

Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido em Sistemas Contendo Triglicerídeos

*Marlus P. Rolemberg¹(PQ), Antonio J. A. Meirelles²(PQ), Marcelo G. de Oliveira³(PQ), Maria Alvina Krähenbühl⁴(PQ)

¹DETQI/UFMA, Av. dos Portugueses, s/n, CEP: 65.085-580, E-mail: marlus@ufma.br; ²FEA/UNICAMP, C.P.: 6121, CEP: 13083-862; ³IQ/UFMA, C.P.: 6154, CEP: 13083-970; ⁴FEQ/UNICAMP, C.P.: 6066, CEP: 13083-970

Palavras Chave: equilíbrio sólido-líquido, calorimetria, triglicerídeos.

Introdução

Os triglicerídeos e ácidos graxos são constituintes básicos dos óleos e gorduras de origem vegetal, tendo destaque importante na elaboração de diversos produtos da indústria química. Por serem compostos termosensíveis a cristalização apresenta-se como um dos processos de separação adequados para estes produtos. As informações sobre diagrama de fases dos compostos envolvidos, bem como o desenvolvimento da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases destes sistemas são pontos importantes para o desenvolvimento e simulação de projetos de cristalização. O objetivo deste trabalho foi determinar dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de sistemas compostos por triglicerídeos, ácidos graxos e óleos comerciais, além de realizar uma modelagem termodinâmica rigorosa do equilíbrio de fases nestes sistemas.

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para dois sistemas binários formados a partir de triglicerídeos puros (tripalmitina, triestearina e trioleína) e três sistemas binários formados a partir de um ácido graxo comercial (oléico), um triglicerídeo comercial (trioleína) e óleos comuns (óleo de farelo de arroz e óleo de palma). Para a aquisição dos dados foi utilizado um Calorímetro Exploratório Diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC), Modelo TA-2920 (TA Instruments). A técnica apresentou um boa precisão na determinação da temperatura de equilíbrio, $\pm 0,24$ °C. Em todos os sistemas foi observada a presença de um ponto eutético, caracterizado pela temperatura quase constante que limita a região sólida em toda extensão do diagrama. Para o sistema tripalmitina + triestearina observaram-se algumas transições associadas ao polimorfismo da fase sólida. A técnica de DSC apresentou as seguintes vantagens em relação às outras metodologias: pequena quantidade de amostra para análise, rapidez na determinação dos dados e delimitação de outras regiões nos diagramas de fase que geralmente não podem ser observadas através de outras técnicas.

A modelagem e predição do equilíbrio sólido-líquido ocorreram mediante a abordagem termodinâmica

tradicional. Investigou-se a aplicação de dois modelos termodinâmicos para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida: Margules 2-sufixos e UNIFAC. As transições observadas na fase sólida não foram contempladas nesta abordagem. Dentre os modelos utilizados o de Margules apresentou os melhores resultados (Figura 1). Entretanto o modelo UNIFAC, que é basicamente preditivo, foi capaz de representar satisfatoriamente quase todos os sistemas, a despeito da complexidade das fases líquidas, indicando que a metodologia utilizada poderá ser uma boa ferramenta a ser utilizada no desenvolvimento de projetos para processos de cristalização.

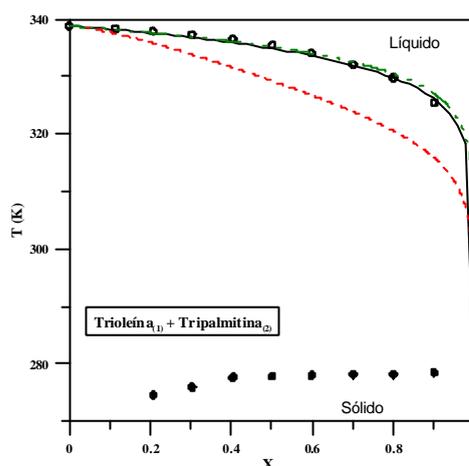


Figura 1. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido para o sistema trioleína + tripalmitina. ○ Temperatura de fusão; ● Temperatura eutético; — Margules; - - - UNIFAC (líquido-líquido); - · - UNIFAC (líquido-vapor).

Conclusões

A técnica de DSC mostrou-se adequada para a determinação dos diagramas de fase dos sistemas propostos. O modelo de Margules obteve os melhores resultados na predição do diagrama de fases. O modelo UNIFAC também apresentou resultados satisfatórios.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.