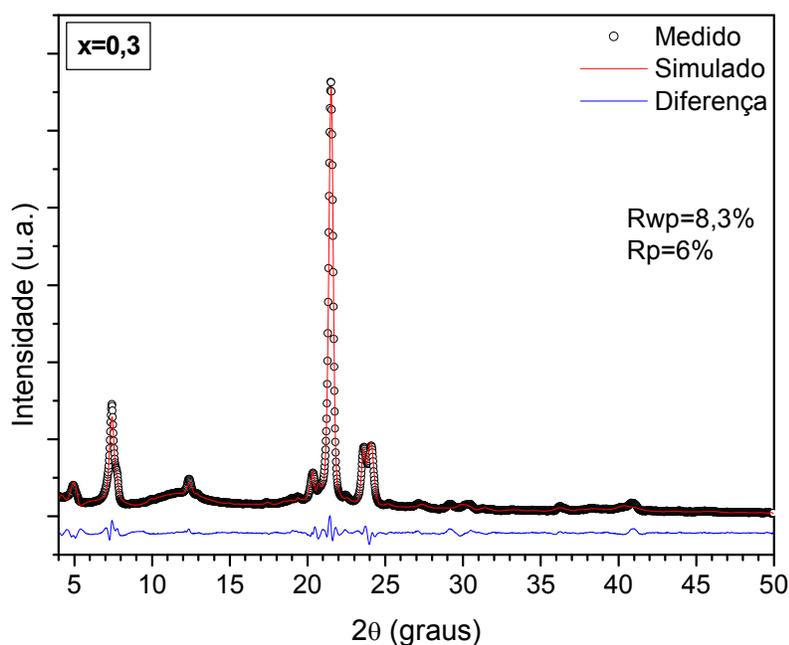


Figura 4.7 – Análise da amostra $x = 0,3$ com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença. A contribuição da fase mirístico começa a ficar visível.

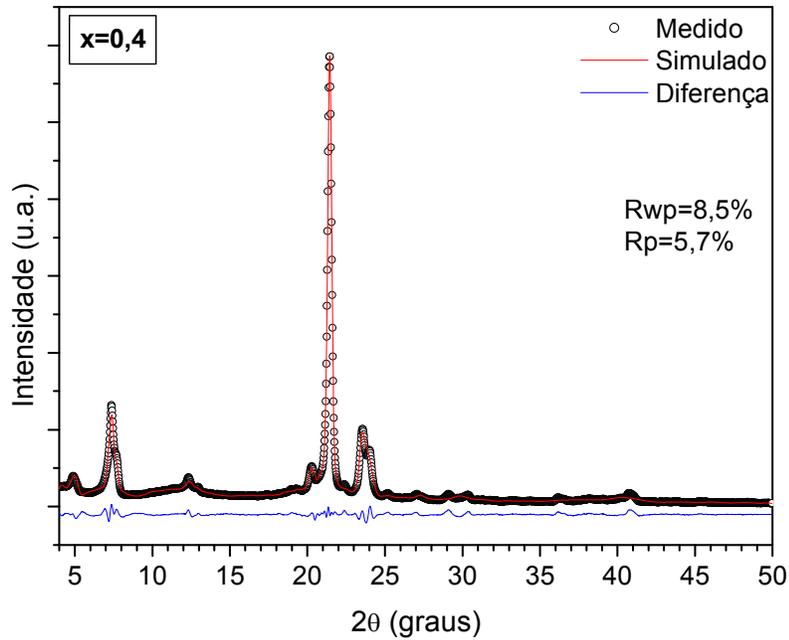


Figura 4.8 – Análise da amostra $x = 0,4$ com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença. As intensidades relativas dos picos das duas fases presentes mudam.

A transição de uma fase cristalina (palmítico) para a outra (mirístico) encontra-se no seu máximo, como mostra a Figura 4.9 para a amostra $x = 0,5$. O padrão já se distancia daquele obtido para o ácido palmítico e a contribuição da outra fase torna-se bem evidente.

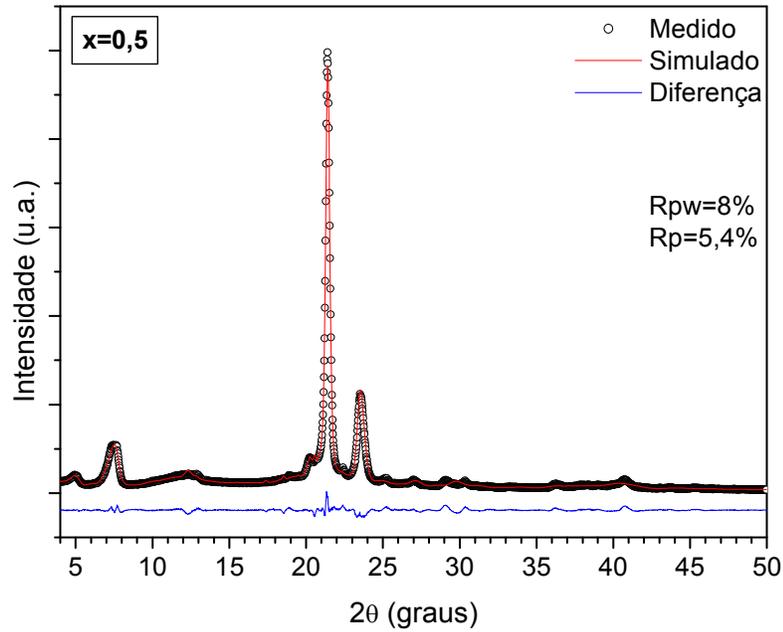


Figura 4.9 – Análise da amostra $x = 0,5$ com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença. A presença da fase mirístico é bem evidente.

As intensidades relativas que aparecem na Figura 4.10 mostram o surgimento de um novo padrão de difração, associado ao ácido mirístico.

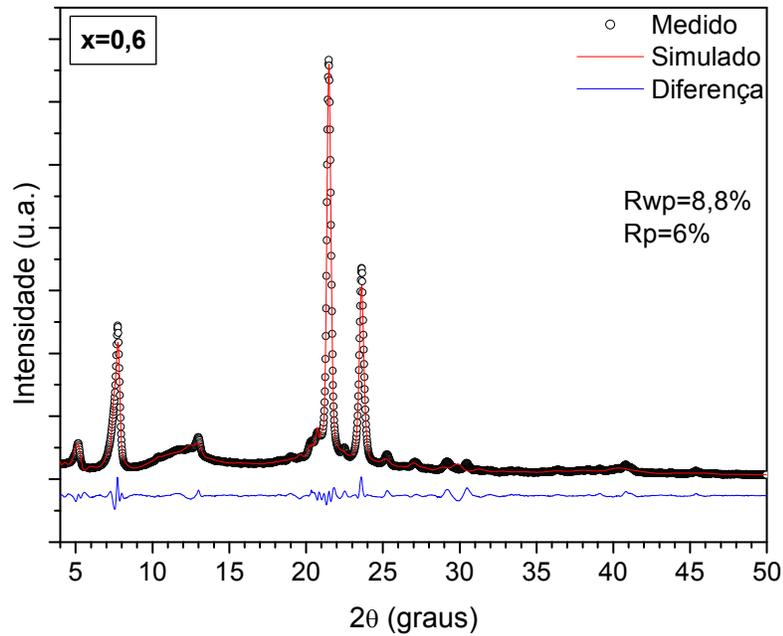


Figura 4.10 – Análise da amostra $x = 0,6$ com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença. Intensidades relativas variam mostrando um padrão bem diferente.

A Figura 4.11 com a análise da amostra $x = 0,7$ exibe uma pequena orientação preferencial no pico mais intenso, e um novo padrão realmente começa a se formar.

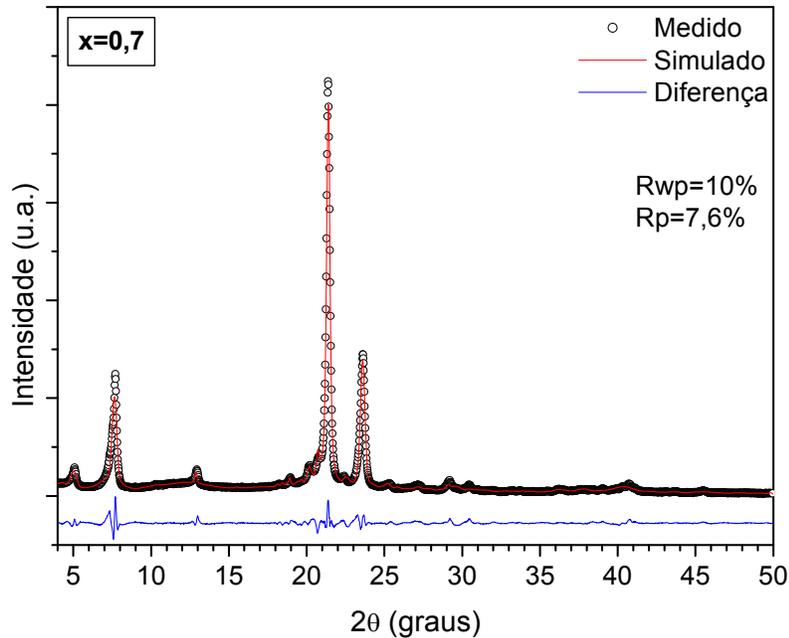


Figura 4.11 – Análise da amostra $x = 0,7$ com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença. O perfil simulado no pico mais intenso não reproduz completamente o medido, possivelmente indicando uma orientação preferencial nesta amostra.

