

MODELAGEM DE MISTURAS BINÁRIAS DE ÁCIDOS GRAXOS EM EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Michelle Garcia Gomes¹, Moilton Ribeiro Franco Junior¹, Nattácia R. Araújo Felipe Rocha², Nadine Pereira Merlo³, Warley Augusto Pereira⁴

Resumo

Diagramas termodinâmicos são fundamentais quando se deseja realizar projetos de equipamentos para a indústria. Dessa forma, o conhecimento de propriedades termodinâmicas de compostos puros e misturas, bem como de modelos de coeficientes de atividade apropriados é de suma importância, especialmente quando se deseja projetar equipamentos ou diligenciar rotas de processos para produção, transporte e processos de distribuição. Os modelos triviais de coeficientes de atividade, tais como, van Laar, Margules, Flory-Huggins, Wilson e UNIQUAC são alternativas visando estimar dados de equilíbrio composição e temperatura de mistura binária. Atualmente, no caso de sistemas contendo ácidos de cadeia longa ou graxos, nota-se a existência de alguns estudos para obtenção de dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL), entretanto muito pouco tem sido feito visando a modelagem termodinâmica desses dados para uma posterior aplicação em processos e projetos. Nesse trabalho foi realizada a modelagem de dados experimentais envolvendo ácidos de cadeia longa utilizando-se as equações de coeficientes de atividade de Flory-Huggins para obter os coeficientes de atividade, e dessa forma, realizar a modelagem de sistemas binários com uma substancial economia de tempo e recursos laboratoriais. De acordo com os resultados obtidos foi possível encontrar uma equação universal para se calcular o parâmetro do modelo de Flory-Huggins o que torna o modelo mais largamente aplicável.

Palavras-chave: biocombustíveis; ácidos graxos; equilíbrio sólido-líquido; modelagem.

Introdução

Ácidos graxos ou *Fatty acids* são os principais componentes de óleos e gorduras [KARLESKIND, 1996] e eles tem sido objeto de grande interesse de pesquisadores desde os anos 90. O interesse recente nesta classe de compostos resulta também em sua aplicação para a produção dos biocombustíveis (FALK e MEYER-PITTOFF, 2004; MEHER, SAGAR e NAIK, 2006) revestimentos, plásticos, produtos de limpeza [JOHNSON e FRITZ, 1989] e na mudança de fase de materiais para estocagem de energia (ZHANG et al., 2001; SHILEI, NENG e GUOHUI, 2006) entre outros.

A produção e uso eficientes dos ácidos graxos, incluindo a sua remoção eficiente durante a produção de óleo vegetal, requer um bom conhecimento de suas propriedades e comportamento de fase, que são necessários para o desenvolvimento dos processos de

¹ moilton@ufu.br, Universidade Federal de Uberlândia, PPG Biocombustíveis.

² nattacia@unirv.edu.br, Universidade de Rio Verde, Faculdade de Engenharia Civil.

³ nadinepmerlo@gmail.com, Universidade de Rio Verde, acadêmica da Faculdade de Engenharia Ambiental.

⁴ warley@unirv.edu.br, Universidade de Rio Verde, Faculdade de Engenharia Mecânica.

separação (DOMALSKI e HEARING, 1996). Por outro lado, particularmente na indústria de alimentos, o comportamento da fase e cristalinidade do ácido graxo nas misturas influencia as características do produto ao consumidor tais como as gorduras confeccionadas (GARTI e SATO, 1989).

O estudo do equilíbrio sólido-líquido (ESL) de triglicerídeos e ácidos graxos foi iniciado nos anos 50 e permanece uma tarefa de mudanças (VAND, MORLEY e LOMER, 1951; MORENO et al., 2007). Observa-se que um intenso trabalho precisa ser feito no campo teórico da modelagem. Assim, neste manuscrito uma contribuição visando à modelagem de sistemas compostos por ácidos foi apresentada (LIDE, 2005a e 2005b). A Equação de Flory-Huggins foi utilizada para representar a não idealidade da fase líquida.

Material e métodos

Algumas tentativas de modelagem de dados de ESL para sistemas contendo ácidos graxos têm sido feitas por pesquisadores no Laboratório de Engenharia Termo-Ambiental da UFU em parceria com a UniRV. A Figura 1 mostra as primeiras simulações empregando-se modelos de coeficientes de atividade triviais.

