UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

FERNANDA PALUDETTO PELAQUIM

ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS CONTENDO COMPOSTOS GRAXOS ATRAVÉS DO USO DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM STUDY OF FATTY COMPOUNDS THROUGH DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY USES (*)

CAMPINAS

2019

FERNANDA PALUDETTO PELAQUIM

ESTUDO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE MISTURAS CONTENDO COMPOSTOS GRAXOS ATRAVÉS DO USO DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM STUDY OF FATTY COMPOUNDS THROUGH DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY USES (*)

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química

Master dissertation presented to the School of Chemical Engineering of the University of Campinas as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master

Orientador: Profa Dra Mariana Conceição da Costa

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA PELA ALUNA FERNANDA PALUDETTO PELAQUIM, E ORIENTADA PELA PROFA DRA MARIANA CONCEIÇÃO DA COSTA.

CAMPINAS
2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P361e

Pelaquim, Fernanda Paludetto, 1991-
Estudo do equilíbrio sólido-líquido de misturas contendo compostos graxos através do uso da calorimetria exploratória diferencial / Fernanda Paludetto Pelaquim. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Mariana Conceição da Costa.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio sólido-líquido. 2. Ácidos graxos. 3. Álcoois graxos. 4. Calorimetria exploratória diferencial. I. Costa, Mariana Conceição da, 1977-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Solid-liquid equilibrium of fatty compounds through differential scanning calorimetry uses
Palavras-chave em inglês:
Solid-liquid equilibrium
Fatty acids
Fatty alcohol compounds
Differential scanning calorimetry
Área de concentração: Engenharia Química
Titulação: Mestra em Engenharia Química
Banca examinadora:
Mariana Conceição da Costa [Orientador]
Marcos Rogério Mafra
Larissa Castello Branco de Almeida Bessa
Data de defesa: 19-02-2018
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0002-9418-3041
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/6794467017216093

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Fernanda Paludetto Pelaquim e aprovada em 19 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa

FEQ / UNICAMP

Dr. Marcos Rogério Mafra

Universidade Federal do Paraná

Departamento de Engenharia Química

Dra. Larissa Castello Branco Almeida Bessa

Universidade de São Paulo

*A ATA Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico esse trabalho aos meus pais, Rosana e Donizeti, pelo amor, educação e incentivo que sempre me proporcionaram.

Aos meus avós, Benedita, José, Helena e Paulo (à memória de), por terem me amado de forma incondicional.

Ao Yghor, pela paciência, compreensão, amor e carinho ao longo dessa jornada.

“Não acredite em algo simplesmente porque ouviu. Não acredite em algo simplesmente porque todos falam a respeito. Não acredite em algo simplesmente porque está escrito em seus livros religiosos. Não acredite em algo só porque seus professores e mestres dizem que é verdade. Não acredite em tradições só porque foram passadas de geração em geração. Mas depois de muita análise e observação, se você vê que algo concorda com a razão, e que conduz ao bem e benefício de todos, aceite-o e viva-o.”

Siddhartha Gautama, “Buda”

AGRADECIMENTOS

À Deus por todas as bênçãos a mim concedidas todos os dias da minha vida, e principalmente por me dar forças para continuar.

À Profª. Drª Mariana Conceição da Costa por ter primeiramente me aceitado como orientada, pela orientação, suporte, dedicação, confiança e esforço para concluir esta pesquisa.

À Faculdade e ao Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos, pela oportunidade, e auxílio para a minha entrada no mundo científico.

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade, sugestões e correções do trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Equilíbrio de Fases e da FEQ, principalmente Nilza, Julcelly, Renata, Filipe e Rafael por terem me acolhido, sempre me auxiliarem e serem companheiros de risadas e jornada.

Aos amigos que a vida me proporcionou, principalmente, Thais, Thatyane, Tais, Karen e o grupo Sem Chance, por sempre me apoiarem e estarem comigo em todos os momentos, inclusive os mais difíceis.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo e fomento à pesquisa.

RESUMO

Ácidos graxos, álcoois graxos e triacilgliceróis (TAGs) apresentam um papel significativo em aplicações industriais, principalmente nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. Neste estudo, catorze diagramas de fase sólido-líquido compostos por tripalmitina e ácidos graxos (ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico), tripalmitina e álcoois graxos (1-decanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol), triestearina e ácidos graxos (ácido cáprico, ácido láurico, ácido miristico) e triestearina e álcoois graxos (1-decanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol) foram estudados usando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), microscopia óptica e difração de raios-X. Os diagramas de fases formados pelos tripalmitina + ácidos graxos apresentam ponto eutético simples (ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico) e pontos monotéticos (ácido cáprico e ácido láurico), enquanto os diagramas de fase formados por compostos de tripalmitina + álcoois graxos apresentaram um comportamento monotético e apenas um deles apresentou uma solução sólida (1-tetradecanol). Os diagramas de fases formados pela triestearina + ácidos graxos apresentaram um comportamento monotético com uma solução sólida para os ácidos láurico e mirístico para composições molares acima de 0,80 de triestearina e os diagramas de fases formados pela tristearina + álcoois graxos apresentaram a formação de solução sólida em toda a faixa de composição. A fase líquida foi modelada usando os modelos ideal, Margules 3 sufixos e NRTL tendo seus parâmetros ajustados. Esses modelos descreveram adequadamente a linha *liquidus* dos sistemas estudados.

ABSTRACT

Fatty acids, fatty alcohol compounds and triacylglycerols (TAGs) present a significant role in industrial applications, mainly in food, cosmetics and pharmaceutical industries. In this study, fourteen solid-liquid phase diagrams composed by tripalmitin plus fatty acids (capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid and stearic acid), tripalmitin plus fatty alcohol compounds (1-decanol, 1-dodecanol and 1-tetradecanol), tristearin plus fatty acids (capric acid, lauric acid, myristic acid) and tristearin plus fatty alcohol compounds (1-decanol, 1-dodecanol and 1-tetradecanol) were studied using Differential Scanning Calorimetry (DSC, optical microscopy and X-ray analysis. The phase diagrams formed by tripalmitin + fatty acids present eutectic (myristic acid, palmitic acid and stearic acid) and monotectic behavior (capric acid and lauric acid) whereas the phase diagrams formed by tripalmitin + fatty alcohol compounds present a monotectic behavior and just one of them present a monotectic behavior with a solid solution (1-tetradecanol). The phase diagrams formed by tristearin + fatty acids present a monotectic behavior with a solid solution for lauric acid and myristic acid in 0.80 tristearin molar composition and the phase diagrams formed by tristearin + fatty alcohol present a solid solution formation in all composition range. The liquid phase was modelling using ideal assumption, Margules 3-suffix and NRTL models, adjusting its parameters. These models described properly the liquidus line of the systems studied.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 **14**

INTRODUÇÃO GERAL, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO **14**
1. INTRODUÇÃO **15**
2. OBJETIVOS **17**
3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO **17**
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **21**

CAPÍTULO 2 **23**

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **23**
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **24**
4.1. ÁCIDOS GRAXOS 24
4.2. ÁLCOOIS GRAXOS 27
4.3. POLIMORFISMO 29
4.4. EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO (ESL) 33
4.4.1. Termodinâmica do ESL 33
4.5. MODELOS PARA COEFICIENTES DE ATIVIDADE 36
4.5.1. Modelo de Margules 2 e 3 sufixos 36
4.5.2. NRTL 37
4.5.3. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido 38
4.6. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS DIAGRAMAS DE FASES 43
4.6.1. Métodos Estáticos 43
4.6.1.1. Métodos Analíticos 43
4.6.1.2. Métodos Sintéticos 44
4.6.1.2.1. Métodos Politérmicos 44
4.6.1.2.2. Métodos Isotérmicos 44
4.6.2. Métodos dinâmicos 45
4.6.2.1. Análise térmica 45
4.6.2.1.1. Termogravimetria (TGA) 45
4.6.2.1.2. Análise térmica diferencial (DTA) 46

4.6.2.1.3. Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC) 46
4.6.2.2. Observação visual 46
4.6.2.3. Método dilatométrico 47
4.7. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) 47
4.7.1. Tipos de calorímetros exploratórios diferenciais (DSCs) 48
4.7.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial de Compensação de Potência 49
4.7.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial de Fluxo de Calor 50
4.7.2. Modelagem Matemática do DSC de fluxo de calor 51
4.7.2.1. Quantificação Matemática em Estado Estacionário 52
4.7.2.2. Quantificação Matemática em Estado não Estacionário 54
4.7.3. Principais Eventos Térmicos em uma Curva Térmica Diferencial 56
4.7.4. Vantagens e Desvantagens da Técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial 58
4.7.5. Calibração do equipamento 59
4.7.5.1. Calibração da linha de base 60
4.7.5.2. Calibração da constante da célula 61
4.7.5.3. Calibração da temperatura 61
4.7.6. Determinação da Temperatura Característica 62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **65**

CAPÍTULO 3 **71**

SOLID-LIQUID PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF BINARY MIXTURES CONTAINING FATTY ACIDS, FATTY ALCOHOL COMPOUNDS AND TRIPALMITIN USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY **71**
ABSTRACT **72**
1. INTRODUCTION **73**
2. EXPERIMENTAL SECTION **76**
2.1. MATERIALS 76
2.2. PREPARATION OF BINARY MIXTURE SAMPLES 77
2.3. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY 78
2.4. X-RAY DIFFRACTION 79
2.5. OPTICAL MICROSCOPY 79

2.6. SLE THERMODYNAMICS MODELLING 79
3. RESULTS AND DISCUSSION 81
3.1. PURE COMPOUNDS THERMAL PROPERTIES 81
3.2. EXPERIMENTAL SLE DATA 84
3.3. THERMODYNAMIC MODELING OF SLE DATA 106
4. CONCLUSION 107
ACKNOWLEDGEMENTS 108
REFERENCES 108

CAPÍTULO 4 118

NEW INSIGHTS CONCERNING SOLID-LIQUID PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF BINARY MIXTURES CONTAINING FATTY ACIDS, FATTY ALCOHOLS AND TRISTEARIN 118
1. INTRODUCTION 120
2. EXPERIMENTAL SECTION 121
2.1. MATERIALS 121
2.2. APPARATUS AND PROCEDURE 122
2.2.1. Binary mixtures preparation 122
2.2.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC) 123
2.2.3. Optical microscopy 123
2.2.4. SLE thermodynamic modelling 123
3. RESULTS AND DISCUSSION 124
3.1. PURE TRISTEARIN THERMAL PROPERTIES 124
3.2. EXPERIMENTAL SLE DATA 126
3.3. PHASE DIAGRAMS AND MICROSCOPY ANALYSIS OF TRISTEARIN + FATTY ACIDS 129
3.4. PHASE DIAGRAMS AND MICROSCOPY ANALYSIS OF TRISTEARIN + ALCOHOLS 137
3.5. THERMODYNAMIC MODELING OF SLE DATA 142
4. CONCLUSION 143
ACKNOWLEDGEMENTS 144
REFERENCES 144
SUPPLEMENTARY DATA 149
BINARY MIXTURES DIFFERENTIAL THERMAL CURVES 149

CAPÍTULO 5 **155**

DISCUSSÃO GERAL **155**

1. DISCUSSÃO GERAL **156**

CAPÍTULO 6 **168**

CONCLUSÕES GERAIS **168**

1. CONCLUSÕES GERAIS **169**

2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS **171**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **172**

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A produção e consumo mundial de óleos e gorduras vêm crescendo continuamente com o passar dos anos. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), a produção e consumo de óleos no Brasil cresceu aproximadamente 33% nos últimos dez anos, totalizando no ano de 2017 8.433 milhões de toneladas produzidas e 7.094 milhões de toneladas consumidas. Para 2018, a previsão de produção foi de 8.650 milhões de toneladas, um aumento de 2% com relação ao ano anterior.

