

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS BINÁRIAS DE TRIACILGLICEROIS COM ÁCIDOS GRAXOS

F. C. MATOS¹, M. C. COSTA² e E.A.C. BATISTA¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Alimentos.

² Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas.

E-mail para contato: matosfcm@gmail.com

RESUMO – Os triacilgliceróis e ácidos graxos formam um grande e importante grupo de compostos orgânicos e são os principais constituintes dos óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, matérias-primas utilizadas na elaboração de diversos produtos na indústria alimentícia, química e farmacêutica. Neste trabalho foi estudado o equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias constituídas de trilaurina + ácido mirístico, trilaurina + ácido palmítico e trilaurina + ácido esteárico. Os resultados experimentais foram obtidos através do uso da calorimetria exploratória diferencial. De acordo com os resultados, os diagramas de fases das misturas binárias apresentaram um ponto eutético simples. A descrição do equilíbrio sólido-líquido dessas misturas foi obtida pelo ajuste dos parâmetros dos modelos de Margules 2 parâmetros e NRTL aos dados experimentais.

1. INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras são compostos principalmente por triacilgliceróis e ácidos graxos, formando um grande e importante grupo de compostos orgânicos utilizado nas indústrias farmacêuticas, químicas e de alimentos como surfactantes, agentes estruturantes para emulsificação, gelificação e revestimento. Eles são também considerados materiais de mudança de fase em processos de armazenamento térmico (Sato, 2001; Gustone *et al.*, 2007; Maximo *et al.*, 2014).

O comportamento do equilíbrio sólido-líquido (ESL) em misturas de compostos orgânicos é de fundamental importância para a compreensão da termodinâmica de tais sistemas. Os resultados do ESL fornecem informações importantes no que diz respeito ao comportamento da solubilidade dessas misturas. Esses resultados são necessários para a predição de fases e de suas composições, podendo também ser utilizados na concepção e aprimoramento de inúmeras operações unitárias para separação e/ou purificação, bem como no desenvolvimento e validação dos modelos que representam tais processos (Tadie *et al.*, 2013). No entanto, estes dados ainda são escassos na literatura (Maximo *et al.*, 2014).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica sensível para a detecção e avaliação de transições de fase, sendo, com frequência, utilizada no estudo do comportamento do equilíbrio sólido-líquido (Costa *et al.*, 2007; Costa *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2010; Loos *et al.*, 2004;

Wei *et al.*, 2012; Maximo *et al.*, 2013). Dentre as principais vantagens atribuídas à técnica pode-se citar a utilização de uma pequena quantidade de amostra (0,1-20 mg), o tempo relativamente curto de análise, a não necessidade de cuidados especiais com a amostra no que diz respeito ao seu estado físico, ou seja, qualquer material líquido ou sólido pode ser analisado com a possibilidade de aplicação de amplas faixas de temperatura com vários programas (taxas) de aquecimento (Afaf e Jan, 2005).

Este trabalho tem como objetivo analisar o comportamento do equilíbrio sólido-líquido de três misturas binárias formadas por trilaurina + ácido mirístico, trilaurina+ ácido palmítico e trilaurina + ácido esteárico, à pressão atmosférica, determinar seus diagramas de fases, modelar o ESL baseado na minimização da energia de Gibbs em excesso pelos modelos de Margules 2 parametros e NRTL.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1.Reagentes

As amostras de trilaurina, ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico, utilizadas neste estudo foram adquiridas junto à empresa Nu-chek Prep, Inc. (EUA) com teor de pureza acima de 99 % e foram utilizadas sem qualquer purificação adicional.

2.2.Preparo das Misturas Binárias

Para a determinação do ESL, as amostras de aproximadamente 0,5 g foram preparadas misturando-se quantidades previamente conhecidas das substâncias de interesse. Os componentes foram pesados em frações molares de 0,1 a 0,9, com intervalos de aproximadamente 0,1, a fim de cobrir todo o diagrama de fases. Para quantificar a massa de cada composto puro, foi utilizada uma balança analítica (Precisa Gravimetrics AG, Dietkon) com precisão de 1×10^{-4} g. As misturas foram fundidas para garantir sua homogeneização completa em atmosfera inerte de nitrogênio, evitando assim uma possível oxidação da mistura. As amostras foram mantidas sobre refrigeração até sua análise.