Os difratogramas das amostras $x = 0,8$ e $x = 0,9$ mostram pequenas variações nas intensidades e perfis dos picos, particularmente a $2\theta = 7,5^\circ$ e 13° , cujas modificações indicam a formação completa da nova fase cristalina, isto é, a correspondente ao ácido mirístico.

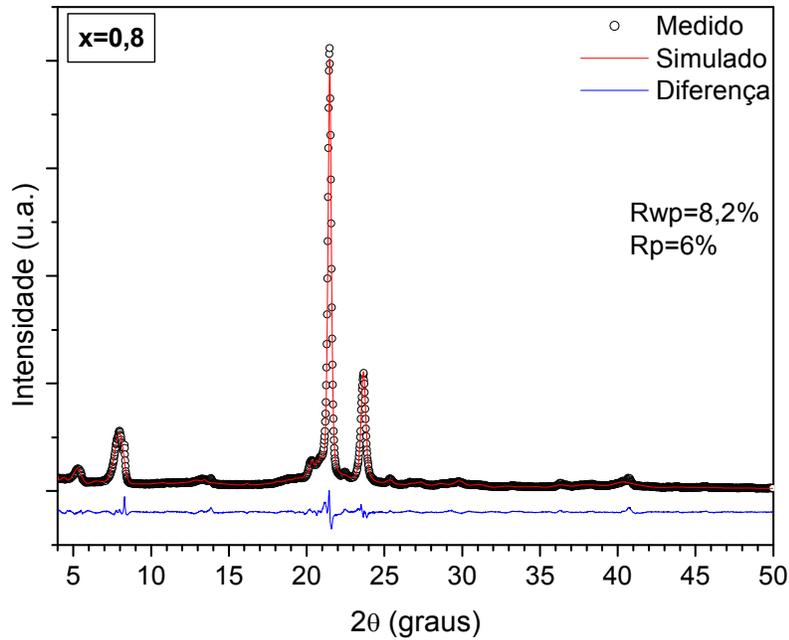


Figura 4.12 – Análise da amostra $x = 0,8$ com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença.

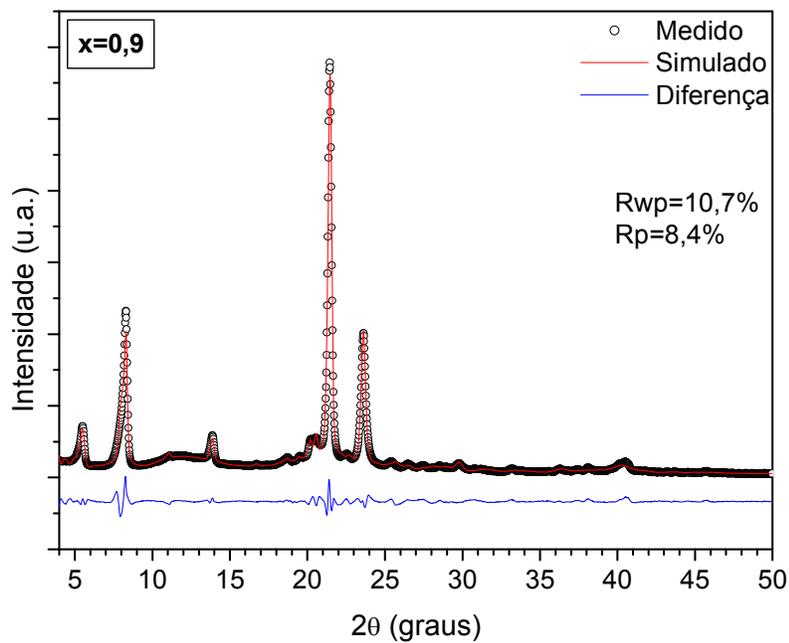


Figura 4.13 – Análise da amostra $x = 0,9$ com os difratogramas medido e simulado e o gráfico da diferença. Praticamente a nova fase cristalina já aparece nesta análise.

Finalmente, os resultados para a amostra $x = 1$, correspondendo ao padrão esperado para o ácido mirístico são apresentados na Figura 4.14, com tamanho do cristalito 1264 Å.

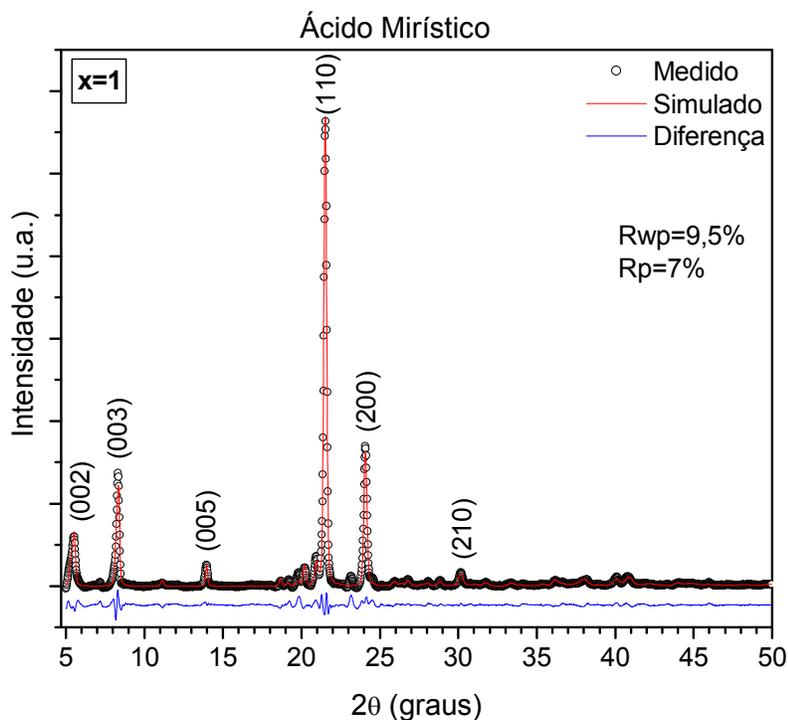


Figura 4.14 – Difratograma da amostra $x = 1$ medido e simulado utilizando o método de Rietveld, e o diagrama da diferença. Este é o padrão para o ácido mirístico obtido para a última amostra desta série identificada como sistema 1.

As análises com o método de Rietveld para todas as amostras do sistema 1 mostraram fatores de confiança do ajuste R_{wp} que apresentaram bons valores em torno de 10%. É importante citar que, para se obter uma análise consistente, é necessário obter bons difratogramas, de boas amostras, sem orientação preferencial e com granulometria uniforme. Em alguns casos, satisfazer todas as condições citadas torna-se muito difícil, e neste trabalho, procurou-se, para todas as análises, as melhores condições possíveis.

A partir do refinamento das amostras deste sistema foram obtidos os parâmetros de rede em função da concentração do ácido mirístico (Tabela 4.1), e as Figuras 4.12 a 4.15 mostram o comportamento dos parâmetros e volume da célula unitária do sistema 1 em

função da adição do ácido mirístico. Torna-se importante citar que foram considerados, em cada caso, os parâmetros para as fases que se apresentaram como majoritárias, por exemplo, para $0 \leq x \leq 0,5$ foi utilizado o parâmetro da fase palmítico e para $0,6 \leq x \leq 1$ o parâmetro da fase mirístico.

Na Figura 4.15, está representado o parâmetro de rede a , e pode-se observar, que houve uma pequena variação deste parâmetro, embora haja uma razoável dispersão dos pontos, particularmente para a amostra $x = 0,8$, cujo resultado não é o esperado. No gráfico aparecem também as indicações das fases consideradas para melhor visualização.

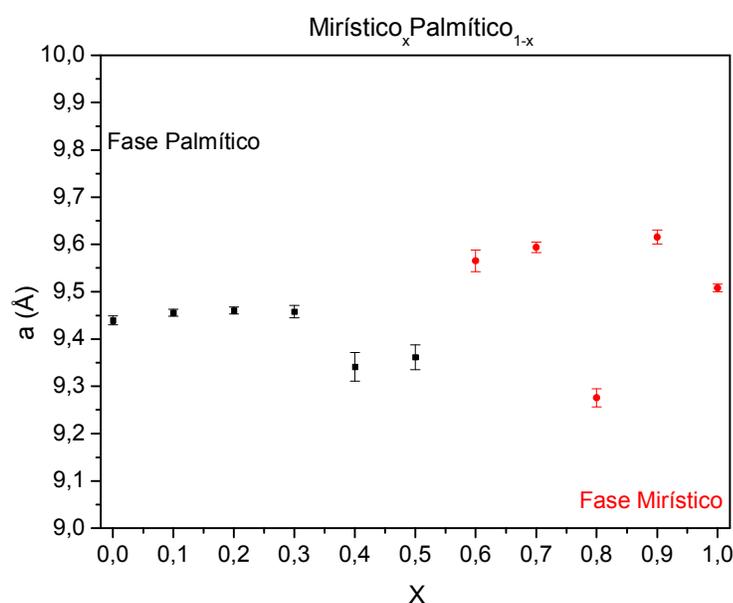


Figura 4.15 – Variação do parâmetro de rede a no sistema 1 em função da concentração do ácido mirístico.