Os óleos e gorduras são constituídos principalmente por triacilgliceróis, juntamente com seus compostos minoritários, diacilgliceróis, monogliceróis, ácidos graxos, álcoois graxos entre outros. Os triacilgliceróis são ésteres compostos por um glicerol e três ácidos orgânicos de cadeia longa. Esses ácidos graxos variam normalmente entre 8 e 20 carbonos, compreendendo ambos os compostos saturados e insaturados.

Esses compostos graxos são ingredientes importantes em uma variedade de alimentos, como margarinas, sorvetes e chocolates, conferindo características desejáveis aos alimentos, como por exemplo, adicionar sabor, contribuir na maciez, possuir efeito lubrificante, além de serem um meio para transferir calor para os alimentos (Rios et al., 2014). Além disso, os óleos e gorduras são usados na elaboração de produtos na indústria química e farmacêutica como surfactantes, agentes estruturantes para emulsificação, gelificação e revestimento, e na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras (Knothe e Dunn, 2009; Matos, 2017; Maximo et al., 2016; Costa et al., 2010).

A qualidade final dos produtos nos quais são utilizados óleos e gorduras está relacionada com suas propriedades físico-químicas, por exemplo na determinação de propriedades como textura, estabilidade, espalhabilidade e sensação na boca (Rios et al., 2014). Uma das propriedades físico-químicas mais importantes é a temperatura de fusão e a própria estrutura da fase sólida, ou seja, a forma polimórfica presente em determinada condição de temperatura e pressão. A fusão de compostos lipídicos é altamente complexa quando comparada com outras alterações de fase. Essa complexidade se deve, especialmente, a capacidade

inerente dos cristais graxos se autorreunirem em estruturas estáveis e metaestáveis em suas múltiplas fases sólidas. Além disso, em uma mistura, os compostos graxos podem apresentar miscibilidade mútua ou até mesmo completa imiscibilidade na fase sólida. Sendo assim, é necessária a avaliação termodinâmica rigorosa dos sistemas graxos para a concepção e otimização de processos, isto é, o estudo do equilíbrio entre as diferentes fases sólidas e entre as fases sólida e líquida dos óleos e gorduras e de seus componentes (Maximo et al., 2014).

Os diagramas de fases de equilíbrio sólido-líquido (ESL) têm sido avaliados por diversos autores na literatura (Domańska et al., 2009; De Matos et al., 2016; Maximo; Carareto et al., 2014; Nishimura et al., 2011; Wesdorp, 1990), porém, a natureza do equilíbrio sólido-líquido das misturas graxas é complexa, uma vez que existem múltiplas fases sólidas nas mesmas condições de temperatura e pressão. Com isso, a literatura frequentemente não consegue descrever corretamente o comportamento de fase dessas misturas, o que se agrava à medida que comportamentos mais complexos são observados.

A destilação é o principal método para a separação de óleos e gorduras, entretanto, isola-los e purifica-los não é uma tarefa simples devido a decomposição térmica que pode ser ocasionada nos ácidos graxos insaturados, por exemplo. Dessa maneira, a cristalização surge como uma técnica mais adequada por ser desenvolvida facilmente, podendo-se determinar as melhores condições operacionais para a separação desejada.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo determinar dados de equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias formadas por ácidos graxos ou álcoois graxos com triacilgliceróis e proceder a sua modelagem termodinâmica. Os resultados obtidos complementarão os dados ainda escassos na literatura sobre o comportamento de tais sistemas, dados esses fundamentais para o desenvolvimento e aprimoramento dos processos de separação e de produtos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo compreender o equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos compostos por ácidos graxos ou álcoois graxos com triacilgliceróis não encontrados na literatura através da construção experimental de diagramas de fases, e proceder a sua modelagem termodinâmica, com o intuito de complementar as informações disponíveis na literatura e possibilitar o desenvolvimento de novos processos de separação. Para atingir o objetivo principal os seguintes objetivos específicos foram alcançados:

- Estudar o comportamento de 14 diagramas de fases de misturas binárias formadas por triacilgliceróis + ácidos graxos e triacilgliceróis + álcoois graxos usando a técnica da calorimetria exploratória diferencial;
- Estudar as transições observadas na fase sólida de algumas misturas, utilizando a técnica da microscopia óptica com controle de temperatura;
- Estudar as transições observadas na fase sólida de algumas misturas, utilizando a técnica de difração de raios-X;
- Realizar a modelagem termodinamicamente dos dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido das misturas binárias formadas por triacilgliceróis + ácidos graxos e triacilgliceróis + álcoois graxos utilizando os modelos ideal, de Margules 3 sufixos e NRTL para a descrição da linha *liquidus.*

3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Os componentes graxos das misturas estudadas nesse trabalho estão apresentados nas Tabelas 3.1 – 3.3, juntamente com sua fórmula química, massa molar e estrutura química.

Tabela 3.1. Triacilgliceróis usados neste trabalho e suas propriedades.

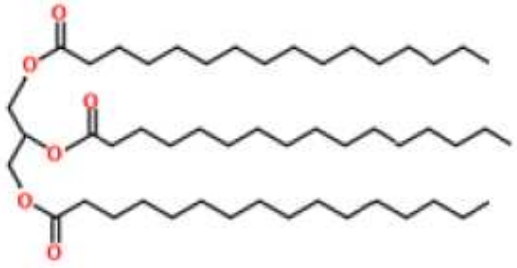
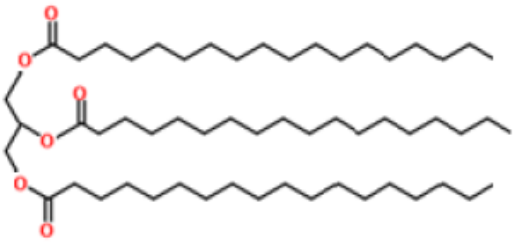
Componentes	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	Estrutura química
Tripalmitina	$C_{51}H_{98}O_6$	807,34	
Tristearina	$C_{57}H_{110}O_6$	891,50	

Tabela 3.2. Ácidos graxos usados neste trabalho e suas propriedades.

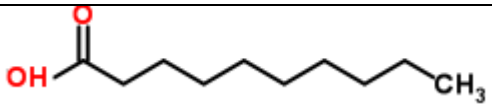
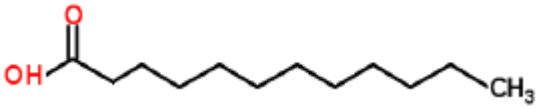
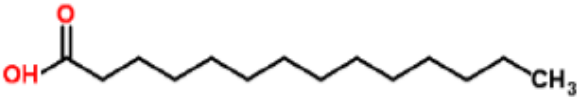
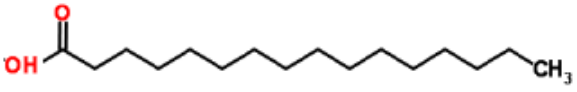
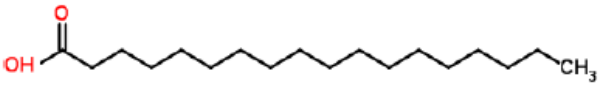
Componentes	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	Estrutura química
Ácido cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	172,26	
Ácido láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	200,32	
Ácido mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	228,37	
Ácido palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42	
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	284,48	

Tabela 3.3. Álcoois graxos usados neste trabalho e suas propriedades.

Componentes	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	Estrutura química
1-Decanol	$C_{10}H_{22}O$	158,28	
1-Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	186,34	
1-Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	214,23	

Essa dissertação está dividida em seis capítulos que abordam os seguintes tópicos:

- **Capítulo 1** - introdução, objetivos da dissertação de mestrado e sua estrutura.
- **Capítulo 2** - revisão da literatura sobre ESL de compostos graxos. O capítulo apresenta uma compilação de artigos nos quais a técnica da calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para obtenção de dados de equilíbrio sólido-líquido de compostos graxos.
- **Capítulo 3** - ***Solid-liquid phase diagrams of binary mixtures containing fatty acids, fatty alcohols and tripalmitin by differential scanning calorimetry***, artigo submetido à revista *Fluid Phase Equilibria* que teve como objetivo estudar o comportamento do ESL de oito sistemas binários, compostos por tripalmitina e ácido cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, e tripalmitina mais os álcoois 1-decanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol. Os diagramas de fases apresentaram um comportamento eutético simples. Para validar o comportamento eutético utilizou-se as técnicas de microscopia óptica e difração de raio-X. A linha *liquidus* foi descrita usando os modelos ideal, de Margules 3 sufixos e NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade.
- **Capítulo 4** - o artigo intitulado **Binary solid–liquid phase diagrams of systems containing fatty acids, fatty alcohols and tristearin by differential scanning calorimetry.** Este artigo apresenta os diagramas de fases de seis misturas binárias formadas por triestearina e os ácidos cáprico, láurico e mirístico, e

triestearina mais os álcoois 1-decanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol utilizando a calorimetria exploratória diferencial. A partir dos dados experimentais observa-se que o diagrama de fases tem comportamento eutético simples para todos os sistemas e a presença de solução sólida em alguns deles. Para validar esse comportamento utilizou-se a técnica de microscopia óptica. Os modelos ideal, de Margules 3 sufixos e NRTL foram usados para descrever a linha *liquidus* dos sistemas em questão.

- **Capítulo 5 - Discussão Geral** apresenta uma discussão dos principais resultados obtidos.
- **Capítulo 6 – Conclusões Gerais** apresenta as principais conclusões observadas e sugestões para trabalhos futuros nos temas apresentados nesse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 974–977, 2010.

DOMAŃSKA, U.; MORAWSKI, P.; PIEKARSKA, M. Solid-liquid phase equilibria of 1-decanol and 1-dodecanol with fragrance raw materials based on cyclohexane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, p. 1271–1276, 2009.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 843–856, 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11746-009-1423-2>. .

MATOS, F. C. DE. **Behavior analysis of the solid-liquid equilibrium of fatty systems through of the use Differential Scanning Calorimetry**, 2017. Universidade Estadual de Campinas.

DE MATOS, F. C.; DA COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. DE A.; BATISTA, E. A. C. Binary solid-liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and trilaurin by differential scanning calorimetry. **Fluid Phase Equilibria**, v. 423, p. 74–83, 2016.

MAXIMO, G. J.; AQUINO, R. T.; MEIRELLES, A. J. A.; KRÄHENBÜHL, M. A.; COSTA, M. C. Enhancing the description of SSLE data for binary and ternary fatty mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 426, p. 119–130, 2016.

MAXIMO, G. J.; CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C.; et al. On the solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 366, p. 88–98, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.004>. .

MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Trends and demands in the solid–liquid equilibrium of lipidic mixtures. **RSC Advances**, v. 4, p. 31840–31850, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA02715A>. .

NISHIMURA, K.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; et al. Solid-liquid equilibria in fatty acid/triglycerol systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 4, p.

1613–1616, 2011.

RIOS, R. V.; PESSANHA, M. D. F.; ALMEIDA, P. F. DE; VIANA, C. L.; LANNES, S. C. DA S. Application of fats in some food products. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 34, n. 1, p. 3–15, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612014000100001&lng=en&nrm=iso&tlng=en>. .

