

DANIELA DA SILVA DAMACENO

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DE ACILGLICERÓIS PARCIAIS E TOCOFEROL POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

CAMPINAS 2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DANIELA DA SILVA DAMACENO

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DE ACILGLICERÓIS PARCIAIS E TOCOFEROL POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Ceriani

Trabalho de dissertação de mestrado apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química na Universidade Estadual de Campinas

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA DANIELA DA SILVA DAMACENO E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ROBERTA CERIANI Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

 Damaceno, Daniela da Silva, 1989-Determinação de dados de temperatura de ebulição de acilgliceróis parciais e tocoferol por calorimetria diferencial exploratória / Daniela da Silva Damaceno. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.
Orientador: Roberta Ceriani. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
1. Ebulição. 2. Pressão de vapor. 3. Calorimetria. 4. Compostos minoritários.
5. Tocoferol. 1. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Determination of data of boiling points of parcial acylglycerols and tocopherol by differential scanning calorimetry

Palavras-chave em inglês: Boiling Vapor pressure Calorimetry Minor compounds Tocopherol Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Mestra em Engenharia Química Banca examinadora: Roberta Ceriani [Orientador] Martín Aznar Julian Martínez Data de defesa: 20-03-2014 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado Defendida por Daniela da Silva Damaceno e aprovada em 20 de março de 2014 pela banca examinadora constituída pelos professores

Profa. Dra. Roberta Ceriani FEQ/UNICAMP (Titular)

Prof. Dr. Martín Aznar FEQ/UNICAMP (Titular)

harting

Prof. Dr. Julian Martinez FEA/UNICAMP (Titular)

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto FEQ/UNICAMP (Suplente)

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles FEA/UNICAMP (Suplente)

DEDICATÓRIA

À minha mãe, que tanto amo e me apoiou em todos os momentos da minha vida!

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, que é absolutamente essencial na minha vida, que me ensinou, educou, ajudou, e me incentivou a lutar por um futuro melhor.

Ao meu pai, que não importa onde ele esteja tenho certeza que está orgulhoso de sua filha.

À minha família, Lourenço, Deise e Leonardo que me ajudaram todos esses anos e me fizeram sorrir durante os churrascos de família.

À professora Roberta Ceriani pela incrível orientação, paciência, ensinamentos e compreensão durante os bons e maus momentos dessa jornada.

Ao Rafael, que me ensinou a utilizar o DSC, o qual foi primordial para o desenvolvimento desta dissertação.

À minha grande amiga Micaela, que apesar da distância dividimos momentos de alegria (muitas alegria) e tristeza pelo Skype.

À minha amiga Gorete, que me ajudou a resolver problemas matemáticos quase impossíveis de resolver.

Aos meus amigos, Lucas, Ricardo, João e Thiago, que proporcionam inúmeras noites de muitas risadas e degustações.

Ao pessoal do EXTRAE e o professor Antonio José de Almeida Meirelles por disponibilizar o seu laboratório.

Aos amigos da FEQ e FEA.

Aos colegas do LPT.

À UNICAMP pela estrutura e ambiente fornecido.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

À banca examinadora.

À memória de Mariana da Silva Demartini

E a Deus.

RESUMO

Óleos e gorduras são uma fonte nutricional relevante de energia, de ácidos graxos essenciais, de vitaminas e de antioxidantes naturais, além da demanda recente como matéria-prima para produção de biodiesel. Em sua grande maioria, passam por algum tipo de processamento antes de ser destinado ao consumo humano. Além disso, derivados de óleos vegetais como ácidos graxos, ésteres graxos, triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis são importantes produtos oleoguímicos, de aplicação nas indústrias de alimentos e química. Neste contexto, o conhecimento e a descrição do comportamento de propriedades termofísicas de compostos graxos em função das diferentes variáveis de processamento podem ser de grande utilidade prática. No entanto, dados experimentais dessas propriedades na literatura aberta são bastante escassos. No caso da temperatura de ebulição de acilgliceróis parciais (mono- e diacilgliceróis), o banco de dados experimentais é formado por apenas seis valores para seis diferentes monoacilgliceróis a 0,13 kPa. Já para os tocoferóis, a literatura aberta apresenta um gráfico monolog da pressão de vapor (0,004 kPa a 0,5 kPa) em função da temperatura (453 K a 533 K). Nenhum dado pode ser encontrado para os diferentes tocoferóis (α -, β -, γ - e δ -) Assim, nesse trabalho foram determinadas as temperaturas de ebulição de quatro acilgliceróis parciais, monocaprilina, monocaprina, dicaprilina e dicaprina a baixas pressões (1,0 kPa a 13,2 kPa) e dos tocoferóis α -, β -, γ e δ - a 1,1 kPa, utilizando a técnica de calorimetria diferencial exploratória, que é bastante adequada para compostos susceptíveis à degradação térmica e oxidativa, e de custo bastante elevado (amostras na ordem de miligramas). Para os acilgliceróis parciais, parâmetros das equações de Clapeyron, Antoine e DIPPR (*Design Institute for Physical Properties*) foram ajustados. No caso da eguação DIPPR, foram incluídos na regressão valores estimados pelo método de contribuição de grupos de Marrero e Gani para temperatura normal de ebulição e ponto crítico. A entalpia de vaporização foi estimada utilizando a relação de Clausius-Clayperon com a inclusão de um termo de correção para desvios a pressões mais elevadas. Já para a classe dos tocoferóis, uma equação DIPPR foi ajustada para a pressão de vapor e derivada para a entalpia de vaporização.

Palavras-chaves: Temperatura de ebulição, pressão de vapor, DSC, acilgliceróis parciais, tocoferol.

ABSTRACT

Oils and fats are an important source of energy, essential fatty acids, vitamins and nutritional source of natural antioxidants, plus the recent demand for feedstock for biodiesel production. Overwhelmingly, undergo some type of processing before being used for human consumption. Moreover, derived from vegetable oils such as fatty acids, fatty esters, trigacylglycerols, diacylglycerols and monoacylglycerols are important oleochemicals, application in the food and chemical industries. In this context, knowledge and description of the behavior of thermophysical properties of fatty due to different processing variables compounds may be of great practical utility. However, experimental data for these properties in the open literature are scarce. In the case of the boiling temperature of partial acylglcerols (mono- and diacylglycerols), the database of experimental data consists of only six values for six different monoacylglycerols at 0.13 kPa. As for the tocopherols, an open literature monolog shows a graph of vapor pressure (0.004 kPa up to 0.5 kPa) versus temperature (453 K up to 533 K). No data could be found for the different tocopherols (α -, β -, γ - and δ -). Thus, in this work we determine the boiling temperatures four partial acylglycerols, monocaprin, monocaprylin, dicaprin and dicaprylin at low pressures (1.0 kPa up to 13.2 kPa) and α -, β -, δ - and γ tocopherols 1.1 kPa, using the technique of differential scanning calorimetry, which is very suitable for compounds that are susceptible to thermal and oxidative degradation, and guite expensive (samples in the order of milligrams). For partial acylglycerols, parameters of Clapeyron, Antoine and DIPPR (Design Institute for Physical Properties) equations were adjusted. In the case of DIPPR equation, were included in the regression values estimated by the group contribution method of Marrero and Gani to the normal boiling point and critical point. The enthalpy of vaporization was estimated using the Clausius-Clapeyron relation with the inclusion of a correction term for deviations at higher pressures. As for the class of tocopherols a DIPPR equation was adjusted for vapor pressure and derived for the enthalpy vaporization.

Keywords – Boiling point, vapor pressure, DSC, partial acylglycerols, tocopherols

SUMÁRIO

RESUMOxi						
ABST	RAC	٢	xiii			
1 INTRODUÇÃO1						
2 O	BJET	IVOS	3			
2.1	OB	JETIVO GERAL	3			
2.2	OB	JETIVOS ESPECÍFICOS	3			
3 R	EVIS	ĂO BIBLIOGRÁFICA	5			
3.1	ÓL	EOS E GORDURAS	5			
3.2	PR	OCESSAMENTO DE ÓLEOS	6			
3.	.2.1	Refino	6			
3.	.2.2	Perdas durante o refino de óleos	9			
3.3	ТО	COFERÓIS	. 11			
3.4	AC	ILGLICERÓIS PARCIAIS	. 12			
3.5	DA	DOS DE PRESSÃO DE VAPOR	. 16			
3.6	ME	TODOLOGIA DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	. 20			
3.7	AN	ÁLISES TÉRMICAS	. 22			
3.	.7.1	Calorimetria diferencial exploratória	. 23			
	3.7.1.	1 Calorimetria diferencial exploratória com potência compensada	. 25			
	3.7.1.	2 Calorimetria diferencial exploratória com fluxo de calor	. 25			
	3.7.1	2.1 Calorimetria diferencial exploratória sob pressão (PDSC)	. 25			
	3.7.1.	3 DSC utilizado na obtenção de dados de pressão de vapor	. 26			
	3.7.1. de pr	4 Fatores que influenciam a qualidade de resultados da DSC para medi essão de vapor	das . 29			
4 MA	TERIA	NS E MÉTODOS	. 33			
4.1	MATE	RIAIS	. 33			
4.2	CA	LIBRAÇÃO do DSC	. 34			
4.3	DE	TERMINAÇÃO DAS CURVAS DE PRESSÃO DE VAPOR	. 35			
4.4	CA	LIBRAÇÃO DA PRESSÃO do MANÔMETRO	. 36			
4.5	FO	RMA DE ANÁLISE DAS CURVAS DE PRESSÃO DE VAPOR	. 36			

4.6	AJUSTE E MODELAGEM DOS DADOS	37		
5 RE	SULTADOS E DISCUSSÕES	41		
5.1	CALIBRAÇÃO	41		
5.2	ACILGLICERÓIS PARCIAIS	43		
5.3	TOCOFERÓIS	52		
5.4	CONTRIBUÍÇÃO DE GRUPOS PARA ACILGLICERÓIS PARCIAIS	57		
6 CON	6 CONCLUSÕES			
7 TRABALHOS FUTUROS65				
REFER	REFERÊNCIAS67			
APÊND	APÊNDICE A			
APÊND	APÊNDICE B			
APÊND	APÊNDICE C			
APÊND	APÊNDICE D85			

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do refino de óleo. FONTE: Adaptado de BHOSLE; SUBRAMANIAN
(2005)7
Figura 2 - Comparação entre as pressões de vapor de monoacilgliceróis de cadeia curta
e ácidos graxos de cadeia longa. Pontos experimentais: ácido esteárico (•); ácido
araquidíco (□) e monomiristato (♦). Preditos: linhas. FONTE: CERIANI e MEIRELLES
(2004b)10
Figura 3 - Estrutura química dos tocoferóis11
Figura 4 – Monoacilgliceróis. FONTE: GUNSTON; HERSLÖF (2000)13
Figura 5 – Diacilgliceróis. FONTE: LO et al. (2008)13
Figura 6 - Reação de hidrólise de acilgliceróis a partir do triacilglicerol. FONTE:
Adaptado CASTRO <i>et al.</i> (2004)15
Figura 7 - Pressão de vapor de triacilgliceróis de curta cadeia e de glicerol. FONTE:
Adaptado CERIANI e MEIRELLES (2004b)18
Figura 8 - Pressão de vapor de alguns componentes de óleos comestíveis. FONTE:
WINTERS (1986)
Figura 9 - A pressão de vapor e entalpia de vaporização de perfis para α -tocoferol
calculado por simulação. FONTE: DÍAZ-TOVAR et al. (2011)
Figura 10 - Tipos de análises térmicas. FONTE: WENDHAUSEN et al. (2002)23
Figura 11 - Termograma de DSC. FONTE: Adaptado de TA Instruments (2000)24
Figura 12 - Esquema de uma célula de PDSC. FONTE: Adaptado do TA Instruments
(2000)
Figura 13 - Cadinho com <i>pinhole</i> e esfera de carboneto de tungsténio28
Figura 14 - Influência da quantidade de amostra - (a) insuficiente (b) excesso (c)
ótimizada. FONTE: SEYLER (1976)
Figura 15 - Esquema do sistema de equipamentos. Legenda: monitor (1), computador
(2), manômetro (3), PDSC (4), nobreak (5), sistema pulmão (6) e bomba à vácuo (7).
FONTE: MATRICARDE FALLEIRO et al. (2012)
Figura 16 – Endoterma DSC

Figura 17 - Endotermas para o tetradecano à diferentes pressões42
Figura 18 - Desvios padrões das pressões43
Figura 19 – Endotermas a pressão 1,1 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina
(verde), dicaprilina (vermelho) e dicaprina (preto)44
Figura 20 - Endotermas de degradação a pressão ambiente da dicaprilina (94,78 kPa)
Figura 21 - Endotermas do tetradecano a pressão ambiente (94,78 kPa)46
Figura 22 - Gráfico de pressão de vapor (kPa) X temperatura (K) para acilgliceróis.
Dados desse trabalho: monocaprilina (\Box), monocaprina (\triangledown), dicaprilina (\Diamond) e dicaprina
(♦). Dados literatura: glicerol (▲) (CAMMENGA <i>et al.</i> ,1977), monocaprina (□) (SWERN,
1964), tricaprilina (•) (SWERN, 1964; GOODRUM e EITEMAN, 1996) e tricaprina (■)
(SWERN, 1964; GOODRUM e EITEMAN, 1996). Linhas: Equação de Clausius-
Clapeyron
Figura 23 - Entalpia de vaporização e pressão de vapor em função da temperatura
reduzida. Linhas: monocaprilina (ponto), monocaprina (traço), dicaprilina (sólido) e
dicaprina (traço ponto)52
Figura 24 – Endotermas de α -, β -, γ - e δ - tocoferóis a 1,1 kPa54
Figura 25 – Desvios padrões das temperaturas de ebulições de α -, β -, δ - e γ -tocoferóis
Figura 26 – Pressão de vapor para tocoferóis em função da temperatura. Este trabalho
(\blacktriangle); Literatura: Winters (1986) (•), $T_b \in (T_c, P_c)$ (Marrero e Gani, 2001) (•). Linhas:
Curva DIPPR (sólido)
Figura 27 - Entalpia de vaporização e pressão de vapor em função da temperatura
reduzida dos tocoferóis57
Figura 28 - DMA de cada composto para a pressão (kPa) e a temperatura (K) obtido
pelo método de Ceriani <i>et al.</i> (2013)61
Figura 29 - DMR de cada composto para a pressão (kPa) e a temperatura (K) obtido
pelo método de Ceriani <i>et al.</i> (2013)61
Figura 30 – Comportamento da temperatura de ebulição calculada pelo modelo Ceriani
et al. (2013) e dados experimentais. Dados experimentais símbolos: monocaprilina (•),

Figura A. 2 – Endotermas a pressão 1,5 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina Figura A. 3 – Endotermas a pressão 2,5 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde), dicaprilina (vermelho) e dicaprina (preto)......76 Figura A. 4 – Endotermas a pressão 3,1 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina Figura A. 5 – Endotermas a pressão 3,6 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina Figura A. 6 – Endotermas a pressão 4,3 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina Figura A. 7 – Endotermas a pressão 6,8 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina Figura A. 8 – Endotermas a pressão 10,1 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), Figura A. 9 – Endotermas a pressão 13,2 kPa. Linhas: monocaprilina (azul),

Figura C. 1 – Distribuição aleatória da monocaprilina Legenda: Clayperon (∎), Antoine
(○) e DIPPR (▲)83
Figura C. 2 – Distribuição aleatória da monocaprina Legenda: Clayperon (∎), Antoine (○)
e DIPPR (▲)83
Figura C. 3 – Distribuição aleatória da dicaprilina Legenda: Clayperon (∎), Antoine (○) e
DIPPR (▲)
Figura C. 4 – Distribuição aleatória da dicaprina. Legenda: Clayperon (∎), Antoine (○) e
DIPPR (▲)

