

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO  
DOS SISTEMAS TRIPALMITINA + TRIESTEARINA E ÓLEO DE  
PALMA + TRIESTEARINA ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ÓPTICA**

*Jackiney Alfaia Souza*

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alviana Krähenbühl

**Co-orientadora:** Dr<sup>a</sup>. Mariana Conceição da Costa

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

Campinas– São Paulo  
Julho – 2011

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

So89e Souza, Jackiney Alfaia  
Estudo experimental do equilíbrio sólido-líquido dos sistemas tripalmitina + tristearina e óleo de palma + tristearina através da microscopia óptica / Jackiney Alfaia Souza. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Maria Alvina Krähenbühl, Mariana Conceição da Costa.

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

1. Equilíbrio sólido-líquido. 2. Diagramas de fase. 3. Microscopia óptica. 4. Óleos e gorduras. I. Krähenbühl, Maria Alvina . II. Costa, Mariana Conceição da. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Experimental study of solid-liquid equilibrium systems of tripalmitin + tristearin and palm oil + tristearin by optical microscopy

Palavras-chave em Inglês: Solid-liquid equilibrium, Phase diagrams, Optical microscopy, Oils and fats

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Domingos Sávio Giordani, Roberta Ceriani

Data da defesa: 15/07/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por *Jackiney alfaia Souza* e aprovada em *15 de Julho de 2011* pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof.<sup>a</sup>. Dra. Maria Alvina Krähenbühl



---

Dra. Mariana Conceição da Costa



---

Prof.<sup>o</sup>. Dr. Domingos Sávio Giordani



---

Prof.<sup>a</sup>. Dra. Roberta Ceriani

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado  
DEFENDIDA POR JACKINEY ALFAIA SOUZA E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 15  
DE JULHO DE 2011, ORIENTADO PELA PROFA. DRA. MARIA ALVINA KRÄHENBÜHL**



**Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl**

**CAMPINAS, 2011**

*A meus pais José Cláudio e Neide. Meu avô Marcelino Alfaia,  
meus irmãos (ãs), Jackiany, Jaineison, Landiane, Kenner,  
Aila, Rânnela, Juander, Claudiney, Wanessa. Meu  
sobrinho Brenner Lucas. Pelo amor, carinho e apoio.*

## AGRADECIMENTOS

A **DEUS-AMOR** que nunca me abandonou.

A Professora Dr<sup>a</sup>. Maria Alvina Khähenbühl pela amizade, orientação, ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho e pela competência em ensinar, que terei como referência.

A Dr<sup>a</sup>. Mariana Conceição pela amizade, co-orientação, suporte e auxílio durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Alberto Marques, coordenador MINTER/DINTER – Manaus e todos os professores da FEQ-UNICAMP que fizeram parte deste projeto, pela amizade, compreensão e apoio.

À Débura Humberto, Max Adilson, Cleyson Galúcio, Willian dos Anjos, Nayra dos Santos, Francisco Otávio, Solenise Kimura pela amizade e companheirismo.

À Marcelo Campos, Suzane Campos, Francelena Canto, João Marinho, Sidney Azevedo, César Paulain, Francisco Batista, pela amizade e incentivo.

Aos pesquisadores do LPT, Raffael Falleiro, Matheus Maciel, Rafaela Rocha, Flávio Cardoso, Luciana Yumi, pela possibilidade de amizade e experiências compartilhadas.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Amazonas – FAPEAM, FAPESP, CNPq e Faepex UNICAMP pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos os que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*[...] “O tempo dos estudos em uma Instituição de Ensino Superior, seja ela pública ou privada, constitui para o cristão uma grande oportunidade de crescimento no discipulado de Jesus. Estudar e pesquisar se tornam uma ocasião para melhor buscar a verdade e orientar a própria existência ao bem dos irmãos no exercício da futura profissão” [...]*

*Dom Waldemar Passini Dalbello*

## RESUMO

Os triacilgliceróis, oriundos da combinação de um glicerol com ácidos graxos, são os principais componentes dos óleos e gorduras de origem vegetal e animal. Os ácidos graxos e os triacilgliceróis presentes nos óleos e gorduras conferem-lhes propriedades que possibilitam ou não seu uso na formulação de muitos produtos das indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas. Nos últimos anos, o interesse por essas matérias-primas tem crescido e, junto com esse crescimento, a busca por novas tecnologias e pelo aprimoramento dos processos de separação que as envolvem. Para o desenvolvimento e aprimoramento destes processos de separação, é importante estar de posse de informações sobre as propriedades físico-químicas de tais componentes. Desse modo, a construção dos diagramas de fase destes compostos traz avanços na compreensão das transições de fases e podem levar a aplicações mais proveitosas de tais compostos. Para a construção dos diagramas dos triacilgliceróis pesquisados neste trabalho foram usados dados obtidos através da microscopia óptica, que possibilita a aquisição de filmes e imagens durante todo o processo de cristalização ou fusão de uma determinada amostra sendo possível visualizar as fronteiras entre as diferentes regiões de equilíbrio. A descrição do comportamento dos sistemas tripalmitina + triestearina e óleo de palma + triestearina no equilíbrio sólido-líquido é importante para a melhor compreensão do diagrama de fases destes.

Palavras - chave: Equilíbrio sólido-líquido, diagramas de fase, microscopia óptica, óleos e gorduras.

## ABSTRACT

Triacylglycerols, formed by a combination of glycerol with fatty acids, are the main components of vegetable and animal oils and fats. Fatty acids and triacylglycerols present in oil and fatty confers properties that can to allow or not their use in formulation of many chemical, food and in pharmaceutical products. In the last years the interest in these raw materials has grown and with this growth the search for new separation technologies and by the improvement of separation processes of such substances also increases. The development and improvement of separation processes requires the knowledge of physicochemical properties and of the equilibrium conditions of such components. In this way, the construction of phase diagrams of these compounds brings advances in the understanding of phase transitions and can lead to more useful applications of such compounds. The phase diagrams investigated in this study were constructed using data determined by optical microscopy, an experimental technique that allows capture movies and pictures throughout the crystallization or melting process of sample. This technique makes possible delimitate the boundaries between the different equilibrium regions of a system.

Key - words: Solid-liquid equilibrium, phase diagrams, optical microscopy, oils and fats.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	IV
ABSTRACT .....	V
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE TABELAS .....	X
NOMENCLATURA .....	XI
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
2.1 Geral.....	3
2.2 Específico .....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 Ácidos Graxos e Triacilgliceróis .....	4
3.2 Óleo de Palma .....	5
3.3 Análises Térmicas.....	6
3.4 Equilíbrio Sólido-Líquido .....	7
3.5 Tipos de Sistemas e Diagramas de Fases Sólido-Líquido .....	8
3.6 Polimorfismo .....	10
3.7 Determinação Experimental dos Diagramas de Fase .....	14
3.7.1 Métodos Estáticos .....	14
3.7.1.1 Métodos analíticos .....	14
3.7.1.2 Métodos sintéticos .....	15
3.7.2 Métodos Dinâmicos.....	16
3.7.2.1 Análise térmica .....	16
3.7.2.2 Análise térmica diferencial (DTA) .....	17
3.7.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	17
3.7.2.4 Observação visual .....	17
3.7.2.5 Método dilatométrico .....	18
4 MICROSCOPIA ÓPTICA .....	18
4.1 Vantagens e Desvantagens no Uso do Microscópio Óptico .....	19
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
5.1 Equipamentos.....	20
5.2 Reagentes .....	20
5.3 Construção do Diagrama de Fases Através da Microscopia Óptica.....	24
5.4 Procedimento Experimental .....	25
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
6.1 Diagramas de Equilíbrio Sólido-Líquido do Sistema Tripalmitina + Triestearina .....	30

6.2 Polimorfismos .....	38
6.3 Temperatura Onset.....	41
6.4 O Uso da Microscopia Óptica (MO) no Estudo do Sistema Pseudo Binário Óleo de Palma + Triestearina.....	46
6.4.1 Comportamento de Fusão do Sistema Pseudo Binário Óleo de Palma + Triestearina.....	46
7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55
ANEXO 1 .....	63
ANEXO 2.....	64

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Molécula de glicerol (a) e triacilglicerol (b), respectivamente.....	4
<b>Figura 2</b> - Apresentação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético e (c) com solubilidade parcial na fase sólida.....	10
<b>Figura 3</b> – Formas polimórficas típicas de triacilgliceróis. Adaptado de SATO et al. (1999). .....	11
<b>Figura 4</b> - Formas polimórficas presentes nos compostos graxos de 4a até 4d. Fonte: COSTA, 2004.....	13
<b>Figura 5</b> – Comparação da composição em ácidos graxos do óleo de palma refinado usado neste trabalho e o óleo de palma estudado na literatura.....	21
<b>Figura 6</b> – Comparação entre as temperaturas de fusão do sistema tripalmitina (PPP) + triestearina (SSS) determinadas neste trabalho e os dados encontrados na literatura por meio de DSC. ■ Costa et al. (2011), ● este trabalho.....	29
<b>Figura 7</b> – Imagens do MO do sistema tripalmitina + triestearina para as frações $x_{PPP} \cong 0,10$ (Coluna 1) e $x_{PPP} \cong 0,20$ (Coluna 2) com aumento de 50 vezes.....	31
<b>Figura 8</b> – Diagrama de fase do sistema tripalmitina + triestearina: (●) fusão total da amostra e (■) primeiros traços de líquido observados no microscópio óptico.....	32
<b>Figura 9</b> – Imagens do MO do sistema tripalmitina + triestearina para a fração $x_{PPP} \cong 0,95$ com aumento de 50 vezes.....	34
<b>Figura 10</b> – Imagens do MO do sistema tripalmitina + triestearina, com aumento de 50 vezes, para $x_{PPP} \cong 0,30$ e $x_{PPP} \cong 0,40$ .....	36
<b>Figura 11</b> – Diagrama de fases do sistema tripalmitina + triestearina. (●) fusão das amostras, (■) primeiros traços de líquidos e (- e --) guias para visualização.....	37
<b>Figura 12</b> - Imagens do MO do sistema tripalmitina + triestearina para a fração $x_{PPP} \cong 0,80$ com aumento de 50 vezes.....	39
<b>Figura 13</b> – Diagrama de fase do sistema tripalmitina + triestearina. ● Temperatura de fusão, ■ Temperatura de aparecimento dos primeiros traços de líquido e × temperaturas de transição. .....	40
<b>Figura 14</b> – Curva térmica diferencial da triestearina pura.....	42
<b>Figura 15</b> - Curvas térmicas diferenciais para as composições $x_{PPP} \cong 0,10$ , $x_{PPP} \cong 0,20$ , $x_{PPP} \cong 0,30$ e $x_{PPP} \cong 0,40$ do sistema tripalmitina + triestearina.....	43

<b>Figura 16</b> – Diagrama de fases do sistema tripalmitina + triestearina. Os símbolos □ fusão total e ○ início da fusão são dados obtidos pelo microscópio óptico. Os dados obtidos por DSC são representados por: ■ temperatura de fusão total; ● temperatura eutética e Δ temperatura <i>onset</i> .....	45
<b>Figura 17</b> – Diagrama das temperaturas encontradas neste trabalho e temperaturas encontradas na literatura para o sistema pseudo binário óleo de palma + triestearina. ■ Costa et al. (2010b); ● este trabalho.....	48
<b>Figura 18</b> – Imagens do MO do sistema óleo de palma + triestearina na temperatura de 303,15 K: a) $x_{\text{óleo}} \cong 0,50$ , b) $x_{\text{óleo}} \cong 0,60$ , c) $x_{\text{óleo}} \cong 0,70$ , d) $x_{\text{óleo}} \cong 0,80$ , e) $x_{\text{óleo}} \cong 0,90$ , e f) $x_{\text{óleo}} \cong 1,00$ .....	50
<b>Figura 19</b> – Imagens do comportamento de fusão do óleo de palma. ....	51
<b>Figura 20</b> - Imagens do MO do sistema óleo de palma + triestearina na temperatura de 311,15 K: a) $x_{\text{óleo}} \cong 0,10$ , b) $x_{\text{óleo}} \cong 0,20$ , c) $x_{\text{óleo}} \cong 0,30$ , d) $x_{\text{óleo}} \cong 0,40$ , e) $x_{\text{óleo}} \cong 0,50$ , f) $x_{\text{óleo}} \cong 0,60$ , g) $x_{\text{óleo}} \cong 0,70$ , h) $x_{\text{óleo}} \cong 0,80$ e i) $x_{\text{óleo}} \cong 0,90$ .....	52
<b>Figura 21</b> – Diagrama de fase do sistema óleo de palma + triestearina. (●) representa a fusão total das amostras (linha <i>liquidus</i> ) e (- guia para visualização).....	53
<b>Figura 22</b> - Equipamento utilizado neste trabalho (adaptações com o MO).....	63
<b>Figura 23</b> – Estágio de aquecimento (procedimento experimental). ....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação de sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido .....	9
<b>Tabela 2</b> – Composição em ácidos graxos (% m/m) do óleo de palma refinado.....	22
<b>Tabela 3</b> – Provável composição do óleo de palma em triacilgliceróis .....	23
<b>Tabela 4</b> – Lista dos triacilgliceróis puros utilizados neste trabalho e suas estruturas químicas .....	24
<b>Tabela 5</b> - Temperaturas obtidas através da microscopia óptica (MO) para o sistema tripalmitina + triestearina. ....	27
<b>Tabela 6</b> – Desvios obtidos para o sistema tripalmitina + triestearina em relação aos dados da literatura (COSTA et al., 2011) .....	28
<b>Tabela 7</b> – Temperatura <i>onset</i> obtida por DSC e temperatura de aparecimento do primeiro traço de líquido obtido pelo MO do sistema óleo de palma + triestearina.....	44
<b>Tabela 8</b> – Temperaturas obtidas através da microscopia óptica para o sistema óleo de palma + triestearina. ....	47
<b>Tabela 9</b> – Desvios encontrados entre as temperaturas de fusão do sistema óleo de palma + triestearina encontrados na literatura e as temperaturas deste trabalho. ....	48

## NOMENCLATURA

A – Componente A

B – Componente B

C – Componente C

$T$  – temperatura

$L$  - líquido

$X_e$  – Composição específica

$x$  - fração molar

$\alpha$  - forma polimórfica instável; fração líquida

$\beta$  - forma polimórfica estável

$\beta'$  - forma polimórfica metaestável

$^\circ$  - estado padrão

*fus* - fusão

$i$  - componente  $i$ ; inicial

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

ESL - Equilíbrio Sólido-Líquido

ICTAC - International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

NIST - National Institute of Standards and Technology

DTA - Análise térmica diferencial

TOA - análise termoóptica

AD – Desvio absoluta

ARD – Desvio médio relativo

MO – Microscopia óptica/Microscópio óptico

$K$  – Temperatura em Kelvin

TAGs - Triacilgliceróis

PPP - Tripalmitina

POP - 1,3-Dipalmito-2-óleo triacilglicerol

POO – 1-Palmito-2,3-di-óleo triacilglicerol

SSS - Triestearina

## 1 INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são as principais matérias-primas na indústria de alimentos, lubrificante e sabões, assim como em matrizes lipídicas nas quais cosméticos e princípios farmacológicos ativos são adicionados. Além desses usos dos óleos vegetais, destacam-se aplicações como graxas, emulsificantes, resinas, plastificantes, surfactantes, tintas e revestimentos (TELES DOS SANTOS, 2010).

Os triacilgliceróis são responsáveis pelas propriedades termodinâmicas, de transporte e térmicas dos óleos vegetais, incluindo as propriedades relacionadas à fusão, cristalização e polimorfismo, determinando dessa forma a funcionalidade destas matérias-primas em variadas aplicações (TELES DOS SANTOS, 2010). Estas substâncias são formadas a partir da reação do glicerol e ácidos graxos. Podem apresentar ligações saturadas, sendo poucos reativos ou ligações insaturadas, sendo mais reativos e mais suscetíveis a termo-oxidação (GIESE, 1996).

Os sistemas graxos pesquisados neste trabalho fazem parte de um grupo de substâncias bastante utilizadas em indústrias de alimentos (produção de óleo de cozinha, maionese, margarina) e nas indústrias químicas (na fabricação de resina, tinta, sabão, biodiesel), dentre outros. Por outro lado, para que cada vez mais seja ampliada a utilização dessas substâncias, é necessária a obtenção de informações acerca das propriedades térmicas e físico-químicas dos componentes desses sistemas e com isso garantir a qualidade dos produtos. Sendo assim, é relevante destacar a importância do conhecimento dos diagramas de fases de misturas graxas nos processos de separação, assim como no desenvolvimento de novos processos e equipamentos de separação.

Métodos instrumentais de análises térmicas que, de maneira geral, fornecem dados mais precisos, como é o caso da DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória), tem sido muito empregados no estudo de sistemas graxos veja, por exemplo: (MacNaughtan et al., 2006; Himawan et al., 2007; Basso et al., 2010 e Costa et al., 2010b). Esta técnica mostra todas as transições que ocorrem abaixo da linha *liquidus*, mas não permite afirmar que tipo de transição ocorre, se uma reação peritética, eutética ou um polimorfismo, por exemplo. Para que se possam caracterizar as transições observadas são necessárias o emprego de outras técnicas, como Difração de Raios-X e a Microscopia Óptica, que geram informações significantes para a

compreensão das transições observadas através da DSC. Autores como, Himawan et al. (2007), Costa et al. (2009b) e Boodhoo et al. (2009), utilizaram essas técnicas.

A construção dos diagramas de fases é uma tarefa difícil porque os compostos graxos, inclusive os triacilgliceróis, segundo Sato et al. (2001), podem se solidificar com diferentes estruturas cristalinas. Essa capacidade é conhecida como polimorfismo e é profundamente influenciada pelas condições nas quais a cristalização ocorre como, por exemplo, taxa de aquecimento, massa da amostra e presença de impurezas. Frente a esses fatos, o estudo do equilíbrio sólido-líquido (ESL) destas substâncias se mostra bastante complexo e também necessário para o desenvolvimento de novos processos de separação ou otimização dos já existentes.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Contribuir com dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) de sistemas graxos.

### 2.2 Específico

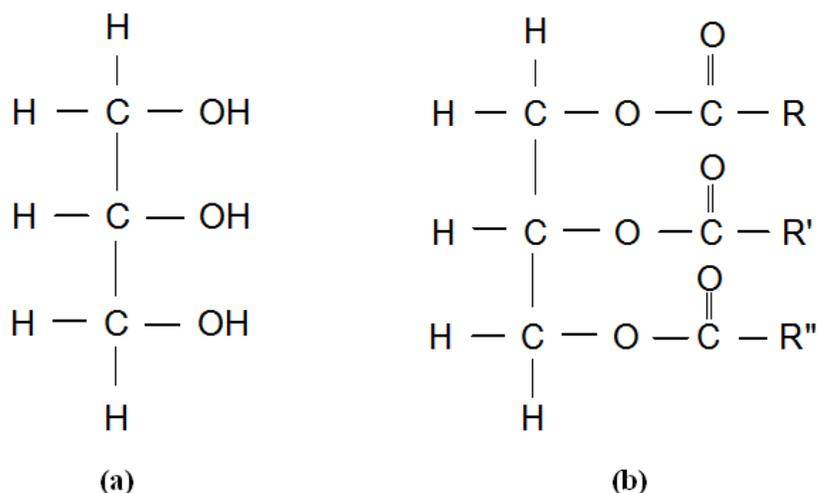
1. Determinar experimentalmente dados para a construção da linha “*liquidus*” através de microscopia óptica dos sistemas binários: tripalmitina + triestearina e óleo de palma + triestearina, cobrindo a faixa de concentração com frações molares variando de 0,00 a 1,00, com intervalos de 0,10.