WESDORP, L. H. **Liquid-Multiple solid phase equilibria in fats**, 1990. Universidade de Tecnologia de Delft.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

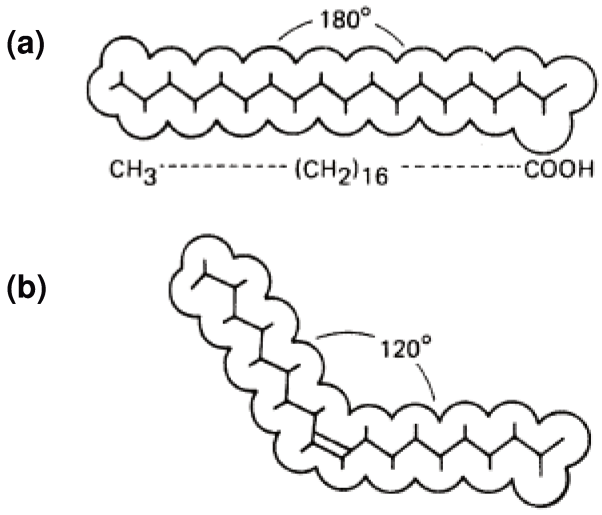
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Ácidos graxos

Os lipídios são um grupo de compostos quimicamente diversificado, cuja característica comum e definidora é sua insolubilidade em água. As funções biológicas dos lipídios são tão diversas quanto sua composição química. As gorduras e os óleos (pertencentes ao grupo dos lipídeos) são as principais fontes de energia para diversos organismos vivos (Nelson; Cox, 2005). São compostos derivados de ácidos graxos, triacilgliceróis, e, em menor proporção, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e componentes lipossolúveis como vitaminas e antioxidantes naturais (Costa, 2004, apud Hartman e Esteves, 1982).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeias de hidrocarbonetos variando de 4 a 36 carbonos (C_4 a C_{36}), ligadas a uma longa cadeia alquílica, formados através das reações de hidrólise dos glicerídeos. Eles podem ser classificados como saturados (sem duplas ligações), monoinsaturados (com uma dupla ligação) ou poli-insaturados (com duas ou mais ligações duplas), como apresenta a Figura 4.1 (Matos, 2012; Nelson; Cox, 2005).

Figura 4.1. Conformação preferida de um (a) ácido graxo saturado (esteárico) e (b) ácido graxo monoinsaturado (oleico).



Adaptado de: Gurr et al. (2002).

As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contêm são muito influenciadas pelo comprimento e grau de insaturação da cadeia de hidrocarbonetos. A cadeia apolar é responsável pela fraca solubilidade dos ácidos graxos na água. Por exemplo, o ácido láurico (MM = 200 g/mol) possui solubilidade em água de 0,063 mg/g, muito menor que a da glicose (MM = 180 g/mol) que é 1,100 mg/g. Quanto maior a cadeia acil graxo, e menor o número de duplas ligações, menor é sua solubilidade em água (Nelson; Cox, 2005).

O ponto de fusão também é influenciado pelo comprimento e grau de insaturação da cadeia de hidrocarbonetos. À temperatura ambiente (25 °C), os ácidos graxos saturados são sólidos, enquanto os ácidos graxos insaturados são líquidos oleosos. Essa diferença no ponto de fusão ocorre devido aos diferentes graus de empacotamento das moléculas de ácido graxo. Portanto, para os ácidos graxos saturados, o aumento do comprimento da cadeia promove o aumento do ponto de fusão. Já nos ácidos graxos insaturados o aumento do número de ligações duplas diminuiu o ponto de fusão (Nelson; Cox, 2005; Sathivel et al., 2008).

Devido ao movimento térmico contínuo em sistemas vivos e da rotação livre sobre as ligações carbono-carbono, os ácidos graxos são capazes de adotar um grande número de configurações possíveis, mas com uma média que se assemelha a uma cadeia reta estendida (Gurr et al., 2002). A Tabela 4.1 apresenta a fórmula estrutural dos principais ácidos graxos de cadeia (C_8 –C_{22}) saturados e insaturados.

Tabela 4.1. Ácidos graxos presentes na natureza: estrutura e nomenclatura

Nome científico	Fórmula química	Temperatura de fusão (K)	Esqueleto de carbono	Nome popular
Ácido Octanóico	$CH_3(CH_2)_6COOH$	289,15	$C_{8:0}$	Ácido caprílico
Ácido Decanóico	$CH_3(CH_2)_8COOH$	304,75	$C_{10:0}$	Ácido cáprico
Ácido Dodecanóico	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	316,35	$C_{12:0}$	Ácido láurico
Ácido Tetradecanóico	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	327,55	$C_{14:0}$	Ácido mirístico
Ácido Hexadecanóico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	336,05	$C_{16:0}$	Ácido palmítico
Ácido Octadecanóico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	342,75	$C_{18:0}$	Ácido esteárico
Ácido Eicosanóico	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	348,65	$C_{20:0}$	Ácido araquídico
Ácido Tetracosanóico	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	357,35	$C_{24:0}$	Ácido lignocérico
Ácido cis-9-hexadecenoico	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$	273,05	$C_{16:1}$	Ácido palmitolêico
Ácido cis-9-octadecenóico	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	287,15	$C_{18:1}$	Ácido oléico
Ácido cis-, cis-9,12-octadecadienóico	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	268,15	$C_{18:2}$	Ácido linoléico
Ácido cis-, cis-, cis-9,12,15-Octadecatrienóico	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	262,15	$C_{18:3}$	Ácido linolênico

Adaptado de: Matos (2012) e Nelson; Cox (2005).

Atualmente são conhecidos mais de mil ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeia, configurações e tipos de insaturações, posições e substituintes adicionais ao longo da cadeia alifática. Dentre esses, apenas 20 ocorrem vastamente na natureza, sendo que os ácidos oléico, linolêico e palmítico compõem cerca de 80% dos óleos e gorduras (Gunstone et al., 2007).

Os ácidos graxos possuem grande importância na produção de diversos produtos na indústria química, como revestimentos, plásticos, produtos de limpeza e tintas. Além disso, desempenham papel fundamental nos setores farmacêutico, cosmético e alimentício (Costa et al., 2010; Maximo et al., 2014) . Entretanto, isolar e purificar os ácidos graxos das misturas pode ser uma tarefa difícil, uma vez que os insaturados sofrem decomposição térmica com facilidade, além de possuírem baixa pressão de vapor, dificultando o uso de técnicas como destilação (Costa et al., 2007, apud Naudet, 1996). Com isso, a cristalização surge como um processo adequado, podendo ser facilmente desenvolvido através do conhecimento do equilíbrio de fases, usando modelos termodinâmicos para prever as concentrações de equilíbrio nas condições operacionais selecionadas (Costa, 2004).

Os triacilgliceróis (TAGs) são formados pela união de três ácidos graxos à uma molécula de glicerol, cujas três hidroxilas (–OH) ligam-se aos radicais carboxílicos (–COOH) dos ácidos graxos com a liberação de três moléculas de água. Os óleos e gorduras podem conter mais de 500 moléculas diferentes de triacilgliceróis, fazendo com que não apresentem um ponto de fusão distinto, mas sim uma faixa de temperatura de fusão, que determinam as propriedades de produtos à base de óleos e gorduras (Gunstone et al., 2007).

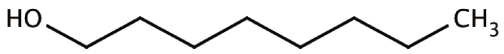
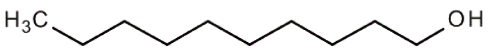
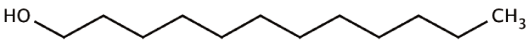
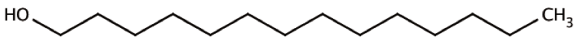
4.2. Álcoois graxos

Os álcoois graxos são amplamente utilizados nas indústrias de cosmético, farmacêutica e alimentícia como agentes estruturantes de surfactantes e co-surfactantes para emulsificação, gelificação e revestimento. Além disso, eles já foram avaliados como materiais de mudança de fase adequados para processos de armazenamento térmico, como em aplicações de energia solar, sistemas de resfriamento ou aquecimento e recuperação de calor industrial (Maximo; Carareto; et al., 2014).

Os álcoois graxos são compostos alifáticos que possuem cadeia carbônica longa, normalmente saturada, com quantidades entre 6 e 22 átomos de carbono, contendo uma hidroxila. A fórmula molecular genérica desses compostos é representada por $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$, sendo que n varia entre 4 a 20. Os principais álcoois graxos e suas respectivas estruturas estão representadas na Tabela 4.2 (Barbosa, 2012).

Os álcoois com cadeia saturada de até 12 carbonos são líquidos a temperatura ambiente; os que contém 12 a 14 carbonos possuem consistência macia, e os que contém mais de 14 carbonos são sólidos. O aumento da cadeia carbônica promove o aumento dos pontos de bolha e fusão, entretanto, a influência da polaridade, devido a hidroxila, diminui. Os álcoois saturados possuem densidade específica menor que a da água, proporcionando assim baixa solubilidade em água e maior solubilidade em solventes orgânicos. Além disso, em temperatura ambiente são facilmente degradados (Barbosa, 2012; Carareto, 2010).

Tabela 4.2. Principais álcoois graxos: estrutura e nomenclatura.

Nome científico	Fórmula química	Estrutura química
1-Octanol	$C_8H_{18}O$	
1-Decanol	$C_{10}H_{22}O$	
1-Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	
1-Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	
1-Hexadecanol	$C_{16}H_{34}O$	

Adaptado de: Barbosa (2012).

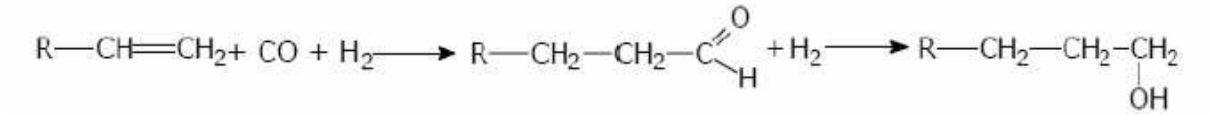
Eles estão presentes nos óleos vegetais em pequenas quantidades, porém nos óleos marinhos, os álcoois graxos são predominantes. Os álcoois graxos já foram isolados da cana-de-açúcar, do espinafre e da cera de abelha, entre outros. Em ceras de soja, girassol e amendoim encontra-se principalmente o álcool eicosenóico, um álcool graxo monoinsaturado (Carareto, 2010, apud Henon et al., 2001).

Outra forma de se obter álcoois graxos é através da síntese orgânica que pode ocorrer pela hidrogenação catalítica de ácidos graxos, pela síntese Oxo e pelo

processo Ziegler. Para purificar os produtos da reação é utilizado o processo de destilação. Entretanto, para os componentes termolábeis, como os álcoois de cadeia longa e insaturados, recomenda-se a separação por cristalização (Carareto, 2010).

A síntese de Oxo, ou hidroformilação, consiste na reação de uma olefina com monóxido de carbono e hidrogênio, na presença de cobalto como catalisador, promovendo a formação de um aldeído e uma cetona. Para a síntese de álcoois graxos, ocorre a hidrogenação do aldeído obtido na etapa anterior, conforme é representado na Figura 4.2 (Carareto, 2010; Ruiz, 1997).

Figura 4.2. Síntese de Oxo para formação de álcoois graxos.



Fonte: Carareto (2010).