A Figura 4.16 mostra a variação do parâmetro b para o sistema 1. Houve uma oscilação em torno do valor $4,96 \text{ \AA}$, mas o parâmetro mostrou-se praticamente constante ao longo da série analisada, um resultado já esperado, tendo em vista que os extremos da série mostram praticamente o mesmo valor para b . Com relação ao parâmetro c cuja variação é mostrada na Figura 4.17, e que é o mais importante devido ao empacotamento de toda a cadeia dos átomos de C ser ao longo desse eixo, a variação é completamente diferente dos

outros parâmetros da célula, e segue o mesmo padrão observado no volume, como se pode observar na Figura 4.18. Nessas figuras, estão indicadas as fases palmítico (início) e mirístico (final) e os parâmetros para as concentrações intermediárias, próximas de $x = 0,5$. Para o volume foi traçada uma curva de ajuste apenas como referência para o leitor.

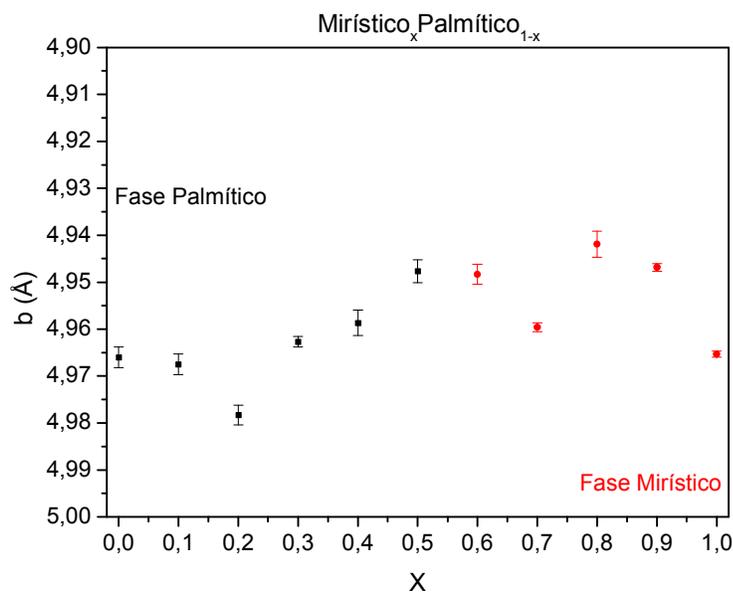


Figura 4.16 – Parâmetro de rede b em função da concentração do sistema ácido mirístico e ácido palmítico.

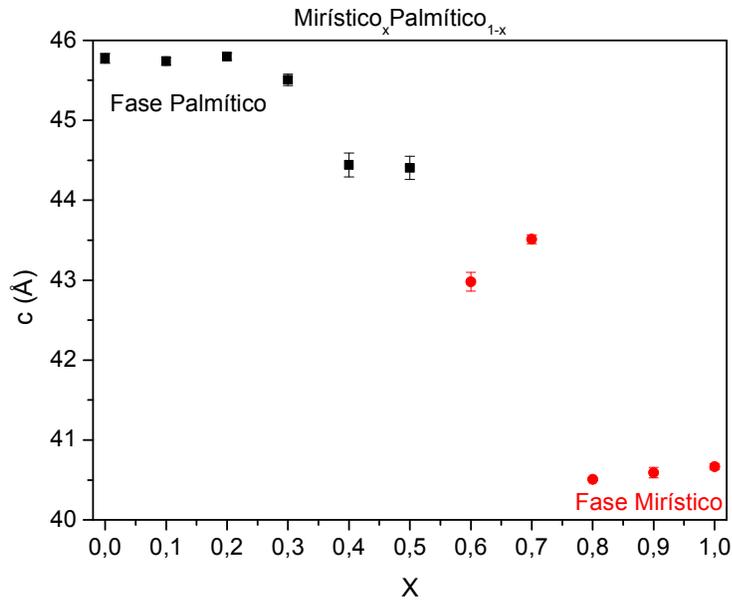


Figura 4.17 – Parâmetro de rede c em função da concentração do sistema ácido mirístico e ácido palmítico.

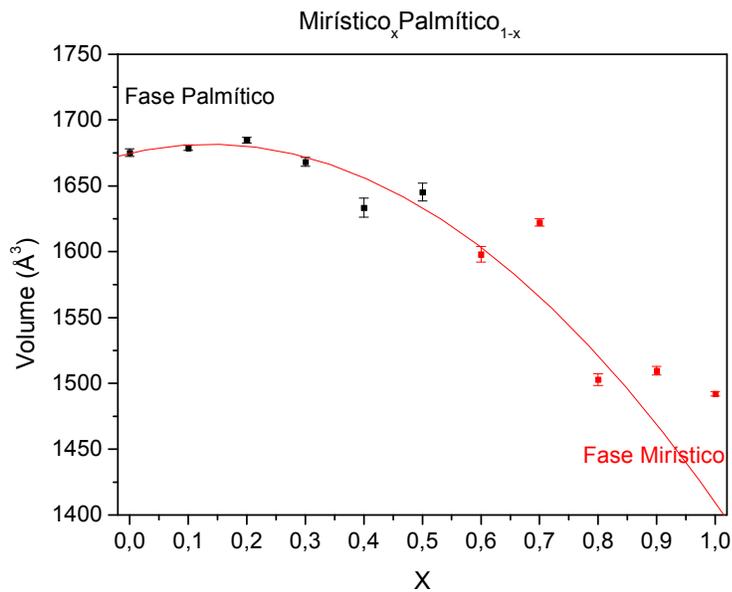


Figura 4.18 – Volume da célula unitária em função da concentração para o sistema ácido mirístico e palmítico. A curva é um ajuste polinomial e serve apenas como um guia para os olhos.

Tabela 4 – Parâmetros estruturais obtidos com o método de Rietveld

<i>x</i> (teórico)	<i>x</i> (real)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	Volume (Å ³)	Rwp (%)
0	0,00	9,439(3)	4,9659(7)	45,77(2)	128,673	1675,223	10,50
0,1	0,01	9,455(2)	4,9675(7)	45,74(2)	128,603	1678,921	11,00
0,2	0,17	9,460(2)	4,9785(7)	45,79(2)	128,638	1684,674	8,20
0,3	0,33	9,457(5)	4,9624(4)	45,51(2)	128,640	1668,308	8,30
0,4	0,37	9,339(9)	4,9579(9)	44,37(5)	127,488	1633,427	8,50
0,5	0,48	9,361(9)	4,9477(8)	44,39(5)	126,870	1645,348	8,00
0,6	0,56	9,565(8)	4,9483(7)	42,98(4)	128,232	1598,014	8,80
0,7	0,77	9,594(4)	4,9596(3)	43,51(2)	128,417	1622,132	10,00
0,8	0,82	9,276(6)	4,9419(9)	40,51(3)	125,969	1502,875	8,20
0,9	0,96	9,615(5)	4,9468(3)	40,56(6)	128,573	1509,605	10,70
1	1,00	9,508(3)	4,9654(2)	40,67(1)	129,003	1492,013	9,50

No Sistema 2 foi considerado que o ácido láurico será adicionado em fração molar (*x*) ao ácido mirístico com intervalos de $x = 0,1$ entre $0 \leq x \leq 1$. Nas Figuras 4.15 à 4.25 apresentam: o difratograma medido (experimental), o simulado e a diferença entre ambos os difratogramas, mostrando a qualidade do ajuste do sistema [(*x*) láurico + (1-*x*) mirístico] para cada concentração.

Sistema2 - Láurico(*x*) + Mirístico(1-*x*)

Desde que a análise Rietveld da amostra $x = 0$ para o sistema 2, isto é, a amostra de ácido mirístico puro, já foi mostrada na Figura 4.14, ela não será mostrada novamente. Inicia-se a série de resultados do sistema 2 pela análise Rietveld da amostra $x = 0,1$ que segue na Figura 4.19.

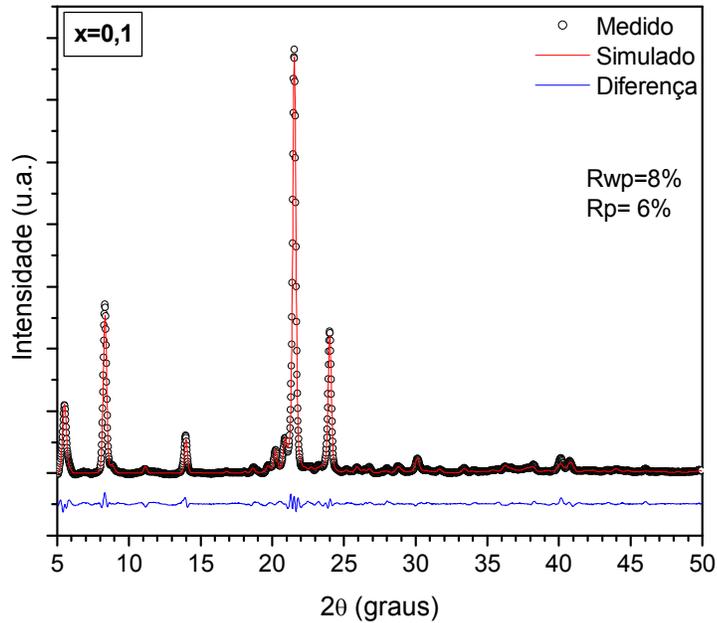


Figura 4.19 – Método de Rietveld para a amostra $x = 0,1$ do sistema 2.