2. Comparar os dados da microscopia óptica com dados experimentais já determinados destes sistemas através de outras técnicas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ácidos Graxos e Triacilgliceróis

Óleos e gorduras de origem vegetal e animal são compostos por triacilgliceróis, os quais representam cerca de 90% a 98% da sua massa total e a outra parte, é composta por monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos e outros componentes minoritários. São substâncias insolúveis em água, ou seja, hidrofóbicas, mas solúveis em solventes orgânicos. São produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos (MORETTO et al., 1998) e, quando se apresentam como líquidos à temperatura ambiente são chamados de óleos e na fase sólida são conhecidos como gorduras. Embora os triacilgliceróis (Figura 1b) possuam normalmente diferentes ácidos graxos, representados como R, R' e R'', estes podem também ser iguais. Os triacilgliceróis recebem nomes diversos, isso se deve ao tipo e posição dos três ácidos graxos na unidade de glicerol. Assim, os triacilgliceróis com apenas uma espécie de ácido graxo nas três posições são conhecidos como triacilgliceróis simples e recebem um nome ou nomenclatura de acordo com os ácidos que contém. Como exemplo, pode-se citar a triestearina, tripalmitina e trioleína. A triestearina e tripalmitina são sólidas em temperatura ambiente e a trioleína é líquida (SILVA, 2001)



**Figura 1** – Molécula de glicerol (a) e triacilglicerol (b), respectivamente.

Os ácidos graxos que formam os triacilgliceróis variam no tamanho ou tipo de cadeia, por exemplo, cadeias carbônicas longas ou ramificadas, saturadas ou insaturadas. Essas características influenciam bastante as propriedades termofísicas dos triacilgliceróis (HARTMAN e ESTEVES, 1982). Deste modo, na estrutura linear dos carbonos, o número de ligações duplas, a sua posição na cadeia e sua isomeria afetam não somente o ponto de fusão, mas a solubilidade, o conteúdo energético e a digestibilidade (BUTOLO, 2001).

### 3.2 Óleo de Palma

Muitos produtos alimentícios podem ser formulados a partir de óleos vegetais e um dos óleos que vem sendo requisitado para tais formulações é o óleo de palma que, de acordo com Babicz (2009), possui característica semi-sólida em temperatura ambiente, propriedade física necessária para uma infinidade de uso em alimentos como margarinas, óleos de fritura, dentre outros. Na obtenção de biodiesel, o óleo de palma se destaca, por ser o segundo óleo mais abundante no mundo e por ser proveniente da palma caracterizada pela produtividade superior entre todas as oleaginosas (KUEN SOON, 2001).

O óleo de palma possui a maior variação em termos de composição entre os demais óleos. É constituído por quantidades aproximadamente iguais de ácidos insaturados como, ácido oléico (39%), ácido linoléico (10%) e os ácidos saturados incluem o ácido palmítico (44%), ácido esteárico (5%). Consiste também de triacilgliceróis trisaturados (PPP), disaturados (POP) e monosaturados (POO), cada um com diferentes pontos de fusão (TIMMS, 1985).

Além desses componentes acima referidos, existem outros componentes minoritários, como carotenóides, tocoferóis, fitosteróis, glicolipídeos, fosfolipídeos, álcoois triterpênicos e hidrocarbonetos. Estes têm função importante na estabilidade e no curso de processamento do óleo. Os tocoferóis e carotenóides atribuem ao óleo de palma maior valor nutricional (GONÇALVES, 2004).

É tendência natural o óleo de palma se cristalizar na forma  $\beta'$ , o que o torna muito importante no preparo de bases de produtos com características de espalhabilidade. Além disso, é importante na formulação de produtos alimentícios devido sua composição química, sobretudo, quando é modificado pela interesterificação ou fracionamento (LIST, 2004). Kawamura (1980)

realizou estudo sobre o comportamento do óleo de palma e verificou que ele exibe 4 formas básicas de polimorfismo (sub- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'$  e  $\beta$ ).

A existência de tantos polimorfos dificulta o estudo da sua fase sólida e influencia na formulação e estabilidade de produtos feitos com essa matéria-prima.

### 3.3 Análises Térmicas

Segundo Mackenzie (1984), a definição “análise térmica” foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA). Envolve um conjunto de técnicas pelas quais as propriedades físico-químicas de uma substância, ou de seus produtos, gerados através de uma reação, são medidas em função do tempo, enquanto submetida a um programa de temperatura controlada (DANTAS, 2006). A utilização de métodos instrumentais de análises térmicas nas diversas áreas de pesquisa mostra-se vantajosa em relação às técnicas físico-químicas e analíticas (espectroscopia, cromatografia), pois apresentam maior número de informações e, além disso, são mais sensíveis, precisas e exatas (BARBOSA et al., 2009).

As amostras das substâncias são analisadas em condições controladas de temperatura, que pode ser um programa isotérmico ou rampa de aquecimento. Nessas condições, será obtido um gráfico (curva térmica diferencial) que mostra os eventos ocorridos, seja a troca de calor ou a variação de massa, além de outros dados (GIL, 2007).

Inoue et al. (2004); Costa et al. (2007a, 2009a, 2009b, 2009c, 2010a) e Boodhoo et al. (2009) empregaram calorimetria diferencial exploratória (DSC) no estudo de sistemas graxos. Com essa técnica é possível medir a perda ou ganho de calor resultante de uma alteração físico-química, ou seja, diferença de energia que é fornecida à amostra e a outro material de referência, quando é processada sob um programa controlado de temperatura. Os comportamentos térmicos que as substâncias podem apresentar são exotérmicos e endotérmicos.

As análises térmicas são empregadas em avaliações de diferentes matérias-primas, como polímeros, substâncias sintéticas e naturais, alimentos, fármacos e produtos cosméticos em geral (SILVA et al., 2007). É recomendado o uso de mais de uma técnica para evitar afirmações equivocadas acerca de algum evento que possa vir a ocorrer na amostra estudada.

Outra técnica valiosa que é bastante utilizada é a análise termomicroscópica, cujo princípio básico consiste de um tipo de análise termoóptica - TOA, onde se emprega a microscopia óptica. Com esta técnica é possível determinar o ponto de fusão, investigar o polimorfismo e também temperaturas de transição da matéria-prima. Nesse caso, a análise é executada aplicando-se rampas de aquecimento que são controladas por meio de uma placa aquecedora e de um acessório específico. Na placa aquecedora é introduzida uma lâmina contendo amostra do material a ser analisado e, simultaneamente ao aquecimento, as partículas são diretamente visualizadas no microscópio óptico, o que permite ver a temperatura em que as transições térmicas ocorrem (por exemplo, a fusão) (BROWN, 2004; LACHMAN et al., 1986; BARBOSA et al., 2009)

### **3.4 Equilíbrio Sólido-Líquido**

O conhecimento do equilíbrio sólido-líquido é útil para muitos setores industriais que usam como matéria-prima principal os óleos e gorduras que, dependendo de seus componentes, apresentam propriedades físico-químicas diferentes. Dessa maneira, o interesse pelos processos de separação que envolvem uma fase sólida e uma fase líquida cresce, visto que a cada dia surgem novos produtos químicos, alimentícios, farmacêuticos, com características diferenciadas.

De tal modo, o comportamento das fases de misturas graxas reflete as interações intermoleculares, seja entre as mesmas moléculas ou entre moléculas diferentes. Isso é um fator importante nos estudos sobre o comportamento das fases sólida e líquida e suas propriedades físicas (YOSHIMOTO et al., 1991; INOUE et al., 1992, 1993; CEDEÑO et al. 2001; ZHANG et al., 2001). Partindo desse ponto de vista, muitos relatos vêm sendo feitos e, além disso, outras pesquisas que estão em andamento abordam o assunto de forma sistemática.

Os dados termodinâmicos do equilíbrio de fases são bases que permitem estabelecer relações para a compreensão do comportamento apresentado por duas ou mais fases que estão em contato. A compreensão do equilíbrio de fase se dá através de fórmulas que abrangem propriedades mensuráveis como temperatura, pressão e composição, além de propriedades termofísicas como entalpia de fusão, capacidades caloríficas e outras mais (BOROS, 2005).

Em caso de desenvolvimento dos modelos termodinâmicos deve-se ter atenção especial para que eles possam prever o equilíbrio de maneira satisfatória, já que, os cálculos de

equilíbrio da fase são indispensáveis na predição de fases e de suas composições em muitos processos industriais (RANGAIAH, 2001).

### **3.5 Tipos de Sistemas e Diagramas de Fases Sólido-Líquido**

Quando os componentes de uma mistura encontram-se em equilíbrio sólido-líquido, têm a capacidade de apresentar comportamentos distintos, proporcionando a geração de alguns tipos de sistemas, cada um com características próprias. Esses sistemas são classificados de acordo com o número de componentes, as propriedades e miscibilidades dos mesmos. As possíveis combinações somam em número e complexidade, de acordo com o número de componentes do sistema. É possível uma visão geral dos principais tipos de diagrama de fases que podem ser obtidos com até dois componentes na Tabela 1 (NÝLVT,1977).

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

Nº. Comp.	Classe	Grupo	Propriedades
1	I	a	Uma simples modificação
		b	Ponto triplo abaixo da pressão atmosférica Ponto triplo acima da pressão atmosférica
	II	a	Várias modificações
		b	Todas as modificações estáveis Uma modificação instável
2	I	a	Componentes imiscíveis na fase sólida
		a <sub>1</sub>	Componentes não formam um composto estequiométrico
		a <sub>2</sub>	Componentes completamente miscíveis na fase líquida
		a <sub>3</sub>	Componentes parcialmente miscíveis na fase líquida
		b	Componentes imiscíveis na fase líquida
		b <sub>1</sub>	Componentes formam um composto estequiométrico
		b <sub>2</sub>	Composto estável até o seu ponto de fusão Composto instável no seu ponto de fusão
	II	a	Componentes completamente miscíveis na fase sólida
		a <sub>1</sub>	Componentes não formam um composto sólido
		a <sub>2</sub>	Curva de fusão sem um máximo ou mínimo
		b	Curva de fusão exibe um máximo ou mínimo Componentes formam um composto sólido
	III	a	Componentes parcialmente miscíveis na fase sólida
		b	Componentes possuem pontos de fusão próximos Componentes possuem pontos de fusão distantes

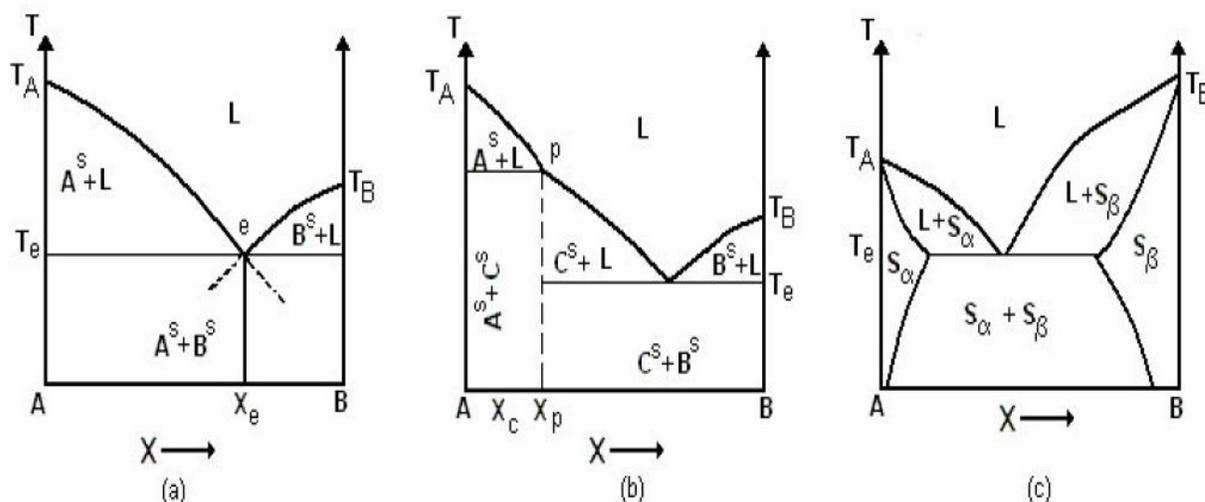
Fonte: NÝLVT (1977)

O diagrama de fase representa as relações entre os diversos estados de uma determinada substância. Deste modo, com os sistemas de equilíbrio sólido-líquido, formam-se muitos tipos de diagramas de fase, complexos ou não. No caso dos sistemas graxos, são dois os tipos mais conhecidos de diagramas de fases, um deles é aquele no qual aparece o ponto eutético, no qual os dois compostos puros A e B, na forma sólida, estão em equilíbrio com uma solução líquida de composição específica  $X_e$ , representado na Figura 2a. No outro tipo encaixam-se os diagramas nos quais há a formação de um composto C, que é instável em sua temperatura de fusão e tem como característica o aparecimento do ponto peritético (SHIBUYA et al., 1993).

Quando o composto formado é estável na sua temperatura de fusão, isto é, o material fundido possui a mesma composição do composto C, surge um ponto congruente. Caso o

material obtido na fusão do composto C tenha uma composição diferente, tem-se um ponto incongruente ou ponto peritético representado na Figura 2b. Para sistemas que apresentam solubilidade parcial, formando uma solução sólida, é indicada uma região nos extremos dos diagramas de fases, como pode ser observado na Figura 2c.

Como já foi visto, muitos diagramas de fase de sistemas graxos (sistemas binários) apresentam ponto eutético e se enquadram na categoria I-a1 e outros que apresentam ponto peritético se encaixam na categoria I-b2, como indicado na Tabela 1.



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

### 3.6 Polimorfismo

O polimorfismo é entendido como a capacidade de determinadas moléculas apresentarem diferentes formas cristalinas, dependendo das distintas interações moleculares ocorridas no sólido (BOROS, 2005).

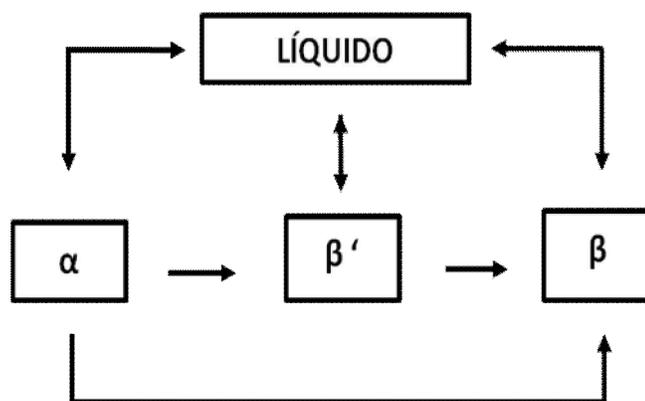
O empacotamento molecular dos triacilgliceróis é determinado por condições termodinâmicas que regem o comportamento de sistemas sólido-líquido. Assim, o polimorfismo está relacionado às mudanças de fase e modificações estruturais dos compostos sólidos. Este fenômeno afeta significativamente as propriedades físicas dos produtos finais (GARTI, 1988b)

como, gorduras comestíveis, por exemplo, o chocolate, margarina e outros produtos como, os cosméticos.

Os triacilgliceróis apresentam polimorfismo, que é fortemente influenciado pela transferência de calor, de massa e de quantidade de movimento durante as condições de cristalização (QUAST, 2008). Fatores como a taxa de resfriamento e agitação influenciam o empacotamento das cadeias hidrocarbonadas dos triacilgliceróis, resultando assim em três formas cristalinas básicas que são a alfa ( $\alpha$ ), beta prima ( $\beta'$ ) e beta ( $\beta$ ).

Pelo comportamento da cristalização dos triacilgliceróis é possível identificar algumas propriedades físicas como consistência e plasticidade das gorduras (MAZZANTI et al., 2003; CZERNIAK et al., 2005; PISKA et al., 2005), mas as formas cristalinas diferem entre si em muitas propriedades, incluindo ponto de fusão e estabilidade (D'SOUZA et al., 1990). De tal modo, a forma  $\alpha$  possui menor estabilidade termodinâmica e se transforma facilmente nas formas  $\beta'$  ou  $\beta$ , dependendo do tratamento térmico. Estudos realizados por meio da técnica de difração de raios-X indicaram que as formas  $\alpha$  e  $\beta'$  podem ser cristalizadas partindo diretamente de uma gordura líquida. Já a forma  $\beta$  pode ser obtida pela cristalização de uma gordura líquida, pela transformação da forma  $\beta'$  ou da forma  $\alpha$  (MARANGONI e MCGAULEY, 2003).

É possível observar as diversas transformações polimórficas que envolvem a cristalização de triacilgliceróis através da Figura 3. As formas  $\alpha$  e  $\beta'$  foram cristalizadas diretamente da forma líquida em condições apropriadas, sendo que, essas transformações polimórficas ocorrem da forma com menor estabilidade ( $\alpha$ ) para a forma mais estável ( $\beta$ ) podendo passar ou não através da forma ( $\beta'$ ).

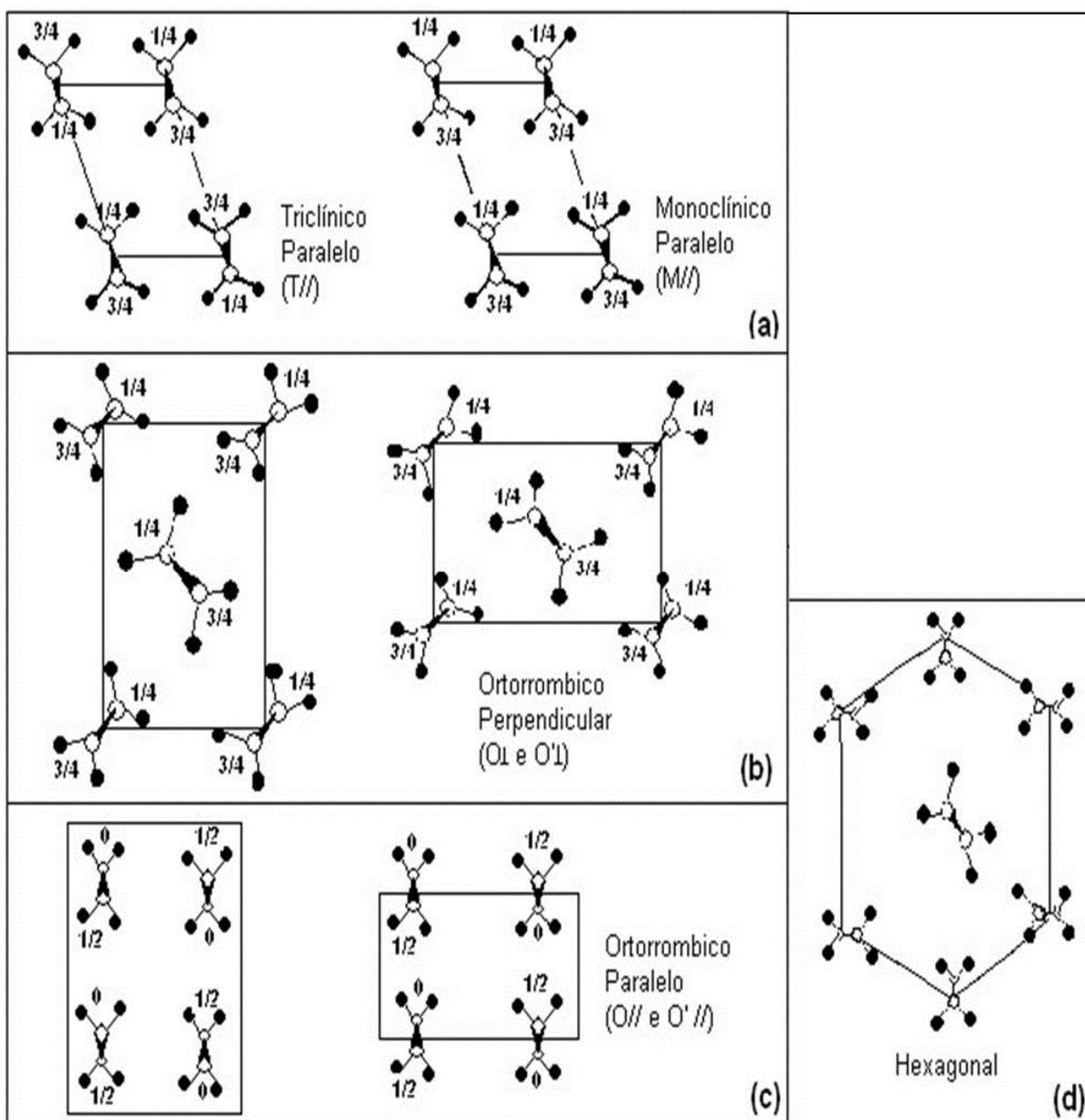


**Figura 3** – Formas polimórficas típicas de triacilgliceróis. Adaptado de SATO et al. (1999).

Alguns autores, como Chapman (1962), Timms (1984), Garti (1988a), Hernqvist (1990), Won (1993) e Elizabettini (1996), já haviam tratado do assunto, classificando as formas polimórficas dos triacilgliceróis basicamente em forma  $\alpha$  (alfa), com arranjo cristalino hexagonal mostrado na Figura 4d,  $\beta'$  (beta-prima), com arranjo ortorrômbico mostrado na Figura 4b ou 4c e  $\beta$  (beta), com arranjo triclinico mostrado na Figura 4a.