Já no processo Ziegler, o eteno é inicialmente oligomerizado com o auxílio de catalisadores como o alumínio, promovendo o crescimento da cadeia carbônica. Em seguida ocorre uma oxidação, formando assim um alcoolato que é hidrolisado com ácido sulfúrico e neutralizado com hidróxido de sódio, originando então um álcool graxo linear de cadeia carbônica par (Zuliani, 2015).

4.3. Polimorfismo

Um ponto interessante e digno de nota em relação aos óleos e gorduras é a sua característica de cristalizar com diferentes estruturas sólidas sob certas condições de pressão e temperatura. Estas diferentes formas cristalinas que ocorrem nas substâncias no estado sólido, formadas sob uma certa condição termodinâmica são chamadas de fases polimórficas, que possuem capacidade de fazer uma substância cristalizar-se em diferentes estruturas cristalinas em uma ampla variedade de conformação molecular e empacotamentos (Haase; Schönert, 1969; De Kruijff et al., 1985).

É quase impossível falar em equilíbrio líquido-sólido na indústria de alimentos, por exemplo, sem levantar as palavras “polimorfismo” e “cristalização”. A compreensão das transformações nos processos de cristalização requer o conhecimento do ESL e do polimorfismo dos compostos presentes nos sistemas em

estudo. O desafio assumido pela indústria é controlar a cristalização de produtos alimentícios, alcançando importantes aspectos sensoriais e de qualidade

Segundo Garti e Sato (1988), o polimorfismo ocorre devido a uma alteração na sequência de empacotamento da parte mais longa da cadeia carbônica em uma direção específica. Essa mudança ocorre quando a energia de interação entre as diferentes camadas é fraca o suficiente para que a sequência de empacotamento das cadeias seja alterada, e só pode ser notada no arranjo tridimensional, ou seja, sólidos com a mesma composição apresentam estruturas geométricas diferentes, fazendo com que um mesmo composto graxo possua diferentes pontos de fusão. Além disso, os compostos graxos apresentam maior solubilidade e menor estabilidade devido a essas características.

O polimorfismo ocorre não apenas em sistemas graxos, como também em sistemas metálicos, apresentando diversas estruturas cristalinas, e consequentemente diferentes pontos de fusão. Além disso, este fenômeno é influenciado pela estrutura molecular da cadeia carbônica e por muitos fatores externos, como por exemplo, temperatura, pressão, solventes, taxa de cristalização e impurezas (Haase; Schönert, 1969; Sato, 2001).

As formas polimórficas dos ácidos graxos saturados com números de átomos de carbono par (n = nº par) em suas cadeias, podem ser denominadas por A, B, C e E. A forma A é caracterizada pela estrutura subcelular T//, possui doze moléculas por célula que se arranjam em camadas alternando as direções das cadeias, como por exemplo o ácido láurico. Já as demais formas são caracterizadas pela subcélula O⊥, contém quatro moléculas em uma célula monoclínica e os grupos metila e carboxila estão sempre em planos diferentes, entretanto a forma C, mais estável possui inclinação no seu plano basal (Kaneko et al., 2004).

Entretanto, para os triacilgliceróis, diversos autores não utilizam a nomenclatura acima, e consideram que eles podem existir em três formas polimórficas: α (alfa), β’ (beta-prima) e β (beta) (Figura 4.3) (Persson, 2008; Timms, 1984; Won, 1993).

O polimorfo α é a forma de cristal mais facilmente formada, pois o volume disponível por triacilglicerol é maior, e, portanto, triacilgliceróis que diferem em

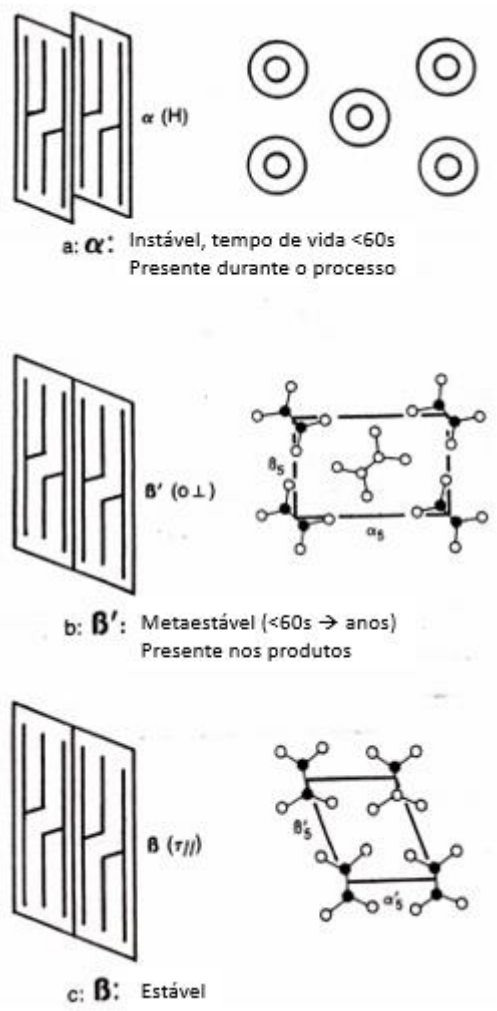
tamanho e composição podem cristalizar juntos nesta forma de cristal. Consequentemente, a forma alfa tem a menor densidade e o menor ponto de fusão, e é geralmente estável por segundos até minutos. Nessa conformação as cadeias possuem arranjo hexagonal (Persson, 2008; Timms, 1984; Wesdorp, 1990).

A partir da forma alfa, uma transição para a forma beta-prima ocorre rapidamente (segundos a minutos). Os cristais alfa começam a cristalizar muito perto do ponto de fusão quando esfriados. A forma polimórfica β' é termodinamicamente preferida em relação à α, possuem maior densidade e para esta forma cristalina, os triacilgliceróis devem ser similares em tamanho e forma. O empacotamento da cadeia é ortorrômbico com um arranjo perpendicular dos planos da corrente em ziguezague (Persson, 2008; Wesdorp, 1990).

A forma beta é a forma de cristal mais estável e está associada a muitas restrições de compactação fazendo com que alguns triacilgliceróis não possam formar esse polimorfo, permanecendo em formas mais instáveis. Ela tem a energia livre mais baixa e, por ser a estrutura mais bem compactada dos três polimorfos comuns, tem o ponto de fusão mais alto. Além disso, as cadeias são dispostas em um empacotamento de corrente triclínica, com um arranjo paralelo dos planos da corrente em ziguezague (Persson, 2008; Wesdorp, 1990).

Quando um triacilglicerol monoácido fundido é resfriado rapidamente, a forma α é obtida pela primeira vez. Ao aquecer esta forma lentamente, ela se funde, mas se solidifica novamente com a evolução do calor para dar origem a forma β'. Em aquecimento lento adicional, a forma β' se funde e resolidifica para dar a forma β final e estável. Todas essas transformações são irreversíveis, exceto a formação das formas α, β' e β a partir de uma fase líquida, conforme apresenta a Figura 4.4 (Timms, 1984; Won, 1993).

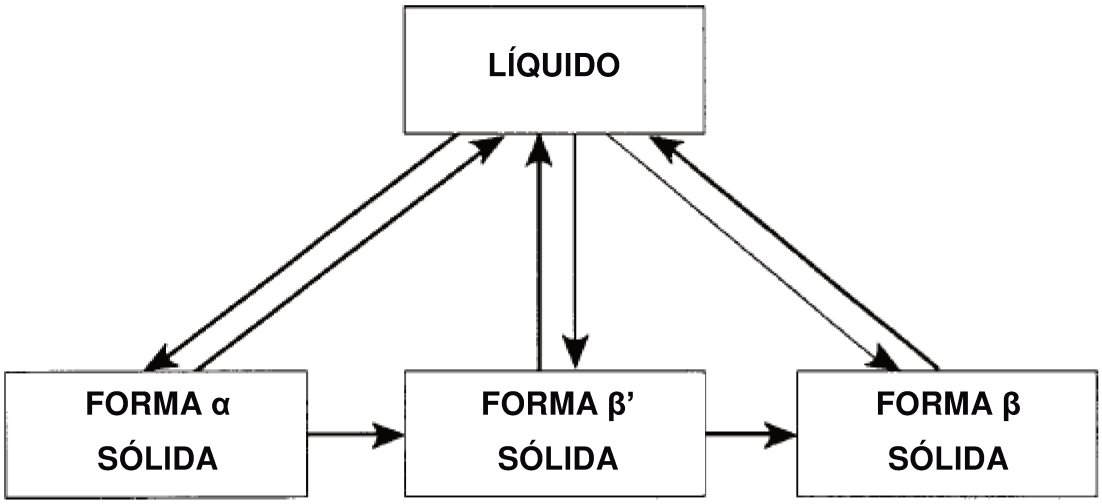
Figura 4.3. Representação esquemática da orientação dos TAGs nas suas três formas polimórficas básicas.



Adaptado de: Wesdorp (1990).

O polimorfismo afeta propriedades físicas de produtos como gorduras comestíveis, chocolates, e cosméticos e tem implicação no entendimento do comportamento biológico de vários sistemas lipídicos. A análise térmica diferencial (DTA) fornece informações sobre o número e as temperaturas de transição de fases, fazendo com que se possa determinar a estabilidade térmica e a estrutura do cristal. Além disso, pode-se utilizar as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho e a Difração de Raio X para a determinação das formas polimórficas (Carareto, 2010; Gbabode et al., 2009; Lomer, 1963; Moreno et al., 2007).

Figura 4.4. Transformações polimórficas dos triacilgliceróis.



Adaptado de: Won (1993).

4.4. Equilíbrio sólido-líquido (ESL)

4.4.1. Termodinâmica do ESL

O termo equilíbrio se refere a uma condição na qual o estado não muda com o tempo nem apresenta tendência a uma mudança espontânea. Para isso, um sistema, contendo π fases e m componentes, estará em equilíbrio caso esteja em equilíbrio mecânico (quando não há diferença de pressão, P), equilíbrio térmico (quando não há diferença de temperatura, T) e equilíbrio químico (quando não há tendência que os componentes mudem de fase ou reajam quimicamente, ou seja, o potencial químico, μ, de cada componente é o mesmo em todas as fases). Um sistema está em equilíbrio de fases se ele tiver mais do que uma fase e nenhuma tendência a mudar. Sendo assim, o equilíbrio sólido-líquido é um equilíbrio heterogêneo envolvendo a coexistência de fases sólidas e líquidas, que podem ser substâncias puras ou misturas (Koretsky, 2007).

$$T^1 = T^2 = \cdots = T^\pi \quad (1)$$

$$P^1 = P^2 = \cdots = P^\pi \quad (2)$$

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \cdots = \mu_1^\pi \quad (3)$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \cdots = \mu_2^\pi \quad (4)$$

$$\mu_m^1 = \mu_m^2 = \cdots = \mu_m^\pi \quad (5)$$

Tratamentos termodinâmicos para o equilíbrio de fases são conhecidos há muito tempo, e bons tratamentos dos dados de equilíbrio sólido-líquido são desenvolvidos cada dia mais. Entretanto, nenhuma publicação, mesmo nos dias de hoje, trata desse assunto com eficiência em todos os campos, visto que muitos dos dados de equilíbrio dos sistemas formados por ácidos graxos são antigos e possuem baixa exatidão (Costa, 2004).