2.3.Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A determinação dos dados experimentais do ESL foi realizada em um calorímetro exploratório diferencial (DSC 8500 PerkinElmer, Waltham), equipado com um sistema de resfriamento. O gás nitrogênio foi utilizado como gás de purga. As amostras de (3 – 5 mg) foram pesadas em cadinho de alumínio em balança micro-analítica (AD6, PerkinElmer, Waltham), com precisão de 2×10^{-6} g. Cada amostra foi submetida a um aquecimento inicial com uma taxa de 5 K.min^{-1} , iniciada à temperatura ambiente e continuando até 15 K acima da maior temperatura de fusão dos componentes da mistura, onde permaneceu por 20 minutos. Em seguida, as amostras foram resfriadas a uma taxa de 1 K.min^{-1} até uma temperatura 30 K abaixo da menor temperatura de fusão dos componentes da mistura, onde permaneceu por 30 minutos de acordo com a metodologia descrita por Costa *et al.*, (2007). Após este pré-tratamento cada amostra foi analisada em uma rampa de aquecimento de 1 K.min^{-1} . As

temperaturas dos eventos térmicos foram calculadas utilizando-se o próprio programa do equipamento.

2.4. Modelagem Termodinâmica

A modelagem termodinâmica foi baseada na minimização da energia de Gibbs em excesso representada pelos modelos de Margules 2 parâmetros e NRTL. O programa desenvolvido por Boros (2005) foi utilizado para o ajuste dos parâmetros dos modelos moleculares. Este programa utiliza o método de otimização Simplex Downhill com a função objetivo (S) apresentada na Equação 1. O desvio médio quadrático (DMQ), utilizado para comparar os valores experimentais e os calculados das temperaturas, é dado pela Equação 2.

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{T_{i, \text{Experimental}} - T_{i, \text{Calculado}}}{\sigma_{T_i}} \right)^2 \quad (1)$$

$$\text{DMQ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (T_{i, \text{Experimental}} - T_{i, \text{Calculado}})^2}{N}} \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, são apresentadas as temperaturas de fusão (T_m) e as entalpias de fusão ($\Delta_{\text{fus}}H$) dos componentes puros utilizados neste trabalho, juntamente com o desvio padrão experimental em parênteses que foi calculado através da reprodutibilidade em triplicata. Nesta tabela também são apresentados os valores de T_m e $\Delta_{\text{fus}}H$ da literatura.

Tabela 1 – Propriedades térmicas dos componentes puros: temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão ($\Delta_{\text{fus}}H$).

Componentes	T_m (K)	T_m (K)	$\Delta_{\text{fus}}H$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{fus}}H$ (kJ.mol ⁻¹)
	Este trabalho	Literatura	Este trabalho	Literatura
Trilaurina	320,22 (±0,11)	319,55 ^a	116,85 (±0,35)	114,22 ^g
Ácido Mirístico	328,72 (±0,21)	328,88 ^b	43,58 (±0,39)	43,80 (±0,8) ^e
Ácido Palmítico	336,42 (±0,06)	336,70 ^c	52,24 (±0,91)	53,3 (± 1,1) ^e
Ácido Estearico	343,33 (±0,05)	343,90 ^d	61,24 (±0,14)	63,10 ^f

^a Ashour (1993); ^b Costa *et al.* (2009); ^c Nishimura (2011); ^d Cedeño *et al.* (2001), ^e Maximo *et al.*

(2014); ^f Small (1986); ^g Ollivon e Perron (1982).

Os desvios médios relativos (DMR) referentes aos dados experimentais de temperatura e entalpia de fusão dos componentes puros medidos neste trabalho em relação aos dados da literatura foram calculados de acordo com a Equação 3, sendo (Γ) igual a T_m e $\Delta_{\text{fus}}H$ e (n) o número de componentes. O DMR para T_m foi de 0,13% e para a $\Delta_{\text{fus}}H$ foi de 1,94%, valor que

apresenta uma boa concordância entre os resultados experimentais e os da literatura, estando este valor dentro do desvio da técnica.

$$DMR = \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n 100 \frac{|\Gamma_{i,literatura} - \Gamma_{i,trabalho}|}{\Gamma_{i,literatura}} \right) \quad (3)$$

As curvas térmicas referentes aos compostos puros são apresentadas na Figura 1. Devido à magnitude do efeito com relação ao tamanho das transições para os ácidos mirístico, palmítico e esteárico, que apresentaram sobreposição de picos, alguns detalhes são apresentados nesta figura, a fim de mostrar claramente essas transições. A trilaurina, na faixa de temperatura estudada, apresentou dois picos bem definidos. De acordo com a literatura, a presença de sobreposição e de mais de um evento térmico nestes compostos pode ser relacionada com as transições polimórficas durante o processo de fusão (Ferguson e Lutton, 1947; Sato, 2001; Ventola, *et al.*, 2004; Carareto, *et al.*, 2011; Maximo *et al.*, 2014).

