

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

MODELAGEM MATEMÁTICA E TERMODINÂMICA DO
EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS GRAXOS

Autor: Laslo Andre Djevi Boros

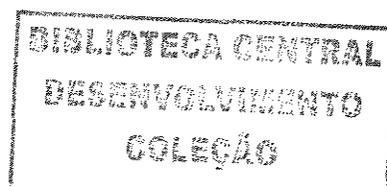
Orientadora: Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

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

Campinas - São Paulo

Agosto/2005



RADE	BC
RAMADA	UNICAMP
EX	
BO BC/	65594
C.	6-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
CO	11,00
TA	14-9-05
CPD	

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

Bif ID. 364088

B645m

Boros, Laslo Andre Djevi.

Modelagem matemática e termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos / Laslo Andre Djevi Boros. -
-Campinas, SP: [s.n.], 2005.

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

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

1. Equilíbrio sólido - líquido. 2. Modelagem de dados. 3. Termodinâmica. 4. Óleos e gorduras. 5. Ácidos graxos. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Meirelles, Antonio José de Almeida. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Mathematical and thermodynamical modeling of solid-liquid equilibrium of fatty systems.

Palavras-chave em Inglês: Solid-liquid equilibrium, Data modeling, Thermodynamics, Oils and fats e ~~S~~ fatty acids.

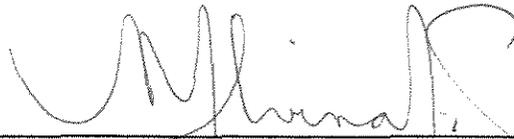
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

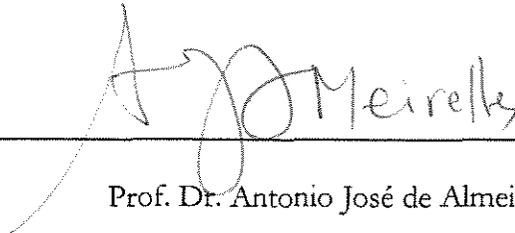
Banca examinadora: Reginaldo Guirardello e Fernando Antonio Cabral.

Data da defesa: 05/08/2005

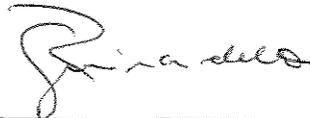
Dissertação de Mestrado defendida por Laslo Andre Djevi Boros e aprovada em 5 de agosto de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl - Orientadora



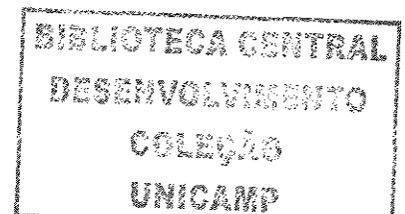
Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

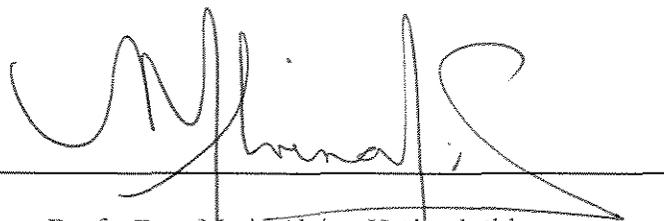


Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral



200520567

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



Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
Orientadora

Dedico este trabalho à minha querida mãe Sinécia.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa de São Paulo (Fapesp), pelo apoio financeiro e pela concessão de bolsa de mestrado (processo nº 02/11879-9), que foram de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Maria Alvina, pela orientação, compreensão e amizade, sendo ela a principal responsável pelo meu ingresso na pós-graduação e que sem a ajuda este trabalho não seria possível.

Ao professor Antonio José, que muito me ajudou no desenvolvimento deste trabalho, através de diversas discussões e sugestões que muito enriqueceram a qualidade deste.

Ao amigo Marlus, cuja ajuda foi de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho, e que esteve comigo desde os meus primeiros passos no campo da pesquisa científica, ainda na época da graduação.

À minha família, em especial minha mãe, por compreender e incentivar meu ingresso na pós-graduação, e me ajudar a superar todas as dificuldades atreladas a esta minha escolha.

Aos amigos do LPT: Ana Lúcia, Eliana, Laura, Luciana, Marcos, Mariana, Paulo, Rejane, Roberto e Vera, com os quais tive o prazer de conviver ao longo destes anos de trabalho.

Aos amigos Amaral, BJ, Buga, Daio, Patrícia, Paxá, Pork's e Sheila, que me ajudaram a superar os momentos difíceis durante estes anos de trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar a modelagem matemática e termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de sistemas constituídos pelos ácidos graxos e triglicerídeos. A importância deste estudo está relacionada ao fato destas substâncias serem os principais constituintes dos óleos e gorduras, que possuem grande aplicação em diversas áreas das indústrias alimentícia, farmacêutica e química. A principal característica do equilíbrio sólido-líquido dos sistemas graxos é a possibilidade de formação de um composto na fase sólida, identificado pela presença do ponto peritético na curva de equilíbrio. De posse desta informação foram empregados modelos que permitissem representar a formação deste composto.

Para os sistemas graxos em que não há formação de composto na fase sólida foram empregados os modelos derivados da abordagem tradicional do equilíbrio sólido-líquido e também a metodologia de COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998), que permite a obtenção do diagrama de fases a partir de poucas medidas experimentais obtidas através do DSC.

Já para os casos em que há formação de composto na fase sólida foi aplicada a metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995), que trata a formação de composto como uma reação química, e também foi desenvolvido um novo modelo que representa a formação do composto como uma transição sofrida por um dos componentes presentes na mistura.

Para realizar esta modelagem foram utilizados dados experimentais de 23 sistemas graxos distintos, que foram obtidos por meio do DSC por ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004), resultado da combinação de 14 componentes graxos, sendo que os resultados obtidos são satisfatórios.

PALAVRAS CHAVES: Equilíbrio sólido-líquido; Modelagem de dados; Termodinâmica; Óleos e Gorduras; Ácidos graxos.

ABSTRACT

The propose of this work was to carry through the mathematical and thermodynamical modeling of the solid-liquid equilibrium of systems consisting of fatty acids and triglycerides. The importance of this study is related to the fact that substances are the main constituent of oils and fats, which possess great application in several areas of the food, pharmaceutical and chemical industries. The main characteristic of solid-liquid equilibrium of the fatty systems is the possibility of formation of a compound in the solid phase, identified for the presence of the peritectic point in the equilibrium curve. Of ownership of this information models had been used that allowed to represent the formation of this compound.

For the fatty systems where it does not have formation of compound in the solid phase had been used the models derived from the traditional treatment of the solid-liquid equilibrium and also the methodology of COUTINHO and RUFFIER-MERAY (1998), which allows the attainment of phases diagrams from few gotten experimental measures through the DSC.

Already for the cases where it has formation of composition in the solid phase was applied the SLAUGHTER and DOHERTY (1995) methodology, which deals with the formation composition as a chemical reaction, and also was developed a new model that represents the formation of the composition as a polymorphic transition suffered for one from the components in the mixture.

In order to accomplish this modeling the experimental data of 23 distinct fatty acids had been gotten with DSC by ROLEMBERG (2002) and COSTA (2004), which were a result of the combination of 14 fatty components, so the results that were obtained they are satisfactory.

KEY-WORDS: Solid-liquid equilibrium; Data modeling; Thermodynamics; Oils and Fats; Fatty acids.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1	Termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido	4
2.2	Propriedades dos ácidos graxos e triglicerídeos.....	7
2.3	Tipos de sistemas e seus diagramas de fases	10
2.4	Obtenção do diagrama de fases através do DSC.....	13
2.5	Modelos para o cálculo do coeficiente de atividade.....	16
2.5.1	Modelos para a fase líquida	17
2.5.2	Modelos para a fase sólida.....	19
2.6	Métodos para o ajuste de parâmetros.....	21
3	MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	24
3.1	Modelagem do ESL para sistemas sem formação de composto.....	24
3.2	Modelagem do ESL para sistemas com formação de composto	25
3.2.1	Metodologia proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995)	25
3.2.2	Metodologia desenvolvida neste trabalho.....	27
3.3	Metodologia para obtenção do diagrama de fases a partir de poucas medidas experimentais.....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	Sistemas contendo apenas ácidos graxos saturados	36
4.2	Sistemas contendo ácidos graxos saturados e insaturados	46
4.3	Sistemas contendo apenas ácidos graxos insaturados.....	48
4.4	Sistemas contendo ácidos graxos e triglicerídeos	51
4.5	Sistemas contendo apenas triglicerídeos	54
4.6	Metodologia de COUTINHO e RUFFIER-MERAY.....	57

4.7	Metodologia desenvolvida para sistemas com formação de composto	62
4.8	Análise do cálculo das não-idealidades do sólido	63
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
	ANEXOS	74
	A. Propriedades termofísicas dos componentes químicos estudados neste trabalho.....	74
	B. Dados experimentais utilizados neste trabalho	75
	C. Grupos e Parâmetros do modelo UNIFAC Dortmund.....	87

NOMENCLATURA

Letras latinas

A - parâmetro de interação do modelo de Margules

C_p - capacidade calorífica

DMQ - desvio médio quadrático

e – ponto eutético

g - energia característica de interação

G - energia livre de Gibbs

h - calor total fornecido pelo DSC a uma amostra

H - entalpia

K - constante de equilíbrio; kelvin.

MM – massa molar

m - massa

np - número de pontos experimentais

p – ponto peritético

q e Q - fluxo de calor real

R - constante universal dos gases

S - função objetivo a ser minimizada

T - temperatura

u - energia de interação entre moléculas

w - fração mássica

x - fração molar da fase líquida

z - número de coordenação; fração molar da fase sólida.

Letras gregas

σ - desvio padrão

Δ - diferença (variação) entre uma mesma propriedade

\mathcal{E} - constante do modelo de SLAUGHTER e DOHERTY(1995)

φ - função que descreve a energia requerida para aquecer uma mistura acima do ponto eutético

γ - coeficiente de fugacidade

ν - coeficiente estequiométrico.

λ - constante utilizada na determinação da região Simplex.

Superescritos

am – referente a amostra

c - número de componentes

calc - valor calculado

C - combinatorial

e – ponto eutético

exp – valor experimental

l - fase líquida

L - líquido

LEut - líquido no eutético

*L** - líquido entre eutético e cristalização

p – ponto peritético

R - residual

s - fase sólida

tr - transição

Subscritos

1 e B - componente de menor ponto de fusão presente na mistura binária.

2 e A - componente de maior ponto de fusão presente na mistura binária.

c - cristalização

f - fusão

i - inicial

tr - transição

Siglas

DSC - Differential Scanning Calorimetry

DTA - Differential Thermal Analysis

ESL - Equilíbrio Sólido-Líquido

UNIFAC - Uniquac Functional-group Activity Coefficient

UNIQUAC - Universal Quasi-Chemical

1 INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras são utilizados como matéria-prima em diversos segmentos das indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética. São substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), que podem ter origem animal, vegetal ou microbiana, e são formados predominantemente pelos triglicerídeos. Os ácidos graxos livres podem aparecer em quantidades pequenas nestas substâncias, mas participam diretamente na formação dos triglicerídeos, representando de 90 a 96% na massa destas moléculas (KARLESKIND, 1996). Na Figura 1 é apresentada a reação de formação dos triglicerídeos, onde R_1 , R_2 e R_3 representam a cadeia carbônica característica para cada ácido graxo, sendo que para os casos em que algum dos R_i são diferentes, temos os chamados triglicerídeos mistos.

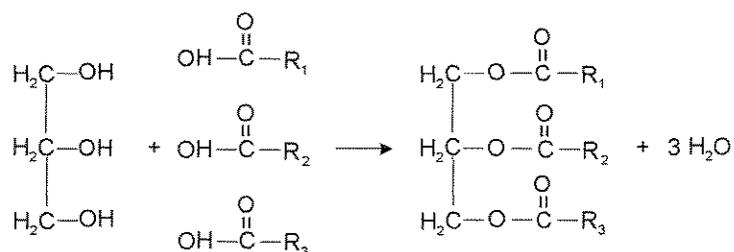


Figura 1. Reação de condensação entre o glicerol e ácidos graxos.

Acredita-se que funções biológicas importantes aos organismos vivos estão diretamente ligadas ao comportamento apresentado pelos triglicerídeos e ácidos graxos. Esta influência é exercida por meio de suas propriedades físicas e pelo equilíbrio de fases. Por exemplo, o óleo obtido de plantas é constituído preferencialmente por moléculas formadas a partir de ácidos graxos insaturados, ocasionando baixas temperaturas de fusão. Já as moléculas presentes na gordura animal são constituídas preferencialmente por ácidos graxos saturados de cadeia longa, responsáveis por temperaturas de fusão mais elevadas. Esta diferença entre as temperaturas está diretamente ligada à função conservativa característica para cada tipo de organismo vivo (INOUE et al., 2004 a).

O equilíbrio de fases de sistemas formados por moléculas graxas desempenha um papel importantíssimo na área de tecnologia de alimentos, já que, através do seu entendimento, é possível manipular propriedades como a microestrutura formada nos alimentos sólidos, estruturas estas que influenciam diretamente em funções sensoriais como aroma e sabor (BRUIN, 1999). Outra grande aplicação do estudo do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos está relacionada ao projeto e otimização dos processos de separação, já que na cristalização é de fundamental importância o conhecimento do comportamento apresentado por estes sistemas no equilíbrio de fases (ROLEMBERG, 2002; HARTMAN e ESTEVES, 1982).

Este trabalho tem como objetivo maior a realização de um estudo sobre o comportamento apresentado pelos sistemas graxos em equilíbrio sólido-líquido. Através deste estudo, espera-se que se possa fornecer meios que permitam a geração dos diagramas de fases para este tipo de equilíbrio, seja através das propriedades termofísicas dos componentes puros seja a partir de poucas medidas experimentais. Isto será feito através de modelos fornecidos pela Termodinâmica do Equilíbrio de Fases, juntamente com ferramentas matemáticas que permitam a aplicação destes modelos.

Até o presente momento, as ferramentas existentes para a representação do equilíbrio dos sistemas graxos se restringem aos casos em que há somente o eutético. Para os casos em que há também a formação de um composto na fase sólida, identificado pela presença do ponto peritético, a abordagem disponível na literatura não foi ainda aplicada aos sistemas graxos, cabendo a este trabalho a adequação das mesmas, de forma a permitir uma boa representação dos mesmos (SLAUGHTER e DOHERTY, 1995; COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1998; HUANG e CHEN, 2000). Para os sistemas com a presença de composto foi utilizada também uma metodologia alternativa para a representação do equilíbrio, como será visto mais adiante.

Outra limitação encontrada nas abordagens existentes diz respeito ao comportamento da fase sólida. Na maioria absoluta dos casos, as não-idealidades da fase sólida são ignoradas, ou seja, assume-se a imiscibilidade completa dos componentes na fase sólida (INOUE et al., 2004 a, b, c). A princípio, esta hipótese condiz com o comportamento de parte dos sistemas, principalmente nos casos onde há somente o eutético. Mas nas combinações entre ácidos graxos pode haver a solubilidade parcial dos componentes graxos na fase sólida, sendo

necessária à adoção de algum modelo para representar a fase sólida (SMALL, 1986; IWAHASHI et al., 2005).

Este trabalho está dividido em cinco partes: Introdução, Revisão da Literatura, Modelagem do Equilíbrio Sólido-Líquido, Resultados e Discussões, e Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros. Na Revisão Bibliográfica serão apresentados alguns conceitos importantes ao entendimento deste trabalho, como a termodinâmica envolvida no equilíbrio sólido-líquido e também os diagramas de fases de sistemas em que há a presença dos pontos eutético e peritético.

Já em Modelagem do Equilíbrio Sólido-Líquido serão apresentados os modelos e as metodologias empregadas neste trabalho para a representação do ESL de sistemas graxos. Destaca-se a apresentação da metodologia desenvolvida neste trabalho, que permite a representação do ESL de sistemas em que há a presença de um composto na fase sólida.

Em Resultados e Discussões serão apresentados os resultados obtidos através da aplicação das metodologias apresentadas em Modelagem do ESL aos dados experimentais de ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004). Já em Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros são apresentadas às conclusões a respeito deste trabalho, assim como algumas sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido

O grande objetivo em qualquer campo da ciência, pura ou aplicada, é relacionar uma grande quantidade de informações experimentais em termos de poucos princípios básicos. Feito isso, torna-se possível a compreensão de novos fenômenos a partir dos princípios estabelecidos, permitindo até que predições sejam feitas com certa precisão. A Termodinâmica do Equilíbrio de Fases procura estabelecer relações que permitam compreender o comportamento observado quando há duas ou mais fases em contato (SANDLER, 1999).

O Equilíbrio de Fases ocorre quando há a igualdade de temperatura, pressão e potencial químico para cada componente entre as fases em contato (equilíbrio térmico, mecânico e químico). A Engenharia Química tem particular interesse neste tipo de equilíbrio, visto que grande parte dos processos de separação consiste no contato entre fases distintas. Esta compreensão do equilíbrio se dá por meio de expressões que envolvem propriedades mensuráveis como temperatura, pressão e composição com outras propriedades termodinâmicas como entalpia de fusão, capacidades caloríficas, entre outras.

Sendo assim, através da Termodinâmica do Equilíbrio de Fases pode-se representar o Equilíbrio Sólido-Líquido por meio de uma relação envolvendo a composição de cada componente presente nas fases em equilíbrio com a não-idealidade destas, utilizando para isso propriedades termodinâmicas dos componentes puros (PRAUSNITZ et al., 1986):

$$\ln\left(\frac{\tilde{x}_i\gamma_i'}{x_i\gamma_i}\right) = \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{f,i}}\left(\frac{T_{f,i}}{T} - 1\right) + \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT_{tr,i}}\left(\frac{T_{tr,i}}{T} - 1\right) - \frac{\Delta C_{p,i}}{R}\left(\ln\frac{T}{T_{f,i}} + \frac{T_{f,i}}{T} - 1\right) \quad (1)$$

Em diversos sistemas binários em ESL observa-se que as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida não diferem significativamente, sendo que com isso as contribuições dos termos referentes às entalpias de fusão e transição se tornam muito superiores às do termo referente às capacidades caloríficas. Levando-se em conta esta diferença na contribuição de cada termo, a Equação 1 se reduz a Equação 2.

$$\ln\left(\frac{z_i \gamma_i'}{x_i \gamma_i'}\right) = \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{f,i}} \left(\frac{T_{f,i}}{T} - 1\right) + \frac{\Delta H_{tr,i}}{RT_{tr,i}} \left(\frac{T_{tr,i}}{T} - 1\right) \quad (2)$$

Assumindo que as fases sólidas dos componentes em equilíbrio não apresentem nenhum tipo de transição polimórfica, pode-se realizar uma simplificação na Equação 2, conforme se observa a seguir:

$$\ln\left(\frac{z_i \gamma_i'}{x_i \gamma_i'}\right) = \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{f,i}} \left(\frac{T_{f,i}}{T} - 1\right) \quad (3)$$

Em parte dos sistemas graxos não ocorre a formação de uma solução na fase sólida em toda a faixa de composição dos diagramas, isto é, há uma imiscibilidade dos componentes nesta fase e cada componente se cristaliza como um sólido puro. Desta maneira, a atividade do componente i na fase sólida no equilíbrio, representada por $z_i \gamma_i'$, pode ser substituída pela atividade do sólido puro ($z_i \gamma_i' = 1$) e a Equação 3 torna-se:

$$\ln\left(\frac{1}{x_i \gamma_i'}\right) = \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{f,i}} \left(\frac{T_{f,i}}{T} - 1\right) \quad (4)$$

Apesar de a Equação 4 ser a forma mais usual de se expressar o Equilíbrio Sólido-Líquido, ela contém simplificações que não correspondem à realidade de parte dos sistemas graxos. Este tratamento acarreta desvios significativos, principalmente nos sistemas onde ocorre a miscibilidade dos componentes na fase sólida ou transições polimórficas na fase sólida (IWAHASHI et al., 2005; INOUE et al., 2004 a, b, c; TEODORESCU et al., 2003).

Uma outra forma de se expressar o ESL de sistemas graxos foi utilizada por INOUE et al. (2004 a, b, c). Neste modelo termodinâmico assume-se que há a imiscibilidade dos componentes na fase sólida e a fase líquida como uma solução regular, hipótese válida desde que as moléculas em equilíbrio não difiram muito em tamanho (PRAUSNITZ et al., 1986). Assim, a temperatura do equilíbrio pode ser expressa por:

$$T = \frac{T_{f,1} [\Delta H_{f,1} + \omega (1 - x_1)^2]}{\Delta H_{f,1} - R \cdot T_{f,1} \ln x_1}, \text{ para } x_e \leq x_1 \leq 1 \quad (5)$$

$$T = \frac{T_{f,2} [\Delta H_{f,2} + \omega \cdot x_1^2]}{\Delta H_{f,2} - R \cdot T_{f,2} \ln(1 - x_1)}, \text{ para } 0 \leq x_1 \leq x_e \quad (6)$$

Nas equações acima, o parâmetro de interação ω é definido por:

$$\omega = \zeta \left[u_{12} - \frac{1}{2}(u_{11} + u_{22}) \right] \quad (7)$$

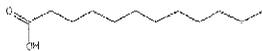
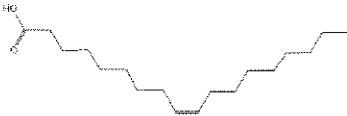
As equações expostas acima nada mais são que formas particulares da Equação 4, utilizando o modelo de Margules 2-sufixos na sua forma com um parâmetro para o cálculo de γ'_i e escritas para os componentes 1 e 2. O parâmetro de interação ω é definido como sendo uma medida da não-idealidade da fase líquida, sendo que valores positivos de ω significam que forças repulsivas atuam sobre as diferentes moléculas presentes no líquido, pois a energia de interação do par formado 1-2 (u_{12}) é maior que a média dos pares 1-1 e 2-2 (u_{11} e u_{22}). Já para o caso de valores negativos de ω pode-se afirmar que as forças atuantes entre as diferentes moléculas são atrativas, pois $u_{12} < \frac{1}{2}(u_{11} + u_{22})$. A mesma análise físico-química feita para os valores de ω vale também para o modelo de Margules 2-sufixos e um parâmetro.

2.2 Propriedades dos ácidos graxos e triglicerídeos

Para o desenvolvimento de ferramentas que permitam a representação do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias, constituídas pelos triglicerídeos e ácidos graxos, é necessário o conhecimento de certas propriedades termofísicas destas substâncias ($\Delta H_{r,i}$, $\Delta H_{f,i}$, $T_{r,i}$, $T_{f,i}$ e MM_i). Estas propriedades são encontradas em diversas referências, sendo que os valores utilizados neste trabalho, juntamente com suas respectivas fontes, estão contidos no Anexo. Nesta seção será apresentada uma breve descrição das principais características dos ácidos graxos e triglicerídeos.

Conforme já citado no Capítulo 1, os ácidos graxos na forma livre são encontrados em pequenas quantidades nos óleos e gorduras, mas são os principais constituintes dos triglicerídeos. Estas substâncias apresentam geralmente uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio (cadeias hidrocarbonadas), e um grupo funcional característico dos ácidos orgânicos, chamado grupo carboxila. Os ácidos graxos normalmente encontrados na natureza são os de cadeia hidrocarbonada linear saturada, com número par de átomos de carbono, assim como os de cadeia insaturada. Os de cadeia carbônica linear com número ímpar de átomos de carbono e os que apresentam cadeias ramificadas são chamados de incomuns e representam menos de 2% das gorduras animais (KARLESKIND, 1996). Na Tabela 1 é apresentada uma listagem contendo os ácidos graxos utilizados neste trabalho, com suas respectivas estruturas químicas.

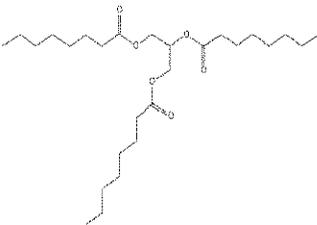
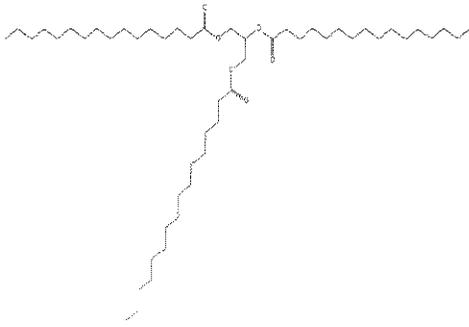
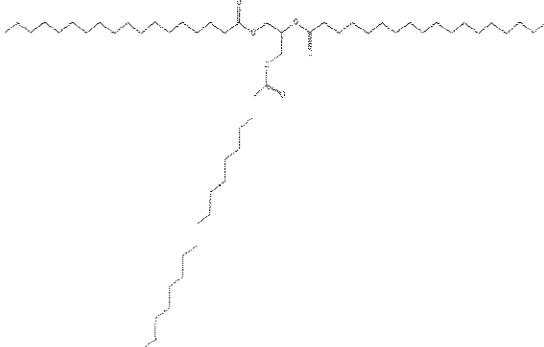
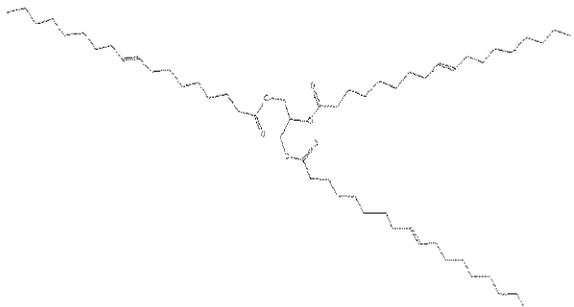
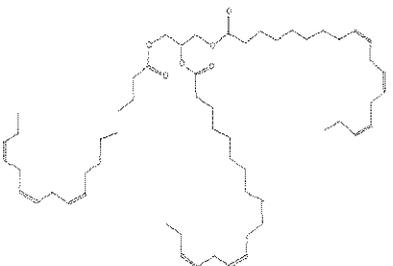
Tabela 1. Listagem dos ácidos graxos utilizados neste trabalho e suas estruturas químicas.