O critério para o desenvolvimento dos modelos representativos do equilíbrio de fases é a igualdade de fugacidade de cada composto presente em cada fase. Sendo assim, o equilíbrio entre *n* componentes em uma mistura sólido-líquido, a temperatura (T) e pressão (P) constantes ocorre quando as fugacidades, f_i, de cada componente *i* nas fases sólida (*s*) e líquida (*l*) são iguais (Koretsky, 2007).

$$f_i^s = f_i^l \quad (6)$$

Considerando a definição de atividade, o equilíbrio sólido-líquido pode ser representado pela equação:

$$\frac{f_i^{0,S}}{f_i^{0,L}} = \frac{x_i^l \gamma_i^l}{x_i^s \gamma_i^s} \quad (7)$$

em que *x* é a fração molar, γ é o coeficiente de atividade e f_i° é a fugacidade do componente *i* puro nas condições de temperatura e pressão do sistema. A derivação das equações de equilíbrio sólido-líquido pode ser obtida em diversas fontes, como por exemplo, Prausnitz et al. (1999).

Esta relação entre as fugacidades nas fases sólida e líquida pode ser calculada determinando a variação da energia de Gibbs, ΔG, do processo de fusão.

$$\Delta \underline{G} = RT \ln \frac{f_i^{0,S}}{f_i^{0,L}} \quad (8)$$

No entanto, neste cálculo, a temperatura de ambas as fases para determinar a fugacidade padrão dos compostos deve ser a mesma. Considerando então um ciclo termodinâmico passando pelo ponto triplo, pode-se obter a razão entre

as fugacidades dos componentes puros no estado de referência, relacionando esta razão com a variação da energia de Gibbs, obtendo-se:

$$\ln\left(\frac{x_i^S\gamma_i^S}{x_i^l\gamma_i^l}\right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,trp}}\left(\frac{T_{i,trp}}{T}-1\right) - \frac{Cp_i}{R}\left(\frac{T_{i,trp}}{T}-1\right) + \frac{\Delta Cp_i}{R}\ln\frac{T_{i,trp}}{T} \qquad (9)$$

em que $\Delta H_{i,fus}$ é a entalpia de fusão do componente *i*, $T_{i,trp}$ é a temperatura do ponto triplo do componente *i*, ΔCp_i é a diferença entre a capacidade calorífica do componente *i*, nas fases sólida e líquida.

A Equação 9 não considera a transição de fases que pode ocorrer no estado sólido, fazendo com que mais um termo de entalpia relacionado à mesma deixe de ser adicionado. Além disso, a temperatura do ponto triplo é, na maioria das vezes muito próxima da temperatura de fusão, e a diferença entre as entalpias de fusão a estas temperaturas é praticamente desprezível, podendo-se assim substituir a temperatura do ponto triplo pela temperatura de fusão do componente e utilizar a entalpia de fusão a esta mesma temperatura. Mais uma simplificação da equação ocorre ao se considerar que capacidades caloríficas das fases líquida e sólida não diferem significativamente, e a contribuição do termo entalpia é superior aos termos das capacidades caloríficas (Koretsky, 2007). Com isso, a Equação 9 pode ser simplificada a:

$$\ln\left(\frac{x_i^S\gamma_i^S}{x_i^l\gamma_i^l}\right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,fus}}\left(\frac{T_{i,fus}}{T}-1\right) \qquad (10)$$

Outra simplificação que pode ser considerada apenas para alguns sistemas graxos é a não formação de uma solução na fase sólida em toda a faixa de composição dos diagramas, ou seja, há uma imiscibilidade dos componentes nesta fase e os compostos cristalizam-se como um sólido puro. Então, a atividade do componente *i* na fase sólida no equilíbrio, representada por $x_i^S\gamma_i^S$ pode ser substituída pela atividade do sólido puro ($x_i^S\gamma_i^S = 1$). Dessa forma a Equação 10 torna-se:

$$\ln\left(\frac{1}{x_i^l\gamma_i^l}\right) = \frac{\Delta H_{i,fus}}{RT_{i,fus}}\left(\frac{T_{i,fus}}{T}-1\right) \qquad (11)$$

4.5. Modelos para Coeficientes de Atividade

O coeficiente de atividade de um componente é utilizado para representar o desvio da idealidade do mesmo na fase líquida. Esses desvios surgem devido às interações entre moléculas diferentes relacionadas com a energia de Gibbs em excesso (g^E), dependendo da composição da mistura, temperatura e, em menor proporção para a fase líquida, da pressão. Para obter-se a equação do coeficiente de atividade necessita-se definir a energia de Gibbs parcial molar em excesso ($\overline{g_i^E}$), conforme demonstrado na Equação 12 (Koretsky, 2007; Prausnitz et al., 1999; Smith et al., 2007).

$$RT \cdot ln\gamma_i = \bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{12}$$

sendo que n_T é o número de moles totais da mistura, n_i é o número de moles do componente (*i*) na mistura e γ_i é o coeficiente de atividade do componente (*i*).

Existem diversos modelos termodinâmicos que podem ser utilizados para se calcular o coeficiente de atividade, entretanto os modelos de Margules 2 e 3 sufixos, e NRTL, são os mais utilizados em nosso grupo de estudo, e apresentaram bons resultados (Carareto et al., 2011; De Matos et al., 2015; Maximo et al., 2013). Sendo assim, esses foram os modelos empregados nesse trabalho.

4.5.1. Modelo de Margules 2 e 3 sufixos

A equação de Margules representa um modelo empírico no qual as constantes (parâmetros de interação) são obtidas através de um ajuste dos dados experimentais. Nesse modelo considera-se que não há variação na entropia e no volume do sistema quando os compostos são misturados (Equação 13).

$$g^E = Ax_i x_j \tag{13}$$

A expressão para o coeficiente de atividade mais conhecida como Margules 2 sufixos surge ao se substituir a Equação 13 na Equação 12. Ela é utilizada para representar a fase líquida e representa bem o desvio da idealidade de misturas líquidas simples, isto é, misturas de moléculas de tamanhos, formas e naturezas químicas similares (Sandler, 2006).

$$RTln\gamma_i = Ax_j^2 \qquad ou \qquad RTln\gamma_j = Ax_i^2 \tag{14}$$

em que A é uma constante empírica com unidades de energia, características dos componentes 1 e 2, que depende da temperatura, mas não da composição, podendo ser positiva ou negativa.

De maneira geral, uma equação mais complexa é necessária para representar adequadamente a energia de Gibbs em excesso de soluções binárias, porque as condições de contorno dadas antes da Equação 13 devem ser obedecidas independentemente da complexidade da solução, então uma extensão conveniente é escrever uma série de expansão (Equação 15) (Prausnitz et al., 1999).

$$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \cdots] \tag{15}$$

sendo que A, B, C e D são os parâmetros dependentes da temperatura que devem ser ajustados aos dados experimentais. O número de parâmetros que devem ser utilizados para representar os dados experimentais depende da complexidade molecular da mistura, da qualidade dos dados e do número de pontos avaliados (Prausnitz et al., 1999).

Quando os parâmetros A e B são diferentes de zero, e os parâmetros C e D são iguais a zero, encontra-se a equação de Margules 3 sufixos que é utilizada para representar os coeficientes de atividade dos compostos em uma mistura binária (Equação 16).

$$RTln\gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad ou \quad RTln\gamma_2 = (A + 3B)x_1^2 - 4Bx_1^3 \tag{16}$$

4.5.2. NRTL

O modelo NRTL (*non-random, two-liquid*) se baseia no conceito de composição local, sendo aplicado a sistemas que possuem tanto miscibilidade parcial quanto miscibilidade total. A equação NRTL para a energia de Gibbs em excesso é dada pelas Equações 17, 18 e 19 (Prausnitz et al., 1999).

$$\frac{g^E}{RT} = x_1x_2\left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1+x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2+x_2G_{12}}\right) \tag{17}$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \qquad e \qquad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

(18)

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \qquad e \qquad G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \qquad (19)$$

em que g_{ij} é um parâmetro de energia característico das interações *i-j*, α_{ij} é um parâmetro relacionado a não aleatoriedade da mistura, sendo que quando α_{12} é igual a zero, a mistura é completamente aleatória. A equação NRTL é obtida a partir de uma base molecular e oferece vantagens para sistemas que apresentam grandes desvios da idealidade, fornecendo uma boa representação dos dados experimentais se o cuidado é exercido na redução de dados para obter parâmetros ajustáveis. Sendo assim, o coeficiente de atividade é representado pelas Equações 20 e 21 (Koretsky, 2007; Prausnitz et al., 1999)

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

(20)

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

(21)

4.5.3. Diagramas de equilíbrio sólido-líquido

O comportamento do equilíbrio de fases é normalmente representado por meio do diagrama de fases. O diagrama de fases é uma representação gráfica do estado físico de uma ou mais substâncias em diversas condições de temperatura ou pressão em função da composição, que representam o número de fases que ocorrem em equilíbrio. Ele permite definir não apenas uma faixa de composição aceitável, mas também aperfeiçoar a ordem de adição de diferentes matérias-primas (Prausnitz et al., 1999).

O diagrama de fases é uma espécie de mapa, que no caso do ESL, pode fornecer informações sobre a fase sólida e as temperaturas relacionadas às transformações de cada fase sólida, dando orientações para a melhor maneira de separar compostos de uma mistura (Maximo et al., 2019).

Os compostos de uma mistura podem gerar alguns tipos de sistemas quando estão em equilíbrio sólido-líquido, dependendo de suas características. Esses sistemas são classificados de acordo com o número de componentes, suas propriedades e miscibilidade. Com o aumento do número de componentes do sistema, aumenta-se também as suas possíveis combinações e a complexidade do mesmo. A Tabela 4.3 apresenta os principais tipos de sistemas obtidos com até dois componentes (Carareto, 2010).

Tabela 4.3. Classificação de sistemas heterogêneos em equilíbrio sólido-líquido.

Número de componentes	Classe	Grupo	Propriedades
1	I		Uma simples modificação
		a	Ponto triplo abaixo da pressão atmosférica
		b	Ponto triplo acima da pressão atmosférica
	II		Várias modificações
		a	Todas modificações estáveis
		b	Uma modificação instável
2	I		Componentes imiscíveis na fase sólida
		a	Componentes não formam um composto estequiométrico
		a_1	Componentes completamente miscíveis na fase líquida
		a_2	Componentes parcialmente miscíveis na fase líquida
		a_3	Componentes imiscíveis na fase líquida
		b	Componentes formam um composto estequiométrico
		b_1	Composto estável até o seu ponto de fusão
		b_2	Composto instável até o seu ponto de fusão
	II		Componentes completamente miscíveis na fase sólida
		a	Componentes não formam um composto sólido
		a_1	Curva de fusão sem um máximo ou mínimo
		a_2	Curva de fusão exibe um máximo ou mínimo
		b	Componentes formam um composto sólido
	III		Componentes parcialmente miscíveis na fase sólida
		a	Componentes possuem pontos de fusão próximos
		b	Componentes possuem pontos de fusão distantes

Adaptado de: Nývlt (1977).

Muitos tipos de diagramas de fases, complexos ou não, são formados a partir dos diversos sistemas de equilíbrio sólido-líquido. Os principais diagramas de fase do ESL são classificados entre os que apresentam ponto eutético, os que formam uma solução sólida, os que possuem um ponto peritético. Além disso, há aqueles que apresentam uma reação metatética ou ainda um comportamento monotético.