Figura D. 1 – Endotermas do α-tocoferol a 1,1 kPa	.85
Figura D. 2 – Endotermas do β -tocoferol a 1,1 kPa	.85
Figura D. 3 – Endotermas do γ-tocoferol a 1,1 kPa	.86
Figura D. 4 – Endotermas do δ -tocoferol a 1,1 kPa	.86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Radicais dos diferentes tipos de tocoferóis correspondentes a Figura 311
Tabela 2 – Conteúdo de acilgliceróis de alguns óleos e gorduras. FONTE:
FLICKINGER; MATSUO (2005)14
Tabela 3 - Banco de dados de pressão de vapor de compostos graxos e
hidrocarbonetos. FONTE: Ceriani <i>et al</i> . (2013)17
Tabela 4 - Parâmetros ajustados para a Equação 1 FONTE: Ceriani et al. (2013)22
Tabela 5 - Configuração do cadinho. FONTE: SILVA (2010)
Tabela 6 - Temperaturas de ebulição a diferentes pressões da monocaprilina,
monocaprilina, dicaprilina e dicaprina47
Tabela 7 – Parâmetros das Equações 3 a 5, 11 e 14
Tabela 8 – Temperaturas de ebulição dos α -, β -, δ - e γ -tocoferóis a 1,1 kPa53
Tabela 9 - Constantes A, B e C da Equação 1 para monocaprilina, monocaprina,
dicaprilina e dicaprina para o modelo Ceriani <i>et al.</i> (2013)58
Tabela 10 – Temperaturas de ebulição (T_{calc}) calculadas por Ceriani <i>et al.</i> (2013) e DA e
DR59
Tabela 11 – Pressão de vapor calculada (P_{calc}) por Ceriani <i>et al.</i> (2013) e DA e DR60

Tabela B. 1 - Desvios absolutos e relativos da monocaprilina para cada ponto
experimental e T_b e T_c , P_c (Marrero e Gani, 2001)81
Tabela B. 2- Desvios absolutos e relativos da monocaprina para cada ponto
experimental e T_b e T_c , P_c (Marrero e Gani, 2001)81
Tabela B. 3 – Desvios absolutos e relativos da dicaprilina para cada ponto experimental
e T_b e T_c , P_c (Marrero e Gani, 2001)
Tabela B. 4 – Desvios absolutos e relativos da dicaprilina para cada ponto experimenta
e T_b e T_c , P_c (Marrero e Gani, 2001)

LISTA DE SIGLAS

- ABIOVE Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
- AG Ácidos graxos
- AGL Ácidos graxos livres
- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustívei
- ASTM American Society for Testing and Materials
- CG Contribuição de grupos
- DAG Diacilglicerol
- DIPPR Design Institute for Physical Properties
- DSC Differential scanning calorimetry
- DTA Differential thermal analysis
- EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- MAG Monoacilglicerol
- MCT Medium-chain triacylglycerols
- MM Massa molar
- PDSC Pressure Differential scanning calorimetry
- TAG Triacilglicerol
- TGA Thermogravimetric analysis
- TA Thermal Analysis
- USDA United States Department of Agriculture

1 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água, e que em seu estado bruto consistem predominantemente de triacilgliceróis e ácidos graxos livres (SWERN, 1964). Seu valor nutricional esta relacionado à presença de ácidos graxos essenciais e de vitaminas lipossolúveis A, D, E e K (KITTS, 1996). Quase a totalidade dos óleos vegetais e gorduras passam por algum tipo de processamento (refino) antes de ser destinada ao consumo humano. Os objetivos do refino são diversos, como a remoção de odor e acidez livre, alteração na cor, modificações em sua estrutura molecular e de suas propriedades termodinâmicas (O'BRIEN, 1998), podendo ser definido como a purificação do óleo ou gordura brutos. De forma simplificada, as etapas que compõem o processamento de óleos e gorduras são: preparação, extração mecânica e/ou com solvente, degomagem, branqueamento, desacidificação (física ou química) e desodorização. É durante estas duas últimas etapas do processo industrial que ocorre a volatilização de compostos para o destilado. Os principais fatores que afetam as perdas e/ou recuperação de compostos graxos e nutracêuticos são aqueles que influem diretamente na sua volatilidade, ou seja, a temperatura, a intensidade do vácuo e a quantidade de vapor de arraste injetada (DE GREYT e KELLENS, 2005).

Propriedades físicas de compostos químicos são fundamentais no projeto e análise de processos das indústrias química, farmacêutica, de alimentos e correlatas. Visando atender a crescente demanda pela acurácia na descrição do comportamento de uma grande diversidade de moléculas de complexas estruturas químicas e suas misturas na indústria de óleos/gorduras e biodiesel, faz-se necessário o desenvolvimento de novas equações obtidas a partir da regressão de dados experimentais, bem como o teste de técnicas preditivas já existentes. De fato, a modelagem matemática do processo e/ou produto é o primeiro passo para a maioria dos cálculos envolvendo a simulação e o projeto de produtos e/ou processos, uma vez que fornece o valor da(s) propriedade(s), bem como indica o comportamento do(s) composto(s) como função de propriedades intensivas (GANI e PISTIKOPOULOS, 2002). A pressão de vapor de compostos graxos foi recentemente modelada a partir do

1

conceito de contribuição de grupos (CERIANI e MEIRELLES, 2004b, CERIANI et al., 2013). Em seus trabalhos, os autores apontam a carência de dados de pressão de vapor de acilgliceróis parciais (apenas seis dados experimentais para monoacilgliceróis e nenhum para diacilgliceróis). É nesse contexto que esse estudo teve sua contribuição, a partir da obtenção de dados de temperatura de ebulição de quatro acilgliceróis parciais de cadeia curta, monocaprilina, monocaprina, dicaprilina e dicaprina a baixas pressões (1,0 kPa a 13,2 kPa) e dos tocoferóis α -, β -, γ - e δ - a 1,1 kPa , utilizando a técnica de calorimetria diferencial exploratória, que é bastante adequada para compostos susceptíveis à degradação térmica e oxidativa, e de custo bastante elevado (amostras na ordem de miligramas). Para os acilgliceróis parciais, parâmetros das equações de Clapeyron, Antoine e DIPPR foram ajustados. No caso da equação DIPPR, foram incluídos na regressão valores estimados pelo método de contribuição de grupos de Marrero e Gani (2001) para a temperatura normal de ebulição e o ponto crítico. A entalpia de vaporização foi estimada utilizando a relação de Clausius-Clayperon com a inclusão de um termo de correção para desvios a pressões mais elevadas. Já para a classe dos tocoferóis, uma equação DIPPR foi ajustada para a pressão de vapor e derivada para a entalpia de vaporização. Tais dados são inéditos para a indústria de óleos e gorduras, e estão diretamente relacionados ao projeto e análise de seus processos de separação, como a desacidificação por via física e a desodorização de óleos e gorduras, a destilação do biodiesel e purificação do glicerol.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta dissertação de mestrado teve por objetivo determinar dados de temperatura de ebulição de acilgliceróis parciais de cadeia curta e tocoferóis a baixas pressões através da técnica da calorimetria diferencial exploratória.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Determinar dados de temperatura de ebulição para monocaprilina, monocaprina, dicaprilina e dicaprina através da técnica da calorimetria diferencial exploratória a diferentes pressões (1,0 kPa a 13,2 kPa);

 b) Estimar a temperatura normal de ebulição e ponto crítico para os acilgliceróis parciais em estudo a partir do método de contribuição de grupos de Marrero e Gani (2001);

c) Para cada um dos compostos graxos listados acima, obter equações de pressão de vapor a partir da regressão dos parâmetros das equações de Clapeyron, Antoine e DIPPR;

d) Propor equações para a entalpia de vaporização dos acilgliceróis parciais em função da temperatura, utilizando a relação de Clausius-Clapeyron com o termo de correção para pressões elevadas (HAGGENMACHER, 1946; KORSTEN, 2000);

e) Testar o método de contribuição de grupos de Ceriani *et al.* (2013) na predição dos dados experimentais obtidos neste trabalho;

f) Determinar a temperatura de ebulição para cada tocoferol (α -, β -, γ - e δ -) a 1,1 kPa.

g) Utilizando os dados de pressão de vapor em função da temperatura obtidos a partir da leitura da curva de Winters (1986), os dados de pressão de vapor obtido para os tocoferóis neste trabalho, e os dados preditos de temperatura normal de ebulição e ponto crítico por Marrero e Gani (2001), obter uma equação DIPPR para a pressão de vapor de tocoferóis (como uma classe de compostos). h) A partir da equação DIPPR para a pressão de vapor, deduzir uma equação para a entalpia de vaporização dos tocoferóis (como uma classe de compostos) em função da temperatura, utilizando a relação de Clausius-Clapeyron com o termo de correção para pressões elevadas (HAGGENMACHER, 1946; KORSTEN, 2000).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS E GORDURAS

A produção mundial de óleos vegetais aumentou aproximadamente 6,6 vezes entre 1974/75 e 2013/14, passando de 25,7 milhões de toneladas para 168,9 milhões de toneladas (USDA, 2014). E as estatísticas mostram que este número só tende a aumentar, para suprir as demandas decorrentes do aumento populacional e da produção de biodiesel (consumo per capita estimado = 19,1 kg/ano, sendo 25% para fins não alimentícios). A soja tem sua importância econômico-social, pois é a principal cultura agrícola do Brasil, em volume e geração de renda. O Brasil é o segundo maior produtor e exportador mundial de soja em grão, com uma produção de 91 milhões de toneladas em 2013/14, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, com 96 milhões de toneladas em 2013/14 (USDA, 2014). A maior capacidade de processamento da soja atualmente está nas regiões Sul (40%) e Centro-oeste (39%). Já o Estado de São Paulo tem a maior capacidade de refino e envase de óleos vegetais (ABIOVE, 2012).

Óleos vegetais são formados principalmente por triacilgliceróis (TAG), que são ésteres de três ácidos graxos (AG) e glicerol. Neles há também quantidades variáveis de outros componentes minoritários, tais como fosfolípideos, esteróis livres e esterificados, álcoois triterpênicos, tocoferóis e tocotrienóis, carotenos, clorofilas e corantes, hidrocarbonetos, assim como vestígios de metais e produtos de oxidação, além da acidez livre e acilgliceróis parciais (GUNSTONE, 2005).

De acordo com Cahoon e Schmid (2008), a composição em ácidos graxos determina as características físicas de um determinado óleo ou gordura. Por exemplo, uma proporção suficiente de ácidos graxos saturados, que não tem ligações duplas carbono-carbono, pode elevar o ponto de fusão do óleo até que este seja sólido a temperatura ambiente, tal como é exigido em alguns produtos de panificação. O ácido palmítico, com 16 átomos de carbono e nenhuma ligação dupla, é o mais abundante dos ácidos graxos saturados em plantas. Já o ácido oléico, de dezoito carbonos e uma dupla ligação, pode compreender de 65-85% do azeite de oliva, mas está presente em

5

apenas 20% dos óleos comuns, como de girassol ou de soja (GUNSTONE *et al.*,1994). Os óleos vegetais são também uma importante fonte de ácidos graxos poli-insaturados, incluindo o ácido linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), essenciais para a dieta humana.

A soja apresenta ômega-3 (ácido linolênico) e ômega-6 (ácido linoléico), além da vitamina E. Essa oleaginosa contém mais de 50% de ácido linoléico, que é o precursor do ácido araquidônico, que por sua vez dá origem às prostaglandinas dienóicas e leucotrienos (FURUKAWA *et al.,* 2002). Vitaminas como A, D e K também são encontradas em óleos e gorduras (HERNANDEZ, 2005).

3.2 PROCESSAMENTO DE ÓLEOS

O processo para obtenção de óleos ou gorduras segue basicamente as seguintes etapas: preparação, extração (mecânica e/ou por solvente) e refino (para utilização como produto comestível ou de maior valor agregado).

O processo de refino inclui a degomagem, o branqueamento, a neutralização (via química) ou a desacidificação por via física, e a desodorização, nas quais são removidos os ácidos graxos livres, gomas e compostos de sabor, cor e odor, que afetam a estabilidade e a qualidade do produto final. O refino não afeta a composição em ácidos graxos do óleo/gordura, mas remove pigmentos e a maior parte dos nutrientes, como os tocoferóis (31- 47%), esteróis (25 – 32%) e o esqualeno (15 – 37%) (MANDARINO, 2001; CUSTÓDIO, 2003), que podem ser recuperados no destilado da coluna de desodorização (desodorizado). De uma maneira geral, o processo de refino tem como finalidade remover impurezas, odores e sabores indesejados dos óleos.

3.2.1 Refino

O refino pode ser químico ou físico, conforme a Figura 1.


Figura 1 - Esquema do refino de óleo. FONTE: Adaptado de BHOSLE; SUBRAMANIAN (2005)

A degomagem e o branqueamento têm por objetivo a remoção de fosfatídeos e compostos de cor. O processo de desacidificação, de acordo com Bhosle e Subramanian (2005), tem o maior impacto econômico na produção de óleo. Qualquer ineficiência neste processo tem uma grande influência sobre as operações subsequentes. A remoção de ácidos graxos livres a partir de óleo bruto representa o estágio mais delicado do refino, uma vez que determina a qualidade do produto final. Métodos de desacidificação usados industrialmente são: o químico, que produz óleos de boa qualidade a partir de qualquer tipo de óleo bruto, mas tem como desvantagens a perda excessiva de óleo neutro, devido a sua oclusão na borra e uma maior geração de efluentes; e o físico, que é adequado para óleos com alto teor de ácidos graxos livres, leva a uma baixa perda de óleo neutro e a um menor nível de efluentes. Porém, o refino físico tem como desvantagem a necessidade de pré-tratamentos mais rigorosos para

remoção de compostos que escurecem (fixam a cor) quando submetidos a temperaturas elevadas das etapas de desacidificação por via física/desodorização.

Mandarino (2001) afirma que a desodorização é a última etapa do refino e tem como objetivo a remoção de sabores e odores indesejáveis. As principais substâncias removidas são: aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides e esteróis, formados durante o armazenamento e processamento; hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média, naturalmente presentes nos óleos; ácidos graxos livres e peróxidos. As condições de desodorização também contribuem para prolongar a vida de prateleira do óleo refinado, melhorar a estabilidade, e reduzir a cor do óleo, devido à degradação de carotenóides a temperaturas elevadas. A eficiência de desodorização é uma função da pressão (0,1 kPa - 0,7 kPa), da temperatura (200 °C - 260 °C), o tempo de residência (0,5h - 3h) e do volume do gás de arraste (1 % - 3 % em relação à carga de óleo) (RUIZ-MÉNDEZ et al., 2005). O alto vácuo é essencial, pois reduz o consumo de vapor direto; tempo do processo; oxidação e hidrólise do óleo. Há três tipos de desodorizadores: batelada, semi-contínuo e contínuo. Desodorizadores semi-contínuos e contínuos são os mais adequados para plantas de grande porte (AKTERIAN, 2009). Em todos os tipos de processo de desodorização há duas correntes de saída: óleo ou gordura refinado, de sabor adequado para o consumo, e o destilado (ou desodorizado). O desodorizado de óleo de soja corresponde a 0,15 – 0,45 % da massa original do óleo bruto e contém entre 0,8 a 12 % de tocoferóis (FACIOLI e BARRERA-ARELLANO, 2001). Martins et al. (2006) analisaram diferentes tipo de destilados, como o de canola, de soja e de girassol que apresentaram 7,28 %, 8,9 7% e 9,48 %, de tocoferol em sua composição, respectivamente. A presença de tocoferóis no desodorizado pode ser vantajosa quando se quer obter um subproduto de alto valor agregado. De acordo com De Greyt (2013), o preço do destilado (desodorizado) está diretamente relacionado à concentração de tocoferóis, o que é inversamente proporcional à presença de acilgliceróis (óleo neutro) e ácidos graxos livres.

