

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELEGEM TERMODINÂMICA DE UMA MISTURA TERNÁRIA DE ÁCIDOS GRAXOS

R. T. AQUINO¹, G. J. MAXIMO², M. A. KRÄHENBÜHL³, A. J. A. MEIRELLES⁴, M. C. COSTA¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas

² Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos

³ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: mariana.costa@fca.unicamp.br

RESUMO - Os ácidos graxos são os principais constituintes dos óleos e gorduras de origem vegetal e animal. Estes compostos, muito utilizados pelas indústrias química, alimentícia e farmacêutica, conferem algumas características e propriedades importantes aos alimentos dos quais fazem parte. Neste estudo foram construídos os diagramas binários dos ácidos mirístico, esteárico e linoleico e um diagrama ternário formado pelos mesmos ácidos. Para tanto empregou-se um calorímetro exploratório diferencial. Os primeiros resultados mostram, na mistura dos ácidos mirístico + esteárico, a existência de um ponto eutético na composição (molar) aproximada de 80% de ácido esteárico e um ponto peritético em 60%. As misturas dos ácidos esteárico + linoleico e ácidos mirístico + linoleico resultam em um diagrama de fases mais simples com ponto eutético próximo a 100% e 95% de ácido linoleico, respectivamente. Para a modelagem termodinâmica foi usado o modelo de Margules 2-sufixos para o cálculo dos coeficientes de atividades.

1. INTRODUÇÃO

Os principais componentes dos óleos e gorduras de origem vegetal ou animal são formados por triacilgliceróis podendo conter, em menor proporção, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e outros componentes lipossolúveis como vitaminas e anti-oxidantes naturais (Karleskind, 1996). Os triacilgliceróis por sua vez, são resultado da combinação de três moléculas de ácidos graxos com glicerol. Sendo assim, os óleos e gorduras são compostos, em sua maior parte, por ácidos graxos (Hartman e Esteves, 1982).

Os ácidos graxos são importantes na elaboração de diversos produtos da indústria química como detergentes e tintas, além de desempenharem um papel fundamental em vários setores das indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias (Johnson e Fritz, 1989; Won, 1993) e também conferem propriedades físicas (como a textura) e sabor a muitos alimentos (Garti e Sato, 1989; Won, 1993). Por fim, pode-se mencionar ainda, a aplicação dos ácidos graxos na produção dos biocombustíveis, importantes nos dias de hoje porque são uma fonte de energia renovável (Ranganathan *et al.*, 2008).

Os diagrama de fases são mapas que representam os efeitos da temperatura, pressão e composição nos tipos de fases que podem existir em equilíbrio (Callister Jr. e Rethwisch, 2012). Diagramas de fases T-x binários (dois compostos) e ternários (três compostos) são aqueles em que a pressão é mantida constante e têm como parâmetro variante a composição e a temperatura. É através de diagramas de equilíbrio sólido-líquido que muitas informações são obtidas sobre o comportamento das substâncias a baixas temperaturas. Desde meados do século passado alguns pesquisadores tem estudado o comportamento no equilíbrio sólido-líquido (ESL) de sistemas graxos, principalmente os sistemas binários (Bailey, 1950; Haase e Schönert, 1969; Garti e Sato, 1989). Estes autores constataram que os compostos graxos apresentam duas ou mais formas sólidas diferentes a uma determinada condição de pressão e temperatura, polimorfismo. Em estudo mais recente foi mostrado que os diagramas binários dos compostos graxos são bem mais complexos do que se imaginava apresentando o ponto eutético, peritético e o metatético além da formação de solução sólida. Já o estudo de sistemas graxos ternários ainda se mostra bastante incipiente. Encontra-se na literatura algum avanço quando se trata de sistemas de ésteres etílicos e mais recentemente um trabalho que aborda os ácidos graxos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Tabela 1 são apresentados os reagentes usados para realização deste trabalho juntamente com suas pureza, fornecedores e valores de algumas propriedades. Para calibração do Calorímetro Exploratório Diferencial (MDSC 2920 – TA Instrumentns) foram usados o índio (99,99 % em massa), o naftaleno e ciclohexano (ambos com pureza superior a 99 % em massa).