Nome	Fórmula Molecular	Estrutura Química
<i>Ácidos Graxos Saturados</i> ^a		
Ácido Caprílico (C ₈)	C ₈ H ₁₆ O ₂	
Ácido Cáprico (C ₁₀)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	
Ácido Láurico (C ₁₂)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	
Ácido Mirístico (C ₁₄)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	
Ácido Palmítico (C ₁₆)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
Ácido Estearico (C ₁₈)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
<i>Ácidos Graxos Insaturados</i>		
Ácido Oléico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	
Ácido Eláidico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	
Ácido Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	

a: A palavra entre parênteses refere-se a abreviação utilizada neste trabalho para a nomenclatura dos ácidos graxos saturados.

Os triglicerídeos são definidos quimicamente como sendo o produto da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) com três moléculas de ácidos graxos, conforme ilustrado na Figura 1. Pode-se dizer que os óleos e gorduras são misturas compostas pelos triglicerídeos mistos, isto é, de triglicerídeos formados por ácidos graxos distintos, já que os demais constituintes aparecem em proporções menores, inferiores a 5 % (HARTMAN e ESTEVES, 1982). Na Tabela 2 são apresentados os triglicerídeos utilizados neste trabalho, juntamente com suas estruturas químicas.

Tabela 2. Listagem dos triglicerídeos utilizados neste trabalho e suas estruturas químicas.

Nome	Fórmula Molecular	Estrutura Química
Tricaprilina	$C_{27}H_{50}O_6$	
Tripalmitina	$C_{51}H_{98}O_6$	
Triestearina	$C_{57}H_{110}O_6$	
Trioleína	$C_{57}H_{104}O_6$	
Trilinoleína	$C_{57}H_{92}O_6$	

Como se pode observar nas estruturas químicas apresentadas nas Tabelas 1 e 2, uma das principais características das moléculas dos triglicerídeos e ácidos graxos é a presença das cadeias carbônicas alifáticas (ou cadeias hidrocarbonadas abertas). Estas cadeias são responsáveis por um fenômeno muito comum a estas substâncias, chamado polimorfismo. O polimorfismo pode ser definido como a capacidade de determinadas moléculas em apresentar estruturas cristalinas distintas, em decorrência dos diferentes tipos de interações moleculares ocorridas no sólido. Para se ter uma idéia do número de possibilidades para estas estruturas, só para o ácido esteárico há quatro formas polimórficas à temperatura ambiente (SATO e GARTI, 1988).

Para um maior entendimento do polimorfismo em componentes graxos é necessária a utilização de técnicas experimentais que permitam analisar a conformação e o empacotamento das moléculas, como a espectroscopia em infravermelho e difração em raio-x (UENO et al., 1999; SATO et al., 1999). Este tipo de análise foge do âmbito deste trabalho, já que a intenção é realizar a modelagem termodinâmica utilizando dados experimentais obtidos por meio do DSC, que não fornece estas informações (maiores detalhes serão vistos na Seção 2.4).

2.3 Tipos de sistemas e seus diagramas de fases

De acordo com NÝVLT (1977), os sistemas heterogêneos em ESL podem ser divididos em diferentes classes e grupos, de acordo com o número de componentes presentes na mistura e o comportamento apresentado pelas fases em equilíbrio. Para misturas binárias de componentes graxos, geralmente se observa a completa miscibilidade dos componentes na fase líquida. Quanto à fase sólida destes sistemas pode-se dizer que há comportamentos distintos, que vão desde a completa imiscibilidade dos componentes até a formação de um composto com ponto de fusão incongruente (SMALL, 1986). Baseado no comportamento apresentado pelos sistemas graxos em equilíbrio sólido-líquido e seguindo a proposta de NÝVLT (1977), estes sistemas podem ser classificados da seguinte forma:

- **Classe II – Grupo a₁:** A fase sólida é imiscível e não apresenta a formação de um composto estequiométrico;
- **Classe II – Grupo b₁:** A fase sólida também é imiscível, mas apresenta a formação de um composto estequiométrico, instável no seu ponto de fusão;

- **Classe III – Grupo a:** A fase sólida é parcialmente miscível e os componentes puros possuem pontos de fusão próximos.

Dentre as misturas binárias de componentes graxos estudados neste trabalho, pode-se dizer que há certa predominância dos sistemas da Classe II, Grupos a_1 e b_1 , até porque a técnica experimental utilizada por ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004) não permite afirmar se há uma miscibilidade parcial dos componentes na fase sólida, fato observado por BAILEY (1950) e SMALL (1986) para alguns sistemas graxos. Como a grande diferença entre estas duas classificações é a formação de um composto na fase sólida estes sistemas serão referidos daqui por diante como sistemas graxos com ou sem a formação de composto, subtendendo-se que para estes há a completa miscibilidade na fase líquida.

Pouco se sabe ainda a respeito da formação do composto em misturas graxas, somente que ele ocorre em alguns casos, principalmente nas misturas que contêm membros adjacentes da série homóloga dos ácidos graxos saturados onde as ligações de hidrogênio são fortes e podem levar a formação de cristais duplos. Geralmente assume-se que os compostos são formados a partir de moléculas distintas ligadas em pares, ordenada de forma que o grupo carboxila de uma coincida com o grupo carboxila de outra, originando um cristal semelhante à de um ácido puro. Até o presente momento observou-se a formação deste composto em misturas de ácidos graxos saturados e em misturas de triglicerídeos mistos (BAILEY, 1950; SMALL, 1986).

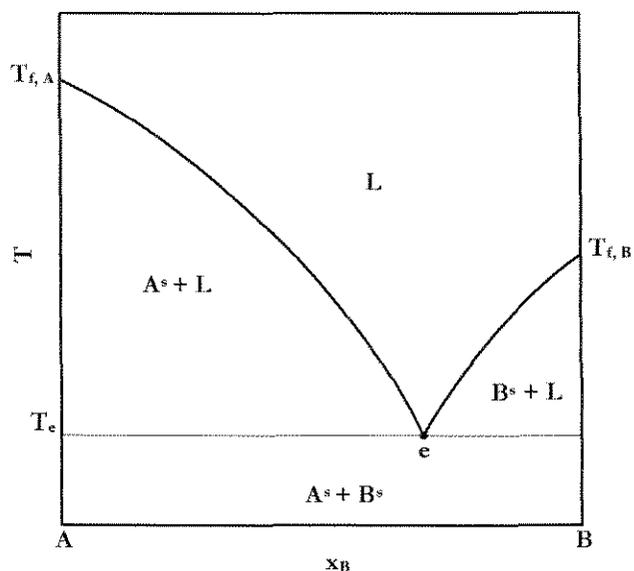


Figura 2. Diagrama de fases para sistemas sem formação de composto.

A Figura 2 representa o diagrama de fases para sistemas no qual não há formação de composto na fase sólida. Pode-se observar neste diagrama que há regiões distintas, delimitadas pela curva de equilíbrio e pelo chamado ponto eutético (e). O ponto eutético é definido como sendo aquele no qual há o equilíbrio entre os dois componentes puros na fase sólida com a solução líquida formada por ambos ($A^s + B^s \rightleftharpoons L$). Acima da temperatura do eutético só há a fase líquida ou um dos componentes sólidos puro em equilíbrio com o líquido formado pela mistura binária. Ao se aquecer uma amostra sólida em uma composição diferente do que a expressa pelo eutético, ao se atingir a temperatura T_e , esta amostra sofrerá uma fusão parcial, pela qual um dos componentes presentes se fundirá parcialmente e o outro totalmente.

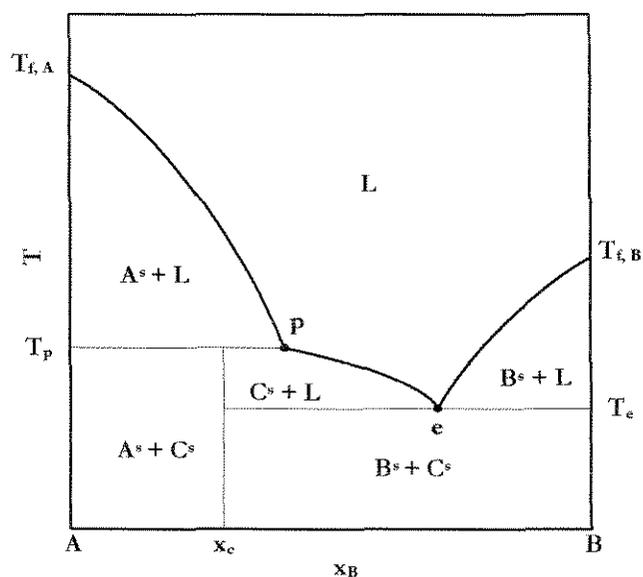


Figura 3. Diagrama de fases para sistemas com formação de composto.

Já a Figura 3 representa o diagrama de fases para uma mistura binária na qual há a formação de composto. Este composto só aparece na fase sólida e é formado pela associação dos componentes puros ($A^s + B^s \rightleftharpoons C^s$). O ponto p representa o peritético, que é definido como o ponto para o qual há o equilíbrio entre o líquido, formado por A e B, e os sólidos do componente A e do composto ($A^s + C^s \rightleftharpoons L$). Para temperaturas acima do peritético ou à direita do eutético se observa o equilíbrio entre um dos componentes puros com a solução líquida. Já para temperatura abaixo do peritético e à esquerda do eutético observa-se o equilíbrio do composto com a solução líquida ($C^s \rightleftharpoons L$). A composição x_c representa a estequiometria do composto em relação aos componentes puros ($C^s = A_x B_y$).

2.4 Obtenção do diagrama de fases através do DSC

Os dados experimentais utilizados neste trabalho para a modelagem do ESL foram obtidos por ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004), por meio do DSC. A calorimetria exploratória diferencial (differential scanning calorimetry – DSC) é uma técnica calorimétrica relativamente recente e derivada da análise térmica diferencial (DTA). Nesta técnica, dois cadinhos de alumínio, um deles contendo a amostra a ser analisada e o outro vazio, utilizado

como referência, são aquecidos simultaneamente em um forno a uma taxa constante. A temperatura nestes cadinhos é monitorada e, quando ocorre algum evento térmico na amostra, o equipamento detecta a diferença de temperatura entre eles e, com base no valor de ΔT observado, calcula a quantidade de calor que foi absorvida ou liberada pela amostra, além de determinar a temperatura na qual o evento ocorreu. Cabe ao operador do equipamento determinar se o evento térmico observado é uma fusão, cristalização ou uma mudança na estrutura cristalina (polimorfismo).

Para a determinação experimental do diagrama do equilíbrio sólido-líquido por meio do DSC, ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004) prepararam diversas amostras, em ambiente inerte, cada uma com uma massa de aproximadamente 4×10^{-6} kg, de forma a cobrir toda a faixa de composição, em intervalos de aproximadamente 0,1 em fração molar. Todas as corridas experimentais no equipamento de DSC foram feitas utilizando-se cadinhos de alumínio selados hermeticamente. Nitrogênio gasoso de alta pureza foi utilizado como gás de purga, a uma vazão de $8,3 \times 10^{-7}$ m³/s. A taxa de aquecimento empregada pelos autores foi de $1,7 \times 10^{-2}$ K/s.

Para evitar o efeito de “memória térmica” nos sistemas e controlar ao máximo os efeitos de polimorfismo que pudessem surgir durante o processo de elaboração das misturas, as amostras analisadas pelo DSC sofreram um tratamento térmico no próprio equipamento. Este processo consistiu em aquecer a amostra a uma taxa de $8,3 \times 10^{-3}$ K/s até o limite de 15 K acima da sua temperatura de fusão, permanecendo por 15 minutos nesta temperatura. Depois, a amostra foi resfriada a uma taxa de $1,6 \times 10^{-2}$ K/s até 25 K abaixo da temperatura de cristalização, onde permaneceu por 30 minutos. Após este procedimento procedeu-se à corrida experimental para a coleta de dados. A Figura 4 representa a construção do diagrama de fases para o sistema tricaprilina/ácido mirístico, a partir de diversas corridas experimentais com o DSC.

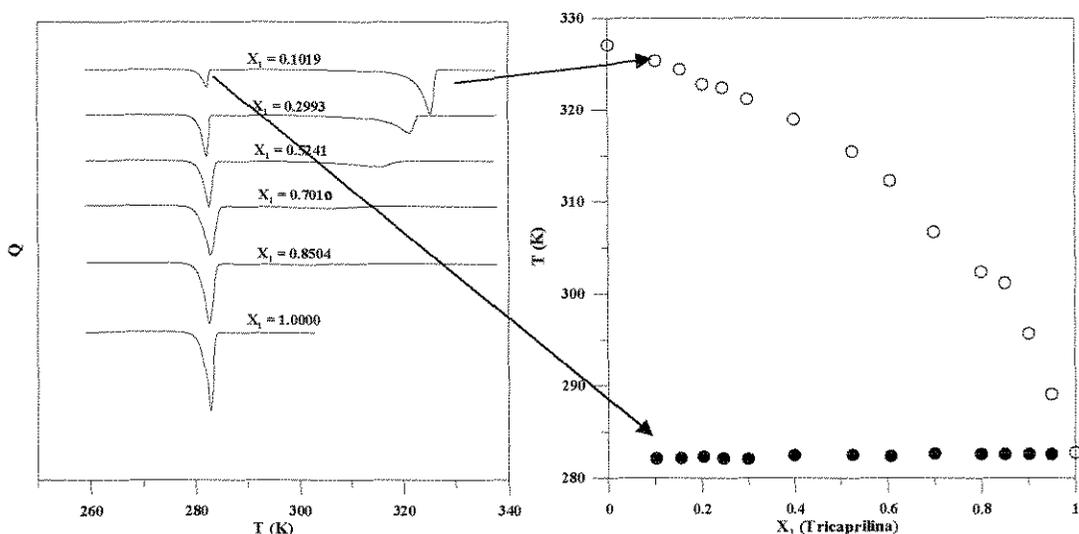


Figura 4. Construção do diagrama de fases (direita) a partir das curvas térmicas diferenciais obtidas no equipamento de DSC (esquerda) para o sistema Tricaprilina (1) + Ácido Mirístico (2). \circ Temperatura de fusão total da amostra; \bullet Temperatura de fusão do eutético. Fonte: ROLEMBERG (2002). Obs.: O calor Q é dado em mW.

Geralmente a interpretação das curvas térmicas diferenciais, também chamadas de termogramas, não é tão crítica no que se refere à identificação das temperaturas de fusão parciais (eutético e peritético) e totais da amostra, temperaturas estas que são utilizadas para a construção do diagrama de equilíbrio (Figura 4). Já para a interpretação de eventos ocorridos na fase sólida, como uma transição polimórfica, é necessário analisar o termograma obtido por meio do DSC em conjunto com o resultado de outras técnicas analíticas, como a espectroscopia em infravermelho e a difração em raio-x (MINATO et al., 1997; YANO e SATO, 1999; UENO et al., 1999).

Na curva térmica diferencial exposta na Figura 5, ROLEMBERG (2002) identificou três eventos térmicos, representados pelas letras A, B e C. Através da análise de apenas este termograma não é possível afirmar muita coisa sobre o comportamento apresentado pelo sistema ácido oléico / ácido cáprico. Mas ao se analisar este termograma em conjunto com o obtido para outras composições, pode-se afirmar que os pontos B e C correspondem respectivamente à fusão parcial da amostra, ocorrida na temperatura do eutético, e à fusão total da amostra. Entretanto, só é possível identificar o ponto A e dizer que ele se refere à transição polimórfica sofrida pelo ácido oléico porque esta transição já foi relatada na literatura (INOUE

et al., 2004 a). Tanto é verdade que no trabalho de ROLEMBERG (2002) levantou-se a hipótese deste evento corresponder a alguma impureza presente nos reagentes utilizados.

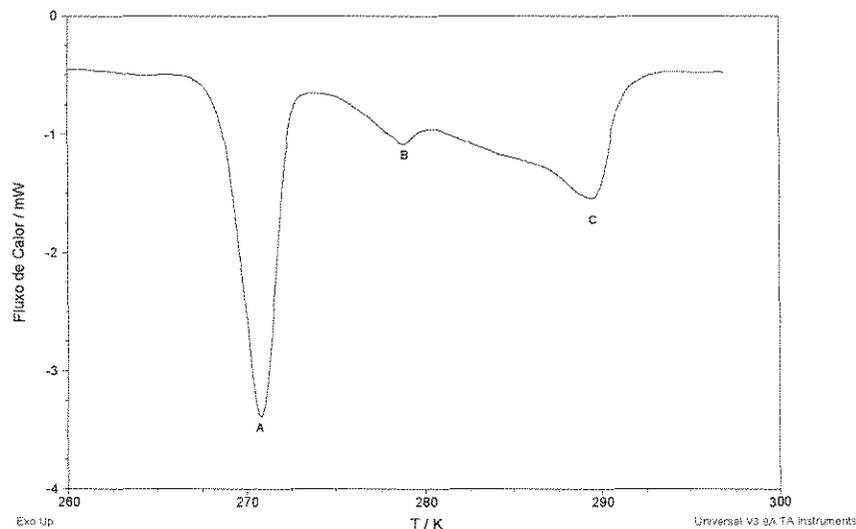


Figura 5. Curva diferencial térmica obtida por ROLEMBERG (2002), para o sistema ácido oléico (1) / ácido cáprico (2) ($x_1=0,299$). Os pontos A, B e C representam eventos térmicos ocorridos na amostra.

2.5 Modelos para o cálculo do coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade é uma grandeza essencial para representar o comportamento real apresentado pelos componentes químicos presentes em uma dada mistura. A termodinâmica relaciona esta grandeza com a energia livre de Gibbs em excesso e esta é uma função da composição da mistura, temperatura e, em menor proporção, da pressão. Neste trabalho foram empregados três modelos para a representação das não-idealidades da fase líquida e dois para a fase sólida. Nas seções seguintes é apresentada uma breve descrição de cada um destes modelos, sendo que os parâmetros envolvidos serão obtidos a partir dos dados experimentais.

2.5.1 Modelos para a fase líquida

- **Margules**

O modelo de Margules dois sufixos representa bem o desvio da idealidade de misturas líquidas simples, isto é, misturas de moléculas similares em tamanho, forma e natureza química, e trata a mistura como uma solução regular. A seguir apresenta-se a equação referente a este modelo escrita para uma mistura multicomponente (DOHERTY e SLAUGHTER, 1995):

$$RT \ln \gamma_k^l = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c (A_{ik} + A_{jk} - A_{ij}) x_i x_j \quad (8)$$

Neste trabalho os parâmetros de interação A_{ij} foram considerados independentes da temperatura e os valores A_{ii} e A_{jj} iguais a zero. Portanto, em uma mistura binária, para o cálculo de γ_i^l é necessário o conhecimento dos valores de A_{12} e A_{21} , valores estes obtidos a partir dos dados experimentais. Reescrevendo a Equação 8 para uma mistura binária, tem-se:

$$RT \ln \gamma_i^l = (A_{ji} - A_{ij}) x_i x_j + A_{ii} x_j^2 \quad (9)$$

Se for considerado $A_{12} = A_{21}$, obtém-se o modelo de Margules 2 - sufixos na sua forma com 1 parâmetro. Já ao se considerar $A_{12} \neq A_{21}$ tem-se uma outra forma deste mesmo modelo, agora com 2 parâmetros. As duas formas do modelo de Margules foram utilizadas neste trabalho, sendo que os resultados obtidos serão apresentados mais adiante.

- **NRTL**

O modelo NRTL (non-random, two-liquid) baseia-se no conceito de composição local e pode ser aplicado tanto a sistemas parcialmente miscíveis quanto aos totalmente miscíveis. Para uma mistura binária ele é representado pelas seguintes equações (PRAUSNITZ et al., 1986):

$$\gamma_i^j = \exp \left\{ x_j^2 \cdot \left[\tau_{ji} \cdot \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \right\} \quad (10)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (11)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{ij}) \quad (12)$$

O parâmetro g_{ij} é a energia característica para a interação $i-j$. O parâmetro α_{12} está relacionado à não-aleatoriedade da mistura, sendo que, para o caso em que este valor é igual a zero, o sistema é totalmente aleatório e o modelo se reduz ao de Margules 2-sufixos. Neste trabalho adotou-se $\alpha_{12} = 0,30$, valor sugerido por PRAUSNITZ et al. (1986), já que geralmente este parâmetro se encontra na faixa de 0,20 a 0,47.

• UNIFAC

O modelo UNIFAC é baseado no conceito de contribuição de grupos e foi proposto por FREDENSLUND et al. (1975 e 1977). A idéia básica deste modelo é representar uma grande quantidade de componentes químicos através de um pequeno número de grupos funcionais. Os coeficientes de atividade poderão ser calculados a partir dos parâmetros de cada grupo que compõe as moléculas presentes na mistura, sendo que estes valores se encontram tabelados para um grande número de grupos funcionais. A forma geral para o cálculo do coeficiente de atividade através do modelo UNIFAC é a seguinte:

$$\ln \gamma_i^j = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (13)$$

Como se pode observar na Equação 13, o coeficiente de atividade é composto por duas partes: a primeira, chamado termo combinatorial, leva em conta a contribuição devido à diferença de tamanho das moléculas, enquanto o chamado termo residual contabiliza os efeitos das interações entre as moléculas presentes na mistura. Cada um destes termos é calculado a partir dos grupos funcionais correspondentes a cada molécula.

O modelo UNIFAC - Dortmund (WEIDLICH e GMEHLING, 1987; GMEHLING et al. 1993, 1998) é uma versão do modelo UNIFAC na qual se considera que os parâmetros de interação de grupos são dependentes da temperatura, sendo que neste trabalho adotou-se esta forma do modelo Unifac para o cálculo de γ_i^f .

2.5.2 Modelos para a fase sólida

A descrição das não-idealidades dos componentes presentes na fase sólida permanece ainda como o maior obstáculo a ser superado na modelagem do equilíbrio sólido-líquido. Existem diversos modelos na literatura que procuram representar estes desvios, seja por meio da adaptação de modelos existentes para a fase líquida ou através de modelos desenvolvidos especificamente para os sólidos.

Dentre os modelos adaptados da fase líquida para a sólida destacam-se o trabalho desenvolvido por COUTINHO (1999), que utiliza os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC para representar as não-idealidades desta fase. Já entre os modelos especialmente desenvolvidos para a fase sólida se dá destaque para o trabalho desenvolvido por COUTINHO et al. (1996), que desenvolveu um modelo teórico baseado no conceito de composição local. Também há propostas de representar as não-idealidades das fases líquida e sólida através de suas fugacidades, utilizando para isso a equação de estado cúbica TST (TWU, SIM e TASSONE, 2003). Os modelos citados acima foram desenvolvidos para representar misturas de hidrocarbonetos presentes principalmente no petróleo, de forma a prever a formação de géis e graxas em dutos de escoamento.

A maior dificuldade em se aplicar estes modelos aos sistemas graxos estudados se deve ao fato de que, para a sua aplicação, são necessários dados sobre a estrutura cristalina dos sólidos presentes na mistura, dados estes que não são fornecidos pelo DSC. Para obter-se este tipo de informação são necessários novos ensaios experimentais utilizando técnicas analíticas

como a espectroscopia em infravermelho e a difração em raio-x (COUTINHO, 1998, 1999; COUTINHO e STENBY, 1996; COUTINHO et al., 1996).

Até o presente momento foi encontrado apenas um trabalho que tratava especificamente de misturas envolvendo componentes graxos, onde a representação da fase sólida de misturas ternárias de triglicerídeos foi feita através do modelo de Margules 2 - sufixos. Os parâmetros envolvidos neste modelo eram obtidos através de um cálculo Flash realizado em cada ponto da curva obtida através do DSC, para uma mistura ternária de triglicerídeos, considerando-se a fase líquida como ideal (WESDORP, 1990; BRUIN, 1999). Apesar de esta proposta parecer, a priori, a mais adequada aos sistemas estudados, ela requer a realização de novos ensaios experimentais utilizando-se o DSC, o que foge da proposta deste trabalho.