3.2.2 Perdas durante o refino de óleos

As etapas de desacidificação por via física e a desodorização, responsáveis respectivamente pela remoção de ácidos graxos livres e de odores indesejados, podem ser vistas como processos de esgotamento, onde o agente de arraste comercialmente utilizado é o vapor, devido a sua habilidade de se condensar em condições moderadas, diminuindo desta forma o custo do sistema de vácuo. (BALCHEN *et al.,* 1999).

Devido à volatilidade, vários compostos são perdidos durante o processo de refino físico do óleo bruto (HAULY *et al.*, 2000). De fato, as condições extremas de processamento (altas temperaturas e baixas pressões) empregadas nas etapas de desodorização e desacidificação por via física de óleos e gorduras tornam o sistema graxo e seus componentes minoritários propensos à volatilização e à ocorrência de reações químicas como, por exemplo, a isomerização *cis-trans* de ácidos graxos insaturados (TASAN e DEMIRCI, 2003). Gibon *et al.* (2007) apontam uma perda de aproximadamente 34 % de α -tocoferóis após o processo de refino físico (branqueamento, desacificação e desodorização) do óleo de palma. Alpaslan *et al.* (2001) e Gogolewsky *et al.* (2000) reportam, respectivamente, perdas de 25 % de tocoferóis totais e de 70 % de γ -tocoferóis no refino físico do óleo de semente de girassol, e de até 35 % no refino de óleo de canola.

A temperatura é um dos parâmetros operacionais mais importantes no refino de óleos comestíveis, afetando o teor final de ácidos graxos livres no óleo refinado (GONZÁLEZ *et al.*, 2007), e provocando perdas consideráveis de acilgliceróis parciais (mono e diacilgliceróis) e triacilgliceróis (óleos neutro) (BHOSLE e SUBRAMANIAN, 2005). Petrauskaite *et al.* (2000) encontraram perdas de óleo neutro de até 1,0 %, estudando experimentalmente a desacidificação por via física do óleo de coco. Baseado neste trabalho experimental, Ceriani e Meirelles (2004a) investigaram por simulação computacional diferentes combinações de variáveis de processamento, como temperatura, pressão e injeção de vapor de arraste na acidez final e na perda de óleo neutro do processo para diferentes composições de óleo neutro ocorrem devido à

9

similaridade na volatilidade de ácidos graxos de cadeia carbônica entre C16 - C18 e monoacilgliceróis contendo ácidos graxos de 6 a 12 carbonos (Figura 2). Além disso, uma parcela pequena de óleo neutro pode ser perdida também pelo arraste de gotas de óleo pelo vapor (0,1 % a 0,2 %) (CARLSON, 1996). De forma resumida os pricipais fatores que afetam as perdas de compostos graxos e nutracêuticos são: temperatura, pressão e o vapor de arraste (DE GREYT; KELLENS, 2005).



Figura 2 - Comparação entre as pressões de vapor de monoacilgliceróis de cadeia curta e ácidos graxos de cadeia longa. Pontos experimentais: ácido esteárico (•); ácido araquidíco (□) e monomiristato (♦). Preditos: linhas. FONTE: CERIANI e MEIRELLES (2004b)

De acordo com De Greyt (2013), a desacidificação por via física/ desodorização de óleos vegetais tem como desafios atuais a busca por maior eficiência, ou seja, com menor perda de óleo neutro no destilado e uma melhor valoração das correntes laterais (*side-streams*) e condições de processamento mais brandas (*mild deodorization*), em termos de temperaturas e pressões. É por esses motivos que a pressão de vapor se torna uma variável de projeto tão importante.

3.3 TOCOFERÓIS

Os tocoferóis são compostos lipossolúveis que possuem atividade de vitamina E, além de serem poderosos antioxidantes. A Figura 3 apresenta a estrutura química dos tocoferóis, e a Tabela 1 os seus respectivos radicais para os diferentes tipos do composto.



Figura 3 - Estrutura química dos tocoferóis

Tabela 1 - Radicais dos diferentes tipos de tocoferóis correspondentes a Figura 3

Tocoferóis	R ₁	R_2	R ₃
α	CH₃	CH₃	CH₃
β	CH_3	Н	CH_3
γ	Н	CH₃	CH_3
δ	Н	Н	CH₃

Os tocoferóis (α -, β -, γ - e δ -) têm diversas atividades biológicas (ARAUJO *et al.*, 2000) e estão relacionados à prevenção de vários tipos de doenças, como mal de Parkinson, ataxia com deficiência de vitamina E, e vários tipos de cancro (NAZ *et al.*, 2011). Sua atividade é baseada principalmente em suas propriedades antioxidantes, que retardam ou impedem a oxidação lipídica. Assim, não só contribuem para a estabilização das estruturas de membrana, mas também estabilizam outros agentes ativos (por exemplo, a vitamina A), contra a oxidação. A vitamina E está envolvida na conversão de ácido araquidônico à prostaglandinas e reduz a agregação de plaquetas sanguíneas. Seu mecanismo de ação não está totalmente elucidado (BELITZ *et al.*, 2009). O α -tocoferol tem vários mecanismos potenciais antiaterogênicos, tais como a

inibição da oxidação de lipoproteína de baixa densidade (LDL), a inibição da adesão de leucócitos ao endotélio, e a inibição da disfunção endotelial vascular.

A atividade de vitamina E dos tocoferóis é na ordem de $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ com a atividade total normalmente expressa em α -tocoferol equivalente (GUNSTONE, 2005). Já como antioxidante a ordem é inversa.

Tocoferóis têm aplicações em diversas áreas, como farmacêutica, cosméticos, ração para animais e alimentos. Cosméticos com ingredientes bioativos, como a mistura de tocoferóis naturais com o MCT (triacilgliceróis de cadeia média), estão sendo comercializados. Estes produtos são referidos como tendo rápida penetração na pele, uma elevada estabilidade oxidativa e uma maior solubilização (HERNANDEZ, 2005).

Como visto anteriormente, as maiores perdas de tocoferóis de óleos vegetais ocorrem na etapa de desacidificação por via física/ desodorização. Por isso, o destilado desodorizado é uma fonte natural de tocoferóis. Entre os vários tipos de óleos vegetais brutos, os de germe de trigo, canola, girassol, algodão e soja, são aqueles que contêm as maiores quantidades de tocoferóis (ITO, 2007).

3.4 ACILGLICERÓIS PARCIAIS

Monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG) são conhecidos como acilgliceróis parciais. MAG são monoésteres de glicerol, em que apenas um grupo hidroxilo está esterificado com um ácido graxo. Esses existem em três formas, dependendo da ordem que sua hidroxila é acilada. O éster quiral é assimétrico e existem dois enantiômeros, dependendo se o grupo acilo é está na posição *sn*-1 ou na posição *sn*-3 (Figura 4) (GUNSTONE e HERSLÖF, 2000). DAG (Figura 5) são diésteres de glicerol de álcool tri-hídricos, em que dois dos grupos hidroxilo estão esterificados com ácidos graxos, sendo o 1,3-DAG é termodinamicamente mais estável, devido ao efeito estérico da molécula (LO *et al.*, 2008).

12



Figura 5 – Diacilgliceróis. FONTE: LO et al. (2008)

MAG e DAG são moléculas não iônicas com partes hidrofílicas e hidrofóbicas (DEVI *et al.* 2008). Devido a essas características, essas moléculas, especialmente o MAG, apresentam excelentes propriedades emulsionantes, sendo amplamente utilizadas em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos, além de produtos e insumos da indústria química (GUNSTONE, 1999). Também são utilizadas como emulsionantes para uso em sistemas alimentares (FLICKINGER e MATSUO, 2005). A Tabela 2 apresenta a porcentagem de TAG, DAG e MAG em alguns óleos e gorduras.

		% To	otal de óleo	
Óleo	TAG	DAG	MAG	Outros
Semente de algodão	87,0	9,5	0,2	3,3
Palma	93,1	5,8	0,0	1,1
Milho	95,8	2,8	0,0	1,4
Cártamo	96,0	2,1	0,0	1,9
Banha	97,9	1,3	0,0	0,8
Soja	97,9	1,0	0,0	1,1
Colza	96,8	0,8	0,1	2,3

Tabela 2 – Conteúdo de acilgliceróis de alguns óleos e gorduras. FONTE: FLICKINGER; MATSUO (2005)

A presença de MAG e DAG afeta o comportamento de cristalização e polimorfismo do sistema lipídico e é objeto de estudo na produção de margarinas (SILVA e GIOELLI, 2011). A remoção destes compostos por volatilização durante a desacidificação por via física ou desodorização de óleos vegetais depende do seu comportamento sob altas temperaturas e alto vácuo.

Vale ressaltar ainda que MAG e DAG estão também presentes na massa reacional após a reação de transesterificação na produção de biodiesel. De fato, a especificação brasileira para o biodiesel (ANP, 2012) estabelece os limites máximos para compostos provenientes da reação de transesterificação (glicerina total: glicerol + tri-, di e monoacilgliceróis = 0,25% m/m, máx; glicerina livre: glicerol = 0,02% m/m, máx) e uma faixa de valores para a viscosidade cinemática a 40°C (2,0 a 5,0 cSt). Isso porque a presença de compostos minoritários exerce influência nas propriedades físicas do biodiesel. Os acilgliceróis parciais, por exemplo, podem afetar de forma significativa a viscosidade do combustível, sobretudo a temperaturas próximas da ambiente (Ceriani, *et al.*, 2011), mesmo em baixas concentrações (<1,5 %, m/m). Yu *et al.* (1998) demostraram que o ponto de névoa do biodiesel de soja é afetado pela presença de MAG e DAG saturados, mesmo a baixas concentrações (0,1 % a 0,4 %).

MAG e DAG são comumente produzidos a partir de TAG com glicerol em catalise alcalina ou enzimática (glicerólise). O produto contém mono- (45-55 %), di- (38-45 %), e os triacilgliceróis (8-12 %) (GUNSTONE e HERSLÖF, 2000). Outra forma de obtenção é através da reação de hidrólise (SWERN, 1964) (Figura 6). A hidrólise parcial de gorduras e óleos pode ser usada para obter mono- e diacilgliceróis. No entanto, é

difícil de ser controlada, e traz o inconveniente de produzir concentrações baixas de MAG, uma vez que além da possibilidade de hidrólise total do substrato de ocorrência, cada mol de substrato só é capaz de gerar 1 mol de MAG para 2 moles de ácidos graxos livres, mesmo em condições ideais. Além disso, a migração de acilo pode ocorrer durante a reação, mudando o ácido graxo da posição 2 para 1 ou 3. Se necessário, esta migração pode ser minimizada através do controle do processo, utilizando, por exemplo, uma temperatura baixa (FELTES *et al.,* 2012).



Figura 6 - Reação de hidrólise de acilgliceróis a partir do triacilglicerol. FONTE: Adaptado CASTRO *et al.* (2004)

Estima-se que 75 % da produção mundial de emulsionantes provêm de acilgliceróis parciais, o que corresponde a aproximadamente 250 mil toneladas por ano. A popularidade de acilgliceróis parciais como emulsionantes, especialmente monoacilgliceróis puros, é devida à sua segurança alimentar, juntamente com a sua

estrutura molecular, que combina uma porção hidrofílica e hidrofóbica. Isto dá a capacidade de auxiliar a formação de uma emulsão estável e homogênea em todos os tipos de produtos em que os compostos solúveis em água e os não solúveis estão inclusos (ELFMAN-BORJESSON e HARROD, 1999; KAEWTHONG *et al.*, 2005; KROG, 1997; YANG, *et al.*, 2005).

3.5 DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR

Na área de óleos e gorduras há uma escassez de dados experimentais de propriedades de compostos puros e de suas misturas, os quais são de grande importância para um melhor desenvolvimento e aproveitamento de certos compostos de relevância na indústria alimentícia. Com o intuito de desenvolver uma metodologia preditiva da pressão de vapor de compostos graxos (que será discutida em detalhes no item 3.6), Ceriani et al. (2013) agruparam um extenso banco de dados experimentais de pressão de vapor das principais classes de compostos graxos, como tri-, di- e monoacilgliceróis, ácidos, ésteres e álcoois graxos. O banco de dados utilizado por Ceriani et al. (2013) está apresentado na Tabela 3. É muito mais abrangente que o reportado por Ceriani e Meirelles (2004b), que publicaram a primeira versão do modelo de contribuição de grupos. Pode-se perceber que a maior ausência está na classe dos acilgliceróis (tri, di- e monoacigliceróis). Os autores encontraram apenas 6 dados de temperatura de ebulição para seis diferentes MAG a uma única pressão, nenhum dado para diacilgliceróis e 226 dados para triacilgliceróis, de um total de 1784 dados. De fato, nenhum dado de pressão de vapor de MAG e DAG foi publicado na literatura aberta entre 2004 e 2013.

		Cenani ei	ai. (2013)		
Classe de compostos	Ácidos	Ésteres	Álcoois	Acilalicaróis	Hidrocarbonetos
	graxos	graxos	graxos	Acligiterois	Thurbearbonetos
Número de dados experimentais	456	473	332	232	291
Cadeia carbônica	6-30	7-25	6-20	9-57	6-20
Faixa de temperatura (°C)	0-382	5-366	24-355	16-385	26-353
Faixa de temperatura reduzida	0,37- 0,74	0,41-0,79	0,49-0,81	0,40-0,76	0,45-0,85

Tabela 3 - Banco de dados de pressão de vapor de compostos graxos e hidrocarbonetos. FONTE: Ceriani *et al.* (2013)

Para melhor analisar os dados de pressão de vapor que foram determinados neste projeto, a Figura 7 apresenta alguns valores obtidos da literatura para triacilgliceróis (CERIANI e MEIRELLES, 2004b) e também para glicerol DIPPR (2000). Deve-se lembrar que os MAG e DAG devem apresentar valores intermediários aos apresentados na Figura 7.

Em relação a dados de glicerol, é possível encontrá-los em diversos trabalhos, livros e manuais (DIPPR, 2000; GLYCERINE PRODUCERS' ASSOCIATION, 1963; SOUJANYA *et al.*, 2010; THE SOAP AND DETERGENT ASSOCIATION, 1990). Dados de pressão de vapor de mono- e diacilgliceróis são pouco estudados na literatura aberta e, em geral, são estudos baseados em modelagem preditiva. À exceção de Ceriani *et al.* (2013) e Ceriani e Meirelles (2004b), apenas Zong *et al.* (2010a,b) determinaram, de forma preditiva, a pressão de vapor de acilgliceróis parciais, utilizando o método denominado pelos autores de *Chemical Constituent Fragment Approach*.



Figura 7 - Pressão de vapor de triacilgliceróis de curta cadeia e de glicerol. FONTE: Adaptado CERIANI e MEIRELLES (2004b)

No caso dos tocoferóis, a literatura aberta (WINTERS, 1986) apresenta um gráfico monolog (Figura 8), no qual é possível extrair dados de pressão de vapor (0,004 kPa a 0,5 kPa) versus temperatura (453 K a 533 K). Esse gráfico vem sendo reproduzido em todas as edições da *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* desde então, além de ser reportado em outras publicações da área de óleos e gorduras (WOERFEL, 1995; DE GREYT, 2013). No diagrama, fica evidente que os tocoferóis são menos voláteis que os ácidos graxos livres, e sua presença no destilado de desodorizadores (desodorizado), como evidenciado por Martins *et al.* (2006), é fruto da competitividade que se estabelece entre os compostos no fenômeno da volatilização (mono-, diacilgiceróis e ácidos graxos). Conhecer a pressão de vapor de tocoferóis é fundamental para o projeto de colunas de separação nas etapas de desodorização e desacidificação por via física, seja para preservar esta vitamina no óleo, seja para removê-la e obter um subproduto de alto valor agregado. Ressalta-se que não há

nenhum dado de pressão de vapor para as frações individuais dos tocoferóis (α -, β -, δ e γ -) na literatura aberta.