As propriedades físicas dos componentes de sistemas graxos sempre devem ser levadas em consideração, pois são importantes em emulsões, cremes vegetais, gorduras para cozimento e fritura e estão, de forma geral, associadas aos comportamentos de cristalização, as formas cristalinas obtidas e a fusão.

As características de textura de um produto gorduroso solidificado estão amplamente relacionadas ao tipo de cristal formado. Gorduras com cristais na forma  $\beta'$  são mais macias, propiciam boa aeração e propriedades de cremosidade. Ao contrário, a forma polimórfica  $\beta$  tende a produzir cristais granulares largos, gerando produtos arenosos e com baixo potencial de aeração (SATO, 2001). Ainda se tratando de produtos oriundos de gorduras, por exemplo, os cristais  $\beta'$  atribuem aos produtos finais uma superfície suave e brilhante, pelo fato de serem pequenos e por incorporarem grandes volumes de líquido; os cristais na forma  $\beta$  constituem grande aglomerados em forma de agulhas, dando ao produto uma textura áspera (D'AGOSTINI, 2001).



**Figura 4** - Formas polimórficas presentes nos compostos graxos de 4a até 4d. Fonte: COSTA, 2004.

A estrutura polimórfica é determinada, principalmente, pela taxa de nucleação, sendo governada por fatores termodinâmicos e cinéticos segundo a Lei de Ostwald. Mas, quando a nucleação é induzida por fatores cinéticos como, por exemplo, o super-resfriamento ou supersaturação, a Lei de Ostwald prediz que a mudança de fases ocorre através de sucessivas transformações até atingir a forma mais estável. Quando os fatores cinéticos são minimizados por

meio de influências externas como pressão, alteração de temperatura, a Lei de Ostwald não é mais válida e a nucleação das formas mais estáveis acontece diretamente (SATO, 2001).

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

Para a determinação experimental dos diagramas de fase a maior dificuldade encontrada é estabelecer o equilíbrio, que na maioria das vezes é obtido de forma incompleta e muito lenta (HAASE e SCHÖNERT, 1969).

Os métodos utilizados para se determinar experimentalmente os diagramas de fase dividem-se em métodos estáticos e métodos dinâmicos.

#### **3.7.1 Métodos Estáticos**

Neste grupo assume-se que o equilíbrio de fases é estabelecido em um sistema heterogêneo e, de acordo com os procedimentos empregados, pode ser subdividido em métodos analíticos e sintéticos (NÝVLT, 1977).

##### **3.7.1.1 Métodos analíticos**

Os componentes do sistema são misturados em uma proporção adequada de modo a se obter uma fase sólida em excesso em uma temperatura determinada. O sistema é fechado e mantido termostaticamente a uma temperatura constante por tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio. Amostras da fase sólida e da fase líquida são então retiradas e analisadas.

Na aplicação desta técnica existem alguns fatores que devem ser levados em consideração, pois dificultam que o processo seja eficaz. São elas:

- ✓ Pesagem dos componentes em uma proporção adequada de modo a se obter no equilíbrio uma única fase sólida;

- ✓ Desenvolvimento de um equipamento que permita atingir realmente o estado de equilíbrio (temperatura, agitação, etc);
- ✓ Determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio;
- ✓ Desenvolvimento de métodos para retirada das amostras no equilíbrio;
- ✓ Determinação precisa da composição das fases em equilíbrio.

### 3.7.1.2 Métodos sintéticos

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

#### ✓ Métodos politérmicos

Os componentes do sistema são pesados e colocados em um recipiente fechado com agitação constante e a temperatura é aumentada vagarosamente até que se determine a temperatura exata em que o sólido se dissolveu.

Trabalhos como o de Lohmann e Gmehlink (2001) e Wittig et al. (2001), que utilizaram métodos estáticos/sintéticos/politérmicos podem ser encontrados na literatura.

#### ✓ Métodos isotérmicos

Quantidades pequenas de solvente são adicionadas a um sistema heterogêneo cuja composição é conhecida e a temperatura é termostaticamente controlada. Depois de cada adição, o sistema é agitado por um longo período à temperatura constante e o procedimento é repetido até

que o sólido desapareça. A composição do equilíbrio é calculada a partir do componente inicial e da porção de solvente adicionada.

Métodos estáticos/sintéticos/isotérmicos foram empregados por Zhang et al. (1998) e Tavares et al. (1999).

### **3.7.2 Métodos Dinâmicos**

Um sistema de composição conhecida é aquecido ou resfriado continuamente e, durante todo o processo de aquecimento ou resfriamento, sua temperatura é monitorada. Algumas propriedades físicas do sistema, como a entalpia e o volume, entre outras, podem ser usadas para identificação do equilíbrio. Para esta identificação, a amostra deve ser tão pequena quanto possível, de modo a evitar um gradiente de temperatura e composição. O instrumento usado para medir a temperatura deve estar dentro da amostra para que não exista nenhuma diferença de temperatura entre a amostra e o aparelho medidor. Por isso, é necessário calibrar o medidor com sistemas conhecidos para tornar mínimos os erros ligados aos efeitos dos gradientes anteriormente mencionados (HAASE e SCHÖNERT, 1969). Na aplicação dos métodos dinâmicos abaixo enumerados, pode-se ter como referência Haase e Chönert (1969) e Nývlt (1977).

#### **3.7.2.1 Análise térmica**

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

Análises térmicas podem ser empregadas no estudo de uma série de materiais, sejam eles alimentos, materiais poliméricos, substâncias naturais ou sintéticas, fármacos e cosméticos (OLIVEIRA; PAOLA e MATOS, 2004).

### 3.7.2.2 Análise térmica diferencial (DTA)

Esta se utiliza de uma amostra referência, cujas propriedades térmicas são semelhantes às da amostra a ser analisada, mas que não apresenta mudança de fase na mesma região da amostra em estudo. A amostra manipulada como referência e a amostra em estudo são aquecidas ou resfriadas simultaneamente nas mesmas condições. Durante a transição de fase que ocorre na amostra, a temperatura permanece constante, havendo uma diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência. Considera-se a temperatura do sistema como sendo a temperatura de transição de fases. Neste método usa-se também a entalpia do sistema na análise da transição de fase.

As curvas DTA são registradas de maneira que  $\Delta T$  esteja em função da temperatura (T) ou do tempo (t). Os eventos são apresentados na forma de picos. Os picos ascendentes caracterizam os eventos exotérmicos e os descendentes os endotérmicos (WENDLANDT, 1986; MACHADO; MATOS, 2004).

### 3.7.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nesta técnica, uma amostra de referência e outra amostra a ser analisada são submetidas a uma taxa de aquecimento constante e quando algum evento térmico ocorre na amostra, o equipamento detecta a diferença de temperatura entre eles e avalia a quantidade de calor que foi absorvida ou liberada pela amostra (WENDLANDT, 1986; MACHADO; 2004).

### 3.7.2.4 Observação visual

A amostra é aquecida ou resfriada em recipiente transparente; o aparecimento ou desaparecimento da fase líquida é observado junto com a temperatura na qual ocorre a transição. Quando se utiliza técnicas auxiliares para tornar os resultados mais precisos, a mudança de fase também pode ser reconhecida por uma mudança de cor, do índice de refração, turbidez, etc. Domanska (1996) e Lohmann et al. (1997) utilizaram este método.

### 3.7.2.5 Método dilatométrico

Neste caso o volume da amostra é medido em um dilatômetro em função da temperatura. A mudança no número de fases é verificada por um salto na curva do volume versus temperatura.

Esta técnica é muito útil no estudo do comportamento de materiais, como por exemplo, a transformação martensítica, a retração de uma cerâmica à verde durante o processo de sinterização, a temperatura de transição vítrea e a cinética de transformações de fase no estado sólido (SPEYER, 1993).

Para recomendar um método simples que seja universal para um possível tipo de sistema, é necessário escolher através de várias considerações, algumas vezes até por meio de experimentos preliminares, qual é o método que produz os resultados mais confiáveis ou fazer a combinação de métodos.

## 4 MICROSCOPIA ÓPTICA

O aperfeiçoamento do microscópio óptico determinou o avanço das pesquisas em muitas áreas da ciência. De forma gradativa foi empregado no estudo de sistemas de equilíbrio de fases, mesmo que de forma ainda adaptada. É uma abordagem visual, simples, usada na investigação e compreensão dos eventos térmicos ocorridos, por exemplo, no processo de fusão. Esta análise do processo é feita por meio das imagens obtidas, que mostram os comportamentos do sistema estudado, sejam as formas cristalinas ou características não bem definidas por outros métodos.

Não é considerado um método de análise térmica, mas será a etapa principal desse trabalho através da qual será feita a determinação das temperaturas de fusão dos sistemas graxos e também serão averiguados os limites das regiões de equilíbrio entre sólido e líquido. Será a partir das imagens obtidas que se verificará a presença ou não de líquido em certa fração molar e temperatura.

#### 4.1 Vantagens e Desvantagens no Uso do Microscópio Óptico

As limitações podem estar relacionadas a:

- ✓ Adaptação de equipamentos que podem levar a visualizações não precisas das variações ou transição de fase das amostras;
- ✓ Ocorrência de erros técnicos ou mecânicos no controle da luz ou temperatura dos equipamentos adaptados;
- ✓ As alterações identificadas nas imagens podem não ser o resultado de uma variação em termos característicos da mistura e consequentemente ocorrer interpretações equivocadas.

Outra questão é que o microscópio utilizado não possibilita análises com variações de temperaturas menores que 25 °C, o que não é o caso desse estudo.

Algumas vantagens são:

- ✓ As imagens possibilitam o aprofundamento no entendimento do fenômeno de transições de fase encontradas em análises de DSC, por exemplo;
- ✓ Permite realizar filmagens ou capturar imagens do processo de cristalização ou fusão das amostras em diferentes concentrações, de forma a propor as regiões de transição de fases que ocorrem no sólido formado;
- ✓ É prático e emprega pouca quantidade de material nas análises.

Além dessas vantagens, a microscopia óptica fornece subsídio para o estudo de vários fenômenos que relacionam calor e transição de fases e também pode ser empregada na identificação de formas polimórficas presentes na mistura.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados todos os reagentes utilizados neste trabalho, a maneira como foram preparados os sistemas estudados e os equipamentos utilizados. Serão considerados e comentados alguns pontos da microscopia óptica como a construção do diagrama de fases.

### 5.1 Equipamentos

- ✓ Microscópio Óptico (1) (DM LM; Leica, Reino Unido) equipado com um estágio de aquecimento (2) (FP82HT; Mettler Toledo, Inglaterra) conectado a uma central de processamento e controladora de temperatura (3) (FP 90; Mettler Toledo, Inglaterra). Ao microscópio óptico está acoplada uma câmera (4), através da qual é possível obter as imagens das amostras. O esquema do equipamento pode ser visualizado no Anexo 1;
- ✓ Balança analítica (Mark 210 A, Tecnal, Brasil);

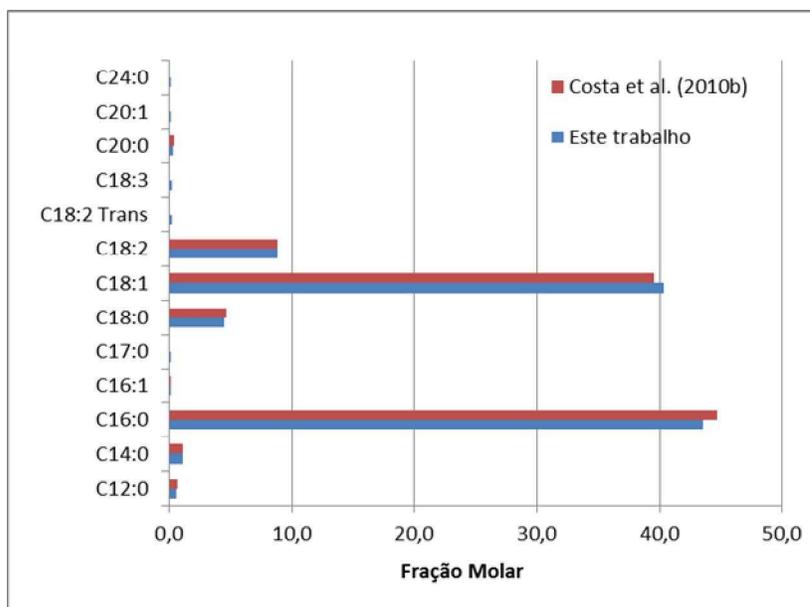
A balança analítica está disponível no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT) do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP. Os demais equipamentos (montagem do microscópio óptico) estão disponíveis no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP.

### 5.2 Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos foram: triestearina (Sigma; 99%; Alemanha), tripalmitina (Sigma; 99 %; Alemanha) e óleo de palma refinado fornecido pela Agropalma S/A.

A composição do óleo de palma em ácidos graxos foi determinada por cromatografia gasosa de acordo com a metodologia oficial da AOCS. Esta análise foi feita pelo Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP e os resultados são visualizados na Tabela 2. A análise comparativa da composição em ácidos graxos do óleo de

palma refinado usado neste trabalho e o óleo de palma estudado na literatura mostra que não há variação significativa entre eles, conforme a Figura 5.



**Figura 5** – Comparação da composição em ácidos graxos do óleo de palma refinado usado neste trabalho e o óleo de palma estudado na literatura.

De acordo com a Figura 5 e a Tabela 2, nota-se que há uma diferença de aproximadamente 1 e 2% para os componentes C18:1 e C16:0, respectivamente. Mas, estes valores comparados ao conjunto das composições não são tão significativos de modo que, neste estudo, pode-se considerar que os dois óleos tenham propriedades muito próximas.

A provável composição do óleo de palma em triacilgliceróis (TAGs) foi obtida a partir de um *software* desenvolvido por Ceriani (2007), para o qual foi necessário fornecer informações como a composição de ácidos graxos em massa (Tabela 2) e o teor de 7,9% de TAGs trisaturados presentes no óleo de palma (CHUAN HO, 1976). O *software* é fundamentado no método estatístico sugerido por Antoniosi Filho (1995) que baseia-se nas teorias da distribuição “casual” e “1,3-casual 2-casual”. A teoria da distribuição “casual” estabelece que os ácidos graxos se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente entre as três posições da molécula do glicerol (CERIANI, 2005). O resultado dos prováveis TAGs, gerado pelo *software* mencionado foram normalizados (desconsiderando TAGs com porcentagem molar < 0,5%). A partir daí, construiu-se a Tabela 3.

Na tabela 4 são mostrados os triacilgliceróis puros (tripalmitina e triestearina) e suas respectivas informações.

**Tabela 2** – Composição em ácidos graxos (% m/m) do óleo de palma refinado

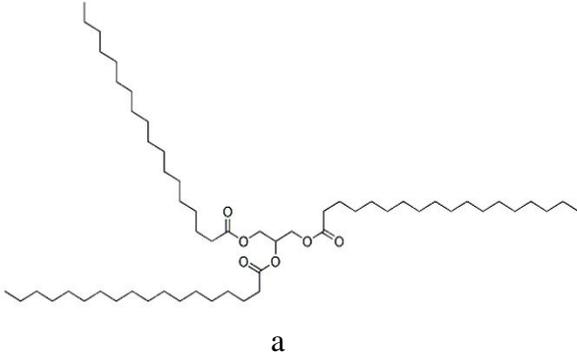
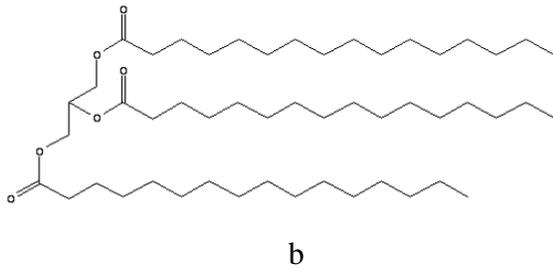
Ácidos Graxos	Grupos	%
Láurico (L)	C12:0	0,39
Mirístico (M)	C14:0	0,92
Palmítico (P)	C16:0	41,29
Palmitoleico (Po)	C16:1	0,14
Margárico (Mg)	C17:0	0,10
Esteárico (S)	C18:0	4,73
Oleico (O)	C18:1	42,20
Linoleico (Li)	C18:2	9,16
Linoelaídico ( $Li_{trans}$ )	C18:2 <i>Trans</i>	0,18
Linolênico (Ln)	C18:3	0,22
Araquídico (A)	C20:0	0,38
Gadoleico (G)	C20:1	0,15
Lignocérico (Lg)	C24:0	0,13

**Tabela 3** – Provável composição do óleo de palma em triacilgliceróis

Principais triacilgliceróis	Grupo NC:ND	PM	Óleo de Palma
		g/mol	% molar
LOP	46:1	777,26	0,57
PPP	48:0	807,33	5,53
MOP	48:1	805,32	1,45
PPS	50:0	835,39	1,71
POP	50:1	833,37	28,82
PLiP	50:2	831,35	6,27
POS	52:1	861,42	5,95
OOP	52:2	859,41	23,80
PLiS	52:2	859,41	1,30
PLiO	52:3	857,39	10,36
LiLiP	52:4	855,38	1,07
OOS	54:2	887,46	2,46
SLiO	54:3	855,44	1,01
OOO	54:3	885,44	5,40
OOLi	54:4	883,43	3,53
LiLiO	54:5	881,41	0,77

NC - Número de carbono na molécula dos TAGs; ND - Número de duplas ligações na molécula dos TAGs; L= Laurico; S= ácido esteárico; O= ácido oléico; Li= ácido linoléico; P= ácido palmítico; Ma= ácido margárico; L= ácido láurico.

**Tabela 4** – Lista dos triacilgliceróis puros utilizados neste trabalho e suas estruturas químicas

Triacilgliceróis	P M	$T_{fus}$ [K]	Estrutura
Triestearina	891,48	(345,55) *345,27	 <p style="text-align: center;">a</p>
Tripalmitina	807,32	(338,55) *338,79	 <p style="text-align: center;">b</p>

(a, b: NIST, 2010). As temperaturas de fusão indicadas entre parênteses foram obtidas neste trabalho (por microscopia óptica). As temperaturas fora dos parênteses foram encontradas na literatura (por DSC); \*Costa et al.(2010b)

### 5.3 Construção do Diagrama de Fases Através da Microscopia Óptica

Em meio às várias técnicas que podem ser empregadas no estudo do equilíbrio de fases sólido-líquido de sistemas graxos, a microscopia óptica é uma ferramenta útil, uma vez que através dela também é possível construir os diagramas de fases além de que ainda é possível estabelecer as fronteiras entre as regiões de equilíbrio, sólido, sólido-líquido e somente líquido por tratar-se de um método visual.

Os diagramas de fase são considerados como um mapa, útil no estudo de todos os tipos de sistemas graxos. Isso porque os diagramas indicam as fases presentes em equilíbrio termodinâmico. Deste modo, o diagrama de fases demonstra o comportamento que muitos componentes apresentam numa determinada condição termodinâmica, por exemplo, no decurso

do resfriamento ou do aquecimento, mostra as mudanças atribuídas às diferentes estruturas cristalinas que passam de formas de menor estabilidade para outras mais estáveis, adequando-se às novas condições a que estão sendo submetidas.

Neste trabalho, os dados experimentais para a construção do diagrama de fase sólido-líquido foram obtidos por meio de um microscópio óptico, ao qual foi adaptado um sistema de aquecimento e uma câmera fotográfica que possibilita o registro das imagens. As corridas experimentais, às quais as amostras foram submetidas, se realizaram a uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em uma primeira etapa (30 a  $60^{\circ}\text{C}$ ), escolhida de modo que fosse possível visualizar transições que ocorrem a baixas temperaturas e que de alguma forma não houvesse alterações consideráveis nas propriedades físicas da amostra. Já a segunda etapa ocorreu com uma taxa de aquecimento de  $0,1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Com isso foi possível observar a temperatura de aparecimento dos primeiros traços de líquido e a temperatura de fusão de cada amostra das diferentes frações molares do sistema. De posse destes valores de temperatura, constuiu-se a linha *Liquidus* do diagrama de equilíbrio.