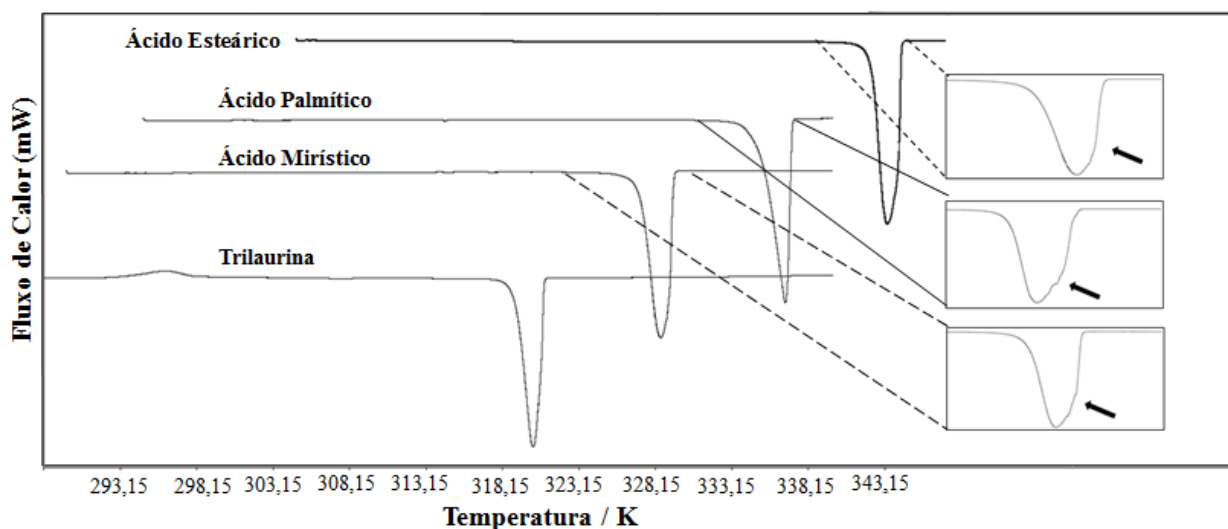


Figura 1 – Curva térmica diferencial para componentes puros.

A Figura 2 apresenta as curvas térmicas da mistura binária trilaurina + ácido mirístico. Esta figura irá ser utilizada para discutir o comportamento dos outros sistemas estudados neste trabalho, devido ao fato de seus comportamentos serem muito semelhantes. Na faixa de temperatura estudada, é possível observar nesta figura o aparecimento de dois eventos térmicos nas curvas térmicas diferenciais com exceção das curvas térmicas nas frações molares $x_{\text{trioleína}} = 0,3999, 5003, 0,5517$ e $0,6009$ que apresentaram sobreposição de eventos térmicos. Neste caso, a sobreposição dos eventos térmicos ocorre devido à proximidade dos valores das temperaturas de fusão. O primeiro evento térmico de menor temperatura é atribuído à reação eutética e o segundo evento térmico de maior temperatura é atribuído ao ponto de fusão da mistura, este mesmo comportamento também já foi observado por Wei *et al.* (2013); Maximo *et al.* (2014) e Costa *et al.* (2010).