Figura 8 - Pressão de vapor de alguns componentes de óleos comestíveis. FONTE: WINTERS (1986)

Díaz-Tovar *et al.* (2011) obtiveram propriedades de diferentes componentes de óleos comestíveis; entre esses dados, a pressão de vapor de α -tocoferol e a sua entalpia de vaporização (Figura 9) via metodologia de contribuição de grupos.



Figura 9 - A pressão de vapor e entalpia de vaporização de perfis para α-tocoferol calculado por simulação. FONTE: DÍAZ-TOVAR *et al.* (2011)

Posada *et al.* (2007) realizaram um processo de destilação molecular para a extração de tocoferóis a partir de um concentrado de ácidos graxos do óleo de palma. Nesse estudo, eles obtiveram os coeficientes de distribuição de ácidos graxos livres, esqualeno, tocotrienóis e esteróis, os quais foram afetados pela temperatura de destilação. De fato, o aumento da temperatura levou a um aumento da pressão de vapor dos compostos e, portanto, da quantidade de componentes que foi vaporizada, provocando um aumento nos seus coeficientes de distribuição.

A literatura recente traz ainda dados de pressão de vapor de compostos graxos medidos pela técnica da calorimetria diferencial exploratória, que serão apresentados e discutidos mais adiante (SILVA *et al.*, 2011; MATRICARDE FALLEIRO *et al.*, 2012).

3.6 METODOLOGIA DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

A complexidade e a diversidade dos compostos graxos presentes nos óleos fazem com que seja interessante a utilização de métodos preditivos de propriedades físicas baseados no conceito de contribuição de grupos (CG), cuja ideia básica consiste em se considerar uma mistura ou substância qualquer como um agregado de grupos funcionais presentes nas moléculas que a constituem. Desta forma, suas propriedades

são resultantes do somatório de cada uma destas contribuições, representadas através de parâmetros de contribuição de grupos, ajustados com base nos dados experimentais de interesse (CERIANI, 2005).

Na literatura encontram-se diversos trabalhos sobre o método de contribuição de grupos para a determinação de propriedades termodinâmicas para componentes graxos puros, tais como: pressão de vapor (CERIANI *et al.*, 2013; DÍAZ-TOVAR *et al.*, 2011), entalpia de vaporização (CERIANI *et al.*, 2013; BASAŘOVÁ e SVOBODA, 1995), viscosidade (CERIANI *et al.*, 2011; DÍAZ-TOVAR *et al.*, 2011; JOBACK E REID, 1987), propriedades críticas (MARRERO e GANI, 2001; JOBACK e REID, 1987), densidade (DÍAZ-TOVAR *et al.*, 2011), entre outros.

Ceriani *et al.* (2013) desenvolveram um modelo de contribuição de grupos (Equação 1) para estimar a pressão de vapor de compostos graxos:

$$\ln(p) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T)$$
(1)

$$A = \sum_{k} N_{k} \cdot (A_{1k} + M \cdot A_{2k}) + (s_{o} + N_{cs} \cdot s_{1}) + \alpha \cdot (f_{o} + N_{c} \cdot f_{1})$$
$$B = \sum_{k} N_{k} \cdot (B_{1k} + M \cdot B_{2k}) + \beta \cdot (f_{o} + N_{c} \cdot f_{1})$$
$$C = \sum_{k} N_{k} \cdot (C_{1k} + M \cdot C_{2k})$$

onde N_k é o número de grupos k na molécula, M é a massa molar do composto, N_{cs} é o número de carbonos da porção alcoólica dos ésteres metílicos, etílicos propílicos ou butílicos (N_{cs} é igual a 1, 2, 3 e 4, respectivamente), N_c é o número total de carbonos na molécula. A_{1k} , B_{1k} , C_{1k} , A_{2k} , B_{2k} , C_{2k} , α , β , s_o , s_1 , f_o e f_1 são parâmetros obtidos por regressão (Tabela 4). Estes parâmetros foram obtidos com base em um banco de dados de 226 dados de triacilgliceróis, zero dados de diacilgliceróis e 6 dados de monoacilgliceróis para pressão de vapor.

Os grupos funcionais considerados pelo modelo de Ceriani *et al.* (2013) são: CH₃, CH₂, CH=, COOH, OH, COO e CH₂-CH-CH₂ (que descreve os acilgliceróis).

Tabola		ti e e ajaeta	see paia a se	aagao ii onnei e	onam et an	
Grupo	A_{1k}	B_{1k}	C_{1k}	A_{2k}	B_{2k}	C_{2k}
CH₃	1,0583	1780,8	0,011484	0,2891	-87,312	-0,000038837
CH ₂	-3,1789	1756,7	-0,64358	0,0000082404	-0,11714	0,0000474
COOH	40,658	1346,3	-7,7156	0,28661	-63,185	-0,0064767
CH=	-2,6923	1664,6	-0,64371	0,0000824	-0,11857	0,000048389
OH	102,34	-6366,4	-13,915	0,11618	-75,611	0,024307
COO	3,6559	4880,9	-3,896	-0,012577	-1,2848	0,0024548
CH ₂ -CH-CH ₂	-19,475	-15,76	-0,29666	-0,41479	124,96	0,0091033
Classe de	f		f	C		C.
compostos	10		11	\mathbf{S}_0		51
Ésteres graxos				-0,658		0,12
Acilgliceróis	-0,4322		-0,0713			
Ácidos graxos	-0,9222		-0,1972			
Álcoois graxos	0,4917		-0,03			
Hidrocarbonetos			0,0035			
	α		β			
	-3,8639		2081,7			

Tabela 4 - Parâmetros ajustados para a Equação 1 FONTE: Ceriani et al. (2013)

Os desvios médios relativos (DMR) obtidos pelo modelo na descrição do banco de dados dos acilgliceróis (Tabela 3) para pressões até 1 atm foram 12,3 % para TAG e 13,1 % para MAG.

A Equação 1 foi utilizada na predição da pressão de vapor a uma dada temperatura e da temperatura de ebulição a uma dada pressão para os acilgliceróis parciais estudados nesse trabalho.

3.7 ANÁLISES TÉRMICAS

O estudo do efeito da temperatura nos materiais tem uma longa história, desde as primeiras tentativas do homem na manufatura de potes ou metais, até um passado próximo em análise de minerais, seguidos pelo desenvolvimento de termogravimetria e calorimetria. Entretanto, apenas no final do século XIX os experimentos dos efeitos do calor nos materiais se tornaram mais controlados e quantitativos. Atualmente a análise térmica está presente em diversas áreas cientificas (CAPONERO e TENÓRIO, 2012).

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (WENDHAUSEN *et al.*, 2002)

Algumas das principais técnicas termo-analíticas estão resumidas na Figura 10.



Figura 10 - Tipos de análises térmicas. FONTE: WENDHAUSEN et al. (2002)

Dentre as técnicas apresentadas na Figura 10, este trabalho utilizou a calorimetria diferencial exploratória. Suas principais características estão descritas a seguir.

3.7.1 Calorimetria diferencial exploratória

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é uma técnica térmica capaz de quantificar a energia envolvida nas reações e transições de fases de modo que as diferenças no fluxo de calor de uma substância e a referência são medidas como uma função da temperatura da amostra, enquanto ambas estão sujeitas a um programa de temperatura controlada. Atualmente a DSC tem se tornado o mais utilizado de todos os métodos térmicos, com sucesso na determinação da transição vítrea, cristalização,

fusão, estabilidade de produtos, cinética de cura e estabilidade oxidativa. Pode ser empregada também no estudo da mudança de fases líquido→vapor, sólido→vapor, sólido→sólido e sólido→líquido, além de medir as entalpias de vaporização, sublimação e fusão (MATRICARDE FALLEIRO, 2009; SKOOG *et al.*, 1992).

Dois tipos de métodos são utilizados para obter dados na calorimetria diferencial exploratória. Na DSC com compensação de potência, a amostra e o material de referência são aquecidos através de aquecedores separados, de tal maneira que as suas temperaturas são mantidas iguais enquanto estas temperaturas são aumentadas (ou diminuídas) linearmente. Já na DSC com fluxo de calor, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é medida quando a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente (SKOOG *et al.*, 1992).

A Figura 11 apresenta um termograma de DSC com os seus principais pontos característicos, que são: a transição vítrea, cristalização, fusão, ebulição, cura e decomposição ou oxidação.



Temperatura Figura 11 - Termograma de DSC. FONTE: Adaptado de TA *Instruments* (2000)

3.7.1.1 Calorimetria diferencial exploratória com potência compensada

Segundo Wendhausen *et al.* (2002), na DSC com potência compensada, a amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores. Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura.

3.7.1.2 Calorimetria diferencial exploratória com fluxo de calor

Ao contrário da DSC com potência compensada, a DSC de fluxo de calor utiliza apenas um forno, onde os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados, na forma de sinal elétrico correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno, devem aumentar linearmente e simetricamente. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência (WENDHAUSEN *et al.*, 2002).

3.7.1.2.1 Calorimetria diferencial exploratória sob pressão (PDSC)

A PDSC é uma análise de calorimetria diferencial exploratória conduzida sob pressão, com a capacidade adicional de operar a pressões de até 7 MPa e pode atingir um vácuo de até 1 Pa com um bom sistema de bombeamento (SILVA, 2010). Esta análise apresenta duas vantagens sobre o DSC, as quais são: diminuição das reações sensíveis a pressão (incluindo a volatilização), e tempo de operação. (BELINADO, 2010). A Figura 12 apresenta o sistema de uma célula de PDSC.

Nesse trabalho foi utilizada a técnica da calorimetria diferencial exploratória com fluxo de calor, sendo que a célula convencional do DSC foi substituída por uma célula de pressão.



Figura 12 - Esquema de uma célula de PDSC. FONTE: Adaptado do TA Instruments (2000)

3.7.1.3 DSC utilizado na obtenção de dados de pressão de vapor

As medidas de pressão de vapor são necessárias para uma ampla gama de aplicações na indústria química. Os métodos tradicionais requerem 10 mililitros a 30

mililitros de amostra, 6 horas a 8 horas de tempo de operador, e múltiplas medições de dados de alta precisão. Já com a utilização da DSC, a guantidade da amostra é significativamente menor, tempo de trabalho reduzido e alta precisão (CASSERINO et al.,1996). No entanto, a DSC é pouco utilizada na determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor, sendo largamente utilizada na determinação de dados de equilíbrio sólido-líquido (MATSUOKA e OZAWA, 1989; YOUNG e SCHALL, 2001; COSTA et al., 2010; CARARETO et al., 2011; GHOSH et al., 2014). Devido à acurácia da DSC para análises térmicas em geral, em 1996 foi proposta a ASTM (American Society for Testing and Materials) E1782, que é uma metodologia para obtenção de dados de pressão de vapor em análises térmicas (DTA e DSC). Krawetz e Tovrog (1962) determinaram a pressão de vapor de tolueno utilizando análise térmica diferencial (DTA), que é uma técnica semelhante à DSC. Já Seyler (1976), apresentou um artigo sobre os parâmetros que afetam as medidas da DSC para a obtenção dos dados de pressão de vapor. Contreras et al. (1993) investigaram a influência de diversos fatores na utilização da DSC para análises térmicas e pressão de vapor, como a guantidade de amostra, diâmetro do *pinhole* (Figura 13) (orifício localizado no centro da tampa do cadinho), taxa de aquecimento, entre outros, para a futura aplicação de propriedades de álcoois e ésteres lipídicos de alto peso molecular. Butrow e Seyler (2003) realizaram testes para aumentar a faixa de pressão utilizada na ASTM E1782 para a baixo de 5 kPa e com o uso de pinholes com diâmetros maiores 125 µm que é o indicado na norma, e obtiveram uma boa aplicabilidade.



Figura 13 - Cadinho com *pinhole* e esfera de carboneto de tungsténio

Dados de pressão de vapor de ácido láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0) e oléico (C18:1) foram determinados por meio da DSC, com alguns ajustes no procedimento, que incluem o uso de uma pequena esfera (Figura 13) (carboneto de tungsténio) colocada sobre o orifício do cadinho (diâmetro de 800 μm), o que torna possível a utilização de uma taxa de aquecimento mais rápida do que a do método padrão e reduz o tempo experimental, sendo essa taxa de 25 °C/min. As medidas foram feitas numa faixa de pressão de 1,3 kPa a 9,3 kPa, utilizando amostras 3 mg a 5 mg de cada ácido graxo (MATRICARDE FALLEIRO *et al.*, 2012).

Também foram determinados dados de equilíbrio líquido-vapor por DSC para os sistemas de palmitato de etila/estearato de etila a 5,3 kPa, palmitato de etila/oleato de etila a 5,3 kPa e a 9,3 kPa, e palmitato de etila/linoleato de etila a 9,3 kPa. Os ésteres utilizados no presente estudo são os principais componentes de biodiesel obtidos a partir da transesterificação de óleo de soja com etanol (SILVA *et al.,* 2011).

Vale ressaltar que a ínfima quantidade de amostra necessária para as medidas de pressão de vapor via DSC é o que viabilizou este estudo, uma vez que os acilgliceróis parciais e, de forma mais significativa, o tocoferol, são compostos extremamente caros.

3.7.1.4 Fatores que influenciam a qualidade de resultados da DSC para medidas de pressão de vapor

Há diversos fatores que podem afetar o desempenho da análise da DSC, como impurezas, condições do equipamento, teste de configuração, taxa de aquecimento, faixa de temperatura e pressão, e interferências termodinâmicas (SEYLER, 1976; CONTRERAS *et al.*, 1993). De fato, sugere-se a adoção de algumas práticas para um bom desempenho da análise, tais como:

a) Controle e precisão da pressão devem ser mantidos durante a ebulição;

 b) Qualidade da amostra - a presença de mais do que 5% de impurezas iônicas, tais como os produtos de decomposição da amostra, que precedem ou são formadas durante o processo de ebulição, invalida o experimento;

c) Massa da amostra - deve ser selecionada individualmente para cada equipamento e substância. Na literatura para compostos graxos aconselha-se uma faixa de 3 mg a 5 mg (MATRICARDE FALLEIRO *et al.* 2012) (Figura 14);

d) Taxa de aquecimento – afeta a temperatura de ebulição de um composto. Quando é lenta leva à perda de massa através de uma vaporização que antecede a ebulição da amostra. Altas taxas de aquecimento podem ocasionar o superaquecimento da amostra, proporcionando uma temperatura *onset* (vide item 4.5) alta (SILVA, 2010). Matricarde Falleiro (2012) determinou a melhor taxa de aquecimento entre 10, 15, 25, 35, 50 e 100 °C/min, e foi constatado que a taxa ideal era de 25 °C/min, pois essa foi a que apresentou menor desvio de temperatura de dados experimentais obtidos via DSC com relação a dados da literatura obtidos com técnicas tradicionais.

29



Temperatura da amostra

Figura 14 - Influência da quantidade de amostra - (a) insuficiente (b) excesso (c) ótimizada. FONTE: SEYLER (1976)

A configuração do cadinho influencia de forma significativa os resultados da pressão de vapor. A Tabela 5 apresenta de forma resumida os tipos de configuração e os efeitos.