O ponto eutético (Figura 4.5(a)) é a região no diagrama de fases em que dois componentes puros A e B, na forma sólida, estão em equilíbrio com uma solução líquida de composição específica x_E. Ele ocorre no ponto mínimo da intersecção entre um soluto A e um solvente B, quando a temperatura de fusão de A diminui com a adição de B, e a temperatura de fusão de B diminui com a adição de A. A reação eutética é isotérmica e reversível em que uma fase líquida é transformada em duas (ou mais) fases sólidas diferentes durante o resfriamento de um sistema. A reação de equilíbrio ocorre ao longo da linha eutética à temperatura eutética (T_E). Na composição eutética (x_E), as composições das fases líquida e sólidas formadas na reação são iguais. O diagrama apresenta, neste caso, duas regiões heterogêneas compostas de um sólido A puro misturado com uma fase líquida miscível e um composto sólido B misturado na fase líquida miscível (Gamsjäger et al., 2008; Koretsky, 2007; Maximo; Costa; et al., 2014).

O ponto peritético (Figura 4.5(b)) ocorre em sistemas que possuem dois componentes A e B, que formam um composto intermediário C em proporções estequiométricas em relação aos compostos puros. Nesse diagrama pode existir um comportamento de fusão incongruente, em que há o aparecimento do ponto peritético abaixo de uma certa temperatura e forma uma regiões com o composto peritético + líquido, o composto peritético + sólido A e o composto peritético + sólido B. Outro comportamento existente é o de fusão congruente, em que há a formação de um novo composto no sistema e dois perfis de eutético simples aparecem. A temperatura e composição do composto peritético é determinada pelo ponto máximo do perfil (Carareto, 2010; Koretsky, 2007; Maximo; Costa; et al., 2014).

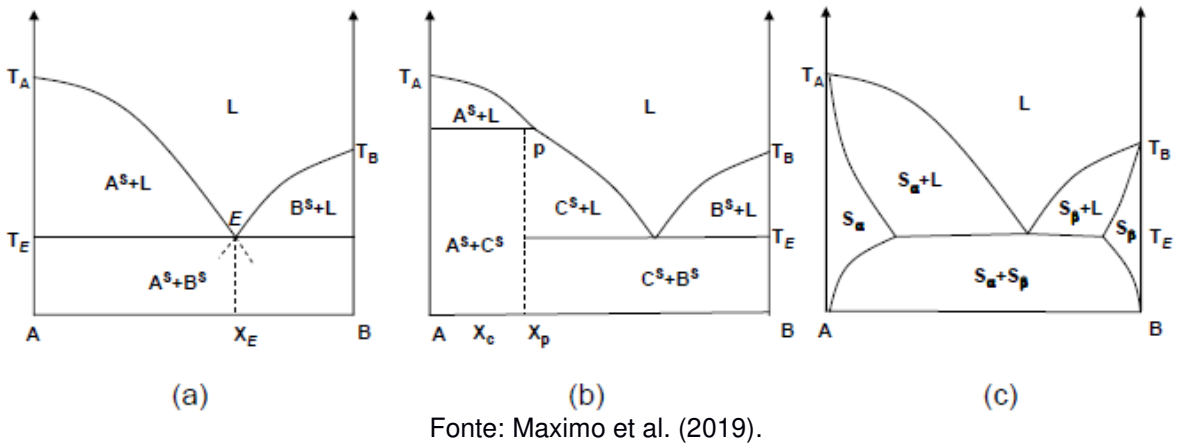
A reação peritética é uma reação isotérmica e reversível entre duas fases, uma líquida e uma sólida, que forma N-1 novas fases sólidas a partir do resfriamento de um sistema binário, ternário ou de maior ordem, em que N é o número de componentes presentes no sistema. O ponto peritético é definido pela composição (x_P)

e temperatura peritética (T_P) que garantem que a composição do mesmo se encontre entre as composições das fases líquida e sólida que o formam (Gamsjäger et al., 2008).

Alguns sistemas podem apresentar solubilidade parcial, fazendo com que ocorra a formação de uma solução sólida nos extremos dos diagramas de fases (Figura 4.5(c)). Isso acontece porque as duas estruturas de cristal são tão parecidas que a estrutura cristalina de cada uma não varia com as mudanças na composição e as substâncias que formam a mistura solidificam-se em estruturas cristalinas independentes. A formação de uma solução sólida altera o comportamento do perfil de fusão dos sistemas, mais especificamente o início da temperatura de fusão. No caso dos sistemas lipídicos, as soluções sólidas são particularmente interessantes porque podem ser intencionalmente desenvolvidas de tal forma que as propriedades físico-químicas possam ser ajustadas a requisitos específicos (Koretsky, 2007).

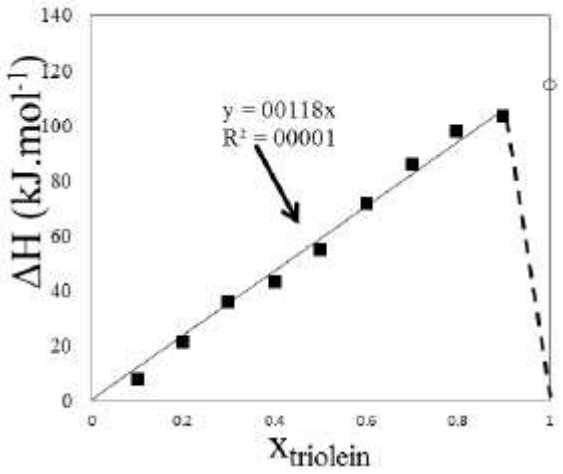
A formação de uma solução sólida entre os compostos da mistura pode ser verificada através do gráfico de *Tammann* ou por imagens ópticas, por exemplo. Em um diagrama de *Tammann,* a entalpia da reação eutética ou peritética é plotada em relação à composição da mistura, e está representado na Figura 4.6. Sendo assim, os intervalos de concentração de regiões de duas fases associadas a pontos eutéticos ou peritéticos podem ser identificados. Isso é possível porque, na ausência de formação de solução sólida, os valores de entalpia de tais reações devem tender para um valor de entalpia de zero nos extremos do diagrama de fases. Além disso, o maior valor de entalpia é atingido exatamente na composição do ponto eutético ou peritético.

Figura 4.5. Representação dos diagramas de fases encontrados nos sistemas graxos: (a) com formação de ponto eutético; (b) com formação de ponto peritético; (c) com solubilidade parcial na fase sólida.



Fonte: Maximo et al. (2019).

Figura 4.6. Diagrama de Tamman do sistema trioleína + ácido láurico.



Fonte: De Matos et al. (2015).

Para todos os tipos de diagrama de fases encontrados nos sistemas graxos cabe a definição da linha *liquidus* e da linha *solidus*. Pode-se existir acima da linha *liquidus* apenas líquido e abaixo da linha *solidus* apenas sólido. Por exemplo, na Figura 4.5(a), a linha *liquidus* é dada pela linha que liga o ponto T_A, que é a temperatura de fusão do composto A, ao ponto E, que é o ponto eutético e desse até T_B, que é a temperatura de fusão do composto B. A linha *solidus* é representada pela linha T_E que é a temperatura do ponto eutético. A mesma descrição pode ser feita para as Figuras 4.5(b) e 4.5(c), sendo que em um mesmo diagrama de fases pode existir mais de uma linha *liquidus* e mais de uma linha *solidus*, obedecendo-se a definição acima.

Para as misturas graxas, muitos autores já mostraram que os seus diagramas podem apresentar os três tipos de comportamento acima mostrados (Carareto et al., 2014; Costa; Sardo; Rolemberg; Coutinho; et al., 2009; Robustillo et al., 2014).

Segundo Small (1986), sistemas graxos que diferem entre dois e quatro átomos de carbono nas cadeias graxas formadoras da mistura apresentam um ponto eutético e um ponto peritético, e sistemas que diferem de seis ou mais átomos de carbono apresentam apenas o ponto eutético. Entretanto, Costa et al. (2009a) constatou que os sistemas binários de ácidos graxos saturados com diferença de seis átomos de carbono entre suas cadeias carbônicas também possuem ponto peritético.

Ele se localiza muito próximo ao ponto eutético (±3 K acima) dificultando a confirmação da sua existência.

Os diagramas de fases dos sistemas binários de ácidos graxos saturados têm se mostrado mais complexos do que os apresentados na Figura 4.5, uma vez que além dos pontos eutéticos e peritéticos diversos estudos observaram uma outra transição relacionada à reação metatética (Carareto et al., 2014; Costa; Rolemberg; et al., 2009; Costa; Sardo; Rolemberg; Coutinho; et al., 2009; Costa; Sardo; Rolemberg; Ribeiro-Claro; et al., 2009; Robustillo et al., 2014; Ventolà et al., 2006).

A reação metatética é isotérmica e reversível de uma fase de mistura sólida β que é transformada em uma fase sólida diferente α mais uma fase líquida *l* durante o resfriamento de um sistema. A transformação de equilíbrio ocorre ao longo da linha metatética caracterizada pela temperatura metatética. A composição metatética e temperatura definem o ponto metatético, que fica entre as composições de líquido *l* e fase sólida α (Gamsjäger et al., 2008).

4.6. Determinação experimental dos diagramas de fases

A maior dificuldade encontrada para determinar-se experimentalmente os diagramas de fases dos sistemas é o estabelecimento do equilíbrio, uma vez que ele é obtido incompleta e lentamente. Os diagramas de fase podem ser obtidos experimentalmente por dois métodos: os métodos estáticos e os métodos dinâmicos (Haase; Schönert, 1969).

4.6.1. Métodos Estáticos

Assume-se nos métodos estáticos que o equilíbrio de fases é estabelecido em um sistema heterogêneo, e de acordo com o procedimento empregado pode ser subdividido em métodos analíticos e sintéticos (Nývlt, 1977).

4.6.1.1. Métodos Analíticos

Nesse método forma-se uma fase sólida em excesso, ou seja, uma fase líquida saturada em uma temperatura, através da mistura dos componentes do sistema na proporção adequada. Em seguida, o sistema é mantido fechado e em temperatura constante por tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio. Após o estabelecimento do equilíbrio, amostras das fases líquida e sólida são retiradas e

analisadas (Carareto, 2010). Essa técnica possui algumas dificuldades de aplicação, como por exemplo:

- Pesagem em proporção adequada dos componentes para que se consiga obter no equilíbrio uma única fase sólida;
- Desenvolvimento de equipamento adequado para que se garanta realmente o estado de equilíbrio (temperatura, agitação, etc);
- Determinação de tempo adequado para se atingir o equilíbrio;
- Desenvolvimento de métodos para a retirada de amostra;
- Determinação precisa da composição das fases em equilíbrio.

4.6.1.2. Métodos Sintéticos

Para se obter um sistema com composição conhecida, esse método baseia-se no peso ou medida de componentes individuais, e assim, determina-se em qual estado a fase sólida desaparece. Este desaparecimento pode ser ocasionado por mudança lenta e gradual na temperatura do sistema (métodos politérmicos), ou pela adição de uma quantidade conhecida de solvente (métodos isotérmicos). Para se monitorar o desaparecimento da fase sólida pode-se utilizar métodos visuais ou através de propriedades físico-químicas ou físicas do sistema (Carareto, 2010).

4.6.1.2.1. Métodos Politérmicos

Pesam-se os componentes do sistema e os coloca em um recipiente fechado com agitação constante e temperatura crescente vagarosamente até que se consiga determinar a temperatura exata na qual o sólido dissolveu.

4.6.1.2.2. Métodos Isotérmicos

São adicionados a um sistema heterogêneo, cuja composição é conhecida, pequenas quantidades de solvente, e a temperatura é controlada termostaticamente. Após cada adição de solvente, o sistema é agitado durante um longo período a temperatura constante, e repete-se o procedimento até que o sólido desapareça. Para se calcular a composição do equilíbrio utiliza-se o componente inicial e a porção de solvente adicionada.