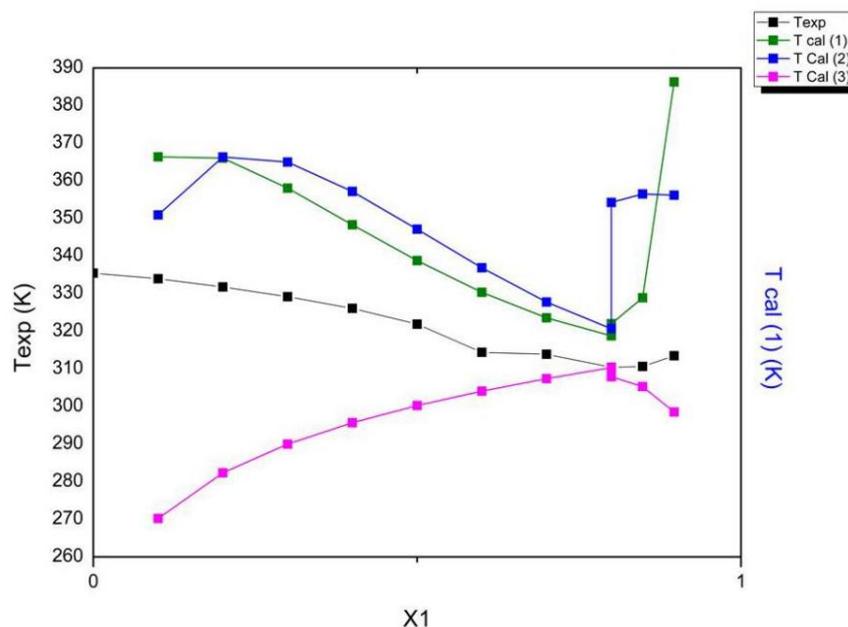


Figura 1 - Resultados de modelagem do ESL para a mistura binária ácido Láurico – ácido Palmítico
Fonte: Os autores (2017).

Em que $T_{cal(1)}$ foi determinado pelo modelo de Van Laar, $T_{cal(2)}$ pelo modelo Flory-Huggins e $T_{cal(3)}$ pelo modelo Wilson. Nota-se que o modelo de Flory-Huggins parece ser o mais apropriado para a modelagem deste tipo de sistema, dessa forma, motivando este estudo. O parâmetro de F-H foi obtido através de coeficientes de atividade à diluição infinita, estimados por modelo teórico da literatura (TIEGS et. al, 1986).

Neste trabalho realizaram-se estimativas para construção de diagramas de fase sólido-líquido de quatro misturas binárias de ácidos graxos: ácido cáprico - ácido láurico; ácido caprílico - ácido cáprico; ácido láurico - ácido palmítico e ácido láurico - ácido mirístico.

Um sistema composto por vários componentes apresenta as seguintes equações quando em equilíbrio sólido-líquido:

$$\ln(x_i \gamma_i) = \frac{\Delta H_f^{(i)}}{T_f} \left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right] \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (2)$$

Em que x_i e γ_i são fração molar e coeficiente de atividade do componente na fase líquida, $\Delta H_f^{(i)}$ e T_f são entalpia e temperatura de fusão do i-ésimo componente e T é a temperatura de equilíbrio da mistura. O modelo de Flory-Huggins foi usado neste trabalho para representar os coeficientes de atividade dos compostos na fase líquida.

Equação de Flory-Huggins

Considerando o componente (1) de um sistema binário, pode-se escrever a equação de Flory-Huggins,

$$\ln y_1 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 \right] + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \quad (3)$$

Sendo que o parâmetro r é calculado pelo quociente entre os volume molares de 2 e de 1 na fase líquida

$$r = \frac{V_2}{V_1} \quad (4)$$

E ϕ_2 é calculado por

$$\phi_2 = \frac{x_2}{x_2 + \left(\frac{V_1}{V_2} \right) x_1} \quad (5)$$

O parâmetro da equação é o X. A seguir serão apresentadas algumas formas de obtê-lo. Quando se deseja obter as equações, para o componente 2 basta trocar os sub-índices 1 com 2 e, dessa forma, serão obtidas as equações correspondentes.

O parâmetro X deverá ser uma função da composição do componente (1) e dotado de dois parâmetros:

$$\chi = a + b \cdot x_1 \quad (6)$$

Poderá ser obtido de duas maneiras: (1) a primeira, empregando-se os valores de coeficientes de atividade a diluição infinita de um dos solutos no solvente na temperatura de fusão do solvente; (2) a segunda, utilizando-se o valor da temperatura de fusão do composto puro na equação do equilíbrio, bem como se satisfazendo o ponto eutético da mistura de trabalho.

A equação do Equilíbrio Sólido-Líquido requer os parâmetros da Tabela 1 para que seja utilizada nos cálculos desse trabalho.

Tabela 1 – Propriedades termo físicas dos ácidos graxos.