Neste trabalho utilizaram-se dois modelos para a representação das não idealidades da fase sólida: o modelo empírico proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) e o modelo de Margules 2-sufixos. O primeiro modelo não possui um embasamento teórico e foi proposto de forma a permitir o cálculo da constante de reação de formação do composto (seção 3.2.1) e é representado pela Equação 14. Já o modelo de Margules 2-sufixos (Equação 8, para $c = 3$) foi aplicado neste trabalho com o intuito de se utilizar um modelo simples, que tivesse um maior significado físico e seguisse uma proposta já aplicada a sistemas graxos (WESDORP, 1990; BRUIN, 1999). A grande limitação de se aplicar uma abordagem mais rigorosa à fase sólida diz respeito aos dados fornecidos pelo DSC, pois nestes dados não são fornecidas as composições do sólido. Portanto, para utilizar estes modelos foi necessário calcular os valores da composição do sólido conforme proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995), para os sistemas com formação de composto (Seção 3.2.1).

$$\gamma_i' = \frac{1}{z_i + \varepsilon} \quad (14)$$

2.6 Métodos para o ajuste de parâmetros

A estimativa de parâmetros é um problema comum a muitas áreas do conhecimento, inclusive na engenharia química. O objetivo maior é a determinação dos parâmetros existentes no modelo escolhido para a representação do fenômeno estudado, de forma a se obter o melhor ajuste aos dados experimentais. Isto é feito baseando-se em algum critério como o dos Mínimos Quadrados ou da Máxima Verossimilhança e frequentemente requer a solução de um problema de otimização não-linear e não-convexo. Esta otimização é escrita geralmente na forma de uma minimização, sujeita ou não a certas restrições.

Existem diversos métodos de otimização disponíveis na literatura, através dos quais se pode obter tanto os mínimos locais quanto o global de certa função objetivo. Dentre os métodos de busca local se destacam as técnicas que utilizam o cálculo do gradiente das funções envolvidas, com destaque para os métodos de Gauss - Newton, Gauss - Marquardt e a Programação Sucessiva Quadrática (SQP). Nos casos em que há uma alta complexidade inerente ao cálculo destes gradientes, surgem como alternativas a utilização de métodos onde este cálculo não é necessário, como o Simplex Downhill (GAU et al., 2000).

Freqüentemente ao se utilizar os métodos de otimização de busca local, como os citados até agora, não há nenhuma garantia de que os valores encontrados são os que melhor representam um dado sistema, ficando a qualidade do ajuste atrelada à estimativa inicial dos parâmetros. Diante deste fato, a aplicação da Análise Intervalar surge como uma alternativa viável de se acabar com esta dependência, pois através dela é possível determinar o ótimo global e com isso determinar os valores mais apropriados para os parâmetros (SCHNEPPER e STADTHERR, 1996).

Neste trabalho optou-se em utilizar o critério dos Mínimos Quadrados, devido à sua simplicidade. Para o equilíbrio sólido-líquido, pode-se escrever a função objetivo da seguinte forma:

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{calc}}}{\sigma_{T_i}} \right)^2 \quad (15)$$

Quanto ao método de otimização, optou-se em utilizar o Simplex Downhill. Este método de otimização tem como característica principal o fato de apenas utilizar a função objetivo, calculada dentro de uma região estabelecida, sem a necessidade do cálculo de nenhuma derivada. Ele baseia-se na proposta feita Nelder e Mead (PRESS et al., 1992), largamente utilizada em diversos métodos de busca direta, onde a busca da solução ótima é feita dentro de uma região delimitada denominada Simplex.

A região Simplex é definida como sendo a figura geométrica de dimensão N formada por N + 1 pontos interconectados por segmentos de retas. Por exemplo, em duas dimensões a região Simplex é um triângulo, já em três dimensões é definido por um tetraedro. Por isso, o método Simplex Downhill requer não apenas a estimativa inicial de um ponto contendo os N parâmetros desejados, mas sim dos N + 1 pontos que formam a região Simplex. Como a escolha inicial destes pontos pode ser complexa, este trabalho seguiu a sugestão de PRESS et al. (1992), através da qual é possível definir a região Simplex por meio de um único ponto, sendo que os outros pontos são obtidos pela relação a seguir:

$$P_i = P_0 + \lambda \cdot e_i \quad (16)$$

A variável e_i representa os N vetores unitários e λ é uma constante definida de acordo com a escala do problema, podendo ter um valor distinto para cada valor de e_i . Depois de definida a região de busca, o método iniciará uma série de etapas, saindo de locais onde os valores da função objetivo são elevados para outras regiões de forma a reduzir este valor. Estas etapas são chamadas de reflexão e buscam isolar a região da solução ótima. Depois de restringir esta região, inicia-se a etapa de contração, que busca determinar-se o mínimo da função objetivo. A figura a seguir ilustra de que forma se dá esta série de etapas de busca do mínimo, utilizando como exemplo o caso no qual a região simplex é um tetraedro, ou seja, há 3 parâmetros ajustáveis:

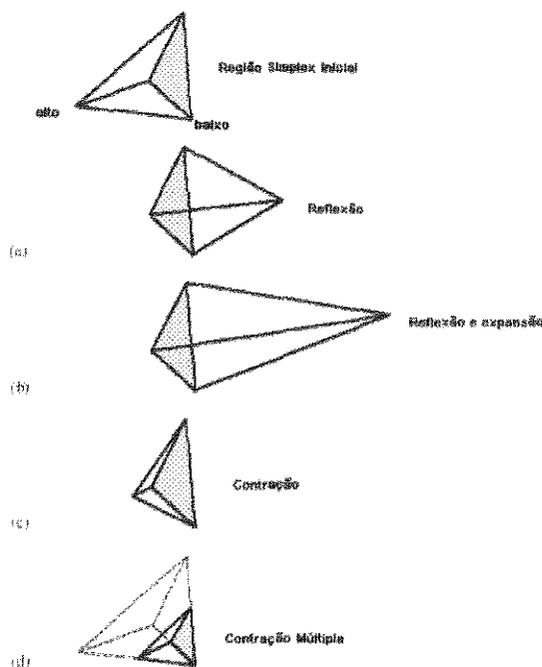


Figura 6. Esquema ilustrativo das etapas de busca do método Simplex Downhill. (a) Etapa de reflexão a partir de um valor elevado da função objetivo; (b) Etapa de reflexão e expansão; (c) Contração ao longo de uma dimensão a partir do ponto alto; (d) Contração multidimensional de forma a convergir no mínimo da função objetivo.

Para a aplicação deste método foi utilizada a rotina computacional Amoeba, extraída do livro *Numerical Recipes in Fortran 77* (PRESS et al., 1992), através da qual é possível determinar os parâmetros existentes nos modelos utilizados neste trabalho para a representação do equilíbrio sólido-líquido.

É necessário ressaltar que através da utilização do Simplex Downhill não há nenhuma garantia de que o valor do mínimo obtido seja o mínimo global, ao contrário do que acontece com a Análise Intervalar, onde há essa garantia. Apesar disso, optou-se neste trabalho pelo Simplex pela simplicidade de sua aplicação e devido também ao fato dele ser mais suscetível a mudanças, ao contrário do que acontece com a análise intervalar, onde é necessário criar uma rotina para cada operação matemática efetuada, o que dificulta mudanças nos modelos utilizados.

3 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

3.1 Modelagem do ESL para sistemas sem formação de composto

A representação do equilíbrio sólido-líquido para sistemas em que não há a formação de composto na fase sólida pode ser feita de maneira simples, através de uma forma rearranjada da Equação 4. Para estes sistemas assume-se a imiscibilidade dos componentes na fase sólida e os parâmetros utilizados para o cálculo de γ_i^l são obtidos a partir dos dados experimentais ou estão tabelados (somente para o Unifac Dortmund). Geralmente se observa a ausência de composto em misturas binárias entre ácidos graxos saturados e insaturados, ácidos graxos e triglicérides, e em misturas de ácidos graxos saturados que apresentem uma diferença superior a 4 átomos de carbono entre as cadeias carbônicas (SMALL, 1986; KARLESKIND, 1996). A seguir é apresentado o cálculo realizado neste trabalho para a obtenção do diagrama de fases para estes sistemas:

• **Algoritmo para o cálculo do diagrama para sistemas sem formação de composto:**

- i. Escolha da composição do líquido (x_1 e x_2);
- ii. Inicialização de γ_i^l , para $i = 1, 2$ ($\gamma_i^l = 1$);
- iii. Cálculo de T_1 e T_2 :

$$T_i = \frac{T_{f,i} \cdot \Delta H_{f,i}}{\Delta H_{f,i} - RT_{f,i} \ln(x_i \gamma_i^l)}, \text{ para } i = 1, 2 \quad (17)$$

- iv. Comparação entre T_1 e T_2 : a temperatura de equilíbrio T será igual à maior temperatura dentre elas;
- v. Cálculo de γ_i^l , para $i = 1, 2$, usando o valor de T determinado na etapa anterior (dependendo do modelo adotado);

- vi. Comparação entre os novos valores de γ_i^f com os anteriores: Se forem iguais, avançar para a próxima etapa; Se forem diferentes, voltar para a etapa iii, usando os novos valores de γ_i^f para os cálculos posteriores.
- vii. Fim.

3.2 Modelagem do ESL para sistemas com formação de composto

A presença de um composto formado a partir dos componentes puros é uma das principais características da fase sólida dos sistemas graxos. Geralmente se observa a formação deste composto para misturas binárias entre ácidos graxos saturados cuja diferença entre as cadeias carbônicas seja inferior a 4 átomos de carbono (COSTA, 2004; ROLEMBERG, 2002). A presença do composto também é observada em misturas de triglicerídeos mistos (formados a partir de diferentes ácidos graxos), sendo que para estes dois casos a estequiometria de formação do composto é 1:1 (SMALL, 1986; IWAHASHI et al., 2005).

Neste trabalho optou-se em trabalhar com duas metodologias para a representação do equilíbrio sólido-líquido dos sistemas que apresentam formação de composto na fase sólida. A diferença entre estas abordagens está no tratamento que é dado à formação do composto. Na metodologia proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) o composto é tratado como fruto de uma reação química. Já na outra metodologia empregada ele é tratado como resultado de uma transição polimórfica, sendo que esta metodologia será aplicada a apenas a um sistema graxo, de forma a observar a sua eficácia.

3.2.1 Metodologia proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995)

Conforme já foi dito, SLAUGHTER e DOHERTY (1995) propuseram uma metodologia para o cálculo do diagrama de fases que trata a formação do composto como uma reação química, ocorrida na fase sólida entre os componentes presentes na mistura. Esta idéia baseia-se em trabalhos que tratam do equilíbrio líquido-vapor de sistemas reativos (BARBOSA e DOHERTY, 1988; UNG e DOHERTY, 1995). De uma maneira geral, pode-se dizer que esta metodologia consiste na resolução simultânea do equilíbrio químico e de fases, que pode ser feita através de um cálculo iterativo, conforme proposto no algoritmo a seguir:

• **Algoritmo iterativo proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995):**

- i. Escolha da composição do líquido (x_1 e x_2);
- ii. Estimativa inicial de T :

$$T = x_1 \cdot T_{f,1} + x_2 \cdot T_{f,2} \quad (18)$$

- iii. Inicialização dos valores de γ_i^f ($\gamma_i^f = 1$, $i = 1, 3$);
- iv. Cálculo de K (constante da reação de formação do composto):

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (19)$$

- v. Cálculo de γ_i^f , $i = 1, 2$ (depende do modelo adotado):
- vi. Cálculo de \tilde{z}_1 e \tilde{z}_2 :

$$\tilde{z}_1 = \frac{x_1 \cdot \gamma_1^f}{\gamma_1^f} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_{f,1}}{RT_{f,1}} \cdot \left(\frac{T_{f,1}}{T} - 1\right)\right] \quad (20)$$

$$\tilde{z}_2 = \frac{x_2 \cdot \gamma_2^f}{\gamma_2^f} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_{f,2}}{RT_{f,2}} \cdot \left(\frac{T_{f,2}}{T} - 1\right)\right] \quad (21)$$

- vii. Cálculo de \tilde{z}_3 (para a reação $\nu_1 \cdot 1^f + \nu_2 \cdot 2^f \rightleftharpoons \nu_3 \cdot 3^f$):

$$\tilde{z}_3 = \frac{(\tilde{z}_1 \cdot \gamma_1^f)^{\nu_1/\nu_3} \cdot (\tilde{z}_2 \cdot \gamma_2^f)^{\nu_2/\nu_3}}{\gamma_3^f} \cdot K^{1/\nu_3} \quad (22)$$

- viii. Se a Equação 23 for satisfeita, avançar para a próxima etapa; senão, estimar um novo valor para a temperatura (através do método de Newton) e voltar para a etapa iv;

$$\sum_{i=1}^3 z_i = 1 \quad (23)$$

- ix. Usando os últimos valores de z_i , $i = 1, 3$, calcular novos valores para γ_i^s , $i = 1, 3$ (depende do modelo adotado).
- x. Comparar os novos valores de γ_i^s (para $i = 1, 3$) com os valores anteriores. Se eles forem iguais, avançar para a próxima etapa; Caso contrário, voltar para a etapa iv, utilizando os novos valores de γ_i^s para as etapas posteriores;
- xi. Fim

Pode-se observar que no cálculo proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) são necessários alguns parâmetros, como os valores de ΔG^0 e os parâmetros do modelo de γ_i^l e γ_i^s , sendo que a quantidade de parâmetros necessários varia de acordo com os modelos adotados para a representação das não-idealidades das fases sólida e líquida. Estes parâmetros são obtidos a partir dos dados experimentais, conforme mostrado na Seção 2.6.

3.2.2 Metodologia desenvolvida neste trabalho

Uma alternativa à proposta de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o cálculo do diagrama de fases de sistemas com a presença de um composto na fase sólida foi desenvolvida neste trabalho. Ela se baseia em uma outra forma de representar a formação do composto, que é tratado aqui como resultado de uma transição polimórfica sofrida por um dos componentes presentes na mistura. Esta idéia é inédita e surgiu através da leitura do trabalho de TEODORESCU et al. (2003), que fornece dados experimentais e a modelagem do equilíbrio sólido-líquido para diversos sistemas orgânicos. Num destes sistemas havia a presença do ciclohexano, substância que sofre uma transição polimórfica na fase sólida. Devido a esta transição, o diagrama de fases para a mistura contendo o ciclohexano foi calculado pelos

autores através das Equações 2 e 4, considerando a imiscibilidade dos componentes na fase sólida e utilizando o valor da entalpia e da temperatura de transição referentes ao ciclohexano.

Neste trabalho propõe-se que, ao invés dos valores correspondentes à transição do componente puro, sejam utilizados os dados correspondentes ao peritético. Nos dados experimentais obtidos por ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004) não é fornecido o valor desta entalpia de transição, que no caso da formação de composto corresponderia à entalpia do ponto peritético. Mas a temperatura deste ponto é conhecida, já que é possível identificá-la pela presença de um pico na curva diferencial térmica, sendo possível então obter o valor da entalpia a partir dos dados experimentais. Com isso, propõe-se a resolução das Equações 2 e 4, assumindo o valor da temperatura no ponto peritético como conhecido e a entalpia de transição como um parâmetro ajustável do modelo. Na Figura 7 é apresentado um diagrama de fases que segue o conceito de transição para explicar a formação de composto, onde cada parte destacada da curva é obtida pela resolução das Equações 2 e 4, assumindo a imiscibilidade na fase sólida, sendo que nos pontos eutético e peritético há a igualdade destas equações.

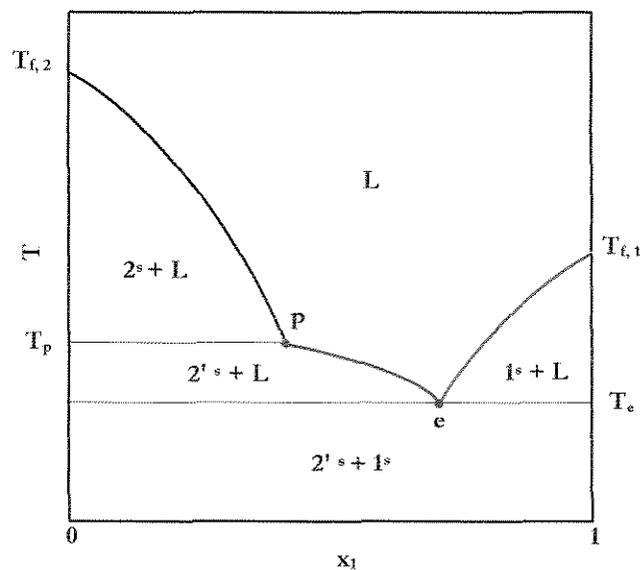


Figura 7. Diagrama de Fases obtido através da metodologia desenvolvida neste trabalho (—) Curva gerada pela Equação 4 (componente 2); (---) Curva gerada pela Equação 2, assumindo imiscibilidade no sólido (componente 2); (—) Curva gerada pela Equação 4 (componente 1).

A seguir é apresentado o algoritmo proposto neste trabalho para este cálculo do diagrama baseado nesta idéia:

• **Algoritmo para o cálculo do diagrama de fases:**

- i. Escolha da composição do líquido (x_1 e x_2);
- ii. Estimativa inicial de $\gamma'_i = 1$, para $i = 1, 2$;
- iii. Cálculo de T_1, T_2 e T_3 :

$$T_1 = \frac{\Delta H_{f,2} \cdot T_{f,2}}{\Delta H_{f,2} - RT_{f,2} \ln \left[(1-x_1) \gamma'_2 \right]} \quad (24)$$

$$T_2 = \frac{\Delta H_{f,2} + \Delta H_{Tr}}{\frac{\Delta H_{f,2}}{T_{f,2}} + \frac{\Delta H_{Tr}}{T_p} - R \cdot \ln \left[(1-x_1) \gamma'_2 \right]} \quad (25)$$

$$T_3 = \frac{\Delta H_{f,1} \cdot T_{f,1}}{\Delta H_{f,1} - RT_{f,1} \ln \left(x_1 \cdot \gamma'_1 \right)} \quad (26)$$

- iv. Comparação entre T_1, T_2 e T_3 : a temperatura de equilíbrio T será igual à maior temperatura dentre elas;
- v. Cálculo de γ'_i , para $i = 1, 2$, usando o valor de T determinado na etapa anterior (depende do modelo adotado);
- vi. Comparação entre os novos valores de γ'_i com os anteriores: Se forem iguais, avançar para a próxima etapa; Se forem diferentes, voltar para a etapa iii, usando os novos valores de γ'_i para os cálculos posteriores.
- vii. Fim.

A vantagem de se adotar esta metodologia para o cálculo do diagrama de fases de sistemas com formação de composto é que, como se assume a imiscibilidade dos componentes na fase sólida, não é necessário o conhecimento dos valores da composição do sólido, ao contrário do que acontece na metodologia proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995). Por outro lado, a formação do composto não é tratada como uma associação dos componentes presentes na fase sólida, abordagem feita por grande parte da literatura (NÝVLT, 1977; SMALL, 1986; LUPIS, 1983), mas como uma transição sofrida por um dos componentes. Neste trabalho apenas se estudará a viabilidade de se aplicar esta metodologia aos sistemas graxos com formação de composto, conforme será visto na Seção 4.7.

3.3 Metodologia para obtenção do diagrama de fases a partir de poucas medidas experimentais

Com o intuito de permitir a rápida obtenção experimental do diagrama de fases e diminuir os gastos com reagentes, COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) propuseram uma metodologia para a determinação do diagrama de fases do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias a partir de poucas medidas experimentais obtidas por meio do DSC. Seu uso se restringe aos sistemas que apresentam completa imiscibilidade dos componentes na fase sólida e total miscibilidade na fase líquida.

Nesta metodologia assume-se que, durante o processo de aquecimento realizado pelo DSC, uma amostra sólida de composição conhecida atinge diversos estados de equilíbrio até a sua completa fusão. O diagrama de fases é obtido através de um balanço de massa entre a fração de líquido formado e o sólido restante na amostra. O intervalo de temperatura no qual este balanço de massa é realizado vai de um ponto incongruente (eutético ou peritético), onde se inicia o processo de fusão, até a fusão completa da amostra, sendo que estas temperaturas são identificadas na curva diferencial térmica pelas presenças de picos endotérmicos. Na Figura 8 é apresentada uma curva diferencial térmica obtida por ROLEMBERG (2002) para o sistema ácido oléico / ácido esteárico, sendo que o primeiro pico identificado na figura corresponde a uma transição sofrida pelo ácido oléico puro, o segundo é a temperatura de fusão do eutético e o terceiro corresponde à fusão completa da amostra.

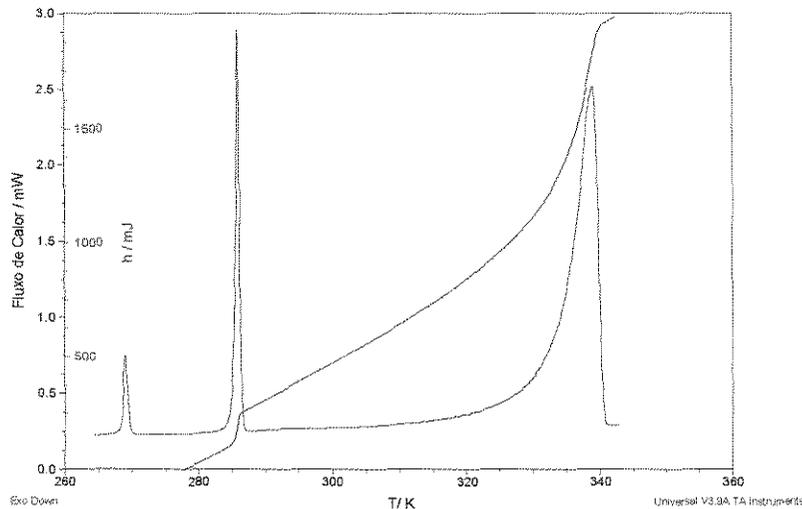


Figura 8. Curva diferencial térmica obtida por meio do DSC para o sistema ácido oléico (1) / ácido esteárico (2) para $x_1=0,2017$ (ROLEMBERG, 2002). Obs.: A curva vermelha representa a integral do fluxo de calor (h), calculada pelo próprio equipamento.

Como o DSC mede o fluxo de calor fornecido e não a variação de massa do líquido ou sólido na amostra, os autores realizaram um balanço energético através do qual estabeleceram uma relação entre a variação da fração de líquido formado com a quantidade total de calor fornecido ao sistema ao longo da temperatura. O calor total da amostra é definido como sendo a integral do fluxo de calor com relação ao tempo, sendo calculada pelo próprio equipamento em um intervalo determinado pelo operador. Optou-se neste trabalho em dar ênfase a aplicação da metodologia, mostrando apenas as equações utilizadas, sendo que todo o desenvolvimento destas está contido no artigo original publicado pelos autores (COUTINHO e RUFFIER-MERAY, 1998).

A decisão de se aplicar esta metodologia a alguns sistemas fornecidos por ROLEMBERG (2002) deve-se ao fato de que para estes também estavam disponíveis as curvas térmicas diferenciais correspondentes a cada ponto experimental. A metodologia foi aplicada a aqueles sistemas em que não havia a formação de composto na fase sólida e que também possuísse a temperatura do ponto eutético próxima à temperatura de fusão de um dos componentes puros. Caso esses requisitos sejam atendidos, o diagrama de fases pode ser obtido através de um cálculo simples envolvendo as entalpias e temperaturas de fusão dos componentes puros presentes na amostra, além é claro de uma curva térmica diferencial para um ponto experimental de massa e composição conhecida. De posse destas informações, é

possível construir o diagrama de fases desde o ponto eutético até a composição inicial da amostra.

Para o cálculo do diagrama é necessário definir na curva do calor total os coeficientes lineares e angulares de uma reta, além das temperaturas do eutético e de fusão da amostra. Esta reta é definida neste trabalho como sendo a energia necessária para aquecer a mistura do ponto eutético e é obtida na curva de variação de entalpia versus a temperatura através da tangente à curva h versus T no ponto eutético, representada na figura a seguir pela letra φ :

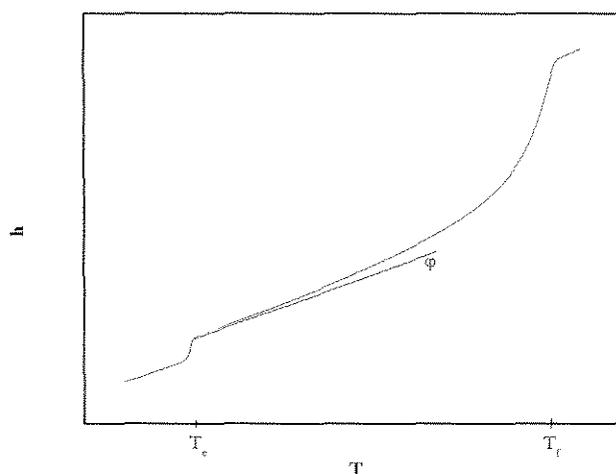


Figura 9. Curva h versus T obtida através de um equipamento de DSC.