Observa-se que o resultado apresentado não mostra diferença apreciável para aquele obtido da amostra de ácido mirístico puro e foi obtido um ajuste muito bom (Rwp = 8%).

Na Figura 4.20 exibe-se o resultado Rietveld para a amostra $x = 0,2$ do sistema 2. Algumas diferenças já são notadas, principalmente nos picos que aparecem a $8,5^\circ$, $20,5^\circ$ e 23° em 2θ , indicando a formação de uma outra fase cristalina, identificada como láurico, mas ainda com um bom ajuste obtido por Rietveld (7%). Esta fase láurico é completamente visível na análise para a amostra $x = 0,3$ que aparece na Figura 4.21, e algumas das intensidades já se mostram iguais à da fase anteriormente medida (mirístico).

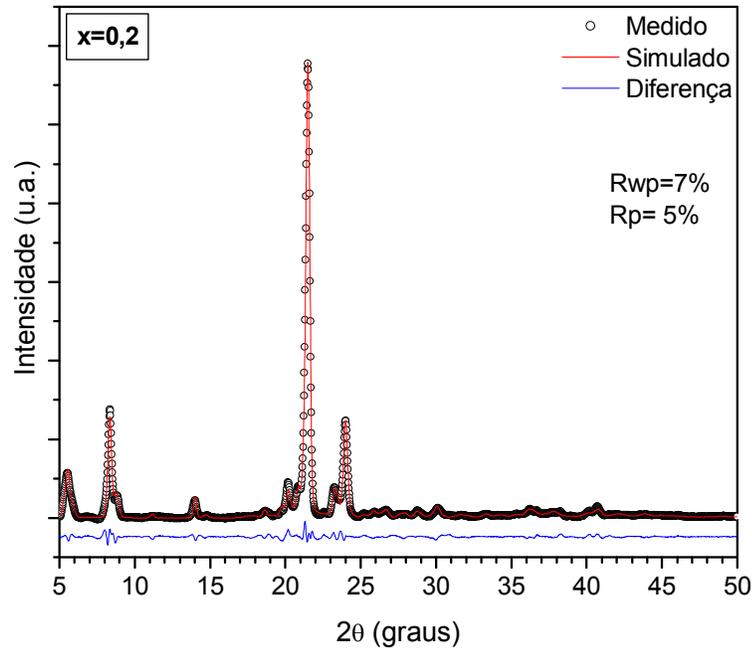


Figura 4.20 – Método de Rietveld para a amostra $x = 0,2$ do sistema 2.

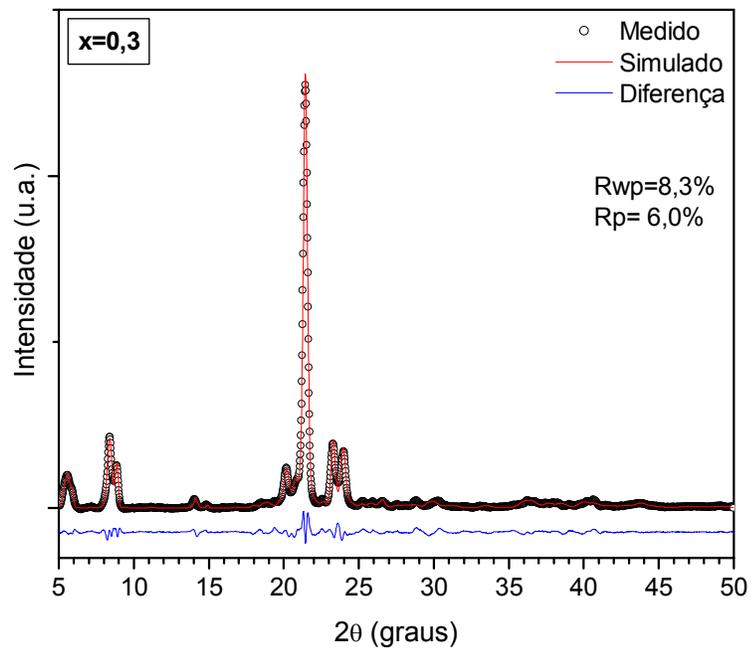


Figura 4.21 – Método de Rietveld para a amostra $x = 0,3$ do sistema 2.

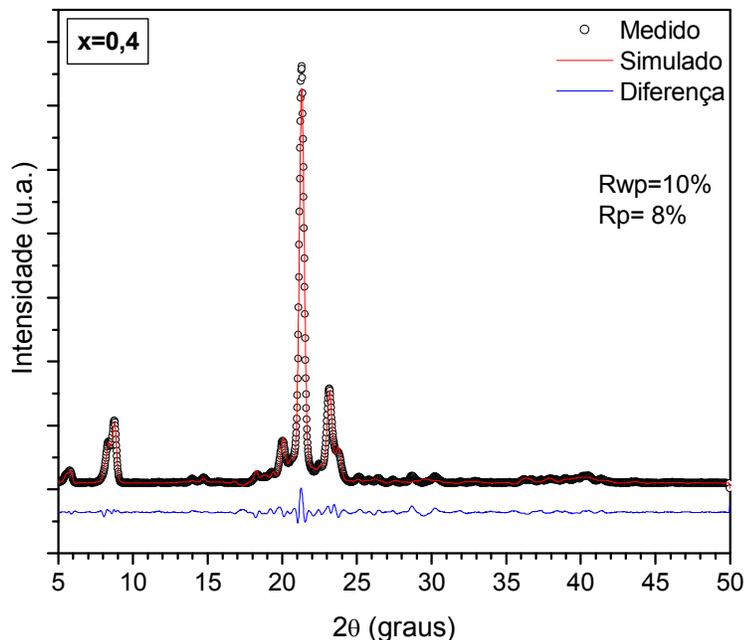


Figura 4.22 – Método de Rietveld para a amostra $x = 0,4$ do sistema 2. O refinamento mostrou uma nova fase cristalina neste sistema, que contribui aqui com 80% sendo 20% da fase mirístico.

Na análise feita para a amostra $x = 0,4$ que é apresentada na Figura 4.22, as intensidades dos picos dos dubletos observados a $2\theta = 9$ e $22,5^\circ$ trocam os valores relativos aos seus máximos, dando início a uma nova fase cristalina, que não pode ser identificada como láurico ou mirístico. A justificativa para esta nova fase vem de alguns picos observados no difratograma em posições não esperadas para qualquer das fases assumidas. Assim sendo, um modelo para uma nova fase cristalina teve que ser pensado, e observou-se também, que o máximo da contribuição para esta nova fase apareceu no resultado para a amostra $x = 0,5$. Portanto, a melhor simulação para o Rietveld da amostra $x = 0,4$ foi obtida para as proporções 80% da nova fase e 20% da fase mirístico, enquanto que para a amostra $x = 0,5$, apenas a contribuição da nova fase foi detectada no refinamento e um bom ajuste (10,5%) foi obtido.

Como já foi mencionado no início desse trabalho, foram encontrados a presença de pontos eutético e peritético nos sistemas com ácido láurico, ácido mirístico e ácido

palmítico. De acordo com a literatura (SLAUGHTER e DOHERTY, 1995; COSTA *et al.*, 2007) o ponto peritético pode ser explicado como se houvesse a formação de um novo composto devido a interações físicas muito fortes entre ambos os componentes da mistura binária. Assim, essa nova fase cristalina pode ter ocorrido, devido a uma forte associação entre as espécies químicas, pretensamente, entre os radicais carboxila dos ácidos graxos, como que formando um novo composto (Figura 4.32).

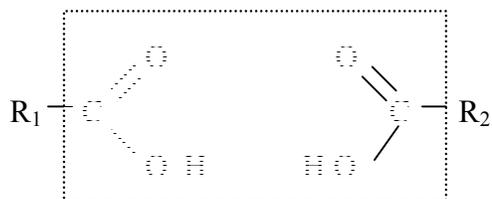


Figura 4.23 – Fórmula Molecular do novo composto.

Essa forte interação entre os grupos carboxila conduz a um novo ordenamento da estrutura cristalina da nova fase formada, diferente do arranjo que se observa quando se tem cada composto puro, o que pôde ser observado pelos resultados experimentais obtidos através da difração de raios-X.