Tabela 1 – Ácidos graxos utilizados neste trabalho e suas propriedades

Composto	Fornecedor (pureza em massa)	Massa Molar (g mol ⁻¹)	T _{fus} (K)	Δ _{fus} H (kJ.mol ⁻¹)
Ácido mirístico C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Sigma Aldrich (min 99%)	228,3709 ⁴	327,45 ²	45,20 ²
Ácido esteárico C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Sigma Aldrich (min 99%)	284,4772 ⁴	342,95 ³	59,50 ³
Ácido linoleico C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Sigma Aldrich (min 99%)	280,4555 ⁴	268,15 ¹	47,70 ⁵

¹ (Small, 1986); ² (Inoue *et al.*, 2004a); ³ (Inoue *et al.*, 2004b). ⁴ (NIST 2014). ⁵ (Jalal *et al.*, 1982).

As amostras foram preparadas misturando quantidades previamente conhecidas das substâncias puras. Durante o processo de fusão, mistura e cristalização as amostras foram mantidas em atmosfera inerte de nitrogênio. Após a fusão as amostras foram armazenadas à baixas temperaturas até seu uso no DSC. Antes da corrida para aquisição dos dados cada amostra foi aquecida a uma taxa constante de 5,0 K.min⁻¹ até 15 K acima da temperatura de fusão do ácido mais pesado e mantida nesta temperatura por 20 minutos. Posteriormente resfriada a uma taxa constante de 1,0 K.min⁻¹ até a temperatura de 25 K abaixo da temperatura de fusão do ácido mais leve e mantida nesta temperatura por 30 minutos. Após estes procedimentos iniciou-se a coleta de dados a uma taxa de 1,0 K.min⁻¹.

4. RESULTADOS

4.1. O diagrama ternário

Para a construção do diagrama de fases ternário cada pico das curvas térmicas diferenciais é plotado em função da composição da mistura iniciando-se pela construção dos diagramas binários (Figura 1) e, só depois, do sistema ternário. O sistema formado por ácido mirístico + ácido esteárico foi publicado por Costa *et al.* (2009) e mostra-se muito complexo, apresentando ponto eutético, peritético e um ponto metatético além da formação de solução sólida nos extremos do diagrama como pode ser observado na Figura 1A.

Já os sistemas formados pelos ácido esteárico + ácido linoleico e ácido mirístico + ácido linoleico não são encontrados na literatura e apresentam comportamento mais simples que o apresentado para o sistema formado por ácido mirístico + ácido esteárico. Ambos os sistemas apresentam ponto eutético muito próximo ao ácido linoleico puro, como pode ser observado na Figura 1B e na Figura 1C. Também foram construídos os diagramas de Tammann para esses sistemas (Chernik, 1995; Inoue *et al.*, 2004a; Inoue *et al.*, 2004c) e os resultados mostram que não há uma região de solubilidade nos extremos dos diagramas de fases.

Na Figura 2 é mostrado um prisma tridimensional que representa o diagrama ternário. Neste tipo de representação as áreas dos sistemas binários se tornam tridimensionais, as linhas se tornam superfícies e os pontos se tornam linhas (Bailey, 1950). Este tipo de representação é muito útil na interpretação dos resultados e até recentemente muito difícil de se construir através dos *softwares* comerciais disponíveis. Todos os diagramas mostrados na Figura 2 apresentam apenas a linha *liquidus* dos diagramas binários e a superfície *liquidus* do diagrama ternário, sendo da Figura 2A construído a partir dos dados experimentais e os diagramas das Figuras 2B e 2C construídos a partir da modelagem termodinâmica usando o modelo de Margules 2-sufixos e a abordagem ideal respectivamente.

Pode-se observar na Figura 2A, não com a mesma clareza que se nota na Figura 1A, tanto o ponto peritético quanto o ponto eutético o que torna difícil qualquer afirmação sobre o comportamento do primeiro no diagrama ternário. O mesmo pode ser dito para o ponto eutético que claramente é observado a 80% (molar) de ácido mirístico no binário formado por esse com ácido esteárico. No entanto nota-se que a adição do ácido linoleico causa a diminuição da temperatura de fusão que tende ao ponto de mínimo do diagrama de fases. Isso também é verificado no diagrama da Figura 3A, onde fica mais fácil observar que a menor temperatura do sistema é a própria temperatura de fusão do ácido linoleico, ou um ponto eutético muito próximo à temperatura de fusão desse ácido.