#### 5.4 Procedimento Experimental

As amostras utilizadas foram preparadas misturando-se quantidades previamente conhecidas dos triacilgliceróis e do óleo de palma, de modo a obter-se a fração molar desejada para cada um dos sistemas: tripalmitina + triestearina e óleo de palma + triestearina. Após a pesagem, as amostras foram fundidas à temperatura constante de  $100^{\circ}\text{C}$  e homogeneizadas. Após a fusão foram mantidas à temperatura ambiente, até seu uso no microscópio óptico com estágio de aquecimento.

Uma pequena quantidade de cada uma das amostras da mistura tripalmitina + triestearina foi depositada sobre uma lamínula de vidro e em seguida colocada no interior do estágio de aquecimento e este, por sua vez, no caminho do feixe de luz do microscópio (vide imagem do esquema no Anexo 2). Foi então iniciada a primeira parte da corrida compreendida entre as temperaturas de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $60^{\circ}\text{C}$ . Nesta etapa as imagens foram capturadas a cada  $2^{\circ}\text{C}$ , ou seja, a cada minuto. Nesta temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  a amostra foi mantida por 2 minutos após os quais deu-

se início a segunda rampa de aquecimento a uma taxa de  $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a fusão total das amostras. Nesta etapa, as imagens foram capturadas a cada  $0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , ou seja, a cada 2 minutos.

Para a mistura pseudo binária (óleo de palma + triestearina), por ser a temperatura de fusão do óleo significativamente menor que a temperatura de fusão da triestearina, uma pequena quantidade de amostra fundida foi colocada sobre uma lamínula de vidro e em seguida coberta por outra lamínula. As amostras foram colocadas em embalagens plásticas, para prevenir impurezas e, resfriadas em freezer até a temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Este procedimento foi adotado para tentar garantir que ao ser colocada no microscópio a amostra estivesse sólida. Para a visualização no microscópio foi utilizada a lamínula com a melhor cobertura de amostra. A aquisição de imagens foi conduzida da mesma forma já descrita para a mistura tripalmitina + triestearina. Mas, neste caso, só se consideram os resultados obtidos para a fusão total da amostra, considerar transições observadas a temperaturas próximas à temperatura ambiente seria um erro já que o microscópio utilizado não possui sistema de resfriamento e também porque o óleo de palma (sistema multicomponente) está parcialmente líquido a temperatura ambiente.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na determinação dos diagramas de fases dos sistemas tripalmitina + triestearina e óleo palma + triestearina. Para facilitar a interpretação destes dados experimentais, cada sistema estudado é apresentado e discutido separadamente.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram comparados com dados de Costa et al. (2010b) e Costa et al. (2011) determinados pela Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Este trabalho traz como inovação, comparado aos resultados já determinados por Costa et al. (2010b), a delimitação das regiões onde o líquido é observado, ou seja, as fronteiras entre uma região onde só sólido existe e uma região de equilíbrio sólido-líquido.

Para garantir a avaliação dos dados experimentais deste estudo em comparação com dados encontrados na literatura, foram calculados o desvio absoluto (AD)<sup>1</sup> e o desvio médio relativo (ARD)<sup>2</sup>.

As temperaturas de fusão, quando determinadas visualmente, são caracterizadas pela completa ausência de cristais na amostra. É desta forma que se estabelece a fusão completa da amostra através da microscopia. As temperaturas de fusão determinadas para o sistema tripalmitina + triestearina são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Temperaturas obtidas através da microscopia óptica (MO) para o sistema tripalmitina + triestearina.

$x_{PPP}$	$T_{\text{fusão}} \text{ [K] (MO)}$
0.0000	346,15
0,0951	345,35
0,2005	344,75
0,2922	344,35
0,4028	343,55
0,4881	342,35
0,5998	341,65
0,6789	337,35
0,7895	337,65
0,8936	338,35
0,9486	338,75
1,0000	339,25

Como mencionado anteriormente, as temperaturas determinadas para o sistema tripalmitina + triestearina foram comparadas com as temperaturas medidas anteriormente por Costa et al. (2011). Mas, para se ter uma análise quantitativa dos valores em questão faz-se necessário comparar a temperatura de fusão dos dados experimentais aqui apresentados com a

$$^1 AD = |T_{i,literatura} - T_{i,experimental}|$$

$$^2 ARD = \left( \sum_{i=1}^i RD / n \right); RD = \frac{|T_{i,literatura} - T_{i,experimental}|}{T_{i,literatura}} \times 100$$

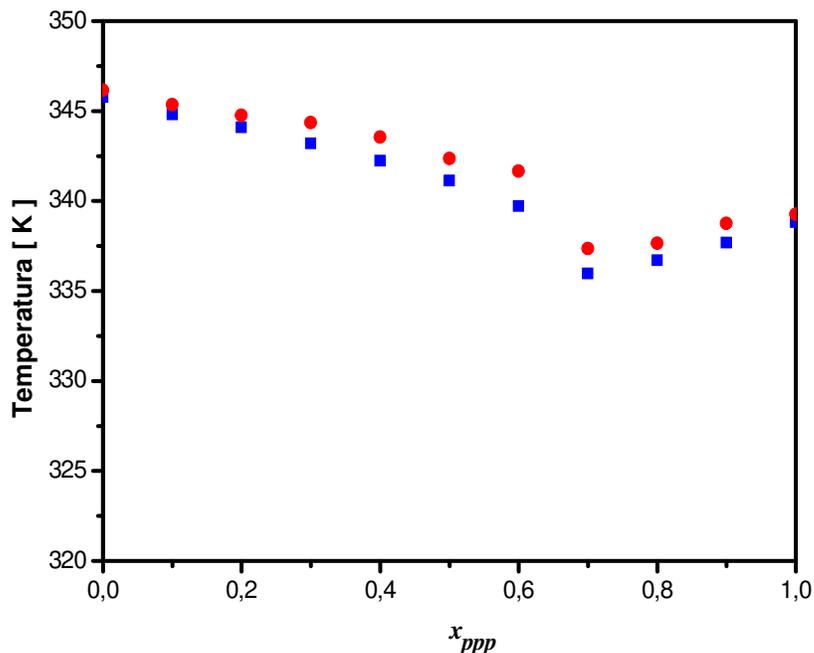
temperatura de fusão encontrada na literatura, sempre na mesma composição. Assim, optou-se por interpolar os pontos experimentais através de uma equação polinomial.

Na Tabela 6 são apresentados os desvios encontrados para cada composição do sistema tripalmitina + triestearina. O desvio médio absoluto encontrado entre os dados da literatura e os dados experimentais foi de 0,93 K e um desvio médio relativo de 0,27%, o que reflete a boa qualidade dos dados experimentais deste trabalho, visto que foram comparados resultados determinados por técnicas diferentes.

**Tabela 6** – Desvios obtidos para o sistema tripalmitina + triestearina em relação aos dados da literatura (COSTA et al., 2011)

$x_{ppp}$	$T_{\text{fusão}}$ [K] (MO)	Desvio Absoluto	Desvio Relativo (%)
0,0000	346,15	0,4600	0,1329
0,0951	345,35	0,2470	0,0715
0,2005	344,75	0,7628	0,2213
0,2922	344,35	1,2612	0,3662
0,4028	343,55	1,3127	0,3821
0,4881	342,35	0,8180	0,2389
0,5998	341,65	1,8767	0,5493
0,6789	337,35	1,7403	0,5159
0,7895	337,65	0,9716	0,2878
0,8936	338,35	0,6658	0,1968
0,9486	338,75	0,5343	0,1577
1,0000	339,25	0,5377	0,1585

Neste trabalho não foi possível realizar um estudo detalhado dos desvios nos valores das temperaturas de fusão inerentes apenas a técnica da microscopia devido ao tempo consumido para realização de cada análise (taxa de aquecimento de  $0,1 \text{ K min}^{-1}$ ) e o custo da técnica. As temperaturas de fusão determinadas neste trabalho e as temperaturas de fusão encontradas na literatura, que segundo os autores Costa et al. (2011), apresentam desvio médio absoluto de  $\pm 0,3 \text{ K}$ , são apresentadas na Figura 6.



**Figura 6** – Comparação entre as temperaturas de fusão do sistema tripalmitina (PPP) + triestearina (SSS) determinadas neste trabalho e os dados encontrados na literatura por meio de DSC. ■ Costa et al. (2011), ● este trabalho.

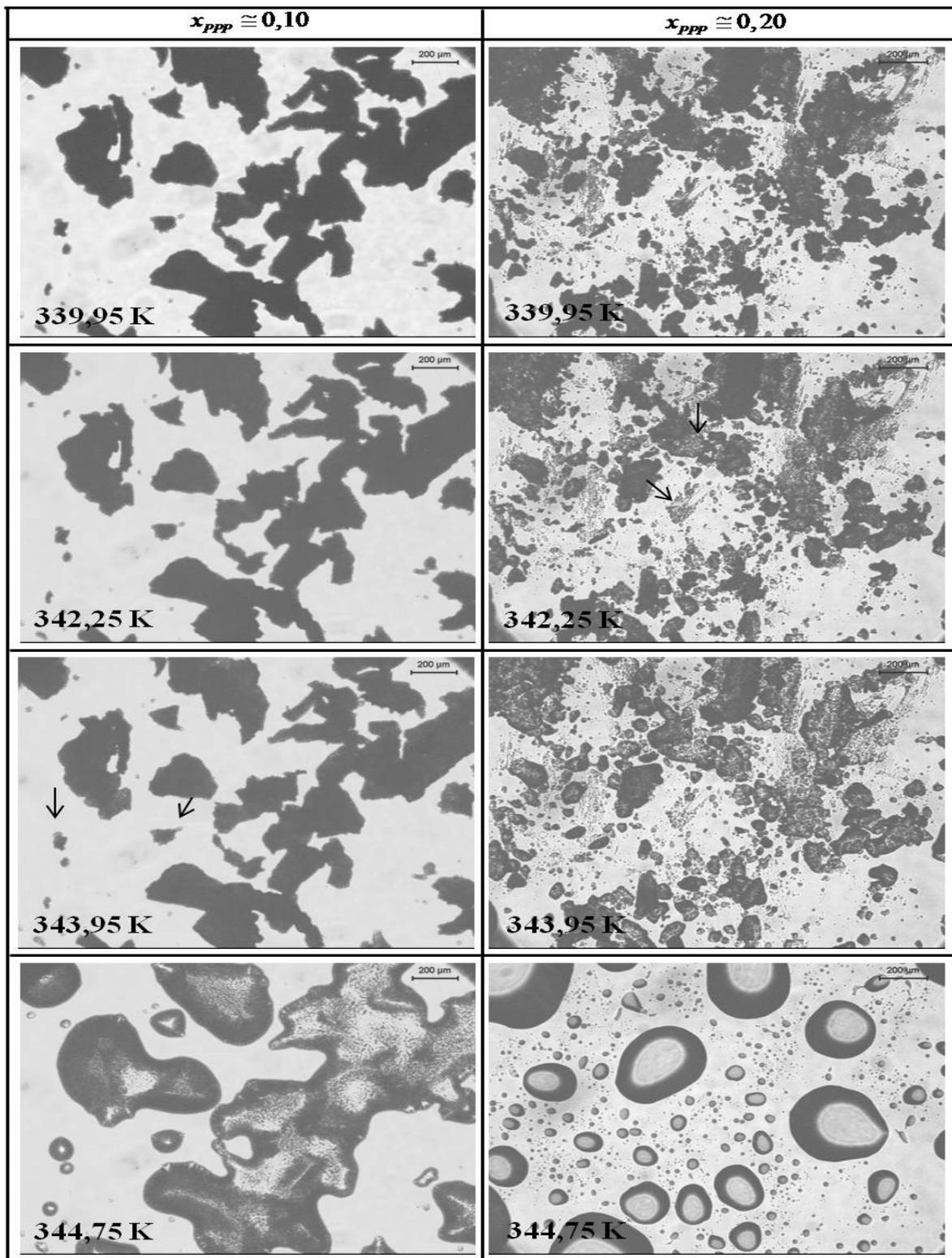
Pode-se observar através da Figura 6 que as temperaturas medidas neste trabalho são sempre maiores que os dados da literatura, em média 1 K, mas exibem o mesmo comportamento, ficando clara a existência de um ponto eutético no sistema. Para essa questão, levam-se em consideração dois tipos de erros importantes nas ciências experimentais: os erros aleatórios e os erros sistemáticos. Consideram-se os erros aleatórios em razão do próprio experimento, visto que para algumas medidas de temperaturas repetidas no microscópio não se obteve uma boa reprodução dos valores. Para os erros sistemáticos leva-se em conta a própria condução dos experimentos, o armazenamento das amostras, a programação ou calibração dos equipamentos e ainda outros fatores que por algum motivo não podem ser controlados, causando um desvio considerável das medidas em relação ao valor real (VUOLO, 1992). Mas, de maneira geral, os resultados são satisfatórios, considerando-se ainda que temperaturas de fusão determinadas através da microscopia, são, via de regra, um pouco maiores que os valores determinados por calorimetria, assim como comprovado por Costa et al. (2007b). No trabalho citado, Costa et al.

(2007) constataram que as temperaturas determinadas por microscopia são, em média, 0,8 K maiores que as temperaturas determinadas por calorimetria. Esta pequena diferença de temperatura pode ser atribuída ao fato de a microscopia ser uma técnica de determinação visual.

### 6.1 Diagramas de Equilíbrio Sólido-Líquido do Sistema Tripalmitina + Triestearina

Na Figura 7 são mostradas imagens obtidas para o sistema tripalmitina + triestearina para duas composições diferentes,  $x_{ppp} \cong 0,10$  e  $x_{ppp} \cong 0,20$ , a uma taxa de aquecimento de  $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

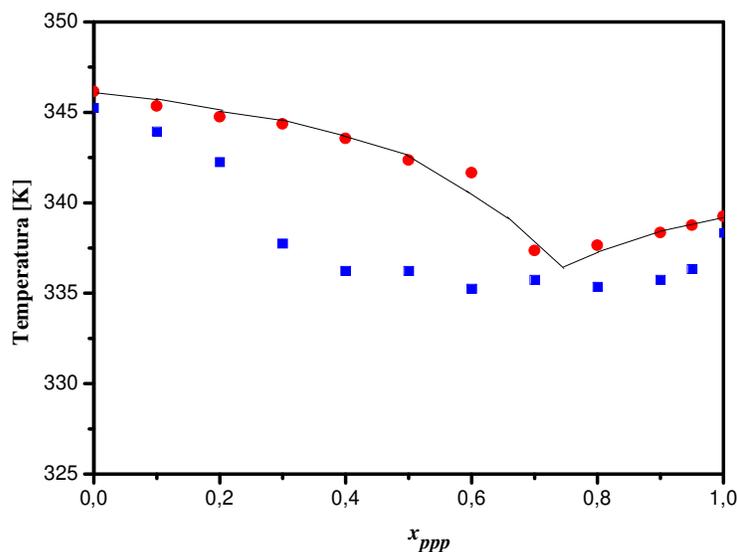
Na temperatura de 339,95 K as amostras estão completamente sólidas para ambas as frações molares, o que é comprovado pela irregularidade das bordas dos cristais. Com o aumento da temperatura, entre 339,95 e 342,25 K, nota-se que a amostra de composição  $x_{ppp} \cong 0,10$  (Coluna 1) permanece sólida, mas para a amostra de fração molar  $x_{ppp} \cong 0,20$  (Coluna 2) os primeiros traços de líquido começam a surgir, conforme indicam as flechas, pois as bordas dos cristais se tornam mais regulares o que implica sua fusão parcial, indicando o início da região de ESL. Na temperatura de 343,95 K, para a fração  $x_{ppp} \cong 0,10$  começam a ser visualizados os primeiros traços de líquido, enquanto que na fração  $x_{ppp} \cong 0,20$  a quantidade de líquido aumenta, obedecendo a regra da alavanca. Finalmente, na temperatura de 344,75 K na fração  $x_1 \cong 0,10$  os cristais se tornam mais claros e arredondados, suas bordas mais regulares indicando maior quantidade de líquido, mas ainda é possível observar a existência de uma fase sólida, região de ESL.



**Figura 7** – Imagens do MO do sistema tripalmitina + triestearina para as frações  $x_{PPP} \cong 0,10$  (Coluna 1) e  $x_{PPP} \cong 0,20$  (Coluna 2) com aumento de 50 vezes.

O início da fusão do sistema tripalmitina + triestearina que foi observado na Figura 7 para as composições  $x_{PPP} \cong 0,10$  e  $x_{PPP} \cong 0,20$  é apresentado no diagrama da Figura 8 para as demais composições do sistema. Em suma, esta figura mostra a temperatura de fusão encontrada para cada composição e a temperatura na qual foi observado o primeiro traço de líquido. É claro observando-se a mudança na inclinação da linha *liquidus* que existe neste diagrama de fases um ponto eutético ao redor da composição de  $x_{PPP} \cong 0,75$ .

O ponto eutético ocorre devido a uma reação eutética que é definida na literatura como “reação isotérmica reversível de uma fase líquida (*l*) que se transforma em duas ou mais fases sólidas diferentes ( $\alpha$  e  $\beta$ ) durante o resfriamento de um sistema.” A reação eutética ocorre ao longo da linha eutética na temperatura eutética (GAMSJÄGER et al., 2008). No caso do sistema aqui estudado a temperatura eutética é, aproximadamente, 336 K.



**Figura 8**– Diagrama de fase do sistema tripalmitina + triestearina: (●) fusão total da amostra e (■) primeiros traços de líquido observados no microscópio óptico.

Considerando a abordagem tradicional dos diagramas de fases (NÝVLT, 1977), um diagrama com um ponto eutético simples apresenta, além da região formada apenas por líquido, região esta acima da linha *liquidus*, duas regiões de ESL compreendidas acima da temperatura eutética e abaixo da linha *liquidus* sendo uma rica no composto mais pesado, localizada à

esquerda do ponto eutético, e outra rica no composto mais leve, localizada à direita do ponto eutético. E por último uma região de ESS abaixo da temperatura eutética.

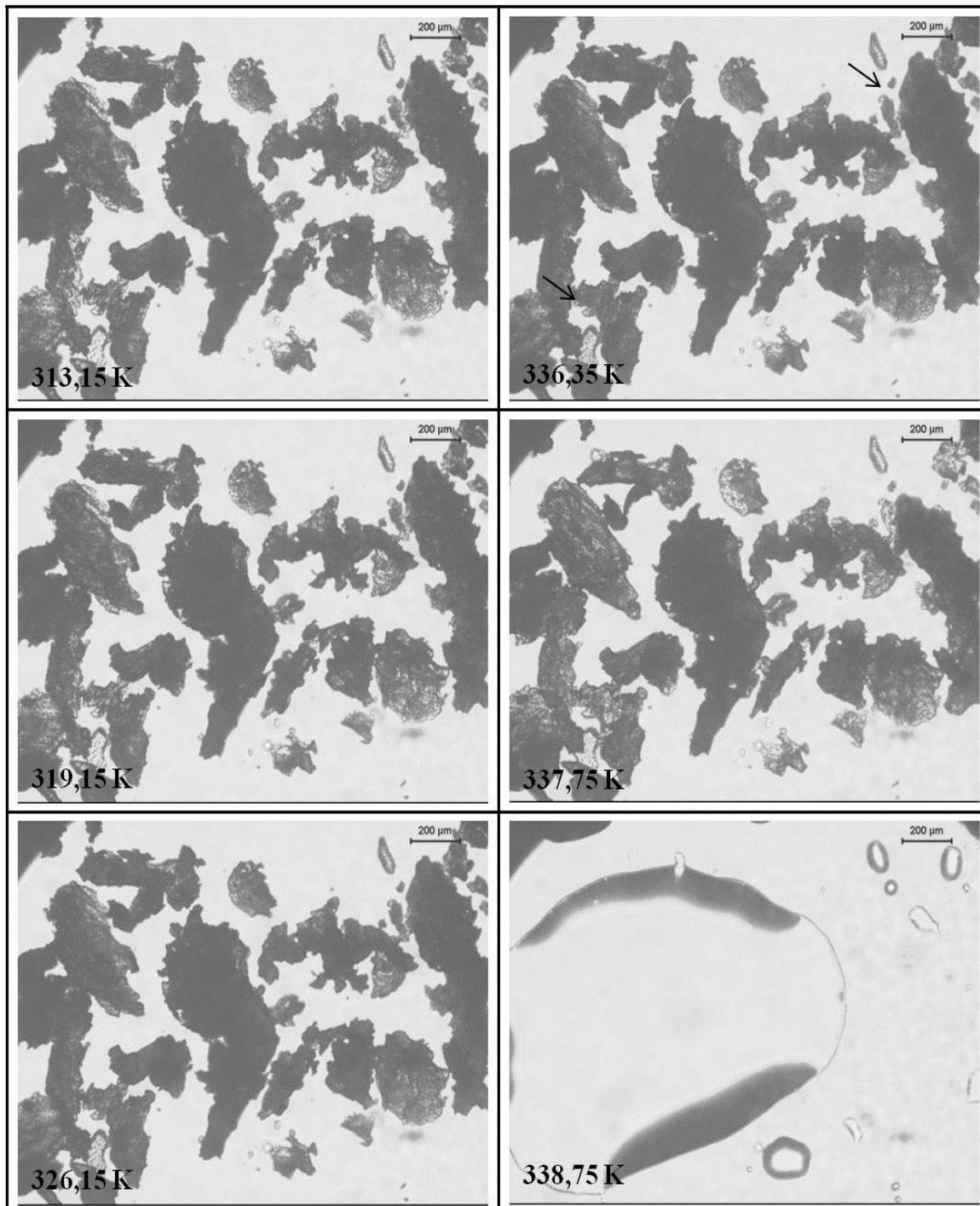
De acordo com as imagens apresentadas na Figura 7, principalmente para a composição de  $x_{ppp} \cong 0,10$ , só é observada a presença de líquido para temperaturas maiores que 343,95 K, temperatura esta bem maior que a temperatura eutética do sistema ( $\cong 336$  K). O mesmo acontece para a composição de  $x_{ppp} \cong 0,20$  na qual se observa o primeiro traço de líquido à temperatura de 342,25 K. Para ambas as composições existe uma diferença significativa entre a temperatura eutética e a temperatura na qual é observado o primeiro traço de líquido, cerca de 8 e 6 K respectivamente. Esta diferença de temperatura e as imagens que mostram as amostras completamente sólidas confirmam a existência de uma solução sólida na extremidade do diagrama de fases rica em triestearina, ou seja, há a formação de uma região de solubilidade entre os dois compostos do sistema.