1 abela J = 00111gulação do caultillo. 1 ONTE. SIEVA (2010)

Configuração do cadinho			
Configuração do cadinho	Problemas		
Aberto	Rápida volatilização da amostra. Endotermas largas.		
Hermeticamente fechado	Auto-pressurização. Elevação do ponto de ebulição. Endotermas múltiplas e irregulares.		
Hermeticamente fechado com "pinhole"	-		

A ASTM E1782 afirma que os diâmetros do *pinhole* devem ser menores que 125 μ m, sendo de 50 μ m a 70 μ m os de melhores resultados. Porém, a utilização desse

valor de diâmetro apresenta muitas dificuldades para a realização do furo. Uma alternativa para esse tipo de problema é a utilização de uma pequena esfera de metal sobre o orifício, sendo a esfera de maior diâmetro (FARROTOR e TAO, 1970; MATRICARDE FALLEIRO, 2012). O uso de 800 µm de diâmetro do *pinhole* e uma esfera de carboneto de tungstênio de 1000 µm de diâmetro reportado na literatura, com resultados de boa acurácia (MATRICARDE FALLEIRO *et al.* 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados estão listados abaixo:

a) Acilgliceróis parciais: monocaprilina, dicaprilina, monocaprina e dicaprina com pureza superior a 99 % em massa (Nu-Chek);

b) Tocoferol (fração α , β , γ ou δ) com pureza superior a 95% em massa (Calbiochem);

c) Tetradecano com pureza superior a 99% em massa (Sigma-Aldrich);

d) Cadinhos herméticos de alumínio (tampa e base) da TA *Instruments*, com furo centralizado de 800 μm (*pinhole*);

e) Esfera de carboneto de tungstênio de 1000 μ m de diâmetro.

Os equipamentos utilizados, definidos conforme a ASTM E1782, estão listados abaixo:

a) Prensa encapsuladora (TA *Instruments*) e sistema de perfuração (Modelo Multi-Micro NEVONI);

b) Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC – TA *Instruments* Modelo 2920), constituído de célula de pressão, controlador de temperatura e registrador eletrônico;

c) Sistema de vácuo acoplado ao DSC, constituído por bomba de alto vácuo (Edwards – Modelo RV5), tanque pulmão, e válvulas;

 d) Micro-balança (Modelo Perkin Elmer Modelo AD6) para pesagem das amostras e cadinhos com uma precisão de ± 0,1 mg;

e) Computador da marca IBM com *Windows* XP;

f) Pipetas Eppendorf de 0,5 μ L a 10 μ L.

A Figura 15 apresenta o sistema de montagem dos equipamentos de uma forma simplificada, onde o (1) é monitor; (2) computador; (3) manômetro; (4) DSC; (5) *nobreak*; (6) tanques pulmões e (7) bomba de vácuo.



Figura 15 - Esquema do sistema de equipamentos. Legenda: monitor (1), computador (2), manômetro (3), PDSC (4), *nobreak* (5), sistema pulmão (6) e bomba à vácuo (7). FONTE: MATRICARDE FALLEIRO *et al.* (2012)

4.2 CALIBRAÇÃO DO DSC

A calibração do DSC foi executada de acordo com a norma E967 (ASTM E967, 2008). O método consiste em aquecer os materiais de calibração a uma taxa controlada, de uma atmosfera controlada (ambiente) através de uma região de transição térmica conhecida. O fluxo de calor para o material de calibração ou a diferença de temperatura entre o material de calibração e uma amostra de referência são monitorizados continuamente e registrados. A transição (fusão) é caracterizada pela absorção de energia pelo espécime, resultando em um pico endotérmico correspondente na curva de aquecimento (ASTM E967, 2008).

Usando uma taxa de aquecimento de 25°C por minuto à pressão atmosférica, são realizadas três calibrações, linha de base, constante da célula e temperatura, de acordo com os métodos padrões para esses fins. Índio e zinco são usados para calibrar a temperatura, sendo as suas temperaturas de fusão 156,598 °C e 419,527 °C, respectivamente (ASTM E967, 2008). As temperaturas de *onset* (vide item 4.5) são tipicamente as mesmas para duas pressões. Assim, para estes dois metais, a temperatura de fusão medida não é afetada pela pressão (MATRICARDE FALLEIRO *et al.*, 2012; CONTRERAS *et al.*, 1993).

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE PRESSÃO DE VAPOR

Amostras de 4 mg a 5 mg foram pesadas em cadinho mais a tampa com *pinhole* de 800 µm em uma balança micro-analítica. O conjunto fechado hermeticamente pela prensa encapsuladora foi levado para o interior célula de pressão juntamente com o cadinho de referência (vazio) e ambos foram colocados sobre os seus respectivos discos termoelétricos, sendo que no cadinho da amostra é adicionada uma esfera de carboneto de tungstênio de 1 mm de diâmetro. A célula é fechada para posterior aplicação de vácuo e a temperatura inicial foi a ambiente. A amostra e a substância de referência foram aquecidas a uma taxa de 25°C por minuto, registrando a curva do DSC (endotermas) até a vaporização completa. A primeira corrida foi feita até 425 °C. A pressão foi medida a partir de um manômetro calibrado que estava acoplado ao DSC. Finalizado o procedimento, restaurou-se a célula na condição ambiente desligando a bomba e em seguida despressurizando a célula pela válvula de alívio.

A faixa de pressão aplicada para cada composto foi estabelecida ao longo do trabalho, uma vez que informações sobre a temperatura de degradação dos compostos não estão disponíveis na literatura.

Para cada composto, e para cada pressão, os dados de temperatura de ebulição foram obtidos em triplicatas, no mínimo.

35

4.4 CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO DO MANÔMETRO

A pressão dada pelo manômetro digital não é a pressão real do sistema. Assim, é necessária uma calibração do manômetro a partir de um componente com vasta soma de dados na literatura para a temperatura de ebulição a diferentes pressões. O composto utilizado nesse trabalho foi o tetradecano 99 % em massa (Sigma-Aldrich), o mesmo usado por Matricarde Falleiro (2012). Para a calibração da pressão do manômetro realizou-se o procedimento padrão para a determinação de pressão de vapor, descrito no item anterior. Com o termograma obteve-se a temperatura de *onset* e confirmou-se a pressão do sistema a partir de dados da literatura. Nesse trabalho foi utilizada a equação DIPPR para o tetradecano (Equação 2). Para cada pressão de trabalho foram feitas três corridas (uma triplicata), aferindo-se assim a pressão do sistema.

$$\ln p = 140,47 - \frac{13231}{T} - 16,859 \ln T + 0,0000065877T^2$$
⁽²⁾

onde p é a pressão de vapor em Pa e T é a temperatura em K.

4.5 FORMA DE ANÁLISE DAS CURVAS DE PRESSÃO DE VAPOR

O registro gráfico da técnica DSC é expresso em temperatura (°C, K) ou tempo (min) no eixo das abscissas e em fluxo de calor (mW/mg ou W/g) no eixo das ordenadas. Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos. A área do pico diretamente sob a curva W/g é proporcional à entalpia envolvida no processo de liberação ou absorção de energia, expressa em Joule por grama (J/g) (MATRICARDE FALLEIRO, 2012).

A Figura 16 é um exemplo de endoterma de ebulição obtida por DSC para determinação de dados de pressão de vapor. A temperatura de *onset* é a intersecção das tangentes da linha base e do pico do evento térmico. Segundo a literatura (ASTM E1782, 2008; MATRICARDE FALLEIRO *et al.*, 2012; SILVA, 2010) é a temperatura de

onset que origina a temperatura de ebulição, pois neste ponto de extrapolação das tangentes é possível estimar a mudança de fluxo de calor que ocorre com a transição de fase pela inclinação sofrida pela linha base da curva térmica diferencial (MATRICARDE FALLEIRO, 2012).



Temperatura (K) Figura 16 – Endoterma DSC

4.6 AJUSTE E MODELAGEM DOS DADOS

A literatura apresenta diferentes modelos de dependência da pressão de vapor em função da temperatura de ebulição (POLING *et al.*, 2004), com número variado de parâmetros de ajuste. Os modelos utilizados neste trabalho foram: Clapeyron (Equação 3), Antoine (Equação 4) e DIPPR (Equação 5).

$$\ln p = A + \frac{B}{T} \tag{3}$$

$$\ln p = A + \frac{B}{T+C} \tag{4}$$

$$\ln p = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \tag{5}$$

onde p (kPa) é a pressão de vapor, T (K) é a temperatura, e A, B, C e D são os parâmetros obtidos pela regressão dos dados experimentais, pelo método dos mínimos quadrados usando o Excel versão 2010,conforme a seguinte função objetivo (FO):

$$FO = \sum_{i} \left[\left(p^{exp} \right) - \left(p^{ca/c} \right) \right]_{i}^{2}$$
(6)

onde *exp* e *calc* são dados experimentais e calculados, respectivamente.

Para a Equação 5 além de dados experimentais, também foram incluídos dois valores para a regressão dos parâmetros: temperatura normal de ebulição (T_b) e ponto crítico (T_c , P_c), ambos calculados pelo método de contribuição de grupos de Marrero e Gani (2001), como sugerido por Ceriani *et al.* (2013).

A entalpia de vaporização ΔH^{vap} de uma substância pode ser estimada utilizando a equação de Clausius-Clapeyron, onde ΔH^{vap} aparece como uma função da pressão de vapor (*p*) e da temperatura (*T*):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T \cdot \left(V^{v} - V^{\ell} \right)}$$
(7)

onde V^{v} e V^{ℓ} são os volumes de vapor e líquido saturados, respectivamente. À baixas pressões:

$$\left(V^{\nu} - V^{\ell}\right) \cong V^{\nu} = \frac{R \cdot T}{p} \tag{8}$$

Substituindo a Equação 8 na Equação 7, obtém-se:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H^{vap} p}{RT^2}$$
(9)

onde *R* é a constante dos gases ideais (8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹). Derivando a Equação 3:

$$dp/dT = -\rho B/T^2 \tag{10}$$

E assim obtendo a Equação 11:

$$\Delta H^{\rm vap} = -BR \tag{11}$$

Já quando se deriva a Equação 4:

$$dp/dT = -pB/(C+T)^2$$
(12)

Então para Antoine obtém-se a seguinte equação de entalpia de vaporização:

$$\Delta H^{\rm vap} = -\frac{BRT^2}{(C+T)^2} \tag{13}$$

Para pressões distantes da faixa da idealidade, Ceriani *et al.* (2013) adaptaram a seguinte expressão considerando $(V^{\nu} - V^{\ell})$ igual a:

$$\left(V^{\nu} - V^{\ell}\right) = \frac{R \cdot T}{p} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{p}{P_c}}$$
(14)

onde P_c (kPa) e T_c (K) são a pressão e temperatura críticas, respectivamente, preditas pelo método de Marrero e Gani (2001).

Derivando a Equação 5:

$$dp/dT = p\left(-B/T^2 + C/T + D\right)$$
(15)

obtém-se a seguinte equação para a ΔH^{vap} :

$$\Delta H^{\rm vap} = R \left(-B + CT + DT^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{p}{P_c}} \right)$$
(16)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em quatro partes: a primeira traz os resultados da calibração manométrica e as pressões utilizadas nesse trabalho; a segunda parte traz os resultados obtidos para os acilgliceróis parciais, a terceira parte traz os resultados obtidos para os tocoferóis; e por fim, uma análise do método de Ceriani *et al.* (2013) para os acilgliceróis parciais.

5.1 CALIBRAÇÃO

A calibração da pressão manométrica foi realizada utilizando o composto tetradecano 99 % em massa como padrão para determinar a pressão real do sistema, de 1,0 kPa a 13,2 kPa. Ao todo foram 10 pressões diferentes, assim distribuídas: 1,0 kPa, 1,1 kPa, 1,5 kPa, 2,5 kPa, 3,1 kPa, 3,6 kPa, 4,3 kPa, 6,8 kPa, 10,1 kPa e 13,2 kPa. As endotermas (Figura 17) obtidas se comportaram como previsto na literatura para esse tipo de composto (CASSERINO *et al.*, 1996; MATRICARDE FALLEIRO, 2012), com a linha base sem ruídos e picos bem definidos e estreitos em todas as corridas. A diferença de tamanho entre as endotermas é devida à variação de massa entre as amostras usadas em cada corrida.



Figura 17 - Endotermas para o tetradecano à diferentes pressões

Para cada pressão trabalhada foi realizada uma triplicata ou mais replicatas. A Figura 18 traz os desvios padrões obtidos para cada pressão. Observa-se desvios entre as replicatas bastante baixos, sendo a média de 0,08 kPa e o menor valor de 0,05 kPa. De uma maneira geral, o desvio padrão aumentou com o aumento das pressões. Acurácia semelhante foi encontrada por Matricarde Falleiro *et al.* (2012), sendo o desvio padrão médio de 0,10 kPa e o mínimo de 0,05 kPa.


5.2 ACILGLICERÓIS PARCIAIS

Foram determinados dados de temperatura de ebulição para quatro diferentes acilgliceróis parciais de cadeia curta, monocaprilina, dicaprilina, monocaprina e dicaprina, variando a pressão de 1,0 kPa a 13,2 kPa. A Figura 19 apresenta as endotermas obtidas por DSC para esses compostos a 1,1 kPa. No Apêndice A encontram-se as demais endotermas (Figura A. 1 a Figura A. 9). De uma forma geral, os picos de vaporização estão bem definidos para todos os compostos, exceto para uma replicata da dicaprina a 4,3 kPa (Figura A. 6). No entanto, essa deformidade do pico não gerou um desvio significativo no valor da temperatura de ebulição desse composto. Por esse motivo que a maior pressão de vapor medida para esse composto foi de 4,3 kPa. É ainda possível perceber perturbações na linha base após o pico endotérmico de vaporização da dicaprina mesmo a pressões mais baixas.



Figura 19 – Endotermas a pressão 1,1 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde), dicaprilina (vermelho) e dicaprina (preto)

Os acilgliceróis estudados nesse trabalho apresentam menor volatilidade e maior sensibilidade térmica a uma dada pressão, uma vez que a faixa de temperaturas envolvida na vaporização desses compostos é bem maior que a de trabalhos anteriores (SILVA *et al.*, 2011; MATRICARDE FALLEIRO *et al.*, 2012). De fato, nesse trabalho pôde-se constatar que o aparato experimental descrito no item 4.1 tem uma limitação de uso relacionada à presença de oxigênio a pressões mais elevadas, que combinada às elevadas temperaturas de ebulição de compostos menos voláteis gera algumas perturbações na linha base após a vaporização ou picos deformados, como no caso da dicaprina, composto menos volátil dentre os utilizados nesse estudo e em estudos anteriores (SILVA *et al.*, 2011; MATRICARDE FALLEIRO *et al.*, 2012). Para exemplificar ainda mais essa limitação, a Figura 20 traz duas endotermas obtidas para a dicaprilina a pressão ambiente (94,78 kPa). Como pode ser observado, não há formação da linha base, e vários picos exotérmicos são formados, evidenciando a degradação do composto (provavelmente reações oxidativas). As endotermas do

tetradecano (Figura 21) na mesma condição de pressão também estão ligeiramente alteradas. A qualidade da triplicata foi bem diferente das demais corridas feitas com o tetradecano, gerando um desvio padrão (2,35 kPa) em torno de 31 vezes superior média dos desvios obtidos em pressões menores.