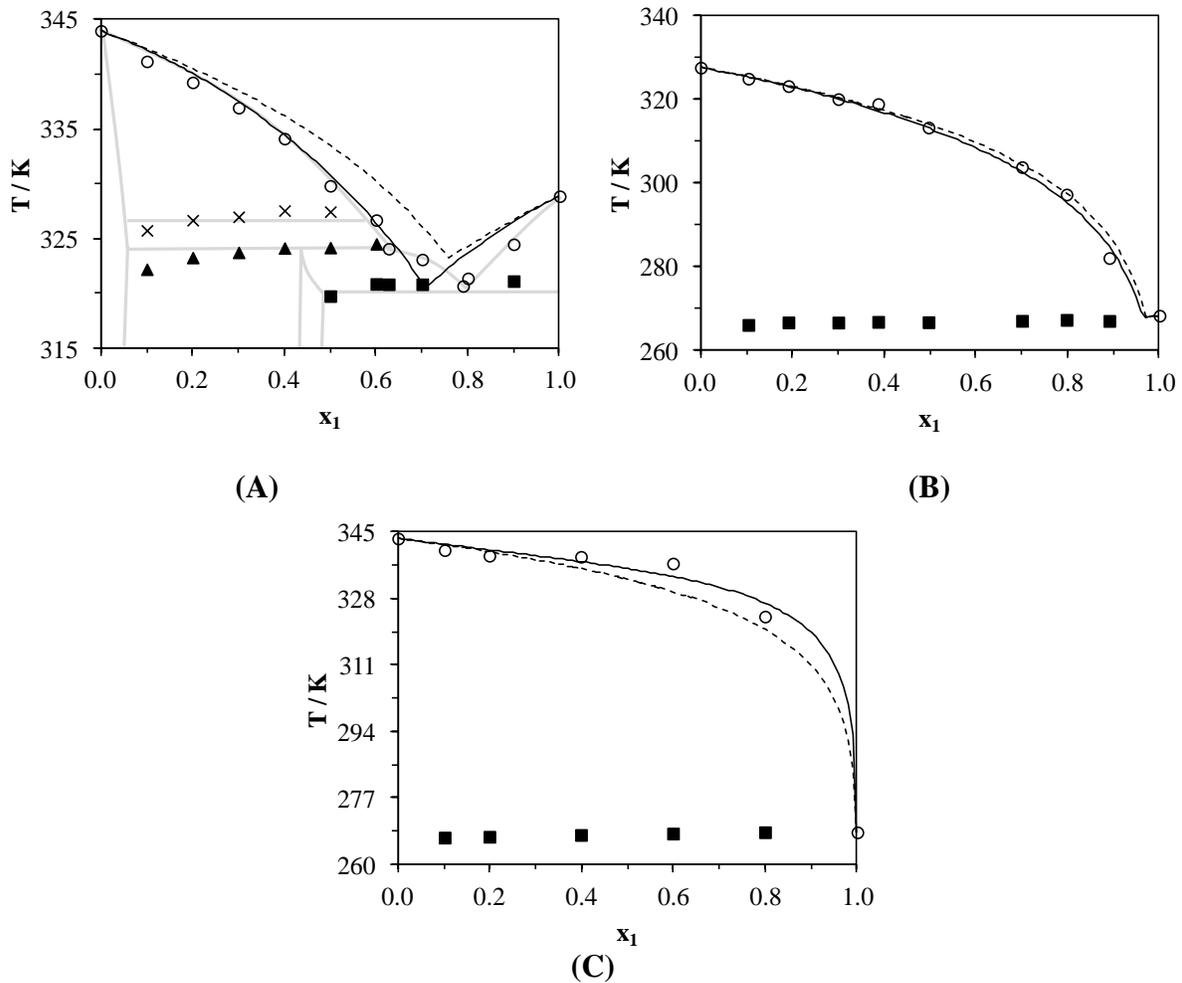


Figura 1: Diagramas de ESL para: (A) ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2); (B) ácido linoleico (1) + ácido mirístico (2); (C) ácido linoleico (1) + ácido esteárico (2). Temperaturas experimentais de fusão (○), transição eutética (■), transição peritética (▲) e transição metatética (×); linhas sólidas em preto são as linhas liquidus calculadas utilizando a equação de Margules de 2-suffixos; as linhas pontilhadas