A formação de solução sólida no diagrama de fases do sistema tripalmitina + triestearina não é uma surpresa, pois a solubilidade de um componente no outro é algo já visto e não tão raro na literatura para os sistemas graxos (COSTA et al., 2009a; 2009b e 2009c), conforme visto na Figura 2c, do item 3.5.

A formação da solução sólida é comum para o extremo do diagrama rico em triestearina, mas nem sempre ocorre para o outro extremo do diagrama de fases (COSTA et al., 2009c). A Figura 9 apresenta imagens do microscópio óptico para a fração  $x_{ppp} \cong 0,95$  do sistema tripalmitina + triestearina. Da mesma forma que nas imagens apresentadas anteriormente, para a temperatura de 313,15 K toda a amostra está sólida e com o aumento da temperatura nenhuma mudança é notada nas imagens até a temperatura de 336,35 K, quando os primeiros traços de líquido são observados. O surgimento do líquido, os primeiros traços, causam uma mudança muito sutil na amostra, o que exige uma certa familiaridade com a técnica e com as imagens para se poder notar. A temperatura de 336,35 K é um pouco maior que a temperatura eutética indicando que há a formação da solução sólida também neste extremo do diagrama. A formação de solução sólida no extremo do diagrama de fases rico em tripalmitina é perfeitamente aceitável visto que ambos os componentes da mistura são estruturalmente parecidos.

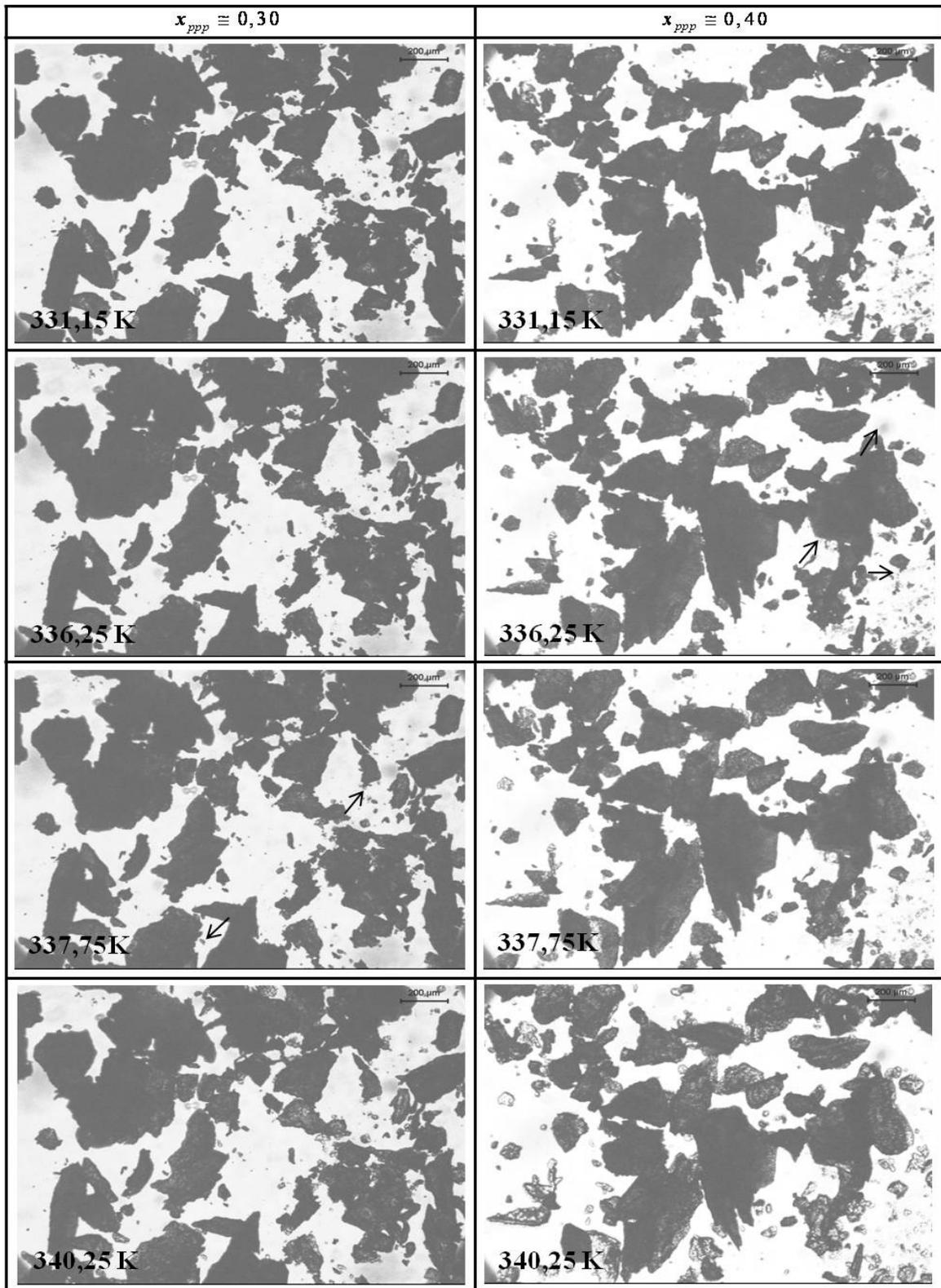
Além das imagens do microscópio óptico a formação da solução sólida também é confirmada através do diagrama de Tammam como apresentado no trabalho de Costa et al. (2011). O diagrama de Tammam apresenta a variação da entalpia de uma transição em função da

composição da amostra. O cálculo da entalpia é feito a partir das curvas térmicas diferenciais com programa *Universal Analysis (TA instruments)*.



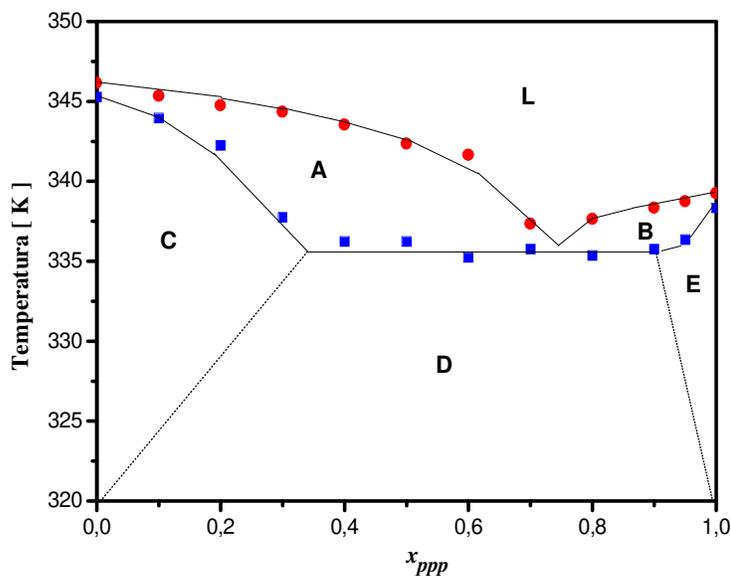
**Figura 9** – Imagens do MO do sistema tripalmitina + triestearina para a fração  $x_{ppp} \cong 0,95$  com aumento de 50 vezes.

Na Figura 10 são apresentadas imagens do sistema tripalmitina + triestearina obtidas para as frações molares  $x_{PPP} \cong 0,30$  e  $x_{PPP} \cong 0,40$ . Pode-se notar por estas imagens que as amostras de ambas as frações molares estão totalmente sólidas na temperatura de 331,15 K, o que é perceptível pelas bordas irregulares dos cristais. Para a fração molar  $x_{PPP} \cong 0,30$  aparece líquido 1,5 K acima da temperatura do ponto eutético, na temperatura de 337,75 K, conforme indicam as flechas. Já para a fração molar de  $x_{PPP} \cong 0,40$  nota-se o aparecimento de líquido para a temperatura de 336,25 K (temperatura próxima à temperatura eutética). Para ambas as frações molares,  $x_{PPP} \cong 0,30$  e  $x_{PPP} \cong 0,40$ , a porção de líquido na lamínula é sempre crescente com o aumento da temperatura obedecendo a regra da alavanca. Esta observação indica que a reação eutética se inicia em uma composição intermediária a estas duas composições devido a diferença de 1,5 K observada entre a temperatura eutética e a temperatura de aparecimento do primeiro traço de líquido para a composição de  $x_{PPP} \cong 0,30$ . É muito difícil, independentemente da técnica utilizada, afirmar qual é a composição em que se tem início a reação eutética, mas é certo dizer que a reação eutética se inicia em uma fração intermediária, alguma composição entre  $x_{PPP} \cong 0,30$  e  $x_{PPP} \cong 0,40$ .



**Figura 10** – Imagens do MO do sistema tripalmitina + triestearina, com aumento de 50 vezes, para  $x_{ppp} \cong 0,30$  e  $x_{ppp} \cong 0,40$ .

A ausência de líquido para as composições  $x_{PPP} \cong 0,10$ ,  $x_{PPP} \cong 0,20$  e  $x_{PPP} \cong 0,95$  em temperaturas maiores que a temperatura eutética mostrada nas Figuras 7 e 9 e a presença de líquido à temperatura de 336,25 K, aproximadamente a temperatura eutética, para a composição de  $x_{PPP} \cong 0,40$  mostrada na Figura 10, permite propor um diagrama de equilíbrio sólido-líquido como o mostrado na Figura 11 para o sistema tripalmitina + triestearina. Nesta Figura as regiões A e B representam regiões de ESL. Na Região A triestearina pura coexiste com uma mistura líquida formada por tripalmitina e um pouco de triestearina e, na região B, tripalmitina líquida também coexiste com uma mistura líquida. As regiões C e E são regiões monofásicas devido à solução sólida formada entre os compostos da mistura. Na região C, por exemplo, tem-se uma solução sólida composta de tripalmitina e triestearina, sendo que a triestearina está em maior quantidade, já na região E quem está em maior quantidade na solução sólida é a tripalmitina. A Região D é uma região bifásica composta pelas soluções sólidas formadas pelos dois componentes da mistura e finalmente a região L, formada por ambos os componentes da mistura após a fusão.



**Figura 11** – Diagrama de fases do sistema tripalmitina + triestearina. (●) fusão das amostras, (■) primeiros traços de líquidos e (- e --) guias para visualização.

Em estudos já realizados com ácidos graxos, Costa et al. (2009c) supõem que a diferença de átomos de carbono entre as cadeias dos compostos que formam a mistura pode estar relacionada com a formação ou não de solução sólida. Tendo em vista essa interpretação pode se dizer que seria mais fácil a tripalmitina que tem 51 átomos de carbono ser miscível na triestearina que tem 57 átomos de carbono do que o contrário. Esta é uma das possibilidades que leva a região de miscibilidade à direita do diagrama de fases ser significativamente menor que a região de miscibilidade a esquerda do diagrama de fases (Figura 11). Outra explicação possível é encontrada na conformação das moléculas e na forma como estas se arrumam no espaço, podendo isto favorecer ou não a formação da solução sólida nos extremos do diagrama de fases. A única forma de se ter certeza a respeito dessas possibilidades é através do emprego de outras técnicas como difração de raios-X e possivelmente a espectroscopia FT-IR.

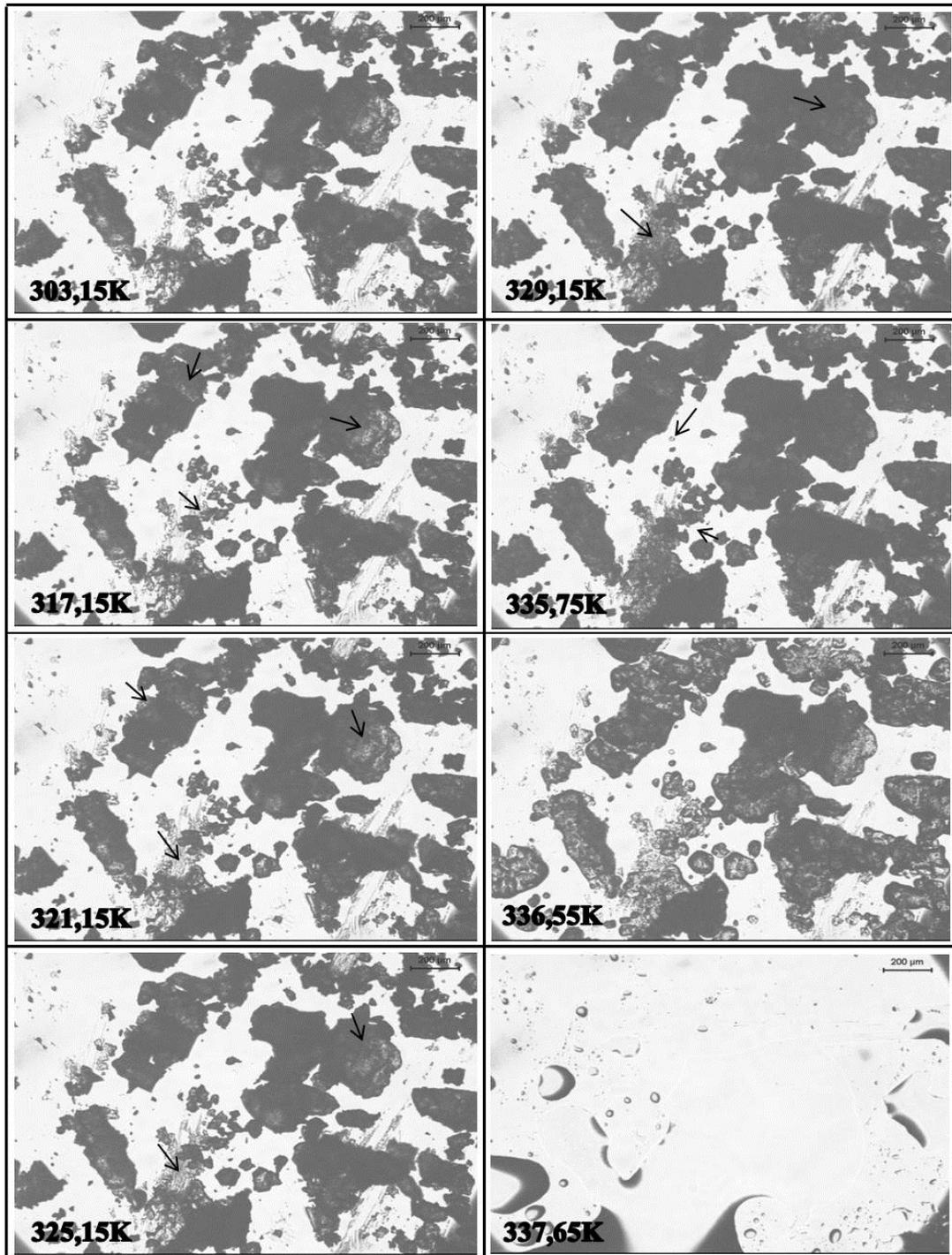
## 6.2 Polimorfismos

Como já apresentado na revisão da literatura, é bem conhecida a capacidade que as substâncias graxas têm de apresentarem diferentes formas polimórficas e estas transições polimórficas podem gerar compostos com propriedades distintas às dos componentes puros.

Na Figura 12, é apresentada uma sequência de imagens do sistema tripalmitina + triestearina da amostra com fração molar de  $x_{PPP} \cong 0,80$ . Na temperatura de 303,15 K, início da rampa de aquecimento, os cristais aparecem completamente sólidos, ainda muito densos e com bordas bastante irregulares. Na temperatura de 317,15 K observa-se que os cristais começam a ficar mais e mais escuros à medida que a temperatura aumenta passando por 321,15 K, 325,15 K e 329,15 K conforme indicam as flechas. Para a temperatura de 336,55K já é perceptível uma pequena quantidade de líquido, pois a amostra está mais clara, com as bordas dos cristais arredondadas. A mudança na intensidade da cor, mencionada neste parágrafo pode estar relacionada com o rearranjo molecular que de alguma forma facilita a passagem da luz.

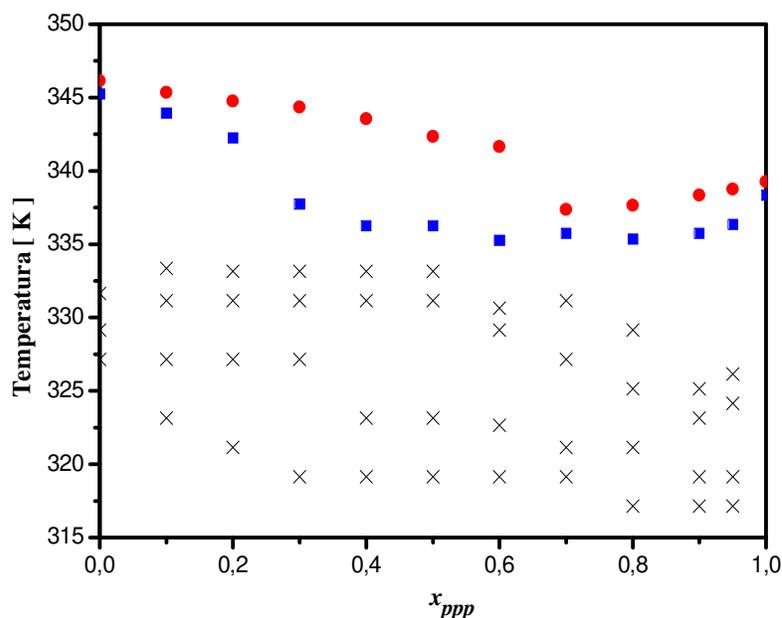
Estas mudanças de coloração mencionadas no parágrafo anterior podem não ser notadas pelo leitor através apenas das imagens apresentadas na Figura 12. Por este motivo está anexada a este documento uma mídia na qual estão gravadas todas as imagens discutidas neste trabalho, de

forma que o leitor possa visualizar e entender as mudanças que são mencionadas não só nesta seção, mas nas seções anteriores também.



**Figura 12** - Imagens do MO do sistema tripalmitina + triestearina para a fração  $x_{ppp} \cong 0,80$  com aumento de 50 vezes.

De acordo com Pinto (2006), a microscopia óptica permite a verificação das fases que se encontram em equilíbrio e dependendo do comportamento da amostra haverá mudanças na intensidade da luz. Por isto, relaciona-se neste trabalho, a mudança da coloração das imagens com transição entre diferentes fases sólidas. Através das imagens fica claro que acontece uma mudança, mas para analisar esta mudança quantitativamente, é necessária a aplicação de outras técnicas como a difração de raios-X. Ainda assim optou-se por inserir no diagrama de fases do sistema tripalmitina + triestearina, as mudanças observadas. O novo diagrama de fases do sistema é apresentado na Figura 13.