A seguir é apresentado o cálculo proposto por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) para a obtenção do diagrama de fases de sistemas sem formação de composto a partir de poucas medidas experimentais:

- **Algoritmo do cálculo proposto por COUTINHO E RUFFIER-MERAY (1998):**

- i. Definição dos valores de T_e , T_f^{am} , $h(T)$, $\varphi(T)$, a partir da análise do termograma obtido para uma determinada amostra de massa m^{am} e composição w_2^{am} ;

ii. Cálculo das frações de líquido α_2^{LEut} , α_2^{L*} e α_2^L , de $T = T_c$ a $T = T_f^{am}$:

$$\alpha_2^{LEut} = \frac{\frac{b^b}{m^{am}} - (1 - w_2^{am})(\Delta H_{f,1} - \Delta H_{f,2})}{\Delta H_{f,2}} - w_2^{am} \quad (27)$$

$$\alpha_2^{L*} = \frac{b(T) - \phi(T)}{b(T) - \phi(T_f^{am})} \quad (28)$$

$$\alpha_2^L = \alpha_2^{LEut} + \alpha_2^{L*} \cdot (1 - \alpha_2^{LEut}) \quad (29)$$

iii. Cálculo da composição mássica w_2^L :

$$w_2^L = \frac{\alpha_2^L \cdot w_2}{1 + w_2 \cdot (\alpha_2^L - 1)} \quad (30)$$

iv. Conversão dos valores de w_2^L para x_1 , utilizando a relação abaixo:

$$x_1 = 1 - \frac{w_2^L \cdot \frac{M_1}{M_2}}{1 + w_2^L \cdot \left(\frac{M_1}{M_2} - 1 \right)} \quad (31)$$

O cálculo exposto nesta Seção é válido para amostras cujas composições mássicas iniciais em relação ao componente 2 sejam maiores que a do eutético ($w_2^{am} > w_2^e$). A composição do eutético é calculada através das entalpias de fusão dos componentes puros e da fusão referente à fusão parcial ocorrida no ponto eutético. Como os dados fornecidos por ROLEMBERG (2002) não são tão precisos no que se refere aos valores das entalpias, preferiu-se aplicar esta metodologia a sistemas em que a composição do eutético fosse muito próxima de um dos extremos do diagrama. Maiores detalhes serão vistos na apresentação dos resultados obtidos para os sistemas estudados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo deste trabalho foi realizar a modelagem termodinâmica e matemática do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos. Para isso, utilizaram-se dados experimentais de 23 sistemas distintos obtidos por ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004), resultado da combinação de 14 componentes graxos. Conforme foi dito anteriormente, o equilíbrio sólido líquido de sistemas graxos se caracteriza principalmente pela formação de um composto na fase sólida, sendo que a presença deste composto determina qual metodologia é a mais adequada para um dado sistema. Optou-se em inserir nos diagramas de fases juntamente com os pontos referentes à curva de equilíbrio sólido-líquido os pontos referentes aos eventos térmicos ocorridos na fase sólida, de forma a evidenciar a complexidade do equilíbrio destes sistemas, sendo que não se pode afirmar muita coisa a respeito destes eventos, conforme o discutido na Seção 2.4.

Os resultados obtidos através da aplicação das metodologias apresentadas nas Seções 3.1 e 3.2.1 a estes sistemas graxos serão apresentados nas seções seguintes. De forma a facilitar a interpretação destes resultados, os diversos sistemas estudados foram agrupados de acordo com os seus constituintes, ou seja, em sistemas contendo ácidos graxos saturados, insaturados, triglicerídeos e misturas entre ácidos graxos saturados, insaturados e triglicerídeos. Já os resultados obtidos através da aplicação da metodologia proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) e da metodologia alternativa proposta neste trabalho serão expostas em seções específicas, assim como os obtidos através da utilização do modelo de Margules 2-sufixos para a fase sólida.

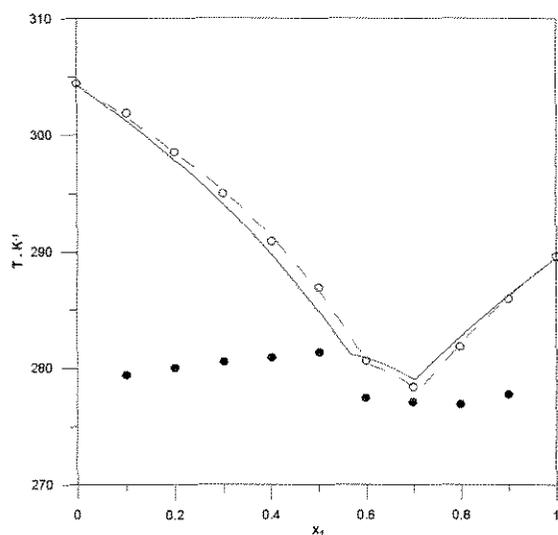
O desvio médio quadrático (DMQ) foi utilizado como parâmetro de quantificação de desvios, sendo possível através dele uma avaliação da qualidade dos ajustes dos modelos empregados aos dados experimentais, além de permitir uma comparação entre os modelos estudados.

$$DMQ = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i^{exp} - T_i^{calc})^2}{n\phi}} \quad (32)$$

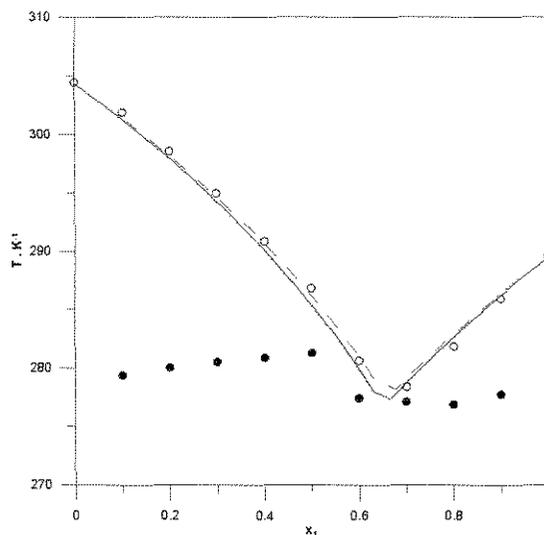
4.1 Sistemas contendo apenas ácidos graxos saturados

O equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de ácidos graxos saturados tem como características principais a presença do ponto eutético e a possibilidade de formação de um composto equimolar na fase sólida, com ponto de fusão incongruente (ponto peritético). Segundo ROLEMBERG (2002), COSTA (2004), SMALL (1986) e IWAHASHI *et al* (2005), a formação do composto está relacionado à diferença de tamanho entre as cadeias carbônicas das moléculas presentes na mistura, sendo que uma diferença menor que seis átomos de carbono ocasiona a formação do mesmo. De posse desta informação, é possível saber de antemão qual metodologia é mais apropriada para cada caso, já que através de uma análise das moléculas presentes em uma dada mistura binária é possível dizer se há ou não a formação de composto.

ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004) fizeram a determinação experimental por meio do DSC do diagrama de fases de treze misturas binárias de ácidos graxos saturados. Dentre estes treze sistemas, nove apresentaram a formação de composto na fase sólida, para os quais se aplicou a metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995), juntamente com o modelo proposto por estes autores para o cálculo de γ_i^f (Equação 14). Já para os quatro sistemas em que não houve formação de composto aplicou-se a metodologia exposta na Seção 3.1. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 3 e 4 e nas Figuras de 10 a 22, sendo que para os sistemas para os quais o valor de ΔG^0 não é definido nas tabelas correspondem a aqueles em que não há formação de composto.

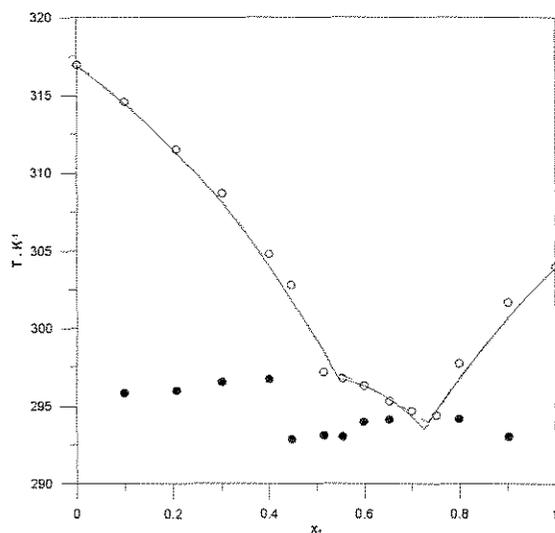


(a)

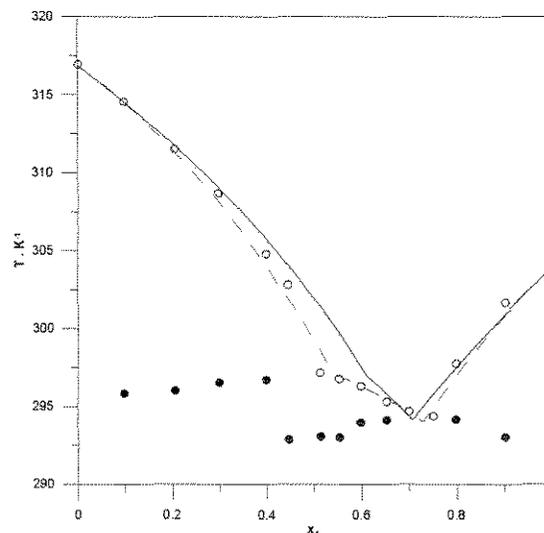


(b)

Figura 10. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido caprílico (1) + ácido cáprico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

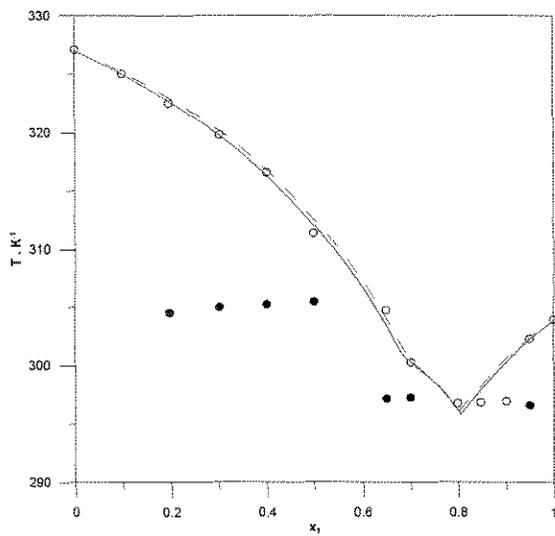


(a)

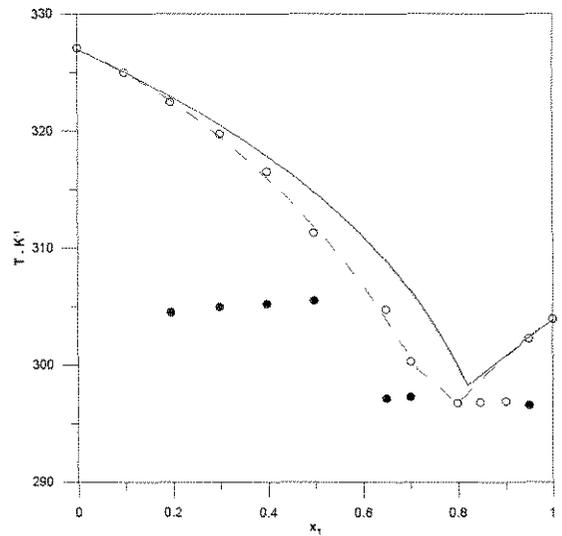


(b)

Figura 11. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido cáprico (1) + ácido láurico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

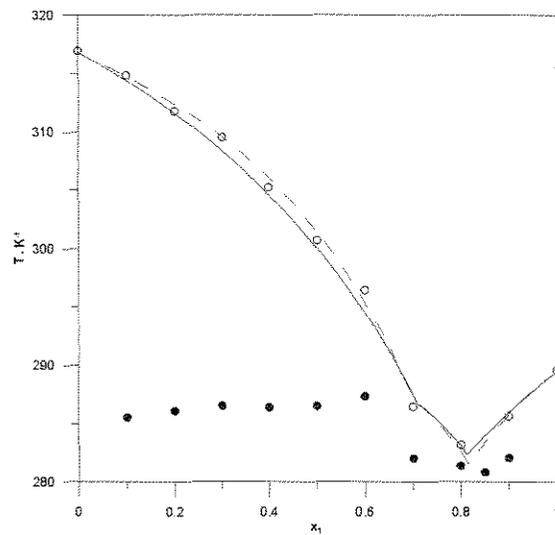


(a)

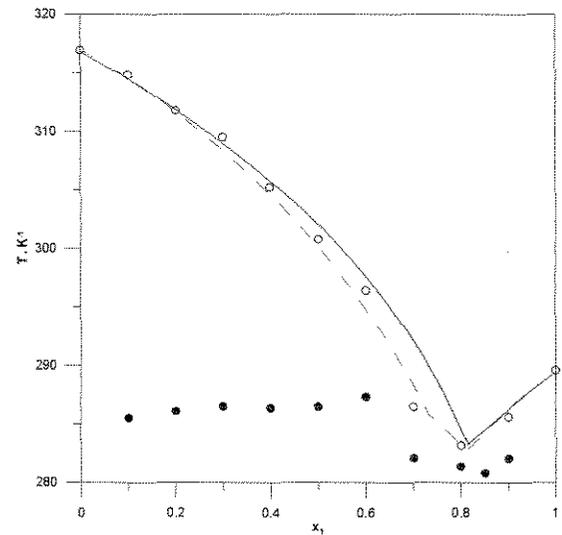


(b)

Figura 12. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido cáprico (1) + ácido mirístico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

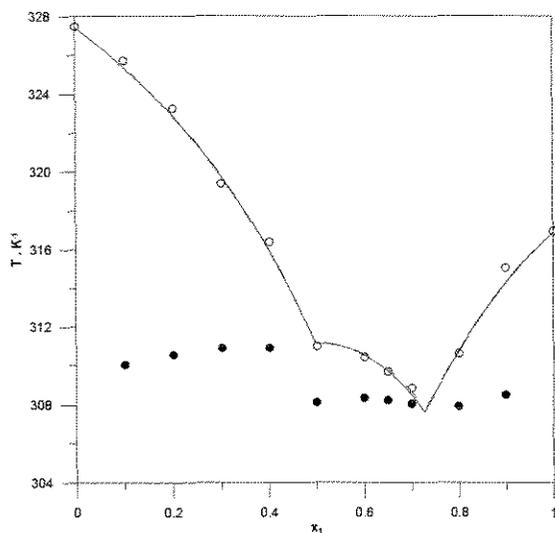


(a)

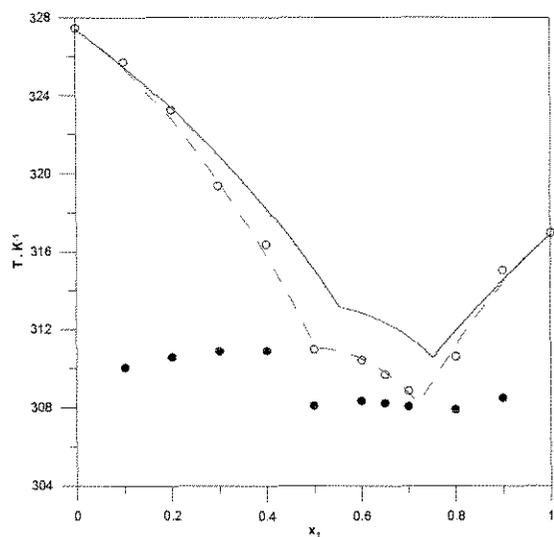


(b)

Figura 13. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

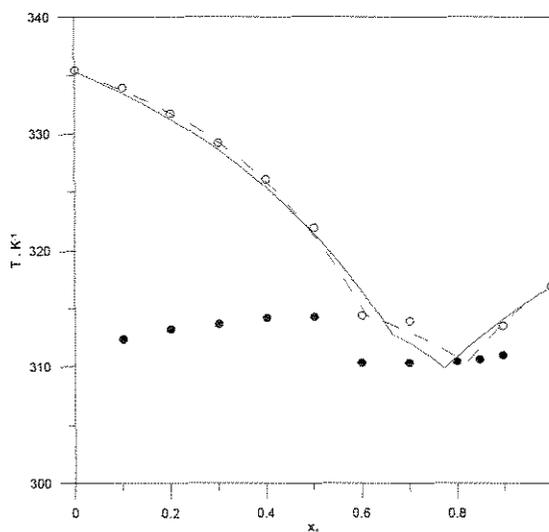


(a)

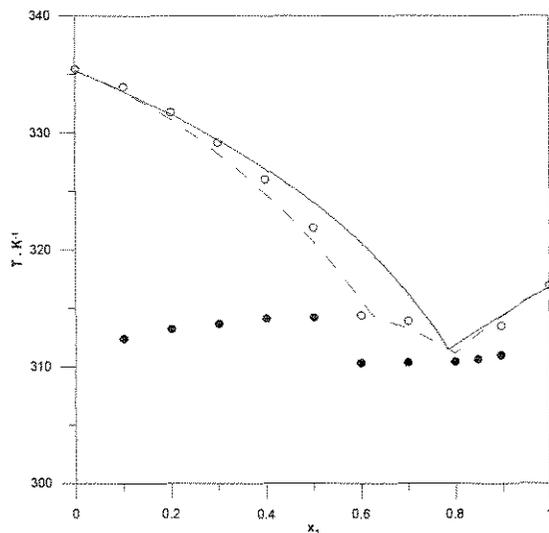


(b)

Figura 14. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido láurico (1) + ácido mirístico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

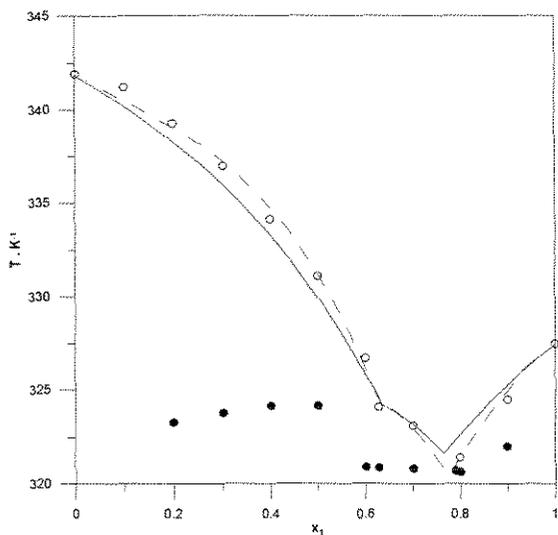


(a)

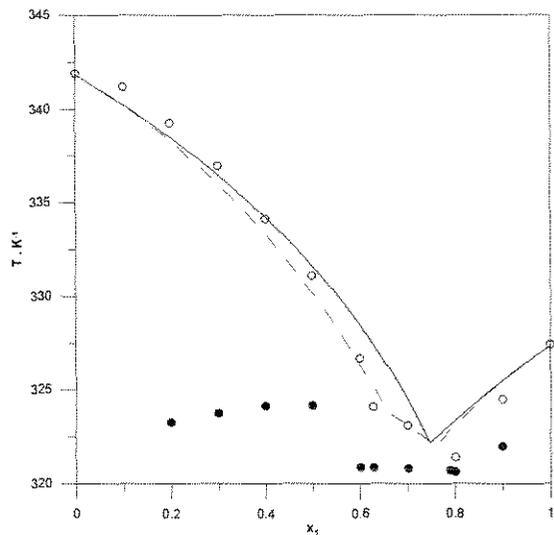


(b)

Figura 15. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido láurico (1) + ácido palmítico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

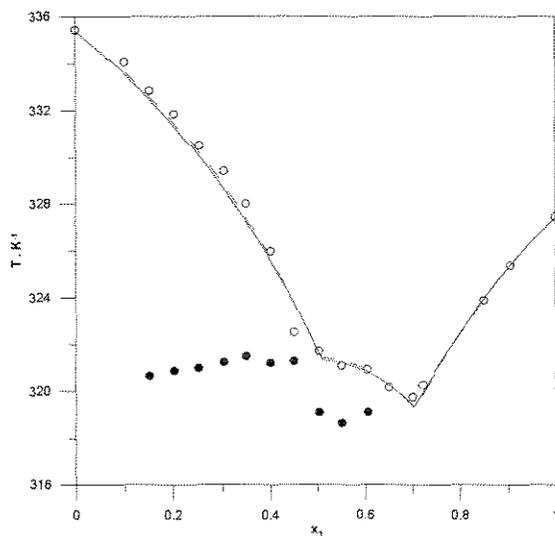


(a)

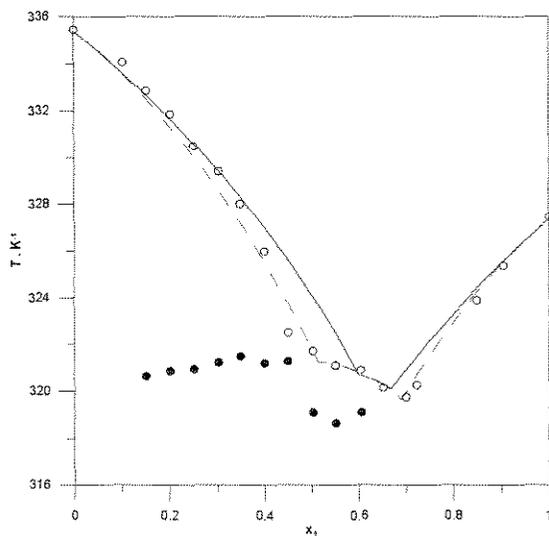


(b)

Figura 16. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

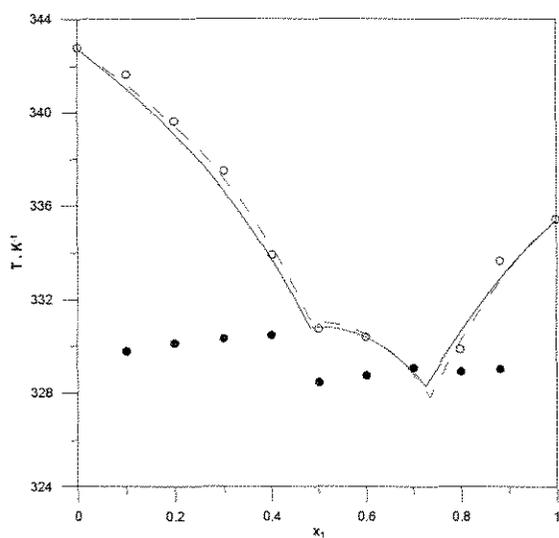


(a)

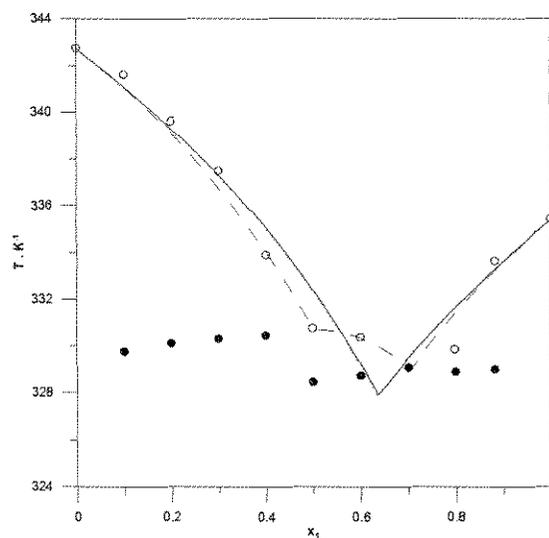


(b)

Figura 17. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

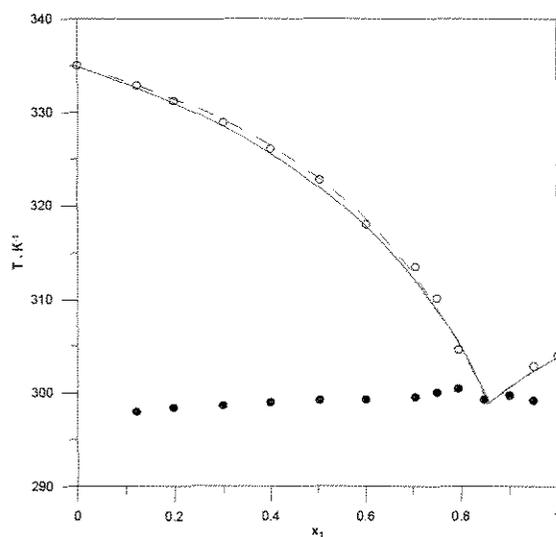


(a)

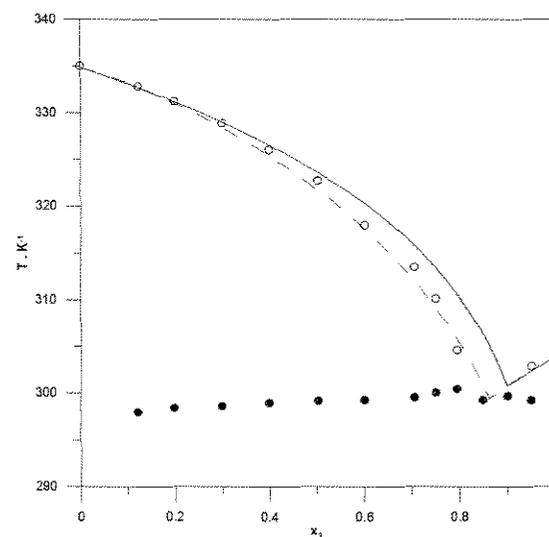


(b)

Figura 18. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido calculados pela metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

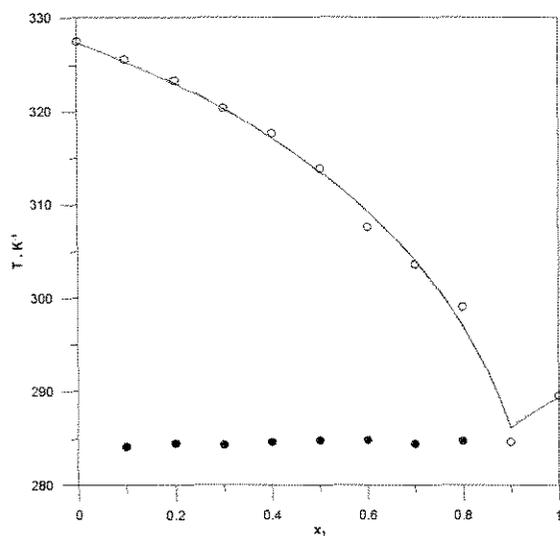


(a)

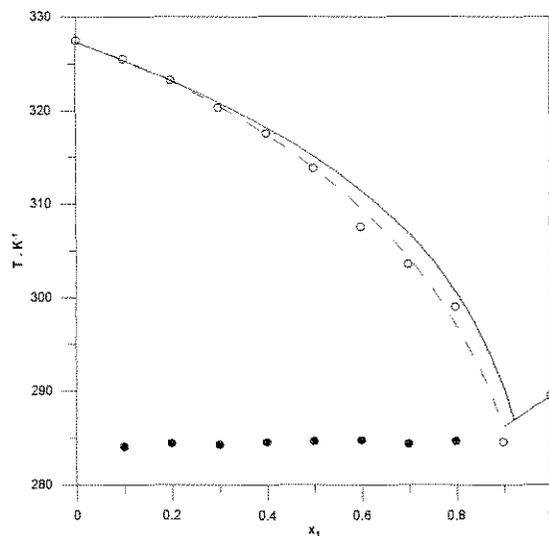


(b)

Figura 19. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido cáprico (1) + ácido palmítico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

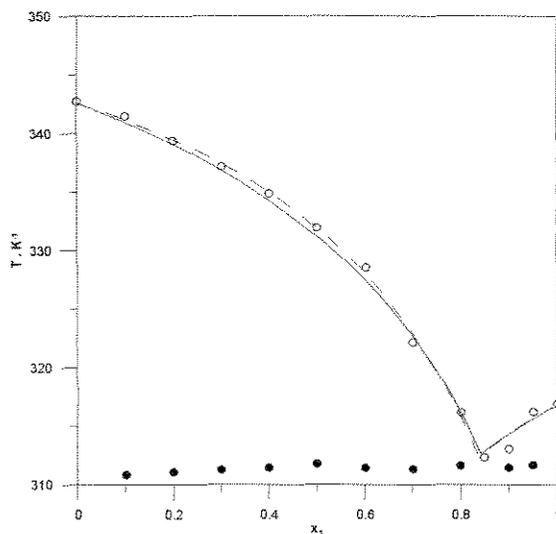


(a)

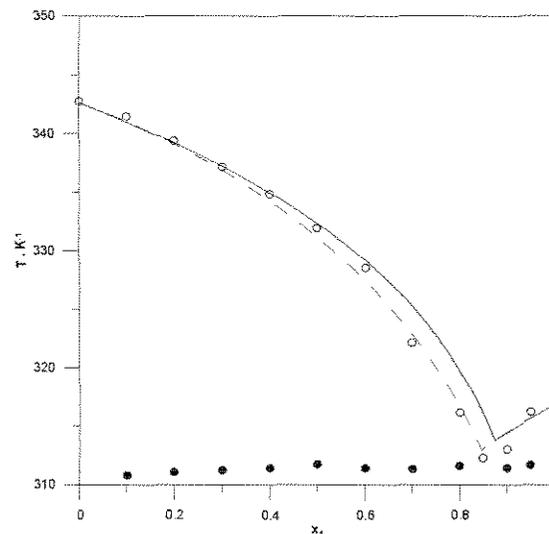


(b)

Figura 20. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.