Figura 20 - Endotermas de degradação a pressão ambiente da dicaprilina (94,78 kPa)



Figura 21 - Endotermas do tetradecano a pressão ambiente (94,78 kPa)

Os dados de temperatura de ebulição dos acilgliceróis parciais e suas respectivas pressões de vapor, bem como os desvios padrões associados estão colocados na Tabela 6. Os valores da temperatura normal de ebulição e do ponto crítico estimados por Marrero e Gani (2001) também estão colocados na Tabela 6.

p (kPa)	Desvio padrão (kPa)	Monocaprilina		Monocaprina		Dicaprilina		Dicaprina	
									Desvio padrão
		<i>T</i> (K)	Desvio padrão (K)	<i>T</i> (K)	Desvio padrão (K)	<i>T</i> (K)	Desvio padrão (K)	<i>T</i> (K)	(K)
1	0,05							535,66	0,13
1,1	0,05	462,66	0,39	478,69	0,54	511,93	0,39	538,32	0,60
1,5	0,05	468,91	0,34	482,79	0,27	517,23	0,59	544,06	0,56
2,5	0,05	479,02	0,12	491,77	0,67	529,42	0,32	554,25	0,52
3,1	0,08	484,24	0,83	497,13	0,58	533,36	0,48	558,74	0,65
3,6	0,05	485,63	0,50	498,31	0,58	538,14	0,17	562,37	0,65
4,2	0,06	490,19	0,50	501,31	0,58	541,18	0,17	565,39	0,66
6,8	0,07	498,91	0,23	511,21	0,59	552,59	0,32		
10,1	0,12	507,96	0,45	519,10	0,63	560,35	0,55		
13,2	0,24	514,64	0,63	524,41	0,42	567,73	0,50		
101,3 ^a		591,39		612,63		656,58		687,58	
2252,3 ^b		771,15							
1940,3 ^b				792,13					
1350,5 ^b						836,43			
1168,4 ^b								867,37	
^a T. (K) – Tomporatura pormal do obulição calculada por Marroro o Gani (2001)									

Tabela 6 - Temperaturas de ebulição a diferentes pressões da monocaprilina, monocaprilina, dicaprilina e dicaprina

^a T_b (K) – Temperatura normal de ebulição calculada por Marrero e Gani (2001) ^b P_c (kPa) e T_c (K) – Ponto crítico calculado por Marrero e Gani (2001)

47

Conforme esperado, as temperaturas de ebulição aumentaram com a pressão do sistema, tamanho da cadeia carbônica e massa molar dos compostos: monocaprilina $(MM = 218,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) < \text{monocaprina} (MM = 246, 3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) < \text{dicaprilina} (MM = 344,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) < \text{dicaprina} (MM = 400,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}).$

A Figura 22 apresenta um gráfico linearizado de pressão de vapor versus a temperatura (ln p vs 1/T) para alguns acilgliceróis de cadeia curta e glicerol. Foram graficados os dados experimentais obtidos nesse estudo e dados experimentais da literatura para tricaprilina (SWERN, 1964; GOODRUM e EITEMAN, 1996), tricaprina (SWERN, 1964; GOODRUM e EITEMAN, 1996), glicerol (CAMMENGA et al.,1977), e também para a monocaprina (SWERN, 1964; apenas um dado experimental a 0,13 kPa). As curvas geradas revelam o comportamento esperado, ou seja, a uma dada pressão, as temperaturas de ebulição aumentam com a massa molar do composto: glicerol (92,1 g·mol-1), monocaprilina, monocaprina, dicaprilina, dicaprina, tricaprilina (470,7 g·mol⁻¹) e tricaprina (554,9 g·mol⁻¹).



Figura 22 - Gráfico de pressão de vapor (kPa) X temperatura (K) para acilgliceróis. Dados desse trabalho: monocaprilina (▽), monocaprina (▼), dicaprilina (◊) e dicaprina (♦). Dados literatura: glicerol (▲) (CAMMENGA *et al.*,1977), monocaprina (□) (SWERN, 1964), tricaprilina (•) (SWERN, 1964; GOODRUM e EITEMAN, 1996) e tricaprina (■) (SWERN, 1964; GOODRUM e EITEMAN, 1996). Linhas: Equação de Clausius-Clapeyron

Na Tabela 7 encontram-se os valores das constantes *A*, *B*, *C* e *D* das Equações 3 a 5, 11 e 14. Há também nesta tabela os valores do desvio médio absoluto (DMA, K) e do desvio médio relativo (DMR, %), além do coeficiente de determinação (R²). Os valores dos desvios absolutos (DA, K) e desvios relativos (DR, %) para cada dado experimental da Tabela 7 estão reportados nas Tabela B. 1 a Tabela B. 4 (Apêndice B).

		Constantes				DMA (K) ^a	DMR (%) ^b	
Equação	Composto	A	В	B C D		[min-máx]	[min-máx]	K² °
Clapeyron	Monocaprilina	25,032	-11547,6			0,43 [0,003-1,09]	0,09 [0,001-0,23]	0,9990
(Eqs. 3 e 11)	Monocaprina	28,207	-13434,3			0,40 [0,2-0,95]	0,11 [0,03-0,19]	0,998
	Dicaprilina	25,248	-12872,9			0,54 [0,06-1,03]	0,10 [0,01-0,19]	0,998
	Dicaprina	27,837	-14922,5			0,25 [0,04-0,45]	0,05 [0,01-0,08]	0,9994
Antoine	Monocaprilina	24,554	-11083,3	-9,951		0,43 [0,002-1,11]	0,09 [0,001-0,23]	0,999
(Eq. 4)	Monocaprina	27,667	-12905,5	-9,999		0,54 [0,18-0,96]	0,11 [0,03-0,19]	0,998
	Dicaprilina	24,807	-12403,5	-9,885		0,55 [0,06-1,03]	0,10 [0,01-0,19]	0,998
	Dicaprina	27,349	-14388,3	-9,971		[0,03-0,45]	[0,01-0,08]	0,9997
DIPPR	Monocaprilina	43,596	-13753,5	-1,327	-0,0119	2,50 [0,15-8,33]	0,46 [0,52-1,41]	0,9990
(Eqs. 5 e 16)	Monocaprina	45,274	-14516,9	-1,347	-0,0132	4,90 [0,07-9,80]	0,86 [0,02-1,80]	0,996
	Dicaprilina	48,264	-16351,6	-1,382	-0,0146	2,93 [0,22-8,76]	0,47 [0,04-1,33]	0,998
	Dicaprina	48,451	-17363,6	-1,295	-0,0146	2,87 [0,73-8,26]	0,47 [0,13-0,95]	0,9992

Tabela 7 – Parâmetros das Equações 3 a 5, 11 e 14

^a $DMA = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{n} \cdot |T_{exp} - T_{calc}|_{i}; b DMR = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{n} \cdot \left[100 \cdot \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{|T_{exp}|} \right] e^{c} R^{2} = \text{Coeficiente de determinação (R-quadrado)}$

De uma forma geral, os ajustes para as equações de Clapeyron, Antoine e DIPPR foram bastante satisfatórios. Pode-se observar que os desvios absolutos médios das equações de Clapeyron e Antoine são da mesma ordem de grandeza dos desvios padrões reportados nas tabelas do Apêndice B (Tabela B. 1 a Tabela B. 4). Os ajustes da equação DIPPR geraram desvios maiores, mas esses desvios estão concentrados principalmente na predição da temperatura normal de ebulição e da temperatura crítica. A equação DIPPR é, porém, mais abrangente em termos de faixa de aplicação. Vale ainda ressaltar que Matricarde Falleiro *et al.* (2012) encontraram valores de desvio absoluto de até 0,50 K para a equação de Antoine enquanto Silva *et al.* (2011) apresentaram valores de desvios médios relativos de até 0,84 % para a equação de Antoine.

No apêndice C (Figura C. 1 a Figura C. 4), são apresentados gráficos que evidenciam a distribuição aleatória (não tendenciosa) dos desvios relativos versus pressão para os acilgliceróis parciais estudados. Os maiores desvios apresentados foram com o modelo DIPPR, isso para todos os compostos. Clapeyron e Antoine mostraram-se com o mesmo comportamento, sendo que praticamente um sobrepôs o outro. E a monocaprilina apresentou os menores desvios, ao contrario da monocaprina.

A entalpia de vaporização ΔH^{vap} para os acilgliceróis parciais foi calculada a partir da Equação 11 e do parâmetro B (Tabela 7), considerando que assume valor constante para uma faixa de temperatura mais estreita (Equação de Clausius-Clapeyron). Os valores encontrados foram de 96006, 111693, 107025 e 124066 J·gmol⁻¹, respectivamente para monocaprilina, monocaprina, dicaprilina e dicaprina. A Equação 16 e os parâmetros da equação DIPPR (Tabela 7), além dos valores T_b , P_c e T_c , estimados pelo método Marrero e Gani (2001), foram utilizados para calcular a variação da entalpia de vaporização da pressão de vapor em função da temperatura reduzida (T_r) para acilgliceróis parciais (Figura 23). É possível observar que as curvas destas duas propriedades exibiram seus comportamentos esperados (CERIANI *et al.*, 2013), onde moléculas menores apresentam entalpia de vaporização menor e pressão de vapor maior, para o mesmo valor de T_r . A ΔH^{vap} é igual a zero para a temperatura reduzida igual a 1.

57



Figura 23 - Entalpia de vaporização e pressão de vapor em função da temperatura reduzida. Linhas: monocaprilina (ponto), monocaprina (traço), dicaprilina (sólido) e dicaprina (traço ponto)

5.3 TOCOFERÓIS

As temperaturas de ebulição do α -, β -, δ - e γ -tocoferóis foram medidas a 1,1 kPa (Tabela 8). Esse valor de pressão foi escolhido para evitar a possibilidade de degradação térmica e/ou oxidativa dos compostos. O kit de α -, β -, δ - e γ -tocoferóis da Calbiochem utilizado nesse trabalho é composto por quatro ampolas de vidro, cada uma delas contendo 50 mg de α -, β -, δ - ou γ -tocoferol a 95 % de pureza em massa (maior valor encontrado no mercado). Optou-se assim por utilizar o conteúdo de uma ampola para medir quantas replicatas de endotermas fossem possíveis para um único valor de pressão.

	T/K	Desvio padrão	MM/ g⋅mol ^{-1b}
α-	549,26	4,03	430,7
β-	552,73	0,87	416,7
γ-	552,60	3,10	416,7
δ-	547,85	2,02	402,7

Tabela 8 – Temperaturas de ebulição dos α-, β-, δ- e γ-tocoferóis a 1,1 kPa

As Figura D. 1 a Figura D. 4 trazem as endotermas para α -, β -, δ - e γ -tocoferóis a 1,1 kPa de 300 K até 750 K. De uma forma geral, os picos ficaram bem definidos para todas as replicatas. No entanto, os desvios padrões (Figura 25) das temperaturas de ebulição foram bem superiores àqueles encontrados para os acilgliceróis parciais, como evidenciado na Tabela 6. Esse fato deve ser decorrente da maior impureza dos tocoferóis (SEYLER, 1976).

A Figura 24 revela que os tocoferóis começam a degradar-se a temperaturas superiores a 610 K (perturbação na linha base após o pico de vaporização) e que, de certa forma, o δ -tocoferol (linha verde na Figura 24) é menos susceptível a degradação, por ser o composto de menor atividade antioxidante. Esse resultado é bastante relevante considerando que colunas de esgotamento empregadas na desacidificação por via física e na desodorização de óleos e gorduras operam em condições extremas, tanto de temperatura (até 538 K) quanto de vácuo (0,4 kPa, no máximo).



Figura 24 – Endotermas de $\alpha\text{-},\,\beta\text{-},\,\gamma\text{-}$ e $\delta\text{-}$ tocoferóis a 1,1 kPa



Figura 25 – Desvios padrões das temperaturas de ebulições de α -, β -, δ - e γ -tocoferóis

A principal diferença entre os α -, β -, δ - e γ -tocoferóis está no número e na posição do grupo metila no anel cromanol (vide Figura 3 e Tabela 1). O δ-tocoferol é o composto mais leve com apenas um grupo metila. O β - e γ -tocoferóis têm dois grupos metila, e são considerados isômeros estruturais. E o α -tocoferol é o composto mais pesado, com três grupos metila. De forma geral, as temperaturas de ebulição dos diferentes tocoferóis apresentaram uma diferença relativamente pequena, variando de 0,13 K (β - e γ -) a 4,88 K (β - e δ -). O valor médio da temperatura de ebulição para a classe dos tocoferóis é de 550,6 K. Para analisar melhor essa diferença, foi realizado o teste-t (MURRAY, 2005) entre as temperaturas de ebulição para os seis possíveis pares de tocoferol (α/β , α/δ , α/γ , β/δ , β/γ e δ/γ), e assim contatou-se que, a um intervalo de confiança de 95 %, as diferenças de temperatura de ebulição entre todos os pares (Figura 25), com exceção do par β/δ , não foram estatisticamente significativas. Verleyen et al. (2001) reportaram tempos de retenção de 21,9; 22,8; 22,9 e 25,2 minutos para δ -, β -, γ - e α -tocoferol, respectivamente, por cromatografia gasosa quando analisavam estes compostos em destilados desodorizados de diferentes óleos vegetais. De acordo com esses os autores, a co-eluição do β - e γ -tocoferóis sempre foi observada. Ressaltase que os resultados obtidos nesse trabalho foram obtidos com kit semelhante ao usado por Verleyen et al. (2001).

Na literatura encontra-se um gráfico monolog de pressão de vapor (0,004 kPa a 0,5 kPa) em função da temperatura (453 K a 533 K) para tocoferóis como uma classe de compostos. Este gráfico vem sendo reportado em estudos na área de lipídios (SHARIDI, 2006; WOERFEL, 1995), assim como, no *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (SHARIDI, 2006). A partir da Equação 5, combinando a média da temperatura de ebulição para os tocoferóis (550,61 K) a 1,1 kPa obtida nesse trabalho, os pontos extraídos da leitura do gráfico de Winters (1986) e a média do ponto crítico (880,23 K, 1092,4 kPa) e T_b (663,91 K) preditos por Marrero e Gani (2001), após regressão foram obtidos os parâmetros da Equação 17, a qual supõe-se ser capaz de estimar valores de pressão de vapor em função da temperatura (Figura 26) para tocoferóis (classe de compostos) (DMR = 0,88 %).

55

$$\ln p = 43,542 - \frac{20228,9}{T} + 0,9786 \ln T - 0,0229T$$
(17)

onde p (kPa) é a pressão de vapor, T (K) é a temperatura.



Figura 26 – Pressão de vapor para tocoferóis em função da temperatura. Este trabalho (▲); Literatura: Winters (1986) (•), *T_b* e (*T_c*, *P_c*) (Marrero e Gani, 2001) (■). Linhas: Curva DIPPR (sólido)

Ajustando as Equações 7, 14, 15 e 17 obteve-se uma expressão para a ΔH^{vap} (Equação 18) em função da temperatura (Figura 27) para tocoferóis:

$$\Delta H^{vap} = R \left(20228,9 + 0,9786T - 0,0229T^2 \right) \left(1 - \frac{T}{880,23} \right)^{\frac{p}{1092,84}}$$
(18)

onde *T* em K, *p* em kPa e ΔH^{vap} em J·gmol⁻¹.



Figura 27 – Entalpia de vaporização e pressão de vapor em função da temperatura reduzida dos tocoferóis

5.4 CONTRIBUÍÇÃO DE GRUPOS PARA ACILGLICERÓIS PARCIAIS

A última etapa do trabalho constituiu em testar a capacidade preditiva da equação de Ceriani *et al.* (2013) aplicada aos dados experimentais obtidos nesse trabalho para os acilgliceróis parciais. Foram calculadas as temperaturas de ebulição a uma dada pressão (T_{calc}) e a pressão de vapor a uma dada temperatura (P_{calc}) para comparação via desvio absoluto (DA) e desvio relativo (DR) com a temperatura de ebulição experimental (T_{exp}) e com a pressão de vapor experimental (P_{exp}), respectivamente. A Tabela 9 apresenta as constantes determinadas pelo modelo de Ceriani *et al.* (2013), conforme Equação 1 e Tabela 4 para dados de pressão de vapor de acilglicerol.

Composto		Constantes	
Composio	А	В	С
Monocaprilina	196,097	-23305,3	-22,6839
Monocaprina	192,935	-23388,4	-22,2528
Dicaprilina	148,736	-20223,6	-16,3336
Dicaprina	151,417	-21230,1	-16,6544

Tabela 9 – Constantes A, B e C da Equação 1 para monocaprilina, monocaprina, dicaprilina e dicaprina para o modelo Ceriani *et al.* (2013)

A partir dos dados experimentais obtidos para cada acilglicerol parcial foram encontradas suas temperaturas de ebulição calculadas (T_{calc}) (Tabela 10) e suas pressões de vapor calculadas (P_{calc}) (Tabela 11) pelo método de Ceriani *et al.* (2013), assim como seus respectivos desvios absolutos e relativos. A análise dos dados revela que o método de Ceriani *et al.* (2013) mostrou-se adequado na predição das temperaturas de ebulição com desvios relativos inferiores a 2,4 %. Já na predição da pressão de vapor os desvios foram bem maiores, de até 40 %.