4.6.2. Métodos dinâmicos

O equilíbrio sólido-líquido nesse método é caracterizado quando um sistema de composição conhecida é resfriado ou aquecido continuamente e o perfil de temperatura é analisado durante o processo. Para a comprovação do equilíbrio pode-se utilizar propriedades físicas que identificam a mudança de fase do sistema, como entalpia, volume, condutância elétrica e propriedades ópticas. Além disso, para evitar um gradiente de temperatura e composição, a amostra deve ser tão pequena quanto possível. O instrumento usado para medir a temperatura deve estar inserido dentro da amostra para que não haja nenhuma diferença de temperatura entre a amostra e o aparelho medidor. Por esse motivo, há a necessidade de calibrar o medidor com sistemas conhecidos a fim de minimizar erros associados aos efeitos dos gradientes de temperatura e composição (Costa, 2004).

4.6.2.1. Análise térmica

A mudança na entalpia do sistema, que é refletida consequentemente em uma alteração da taxa de aquecimento ou resfriamento, comprova o aparecimento ou desaparecimento de uma fase na amostra. Com essa alteração obtém-se a temperatura em que ocorreu a transição de fases. Esta temperatura é obtida em função do tempo por meio de curvas de aquecimento ou resfriamento, entretanto determina-las com precisão nem sempre é possível (Wendhausen et al., 2004).

Dentre as principais técnicas termoanalíticas podem-se destacar a Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

4.6.2.1.1. Termogravimetria (TGA)

A Termogravimetria é uma técnica em que a massa de uma amostra é monitorada durante o programa de temperatura controlada. Utiliza-se termobalanças, que são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a medida em que ela é aquecida ou resfriada. As curvas de variação de massa em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo. As principais mudanças medidas

nesta técnica incluem: a evaporação, a sublimação, a decomposição e a oxidação (Ionashiro, 2004; Matos, 2012).

4.6.2.1.2. Análise térmica diferencial (DTA)

Utiliza-se uma amostra referência com propriedades térmicas semelhantes às da amostra a ser analisada, mas que não apresenta mudança de fase na mesma região da amostra estudada. A amostra referência e a amostra em estudo são aquecidas ou resfriadas simultaneamente em condições iguais. Durante a transição de fase que ocorre na amostra, a temperatura permanece constante e há uma diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência, que é medida e considerada a temperatura de transição de fases. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registram a diferença entre a temperatura da referência (T_R) e a temperatura da amostra (T_A), ou seja, ($T_R - T_A = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear (Carareto, 2010; Ionashiro, 2004).

4.6.2.1.3. Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)

Essa técnica é derivada da análise térmica diferencial (DTA). Nela, uma referência e uma amostra são submetidas a aquecimento numa taxa constante e o equipamento detecta a diferença de temperatura entre elas e calcula a quantidade de calor absorvida ou liberada pela amostra, quando há a ocorrência de algum evento térmico. Na sessão 4.7 – “Calorimetria Exploratória Diferencial” a técnica será explicada com maiores detalhes.

4.6.2.2. Observação visual

A amostra é aquecida ou resfriada em um recipiente transparente, e observa-se o aparecimento ou desaparecimento da fase líquida junto com a temperatura na qual ocorre a transição. A mudança de fase também pode ser reconhecida por uma mudança de cor, do índice de refração, turbidez. Essa técnica é bastante simples, entretanto requer muita habilidade do operador para a determinação da temperatura de equilíbrio (Barbosa, 2012; Carareto, 2010).

4.6.2.3. Método dilatométrico

O volume da amostra é medido em função da temperatura em um dilatômetro e a mudança no número de fases é percebida por um salto na curva do volume versus temperatura.

Para cada sistema é necessário escolher um método através da análise de diversas considerações, e até experimentos preliminares, fazendo com que seja impossível recomendar um método simples que possa ser aplicado universalmente para todos os tipos de sistemas.

4.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um dos instrumentos analíticos mais frequentemente utilizados no campo dos óleos e gorduras. Hoje já é uma técnica consolidada para caracterizar as propriedades físicas de muitos materiais. A possibilidade de utilizar o DSC para caracterizar óleos e gorduras foi testada há mais de 50 anos. A grande variedade de diferentes aplicações investigadas durante este período reflete a diversidade e complexidade dos materiais de óleos e gorduras, bem como a versatilidade da técnica DSC (Tan; Che Man, 2002).

De acordo com a Confederação Internacional para Análises Térmicas e Calorimetria (ICTAC) define-se Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como “uma técnica na qual a taxa do fluxo de calor (energia) para uma amostra é monitorada em função do tempo ou da temperatura enquanto a temperatura da amostra, em um ambiente específico, é programada”. Os DSCs se distinguem de outros calorímetros pois possuem um modo de operação dinâmico, ou seja, pode operar com a aplicação de vários modos de operação. Além disso, o sinal medido é proporcional a taxa de fluxo de calor, permitindo que as dependências de tempo de uma transição sejam observadas com base na curva da taxa de fluxo de calor (Höhne et al., 2003).

As transições de fases, ou seja, mudança de um estado físico da matéria para outro, são governadas pelas forças intermoleculares. Essas forças são responsáveis pela união das moléculas independentemente do estado físico em que a mesma se encontre (sólido, líquido ou gasoso) e elas são maiores, quanto maior for o estado de agregação da substância, aumentando dessa forma, do estado gasoso para o sólido (Carareto, 2010).

Para tirar as moléculas, no estado sólido, do arranjo cristalográfico ordenado, para um arranjo mais desordenado que ocorre na fase líquida, com distâncias um pouco maiores entre as moléculas, é necessário fornecer energia a elas. Essa energia fornecida será maior quanto maior for o estado de agregação das moléculas. Por exemplo, a energia fornecida para fundir a amostra tem que ser maior que a energia fornecida para que ocorra um rearranjo dessas moléculas em outra estrutura cristalina (Carareto, 2010).

A mudança no estado de agregação de uma substância promove a absorção ou desprendimento de calor sem que ocorra a variação da temperatura. Dessa maneira, o DSC determina o calor de transição, (Q), que é consumido ou liberado durante um evento térmico que ocorre na amostra, ou seja, mede o fluxo de calor dentro (endotérmico) ou fora (exotérmico) de uma amostra passando por uma mudança de fase (Carareto, 2010; Tan; Che Man, 2002).

4.7.1. Tipos de calorímetros exploratórios diferenciais (DSCs)

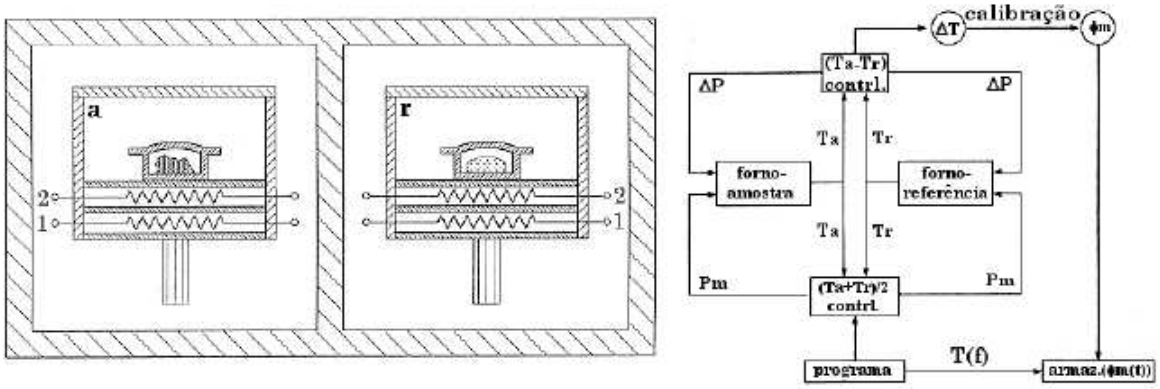
Comparando-se um DTA com um DSC é possível notar grande semelhança entre ambos, entretanto, no DTA o sinal medido é a diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura, já o DSC mede a diferença de energia fornecida para a amostra e para a referência em função da temperatura. Apesar de ambos monitorarem constantemente a temperatura, o DTA oferece apenas uma análise qualitativa dos eventos térmicos que ocorrem na amostra, diferentemente do DSC que propicia uma análise quantitativa dos eventos, uma vez que é calibrado para medir o fluxo de calor através de uma diferença de temperatura (DSC de fluxo de calor) ou fornecer ao sistema um fluxo de calor e quantificá-lo de modo que este fluxo seja suficiente para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (DSC de compensação de potência) (Costa, 2004).

Os DSCs consistem de três principais componentes: o primeiro componente é o módulo que inclui a base e a célula, o segundo é o controlador (*software* de análise de dados) e o terceiro é o acessório de resfriamento (Matos, 2012).

4.7.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial de Compensação de Potência

Quando ocorre uma variação de temperatura entre a amostra estudada e a referência, no DSC de compensação de potência, ela é compensada através de uma mudança do calor fornecido para o aquecimento, ou seja, ocorre uma mudança na energia elétrica fornecida, de modo a anular essa diferença. Essa energia elétrica, através de instrumentos calibrados previamente, é convertida em fluxo de calor, e, portanto, a amostra e a referência permanecem na mesma temperatura. A Figura 4.7 representa um DSC de compensação de potência (Bernal et al., 2002; Brown, 1998; Carareto, 2010).

Figura 4.7. Esquema de um DSC com compensação de potência (Perkin-Elmer Corp.). a- forno com a amostra; r- forno com a referência; 1- resistência de aquecimento; 2- termômetro de resistência de platina; Ta- temperatura do forno da amostra; Tr- temperatura do forno



Fonte: Costa (2004).

Um calorímetro de compensação de potência consiste em dois fornos separados isotermicamente, cada um com um sensor de temperatura e uma resistência para aquecimento, e produzidos através de uma liga platina-irídio. Os microfornos são colocados separados em um bloco de alumínio de temperatura constante cuja faixa de operação varia de 98,15K (se resfriado com nitrogênio líquido) até 998,15K.

No processo de aquecimento, para que a temperatura do sistema seja uniforme, a mesma potência é fornecida para os microfornos, através de um circuito de controle, a fim de alterar sua temperatura principal de acordo com a taxa de aquecimento predefinida. Então, quando uma assimetria térmica acontece, devido alguma reação existente na amostra, por exemplo, ocorre uma diferença de temperatura entre os microfornos em que está localizada a amostra e a referência,

diferença essa que é detectada pelo circuito de controle do equipamento. A fim de compensar essa diferença, o equipamento fornece um aumento ou queda proporcional na energia elétrica, que é convertida em fluxo de calor através de programas computacionais e calibrações prévias feitas no equipamento. Esse processo, garante que a temperatura entre a amostra e a referência se mantenham iguais, através do controle da quantidade de calor enviada aos microfornos (Carareto, 2010; Höhne et al., 2003).

Sendo assim, o DSC de compensação de potência mede a diferença na potência de entrada dos aquecedores, ou seja, d(ΔQ)/dt ou d(ΔH)/dt (Ionashiro , 2004).

4.7.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial de Fluxo de Calor

O equipamento utilizado nesse trabalho é o DSC de fluxo de calor tipo disco, pois ele tem alta sensibilidade e permite altas taxas de aquecimento. Na Figura 4.8 está representado esse tipo de DSC.