(a)



(b)

Figura 21. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido láurico (1) + ácido esteárico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

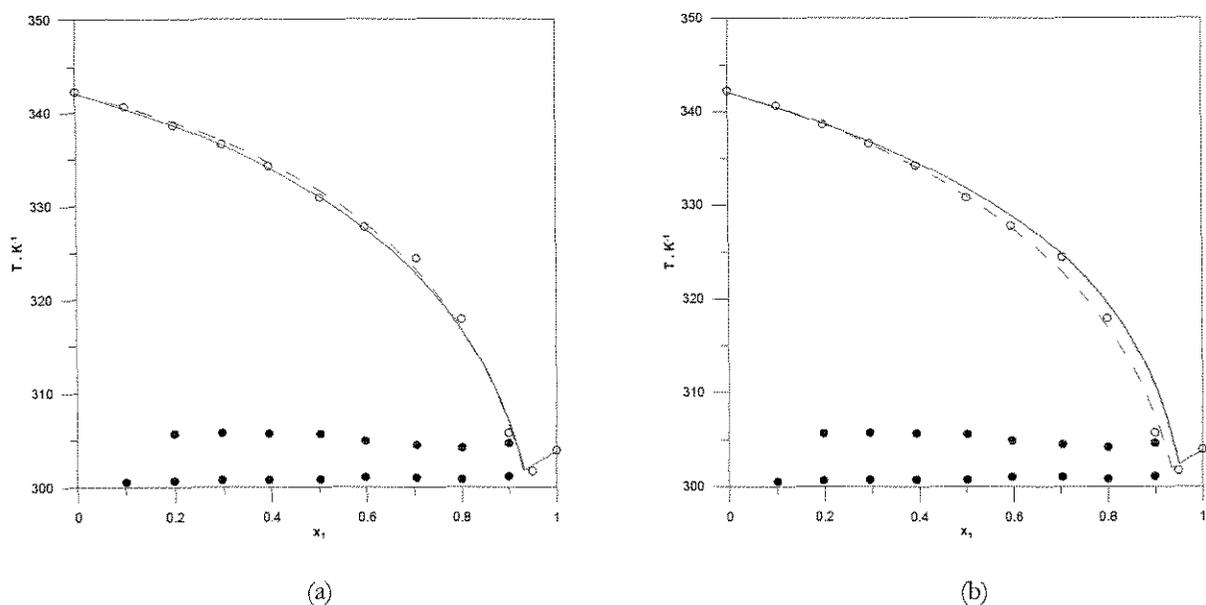


Figura 22. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido cáprico (1) + ácido esteárico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

Tabela 3. Resultados obtidos utilizando Margules 2 parâmetros e NRTL para o cálculo de γ_i^L .

Sistema ¹	Margules 2 Parâmetros				NRTL ($\alpha_{12} = 0.30$)			
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	A_{21} (J.mol ⁻¹)	ΔG^0 (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	ΔG_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔG_{21} (J.mol ⁻¹)	ΔG^0 (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)
C ₈ – C ₁₀ ^C	395,98	-688,28	-608,07	0,23	2464,70	-1965,59	-706,89	0,82
C ₈ – C ₁₂ ^C	-295,80	-2522,52	-988,67	0,93	2511,97	-2818,65	-759,66	1,19
C ₈ – C ₁₄ ^C	-999,25	-647,19	-	0,95	-1968,17	1570,91	-	0,96
C ₁₀ – C ₁₂ ^R	-1309,36	-1563,96	-1234,09	0,59	-147,81	-1216,94	-1214,29	0,59
C ₁₀ – C ₁₄ ^R	-1339,53	-2635,70	-836,33	1,45	3652,27	-4159,84	-1034,34	1,39
C ₁₀ – C ₁₆ ^R	-526,48	-2070,86	-	0,56	2912,03	-3174,18	-	0,66
C ₁₀ – C ₁₈ ^R	-196,63	-1026,87	-	0,67	2373,41	-2404,39	-	0,71
C ₁₂ – C ₁₄ ^C	-2307,29	-3017,82	-1889,33	0,33	7555,43	-5552,45	-1941,23	0,32
C ₁₂ – C ₁₆ ^C	-1776,71	-5013,88	-2109,64	0,58	-1816,46	-2559,19	-929,40	1,07
C ₁₂ – C ₁₈ ^C	-348,58	-1782,00	-	0,50	2466,64	-2720,25	-	0,60
C ₁₄ – C ₁₆ ^R	-1567,43	-2560,89	-1570,74	0,44	1207,97	-2710,34	-1484,83	0,45
C ₁₄ – C ₁₈ ^C	-357,05	-4597,78	-1629,37	0,37	2940,05	-3438,95	-1063,03	0,91
C ₁₆ – C ₁₈ ^C	-1520,89	-4335,52	-2417,37	0,42	3389,91	-4213,16	-2049,93	0,51

Fonte dos dados experimentais: ^R ROLEMBERG (2002); ^C COSTA (2004); 1: Foi utilizada a nomenclatura abreviada contida na Tabela 1.

Tabela 4. Resultados obtidos utilizando Margules 1 parâmetro e Unifac Dortmund.

Sistema ¹	Margules 1 Parâmetro		Unifac Dortmund		
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔG^0 (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	ΔG^0 (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)
C ₈ – C ₁₀ ^C	273,42	-209,79	0,52	-185,20	0,66
C ₈ – C ₁₂ ^C	-948,34	-527,04	1,32	125,00	2,14
C ₈ – C ₁₄ ^C	-745,31	-	0,99	-	2,54
C ₁₀ – C ₁₂ ^R	-1369,09	-1164,01	0,60	-392,19	1,55
C ₁₀ – C ₁₄ ^R	-1837,94	-606,30	1,53	600,00	2,92
C ₁₀ – C ₁₆ ^R	-1302,54	-	0,86	-	2,89
C ₁₀ – C ₁₈ ^R	-666,56	-	0,78	-	1,68
C ₁₂ – C ₁₄ ^C	-2368,80	-1659,77	0,36	-340,63	1,51
C ₁₂ – C ₁₆ ^C	-2373,99	-1525,45	1,00	5200,00	2,31
C ₁₂ – C ₁₈ ^C	-928,18	-	0,68	-	1,83
C ₁₄ – C ₁₆ ^R	-1619,77	-1253,00	0,49	-390,90	1,12
C ₁₄ – C ₁₈ ^C	-715,60	-1140,96	1,05	400,00	1,53
C ₁₆ – C ₁₈ ^C	-1251,85	-1420,68	0,58	5600,00	0,93

Fonte dos dados experimentais: ^R ROLEMBERG (2002); ^C COSTA (2004); 1: Foi utilizada a nomenclatura abreviada contida na Tabela 1.

Através da análise das Figuras de 10 a 22, pode-se dizer que foi possível uma boa representação dos dados experimentais de misturas binárias de ácidos graxos saturados por meio dos modelos utilizados neste trabalho, tanto para os que apresentaram formação de composto (Figuras 10 a 18), quanto para os que somente apresentam o eutético (Figuras 19 a 22). Com base nos valores de DMQ contidos nas Tabelas 3 e 4, pode-se calcular um valor médio ($DMQ_{médio}$) para cada modelo de γ_i^l utilizando-se:

$$DMQ_{médio} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N DMQ_i \quad (32)$$

Aplicando a Equação 32 aos valores contidos nas Tabelas 3 e 4, pode-se chegar aos seguintes valores médios de DMQ :

Tabela 5. Valores médios de DMQ para os sistemas estudados.

Tipo de sistema	$DMQ_{médio} (K)$			
	<i>Margules 1 Parâmetro</i>	<i>Margules 2 Parâmetros</i>	<i>NRTL</i>	<i>Unifac Dortmund</i>
Sistemas com formação de composto	0,83	0,59	0,80	1,63
Sistemas sem formação de composto	0,83	0,67	0,73	2,23

Analisando os valores contidos nas Tabelas 3, 4 e 5, pode-se dizer que os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se o modelo de Margules 2 parâmetros para o cálculo de γ_i^l , tanto para os sistemas em que há formação de composto quanto para aqueles em que há somente o eutético. O modelo NRTL também possibilitou bons ajustes, assim como o Margules 1 parâmetro. Através do modelo Unifac Dortmund obtiveram-se os piores resultados. Isto pode ser explicado pelo fato de que ao utilizar-se este modelo não há o ajuste de nenhum parâmetro que represente as não-idealidades da fase líquida, já que este método é totalmente preditivo. Outro fato observado na aplicação do Unifac Dortmund foi de que os valores obtidos de γ_i^l eram quase sempre maiores do que 1, caracterizando um desvio positivo da idealidade, diferente do observado para os outros modelos. Para se ter uma idéia veja o exemplo do sistema $C_{10} - C_{14}$: enquanto através do modelo NRTL obteve-se um valor para γ_i^l que variou de 0,3 a 1, para o Unifac Dortmund este valor foi sempre próximo a 1, mas nunca inferior.

Uma análise físico-química dos valores obtidos para os parâmetros representativos das não-idealidades da fase líquida nos diz que para estes sistemas há um desvio negativo da idealidade ($\gamma_i^l < 1$). Isto significa que as interações entre as moléculas iguais (A-A ou B-B) são energeticamente menos favoráveis do que as interações entre as moléculas diferentes (A-B). Portanto, pode-se dizer que a interação entre os componentes diferentes é atrativa (INOUE *et al.*, 2004 a, b e c).

Dentre as misturas de ácidos graxos saturados estudados, o único para o qual foi observado um desvio positivo da idealidade utilizando-se o modelo de Margules foi o sistema ácido caprílico + ácido cáprico. Já ao se utilizar o NRTL, este sistema apresentou um desvio negativo da idealidade, apesar deste ajuste possuir um DMQ maior do que o observado utilizando o Margules nas suas duas formas (0,82 K versus 0,52 e 0,23 K).

4.2 Sistemas contendo ácidos graxos saturados e insaturados

Foram utilizados na modelagem do equilíbrio sólido-líquido de misturas entre ácidos graxos saturados e insaturados dois sistemas obtidos experimentalmente por ROLEMBERG (2002). Não foi observada a formação de composto na fase sólida para estas misturas, sendo que os resultados obtidos são apresentados a seguir nas Figuras 23 e 24.

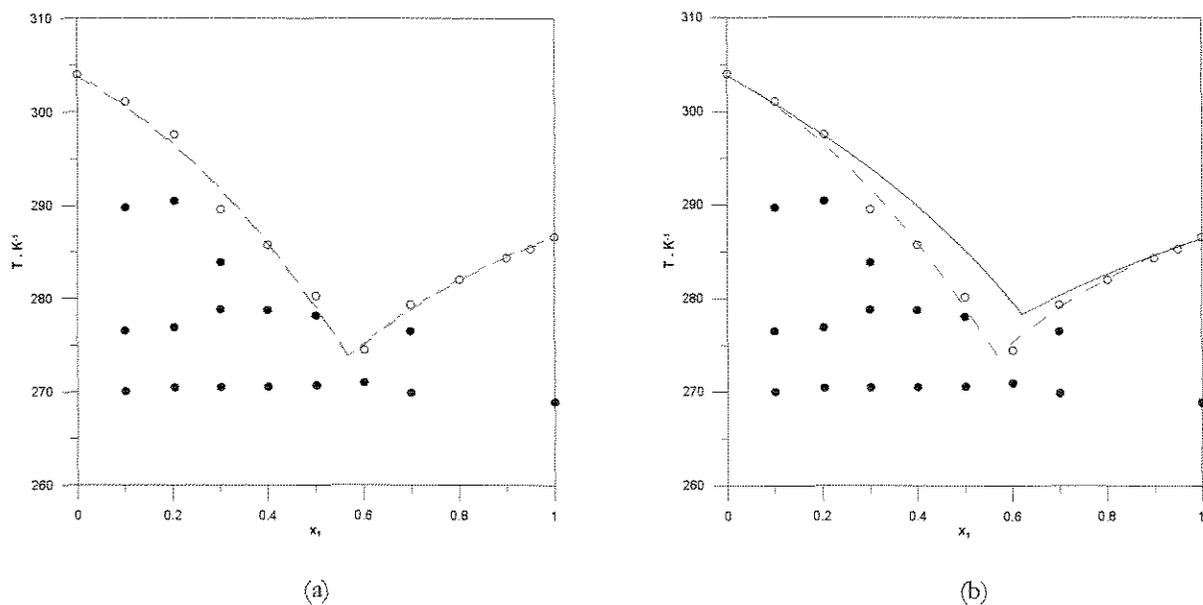


Figura 23. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido oléico (1) + ácido cáprico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (- . -) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

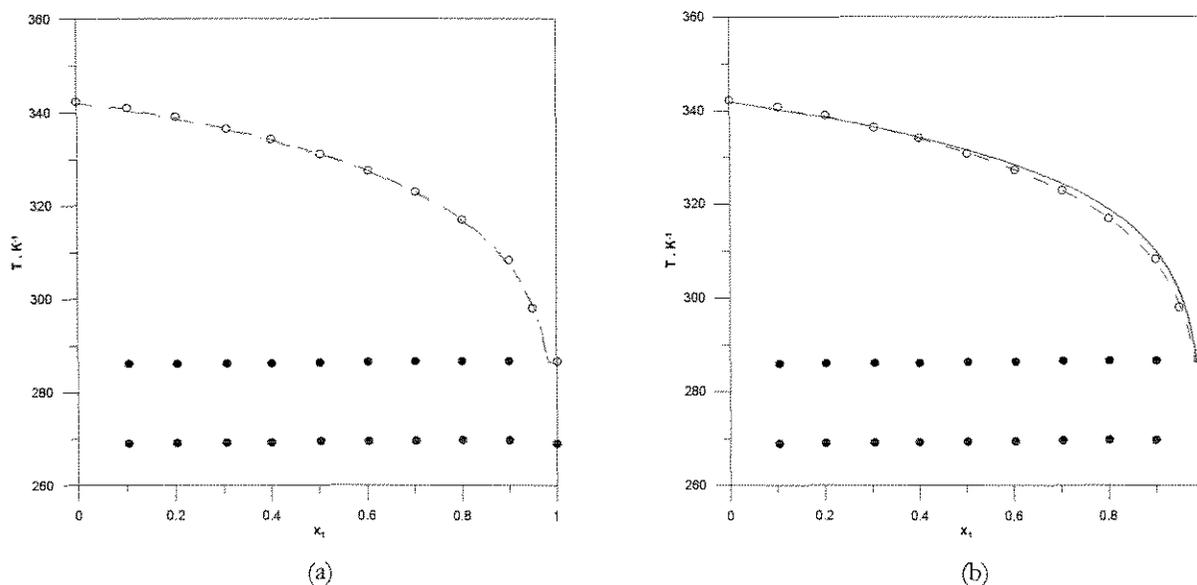


Figura 24. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido oléico (1) + ácido esteárico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (- - -) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

Tabela 6. Resultados obtidos utilizando Margules 2 parâmetros e NRTL.

Sistema	Margules 2 parâmetros			NRTL ($\alpha_{12} = 0.30$)		
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	A_{21} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	ΔG_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔG_{21} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)
Ácido oléico + ácido cáprico	-2180,74	-2310,95	0,84	-775,20	-1328,83	0,84
Ácido oléico + ácido esteárico	-647,97	-730,30	0,34	340,75	-964,27	0,34

Fonte dos dados experimentais: ROLEMBERG (2002).

Tabela 7. Resultados obtidos utilizando Margules 1 parâmetro e Unifac Dortmund.

Sistema	Margules 1 Parâmetro		Unifac Dortmund
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	DMQ (K)
Ácido oléico + ácido cáprico	-2190,63	0,84	2,82
Ácido oléico + ácido esteárico	-703,55	0,35	1,64

Fonte dos dados experimentais: ROLEMBERG

Pode-se observar pelos resultados apresentados que houve uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para estes sistemas. Tanto que, ao se observar os valores contidos nas Tabelas 6 e 7 nota-se uma proximidade muito grande entre os valores de σ obtidos através da utilização dos modelos de Margules (1 e 2 parâmetros) e NRTL. Já para o Unifac Dortmund obteve-se resultados insatisfatórios, como nos sistemas anteriores. Já do ponto de vista físico-químico nota-se que, assim como o observado para misturas de ácidos graxos saturados, para estes sistemas também há um favorecimento energético para interações atrativas entre as moléculas diferentes.

Comparando-se os resultados obtidos para as misturas entre o ácido oléico com os ácidos cáprico e esteárico nota-se que há comportamentos bem distintos para estas misturas, como se pode observar nas Figuras 23 e 24. Isto se deve a presença da dupla ligação na cadeia carbônica do ácido oléico, o que divide a sua estrutura molecular em duas partes, sendo que estas partes se assemelham mais ao ácido cáprico do que ao esteárico, resultando assim num diagrama de fases mais complexo, com a presença de várias transições no sólido. Um estudo mais detalhado sobre as misturas de ácidos graxos saturados com o ácido oléico foi apresentado por INOUE *et al.* (2004 a, b e c), no qual o autor determinou experimentalmente o diagrama de fases para diversas misturas de ácidos graxos saturados com o ácido oléico, sendo que também foi observado um maior favorecimento das interações do tipo atrativas entre as moléculas.

4.3 Sistemas contendo apenas ácidos graxos insaturados

Foram utilizados para a modelagem do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de ácidos graxos insaturados dois sistemas obtidos experimentalmente por ROLEMBERG (2002). Também não foi observada a formação de composto na fase sólida para estas misturas, sendo que os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 25 e 26 e nas Tabelas 8 e 9.

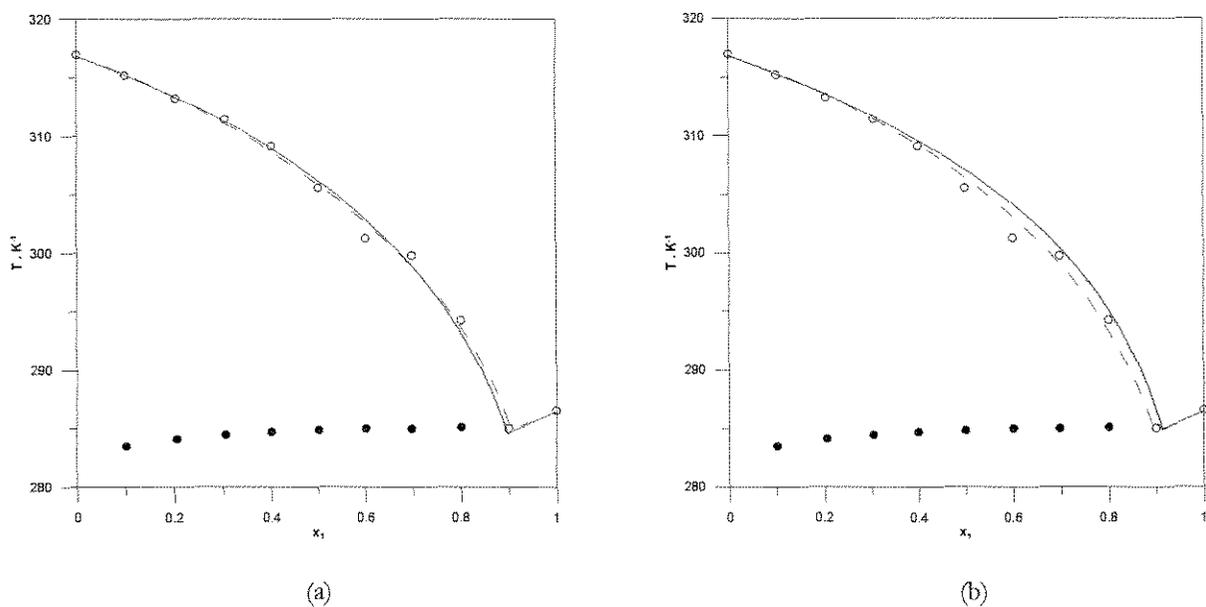


Figura 25. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido laurico (1) + ácido oléico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

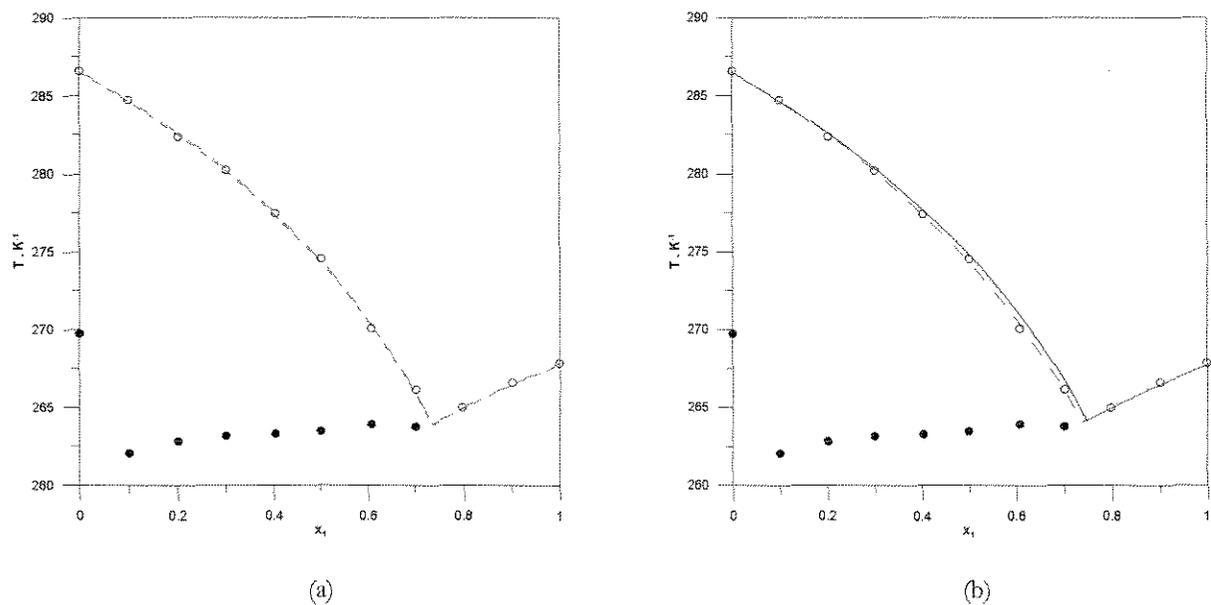


Figura 26. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido linoléico (1) + ácido oléico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

Tabela 8. Resultados obtidos utilizando Margules 2 parâmetros e NRTL.