**Figura 13** – Diagrama de fase do sistema tripalmitina + triestearina. ● Temperatura de fusão, ■ Temperatura de aparecimento dos primeiros traços de líquido e × temperaturas de transição.

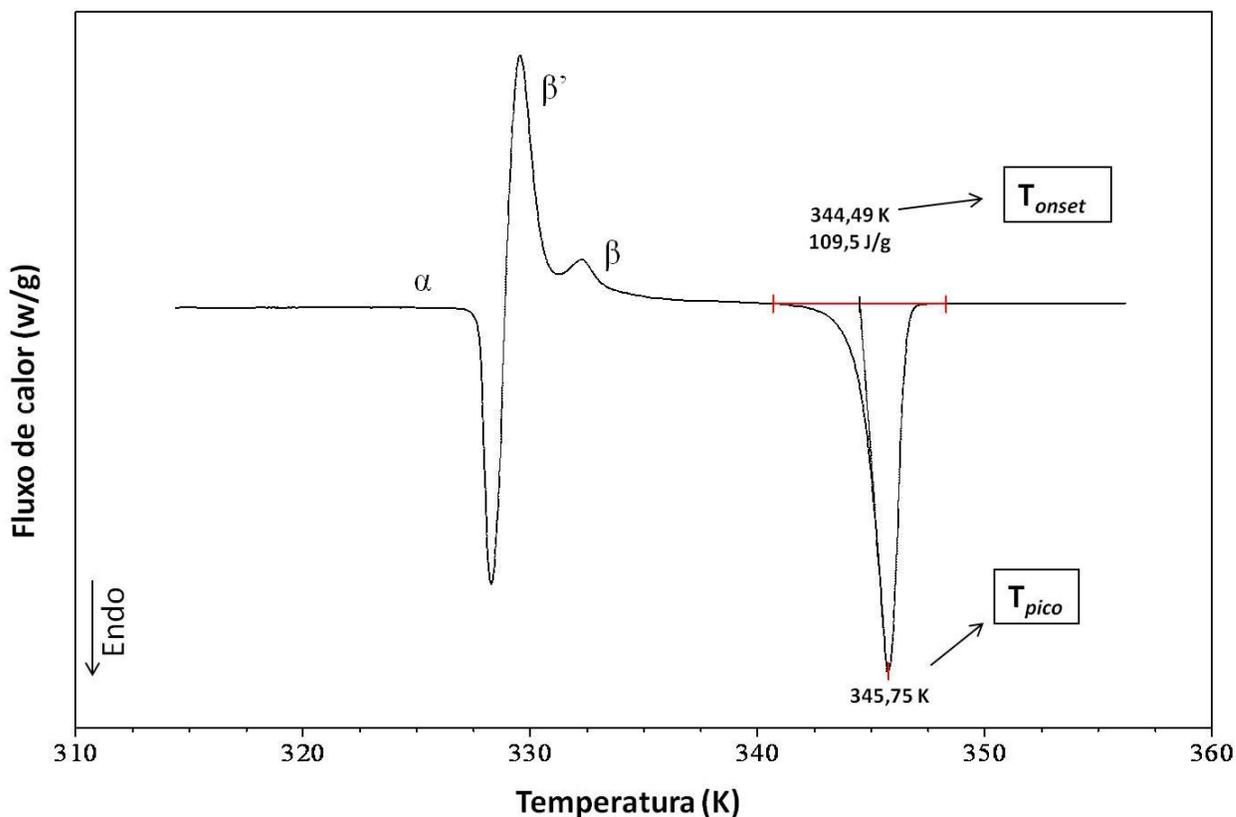
A técnica da microscopia utilizada neste trabalho permite apenas identificar as transições que ocorreram nas amostras. Para explicar estas mudanças como já se referiu anteriormente, são necessárias técnicas que vão mais a fundo na interação molecular ou na formação dos cristais.

### 6.3 Temperatura Onset

Muitos trabalhos relacionados aos diagramas de fases de compostos graxos vêm sendo desenvolvidos pelos grupos de pesquisa do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas – LPT (FEQ-UNICAMP) em conjunto com o Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio - ExTrAE (FEA-UNICAMP). De posse dos resultados obtidos até hoje para os sistemas graxos, levantou-se a hipótese de que a temperatura de aparecimento dos primeiros traços de líquido, observada nas amostras analisadas por MO, seria a mesma ou muito próxima as temperaturas *onset* determinadas pelo software *Universal Analysis (TA Instruments)*. Devido a esta possibilidade as temperaturas do sistema tripalmitina + triestearina onde foram observados os primeiros traços de líquido através do microscópio óptico e as temperaturas *onset* determinadas pelo software *Universal Analysis (TA Instruments)* através das curvas térmicas diferenciais foram comparadas.

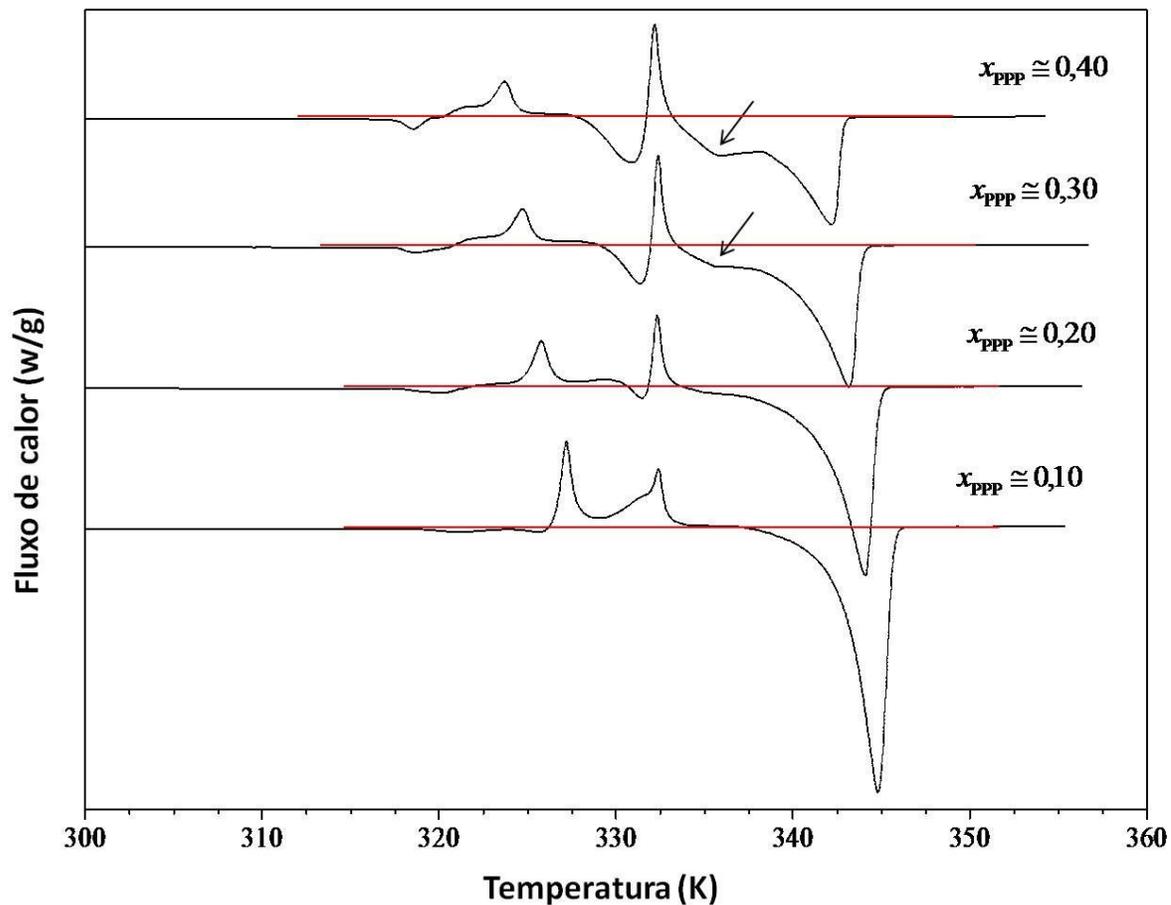
Para facilitar o entendimento do leitor sobre o assunto, na Figura 14 é apresentada a curva térmica diferencial obtida para a triestearina pura. Nesta figura foi calculada através do software *Universal Analysis (TA Instruments)* a temperatura de pico e a temperatura *onset (Tonset)* para a fusão da amostra. A temperatura de pico é a temperatura na qual ocorre uma inversão na derivada da curva do calorímetro e a *Tonset* é o ponto extrapolado do pico para a linha base. Höhne et al. (1996) afirmam que o ponto *Tonset* é o mais indicado para a escolha da temperatura característica do pico devido à baixa influência exercida sobre este ponto pelas taxas de aquecimento e propriedades térmicas das substâncias. Entretanto, o próprio autor diz que este ponto pode sofrer interferência de outros picos da curva térmica diferencial quando se trabalha com misturas. No caso de compostos graxos que geralmente apresentam mais de um pico na curva térmica diferencial, como mostrado na Figura 14 para a triestearina, o uso da *Tonset* se torna mais difícil.

A triestearina pura apresenta diferentes formas cristalinas. A fusão e recristalização destas diferentes formas são traduzidas pelo DSC na forma de picos como pode ser visto na Figura 14. Dois picos endotérmicos são observados na Figura 14, o primeiro relacionado com a fusão da forma  $\alpha$  e o segundo com a fusão da forma  $\beta$ . Os picos exotérmicos no intervalo de 330 K a 335 K são relacionadas com os seguintes eventos térmicos: transição polimórfica da forma  $\beta'$  fusão desta forma cristalina e recristalização na forma  $\beta$ . O pico de maior temperatura é o pico da fusão total da amostra. (ELISABETTINI et al., 1996; OH et al., 2002; SINGH et al., 1999).



**Figura 14** – Curva térmica diferencial da triestearina pura.

Na Figura 15 são apresentadas curvas térmicas diferenciais para as seguintes composições do sistema tripalmitina + triestearina:  $x_{PPP} \cong 0,10$ ,  $x_{PPP} \cong 0,20$ ,  $x_{PPP} \cong 0,30$  e  $x_{PPP} \cong 0,40$ . Conforme discutido anteriormente, foi confirmado que a reação eutética se inicia no intervalo de composição ente 0,30 e 0,40. Como pode ser observado na Figura 15 para a composição de  $x_{PPP} \cong 0,10$ , a linha base (linha vermelha) passa rente à base do pico da fusão da amostra. Conforme se aumenta a composição da amostra é perceptível o aparecimento de outro pico, indicado pelas flechas, muito próximo ao pico da fusão da amostra, que é considerado o pico da reação eutética (COSTA et al., 2011). O aparecimento deste pico influencia no valor da temperatura *onset* calculada pelo software. Como explicado anteriormente, a sobreposição de picos ou proximidade de picos pode influenciar o valor da *T<sub>onset</sub>*. O fato da ocorrência de outros picos muito próximos ao pico da fusão impede a consideração de que a temperatura na qual é observado o primeiro traço de líquido também seja a temperatura *onset*.



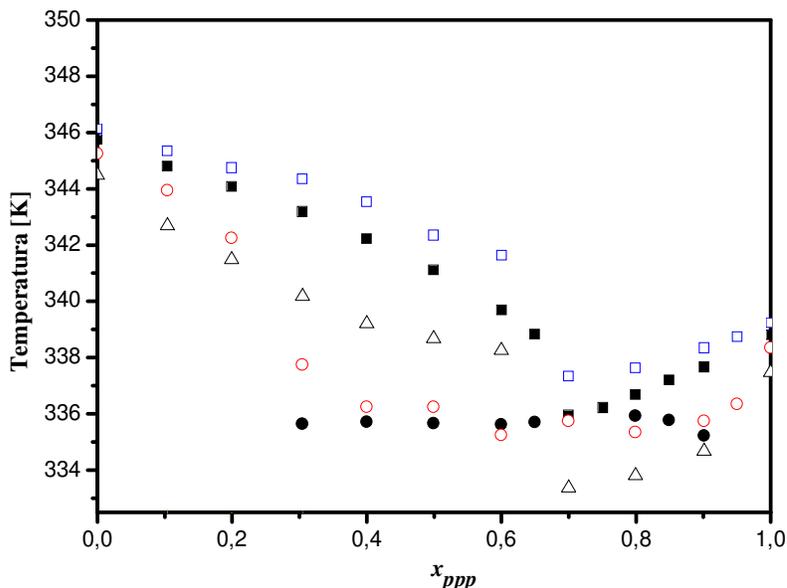
**Figura 15** - Curvas térmicas diferenciais para as composições  $x_{PPP} \cong 0,10$ ,  $x_{PPP} \cong 0,20$ ,  $x_{PPP} \cong 0,30$  e  $x_{PPP} \cong 0,40$  do sistema tripalmitina + triestearina.

Para confirmar estas informações os valores da *Tonset*, determinados para o sistema tripalmitina + triestearina através do software do DSC, e os valores das temperaturas onde foram observados os primeiros traços de líquido através do MO são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Temperatura *onset* obtida por DSC e temperatura de aparecimento do primeiro traço de líquido obtido pelo MO do sistema óleo de palma + triestearina.

DSC		<i>Microscópio óptico</i>		Desvio Absoluto
$x_{ppp}$	$T_{onset}$ [K]	$x_{ppp}$	$T_{primeiro\ traço\ de\ líquido}$	
0,0000	344,49	0,0000	345,25	0,7600
0,1038	342,69	0,0951	343,95	1,2600
0,1992	341,48	0,2005	342,25	0,7700
0,3045	340,18	0,2922	337,75	2,4300
0,4003	339,21	0,4028	336,25	2,9600
0,4994	338,68	0,4881	336,25	2,4300
0,5997	338,26	0,5998	335,25	3,0100
0,7000	333,37	0,6789	335,75	2,3800
0,7992	333,81	0,7895	335,35	1,5400
0,9010	334,67	0,8936	335,75	1,0800
-	-	0,9486	-	-
1,0000	337,47	1,0000	338,35	1,0800

Não foi possível calcular o valor da temperatura do microscópio óptico para a mesma composição usada no DSC. Mas mesmo assim, as composições são muito próximas, como pode ser constatado pela Tabela 7, o que não causaria uma diferença significativa no valor das temperaturas. Desconsiderando a pequena diferença das composições, o desvio médio absoluto entre as temperaturas é de aproximadamente 1,8 K. A Figura 16 apresenta o diagrama de fases do sistema tripalmitina + triestearina com as temperaturas obtidas através do MO e DSC.



**Figura 16**– Diagrama de fases do sistema tripalmitina + triestearina. Os símbolos  $\square$  fusão total e  $\circ$  início da fusão são dados obtidos pelo microscópio óptico. Os dados obtidos por DSC são representados por:  $\blacksquare$  temperatura de fusão total;  $\bullet$  temperatura eutética e  $\Delta$  temperatura *onset*.

Seria muito conveniente se a *Tonset* e a temperatura do primeiro traço de líquido fossem as mesmas, pois se tornaria possível descrever o diagrama de fases, a fronteira entre o sólido e o líquido, usando apenas o DSC. Não que o uso do microscópio seja complexo, mas é uma técnica demasiadamente demorada.

Os resultados aqui apresentados relacionando a *Tonset* e a temperatura do primeiro traço de líquido não podem ser considerados conclusivos porque o diagrama em questão só nos permite comparar até a composição  $x_{PPP} \cong 0,30$ , pois para composições maiores que esta o pico do eutético interfere no valor da temperatura o que fica claro através da Figura 15. Então, para composições nas quais há reação eutética ou sobreposição de picos a *Tonset* não é equivalente a temperatura do primeiro traço de líquido.

## **6.4 O Uso da Microscopia Óptica (MO) no Estudo do Sistema Pseudo Binário Óleo de Palma + Triestearina**

Os óleos vegetais são compostos por uma variedade grande de triacilgliceróis, ácidos graxos e outros componentes como mono e diacilgliceróis, o que torna o seu estudo através da calorimetria mais difícil. Esta dificuldade se dá pela complexidade dos diagramas de fases que apresentam picos mal definidos. O uso da microscopia, neste caso, pode facilitar a observação da fusão completa da amostra e identificar qual é a temperatura em que se inicia a fusão.

O sistema em questão foi escolhido porque a triestearina tem temperatura de fusão muito maior que a do óleo de palma (cerca de 25 K) de forma que, após a fusão do óleo, seria o único componente a permanecer sólido e, como a fase sólida da triestearina já é bem estudada e entendida, este fato poderia facilitar a interpretação das curvas térmicas diferenciais e a visualização de algum evento térmico através da microscopia.

### **6.4.1 Comportamento de Fusão do Sistema Pseudo Binário Óleo de Palma + Triestearina**

Como mencionado anteriormente, a triestearina funde numa temperatura significativamente maior que o óleo de palma. Esperava-se com este estudo observar o início e o final da fusão para cada composição, o que não foi possível por limitações da técnica. A complexa composição do óleo de palma influencia a temperatura de fusão do sistema.

Observando a Tabela 2, nota-se que 83% da composição do óleo de palma corresponde ao ácido palmítico e ao ácido oleico (quase em partes iguais). Embora a temperatura de fusão do ácido palmítico seja alta, é muito influenciada pelo ácido oleico que tem temperatura de fusão baixa.

Na Tabela 3, provável composição do óleo de palma em TAGs, nota-se que aproximadamente 63% do óleo de palma é formado por TAGs com presença do ácido oleico, o que, provavelmente causa a diminuição da temperatura de fusão do óleo.

Segundo Deman et al. (1983), os óleos vegetais não apresentam ponto de fusão em uma temperatura definida, pois estas matérias-primas são misturas de diversos componentes e não de um único composto definido quimicamente.

As temperaturas de fusão encontradas através da microscopia óptica para o sistema óleo de palma + triestearina são apresentadas na Tabela 8.

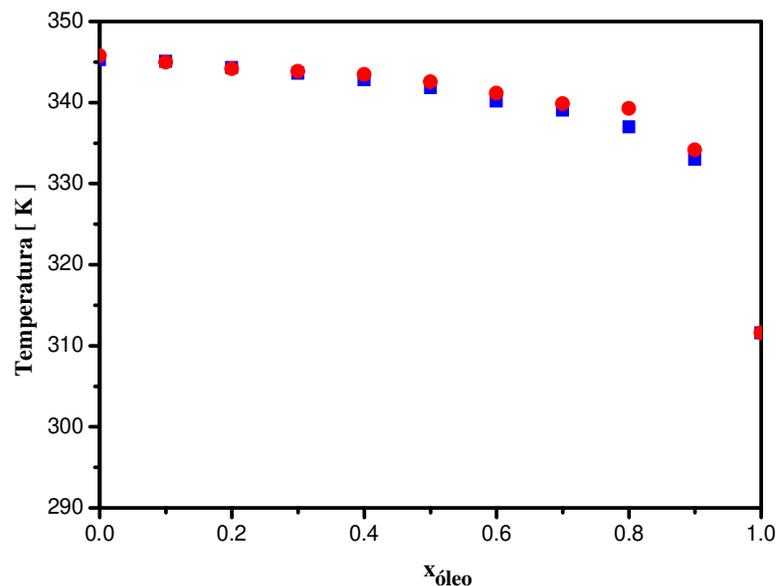
**Tabela 8** – Temperaturas obtidas através da microscopia óptica para o sistema óleo de palma + triestearina.

$x_{\text{óleo}}$	$T_{\text{fusão}} [\text{K}] (\text{MO})$
0,0000	345,75
0,1623	344,95
0,2022	344,75
0,3098	343,85
0,4026	343,45
0,5029	342,55
0,6041	341,15
0,7015	339,95
0,7465	339,35
0,8999	335,15
1,0000	321,15

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram comparados com dados reportados na literatura (COSTA et al., 2010b) a partir dos valores calculados para o desvio absoluto e desvio relativo da mesma maneira que foi feito para o sistema tripalmitina + triestearina. Os desvios encontrados para cada fração molar são apresentados na Tabela 9. O desvio médio absoluto encontrado foi de 0,8 K e o desvio médio relativo de 0,2 %, valores estes que podem ser considerados muito bons tendo em vista o emprego de técnicas diferentes. Os dados determinados neste trabalho e os dados da literatura podem ser visualmente comparados na Figura 17.