Composto	ΔH_i^f (kJmol ⁻¹)	T_f (K)	V_i^L (cm ³ /mol)
ÁcidoCaprilico	21380	289,5	161,80
Ácido Cáprico	28300	304,0	192,80
Ácido Láurico	36100	318,07	227,60
Ácido Mirístico	45750	327,0	264,88
Ácido Palmítico	53900	342,4	300,35

Fonte: Os autores (2017).

Os dados para ajuste da curva de X em função da composição de um dos componentes, bem como as curvas ajustadas para os sistemas deste trabalho encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores para ajuste da curva de X em função da composição.

Sistema	(x_1^e, T_e)	$(x_1 = 10^{-3}, T_f^{(2)})$	Curva ajustada
Ac. Cáprico - Ac. Láurico	0,7516; 293,4	318,02	$\chi = 7.437 - 11,95 \cdot x_1$
Ac. Caprilico - Ac. Cáprico	0,75; 277,13	304,42	$\chi = 7.380 - 13,56 \cdot x_1$
Ac. Láurico - Ac. Mirístico	0,70; 308,0	327,0	$\chi = 7.322 - 11,60 \cdot x_1$
Ac. Láurico- Ac. Palmítico	0,799; 310,4	335,44	$\chi = 7.670 - 11,88 \cdot x_1$

Fonte: Os autores (2017).

Observa-se que os coeficientes das curvas ajustadas estão dentro de uma faixa de valor com uma substancial semelhança, ou seja, um desvio-padrão baixo.

Resultados e Discussões

A seguir, foram apresentados os resultados de predição da temperatura do sistema calculada (T^{cal}), para o modelo proposto, bem como os desvios absolutos (ΔT) encontrados segundo a utilização do parâmetro ajustado com apenas um ponto experimental. Os resultados estão descritos nas Tabelas 3 a 6.

Tabela 3 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Cáprico-Ac. Láurico utilizando o modelo de Flory-Huggins.

$X_{(1)}^{exp}$	T^{exp}	χ	T^{cal}	ΔT
0,0000	318,07	7,425	317,96	13,07
0,1010	314,85	6,23	339,60	24,15
0,1993	311,94	5,06	310,5	1,44
0,2999	309,12	3,85	329,4	20,3
0,4001	304,82	2,66	308,6	3,68
0,4457	302,80	2,11	302,2	0,60
0,5002	299,06	1,46	296,6	2,16
0,5530	296,77	0,83	293,6	3,17
0,5989	296,31	0,28	291,99	4,32
0,6529	295,33	-0,37	291,44	3,81
0,7001	294,75	-0,92	291,94	2,81
0,7516	294,35	-1,54	293,31	0,33
			Média	6,65

Fonte: Costa, et al., (2009); Gbabode, et al., (2009-b).

Tabela 4 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Caprilico- Ac. Cáprico utilizando o modelo de Flory-Huggins.

$X_{(1)}^{exp}$	T^{exp}	T^{cal}	ΔT
0,0000	304,42	304,3	0,12
0,1010	301,89	419,06	117,17
0,1999	298,54	355,08	56,54
0,3000	294,98	314,44	19,46
0,4001	291,21	291,18	0,03
0,5000	286,84	279,15	7,69
0,5994	280,63	274,68	5,95
0,6997	278,36	275,39	2,97
0,7998	281,91	281,91	2,47
0,8998	285,96	284,90	1,06
1,0000	289,63	289,50	0,13
		Média	19,40

Fonte: Costa, et al., (2009); Gbabode, et al., (2009-b)

Tabela 5 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Laurico - Ac. Mirístico utilizando o modelo de Flory-Huggins.

$X_{(1)}^{exp}$	T^{exp}	T^{cal}	ΔT
0,0000	328,88	327,16	1,72
0,1004	325,72	419,06	117,17
0,1997	323,24	355,08	56,54
0,3002	319,08	314,44	19,46
0,4001	314,79	291,18	0,03
0,5002	310,96	279,15	7,69
0,6002	310,42	274,68	5,95
0,6400	309,7	275,39	2,97
0,7001	308,66	281,91	2,47

$X_{(1)}^{exp}$	T^{exp}	T^{cal}	ΔT
0,7996	310,61	284,90	1,06
0,8996	314,93	314,68	0,25
1,0000	318,07	318,05	0,02
Média			12,63

Fonte: Costa, et al. (2009); Gbabode, et al. (2009-b).

Tabela 6 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Láurico - Ac. Palmítico utilizando o modelo de Flory-Huggins (* resultado usando a equação para o sistema Laurico-Mirístico; ** resultado usando a equação ajustado para este sistema).