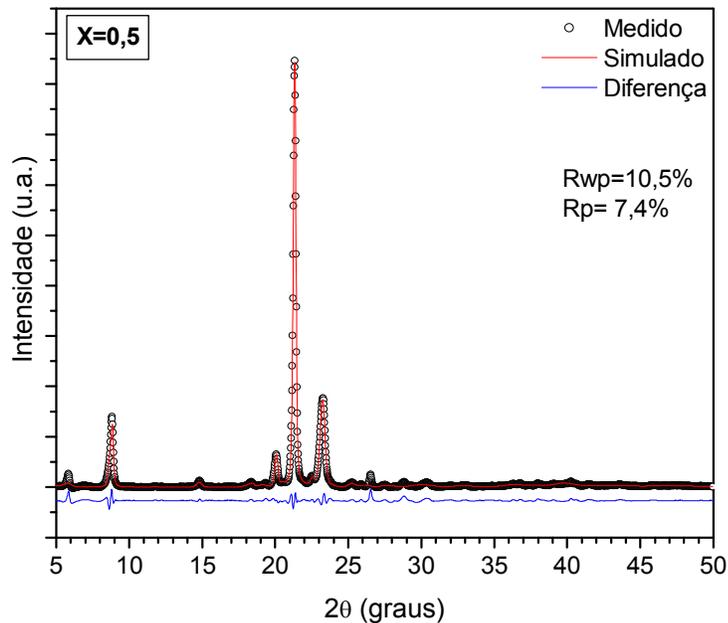


Figura 4.24 – Método de Rietveld para a amostra $x = 0,5$ do sistema 2 cuja contribuição é totalmente da nova fase detectada.

Na Figura 4.25, o resultado Rietveld foi obtido para uma contribuição de 90% da nova fase e 10% da fase láurico, isto é, a fase mirístico não contribui neste caso.

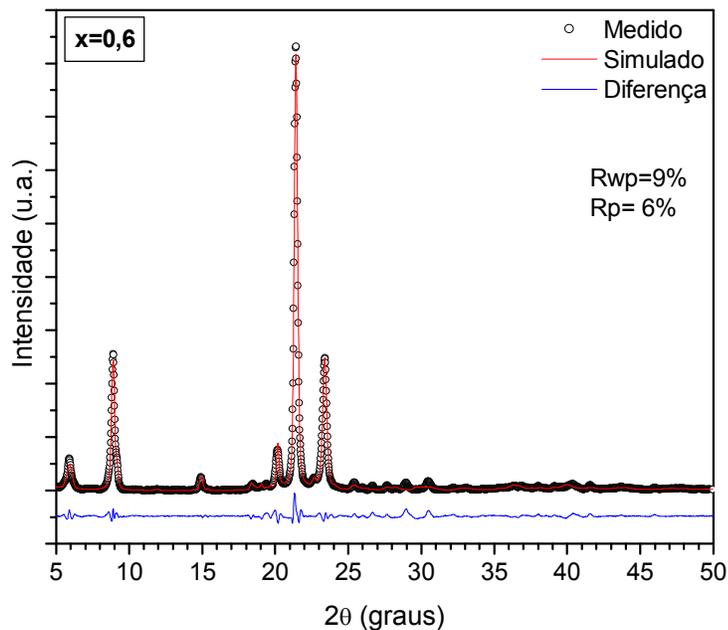


Figura 4.25 – Método de Rietveld para a amostra $x = 0,6$ do sistema 2, em que as contribuições que aparecem são: 90% nova fase e 10% láurico.

O resultado para a amostra $x = 0,7$ ficou prejudicado, por efeito de orientação preferencial que não pode ser removida como nas outras amostras em que foi observado este efeito, e posteriormente, corrigido pela preparação de novas amostras.

Para as amostras $x = 0,8$ e $x = 0,9$, a análise dos difratogramas pelo método de Rietveld mostrou um bom ajuste usando apenas a fase láurico, embora seja visível que alguns picos aparecem alargados. Isto indica que deve existir uma outra fase com parâmetros de rede muito próximos, o que não permite a detecção das reflexões desta outra fase minoritária. É importante ainda citar, que foram utilizadas as mesmas condições geométricas para as medidas com o difratômetro de raios-X, não se tentou melhorar a resolução para uma possível detecção da fase minoritária, por não ser o objetivo deste trabalho. Os resultados das análises Rietveld para as duas amostras $x = 0,8$ e $0,9$ são apresentados nas Figuras 4.26 e 4.27.

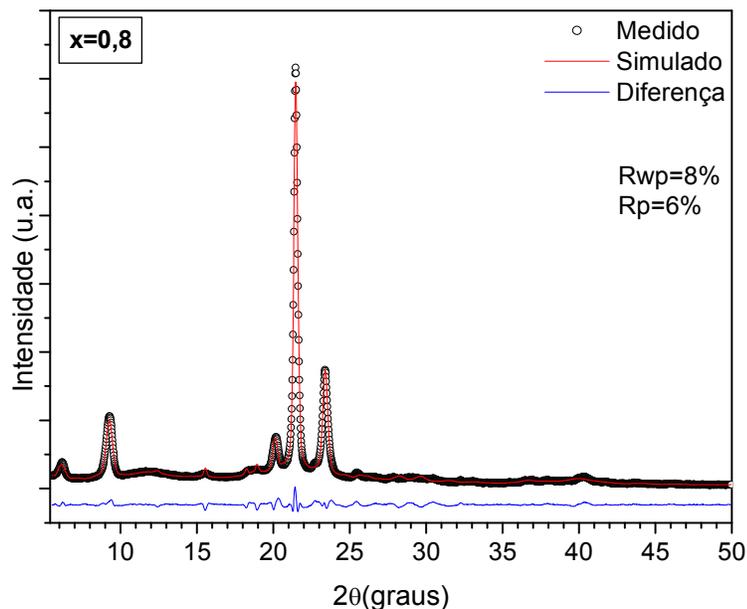


Figura 4.26 – Método de Rietveld para a amostra $x = 0,8$ do sistema 2.

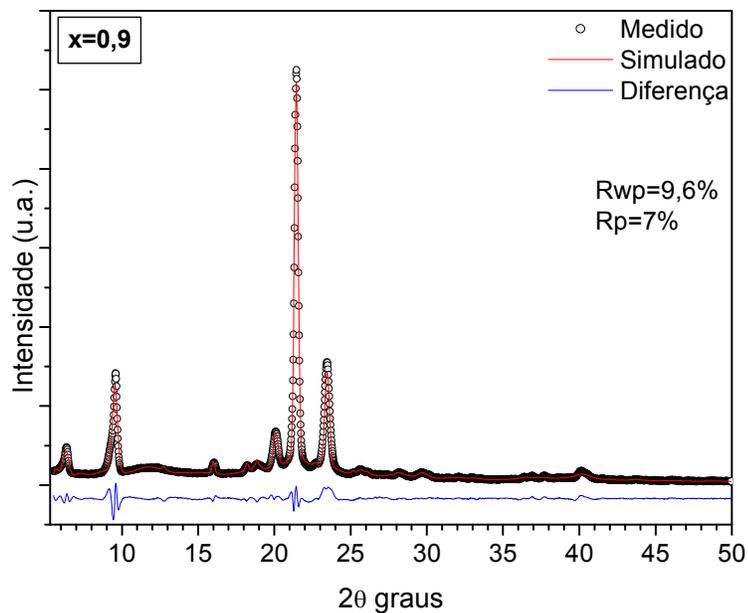


Figura 4.27 – Método de Rietveld para a amostra $x = 0,9$ do sistema 2.

Finalmente, na Figura 4.28 é apresentada análise Rietveld da amostra $x = 1$, isto é, a amostra de ácido láurico puro, com tamanho do cristalito (898 Å).

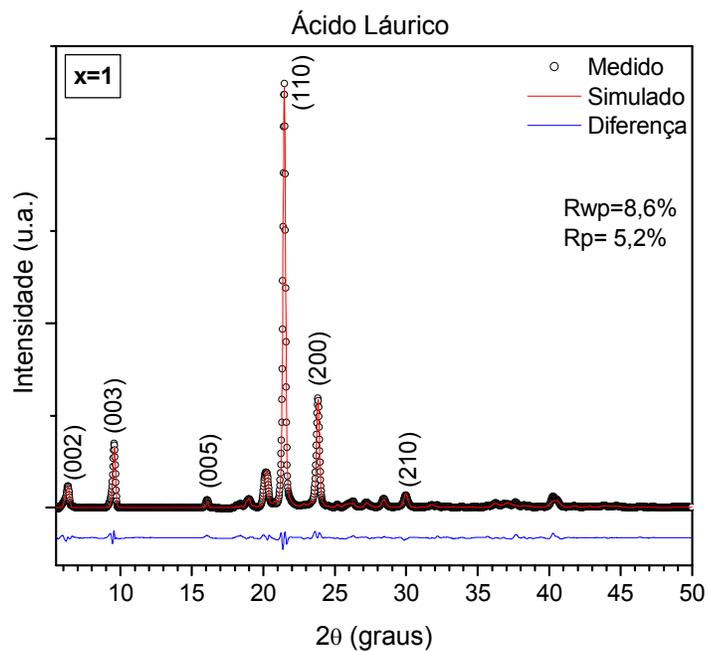


Figura 4.28 – Método de Rietveld para a amostra $x = 1,0$ do sistema 2.

A partir dos resultados com o método Rietveld, os parâmetros de célula unitária são analisados em função da adição do ácido láurico no mirístico. A Figura 4.29 mostra a variação do parâmetro a , que mostrou um aumento até $x = 0,5$, já para a contribuição da nova fase observada, e depois um patamar com uma pequena redução para a amostra de ácido láurico ($x = 1$).