Sistema	Margules 2 parâmetros			NRTL ($\alpha_{12} = 0.30$)		
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	A_{21} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	ΔG_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔG_{21} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)
Ácido Linoléico + Ácido Oléico	-355,63	-148,68	0,12	-1108,03	959,14	0,13
Ácido Elaídico + Ácido Oléico	-1018,50	-107,14	0,58	-1727,47	1446,36	0,70

Fonte dos dados experimentais: ROLEMBERG (2002).

Tabela 9. Resultados obtidos utilizando Margules 1 parâmetro e Unifac Dortmund.

Sistema	Margules 1 Parâmetro		Unifac Dortmund
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	DMQ (K)
Ácido Linoléico + Ácido Oléico	-305,74	0,14	0,40
Ácido Elaídico + Ácido Oléico	-574,69	0,73	1,21

Fonte dos dados experimentais: ROLEMBERG (2002).

Pode-se observar pelos resultados apresentados que houve uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para as misturas binárias de ácidos graxos insaturados. Isto pode ser observado também através da análise das Figuras 25 e 26, nas quais há uma grande proximidade entre as curvas resultantes da aplicação dos modelos de Margules 2-sufixos e NRTL, sendo até difícil de distingui-las em certos pontos. Observou-se também uma pequena superioridade na qualidade dos ajustes obtidos utilizando o modelo de Margules 2 parâmetros, se comparado aos obtidos por meio dos outros modelos. Como nos casos anteriores, os piores resultados foram obtidos através da utilização do modelo Unifac Dortmund, mas desta vez com valores razoáveis de DMQ . Do ponto de vista físico-químico, como para os sistemas anteriores, também foi observada certa predominância das interações atrativas entre as moléculas diferentes, comportamento este expresso através dos parâmetros contidos nas Tabelas 8 e 9.

4.4 Sistemas contendo ácidos graxos e triglicerídeos

ROLEMBERG (2002) determinou o diagrama de fases para quatro sistemas contendo ácidos graxos e triglicerídeos. Não foi observada a formação de composto para estes sistemas, sendo os resultados obtidos pela modelagem destes sistemas são apresentados nas Figuras 27 a 30 e nas Tabelas 10 e 11.

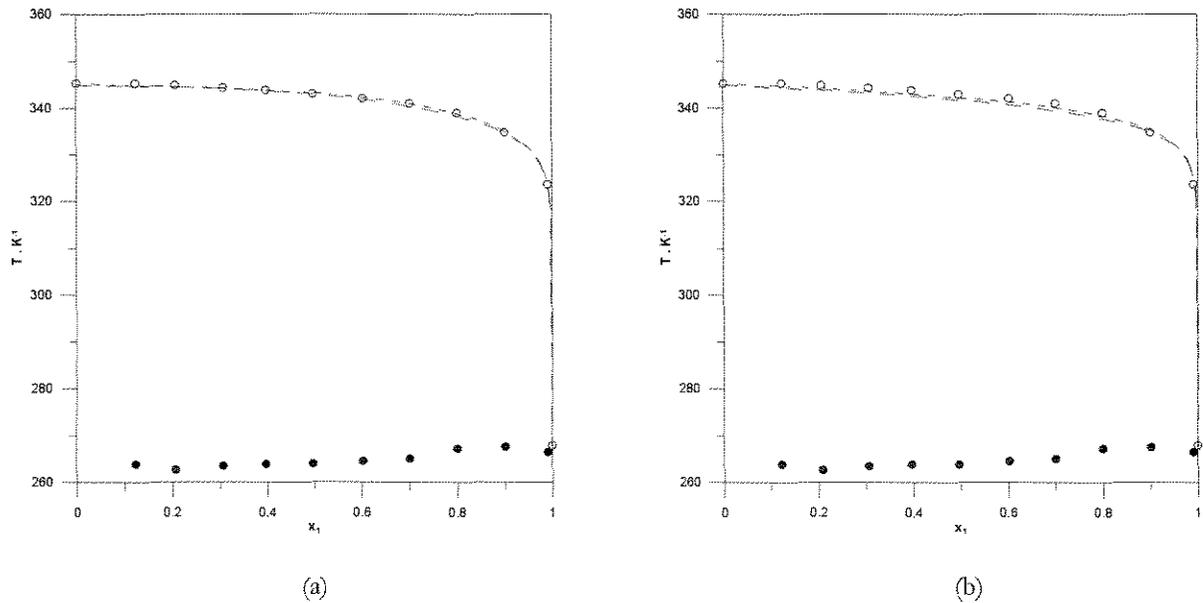
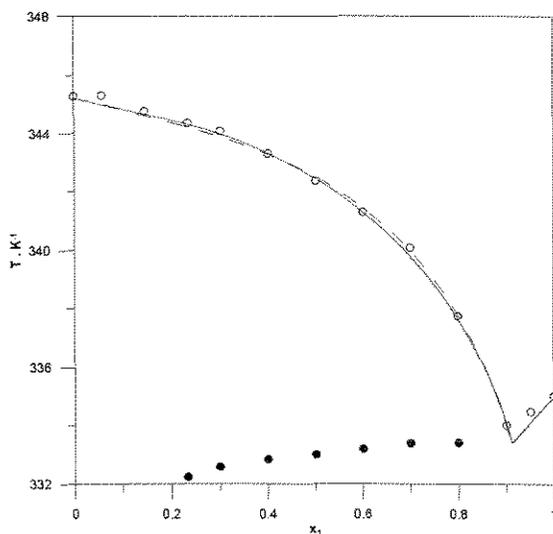
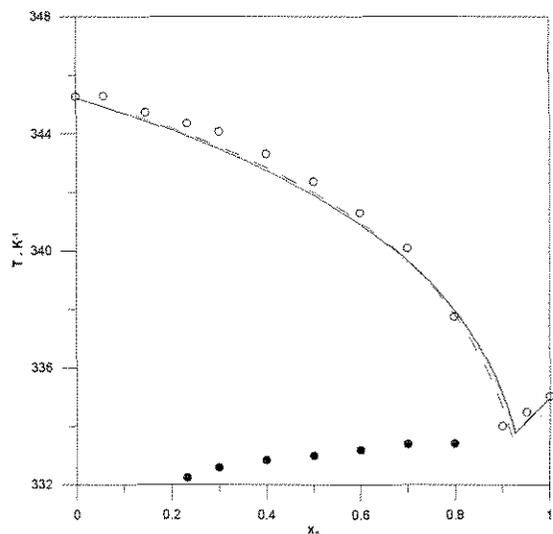


Figura 27. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido linoléico (1) + triestearina (2) (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (- . -) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (- . -) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

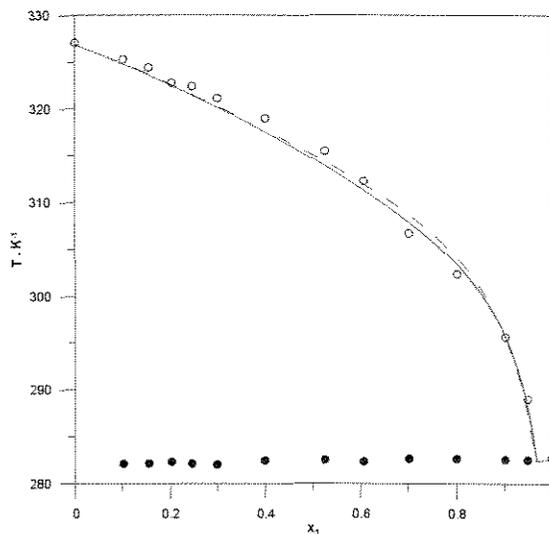


(a)

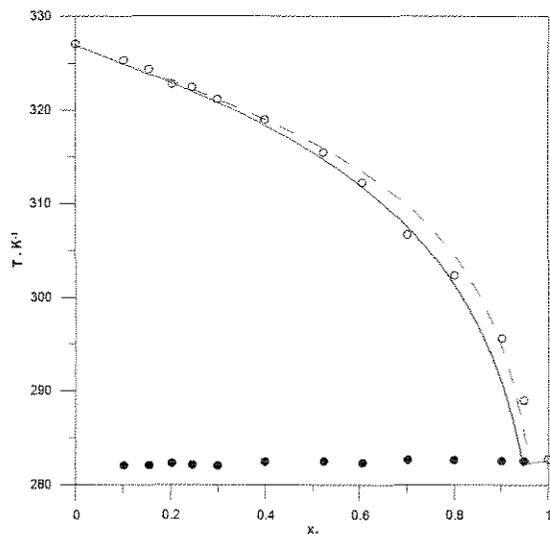


(b)

Figura 28. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema ácido palmítico (1) + triestearina (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.



(a)



(b)

Figura 29. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema tricaprilina (1) + ácido mirístico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

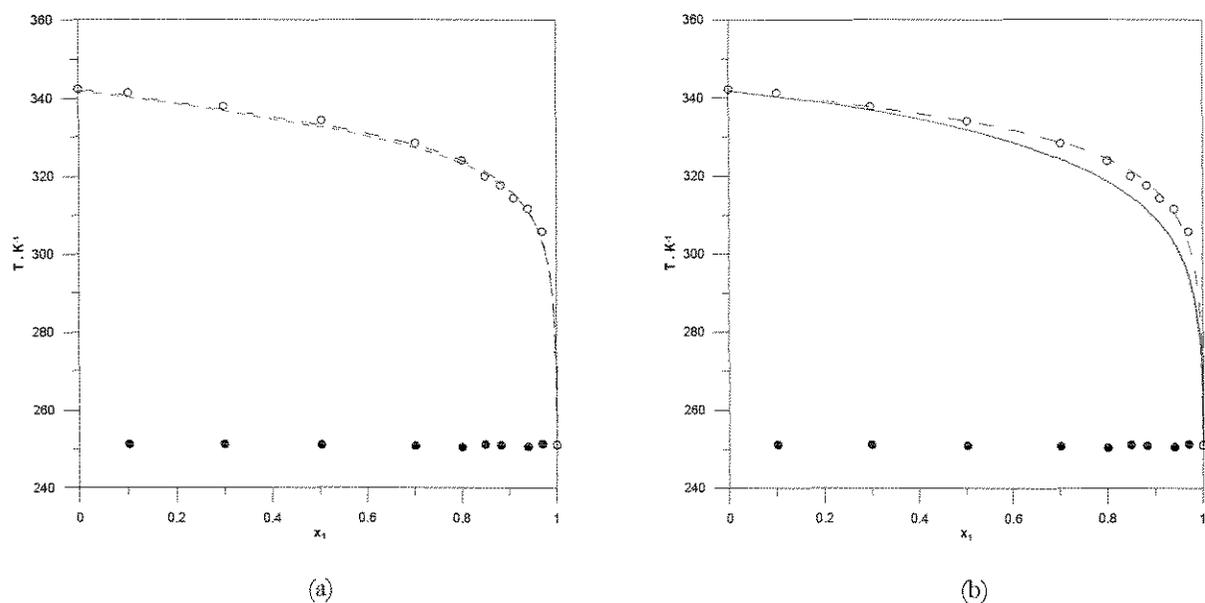


Figura 30. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema trilinoleína (1) + ácido esteárico (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (- - -) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

Tabela 10. Resultados obtidos utilizando Margules 2 parâmetros e NRTL.

Sistema	Margules 2 parâmetros		NRTL ($\alpha_{12} = 0.30$)			
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	A_{21} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	ΔG_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔG_{21} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)
Trilinoleína + Ácido Esteárico	1076,48	2079,66	1,02	4127,06	-1562,43	0,95
Ácido Linoléico + Triestearina	3017,29	-112,96	0,22	-3199,30	9471,07	0,22
Tricaprilina + Ácido Mirístico	597,98	1930,39	1,03	5149,80	-2171,57	0,84
Ácido Palmítico + Triestearina	1388,68	-710,40	0,16	-3721,25	7908,08	0,15

Fonte dos dados experimentais: ROLEMBERG (2002).

Tabela 11. Resultados obtidos utilizando Margules 1 parâmetro e Unifac Dortmund.

Margules 1 Parâmetro		Unifac Dortmund	
Sistema	A_{12} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	DMQ (K)
Trilinoleína + Ácido Esteárico	1618,73	1,07	5,20
Ácido Linoléico + Triestearina	753,13	0,71	0,92
Tricaprilina + Ácido Mirístico	1480,08	1,42	2,22
Ácido Palmítico + Triestearina	191,25	0,36	0,46

Fonte dos dados experimentais: ROLEMBERG (2002).

Conforme se pode observar nos resultados obtidos, para estes sistemas também foi possíveis bons ajustes dos dados experimentais através da aplicação da metodologia apresentada na seção 3.1 para sistemas sem formação de composto. Notou-se uma pequena superioridade na qualidade resultante da aplicação do modelo NRTL para a fase líquida, quantificada pela análise dos valores de DMQ contidos nas Tabelas 10 e 11, mas esta superioridade não é perceptível visualmente, como se pode observar na análise das Figuras 27 a 30.

Quanto à análise dos parâmetros ajustados pelos modelos utilizados, pode-se dizer que, ao contrário do que o observado nos sistemas anteriores, nas misturas binárias entre triglicerídeos e ácidos graxos houve um favorecimento das forças repulsivas entre as moléculas diferentes, explicado pela diferença entre as moléculas presentes na mistura, conforme se pode observar nas estruturas químicas das mesmas apresentadas na Tabela 1. Pode-se observar ainda que para estes sistemas, como o desvio da idealidade era positivo, o modelo Unifac Dortmund proporcionou resultados mais satisfatórios do que para os sistemas anteriores.

4.5 Sistemas contendo apenas triglicerídeos

Segundo BAILEY (1950) e SMALL (1986), em misturas binárias entre triglicerídeos mistos que difiram apenas na posição das cadeias dos ácidos graxos em sua estrutura química pode haver a formação de composto na fase sólida. ROLEMBERG (2002) determinou o diagrama de fases para 2 sistemas compostos unicamente por triglicerídeos, sendo que, com base na análise das curvas diferenciais térmicas, não foi observada a formação de composto

para estes sistemas. Os resultados obtidos da modelagem destes sistemas são apresentados a seguir nas Tabelas 12 e 13 e Figuras 31 e 32.

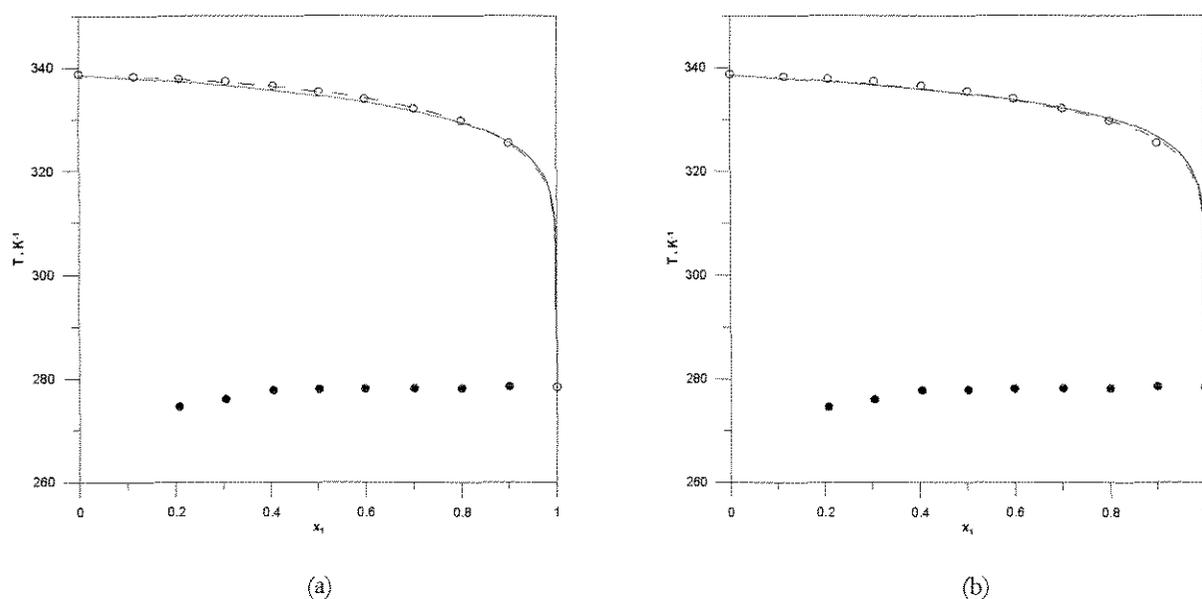


Figura 31. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema trioleína (1) + tripalmitina (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

Tabela 12. Resultados obtidos utilizando Margules 2 parâmetros e NRTL.

Sistema	Margules 2 parâmetros			NRTL ($\alpha_{12} = 0.30$)		
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	A_{21} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	ΔG_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔG_{21} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)
Tripalmitina + Triestearina	-1211,22	-7528,36	0,52	4506,65	-5770,67	0,57
Trioleína + Tripalmitina	643,90	-1448,26	0,10	1925,32	-2083,14	0,37

Fonte dos dados experimentais: ROLEMBERG (2002).

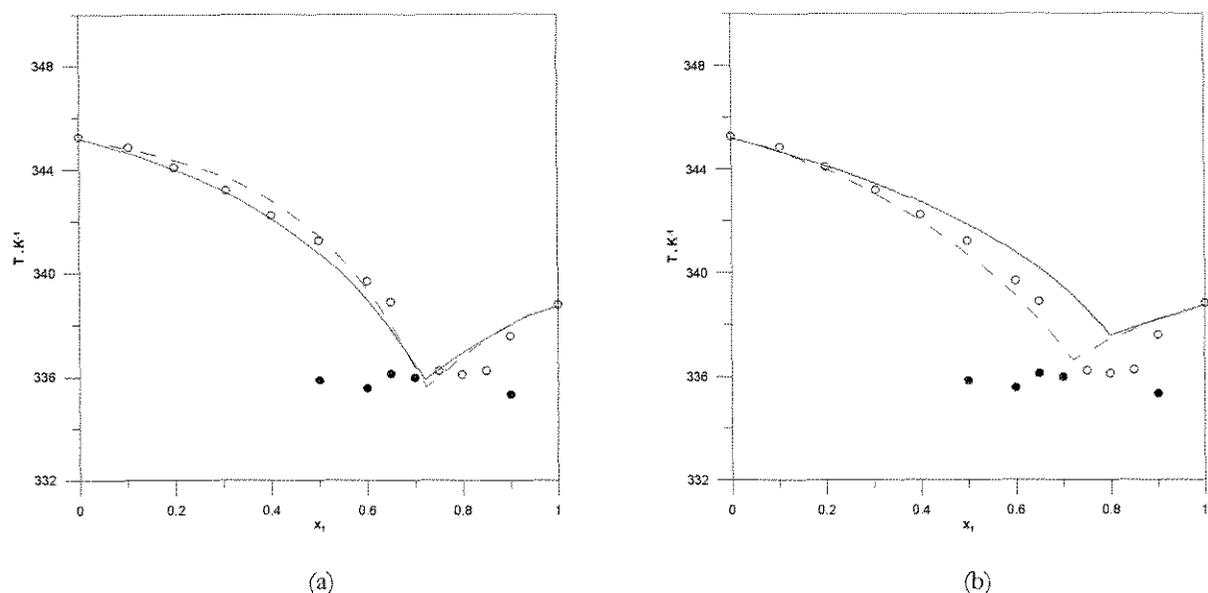


Figura 32. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido sem formação de composto para o sistema tripalmitina (1) + triestearina (2): (a) (- - -) Margules 2 parâmetros; (—) NRTL. (b) (- - -) Margules 1 parâmetro; (—) Unifac Dortmund. (o) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição.

Tabela 13. Resultados obtidos utilizando Margules 1 parâmetro e Unifac Dortmund.

Sistema	Margules 1 Parâmetro		Unifac Dortmund
	A_{12} (J.mol ⁻¹)	DMQ (K)	DMQ (K)
Tripalmitina + Triestearina	-2915,63	0,73	1,42
Trioleína + Tripalmitina	-552,34	0,40	0,57

Fonte dos dados experimentais: ROLEMBERG (2002).

Como o observado nos sistemas anteriores, houve uma boa concordância entre os valores experimentais e os ajustados para estes sistemas. Também foi observada certa predominância das interações atrativas entre as moléculas diferentes, comportamento este expresso através dos parâmetros contidos nas Tabelas 12 e 13. O modelo Unifac Dortmund conseguiu representar satisfatoriamente o sistema trioleína + tripalmitina, já que o desvio da idealidade deste sistema era pequeno, visto o valor da constante A_{12} do modelo Margules 2 – sufixos.

4.6 Metodologia de COUTINHO e RUFFIER-MERAY

A metodologia proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) foi aplicada a quatro sistemas graxos obtidos experimentalmente por ROLEMBERG (2002). Estes sistemas foram escolhidos por não apresentarem formação de composto na fase sólida e também devido ao fato de suas temperaturas no ponto eutético serem muito próximas à de fusão de um dos componentes puros. Dentre os sistemas graxos estudados neste trabalho notou-se que estas condições eram atendidas nas misturas entre moléculas muito diferentes, seja em natureza química, estrutura molecular ou tamanho, sendo estas diferenças responsáveis por uma diferença razoavelmente elevada nos pontos de fusão das mesmas.

A proximidade entre as temperaturas do eutético e de fusão de um dos componentes permite uma aproximação que é realizada neste trabalho. Nesta aproximação assume-se que a fração de líquido formado na temperatura eutética é composta unicamente pelo componente 1, já que neste caso a temperatura de fusão deste componente é muito próxima ao do ponto eutético, dispensando com isso o cálculo da fração de líquido formado no eutético (Equação 27). A necessidade de se realizar esta aproximação é devido ao fato de que as entalpias necessárias para o cálculo da fração de líquido não são fornecidas com muita precisão por ROLEMBERG (2002), pois para isso seria preciso uma calibragem mais rigorosa do equipamento DSC. Portanto, pode-se afirmar que através da aproximação realizada a aplicação da metodologia se torna viável, mesmo que com isso se restrinja a gama de sistemas que podem ser representados.

Na Figura 33 é apresentado um diagrama de fases que pode ser obtido através da metodologia de COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998), onde os pontos *a* e *b* ilustrados representam o caminho percorrido pela amostra ao sofrer o aquecimento por meio do DSC. A amostra vai do estado sólido (*a*), atinge a temperatura eutética (*e*), onde todo o componente 1 se funde, até atingir a sua completa fusão (*b*). Os pontos *e* e *b* são identificados pela presença de picos endotérmicos na curva diferencial térmica e delimitam a região do diagrama que é possível representar através da metodologia estudada. Note na figura a proximidade entre os pontos eutético e de fusão do componente 1 puro, sendo esta proximidade responsável pela aproximação citada anteriormente.

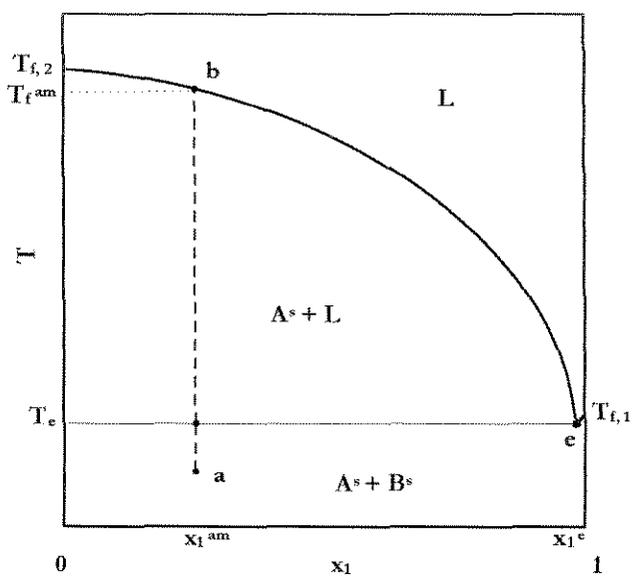


Figura 33. Modelo de diagrama de fases para o qual se aplicou a metodologia de COUTINHO e RUFFIER-MERÁY (1998), onde os componentes 1 e 2 são representados respectivamente pelas letras B e A.

Nas Figuras 34 a 37 e na Tabela 14 apresentam-se os resultados obtidos através da aplicação desta metodologia a quatro sistemas graxos.