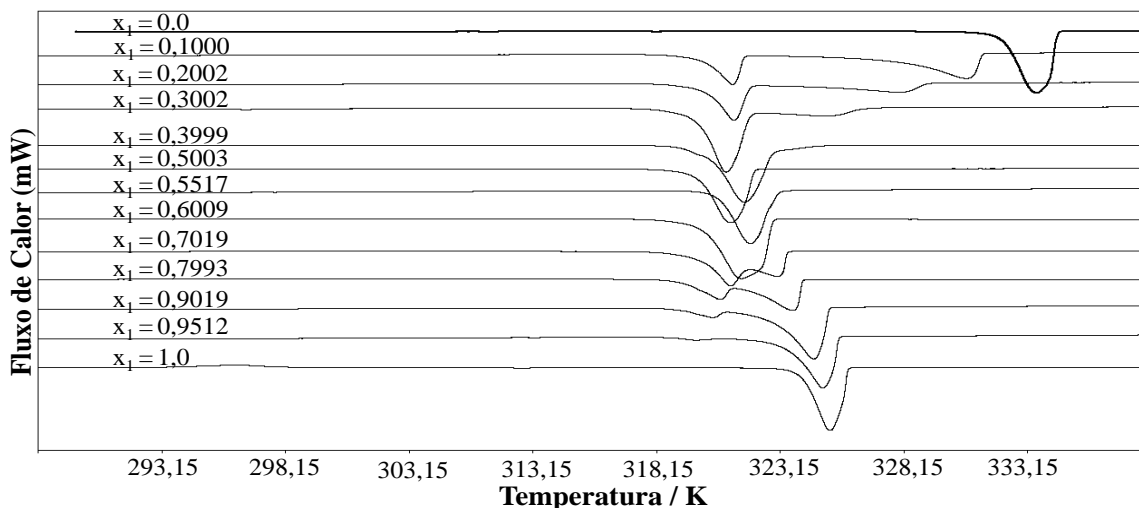


Figura 2 – Curvas térmicas do sistema binário trilaurina + ácido mirístico.

É apresentado na Figura 3 (a) o diagrama de fases do sistema binário trilaurina + ácido mirístico que foi traçada utilizando a maior temperatura de pico de cada evento térmico. De acordo com a literatura (Nývlt, 1977), este diagrama de fase apresenta quatro regiões de equilíbrio: a) uma região de equilíbrio sólido-sólido (ESS) abaixo da temperatura eutética; b) uma região de ESL compreendido entre o ácido mirístico e a linha líquidus até o ponto eutético; c) uma região de ESL delimitada pela temperatura eutética e a linha líquidus até a trilaurina pura; d) uma fase líquida acima da linha de líquidus, formada pelos dois componentes de misturas.

O diagrama de fases para os outros dois sistemas binários: trilaurina + ácido palmítico, Figura 3 (b), e trilaurina + ácido esteárico, Figura 3 (c), apresentaram um comportamento muito semelhante ao do sistema trilaurina + ácido mirístico, exceto pelo fato de que os pontos eutéticos estão localizados próximos da temperatura de fusão da trilaurina.

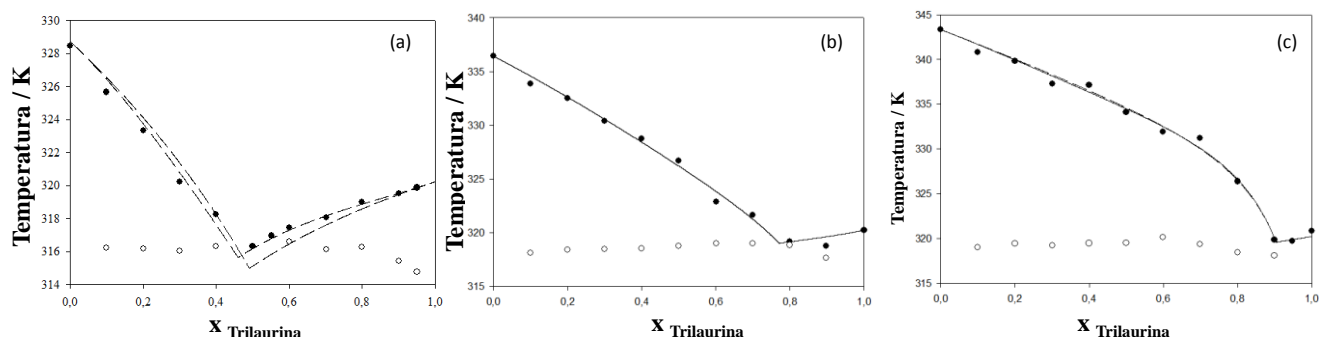


Figura 3– Diagrama de fases do equilíbrio sólido-líquido obtido experimentalmente para a mistura binária: (a) trilaurina + ácido mirístico, (b) trilaurina + ácido palmítico; (c) trilaurina + ácido esteárico (○: temperatura da reação eutética; ●: temperatura de fusão), dados modelados: (—: Margules 2 parâmetros; - - :NRTL).

O gráfico de Tammann que representa os valores de entalpia de transição de uma reação invariante em função da composição da mistura foi utilizado na confirmação dos pontos eutéticos das misturas estudadas.