são as linhas liquidus obtidas considerando que $\gamma_i^L = 1.0$; Linhas sólidas em cinza são limites bifásicos prováveis, considerando as transições peritética, metatética e solubilidade da fase sólida.

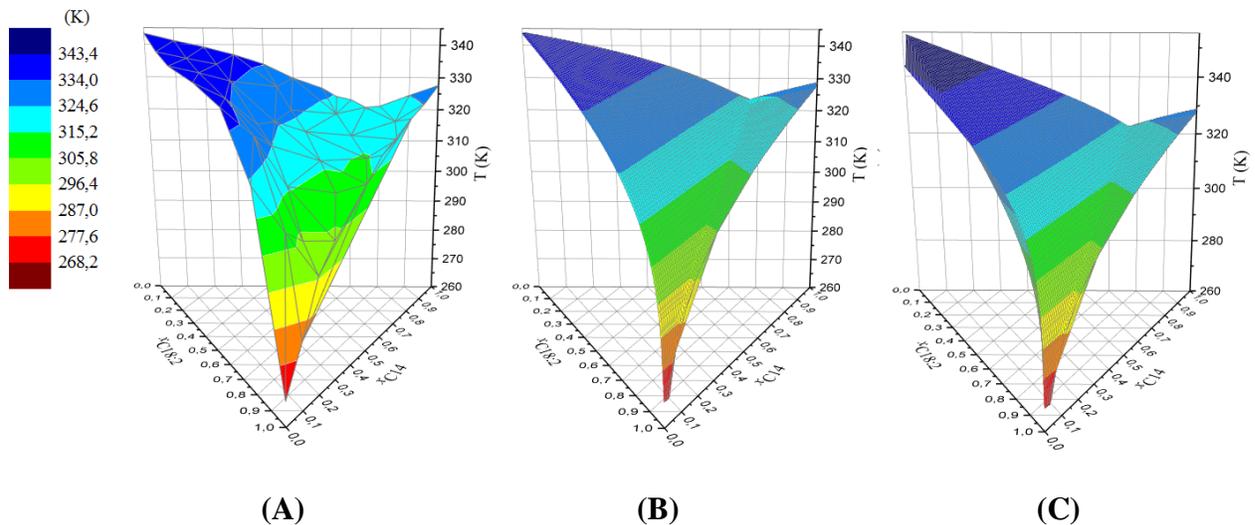


Figura 2. Diagrama ternário do sistema ácido mirístico + ácido esteárico + ácido linoleico. A) Diagrama experimental; B) Diagrama construído usando o modelo de Margules 2-sufixos; C) Diagrama construído usando a abordagem ideal.