$X_{(1)}^{exp}$	T^{exp}	T^{cal*}	T^{cal**}	ΔT^*	ΔT^{**}
0,0000	335,44	327,16	335,34	8,84	0,1
0,1001	333,95	419,06	414,4	66,02	80,45
0,2000	331,76	355,08	376,3	37,84	44,54
0,3000	329,19	314,44	346,5	13,21	17,3
0,4000	326,06	291,18	326,7	1,96	0,64
0,5000	321,88	279,15	314,8	8,58	7,08
0,5999	314,39	274,68	309,04	6,19	5,35
0,6998	313,89	275,39	308,02	6,29	5,87
0,7998	310,44	281,91	310,37	0,33	0,07
0,8481	310,64	284,90	312,26	1,53	1,62
0,8968	313,64	314,68	314,4	0,81	0,90
1,0000	318,07	318,05	318,05	0,98	0,02
Média				12,05	9,18

Fonte: Costa, et al. (2009); Gbabode, et al. (2009-a).

A média dos resíduos na temperatura calculada em relação à experimental esteve entre 6,65 e 19,4. Notou-se, pela Tabela 6 que é possível encontrar uma equação universal para se calcular o parâmetro do modelo de Flory-Huggins, o que torna o modelo mais largamente aplicável. Observando-se os resultados de todas as Tabelas, nota-se que existe a necessidade de melhoria do ajuste do modelo quando o sistema está mais diluído no componente (1). Uma opção seria dividir a modelagem por setor, o que aumentaria o número de parâmetros.

Conclusão

Uma revisão tem mostrado que o estudo de modelagem para sistemas contendo ácidos graxos em equilíbrio sólido-líquido é incipiente. Neste trabalho empregou-se o modelo de Flory-Huggins para representar a não idealidade da fase líquida. A estimativa da temperatura de equilíbrio mostrou que o modelo apresenta potencialidade, entretanto atenção especial deve ser dada visando melhoria na predição na região em que o componente (1) está diluído.

Referências

- COSTA, C. M.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; CLARO, P. R.; MEIRELLES, A. J. A.; COUTINHO, J. A. P.; KRÄHENBÜHL, M. A. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms. *Chemistry and Physics of Lipids*. 2009a, 157, 40–50.
- COSTA, C. M.; 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*. 2009b, 160, 85–97.
- DOMALSKI, E. S.; HEARING, E. D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1996, 25, 1, 1.
- FALK, O.; MEYER-PITTRUFF, R. The effect of fatty acid composition on biodiesel oxidative stability, *Eur. J. LipidSci. Technol.* 106 (12) (2004) 837–843.
- GARTI, N.; SATO, K. *Crystallization and Polymorphism of Fats and Fatty Acids*. Marcel Dekker, New York, 1989.
- GBABODE, G.; NEGRIER, P.; MONDIEIG, D.; MORENO, E.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. A. Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, 469, 1-2, 539-551.
- JOHNSON, R. W.; FRITZ, E. *Fatty Acids in Industry: Processes, Properties, Derivatives, Applications*. Marcel Dekker, Nova York, 1989.
- KARLESKIND, A.; WOLFF, J. P. *Oils & Fats Manual: A Comprehensive Treatise, Properties, Production, Applications*. Lavoisier Publishing, Paris, 1996.
- LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 86TH Edition 2005-2006*. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2005a, p. 3-224. Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/lauric_acid#section=Spectral-Properties>
Acesso em janeiro 2018.
- LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 86TH Edition, 2005-2006*. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, FL 2005b, p. 3-278. Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/lauric_acid#section=Spectral-Properties>. Acesso em janeiro 2018.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 10 (3) (2006) 248–268.
- MORENO, E.; CORDOBILLA, R.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. A.; GBABODE, G.; NEGRIER, P.; MONDIEIG, D.; OONK, H. A. J. Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. *New J. Chem.* 31 (2007) 947–957.
- SHILEI, L.; NENG, Z.; GUOHUI, F. Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wall boards for heat energy storage. *Energy Buildings* 38(2006) 708–711.
- TIEGS, D.; GMEHLING, J.; MEDINA, A.; SOARES, M.; BASTOS, J.; ALESSI, P.; KIKIC, I. *Activity Coefficients at Infinite Dilution*. Dechema, Frankfurt, Germany. 1986, Vol IX – Part 1 - 2.

VAND, V.; MORLEY, W. M.; LOMER, T. R. The crystal structure of lauric acid. *Acta Crystallogr.* 4 (4) (1951) 324–329.

ZHANG, J. J.; ZHANG, J. L.; HE, S. M.; WU, K. Z.; LIU, X.D. Thermal studies on the solid–liquid phase transition in binary systems of fatty acids, *Thermochim. Acta* 369 (1–2) (2001) 157–160.