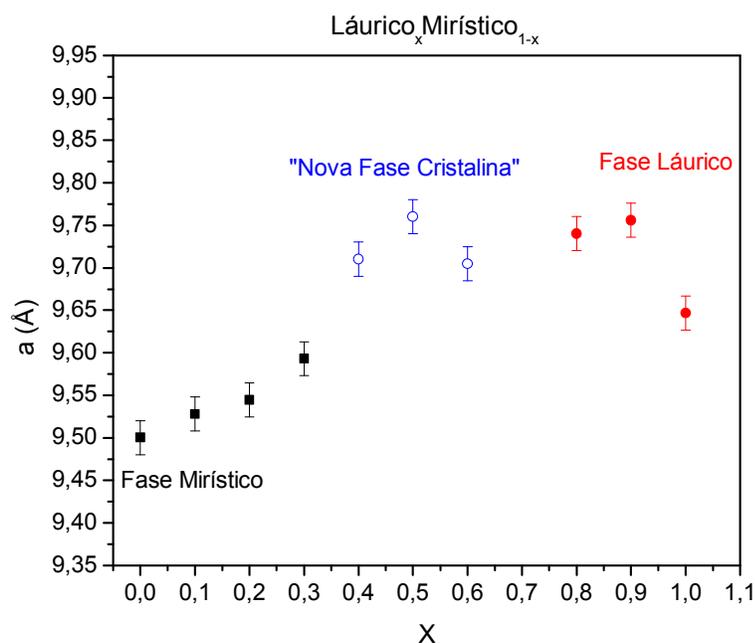


Figura 4.29 – Parâmetro de rede a em função da concentração de ácido láurico nas amostras do sistema 2. A contribuição da nova fase observada é identificada.

A Figura 4.30 mostra o comportamento do parâmetro b do sistema 2 com a adição do ácido láurico. Nota-se que esse parâmetro é quase constante para todo o sistema, com pequenas flutuações praticamente dentro do erro estimado. Este resultado é esperado, pois os valores de ambos os parâmetros b para os ácidos mirístico e láurico são praticamente iguais.

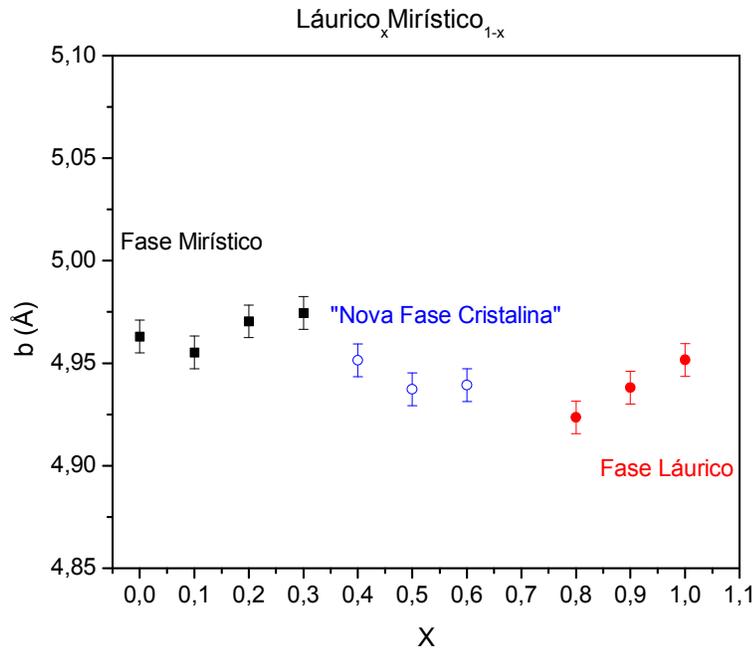


Figura 4.30 – Parâmetro de rede b em função da concentração do sistema ácido láurico e ácido mirístico.

Com relação ao parâmetro c para o sistema 2, observa-se da Figura 4.31 uma redução do parâmetro para os intervalos correspondentes às fases identificadas na figura. Este resultado confirma a nova fase encontrada das análises, com parâmetros de rede c de valor intermediário entre as fases inicial (mirístico) e final (láurico) do sistema 2.

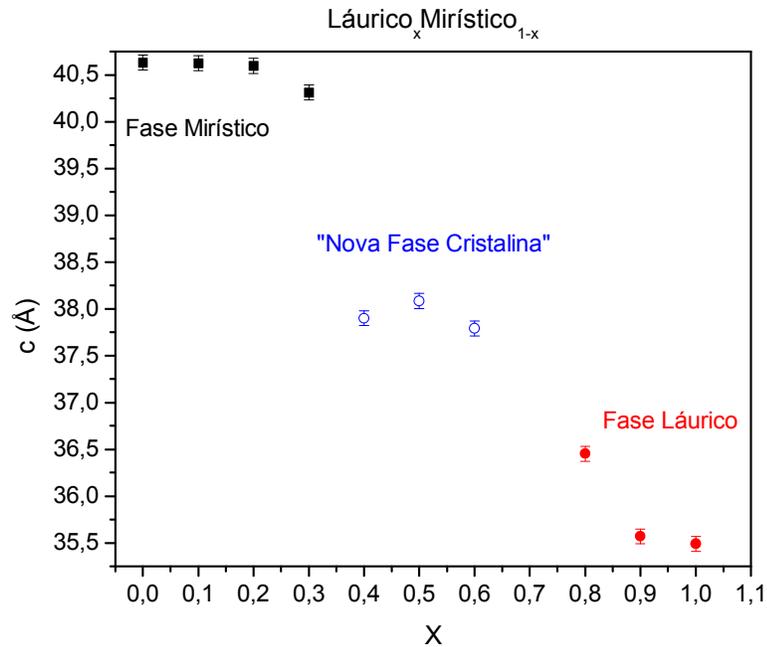


Figura 4.31 – Parâmetro de rede c em função da concentração do sistema ácido láurico e ácido mirístico.

Usando os valores encontrados para os parâmetros, o comportamento do volume da célula unitária do sistema 2 com x é mostrado na Figura 4.32. A redução apresentada pelo volume tem um comportamento mais suave que o apresentado pelo parâmetro c , devido a influência dos outros parâmetros. O volume mantém-se praticamente constante para a fase mirístico caindo um pouco para $x = 0,3$, depois passa a ter uma redução linear com x para as fases identificadas como nova e ácido láurico.

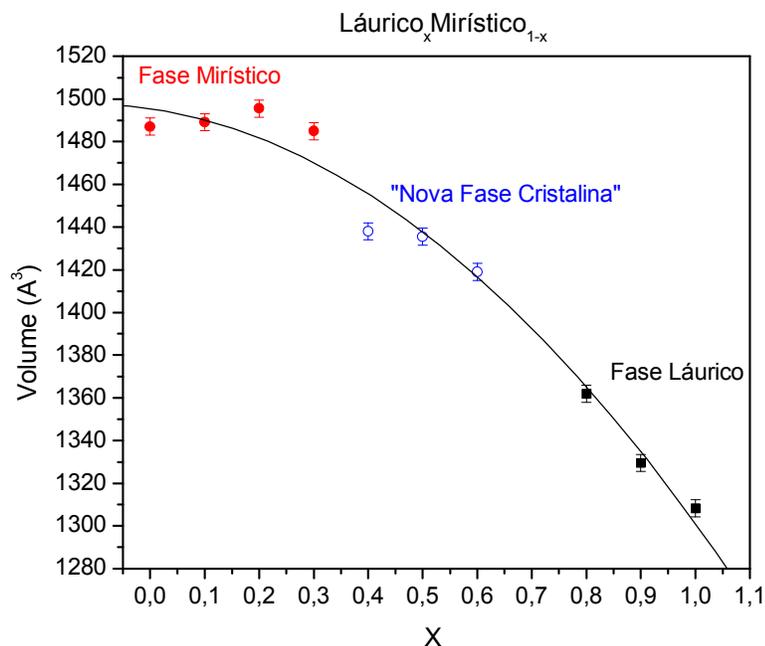


Figura 4.28 – Volume da célula unitária do sistema 2 em função da concentração de ácido láurico.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos com o método de Rietveld.

x	x (real)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)	Rwp (%)
0	0	9,508(3)	4,9654(2)	40,67(1)	129,003	1492,013	9,50
0,1	0,10	9,528(2)	4,9552(5)	40,624(9)	129,069	1489,145	8,00
0,2	0,29	9,545(3)	4,9705(9)	40,597(2)	129,057	1495,551	7,00
0,3	0,31	9,603(8)	4,9854(9)	40,55(4)	129,476	1484,953	8,30
0,4	0,80 (nova fase)	9,710(4)	4,9513(6)	37,90(6)	127,891	1438,050	10,00
0,5	1 (nova fase)	9,760(3)	4,9373(4)	38,08(2)	128,536	1435,551	10,50
0,6	0,92 (nova fase)	9,705(5)	4,9394(2)	37,79(2)	128,434	1419,025	9,00
0,8	1(fase láurico)	9,738(4)	4,9235(2)	36,44(2)	128,822	1361,912	8,00
0,9	1(fase láurico)	9,770(4)	4,9372(2)	35,55(5)	129,113	1329,534	9,60
1	1(fase láurico)	9,647(2)	4,952(7)	35,489(9)	129,492	1308,226	8,60

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparadas amostras de dois sistemas de ácidos graxos: [Mirístico(x) + Palmítico(1-x)] e [Láurico(x) + Mirístico(1-x)] para concentrações até $x = 1$ com variações de 0,1, visando a análise das soluções sólidas formadas nos compostos binários, usando difração de raios-X, e análises utilizando o método de Rietveld de refinamento.