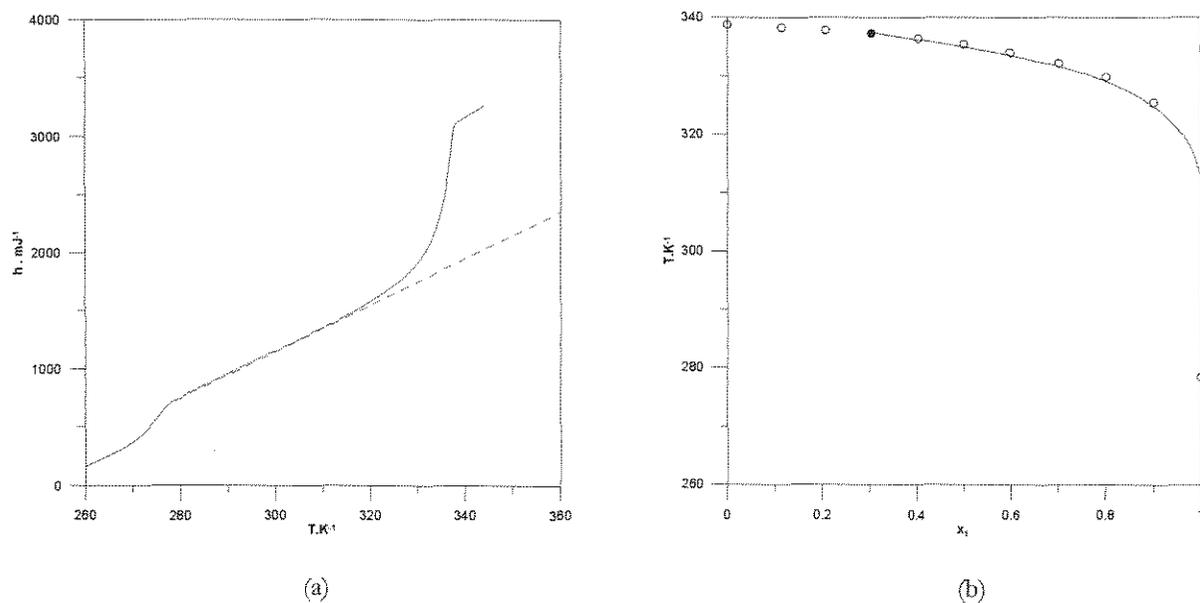
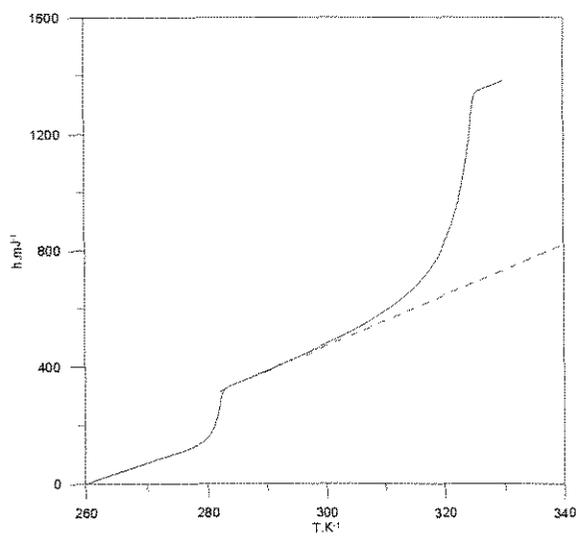
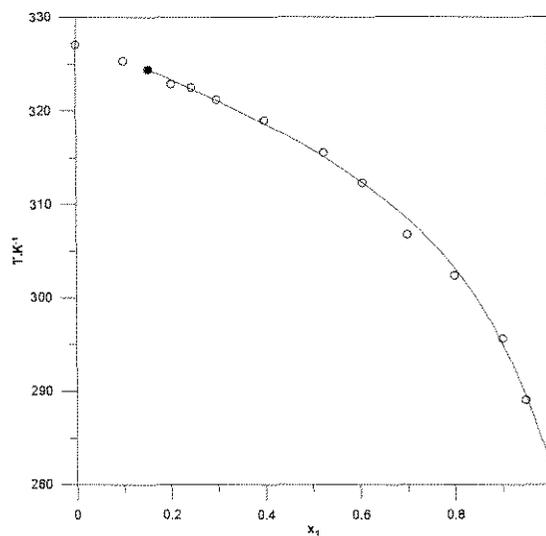


Figura 34. Aplicação da metodologia proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) ao sistema

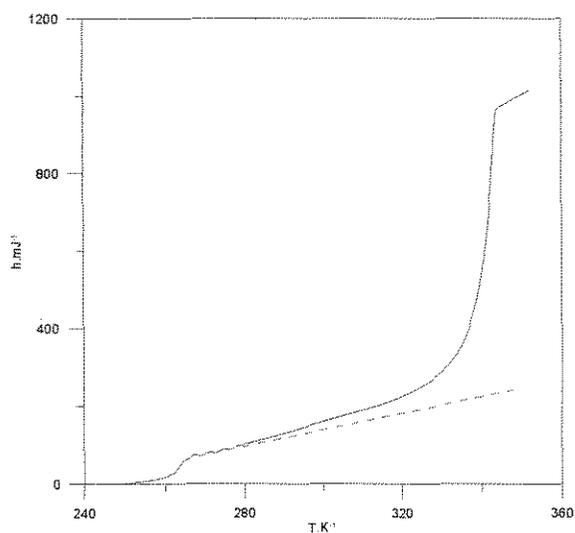


(a)

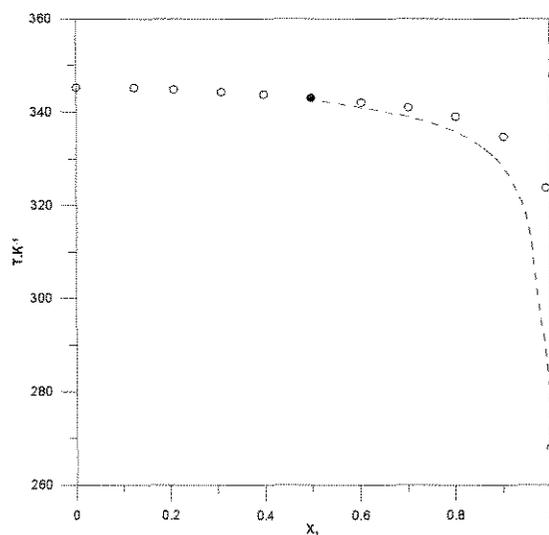


(b)

Figura 35. Aplicação da metodologia proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) ao sistema tricaprilina (1) + ácido mirístico (2). (a) (—) Curva h versus T obtido para $x_1=0,1549$; (- - -) Reta φ ajustada. (b) Diagrama de fases (—) obtido a partir do cálculo proposto na seção 3.3. (○) Temperatura de fusão; (●) Ponto utilizado para construção da curva.

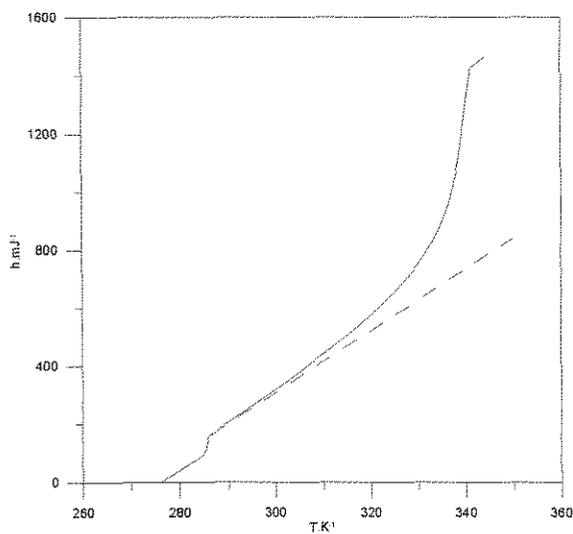


(a)

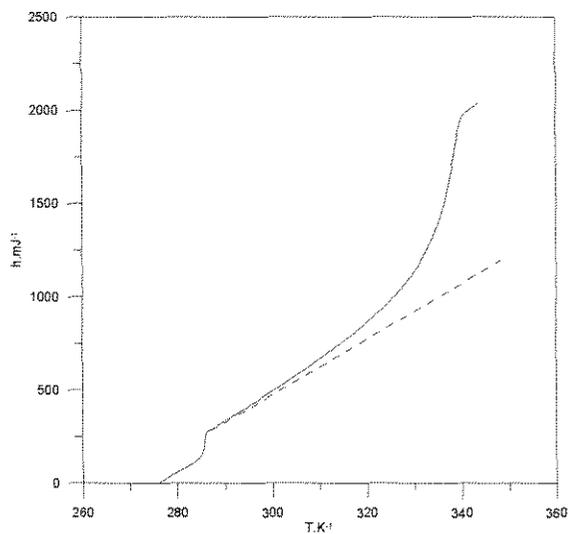


(b)

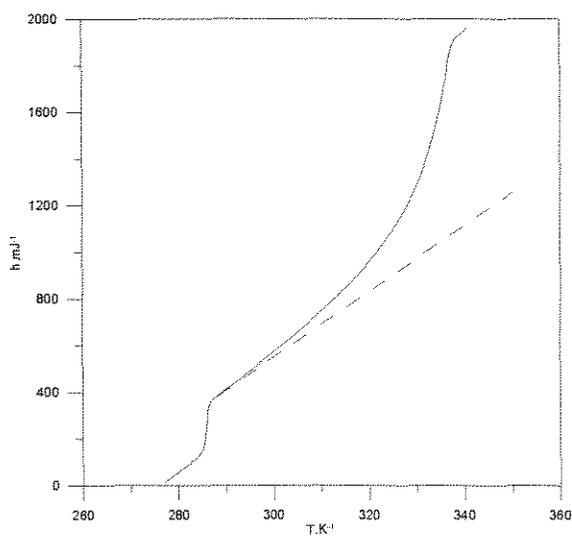
Figura 36. Aplicação da metodologia proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) ao sistema ácido linoléico (1) + triestearina (2). (a) (—) Curva h versus T obtido para $x_1=0,4976$; (- - -) Reta φ ajustada. (b) (- - -) Curva obtida a partir do cálculo proposto na seção 3.3. (○) Temperatura de fusão; (●) Ponto utilizado para construção da curva.



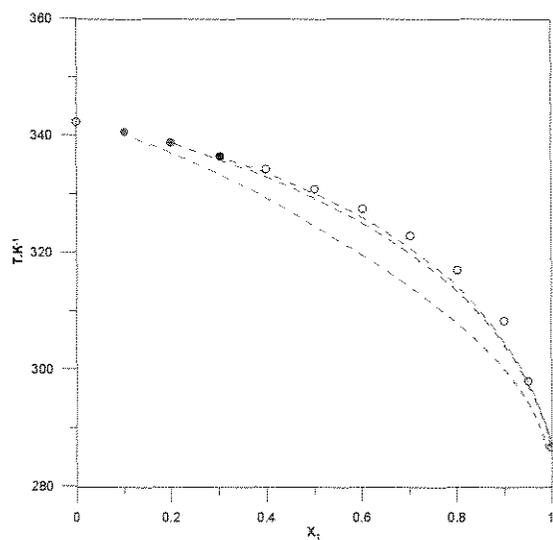
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 37. Aplicação da metodologia proposta por COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) ao sistema ácido oléico (1) + ácido esteárico (2). (a) (—) Curva h versus T obtido para $x_1=0,1032$; (- - -) Reta φ ajustada. (b) (—) Curva h versus T obtido para $x_1=0,2017$; (- - -) Reta φ ajustada. (c) (—) Curva h versus T obtido para $x_1=0,3038$; (- - -) Reta φ ajustada. (d) (—) Curva obtida a partir do cálculo proposto na seção 3.3. (o) Temperatura de fusão; (●, ●, ●) Pontos experimentais escolhidos para construção da curva.

Tabela 14. Informações utilizadas para a aplicação da metodologia.

Sistema	m^{am} ($kg \times 10^6$)	x_i^{am}	T_e (K)	T_f^{am} (K)	φ_A^i ($mJ.K^{-1}$)	φ_B^i (mJ)	$(b - \varphi)_{T=T_f^{am}}$
Trioleína + Tripalmitina	8,193	0,3038	278,40	337,30	19,70	-4882,50	1112,40
Tricaprilina + Ácido Mirístico	8,193	0,1549	282,75	324,45	7,39	-1885,31	613,43
Ácido Linoléico + Triestearina	4,027	0,4976	268,00	343,00	2,14	-499,02	667,58
Ácido Oléico + Ácido Esteárico	7,766	0,1032	286,59	340,85	10,68	-2890,67	660,63
Ácido Oléico + Ácido Esteárico	4,665	0,2017	287,00	339,00	14,92	-3994,51	779,12
Ácido Oléico + Ácido Esteárico	4,906	0,3038	288,00	336,40	14,16	-3699,46	723,86

ⁱ Parâmetros ajustados na curva h versus T , seguindo a equação: $\varphi(T) = \varphi_A \cdot T + \varphi_B$ (mJ)

Pode-se observar pelos resultados apresentados nas Figuras 34 a 37 que houve uma razoável concordância entre os valores experimentais e os obtidos através da aplicação da metodologia de COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) a uma medida experimental. A maior dificuldade encontrada na aplicação da metodologia a estes sistemas diz respeito à definição da reta φ , que foi feita de maneira intuitiva, apesar de ela ser definida como a tangente a curva h versus T no ponto eutético. O ajuste de φ foi através de diversas tentativas, na região de temperatura abrangida pelo pico endotérmico do ponto eutético, até se definir qual reta melhor se adequava ao sistema estudado. Dependendo da forma do pico apresentado no ponto eutético, a aplicação da metodologia pode ser dificultada, pois aumentará os problemas para se definir os coeficientes de φ .

Um fato que pode ser observado através da análise da Figura 37 é a influência exercida pela escolha da medida experimental utilizada na aplicação da metodologia. Ao se aplicar a metodologia a três medidas distintas do sistema ácido oléico + ácido esteárico observa-se que há uma diferença na qualidade dos diagramas obtidos. Talvez isto seja decorrente do fato de que a composição da amostra analisada determina o tamanho do pico observado no ponto eutético (INOUE et al, 2004 a, b), o que acaba influenciando a determinação de φ , conforme já foi dito anteriormente.

Espera-se que através da aplicação da metodologia a uma gama maior de sistemas e da realização de um estudo mais aprofundamento sobre a utilização do DSC possam-se fornecer critérios mais rigorosos para a definição da reta φ . Quanto à aproximação realizada neste trabalho, há uma expectativa que através da obtenção de dados de equilíbrio por meio do

DSC, utilizando uma calibração mais rigorosa do equipamento no que se refere à obtenção de valores de entalpia, possa-se estender a aplicação da metodologia COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) a um maior número de sistemas.

4.7 Metodologia desenvolvida para sistemas com formação de composto

Uma alternativa à metodologia proposta por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) foi desenvolvida neste trabalho. Conforme já foi dito, ao invés de se assumir que a formação do composto é resultado de uma reação química, passou-se a tratá-la como fruto de uma transição sofrida pelo componente 2. Aplicando o cálculo apresentado na seção 3.2.2 ao sistema ácido caprílico + ácido cáprico, utilizando o modelo NRTL para a representação da fase líquida, obteve-se os resultados apresentados na Figura 38.

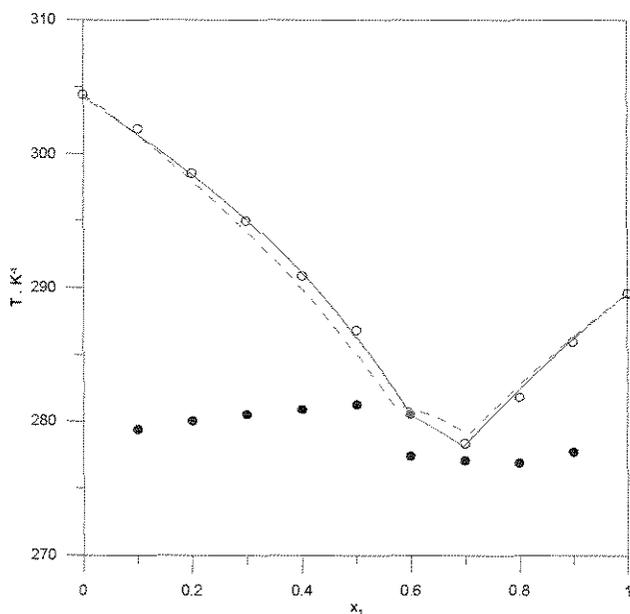


Figura 38. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema ácido caprílico (1) + ácido cáprico (2). (- - -) Metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995); (—) Metodologia proposta neste trabalho. (○) Temperatura de fusão; (●) Temperatura eutético/peritético/transição; (●) Temperatura adotada como a do ponto peritético.

Observa-se na Figura 38 que a metodologia desenvolvida representou bem o equilíbrio sólido-líquido do sistema graxo estudado. O uso desta metodologia pode se tornar uma alternativa atraente para a representação do equilíbrio sólido-líquido, já que através dela é possível um ajuste melhor do que o obtido através da metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995), por meio de um cálculo mais simples devido ao fato de se assumir a imiscibilidade dos componentes na fase sólida. Para aplicar a metodologia a este sistema foi necessário definir um valor para a temperatura peritética, representado na figura pelo ponto vermelho. Já o valor da entalpia de transição (55,34 kJ/mol) foi obtida a partir dos dados experimentais.

Uma limitação da metodologia desenvolvida neste trabalho está relacionada à sua fundamentação teórica. Enquanto SLAUGHTER e DOHERTY (1995) se basearam na idéia de reação química para explicar o peritético, idéia esta adotada por grande parte das referências consultadas (BAYLEY, 1950; SMALL, 1986; IWAHASHI et al, 2005), o conceito de transição polimórfica utilizado aqui não foi encontrado em nenhuma referência. Talvez por meio de um estudo mais aprofundado da fase sólida seja possível dar um maior embasamento físico a esta proposta, já que do ponto de vista matemático ela funciona muito bem.

4.8 Análise do cálculo das não-idealidades do sólido

A representação das não-idealidades da fase sólida segue como o maior obstáculo a ser superado na representação do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos. Nas seções anteriores optou-se em assumir a imiscibilidade dos componentes graxos na fase sólida para os sistemas em que não há formação de composto e utilizar o modelo proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para os sistemas em que há formação de composto. A grande dificuldade em se adotar um outro modelo para o cálculo de γ_i^s está relacionada ao fato de se desconhecer os valores das composições do sólido, devido à impossibilidade de se obter esta informação por meio do DSC. Outra dificuldade encontrada na aplicação de um modelo para a fase sólida diz respeito à ausência de informações sobre a estrutura cristalina das misturas sólidas de componentes graxos.

De forma a analisar a influência exercida pela escolha do modelo para a fase sólida no resultado obtido, nesta seção utilizou-se o modelo de Margules 2 sufixos para o cálculo de

γ_i^f , juntamente com a metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995). Através desta metodologia é possível calcular a composição do sólido, conforme o apresentado na seção 3.2.1, utilizando as informações obtidas por meio do DSC para a fase líquida. O resultado obtido para o sistema ácido caprílico + ácido cáprico é apresentado na Figura 39.

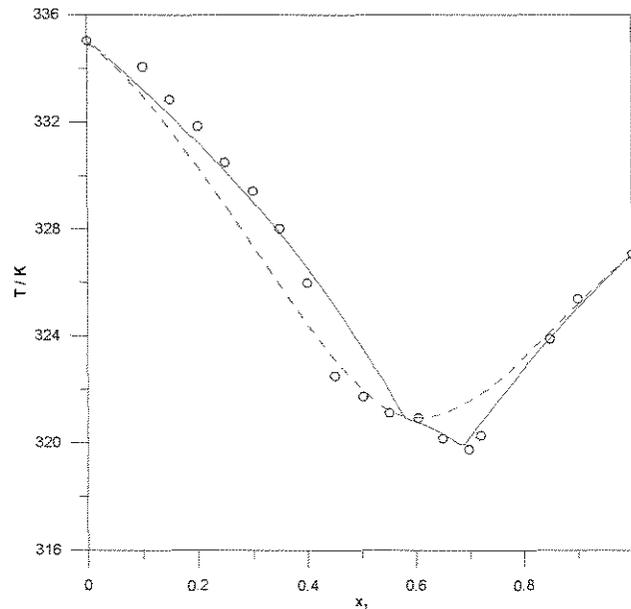


Figura 39. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido obtido através da aplicação da metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995) para o sistema ácido caprílico (1) + ácido cáprico (2). (—) γ_i^f calculado pelo modelo proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995); (---) γ_i^f calculado pelo modelo de Margules 2-sufixos. (o) Temperatura de fusão. Obs: Para ambos os casos foram utilizados o modelo NRTL para a fase líquida.

Através da análise da Figura 39 pode-se dizer que o modelo de Margules 2-sufixos não representou bem as não-idealidades da fase sólida, ocasionando em grandes desvios entre os valores experimentais e os calculados através da metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995). Isto talvez se deva ao fato de que através da metodologia empregada os valores da composição são obtidos de forma indireta, a partir de informações da fase líquida. Acredita-se que através de um estudo mais rigoroso da fase sólida, através de técnicas de análise que permitam a caracterização cristalográfica das misturas graxas seja possível a utilização de outros modelos para a fase sólida (COUTINHO, 1998, 1999; STENBY e COUTINHO, 1996; COUTINHO et al., 1996).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O objetivo deste trabalho foi realizar a modelagem matemática e termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de sistemas constituídos por ácidos graxos e triglicerídeos. Através da análise dos resultados obtidos pode-se afirmar que foi possível uma boa representação dos dados experimentais obtidos por COSTA (2004) e ROLEMBERG (2002) por meio das metodologias empregadas.

Para os sistemas com formação de composto obtiveram-se bons resultados através da aplicação da metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995), principalmente ao se utilizar os modelos de Margules 2 Parâmetros e o NRTL para o cálculo de γ_i^f . Foi aplicada a um destes sistemas também a metodologia desenvolvida neste trabalho, na qual a formação de composto foi tratada como uma transição polimórfica, a qual se mostrou eficiente na representação do equilíbrio. Não há nenhum impedimento em se aplicar estas metodologias a outros sistemas com formação de composto, sendo necessário apenas a realização de alguns testes com os sistemas envolvidos para se determinar quais modelos se adequariam melhor para o cálculo das não-idealidades das fases sólida e líquida. Vale lembrar que no caso específico da metodologia de SLAUGHTER e DOHERTY (1995), é necessário também verificar a estequiometria da reação de formação do composto já que, conforme foi visto anteriormente, a estequiometria para os sistemas graxos é 1:1 e pode mudar para outros tipos de sistemas.

Já para os sistemas sem formação de composto a modelagem dos dados experimentais foi feita da forma tradicional, com base na resolução da Equação 4, sendo que os resultados obtidos foram satisfatórios. Para estes sistemas houve uma grande semelhança nos resultados obtidos através dos diversos modelos utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida. O único modelo que não representou satisfatoriamente a fase líquida dos sistemas graxos foi o UNIFAC Dortmund (WEIDLICH e GMEHLING, 1987; GMEHLING et al. 1993, 1998), através do qual se obteve resultados discrepantes ao observado pelos outros métodos, no caso Margules e NRTL. Pode-se dizer que o modelo Unifac Dortmund se mostrou ineficiente no cálculo de $\gamma_i^f < 1$, ou seja, não representa bem o comportamento apresentado pelas misturas em que há um desvio negativo da idealidade.

Quanto a estender a aplicação desta metodologia a outros sistemas além dos graxos, vale o mesmo comentário feito para as metodologias de sistemas com formação de composto, ou seja, é necessário adequar os modelos de representação das não-idealidades das fases líquida e sólida.

No que diz respeito à representação das não-idealidades da fase sólida observou-se que nas metodologias utilizadas neste trabalho não foi possível a utilização de modelos mais rigorosos do que o proposto por SLAUGHTER e DOHERTY (1995). Talvez isto se deva ao fato de não se possuir os valores das composições da fase sólida e também não se conhecer o comportamento apresentado por esta fase nas misturas graxas, informações estas que não são fornecidas pelo DSC. Pretende-se numa etapa futura do trabalho realizar um estudo mais aprofundado do comportamento apresentado pelas misturas graxas sólidas por meio de sua caracterização cristalográfica, com o objetivo de possibilitar assim a utilização de outros modelos para o cálculo das não-idealidades das misturas sólidas. Acredita-se que será necessária também a realização de mudanças nas metodologias empregadas neste trabalho, principalmente na forma em que são realizados os cálculos em cada uma delas, no sentido de adequá-las para a utilização de novos modelos para fase sólida.

Quanto à utilização da metodologia de COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998), pode-se dizer que através dela foi possível a obtenção de resultados satisfatórios para os sistemas estudados, visto que com apenas uma medida experimental representou-se grande parte do diagrama de fases. Espera-se que através de um aprimoramento da metodologia experimental utilizando o DSC, com ênfase na realização de uma calibração no equipamento específica para a obtenção de valores de entalpias e capacidades caloríficas, possa-se estender a aplicação desta metodologia a outros sistemas, e não apenas a aqueles em que é possível a aproximação realizada neste trabalho.