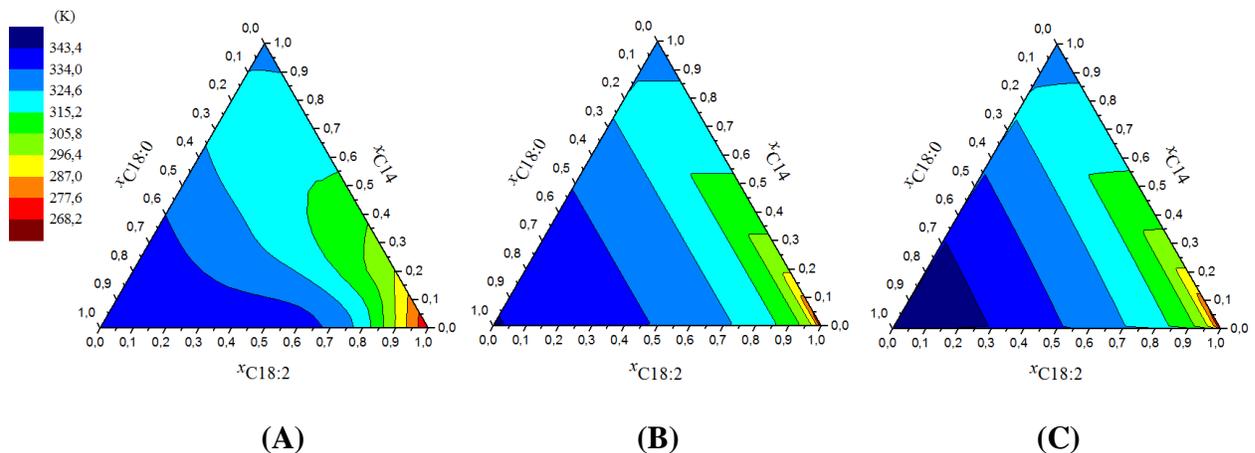


Figura 3. Superfícies de contorno do diagrama ternário do sistema ácido mirístico + ácido esteárico + ácido linoleico. A) Diagrama experimental; B) Diagrama construído usando o modelo de Margules 2-sufixos; C) Diagrama construído usando a abordagem ideal.

4.2. Modelagem Termodinâmica

A temperatura de fusão da mistura foi calculada utilizando a equação clássica de equilíbrio sólido-líquido (Equação 1) (Gmehling *et al.*, 1978), considerando que os compostos na fase sólida estão imiscíveis e que os termos relacionados ao calor específico são desprezíveis.

$$x_i^L \gamma_i^L = \exp \left[\frac{\Delta_{\text{fus}} H}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1)$$

onde x_i^L é o fração molar do composto i na fase líquida, $\Delta_{\text{fus}} H$ e T_{fus} são as entalpias e temperaturas de fusão do composto i puro, T é a temperatura de fusão da mistura, e R é a constante universal dos gases. O coeficiente de atividade γ_i^L dos sistemas binários foram calculados através da equação de Margules 2-sufixos, conforme a equação 2.

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2 \quad (2)$$

Para o sistema ternário, os γ_i^L foram preditos com a equação de Margules 2-sufixos, porém para o caso específico de sistemas ternários, conforme as equações 3 a 5 (Reid *et al.*, 1987), utilizando os parâmetros ajustados com os dados dos sistemas binários.

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2 + A_{13} x_3^3 + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) x_2 x_3 \quad (3)$$

$$RT \ln \gamma_2 = A_{12} x_1^2 + A_{23} x_3^3 + (A_{12} + A_{23} - A_{13}) x_1 x_3 \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_3 = A_{13} x_1^2 + A_{23} x_2^2 + (A_{13} + A_{23} - A_{12}) x_1 x_2 \quad (5)$$

onde A_{12} , A_{13} e A_{23} são os parâmetros de interação binária entre os compostos 1 e 2, 1 e 3, 2 e 3, respectivamente. O ajuste dos parâmetros nos sistemas binários foi realizado por algoritmo implementado em MATLAB, conforme descrito por Maximo *et al.* (2013).

Tabela1: Média dos desvios relativos (%) entre os dados experimentais e calculados de temperatura de fusão das misturas.

Sistemas	Ideal	Margules 2-sufixos	
	$\delta(\%)$	$\delta(\%)$	A_{ij} (kJ mol ⁻¹)
ácido mirístico (1) + ácido esteárico (2)	0,82	0,39	-2,02
ácido linoleico (1) + ácido mirístico (2)	0,37	0,34	-0,50
ácido linoleico (1) + ácido esteárico (2)	1,11	0,82	2,08
ácidos linoleico (1) + mirístico (2) + esteárico (3)	0,95	1,25	-

Em geral a equação de Margules 2-sufixos foi mais precisa na descrição do ESL dos sistemas binários quando comparado aos resultados obtidos considerando que os compostos na fase líquida tem comportamento ideal, como pode ser confirmado observando-se a Figura 1. Apesar da transição peritética não ter sido considerada na modelagem para o caso do sistema de ácido mirístico (1) +