A expansão da cadeia dos átomos de carbono dos ácidos mirístico e palmítico a partir do ácido láurico foi satisfatória para a realização do refinamento dos dois sistemas através do método de Rietveld. Os resultados obtidos apresentaram bons valores dos fatores de confiança para os ajustes, o que é feito utilizando-se o valor do R_{wp} , que foram da ordem de 10%, que é considerado um bom ajuste entre as curvas experimentais e calculadas.

Foi possível verificar, a partir das análises com a difração de raios-X usando o método de Rietveld, a formação da solução sólida do Sistema 1: Mirístico(x) + Palmítico(1-x). Foi inclusive observada a coexistência das duas fases cristalinas: palmítico e mirístico, para concentrações entre $x = 0,3$ e $0,8$, antes da completa formação da fase sólida esperada, isto é, o ácido mirístico ($x = 1$), pela sua adição, em diferentes composições, ao ácido palmítico.

No Sistema 2: Láurico(x) + Mirístico(1-x), constatou-se a formação de uma nova fase cristalina, diferente das fases do ácido láurico e do ácido mirístico, como mostrou o resultado para a amostra $x = 0,4$; na simulação efetuada pelo método de Rietveld pode-se observar as proporções 80% da nova fase cristalina e 20% da fase correspondente ao ácido mirístico. Essa nova fase cristalina pode ser considerada como a ocorrência de uma forte associação entre as espécies químicas, que possivelmente aconteceu entre os radicais carboxila dos ácidos graxos, para a formação do novo composto. Essa forte interação entre os grupos carboxila deve conduzir a um novo ordenamento da estrutura cristalina da nova fase formada. O refinamento Rietveld desta fase foi realizado com sucesso, quando foi considerado o modelo do arranjo atômico dos ácidos graxos, mas com treze átomos de carbono na estrutura formada (como apresentado no Anexo B).

Além da formação das fases cristalinas, também foi determinado o tamanho dos cristalitos para as fases estudadas, cujo resultado mostrou que os valores obtidos para essa grandeza nos casos dos ácidos: láurico (898 Å), mirístico (1264 Å) e palmítico (1037 Å), não variam muito e se apresentam dentro de um intervalo considerado razoável. Esses valores foram obtidos dos resultados de Rietveld e já corrigidos pelo fator instrumental.

Como resultado das análises, os dois sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido podem ser classificados como componentes parcialmente miscíveis na fase sólida e possuem pontos de fusão distantes.

Considerando a motivação inicial desse trabalho, ou seja, investigar a formação de solução na fase sólida, pode-se afirmar que, no caso do sistema 2, formado pelos ácidos láurico + mirístico, ficou evidenciada que a fase sólida é bem mais complexa do que aquela usualmente adotada na simulação de processos de cristalização, ou seja, que cada um dos ácidos cristaliza-se como uma fase pura. Comprovou-se, com os resultados de raios-X medidos para toda a faixa de concentração que a fase sólida apresenta diferentes arranjos cristalinos, inclusive o fenômeno de forte associação entre ambos os componentes, levando àquilo que é descrito na literatura especializada como “formação de composto”. Quanto ao sistema 1, formado pelos ácidos mirístico + palmítico, que apresenta curva de fusão em níveis de temperatura mais elevados, não foi possível observar os mesmos fenômenos do sistema láurico + mirístico, uma vez que as medidas de raios-X foram realizadas a temperatura ambiente em ambos os casos.

Dessa forma, a conclusão que se obtém dos resultados encontrados é que, uma equação simplificada como a Equação (5) do capítulo 2.2, não é adequada para descrever o equilíbrio sólido-líquido do tipo de sistemas estudados. Entretanto, para se adotar um modelo matemático para o coeficiente de atividade de cada componente na fase sólida, é necessário conhecer exatamente todas as transições ocorridas e a concentração exata de cada composto nessa fase. Assim, o objetivo desse trabalho foi plenamente atingido, não cabendo, no entanto, definir-se aqui todas as transições encontradas.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se analisar esses mesmos sistemas através da difração de raios-X com variação da temperatura, com o objetivo de investigar os pontos eutético e peritético que aparecem nos diagramas de fases já publicados na literatura (ROLEMBERG, 2002; COSTA, 2004).

Investigar outros sistemas compostos de ácidos graxos e triglicerídeos, com diferentes tamanhos de cadeia carbônica (variação de 4 a 6 carbonos nos sistemas), usando o mesmo procedimento experimental, isto é, obtenção de difratogramas de raios-X e refinamento pelo método de Rietveld, visando uma caracterização mais precisa da formação de novos compostos na fase sólida desse tipo de sistemas.

Estudar o polimorfismo desses sistemas com o apoio do diagrama de fases.

6 BIBLIOGRAFIA

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

AZAROFF, L. V. *Elements of X-ray Crystallography*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1968.

BAILEY, A. E. *Melting and Solidification of Fats*. New York: Interscience Publishers, Inc., 1950.

BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Mixed saturated-unsaturated alkyl-chain assemblies: solid solutions of zinc stearate and zinc oleate. *J. Phys. Chem. B*. v. 111, p. 5212-5217, 2007.

BORGES, F. S. *Elementos de Cristalografia*. 2° ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1996.

BOROS, L. A. D. “*Modelagem Matemática e Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Sistemas Graxos*” 2005. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. *X-Rays and Crystal Structure*. London: G. Bell and Sons, Ltd. 1915.

BRUIN, S. Phase equilibria for food product and process design. *Fluid Phase Equilibria*. v.158-160, p. 657-671, 1999.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum. Methods*. v.3 , p.223 – 228, 1958.

COSTA, M. C. “*Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Misturas Binárias de Ácidos Graxos Saturados usando a Calorimetria Exploratória Diferencial*” 2004. 141f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

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

CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2. ed. Philippines: Addison-Wesley Publishing Co; 1978.

DOS SANTOS, A. O. “*Difração de raios – X de n- feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo*” 2006. 118f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

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

GARTI, N.; SATO, K. *Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids*. Nova York: Marcel Dekker Inc; 1988.

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

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

INOUE, T.; HISATSUGU, Y.; ISHIKAWA, R.; 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, p. 161-173, 2004. a.

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

IWAHASHI, M.; TAKEBAYASHI, S.; MASAKAZU, T.; KASAHARA, Y.; MINAMI, H.; MATSUZAWA, H. Dynamical dimmer structure and liquid structure of fatty acids in their binary liquid mixture: decanoic / octadecanoic acid and decanoic / dodecanoic acid systems. *Chemistry and Physics of Lipids*. v. 133, p. 113-124, 2005.

JOHNSON, R. W.; FRITZ, E. *Fatty Acids in Industry: processes, properties, derivatives, applications*. New York: Marcel Dekker Inc; 1988.

KARLESKIND, A. *Oils and fats manual a comprehensive treatise: properties, production, applications*. Technique et Documentation: Lavoisier, Paris: London, 1996.

KRIP, A. “*Equilíbrio de fases em sistemas compostos por Triagliceróis / Ácidos Graxos / Etanol hidratado*” 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS), *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* . p. 86-748, 2000.

LARSON, K. Classification of glyceride crystal forms. *Acta Chemica Scandinavia*. v. 20, p. 2255-2260, 1966.

LOMER, T. R. Unit-cell Dimensions of γ -lauric and γ -myristic acids. *Nature*. v. 176, p. 653-654, 1955.

LOMER, T. R. The crystal and molecular structure of lauric acid. *Acta Cryst.* v. 16, p. 984-988, 1963.

METIVAUD, V.; LAFÉVRE, A.; VENTOLÁ, L.; NÉGRIER, P.; MORENO, E.; CALVET, T.; MONDIEIG, D.; CUEVAS-DIARTE, M. A. Hexadecane (C₁₆H₃₄) + 1-hexadecanol (C₁₆H₃₃OH) binary system: crystal structure of the components and experimental phase diagram. Application to thermal protection of liquids. *Chem. Mater.* v. 17, p. 3302-3310, 2005.

MORENO, E.; CORDOBILLA, R.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. A.; GBABODE, G.; NEGRIER, P.; MONDIEIG, D.; 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.

NIST CHEMISTRY WEBBOOK. Disponível em <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Acesso em 25 de janeiro 2006.

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

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

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures *Journal of Applied Crystallography*. v. 2, p. 65-71, 1969.

ROHR, R. *Óleos e gorduras – Seu significado na nossa alimentação*. Campinas: Ctpta, 1973.

ROLEMBERG, M. P. “*Equilíbrio Sólido-Líquido de Ácidos Graxos e Triglicerídeos: Determinação Experimental e Modelagem*” 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SANDLER, S. I.; *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 3 ed. Nova York: John Willey and Sons, 1999.

SARI, A. Eutectic mixtures of some fatty acids for latent heat storage: Thermal properties and thermal cycling. *Energy Conversion & Management*. v. 47, p. 1207-1221, 2006.

SATO, K.; GARTI, N. *Crystallization and polymorphism of fatty acids*. Marcel Dekker Inc.: New York, 1988.