Com relação aos métodos matemáticos utilizados neste trabalho, espera-se que com os avanços pretendidos no entendimento do equilíbrio sólido-líquido, principalmente no que se refere ao comportamento apresentado pela fase sólida, seja possível a utilização de métodos de otimização que permitam um melhor resultado na obtenção de parâmetros, como a Análise Intervalar. Vale ressaltar que neste trabalho foram obtidos bons resultados através da utilização do método Simplex Downhill, sendo que futuras mudanças serão feitas de forma a tentar melhorar ainda mais estes resultados e verificar a influência da estimativa inicial dos parâmetros nos resultados obtidos. Um fato que deve ser ressaltado é que na obtenção dos

parâmetros através do Simplex Downhill não houve grande problemas na escolha da região inicial, ou seja, a estimativa inicial dos parâmetros não influenciou os resultados obtidos.

Com base no que foi discutido até este ponto e nos resultados obtidos, fica como sugestão para trabalhos futuros a realização da caracterização cristalográfica das misturas graxas, por meio de técnicas de análise como raio-x e espectroscopia, com o objetivo de compreender melhor o comportamento apresentado pela fase sólida destes sistemas. Espera-se com isso possibilitar a adoção de modelos para a representação das não-idealidades da fase sólida e também permitir uma melhor compreensão da formação do composto, até para analisar a viabilidade da metodologia desenvolvida neste trabalho.

Outra sugestão é o aprimoramento da metodologia empregada para a utilização do DSC, de forma a permitir que se obtenha uma maior precisão nos valores de entalpia obtidos e com isso se possa estender a aplicação da metodologia de COUTINHO e RUFFIER-MERAY (1998) a outros sistemas graxos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAILEY, A. E Melting and solidification of fats. Interscience Publishers, INC., New York, 1950.
- BARBOSA, D.; DOHERTY, M.F. The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams. *Chem. Engng. Sci.*, v.43, p. 529-540, 1988.
- BRUIN S. Phase equilibria for food product and process design. *Fluid Phase Equilibria*. v.58-160, p.657-671, 1999.
- COSTA, M.C. Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos saturados usando a calorimetria exploratória diferencial. *Campinas-SP, dissertação de mestrado, 2004.*
- COUTINHO, J. A. P.; KNUDSEN, K.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H. A local composition model for paraffinic solid solutions. *Chem. Engng. Sci.*, v.51, p. 3273-3282, 1996.
- COUTINHO, J. A. P.; STENBY, H. E. Predictive local models for solid/liquid equilibrium in n-alkanes systems: Wilson equation for multicomponent systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, p.918-925, 1996.
- COUTINHO, J. A. P. Predictive UNIQUAC: A new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.37, nº 12 p.4870-4875, 1998.
- COUTINHO, J. A. P. Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC and their application to model solid-liquid equilibrium of n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, v.158-160, p.447-457, 1999.

- COUTINHO, J. A. P.; RUFFIER-MERAY, V. A new method for measuring solid-liquid equilibrium phase diagrams using calorimetry. *Fluid Phase Equilibria*, v. 148, p. 147-160, 1998.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p.1086-1099, 1975.
- GAU, C.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling. *Fluid Phase Equilibria*. v.168, p.1-18, 2000.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC (Dortmund) model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.3112-3123, 1993.
- GMEHLING, J.; KREUTZ, J.; JOH, R. Measurement and prediction of ternary solid-liquid equilibria. *J. Chem. Eng. Data*, v.42, p. 886-889, 1997.
- GMEHLING, J.; ROSE, C.; JOH, R.; JAKOB, A. Solid-liquid Equilibria in binary mixtures of organic compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v.113, p.117-126, 1995.
- GMEHLING, J.; RÖPKE, T.; LOHMANN, J. Solid-liquid Equilibria of several binary systems with organic compounds. *J. Chem. Eng. Data*, v.43, n. 5 , 1998.
- GMEHLING, J.; LOHMANN, J.; JAKOB, A.; LI, J.; JOH, R.; A modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.37, p.4876-4882, 1998.
- GMEHLING, J.; WITTIG, R.; LOHMANN, J.; JOH, R.; A modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.41, p.1678-1688, 2002.
- 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, Comercio, Ciência e Tecnologia, 1982.
- HUANG, C.-C., CHEN, Y.-P. Measurements and model prediction of the solid-liquid equilibria of organic binary mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, p. 3175-3185, 2000.
- INOUE, T.; MOTODA, I.; HIRAMATSU, N.; SUZUKI, M.; SATO, K.. Phase behavior of binary mixture of palmitoleic acid (*cis*-9-hexadecenoic acid) and asclepic acid (*cis*-11-octadecenoic). *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 66, p.208-214, 1993.
- INOUE, T.; HISATSUGU, Y.; YAMAMOTO, R.; SUZUKI, M. Solid-Liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 1. Oleic acid/stearic acid and oleic acid/ behenic acid . *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 127, p.143-152, 2004 a.
- INOUE, T.; HISATSUGU, Y.; ISHIKAWA, R.; SUZUKI, M. Solid-Liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid and palmitic acid . *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 127, p.161-173, 2004 b.
- INOUE, T.; HISATSUGU, Y.; SUZUKI, M; WANG, Z; ZHENG, L. Solid-Liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 3. Mixtures of oleic acid with capric acid, myristic acid and caprylic acid . *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 132, p.225-234, 2004 c.
- IWAHASHI, W.; TAKEBAYASHI, S.; MASAKAZU, T.; KASAHARA, Y; MINAMI, H.; MATSUZAWA, H. Dynamical dimmer structure and liquid structure of fatty acids in their binary liquid mixture: decanoic/octadecanoic acid and decanoic/dodecanoic acid systems. *Chemistry and Physics of Lipids*, v. 133, p.113-124, 2005.
- KARLESKIND, A. Oils and fats manual a comprehensive treatise: properties, production, applications. Technique et Documentation: Lavoisier, Paris: London, 1996.
- KEARFOOT, R. B. Rigorous Global Search: Continuous Problems. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

- LEE, A.G. Lipid phase transitions and phase diagrams II. Mixtures involving lipids. *Biochim. Biophys. Acta* 472, 285–344, 1977.
- LUPIS, C.H.P. Chemical Thermodynamics of Materials. New York. North-Holland, 1983.
- MINATO, A.; YANO, J.; UENO, S.; SMITH, K.; SATO, K. FT-IR study on microscopic structures and conformations of POP-PPO and POP-OPO molecular compounds. *Chemical and Physics of Lipids*, v. 88, p. 63-71, 1997.
- NIST CHEMISTRY WEBBOOK (<http://webbook.nist.gov/chemistry>), 2005.
- NUMERICAL RECIPES ONLINE (<http://www.library.cornell.edu/nr>), 2005.
- NYVLT, J. Solid-liquid phase equilibria. Amsterdam:Elsevier, 1977.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. A. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 2 ed. New Jersey:: Prentice-Hall, 1986.
- PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. Numerical recipes in Fortran 77: The art of scientific computing. Cambridge University Press, New York, 1992.
- ROLEMBERG, M.P. Equilíbrio sólido-líquido de ácidos graxos e triglicerídeos: determinação experimental e modelagem. *Campinas-SP, tese de doutorado*, 2002.
- SANDLER, S. I. Chemical and engineering thermodynamics. John Wiley & Sons Inc., New York, 1999.
- SATO, K.; GARTI, N. Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids. Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
- SATO, K.; UENO, S.; YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. *Progress in Lipid Research*, v. 38, p. 91-116, 1999.

- SLAUGHTER, D.; DOHERTY, M. F. Calculation of solid-liquid equilibrium and crystallization paths for melt crystallization processes. *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 11, p. 1679-1694, 1995.
- SMALL, D. M. The physical chemistry of lipids: From alkanes to phospholipids. Plenum Press, New York and London, 1986.
- SOUZA, A. T.; CORAZZA, M. L.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R.; Modelagem do equilíbrio de fases para o sistema óleo de cravo + CO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XV, 2004, Curitiba-PR, Anais....
- SCHNEPPER, C. A.; STADTHER, M. A. Robust Process Simulation Using Interval Methods, *Computers Chem. Engng*, v. 20, n. 2, p. 187-199.
- TEODORESCU, M.; GMEHLING, J.; WITTIG, R.; WILKEN, M.; Azeotropic and solid-liquid equilibria data for several binary organic systems containing one acetal compound. *Fluid Phase Equilibria*, v.204, p. 267-280, 2003.
- TWU, C. H.; TASSONE, V.; SIM, W. D. New solid equation of state combining excess energy mixing rule for solid-liquid equilibria. *Aiche Journal*, v.49, n° 11, p. 2957-2965, 2003.
- UENO, S.; MINATO, A.; YANO, J.; SATO, K. Synchrotron radiation X-ray diffraction study of polymorphic crystallization of SOS fro liquid phase. *Journal of Crystal Growth*, v. 198/199, p. 1326-1329, 1999.
- UNG, S.; DOHERTY, M. F. Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions. *Chem. Engng. Sci.*, v. 50, p. 23-48, 1995.
- WEIDLICH, U.E; GMEHLING, J. A modified UNIFAC (Dortmund) model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.26, p.1372-1381, 1987.

WESDORP, L. H. Liquid-multiple solid phase equilibria in fats – theory and experiments.

Delft: Technische Universiteit Delft, 1990.

YANO, J.; SATO, K. FT-IR studies on polymorphism of fats: molecular structures and

interactions. *Food Research International*, v. 32, p. 249-259, 1999.

ANEXOS

A. Propriedades termofísicas dos componentes químicos estudados neste trabalho

Tabela 15. Propriedades termofísicas dos componentes graxos

Componente	MM_i (g.mol ⁻¹)	$T_{f,i}$ (K)	$\Delta H_{f,i}$ (kJ.mol ⁻¹) ^w
Ácido caprílico	144,21	289,60 ^C	22,21
Ácido cáprico	172,26	303,98 ^R 304,42 ^C	26,37
Ácido láurico	200,32	316,65 ^R 316,94 ^C	36,92
Ácido mirístico	228,37	327,07 ^R 327,48 ^C	48,16
Ácido palmítico	256,42	335,02 ^R 335,44 ^C	55,46
Ácido esteárico	284,48	342,25 ^R 341,91 ^C	63,52
Ácido oléico	282,46	286,59 ^R	39,00
Ácido eláidico	282,46	316,97 ^R	57,65
Ácido linoléico	280,45	267,83 ^R	47,70
Tricaprilina	470,68	282,75 ^R	94,96
Triestearina	891,48	345,27 ^R	203,26
Tripalmitina	807,32	338,79	179,37
Trioleína	885,43	278,43 ^R	99,94
Trilinoleína	873,34	251,10 ^R	83,94

Fonte: ^R ROLEMBERG (2002); ^C COSTA (2004); ^w WESDORP (1990).

B. Dados experimentais utilizados neste trabalho

Tabela 16 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico (1) + ácido láurico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/peit}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição}} \text{ (K)}$
0	316,65	-	-
0,0977	314,57	295,84	298,47
0,2060	311,52	296,01	298,84
0,2989	308,66	296,53	299,07
0,3986	304,79	296,72	299,23
0,4457	302,80	292,87	297,25
0,5131	297,15	293,08	-
0,5530	296,77	293,02	-
0,5986	296,31	293,97	-
0,6529	295,33	294,13	-
0,7003	294,69	-	-
0,7516	294,35	-	-
0,7990	297,74	294,15	-
0,9015	301,69	293,04	-
1	303,98	-	-

Tabela 17 - Dados experimentais obtidos para o sistema ácido mirístico (1) + ácido palmítico (2)

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/peit}} \text{ (K)}$
0	335,02	-
0,1010	334,06	-
0,1510	332,85	320,66
0,2020	331,84	320,88
0,2517	330,49	320,98
0,3027	329,41	321,25
0,3491	328,02	321,51
0,4002	325,98	321,22
0,4499	322,51	321,29
0,5023	321,73	319,11
0,5505	321,12	318,66
0,6044	320,93	319,11
0,6498	320,17	-
0,6984	319,76	-
0,7203	320,28	-
0,8499	323,89	-
0,9004	325,38	-
1	327,07	-

Tabela 18 - Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico (1) + ácido mirístico (2)

X_1	$T_{fusão}$ (K)	$T_{eut/peq}$ (K)	$T_{transição1}$ (K)	$T_{transição2}$ (K)
0	327,07	-	-	-
0,0986	325,01	-	295,03	300,08
0,1968	322,48	304,51	295,99	300,59
0,2997	319,77	304,97	296,34	300,99
0,3985	316,56	305,22	296,18	301,17
0,4979	311,32	305,51	295,54	301,33
0,6490	304,75	297,18	295,67	301,48
0,6996	300,29	297,29	-	-
0,7992	296,78	-	-	-
0,8475	296,85	-	-	-
0,9013	297,24	-	-	-
0,9013	296,95	-	-	-
0,9503	302,30	-	296,61	300,71
1	303,98	-	-	-

Tabela 19 - Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico (1) + ácido palmítico (2)

X_1	$T_{fusão}$ (K)	$T_{eut/peq}$ (K)	$T_{transição}$ (K)
0	335,02	-	-
0,1207	332,88	298,00	-
0,1981	331,23	298,41	302,74
0,2993	328,88	298,63	303,16
0,3991	326,06	298,98	303,53
0,5032	322,75	299,16	303,7
0,5998	317,99	299,28	304,51
0,7043	313,48	299,53	305,48
0,7043	299,53	-	305,48
0,7496	310,13	300,06	306,16
0,7937	304,60	300,44	-
0,8484	299,29	299,29	-
0,8484	299,41	299,41	-
0,9009	299,72	299,72	-
0,9502	302,84	299,19	-
1	303,98	-	-

Tabela 20 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido cáprico (1) + ácido esteárico (2)

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/peri}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição1}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição2}} \text{ (K)}$
0	342,25	-	-	-
0,1013	340,66	300,53	-	-
0,1989	338,62	300,65	305,68	-
0,2967	336,62	300,75	305,76	-
0,3950	334,28	300,75	305,69	-
0,5032	330,81	300,73	305,58	-
0,5972	327,79	301,06	304,92	322,41
0,7044	324,43	301,02	304,49	321,97
0,8012	317,93	300,84	304,20	-
0,9002	305,78	301,16	304,68	-
0,9500	301,72	-	-	295,28
1	303,98	-	-	-

Tabela 21 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido oléico (1) + ácido cáprico (2)

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutéico}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição1}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição2}} \text{ (K)}$
0	303,98	-	-	-
0,0997	301,08	270,05	276,55	289,74
0,2029	297,56	270,45	276,91	290,45
0,2999	289,54	270,49	278,82	283,89
0,3993	285,74	270,54	278,76	-
0,5006	280,18	270,60	278,09	-
0,5999	274,51	270,99	-	-
0,6993	279,34	269,90	276,51	-
0,8017	282,03	-	-	-
0,8998	284,35	-	-	-
0,9501	285,30	-	-	-
1	286,59	-	-	268,95

Tabela 22 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido oléico (1) + ácido esteárico (2)

X_1	$T_{fusão} (K)$	$T_{eutético} (K)$	$T_{transição} (K)$
0	342,25	-	-
0,1032	340,83	285,95	268,92
0,2017	338,98	285,95	268,99
0,3038	336,40	286,03	269,10
0,3987	334,16	286,07	269,17
0,5017	330,79	286,3	269,33
0,6025	327,36	286,39	269,42
0,7028	322,86	286,52	269,54
0,8008	316,87	286,59	269,71
0,9000	308,29	286,63	269,71
0,9501	297,98	-	-
1	286,59	-	268,95

Tabela 23 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido linoléico (1) + ácido oléico (2)

X_1	$T_{fusão} (K)$	$T_{eutético} (K)$	$T_{transição} (K)$
0	-	269,72	-
0,0997	284,73	262,06	-
0,2013	282,37	262,83	-
0,3000	280,22	263,15	-
0,4033	277,45	263,31	269,64
0,4992	274,52	263,46	-
0,6069	270,06	263,92	-
0,6999	266,14	263,77	-
0,7973	264,99	-	-
0,9010	266,60	-	-
1	267,83	-	-

Tabela 24 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido eláidico (1) + ácido oléico (2)

X_1	$T_{fusão}$ (K)	$T_{eut/trans}$ (K)
0	316,97	-
0,1012	315,21	283,51
0,2061	313,24	284,15
0,3048	311,45	284,48
0,3998	309,13	284,73
0,5004	305,55	284,86
0,6008	301,26	285,02
0,6973	299,80	285,02
0,8012	294,26	285,13
0,901	285,05	-
1	286,59	269,72

Tabela 25 – Dados experimentais obtidos para o sistema tricaprilina (1) + ácido mirístico (2)

X_1	$T_{fusão}$ (K)	$T_{eutético}$ (K)
0	327,07	-
0,1019	325,34	282,1
0,1549	324,43	282,14
0,2031	322,82	282,31
0,2459	322,46	282,13
0,2993	321,17	282,03
0,3989	318,98	282,46
0,5241	315,49	282,51
0,6063	312,28	282,35
0,7010	306,72	282,65
0,7997	302,37	282,63
0,9015	295,64	282,56
0,9488	289,03	282,53
1	282,75	-

Tabela 26 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido palmítico (1) + triestearina (2)

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$	$T_{\text{transição2}} \text{ (K)}$
0	345,27	-	-
0,0580	345,29	327,78	-
0,1463	344,75	326,92	323,68
0,2325	344,35	332,24	323,83
0,2998	344,07	332,59	324,03
0,3997	343,31	332,85	323,97
0,5004	342,36	333,00	323,81
0,5999	341,31	333,20	323,57
0,6992	340,08	333,40	323,22
0,7989	337,74	333,42	323,22
0,8999	334,02	-	322,93
0,9510	334,48	-	322,84
1	335,02	-	-

Tabela 27 – Dados experimentais obtidos para o sistema trilinoleína (1) + ácido esteárico (2)

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$
0	342,25	-
0,1012	341,31	251,17
0,2992	337,78	251,14
0,5023	334,03	250,94
0,7007	328,37	250,74
0,8002	323,93	250,42
0,8494	319,91	251,15
0,8830	317,57	250,93
0,9102	314,25	-
0,9402	311,57	250,60
0,9700	305,72	251,32
1	251,10	-

Tabela 28 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido linoléico (1) + triestearina (2)

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$
0	345,27	-
0,1235	345,29	263,76
0,2076	344,84	262,57
0,3078	344,31	263,44
0,3977	343,84	263,81
0,4976	343,01	263,86
0,6032	342,06	264,45
0,7013	341,00	264,98
0,8010	338,98	267,15
0,9019	334,77	267,49
0,9910	323,73	266,39
1	267,83	-

Tabela 29 – Dados experimentais obtidos para o sistema tripalmitina (1) + triestearina (2)

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eutético}} \text{ (K)}$	$T_{\text{trans1}} \text{ (K)}$	$T_{\text{trans2}} \text{ (K)}$	$T_{\text{trans3}} \text{ (K)}$
0	345,27	-	327,80	-	-
0,1038	344,86	-	321,21	334,81	-
0,1992	344,09	-	320,28	331,53	-
0,3045	343,20	-	318,95	331,46	-
0,4003	342,24	-	318,61	331,00	-
0,4994	341,22	335,84	318,49	329,97	-
0,5997	339,69	335,56	318,40	329,28	-
0,6497	338,89	336,12	318,36	329,12	327,08
0,7000	318,42	335,98	318,42	329,08	326,84
0,7503	336,23	-	318,46	328,81	326,6
0,7992	336,09	-	318,38	328,16	326,01
0,8492	336,25	-	318,55	-	-
0,9010	337,58	335,33	318,28	-	-
1	338,79	-	318,41	-	-

Tabela 30 – Dados experimentais obtidos para o sistema trioleína (1) + tripalmitina (2)

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	338,79	318,41
0,1141	338,29	-
0,2072	337,84	274,61
0,3038	337,31	276,02
0,4041	336,47	277,72
0,5013	335,45	277,89
0,5985	334,03	278,06
0,7011	332,15	278,15
0,8002	329,78	278,15
0,9005	325,46	278,50
1	278,43	-

Tabela 31 – Dados experimentais obtidos para o sistema caprílico (1) + ácido cáprico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	304,42	-
0,1000	301,89	279,39
0,1999	298,54	280,02
0,3000	294,98	280,52
0,4001	290,87	280,89
0,5000	286,84	281,28
0,5994	280,63	277,41
0,6997	278,36	277,08
0,7998	281,84	276,88
0,8998	285,96	277,73
1	289,6	-

Tabela 32 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido láurico (1) + ácido mirístico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	304,42	-
0,1000	301,89	279,39
0,1999	298,54	280,02
0,3000	294,98	280,52
0,4001	290,87	280,89
0,5000	286,84	281,28
0,5994	280,63	277,41
0,6997	278,36	277,08
0,7998	281,84	276,88
0,8998	285,96	277,73
1	289,6	-

Tabela 33 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido palmítico (1) + ácido esteárico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	342,74	-
0,1004	341,61	329,77
0,2000	339,62	330,11
0,2999	337,49	330,31
0,4001	333,9	330,46
0,4997	330,76	328,47
0,5998	330,38	328,74
0,6996	329,06	329,06
0,7991	329,86	328,9
0,8815	333,64	329,01
1	335,44	-

Tabela 34 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido caprílico (1) + ácido láurico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	316,94	-
0,1002	314,82	285,54
0,2000	311,78	286,1
0,3000	309,51	286,51
0,3994	305,22	286,38
0,5001	300,76	286,47
0,5999	296,4	287,32
0,7000	286,45	282,05
0,7992	283,19	281,38
0,8501	280,82	280,82
0,9001	285,64	282,08
1	289,6	-

Tabela 35 – Dados experimentais obtidos para o sistema ácido láurico (1) + ácido palmítico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{eut/trans}} \text{ (K)}$
0	335,44	-
0,1001	333,95	312,39
0,2000	331,76	313,23
0,3000	329,19	313,66
0,4000	326,06	314,17
0,5000	321,88	314,21
0,5999	314,39	310,33
0,6998	313,89	310,35
0,7998	310,44	310,44
0,8481	310,64	310,64
0,8968	313,5	310,99
1	316,94	-

Tabela 36– Dados experimentais obtidos para o sistema ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{ent/trans}} \text{ (K)}$
0	341,91	-
0,1001	341,19	-
0,2000	339,27	323,28
0,3001	336,96	323,75
0,4001	334,14	324,15
0,4999	331,1	324,16
0,6002	326,7	320,87
0,6273	324,08	320,84
0,7003	323,1	320,8
0,7894	320,68	320,68
0,8000	321,38	320,61
0,8997	324,49	321,98
1	327,48	-

Tabela 37– Dados experimentais obtidos para o sistema ácido caprílico (1) + ácido mirístico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{ent/trans}} \text{ (K)}$
0	327,48	
0,1000	325,55	284,09
0,2001	323,27	284,46
0,2999	320,31	284,27
0,3998	317,62	284,59
0,5000	313,86	284,69
0,6000	307,57	284,79
0,6991	303,61	284,4
0,7996	299,06	284,72
0,8999	284,6	
1	289,6	

Tabela 38– Dados experimentais obtidos para o sistema ácido láurico (1) + ácido esteárico (2).

X_1	$T_{\text{fusão}} \text{ (K)}$	$T_{\text{cul/trans}} \text{ (K)}$
0	342,74	
0,1003	341,47	310,82
0,1994	339,38	311,07
0,2999	337,16	311,25
0,4005	334,86	311,44
0,4999	331,93	311,76
0,6007	328,53	311,42
0,7002	322,13	311,33
0,7999	316,17	311,62
0,8485	312,31	
0,8999	313,04	311,44
0,9499	316,23	311,69
1	316,94	

C. Grupos e Parâmetros do modelo UNIFAC Dortmund

Tabela 39 – Grupos e subgrupos do Modelo UNIFAC Dortmund

grupo	subgrupo	número	R_k	Q_k
1	CH ₃	1	0.6325	1.0608
1	CH ₂	2	0.6325	0.7081
1	CH	3	0.6325	0.3554
2	CH=CH	6	1.2832	1.2489
11	CH ₂ COO	22	1.27	1.4228
20	COOH	42	0.8	0.9215

Tabela 40 – Parâmetros de interação entre os subgrupos A_j

subgrupo	1	2	3	6	22	42
1	0,00	0,00	0,00	189,66	98,66	1182,20
2	0,00	0,00	0,00	189,66	98,66	1182,20
3	0,00	0,00	0,00	189,66	98,66	1182,20
6	-95,42	-95,42	-95,42	0,00	980,74	-2026,10
22	632,22	632,22	632,22	-582,82	0,00	62,03
42	2017,70	2017,70	2017,70	-347,50	59,59	0,00

Tabela 41 – Parâmetros de interação subgrupos B_j

subgrupo	1	2	3	6	22	42
1	0,00	0,00	0,00	-0,27230	1,92940	-3,26470
2	0,00	0,00	0,00	-0,27230	1,92940	-3,26470
3	0,00	0,00	0,00	-0,27230	1,92940	-3,26470
6	0,06171	0,06171	0,06171	0,00	-2,42240	8,15490
22	-3,39120	-3,39120	-3,39120	1,67320	0,00	1,05670
42	-9,09330	-9,09330	-9,09330	1,21600	-0,71200	0,00

Tabela 42 – Parâmetros de interação subgrupos C_j

subgrupo	1	2	3	6	22	42
1	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,0031	0,0092
2	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,0031	0,0092
3	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,0031	0,0092
6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0000	0,00
22	0,0039	0,0039	0,0039	0,00	0,0000	0,00
42	0,0102	0,0102	0,0102	0,00	0,0000	0,00