É apresentado na Figura 4 (a) o gráfico de Tammann, para a mistura trilaurina + ácido mirístico, onde foi verificado a maior intensidade em torno da fração molar $x_{\text{trilaurina}} \approx 0,54$, confirmando o comportamento do diagrama de fases de mistura (Figura (3a)). Já para as outras misturas binárias, trilaurina + ácido palmítico e trilaurina + ácido esteárico, Figuras 4 (b) e 4 (c), os pontos eutético para os dois sistemas são, respectivamente, em torno das frações molares $x_{\text{trilaurina}} \approx 0,89$ e $x_{\text{trilaurina}} \approx 0,95$.

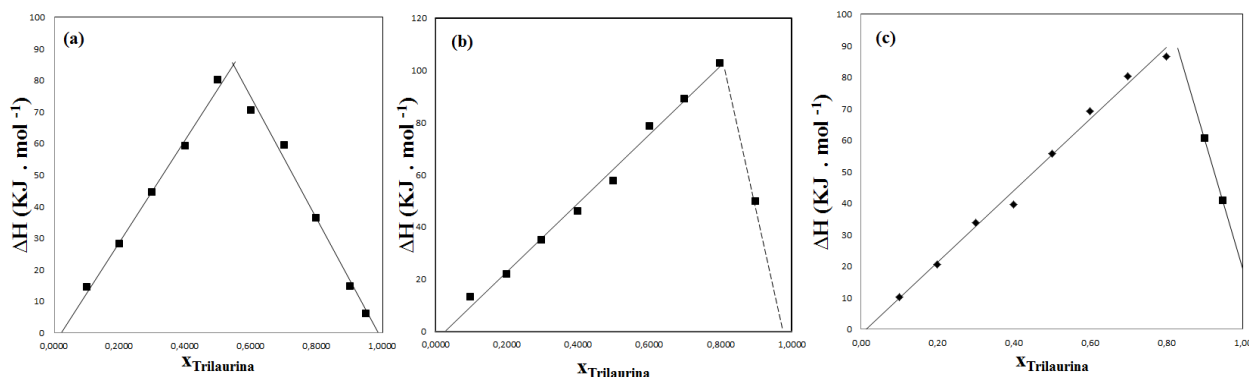


Figura 4 – Gráfico de Tammann das mistura: (a) trilaurina + ácido mirístico (b) trilaurina + ácido palmítico, (c) trilaurina + ácido esteárico: (■) entalpia da reação eutética, (-) regressão linear dos dados experimentais e (---) linha hipotética do perfil eutético.

Os parâmetros ajustados para os modelos Margules 2 parâmetros e NRTL são apresentados na Tabela 2. Ambos os modelos mostraram uma boa concordância e precisão para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida, uma vez que os desvios médios quadráticos (DMQ) foram baixos.

Tabela 2 Parâmetros de ajuste obtidos para os modelos de Margules 2 parâmetros e NRTL.

Sistemas	Margules 2 parâmetros		NRTL ($\alpha_{12}=0.30$)		DMQ (K)	
	A_{12} (J · mol ⁻¹)	A_{21} (J · mol ⁻¹)	Δg_{12}	Δg_{12}	Margules 2 parâmetros	NRTL
Trilaurina + ácido mirístico	-402,60	1385,78	-1081,38	1007,36	0,3851	0,6755
Trilaurina + ácido palmítico	1168,767	2571,00	5224,71	-1558,51	0,4918	0,4879
Trilaurina + ácido esteárico	1397,16	2675,77	3826,99	-939,95	0,5780	0,6065

5. CONCLUSÕES

As temperaturas de fusão determinadas neste trabalho para os componentes puros apresentaram um desvio médio relativo muito pequeno 0,13%, estando de acordo com os dados apresentados pela literatura. O desvio médio relativo para o entalpia de fusão apresentou um valor de 1,94%.

Os diagramas de fases para as três misturas binárias exibiram duas transições bem definidas, uma referente à reação eutética e outra referente à fusão da amostra. Os dois modelos termodinâmicos descreveram com precisão, o ESL das três misturas binárias, uma vez que os desvios médios quadráticos foram inferiores a 0,68 K.