**Tabela 9** – Desvios encontrados entre as temperaturas de fusão do sistema óleo de palma + triestearina encontrados na literatura e as temperaturas deste trabalho.

$x_{\text{óleo}}$	$T_{\text{fusão do óleo [K]}}$ (MO)	Desvio Absoluto	Desvio Relativo (%)
0,0000	345,75	0,5300	0,1535
0,1623	344,95	0,5212	0,1513
0,2022	344,75	0,7422	0,2158
0,3098	343,85	0,3896	0,1134
0,4026	343,45	0,4368	0,1273
0,5029	342,55	0,7267	0,2126
0,6041	341,15	1,0558	0,3104
0,7015	339,95	1,9500	0,5769
0,7465	339,35	0,5977	0,1764
0,8999	335,15	2,5051	0,7531
1,0000	321,15	0,0420	0,0135



**Figura 17** – Diagrama das temperaturas encontradas neste trabalho e temperaturas encontradas na literatura para o sistema pseudo binário óleo de palma + triestearina. ■ Costa et al. (2010b); ● este trabalho.

Em trabalho anterior feito através da calorimetria, Costa et al. (2010b) apresentaram a curva térmica diferencial para o óleo de palma. Segundo os autores, a fusão deste óleo ocorre em uma faixa de temperatura entre 250 e 310 K. Esta larga faixa de fusão foi atribuída pelos autores à variedade de TAGs existentes no óleo.

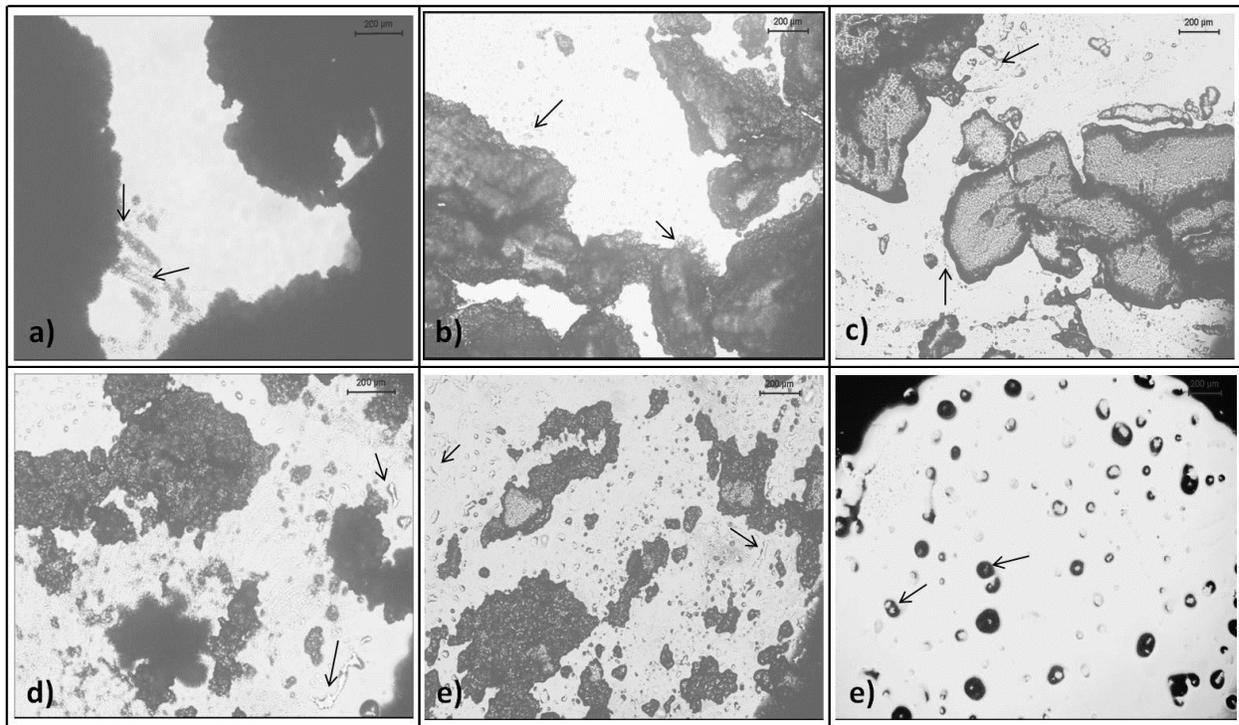
Os resultados obtidos através da microscopia mostram que a fusão do óleo de palma ocorre a 311,55 K, temperatura esta muito próxima à temperatura reportada por Costa et al. (2010b). Não foi possível averiguar qual a temperatura de surgimento do primeiro traço de líquido na amostra, pois o microscópio, como já mencionado, não opera em temperaturas menores que a ambiente, mas era visível verificar que a fusão da amostra já havia se iniciado à temperatura de aproximadamente 298 K.

Normalmente os valores das temperaturas medidas através do MO são maiores que as temperaturas medidas pelo DSC, mas como discutido anteriormente, esta diferença é perfeitamente aceitável já que o método de medição é diferente, observação visual no caso do MO. Além disso, outros fatores podem interferir nos resultados finais, como por exemplo, a taxa de aquecimento da amostra, a sensibilidade do sistema que controla a temperatura, além da experiência de quem observa o fenômeno.

Neste sistema não foi possível relacionar as temperaturas de aparecimento dos primeiros traços de líquido na amostra de cada fração molar como feito para o sistema anterior, pois antes mesmo de se colocar a lamínula com amostra no microscópio já se podia visualizar traços de líquido (à temperatura ambiente), mesmo passando pelo processo descrito no item 5.4.

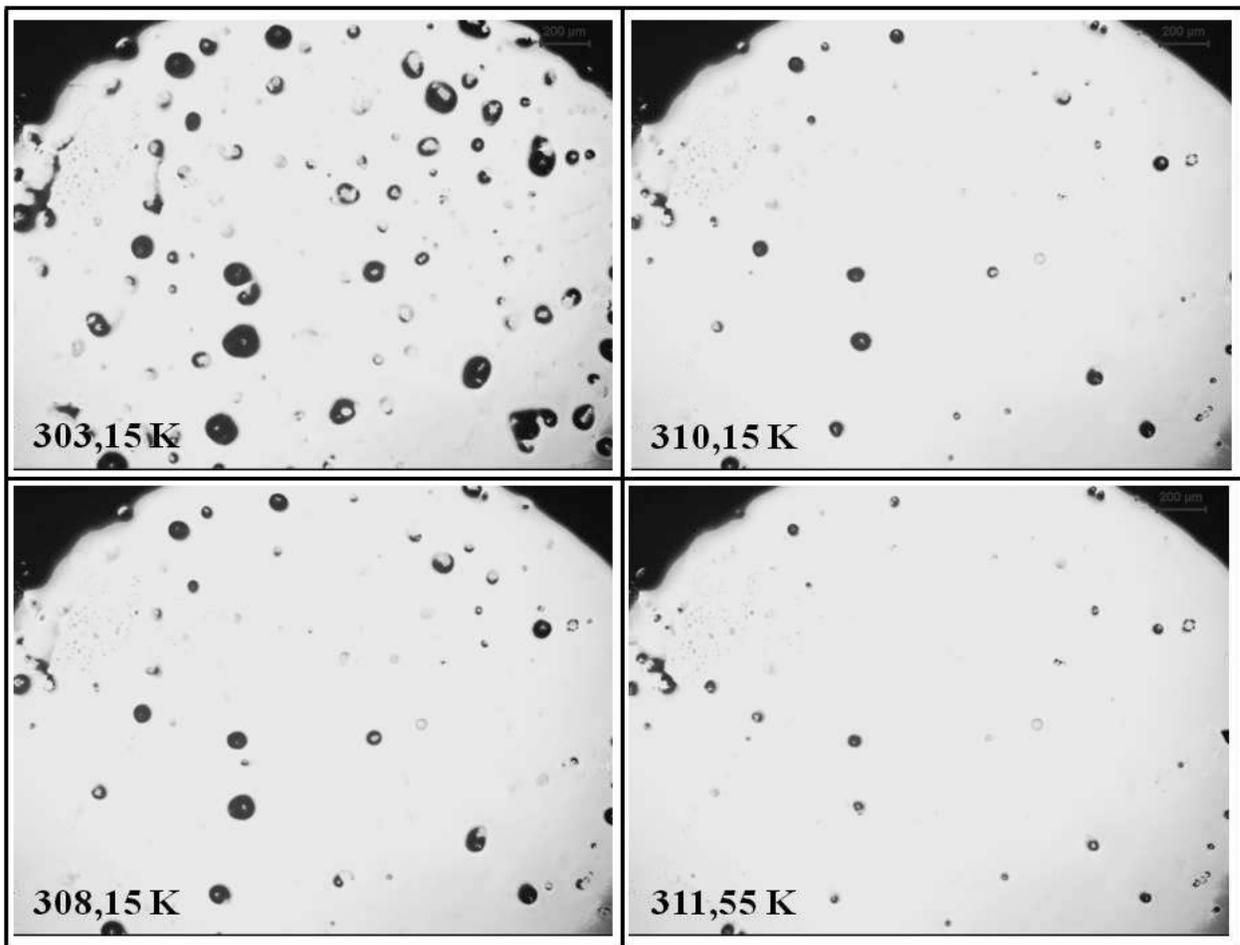
A Figura 18 mostra algumas imagens do sistema óleo de palma + triestearina para as composições variando entre  $x_{\text{óleo}} \cong 0,50$  e  $x_{\text{óleo}} \cong 1,00$  à temperatura de 303,15 K. Por estas imagens pode-se notar que mesmo próximo à temperatura ambiente as amostras já estão parcialmente fundidas devido a forma arredondada dos contornos dos cristais. Com o aumento da composição, mantendo-se a temperatura constante, a quantidade de líquido na lamínula aumenta até que para o óleo de palma ( $x_{\text{óleo}} \cong 1,00$ ), só são observados alguns pontos escuros que, a primeira vista, parecem estar líquido. Mas como mostrado na Figura 19, o aumento da temperatura da amostra de óleo de palma notam-se pequenas mudanças nestes pontos escuros que levam a crer que, diferentemente das demais amostras, estes pontos, por mais arredondados que sejam ainda contem uma porção significativa de sólidos em seu interior. Sendo assim, apesar de

já existir líquido para a temperatura de 303,15 K a fusão completa se dá em uma temperatura maior, 321,15 K.



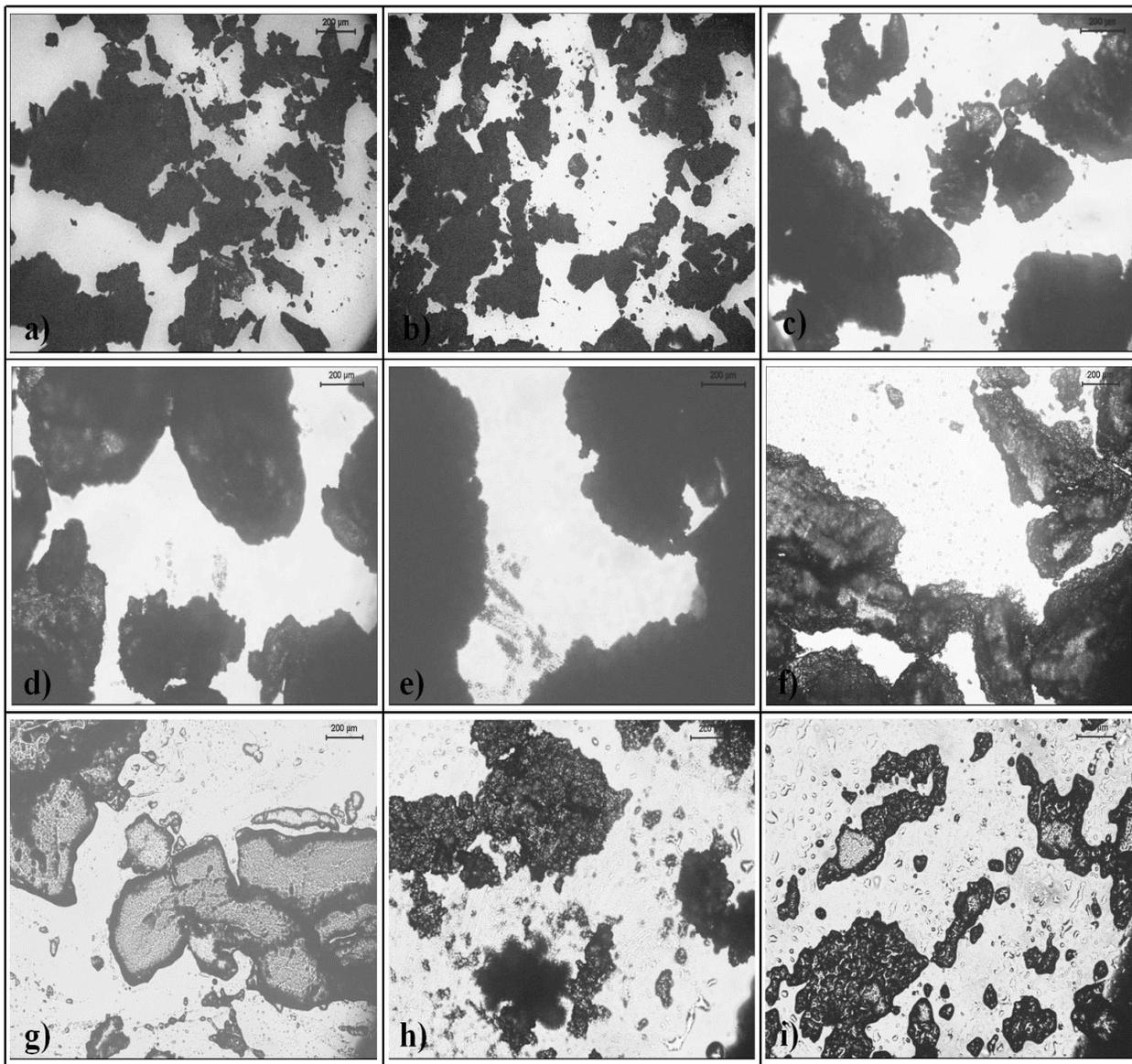
**Figura 18** – Imagens do MO do sistema óleo de palma + triestearina na temperatura de 303,15 K:

a)  $x_{\text{oleo}} \cong 0,50$ , b)  $x_{\text{oleo}} \cong 0,60$ , c)  $x_{\text{oleo}} \cong 0,70$ , d)  $x_{\text{oleo}} \cong 0,80$ , e)  $x_{\text{oleo}} \cong 0,90$ , e f)  $x_{\text{oleo}} \cong 1,00$ .



**Figura 19** – Imagens do comportamento de fusão do óleo de palma.

Na Figura 20 são apresentadas imagens para o sistema óleo de palma + triestearina para composições variando entre  $x_{\text{óleo}} \cong 0,10$  e  $x_{\text{óleo}} \cong 0,90$  na temperatura de 311,15 K. Nas imagens apresentadas na Figura 20 só se observa a amostra no estado sólido para a composição de  $x_{\text{óleo}} \cong 0,10$ . Para as demais composições é clara a presença de líquido para composições maiores que  $x_{\text{óleo}} \cong 0,20$ , sendo que para composições  $x_{\text{óleo}} \cong 0,30$ ,  $x_{\text{óleo}} \cong 0,40$  e  $x_{\text{óleo}} \cong 0,50$  têm-se a sensação de que a amostra está pastosa, na verdade, com uma pequena quantidade de líquido que lhe confere este aspecto.



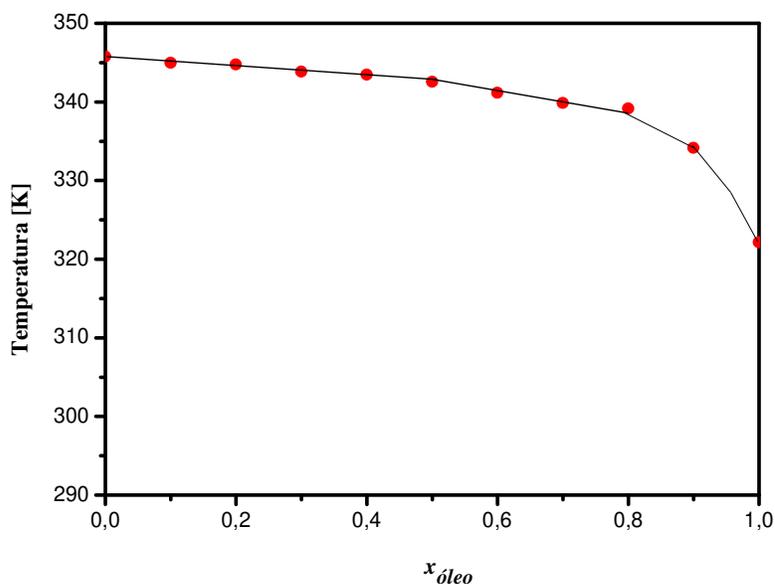
**Figura 20** - Imagens do MO do sistema óleo de palma + triestearina na temperatura de 311,15 K:

a)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,10$ , b)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,20$ , c)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,30$ , d)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,40$ , e)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,50$ , f)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,60$ , g)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,70$ , h)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,80$  e i)  $x_{\text{óleo}} \cong 0,90$ .

Devido a presença de líquido nas amostras das diferentes frações molares em temperatura ambiente, como mostrado na Figura 18, foi impossível construir qualquer relação entre os dados do microscópio óptico e os dados do DSC, como se pretendia. Assim como não foi possível estudar com mais rigor de detalhes a fase sólida deste sistema, nem sequer definir a fronteira entre a fase sólida e a região de equilíbrio sólido-líquido. Em todo caso, os resultados obtidos

indicam os caminhos a seguir para uma investigação futura neste mesmo sistema ou em sistemas parecidos.

Frente às limitações da técnica e a complexidade da amostra, apresenta-se na Figura 21 a linha *liquidus* do sistema óleo de palma + triestearina.



**Figura 21** – Diagrama de fase do sistema óleo de palma + triestearina. (●) representa a fusão total das amostras (linha *liquidus*) e (-) guia para visualização).

Observando-se o diagrama apresentado na Figura 21 fica claro que para este sistema não ocorre a reação eutética. Se esta reação ocorresse, mesmo que o ponto eutético se localizasse em uma composição muito próxima ao óleo de palma puro, seria possível observar uma temperatura de aparecimento de líquido muito próximo à temperatura de fusão do óleo de palma. Como pode ser visto nas imagens apresentadas nas Figuras 18 e 20, o líquido foi observado para temperaturas menores que a temperatura de fusão do óleo de palma. Isto confirma as observações de Deman et al. (1983) sobre o ponto de fusão dos óleos (sistemas multicomponentes), que na verdade não há um ponto de fusão, mas sim uma faixa de temperatura de fusão.

O aparecimento de líquido na temperatura de 303,15 K no sistema óleo de palma + triestearina referidos neste trabalho assegura a coexistência de sólido em equilíbrio com líquido já nesta temperatura. Segundo Costa et al. (2010b) o líquido é originado da fusão dos componentes (TAGs) do óleo de palma refinado, pois, nesta temperatura foi constatado que grande parte da

triestearina presente na mistura está sólida. Neste mesmo trabalho Costa et al. (2010b) mostram, através da difração de raios-x, que o óleo de palma e triestearina se cristalizam independentemente na fase sólida.

## 7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A contribuição deste trabalho é inerente a técnica utilizada (Microscopia Óptica), pois gerou informações que ajudaram a compreender melhor o comportamento de sistemas graxos (tripalmitina + triestearina e óleo de palma + triestearina) já estudados por COSTA et al, através da Calorimetria Exploratória Diferencial.

No presente trabalho construiu-se, através da microscopia óptica, o Diagrama de equilíbrio sólido-líquido do sistema binário tripalmitina + triestearina e a linha *liquidus* do sistema pseudo binário óleo de palma + triestearina.

Foi comprovada através da microscopia, a existência de uma região de formação de solução sólida em ambos os extremos do diagrama de fases do sistema tripalmitina + triestearina.

O microscópio óptico mostrou-se útil no estudo do equilíbrio sólido-líquido, gerou bons resultados, com desvios aceitáveis quando comparados aos dados da literatura obtidos por outras técnicas.