Para melhor visualizar a distribuição dos desvios obtidos nas predições das temperaturas de ebulição e pressões de vapor, as Figura 28 e Figura 29 apresentam, respectivamente, os DMA e DMR de cada composto. Pode-se observar claramente que este método apresenta uma melhor predição para os diacilgliceróis do que para os monoacilgliceróis, e que a dicaprina foi a que gerou menores desvios. De fato, esse composto é o que mais se aproxima dos acilgliceróis constantes no banco de dados utilizado pelos autores na regressão dos parâmetros (triacilgliceróis de cadeia curta a média). Salienta-se que esse método não é capaz de predizer a pressão de vapor do glicerol, composto que mais se assemelha aos monoacilgliceróis de cadeia curta.

_	Experimental				
	Pressão (kPa)	Temperatura (K)	T _{calc} (K)	DA (K)	DR (%)
	1,1	462,66	471,05	8,39	1,81
	1,5	468,91	476,60	7,69	1,64
	2,5	479,02	486,15	7,13	1,49
	3,1	484,24	490,35	6,11	1,26
Monocaprilina	3,6	485,63	493,33	7,70	1,58
	4,3	490,19	496,93	6,74	1,38
	6,8	498,91	506,61	7,70	1,54
	10,1	507,96	515,43	7,47	1,47
	13,2	514,64	521,66	7,02	1,36
	1,1	478,69	483,26	4,57	0,95
	1,5	482,79	489,09	6,30	1,30
	2,5	491,77	499,15	7,38	1,50
	3,1	497,13	503,57	6,44	1,30
Monocaprina	3,6	498,31	506,71	8,40	1,69
	4,3	501,31	510,52	9,21	1,84
	6,8	511,21	520,74	9,53	1,87
	10,1	519,1	530,08	10,98	2,12
	13,2	524,41	536,69	12,28	2,34
	1,1	511,93	504,65	7,28	1,42
	1,5	517,23	511,36	5,87	1,13
	2,5	529,42	522,96	6,46	1,22
	3,1	533,36	528,07	5,29	0,99
Dicaprilina	3,6	538,14	531,69	6,45	1,20
	4,3	541,18	536,10	5,08	0,94
	6,8	552,59	547,94	4,65	0,84
	10,1	560,35	558,77	1,58	0,28
	13,2	567,73	566,44	1,29	0,23
	1	535,66	530,43	5,23	0,98
	1,1	538,32	532,61	5,71	1,06
	1,5	544,06	539.86	4,20	0,77
Dicaprina	2,5	554,25	552,41	1.84	0,33
	3.1	558.74	557.94	0.80	0.14
	3.6	562.37	561.88	0.49	0.09
	4,3	565,39	566,66	1,27	0,22

Tabela 10 – Temperaturas de ebulição (*T_{calc}*) calculadas por Ceriani *et al.* (2013) e DA e DR Experimental

_	Experimental				
	Pressão	Temperatura	<i>P_{calc}</i> (kPa)	DA (kPa)	DR (%)
	(kPa)	(K)			
	1,1	462,66	0,67	0,43	38,72
	1,5	468,91	0,97	0,53	35,14
	2,5	479,02	1,71	0,79	31,52
	3,1	484,24	2,26	0,84	27,03
Monocaprilina	3,6	485,63	2,43	1,17	32,43
	4,3	490,19	3,08	1,22	28,48
	6,8	498,91	4,73	2,07	30,41
	10,1	507,96	7,23	2,87	28,37
	13,2	514,64	9,76	3,44	26,08
	1,1	478,69	0,86	0,24	22,15
	1,5	482,79	1,07	0,43	28,49
	2,5	491,77	1,72	0,78	31,04
	3,1	497,13	2,26	0,84	27,04
Monocaprina	3,6	498,31	2,40	1,20	33,38
	4,3	501,31	2,78	1,52	35,37
	6,8	511,21	4,44	2,36	34,72
	10,1	519,1	6,33	3,77	37,34
	13,2	524,41	7,96	5,24	39,68
	1,1	511,93	1,54	0,44	39,91
	1,5	517,23	1,95	0,45	29,99
	2,5	529,42	3,28	0,78	31,16
	3,1	533,36	3,85	0,75	24,26
Dicaprilina	3,6	538,14	4,66	1,06	29,53
	4,3	541,18	5,25	0,95	22,16
	6,8	552,59	8,08	1,28	18,85
	10,1	560,35	10,68	0,58	5,77
	13,2	567,73	13,79	0,59	4,48
	1,0	535,66	1,26	0,26	25,53
	1,1	538,32	1,41	0,31	27,81
	1,5	544,06	1,79	0,29	19,08
Dicaprina	2,5	554,25	2,69	0,19	7,49
•	3,1	558,74	3,20	0,10	3,10
	3,6	562.37	3,67	0.07	1,86
	4,3	565,39	4,10	0,20	4,57

Tabela 11 – Pressão de vapor calculada (P_{calc}) por Ceriani et al. (2013) e DA e DR



Figura 28 – DMA de cada composto para a pressão (kPa) e a temperatura (K) obtido pelo método de Ceriani *et al.* (2013).



Ceriani et al. (2013).

A Figura 30 mostra a linearização dos dados experimentais da pressão *p* em relação a temperatura *T* em comparação aos valores preditos da temperatura de ebulição a uma dada pressão pelo método Ceriani *et al.* (2013). De uma forma geral, percebe-se que o modelo subestima a volatilidade dos monoacilgliceróis, ou seja, a uma dada pressão a temperatura calculada é maior do que a temperatura experimental. Já no caso dos diacilgliceróis, o modelo superestima a sua volatilidade, ou seja, a uma dada pressão a temperatura calculada é menor do que a temperatura experimental.



Figura 30 – Comportamento da temperatura de ebulição calculada pelo modelo Ceriani *et al.* (2013) e dados experimentais. Dados experimentais símbolos: monocaprilina (●), monocaprina (▲), dicaprilina (■) e dicaprina (○). Valores preditos linhas: monocaprilina (preto), monocaprina (azul), dicaprilina (verde) e dicaprina (vermelho)

6 CONCLUSÕES

Neste estudo foram obtidas as temperaturas de ebulição de acilgliceróis parciais de cadeia curta (monocaprilina, monocaprina, dicaprilina e dicaprina), e α -, β -, γ -, δ -tocoferóis, utilizando a técnica da calorimetria diferencial exploratória, a qual foi considerada satisfatória, apresentando desvios padrões baixos quando comparados à outros trabalhos da literatura. O composto de maior massa molar, a dicaprina, foi aquele que gerou maior dificuldade na determinação experimental dos dados, por ser menos volátil e, portanto, apresentar maiores temperaturas de ebulição nas condições de pressão selecionadas, tanto que em pressões mais altas não foi possível a obtenção dos dados experimentais.

A regressão dos parâmetros das equações de Clayperon, Antoine e DIPPR apresentaram baixos desvios absolutos e relativos para os MAGs e DAGs, revelando mais uma vez a qualidade dos dados obtidos nesse trabalho. Com essas constantes, foi possível obter também relações para a estimativa da entalpia de vaporização destes compostos, e o seu comportamento em função à temperatura reduzida.

Além disso, foi avaliada a capacidade preditiva do modelo de Ceriani *et al.* (2013) para a volatilidade desses compostos. O modelo mostrou-se adequado para a predição da temperatura de ebulição dos compostos, com desvios relativos inferiores a 2,4%. Percebe-se que o modelo subestima a volatilidade dos monoacilgliceróis e superestima a volatilidade dos diacilgliceróis.Para os tocoferóis (α , β , $\gamma \in \delta$) foi possível determinar uma equação de pressão de vapor e também de entalpia de vaporização em função da temperatura, pelos modelos DIPPR e Clausius-Clapeyron com correção para pressões elevadas, a partir dos dados experimentais desse estudo e de valores obtidos na literatura. A temperatura na qual inicia-se o processo de degradação térmica/oxidativa para os tocoferóis a baixas pressões também pode ser visualizada nas endotermas obtidas nesse trabalho. Não foram determinadas mais temperaturas de ebulição em diferentes pressões devido ao custo extremamente elevado desses compostos.

63

Os dados experimentais obtidos nesse trabalho são inéditos, representando uma contribuição importante para a indústria de óleos/gorduras e biodiesel, uma vez que podem ser utilizados no aprimoramento de técnicas preditivas de propriedades físicas de compostos graxos e na simulação de processos de separação envolvendo a tecnologia de lipídios.

7 TRABALHOS FUTUROS

a) Utilizar os dados obtidos em simulação de processos de separação da área de tecnologia em lipídios;

b) Determinar dados de temperatura de ebulição em diferentes pressões para acilgliceróis de cadeia maior;

c) Fazer análises sobre atmosfera inerte;

d) Utilizar o cadinho com *pinhole* confeccionado a laser e conferir os resultados;

e) E medir mais dados de temperatura de ebulição para os tocoferóis em outras pressões.

REFERÊNCIAS

AKTERIAN, S. Modelling and evaluating the batch deodorization of sunflower oil. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n.1, p. 29-33, 2009.

ALPASLAN, M.; TEPE, S.; SIMSEK, O. Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 36, n. 7, p. 737-739, 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012. http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml. Acesso em: 15 maio 2013.

ARAUJO, J. M. A.; NICOLINO, A. P. N; BLATT, C. Utilização do dióxido de carbono supercrítico na concentração de tocoferóis do destilado desodorizado do óleo de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 1, p. 201-205, 2000.

ASSOCIAÇÃO DAS INDÚSTRIAS BRASILEIRAS DE ÓLEOS VEGETAIS. Capacidade Instalada da Indústria de Óleos Vegetais. 2011. Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>. Acesso em: 20 ago. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1782**. Standard test method for determining vapor pressure by thermal analysis. Annual Book of ASTM Standards, v. 1402, 2008.

_____. **ASTM E967**. Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers. Annual Book of ASTM Standards, v. 1402, 2008.

BALCHEN, S., GANI, R., ADLER-NISSEN, J. Deodorization Principles, **Inform**. v.10, n. 3, p.245-262, 1999.

BASAŘOVÁ, P.; SVOBODA, V. Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, n. 1, p. 27-47, 1995.

BELINATO, G. Estudo da oxidação dos óleos de soja e dendê aditivados com antioxidantes para uso em tratamentos térmicos de têmpera. Campinas, 2010. Dissertação em Ciência e Engenharia de Materiais – USP. 2010.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Vitamins, In: **Food Chemistry**, Leipzig: Springer, p. 403-420, 2009.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. New approaches in deacidification of edible oils: a review. **Journal of Food Engineering**, v.69, n. 4, p. 481-494, 2005.

BUTROW, A. B.; SEYLER, R. J. Vapor pressure by DSC: extending ASTM E 1782 below 5 kPa. **Thermochimica Acta**, v. 402, n. 1–2, 3 p. 145-152, 2003.

CAHOON, E. B.; SCHMID, K. M. Metabolic engineering of the content and fatty acid composition of vegetable oils, In: BOHNERT, H. J.; NGUYEN, H.; LEWIS, N. G. (Eds). Advances in Plant Biochemistry and Molecular Biology, Pergamon, v. 1, Elsevier Ltd, p. 161-200, 2008.

CAMMENGA, H. K.; SCHULZE, F. W.; THEUERL, W. Vapor pressure and evaporation coefficient of glycerol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 22, n.2, p. 131-133, 1977.

CAPONERO, J.; TENÓRIO, J. A. S. Análises Térmicas. 2012. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_9_ANALISE_TERMICA_PMI-2201.pdf>. Acesso em: 16 set. 2012.

CASSERINO, M.; BLEVINS, D. R.; SANDERS, R. N. An improved method for measuring vapor pressure by DSC with automated pressure control I. **Thermochimica Acta**, v. 284, p. 145-152, 1996.

CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.;. MEIRELLES, A. J. A. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty alcohols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 303, n. 2, p. 191.e1-191.e8, 2011.

CARLSON, K.F. Deodorization. In: HUI, Y.H. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5 ed., v.4, New York: John Wiley & Sons, p.339-391, 1996.

CASTRO, H. F., MENDES, A. A., SANTOS, J. C., & AGUIAR, C. L. (2004). Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146–156, 2004.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation of batch physical refining and deodorization processes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.81, n.3, p. 305-312, 2004a.

_____. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, n. 2, p. 227-236, 2004b.

CERIANI, R. Simulação computacional de processos de desodorização e desacidificação de óleos vegetais. Campinas, 2005. Tese de doutorado – FEA UNICAMP. 2005.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y.A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53-59, 2013.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C.; COUTINHO, J. Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 3712-3717, 2011.

CONTRERAS, M. D.; GIRELA, F.; PARERA, A. The perfection of a method for the determination of the temperature/vapour-pressure function of liquids by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 219, n. 27, p. 167-172, 1996. COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; Meirelles, A. J. A. Solid-liquid equilibrium of tristearin with refined rice bran and palm oils. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.55, n. 11, p. 5078-5082, 2010.

CUSTÓDIO, A. F. Modelagem e simulação do processo de separação de óleo de sojahexano por evaporação. Campinas, 2003. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenheira de Alimentos - UNICAMP. 2003.

DE GREYT, W. Fats and oils processing. Campinas: Workshop on Bioproducts and Biofuels FEA/UNICAMP. 2013

DE GREYT, W. D., KELLENS, M. Deodorization In: SHAHIDI, F. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**, 6 ed., v.5, New York, John Wiley & Son, p.341-383, 2005.

DEVI, P.; ZHANG, H.; DAMSTRUP, M. L.; GUO, Z.; ZHANG, L.; LUE, B. M.; XU, X. Enzymatic synthesis of designer lipids. **Oleagineux - Corps Gras - Lipides**, v. 15, n. 3, p. 189–195, 2008.

DÍAZ-TOVAR, C.; GANI, R.; SARUP, B. Lipid technology: Property prediction and process design/analysis in the edible oil and biodiesel industries. **Fluid Phase Equilibria**, v. 302, n. 1–2, p. 284-293, 2011.

DIPPR[®]. Information and Data Evaluation Manager, Public version 1.2.0, 2000.

ELFMAN-BORJESSON, I.; HARROD, M. Synthesis of monoglycerides by glycerolysis of rapeseed oil using immobilized lipase. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 6 p. 701-707, 1999.

FACIOLI, N. L., BARRERA-ARELLANO, D. Optimisation of enzymatic esterification of soybean oil deodoriser distillate. **Journal of the Science Food and Agriculture**, v. 81, n. 12, p. 1193 – 1198, 2001.

FARROTOR, R. F.; TAO, L. C. An improved method os measurement os vaporization heat of volatile liquids with a diferencial scanning calorimeter. **Thermochimica Acta**, v. 1, p. 297-304, 1970.

FELTES, M. M. C.; OLIVEIRA, D. BLOCK, J. M.; NINOW J. L. The production, benefits, and applications of monoacylglycerols and diacylglycerols of nutritional interest. **Food Bioprocess Technology**, 2012.

FLICKINGER, B. D.; MATSUO, N. Diacylglycerols. In: SHAHIDI, F. (Org.). **Bailey's** Industrial Oil & Fat Products, 6^a ed. v.3, John Wiley & Son, New York, p. 37-48, 2005.

FURUKAWA, K.; YAMAMORI, H.; TAKAGI, K.; HAYASHI, N.; SUZUKI, R.; NAKAJIMA, N.; TASHIRO, T. Influences of soybean oil emulsion on stress response and cellmediated immune function in moderately or severely stressed patients. **Nutrition**, v. 18, n. 3, p. 235-240, 2002.

GANI, R.; PISTIKOPOULOS, E. N. Property modeling and simulation for product and process design. **Fluid Phase Equilibria.**, v. 194-197, p. 43-59, 2002.