6. REFERÊNCIAS

- AFAF, K. E.; JAN, P. Lipid Oxidation Products and Methods Used for Their Analysis. In: (Ed.). Analysis of Lipid Oxidation: AOCS Publishing, 2005.
- ASHOUR, I. Equilibrium solubility of pure mono-, di-, and trilaurin in supercritical carbon dioxide experimental measurements and model prediction. J. Supercrit. Fluids. v. 6, p. 3-8, 1993.
- BOROS, L.A.D. Modelagem matemática e termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos. (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, J. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty alcohols. Fluid Phase Equilibria. v. 303, p. 191- 198, 2011.
- CEDEÑO, F. O.; PRIETO, M. M.; ESPINA, A., GARCÍA, J. R. Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry. Thermochimica Acta. v. 369, p. 39-50, 2001.
- COSTA, M. C.; BOROS, L. A. D.; ROLEMBERG, M. P. KRÄHENBÜHL, M.A.; MEIRELLES, A. J. A. Solid-liquid equilibrium of saturated fatty acids + triacylglycerols. J. Chem. Eng. Data. v. 55, p. 974-977, 2010.
- COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; BOROS, L. A. D.; KRÄHENBÜHL, M. A.; OLIVEIRA M. G.; MEIRELLES A. J. A. Solid-liquid equilibrium of binary fatty acid mixtures. J. Chem. Eng. Data, v. 52, p. 30-36, 2007.
- COSTA, M. C.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A.; CLARO, P. R.; KRÄHENBÜHL, M.A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids. Chemistry and Physics of Lipids v. 160 p. 85-97, 2009.
- FERGUSON, R. H.; LUTTON, E. S. The Polymorphism of Triolein. J. A. Chem. Soc.. v. 69 p.1445-1449, 1947.
- GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. The Lipid Handbook. Third Edition. CRC

Press. 2007.

LOOS, T. D.; GIESSEN, R.; OVERBOSCH, P.; MEETEREN, J. V.; JONG, S. D.; PETERS, C.; GANDASASMITA, I.; ROYERS, E.; STRUIK, M.; GROOTSCHOLTEN, P.; DON, A.; WESDORP, L. Liquid-multiple solid phase equilibria in fats. In: (Ed.). *Fat Crystal Networks*: CRC Press, p. 481-709, 2004.

MAXIMO, G. J.; CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C.; SANTOS, A. O. S.; CARDOSO, L. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J.A. On the solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids. *Fluid Phase Equilibria* v. 366 p. 88-98, 2014.

MAXIMO, G.J.; COSTA, M.C.; MEIRELLES, A.J.A. Solid-liquid equilibrium of triolein with fatty alcohols. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 30, p. 33-43. 2013.

NISHIMURA, K.; MAEDA, K.; KURAMOUCHI, H.; NAKAGAWA, K.; ASAKUMA, Y.; FUKUI, K.; OSAKO, M.; SAKAI, S.-I. Solid-Liquid Equilibria in Fatty Acid/Triglycerol Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, p. 1613-1616, 2011.

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

OLLIVON, M. PERRON, R. Measurements of enthalpies and entropies of unstable crystalline forms of saturated even monoacid triglycerides. *Thermochimica Acta*, v.53 p. 183-194, 1982.

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

SMALL, D.M. *The Physical Chemistry of Lipids*. Plenum, New York, p. 587. 1986

TADIE, M.; BAHADUR, I.; REDDY, P.; NGEMA, P. T.; NAIDOO, P.; DEENADAYALU, N.; RAMJUGERNATH, D. Solid-liquid equilibria measurements for binary systems comprising (butyric acid + propionic or pentanoic acid) and (heptanoic acid + propionic or butyric or pentanoic or hexanoic acid). *J. Chem. Thermodynamics* v. 57, p. 485-492, 2013.

VENTOLA, L.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. A.; RAMÍZEZ, M.; OONK, H. A. J.; MONDIEIG, D.; NEGRIER, PH. Melting behaviour in the n-alkanol family. enthalpy-entropy compensation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* v. 6, p. 1786-1791, 2004.

WEI, Y. F.; ZHANG, X. Y.; ZHANG, J. Y.; DANG, L. P.; WEI, H. Y. Solid-liquid equilibrium of some polycyclic aromatic hydrocarbons in wash oil. *Fluid Phase Equilibria*. v. 319, p. 23-29, 2012.

WEI, D. ZHANG, X. LI, H. Solid-liquid phase equilibrium study of n-octadecane + lauryl alcohol binary mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*. v. 60, p.94-97, 2013.