ácido esteárico (2) os desvios obtidos foram bons o suficiente para que os parâmetros binários pudessem ser utilizados na predição do ESL do sistema ternário. Os resultados teóricos para as temperaturas de fusão das misturas previstas no procedimento de modelagem do sistema ternário também foram precisos, com desvios inferiores a 1,25 %. O desvio obtido entre os resultados teóricos e experimentais quando a equação de Margules 2-sufixos foi utilizada para a predição do ternário foi ligeiramente maior quando comparado com os resultados obtidos para o sistema ideal. De fato, uma diminuição na precisão dos resultados no sistema ternário já era esperada, considerando o caráter preditivo do método. Além disso, como os desvios da idealidade são pequenos, e considerando os desvios experimentais, o modelo ideal pode, neste caso, ser considerado suficiente para uma boa descrição do comportamento do sistema ternário.

5. Conclusões

Foi apresentada neste trabalho a superfície *liquidus* do diagrama ternário formado pelos ácidos esteárico, mirístico e linoleico. Os diagramas binários formados pelos sistemas ácido mirístico + linoleico e ácido esteárico + linoleico apresentam apenas ponto eutético muito próximo ao ácido linoleico puro. Da mesma forma o diagrama ternário apresenta um ponto eutético muito próximo a própria temperatura de fusão do ácido linoleico. O modelo de Margules 2-sufixos descreveu relativamente bem o comportamento dos sistemas binários embora não tenha sido considerado o ponto peritético que existe em um deles. Para o sistema ternário, o mesmo modelo mostrou-se capaz de prever, com boa precisão, o comportamento da temperatura de fusão da mistura, a partir dos parâmetros ajustados com os dados dos sistemas binários.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, A. E. *Melting and solidification of fats*. New York: Interscience publishers, 1950.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*. LTC, v. 8º Edição, 2012.

CHERNIK, G. G. Phase-Equilibria in Phospholipid Water-Systems. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 61, p. 65-129, 1995.

COSTA, M. C. et al. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms. *Thermochimica Acta*, v. 496, n. 1-2, p. 30-37, 2009.

GARTI, N.; SATO, K. *Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids*. New York: Marcel Dekker, 1989.

GMEHLING, J. G.; ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 17, n. 4, p. 269-273, 1978.

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

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

INOUE, T. et al. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. *Chem. Phys. Lipids*, v. 127, n. 2, p. 161-173, 2004a.

INOUE, T. et al. Solid-liquid phase behavior of binary mixtures 3. Mixtures of oleic acid with capric acid (decanoic acid) and caprylic acid (octanoic acid). *Chem. Phys. Lipids*, v. 132, p. 225 - 234, 2004b.

INOUE, T. et al. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 1. Oleic acid stearic acid and oleic acid behenic acid mixtures. *Chem. Phys. Lipids*, v. 127, n. 2, p. 143-152, 2004c.

JALAL, I. M. et al. *Chem. Phys. Lipids*. 1982.

JOHNSON, R. W.; FRITZ, E. *Fatty Acids in Industry: Processes, Properties, Derivatives, Applications*. Nova York: Marcel Dekker, 1989.

KARLESKIND, A. *Oils & fats manual: A comprehensive treatise, properties, production, applications*. Paris: Lavoisier Publishing, 1996.

MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A. Solid-liquid equilibrium of triolein with fatty alcohols. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 33-43, 2013.

RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 3975-3981, 2008.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POULING, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4th. New York: McGraw-Hill, 1987.

SMALL, D. M., *Physical chemistry of lipids: from alkanes to phospholipids*. New York and London: Plenum press, 1986.

VAZ, P. D.; RIBEIRO-CLARO, P. J. A. C-(HO)-O-... hydrogen bonds in small ring carbonyl compounds: Vibrational spectroscopy and ab initio calculations. *Struct. Chem.*, v. 16, n. 3, p. 287-293, 2005.

WON, K. W. Thermodynamic Model of Liquid-Solid Equilibria for Natural Fats and Oils. *Fluid Phase Equilibria*, v. 82, p. 261-273, 1993.