Para um estudo mais detalhado da fase sólida faz-se necessário a utilização de técnicas que permitam estudar a estrutura cristalina, a difração de raios-X, por exemplo. Mas, associada a outras técnicas como a calorimetria, a microscopia permite, no estudo de diagramas de fases, delimitar as fronteiras de equilíbrio entre a fase sólida e a região de equilíbrio sólido-líquido, o que não é possível fazer apenas com o calorímetro.

O método (MO) é recomendável como auxiliar ao DSC no estudo de equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos e para trabalhos futuros, sugere-se a implantação de um sistema de refrigeração viabilizando-se, assim, trabalhar em temperaturas menores que a temperatura ambiente.

Os sistemas estudados também podem ser aprofundados através da difração de raios-X ou FT-IR, de forma que se consigam informações que auxiliem a construção do diagrama de fases e ampliem a utilização dessas matérias-primas no setor industrial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIOSI FILHO, N.R., MENDES, O.L., LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v.40, n.9-10, p.557-562, 1995.

A.O.C.S. Official methods and recommended of the American Oil chemsts' Society. 5 Ed. Champaign: AOCS, 1998.

BARBOSA, J. at al. Ferramentas para avaliação da qualidade das matérias-primas - Parte 2. **Nova técnica**, n. 119, p. 15-18, mar. 2009.

BASSO, R. C.; BADAN RIBEIRO, A. P.; MASUCHI, M. H.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G.; SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; GRIMALDI, R. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. **Food Chemistry**. v. 122, p. 1185 – 1192, 2010.

BOODHOO, M. V.; BOUZIDI, L.; NARINE, S. S. The binary phase behavior of 1, 3-dicaproyl-2-stearoyl-sn-glycerol and 1, 2-dicaproyl-3-stearoyl-sn-glycerol. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 157, p. 21-39, 2009.

BOROS, L. A. D., **Modelagem Matemática e Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Sistemas Graxos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – FEQ – Unicamp, Campinas, 2005.

BUTOLO, J. E. Utilização de ingredientes líquidos na alimentação animal. In: SIMPÓSIO SOBRE INGREDIENTES NA ALIMENTAÇÃO ANIMAL. Campinas-SP. **Anais...** Campinas-SP: CBNA, 2001, p.295-305.

BROWN, M. E. Thermometry. In: SIMON, J. (Ed). **Introduction to Thermal Analysis**. **Netherlands**: Springer, 2004. Cap. 5, p. 91-104.

CEDEÑO, F.O.; PRIETO, M.M.; ESPINA, A.; GARCIA, J.R. Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 369, p.39–50, 2001.

CERIANI, R. **Simulação Computacional de Processos de Desodorização e Desacidificação de Óleos Vegetais**. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimento – FEA - UNICAMP, Campinas, 2005.

CERIANI, R. (2007). [Software]. Roberta Ceriani, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. do Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP. (Acesso ao software com a própria autora).

CHAPMAN, D. The polymorphism of glycerides. **Chemical Reviews**, v.62, n.5, p.433-456, 1962.

CHUAN, O. Studies in palm oil crystallization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v 53, n. 10, p. 609-617, 1976.

COSTA, M. C. **Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Misturas Binárias de Ácidos Graxos Saturados usando a Calorimetria Exploratória Diferencial**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – FEQ – UNICAMP, Campinas, 2004.

COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; BOROS, L. A. D.; KRÄHENBÜHL, M. A.; OLIVEIRA, M. G.; MEIRELLES, A. J. A. Solid-liquid equilibrium of binary fatty acids mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, n. 52, p. 30-36, 2007a.

COSTA, M. C.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A.; DARIDON, J. L.; PAULY, J.; COUTINHO, J. A. P. High pressure solid-liquid equilibria of fatty acids. **Fluid Phase Equilibria**, v.253, n.2, p. 118-123, 2007b.

COSTA, M. C.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A., RIBEIRO-CLARO P.; KRÄHENBÜHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids. **Chemistry and Physics of Lipids**, n. 160, p. 85-97. 2009a.

COSTA, M. C.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A.; RIBEIRO-CLARO P.; KRÄHENBÜHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms. **Chemistry and Physics of Lipids**, n 157, p. 40-50. 2009b.

COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; MEIRELLES, A. J. A.; COUTINHO, J. A. P.; KRAHENBUHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms. **Thermochimica Acta**, v.496, n.1-2, p. 30-37, 2009c.

COSTA, M. C.; BOROS, L. A. D.; ROLEMBERG, M. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A. Solid-liquid equilibrium of saturated fatty acids plus triacylglycerols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.55, n.2, p. 974-977, 2010a.

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 & Engineering Data**, v.55, n.11, p. 5078-5082, 2010b.

COSTA, M. C., ALFAIA SOUZA, J.; BOROS, L. A. D.; ROLEMBERG, M. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A. Solid-Liquid Equilibrium of binary mixtures containing fatty acids + triacylglycerols 2. **Journal of Chemical & Engineering Data**. In press 2011.

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

DANTAS, M. B. **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho (*Zea mays L.*)**. Dissertação de Mestrado em Química - DQ – UFPB, João Pessoa, 2006.

D'AGOSTINI, D. **Obtenção de lipídeos estruturados por interesterificação de triacilgliceróis de cadeia média e longa**. Tese de Doutorado em Ciências Farmacêuticas – FCF - USP, São Paulo, 2001.

DEMAN, J. M. Consistency of fats: a review. **Journal of American Oil Chemical Society**, Champaign, v. 60, n. 6, p. 82-87, 1983.

DOMANSKA, U. Measurement and correlation of the solubility of 1-alkanols (C14, C16), in n-alkanes (C7 --- C16). **Fluid Phase Equilibria**, v. 114, p. 175-188, 1996.

D'SOUZA, V.; DEMAN, J.M.; DEMAN, L.M. Short spacings and polymorphic forms of natural and commercial solid fats: a review. **Journal of American Oil Chemical Society**, Champaign, v.67, n.11, p.835-843, 1990.

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

GAMJSÄGER, H.; LORIMER, J. W.; SCHARLIN, P.; SHAW, D. Glossary of terms related to solubility - IUPAC Recommendations 2008. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 2, p. 233-276, 2008.

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

GARTI, N.; SATO, Binyamin H, Aserin A. Stabilization of water-in-oil emulsions by submicrocrystalline alpha-form fat particles. **Journal of the American Oil Chemical Society**, v.75, p.1825-1831, 1998 b.

GIESE, J. Fats, oils, and fat replacers. **Food Technology**, n. 4, p. 78 – 84, 1996.

GIL, E S (Org.). **Controle Físico-Químico de Qualidade de Medicamentos**. São Paulo: Pharmabooks, 2007

GONÇALVES, C. B. **Equilíbrio De Fases De Sistemas Compostos Por Óleos Vegetais, Ácidos Graxos e Etanol Hidratado**. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – FEA-UNICAMP, Campinas, 2004.

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

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

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

HIMAWAN, C., MACNAUGHTAN, W., FARHAT, I.A., STAPLEY, A.G.F. Polymorphic occurrence and crystallization rates of tristearin/tripalmitin mixtures under non-isothermal conditions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.109, p.49–60, 2007.

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

INOUE, T.; MOTODA, I.; HIRAMATSU, N.; SUZUKI, M.; SATO, K. Phase behavior of binary mixtures of cis-monounsaturated fatty acids with different chain length. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 63, p. 243–250, 1992.

INOUE, T.; MOTODA, I.; HIRAMATSU, N.; SUZUKI, M.; SATO, K. Phase behavior of binary mixtures of palmitoleic acid (*cis*-9-hexadecenoic acid) and asclepic acid (*cis*-11-octadecenoic acid). **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 66, p. 209–214, 1993.

INOUE, T.; HISATSUGU, Y.; YAMAMOTO, R.; SUZUKI, M. Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures. Part 1. Oleic acid/stearic acid and oleic acid/behenic acid mixtures. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 127, p. 143-152, 2004.

KAWAMURA, K. The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil, II. *Journal of the American Oil Chemist's Society*. v. 57, n.1, p. 48-52, 1980.

KUEN SOON, T. An overview of the asean oleo chemical market. **Malasyan Oil Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 59 – 71, 2001.

LACHMAN, L.; LIEBERMAN, H. A.; KANIG, J. L. **The Theory and Practice of Industrial Pharmacy**. Philadelphia: Lea & Febiger, 1986, p. 883.

LIST, G. R. Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils. **Food Technology**, v. 58, p. 23 – 31, 2004.

LOHMAN, J.; GMEHLING, J. Solid-liquid equilibria for seven binary systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, p. 333-336, 2001.

LOHMAN, J.; JOH, R.; GMEHLING, J. Solid-liquid equilibria of viscous binary mixtures with alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 42, p. 1170-1175, 1997.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JUNIOR. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004, p. 229-261.

MACKENZIE, R. C. De calore: Prelude to thermal analysis. **Thermochemica Acta**, v. 28, p. 1 – 20, 1984.

MACNAUGHTAN, W.; FARHAT, I. A.; HIMAWAN, C.; STAROV, V. M.; STAPLEY, A. G. F. A differential scanning calorimetry study of crystallization kinetics of tripalmitin- tristearin mixture. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 83, p. 1 – 9, 2006.

MARANGONI, A.G., MCGAULEY, S.E. Relationship between crystallization behavior and structure in cocoa butter. **Crystal Growth & Design**, v.3, n.1, p.95-108, 2003.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO JUNIOR. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004, p. 209-228

MAZZANTI, G., GUTHRIE, S.E., SIROTA, E.B., MARANGONI, A.G., IDZIAK, S.H.J. Orientation and phase transitions of fat crystals under shear. **Crystal Growth & Design**, v.3, n.5, p.721-725, 2003.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo: Varela, 1998. 150p.

**NIST CHEMISTRY WEBBOOK**. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Acesso em 03 Setembro 2010.

NÝVLT, J., **Solid-liquid phase equilibria**, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977.

OH, J. H.; McCURDY, A. R.; SWANSON, B. G. Characterization and thermal stability of polymorphic forms of synthesized tristearin. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 8, p. 2911-2917, 2002.

OLIVEIRA, F. F.; PAOLA, M. V. R.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada aos produtos cosméticos. **Cosméticos Toiletries**, Carol Stream, v. 16, n. 3, p. 52-54, 2004.

PINTO, A. **Omicroscópio óptico polarizante de luz refletida**. Lisboa, 2006, p. 23. Digitado.

PISKA, I., ZÁRUBOVÁ, M., LOUZECKÝ, T., KARAMI, H., FILIP, V. Properties and crystallization of fat blends. **Journal of Food Engineering**, v.77, n.3, p.433-438, 2005.

QUAST, L. B. **Estudo do efeito da adição de gordura alternativas na cristalização da manteiga de cacau.** Tese de Doutorado em Engenharia Química – FEQ – Unicamp, Campinas, 2008.

RANGAIAH, G. P. Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 187 – 188, p. 83 – 109, 2001.

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

SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids – a review. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.2255-2265, 2001.

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

SILVA, E. C., PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 43, n. 3, jul/set., 2007.

SILVA, M. H. L. **Teor de Lipídeos e composição em Ácidos Graxos do Leite Humano.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos – UFV – Viçosa, 2001.

SINGH, S. K.; JALALI, A. F.; ALDEN, M. Modulated temperature differential scanning calorimetry for examination of tristearin polymorphism: I. Effect of operational parameters. **Journal of the American Oil Chemical Society**, v. 76, n. 4, p. 499-505, 1999.

SPEYER, R. F. **Thermal analysis of materials.** Ed. Marcel Dekker, Inc; New York, 1993.

TAVARES, E. C.; MARCELINO, S. I. S.; CHIANOVE-FILHO, O.; SOUZA, C. P. Determination of salt solubility data for ternary aqueous systems with a quasiisothermic thermometric technique. **Thermochimica Acta**, v. 328, p. 253-258, 1999.

TELES DOS SANTOS, M. **Desenvolvimento de ferramentas computacionais de auxílio ao projeto de produtos utilizando óleos vegetais: equilíbrio de fases sólido-líquido.** Tese de Doutorado em Engenharia Química– Escola Politécnica – USP, São Paulo, 2010.

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

TIMMS, R. E. Phase behavior of fats and their mixtures of oils. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v 62, n. 2, p. 241-248, 1985.

YOSHIMOTO, N.; NAKAMURA, T.; SUZUKI, M.; SATO, K. Phase properties of binary mixtures of petroselinic acid/oleic acid and asclepic acid/oleic acid. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 3384 – 3390, 1991.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.

WITTIG, R.; CONSTANTINESCU, D.; GMEHLING, J. Binary solid-liquid equilibria of organic systems containing  $\epsilon$ -caprolactone. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, p. 1490-1493, 2001.

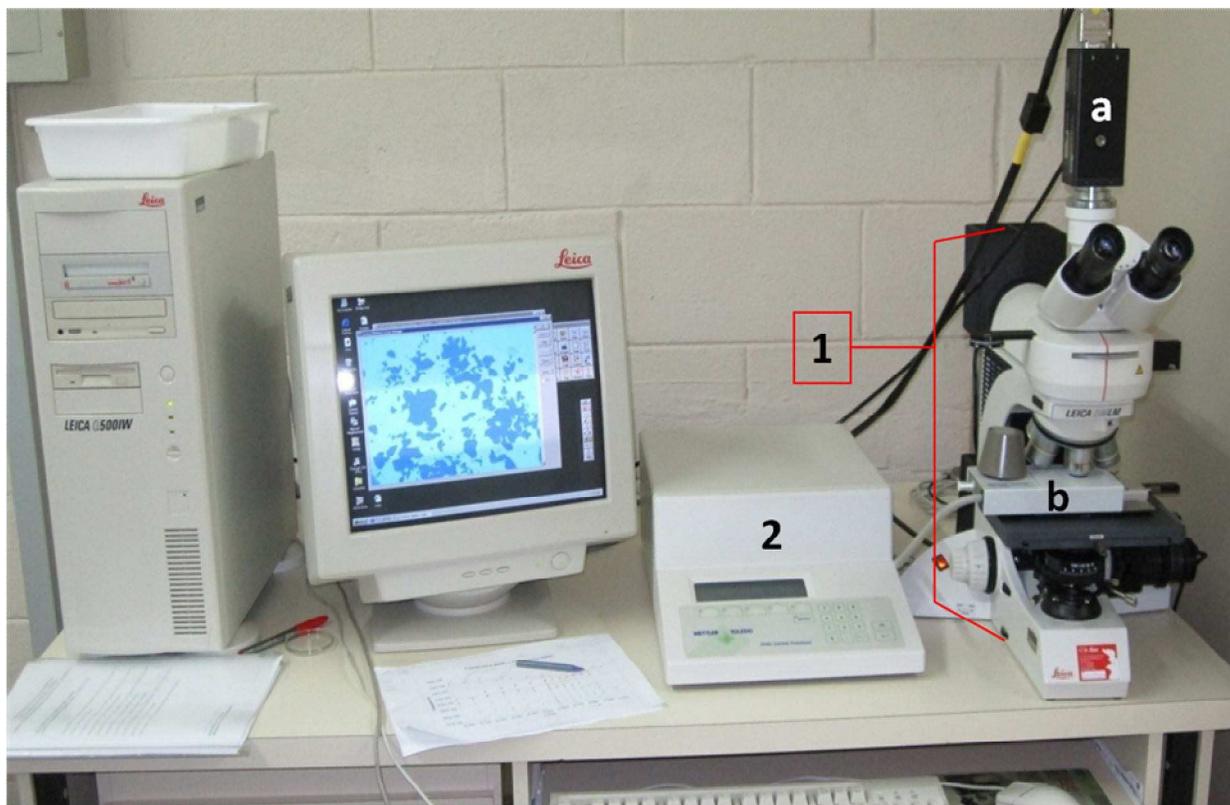
WON, K. W. Thermodynamic model of liquid-solid equilibria for natural fats and oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 82, p. 261-273, 1993.

VUOLO, J. H. **Fundamentos da Teoria de Erros**. São Paulo: Edgar Blücher, 1992

ZHANG, J.-J.; ZHANG, J.-L. He, S.-M., Wu, K.-Z., Liu, X.-D. Thermal studies on the solid-liquid phase transition in binary systems of fatty acids. **Thermochimica Acta**, v. 369, p. 157–160, 2001.

ZHANG, L.; GUI, Q.; LU, X.; WANG, Y.; SHI, J.; LU, B. Measurement of solid-liquid by a flow-cloud-point method. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 43, p. 32-37, 1998.

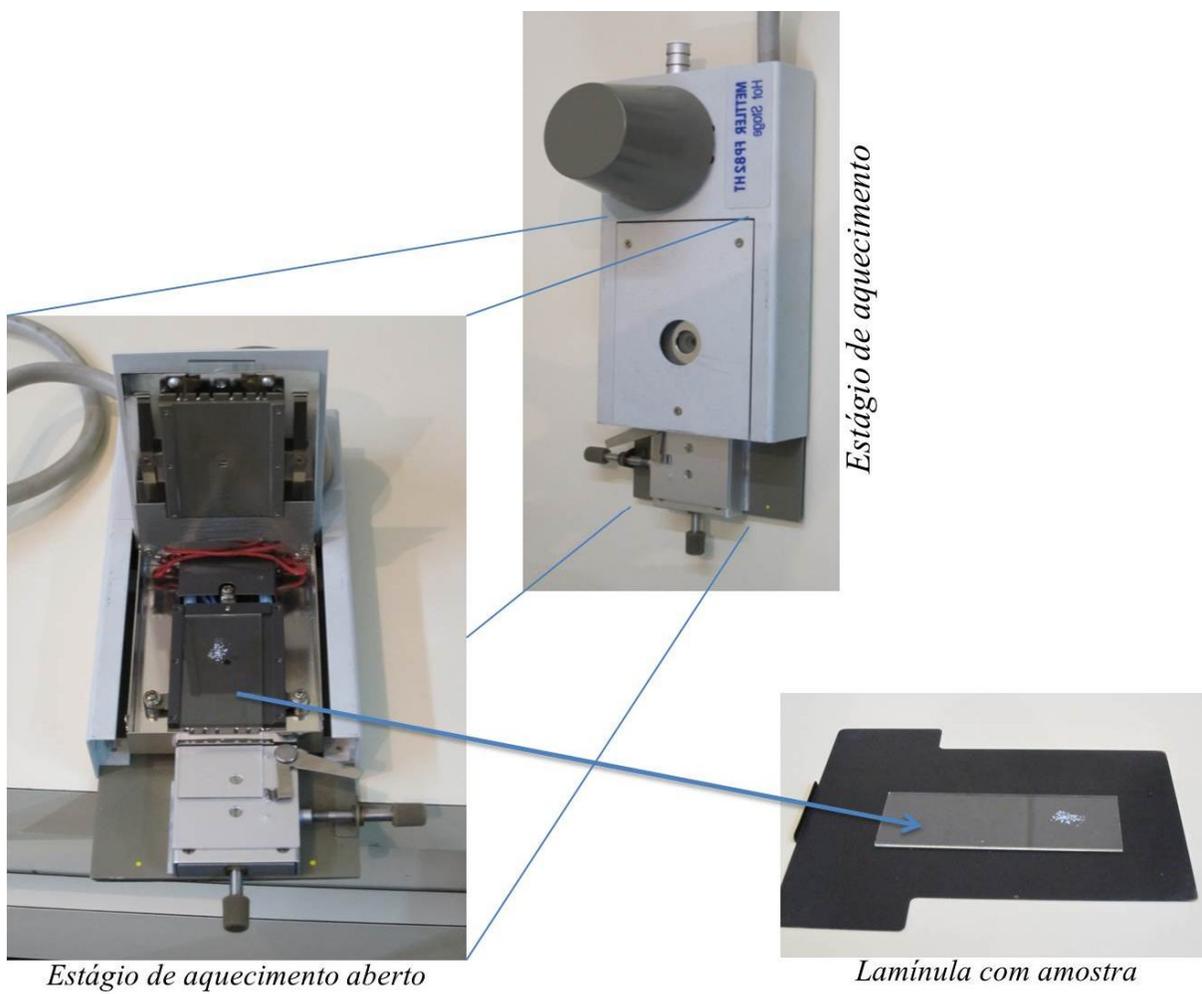
## ANEXO 1



- 1 – Microscópio óptico;*
- a - Câmera fotográfica;*
- b - Estágio de aquecimento;*
- 2 – Central de controle de temperatura;*

**Figura 22** - Equipamento utilizado neste trabalho (adaptações com o MO).

## ANEXO 2



**Figura 23** – Estágio de aquecimento (procedimento experimental).