SATO, K.; GOTO, M.; YANO, J.; HONDA, K.; KODALI, D. R.; SMALL, D. M. Atomic resolution structure analysis of β' polymorph crystal of a triacylglycerol: 1,2-dipalmitoyl-3-myristoyl-*sn*-glycerol. *Journal of Lipid Research*. v. 42, p. 338-345, 2001.

SATO, K.; UENO, S.; YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. *Progress in Lipid Research*. v. 38, p. 91-116, 1999.

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

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. *Indústrias de Processos Químicos*. 4ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977.

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

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

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill, 1980.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; LACH, M.; SZLYK, E. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of $\beta' \rightarrow \beta$ transitions in fat mixtures. *Food Chemistry*. v. 92, p. 133-141, 2005.

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

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* v. 34, p. 210-213, 2001.

UENO, S.; MINATO, A.; YANO, J.; SATO, K. Synchrotron radiation X – Ray diffraction study of polymorphic crystallization of SOS from liquid phase. *Journal of Crystal Growth*. v. 198/199, p. 1326-1329, 1999.

VAND, V.; MORLEY, W. M.; LOMERT, T. R. The Crystal Structure of Lauric Acid. *Acta Cryst.* v. 4, p. 324-329, 1951.

VELASQUEZ, E. L. Z. “Métodos de Análise de Fases Cristalinas por Difração de Raios X” 1990. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VENTOLÁ, L.; METIVAUD, V.; BAYÉS, L.; BENAGES, R.; CUEVAS-DIARTE, M. A.; CALVET, T.; MONDIEIG, D. The binary system tetradecanedioic acid-hexadecanedioic acid: polymorphism of the components and experimental phase diagram. *Helvetica Chimica Acta*. v. 98, p. 2027-2039, 2006.

WARREN, B. E. *X-ray Diffraction*. London: Addison-Wesley. p 13–16, 1969.

WYCKOFF, R. W. G. *Crystal Structures*. 2ed. New York: Interscience Publishers, Inc., 1960.

WYLEN, G. V.; SONTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*. 4ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1995.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. Oxford: University Press, 1993.

ZHANG, J. J.; ZHANG, J. L.; SHU-MEI, H.; KE-ZHONG, W.; XIAO-DI, L. Thermal studies on the solid-liquid phase transition in binary systems of fatty acids. *Thermochimica Acta*. v. 369, p. 157-160, 2001.

ZHU, S.; HEPPENSTALL-BUTLER, M.; BUTLER, M. F.; PUDNEY, P. D. A.; FERDINANDO, D.; MUTCH, K. J. Acid Soap and Phase Behavior os Stearic Acid and Triethanolamine Stearate. *J. Phys. Chem. B*. v. 109, p. 11753-11761, 2005.

7 ANEXOS

7.1 Anexo A

Para o cálculo da massa total (m_t), nos dois sistemas, utilizou a seguinte fórmula:

$$m_t = m_A + m_B$$

m_A = massa do ácido A (para cada sistema) em gramas.

m_B = massa do ácido B (para cada sistema) em gramas.

Para calcular o número de mols de cada ácido:

$$n_A = \frac{m_A}{MM_A} \qquad n_B = \frac{m_B}{MM_B} \qquad n_t = n_A + n_B$$

n_A = número de mols do ácido A.

n_B = número de mols do ácido B.

n_t = número total de mols da amostra.

MM_A = massa molar do ácido A em g/mol.

MM_B = massa molar do ácido B em g/mol.

Para o cálculo da fração molar:

$$x_A = \frac{n_A}{n_t} \qquad x_B = \frac{n_B}{n_t} \qquad x_A + x_B = 1$$

x_A = fração molar do ácido A.

x_B = fração molar do ácido B.

Tabela de Cálculo das Massas do Sistema 1: Mirístico(x) + Palmítico(1-x).

MMA (g/mol)	228,37
MMB (g/mol)	256,43

C14 Ácido Mirístico
C16 Ácido Palmítico

	mA (g)	mB (g)	nA (mol)	nB (mol)	nT (mol)	xA	Mt (g)
A1	0,0000	3,0000	0,0000	0,0117	0,0117	0,0000	3,0000
A2	0,2722	2,7327	0,0012	0,0107	0,0118	0,1006	3,0049
A3	0,5490	2,4539	0,0024	0,0096	0,0120	0,2008	3,0029
A4	0,8305	2,1708	0,0036	0,0085	0,0121	0,3005	3,0013
A5	1,1190	1,8826	0,0049	0,0073	0,0122	0,4003	3,0016
A6	1,4158	1,5847	0,0062	0,0062	0,0124	0,5008	3,0005
A7	1,7164	1,2849	0,0075	0,0050	0,0125	0,6000	3,0013
A8	2,0338	0,9736	0,0089	0,0038	0,0127	0,7011	3,0074
A9	2,3459	0,6545	0,0103	0,0026	0,0128	0,8010	3,0004
A10	2,6705	0,3301	0,0117	0,0013	0,0130	0,9008	3,0006
A11	3,0000	0,0000	0,0131	0,0000	0,0131	1,0000	3,0000
Σ =	15,9531	17,0678					

Tabela de Cálculo das Massas do Sistema 2: Láurico(x) + Mirístico(1-x).

MMA (g/mol)	200,32
MMB (g/mol)	228,37

C12 Ácido Láurico
C14 Ácido Mirístico

	mA (g)	mB (g)	nA (mol)	nB (mol)	nt (mol)	xA	mt (g)
A1	0,0000	3,0000	0,0000	0,0131	0,0131	0,0000	3,0000
A2	0,2681	2,7302	0,0013	0,0120	0,0133	0,1007	2,9983
A3	0,5470	2,4592	0,0027	0,0108	0,0135	0,2023	3,0062
A4	0,8205	2,1802	0,0041	0,0095	0,0136	0,3002	3,0007
A5	1,1103	1,8930	0,0055	0,0083	0,0138	0,4007	3,0033
A6	1,4042	1,5968	0,0070	0,0070	0,0140	0,5006	3,0010
A7	1,7075	1,2931	0,0085	0,0057	0,0142	0,6009	3,0006
A8	2,0160	0,9839	0,0101	0,0043	0,0144	0,7002	2,9999
A9	2,3370	0,6637	0,0117	0,0029	0,0146	0,8006	3,0007
A10	2,6652	0,3351	0,0133	0,0015	0,0148	0,9007	3,0003
A11	3,0000	0,0000	0,0150	0,0000	0,0150	1,0000	3,0000
Σ =	15,8758	17,1352					

7.2 Anexo B

Tabela das posições atômicas do ácido mirístico calculadas nesse trabalho.

Átomo	x	y	z
O1	0,4149	0,2993	0,0024
O2	0,5673	0,6126	0,0427
C1	0,4416	0,4671	0,0433
C2	0,3903	0,3304	0,0620
C3	0,4803	0,5271	0,1023
C4	0,4120	0,3921	0,1265
C5	0,5070	0,5604	0,1703
C6	0,4370	0,4104	0,1933
C7	0,5336	0,5671	0,2370
C8	0,4670	0,4337	0,2593
C9	0,5593	0,5737	0,3025
C10	0,4886	0,4571	0,3253
C11	0,5770	0,5637	0,3689
C12	0,5070	0,4537	0,3913
C13	0,5770	0,5637	0,4349
C14	0,5070	0,4537	0,4573

Tabela das posições atômicas do ácido palmítico calculadas nesse trabalho.

Átomo	x	y	z
O1	0,3990	0,3335	0,0064
O2	0,5513	0,6468	0,0409
C1	0,4458	0,4611	0,0409
C2	0,3945	0,3244	0,0573
C3	0,4845	0,5211	0,0925
C4	0,4162	0,3861	0,1137
C5	0,5112	0,5544	0,1520
C6	0,4412	0,4044	0,1722
C7	0,5378	0,5611	0,2104
C8	0,4712	0,4277	0,2299
C9	0,5635	0,5677	0,2677
C10	0,4928	0,4511	0,2877
C11	0,5812	0,5577	0,3258
C12	0,5112	0,4477	0,3454
C13	0,5812	0,5577	0,3836
C14	0,5112	0,4477	0,4032
C15	0,5640	0,5540	0,4413
C16	0,4980	0,4280	0,4609

Tabela das posições atômicas do ácido da nova fase cristalina formada (modelo com 13 carbonos) calculadas nesse trabalho.

Átomo	x	y	z
O1	0,3670	0,2631	-0,0035
O2	0,5083	0,5896	0,0352
C1	0,4458	0,4529	0,0657
C2	0,3846	0,3480	0,0830
C3	0,4746	0,5447	0,1234
C4	0,4067	0,4117	0,1476
C5	0,4936	0,5762	0,1903
C6	0,4236	0,4262	0,2134
C7	0,5102	0,5596	0,2539
C8	0,4556	0,4296	0,2839
C9	0,5479	0,5696	0,3271
C10	0,4772	0,4530	0,3500
C11	0,5548	0,5396	0,3925
C12	0,4848	0,4295	0,4148
C13	0,5548	0,5396	0,4584

7.3 Anexo C

Tabela de propriedades químicas dos ácidos estudados.

Componente	MM (g.mol⁻¹)	Temperatura de Fusão (K)
Ácido láurico	200,32	317,2
Ácido mirístico	228,37	327,1
Ácido palmítico	256,43	335,1

Fonte: NIST CHEMISTRY WEBBOOK.