GIBON, V.; DE GREYT, W.; KELLENS, M. Palm oil refining. **European Journal of** Lipid Science and Technology. v. 109, n. 4, p. 315–335, 2007.

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

GLYCERINE PRODUCERS' ASSOCIATION. **Physical Properties of Glycerine and Its Solutions**. 1963, 27p. Disponível em: <http://www.aciscience.org/docs/Physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pd f>. Acesso em: 16 set. 2012.

GOGOLEWSKY, M., NOGALA-KALUCKA, M., SZELIGA, M. Changes of the tocopherol and fatty acid contents in rapeseed oil during refining. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, n. 10, p. 618-623, 2000.

GONZÁLEZ, M. M. P.; BADA, J. C.; GRACIANI, E. Temperature effects on the deacidification of mixtures of sunflower oil and oleic acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 5, p. 473–478, 2007.

GHOSH, S.; REDDY, B. P.; NAGARAJAN, K.; KUMAR, K. C. H. Experimental investigations and thermodynamic modelling of KCI–LiCI–UCI3 system. Calphad, v. 45, p. 11-26, 2014.

GUNSTONE, F. D. Enzymes as biocatalysts in the modification of natural lipids: Review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, n.12, p. 1535–1549, 1999.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; PADLEY, F. B. **The Lipid Handbook**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1994. 316p.

GUNSTONE, F. D.; HERSLÖF, B. G. Lipid Glossary 2. 12. ed. Bridgewater, United Kingdom: The Oily Press, 2000, 247p.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. In: SHAHIDI, F. (Org.). **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**, 6^a ed. v.1, John Wiley & Son, New York, p. 213-267, 2005. HAULY, M. C. O.; RABASSI, J. R.; DOI, S. M. O.; PEREIRA, G. V. Otimização da extração dos tocoferóis a partir do destilado da desodorização do óleo de soja. **Semina: Ciências biológicas e da saúde**, v. 20/21, n. 2, p. 25-31, jun. 1999/2000.

HERNANDEZ, E. Pharmaceutical and Cosmetic Use of Lipids. In: SHAHIDI, F. (Org.). **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**, 6^a ed. v.6, John Wiley & Son, New York, p. 391-411, 2005.

ITO, V. M. Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular. Campinas, 2007. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP. 2007

JOBACK, K. G.; REID R. C. Estimation of pure-component properties from groupcontributions. **Chemical Engineering Communications**, v. 57, n. 1-6, p. 233-243, 1987.

KAEWTHONG, W.; SIRISANSANEEYAKUL, S.; PRASERTSAN, P.; H-KITTIKUN, A. Continuous production of monoacylglycerols by glycerolysis of palm olein with immobilized lipase. **Process Biochemistry**, v.40, p. 1525-1530, 2005.

KITTS, D. Toxicity and Safety of Fats and Oils In: HUI, Y.H. (Org.) **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**, 5 ed., v.1, New York, John Wiley & Son, p.215-280, 1996.

KRAWETZ, A. A.; TOVROG, T. Determination of Vapor Pressure by Differential Thermal Analysis. **Review of Scientific Instruments**, v. 33, p. 1465-1466, 1962.

KROG N. Food Emulsifiers. In: Gunstone FD, ed. Lipid Technologies and Applications. New York: Marcel Dekker Inc., 1997: 521-34.

LO, S. K.; TAN, C. P.; LONG, K.; YUSSOF, M. S. A.; LAI, O. M. Diacylglycerol oil—properties, processes and products: a review. **Food Bioprocess Technology**, v.1, n. 3, p. 223–233, 2008.

MANDARINO, J. M. G. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. **EMBRAPA**. Centro Nacional de Pesquisa de Soja, Londrina, 2001. Disponível em

http://www.aboissa.com.br/informativos/espec/soya/processosdasoja.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2012.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. Fluid Phase Equilibria, v. 183-184, p. 183-208, 2001.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de ésteres graxos etílicos e ácidos graxos através da Calorimetria Exploratória Diferencial. Campinas, 2012. Tese de doutorado – FEQ UNICAMP. 2012.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de óleos vegetais através da Calorimetria Diferencial Exploratória. Campinas, 2009. Dissertação de mestrado – FEQ UNICAMP. 2009.

MATRICARDE FALLEIRO, R. M.; SILVA, L. Y. A.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A. Vapor pressure data for fatty acids obtained using an adaptation of the DSC technique. **Thermochimica Acta**, v. 547, n. 10, p. 6-12, 2012.

MARTINS, P.F.; ITO, V.M.; BATISTELLA, C.B.; MACIEL, M.R.W. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 1, p. 78-84, 2005.

MATSUOKA, M.; OZAWA, R. Determination of solid-liquid phase equilibria of binary organic systems by differential scanning calorimetry. **Journal of crystal growth**, v. 96, n. 3, p. 596-604, 1989.

Murray, R.W. Analytical Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, 2005.

NAZ, S.; SHERAZI, S. T. H. TALPUR, F. N. Changes of Total Tocopherol and Tocopherol Species During Sunflower Oil Processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 1, p.127–132, 2011.

O'BRIEN, R.D. Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications. Technomic, 1998.

PETRAUSKAITE, V.; DE GREYT, W.F.; KELLENS, M.J. Physical refining of coconut oil: effect of crude oil quality and deodorization conditions on neutral oil loss. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 6, p. 581-586, 2000.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. The properties of gases and liquids. 5. ed., McGraw-Hill, 2004.

POSADA, L. R.; SHI, J.; KAKUDA, Y.; XUE, S. J. Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation. **Separation and Purification Technology**, v.57, n.2, p. 220-229, 2007.

RUIZ-MÉNDEZ, M. V.; PÉREZ, I.; JIMENEZ-MARQUEZ, A.; UCEDA-OJEDA, M. Elimination of pesticides in olive oil by refining using bleaching and deodorization. **Food Additives & Contaminants**, v. 22, n. 1, p. 23–30, 2005.

SEYLER, R.J. Parameters affecting the determination of vapor pressure by differential thermal methods. **Thermochimica Acta**, v. 17, n. 2, p. 129-136, 1976.

SHARIDI, F. Bailey's Industrial Oil and Fat Products; Wiley: New York, 2006.

SILVA, L. Y. A. Determinação Experimental de Dados de Pressão de Vapor e de Equilíbrio Líquido-Vapor de Componentes do Biodiesel Através da Calorimetria Exploratória Diferencial. Campinas, 2012. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. 2010.

SILVA, L. Y. A.; FALLEIRO, R. M. M.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÅHENBÜHL, M. A. Vapor–liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters determined using DSC. **Thermochimica Acta**, v. 512, n.1–2, p. 178-182, 2011.

SILVA, R. C.; GIOELLI, L. A. Comportamento de cristalização e polimorfismo de sistemas lipídicos contendo triacilgliceróis adicionados de monoacilgliceróis e diacilgliceróis. Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, São Paulo, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of Instrumental Analysis. Saunders Brace College Publishers, 1992.

SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; PRASAD, T. E. V. Experimental (vapour-liquid) equilibrium data of (methanol+water), (water+glycerol) and (methanol+glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 5, p. 621-624, 2010.

SWERN, D. Composition and characteristics of individual fats and oils. In: MATTIL, K.F., NORRIS, F.A., STIRTON, A.J. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 3 ed., New York: John Wiley & Sons, p.165-247, 1964.

TA. Termo Analysis Instrumental. 2000. Disponível em: http://www1.chm.colostate.edu/Files/CIFDSC/dsc2000.pdf>. Acesso em: 16 set. 2012.

TASAN, M., DEMIRCI, M. Trans FA in Sunflower Oil at Different Steps of Refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 8, p. 825-828, 2003.

THE SOAP AND DETERGENT ASSOCIATION. **Glycerine:** an overview. 1990. Disponível: http://www.aciscience.org/docs/Glycerine_-_an_overview.pdf>. Acesso em 15 set. 2012.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Disponível em http://www.fas.usda.gov/commodities/oilseeds, Acesso em Janeiro, 2014.

VERLEYEN, T., VERHE, R.; GARCIA, L.; DEWETTINCK, K.; HUYGHEBAERT, A.; DE GREYT, W. Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate. **Journal of Chromatography A**, v. 921, p. 277–285, 2001

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES G. V.; MARCHETTO O. Apostila de Análises Térmicas. 2002. Disponível em: < http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf >. Acesso em: 16 set. 2012.

WINTERS, R. L. Deodorizer distillate value and uses in the evolving edible oil process. In: World Conference on Emerging Technologies in the Fats and Oils Industry proceedings. BALDWIN, A. R. (Org.). Journal of the American Oil Chemists' Society, Champaign, 1986, 31p.

WOERFEL, J.B. Soybean oil processing byproducts and their utilization. In: ERICKSON, D.R. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization,** AOCS Books, 1995.

YANG, T.; REBSDORF, M.; ENGELRUD, U.; XU, X. Enzymatic production of monoacylglycerols containing polyunsaturated fatty acids through an efficient glycerolysis system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1475-1481, 2005.

YOUNG, P. H.; SCHALL, C. A. Cycloalkane solubility determination through differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 367–368, p. 387-392, 2001.

YU, L.; LEE, I.; HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; VAN GERPEN, J. H. The influence of trace components on the melting point of methyl soyate. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.75, p. 1821–1824, 1998.

ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C. Fragment-Based Approach for Estimating Thermophysical Properties of Fats and Vegetable Oils for Modeling Biodiesel Production Processes Vegetable Oils for Modeling Biodiesel Production Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 2, p. 876-886, 2010a.

_____. Thermophysical Properties of Mono- and Diglycerides with the Chemical Constituent Fragment Approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 11, p. 5479–5484, 2010b.

APÊNDICE A



Figura A. 1 – Endotermas a pressão de 1,0 kPa. Linhas: dicaprina (preto)



Figura A. 2 – Endotermas a pressão 1,5 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde), dicaprilina (vermelho) e dicaprina (preto)



Figura A. 3 – Endotermas a pressão 2,5 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde), dicaprilina (vermelho) e dicaprina (preto)



Figura A. 4 – Endotermas a pressão 3,1 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde), dicaprilina (vermelho) e dicaprina (preto)



Figura A. 5 – Endotermas a pressão 3,6 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde), dicaprilina (vermelho) e dicaprina (preto)



Figura A. 6 – Endotermas a pressão 4,3 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde), dicaprilina (vermelho) e dicaprina (preto)



Figura A. 7 – Endotermas a pressão 6,8 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde) e dicaprilina (vermelho)



Figura A. 8 - Endotermas a pressão 10,1 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde) e dicaprilina (vermelho) 78


Figura A. 9 – Endotermas a pressão 13,2 kPa. Linhas: monocaprilina (azul), monocaprina (verde) e dicaprilina (vermelho)

APÊNDICE B

P (kPa)	<i>T</i> (K) -	Desvio absoluto (K)			Desvio relativo (%)		
		Clapeyron	Antoine	DIPPR	Clapeyron	Antoine	DIPPR
1,1	462,66	0,41	0,43	2,49	0,09	0,09	0,54
1,5	468,91	0,003	0,002	2,45	0,001	0,001	0,52
2,5	479,02	0,18	0,19	1,71	0,04	0,04	0,36
3,1	484,24	1,09	1,11	2,16	0,23	0,23	0,45
3,6	485,63	0,56	0,55	0,15	0,12	0,11	0,03
4,3	490,19	0,34	0,35	0,62	0,07	0,07	0,13
6,8	498,91	0,66	0,65	1,70	0,13	0,13	0,34
10,1	507,96	0,31	0,31	2,73	0,06	0,06	0,54
13,2	514,64	0,31	0,30	3,18	0,06	0,06	0,62
101,3	591,39			8,33			1,41
2252,3	771,15			4,44			0,58

Tabela B. 1 – Desvios absolutos e relativos da monocaprilina para cada ponto experimental e T_b e T_c , P_c (Marrero e Gani, 2001)

Tabela B. 2– Desvios absolutos e relativos da monocaprina para cada ponto experimental e T_b e T_c , P_c (Marrero e Gani, 2001)

P (kPa)	<i>T</i> (K)	Desvio absoluto (K)			Desvio relativo (%)		
		Clapeyron	Antoine	DIPPR	Clapeyron	Antoine	DIPPR
1,1	478,69	0,80	0,79	4,72	0,17	0,16	0,99
1,5	482,79	0,43	0,43	2,32	0,09	0,09	0,48
2,5	491,77	0,49	0,48	0,07	0,10	0,10	0,02
3,1	497,13	0,95	0,96	0,48	0,19	0,19	0,10
3,6	498,31	0,62	0,60	1,85	0,12	0,12	0,37
4,3	501,31	0,94	0,92	3,12	0,19	0,18	0,62
6,8	511,21	0,21	0,23	4,68	0,04	0,04	0,92
10,1	519,10	0,29	0,30	7,30	0,06	0,06	1,41
13,2	524,41	0,18	0,18	9,44	0,03	0,03	1,80
101,3	612,63			9,80			1,60
1940,3	792,13			7,73			0,98

P (kPa)	Т(К)	Desvio absoluto (K)			Desvio relativo (%)			
		Clapeyron	Antoine	DIPPR	Clapeyron	Antoine	DIPPR	
1,1	511,93	0,14	0,12	2,91	0,03	0,02	0,57	
1,5	517,23	0,95	0,96	1,31	0,18	0,19	0,25	
2,5	529,42	0,36	0,36	1,56	0,07	0,07	0,30	
3,1	533,36	0,42	0,42	0,24	0,08	0,08	0,05	
3,6	538,14	1,03	1,03	1,28	0,19	0,19	0,24	
4,3	541,18	0,06	0,06	0,22	0,01	0,01	0,04	
6,8	552,59	0,84	0,83	1,06	0,15	0,15	0,19	
10,1	560,35	0,91	0,93	4,53	0,16	0,17	0,81	
13,2	567,73	0,16	0,20	5,14	0,03	0,03	0,91	
101,3	656,58			8,76			1,33	
1350,5	836,43			0,71			0,09	

Tabela B. 3 – Desvios absolutos e relativos da dicaprilina para cada ponto experimental e T_b e T_c , P_c (Marrero e Gani, 2001)

Tabela B. 4 – Desvios absolutos e relativos da dicaprilina para cada ponto experimental e T_b e T_c , P_c (Marrero e Gani, 2001)

P (kPa)	<i>T</i> (K)	Desvio absoluto (K)			Desvio relativo (%)		
		Clapeyron	Antoine	DIPPR	Clapeyron	Antoine	DIPPR
1,0	535,66	0,41	0,41	1,79	0,08	0,08	0,33
1,1	538,32	0,41	0,41	2,26	0,08	0,08	0,42
1,5	544,06	0,07	0,07	0,73	0,01	0,01	0,13
2,5	554,25	0,06	0,06	1,69	0,01	0,01	0,30
3,1	558,74	0,04	0,03	2,76	0,01	0,01	0,49
3,6	562,37	0,45	0,45	3,08	0,08	0,08	0,55
4,3	565,39	0,31	0,32	4,87	0,06	0,06	0,86
101,3	687,58			3,93			0,57
1168,4	867,37			8,26			0,95

APÊNDICE C



Figura C. 1 – Distribuição aleatória da monocaprilina Legenda: Clayperon (■), Antoine (○) e DIPPR (▲)



Figura C. 2 – Distribuição aleatória da monocaprina Legenda: Clayperon (■), Antoine (○) e DIPPR (▲)



Figura C. 3 – Distribuição aleatória da dicaprilina Legenda: Clayperon (■), Antoine (○) e DIPPR (▲)



Figura C. 4 – Distribuição aleatória da dicaprina. Legenda: Clayperon (■), Antoine (○) e DIPPR (▲)

APÊNDICE D



Figura D. 1 – Endotermas do α-tocoferol a 1,1 kPa



Figura D. 2 – Endotermas do β -tocoferol a 1,1 kPa



Figura D. 4 – Endotermas do δ -tocoferol a 1,1 kPa