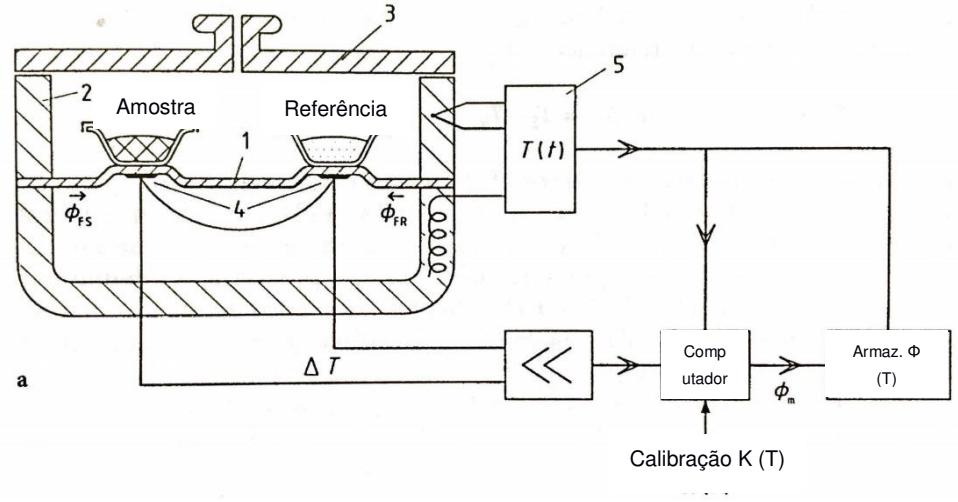
O disco termoelétrico, normalmente feito da liga constantan (cobre e níquel), é o principal componente do DSC, sendo o mais simétrico possível, a fim de que haja um fluxo de calor constante e teoricamente igual em todas as direções. Ele possui duas plataformas elevadas para manter a amostra e a referência, que são conectadas ao bloco de aquecimento (base) por tubos de paredes finas que criam resistências térmicas entre as plataformas e a base. Além disso, a amostra e a referência devem ser colocadas simetricamente em relação ao centro do disco. Abaixo desse disco, para a aquisição de temperatura existem termopares feitos da liga cromo-alumel, que cobrem a área de suporte do respectivo recipiente, de modo que a calibragem pode ser realizada de forma independente da posição da amostra no interior do recipiente. Esse sistema está inserido em um forno de prata e submetido a temperatura controlada (Carareto, 2010; Höhne et al., 2003; Matos, 2012).

Ao supor que o fluxo de calor é constante e uniforme em todo o disco e que o sistema possui uma simetria ideal, é possível considerar que a amostra e a referência, que possuem propriedades semelhantes, ao receber esse fluxo de calor permanecerão em temperaturas iguais. Portanto, o potencial elétrico é zero, uma vez que saem da amostra e da referência taxas iguais de fluxo de calor. Se há perturbação

do equilíbrio devido a algum evento térmico na amostra, gera-se uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência, e a partir dela contabiliza-se o fluxo de calor (Matos, 2012).

É necessário que seja feita a calibração do equipamento para que se obtenha resultados precisos. A calibração de um DSC de fluxo de calor deve ser realizada em três etapas: calibração da linha zero, calibração da constante da célula e calibração da temperatura (Matos, 2012).

Figura 4.8. Esquema do equipamento de DSC: 1- disco de Constantan, 2- forno, 3- tampa, 4- termopares, 5- controlador, K- fator de calibração, ϕ- fluxo de calor.



Adaptado de: Höhne et al. (2003).

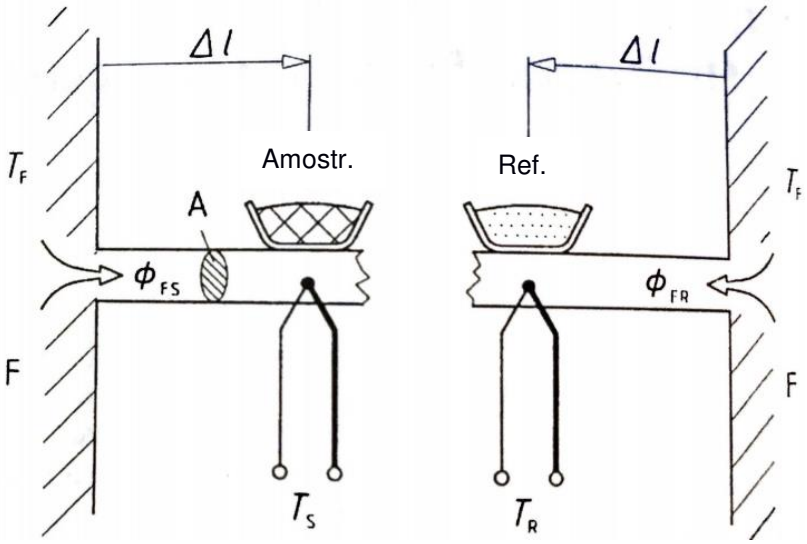
4.7.2. Modelagem Matemática do DSC de fluxo de calor

Em todos os DSCs, uma diferença de temperatura ΔT- dada como voltagem - é o sinal de medição original. Em quase todos os instrumentos, uma taxa de fluxo de calor é atribuída internamente ao ΔT. Independentemente se o usuário obteve ΔT ou taxa de fluxo de calor do respectivo DSC, o conhecimento da relação funcional entre o sinal medido e a quantidade procurada (a taxa de fluxo de calor real consumida ou produzida pela amostra) é importante para (Höhne et al., 2003):

- A atribuição da taxa de fluxo de calor real relacionada ao tempo para ΔT;
- A determinação de calores parciais de reação;
- A avaliação das influências dos parâmetros operacionais e propriedades do sistema de medição;
- A estimativa da incerteza global de medição.

No DSC, há a quantificação de qualquer evento térmico pelo qual a amostra tenha passado. Então, a relação entre o sinal gerado pelo equipamento, ΔT, e o fluxo de calor medido ou calculado, ϕ_m, pode ser derivada com vários graus de aproximação do valor real desejado do fluxo de calor, ϕ_r. Nesse trabalho serão demonstradas duas aproximações que são geralmente empregadas nas formulações de curvas térmicas diferenciais obtidas pelo equipamento (Höhne et al., 2003). A Figura 4.9 mostra um esquema do forno com os fluxos de calor gerados no equipamento e será utilizada para auxiliar as deduções.

Figura 4.9. DSC de fluxo com modelo para aproximação zero (modelo linear). S- temperatura da amostra, R- Temperatura da referência, F- Forno, A- seção transversal de condução de calor entre o forno e a amostra e referência, Δl- diferença entre o ponto de medida da temperatura e o forno, Amostr.- Amostra, Ref.- Referência.



Fonte: Höhne et al. (2003)

4.7.2.1. Quantificação Matemática em Estado Estacionário

Para quantificar matematicamente o fluxo de calor em estado estacionário, deve-se fazer algumas considerações:

- Estado estacionário dos fluxos de calor;
- Leva-se em consideração a resistência térmica entre o forno e a amostra, ou seja, não há interações entre a amostra e a referência;
- Apenas as capacidades caloríficas da amostra e da referência são levadas em consideração;
- A temperatura da amostra é igual à temperatura medida;

- Não há fluxo de calor para as vizinhanças.

A equação de condução no estado estacionário de Biot-Fourier (Equação 22) pode representar o fluxo de calor, a partir das considerações feitas acima.

$$\frac{|\vec{\phi}|}{A} = -\lambda|grad\ T| \tag{22}$$

Em que $\frac{|\vec{\phi}|}{A}$ é a quantidade do fluxo de calor, proporcional ao gradiente de temperatura, sendo que λ é o fator de proporcionalidade.

Em um modelo de referência de uma dimensão e considerando que o sistema está em simetria térmica, o fluxo de calor do forno para a amostra (ϕ_{FA}), é igual ao fluxo de calor do forno para a referência (ϕ_{FR}), representada pela Equação 23:

$$\frac{\phi_{FA}}{A} = -\lambda\frac{(T_F - T_A)}{\Delta l} \quad e \quad \frac{\phi_{FR}}{A} = -\lambda\frac{(T_F - T_R)}{\Delta l} \tag{23}$$

$$\phi_{FA} = \phi_{FR} \qquad com \qquad T_A = T_R \tag{24}$$

Em que T_F é a temperatura do forno, T_A a temperatura da amostra, T_R a temperatura de referência e Δl a distância da parede do forno até a amostra ou a referência.

Se um fluxo de calor é produzido na amostra, a temperatura da amostra varia em relação à temperatura da referência de um valor ΔT_A ($T_F - T_A$) e produz uma queda no fluxo de calor $\Delta\phi_{FA}$ entre a amostra e o forno. Quando o estado estacionário é novamente alcançado, a mudança de $\Delta\phi_{FA}$ deve ser igual a ϕ_r:

$$\Delta\phi_{FA} = \phi_r = -\frac{A.\lambda}{\Delta l}\Delta T_A \tag{25}$$

Como nada se alterou na referência:

$$\Delta T_A = \Delta T_{AR} = T_A - T_R \tag{26}$$

$$\phi_r = \Delta\phi_{AR} = \phi_{FA} - \phi_{FR} \tag{27}$$

$$\phi_r = -\frac{A.\lambda}{\Delta l}(T_A - T_R) = -\frac{A.\lambda}{\Delta l}\Delta T_{AR} \quad (28)$$

$$\Delta\phi_{FA} = -K\Delta T \quad (29)$$

A constante K é dada pelas propriedades de condução de calor entre a amostra e a referência. Isto significa que em um estado estacionário o fluxo de calor medido é diretamente proporcional à variação de temperatura (Bernal et al., 2002 e Höhne et al., 2003).

Um processo endotérmico na amostra, cria um $\Delta T < 0$ e $\Delta\phi > 0$, ou seja, flui calor do disco para a amostra. O recíproco ocorre para um processo exotérmico (Bernal et al., 2002).

4.7.2.2. Quantificação Matemática em Estado não Estacionário

Como o sistema não está no estado estacionário, a amostra manifesta eventos térmicos, endotérmicos (ϕ_r positivo) ou exotérmicos (ϕ_r negativo), gerando uma variação de temperatura que se modifica ao longo do tempo, gerando um fluxo de calor, ϕ_r, que pode ser calculado aplicando um balanço de energia para os fluxos de calor na amostra e na referência:

$$Cp_A \frac{dT_A}{dt} = \phi_{FA} - \phi_r \quad (30)$$

Com $\Delta T = T_A - T_R$:

$$Cp_A \frac{dT_A}{dt} + Cp_A \frac{d\Delta T}{dt} = \phi_{FA} - \phi_r \quad (31)$$

Por conseguinte, o seguinte é válido para a amostra de referência ($\phi_r = 0$ pela definição):

$$Cp_R \frac{dT_R}{dt} = \phi_{FR} \quad (32)$$

Em que Cp_A e Cp_R são as capacidades caloríficas da amostra e da referência, respectivamente, T_A e T_R são as temperaturas da amostra e da referência, respectivamente, t é o tempo, ϕ_{FA} e ϕ_{FR} são as taxas de fluxo entre o forno e a amostra e entre o forno e a referência, respectivamente e ϕ_r é a taxa de fluxo de calor real.

Desenvolvendo as equações 31 e 32 e subtraindo-as, encontra-se a equação para o fluxo real:

$$\phi_{FA} - \phi_{FR} = (Cp_A - Cp_R)\frac{dT_R}{dt} - Cp_A\frac{d\Delta T}{dt} + \phi_r \quad (33)$$

$$\phi_{FA} = \frac{(T_F - T_A)}{R_{FA}} \; e \; \phi_{FR} = \frac{(T_F - T_R)}{R_{FR}} \quad (34)$$

Em que R_{FA} e R_{FR} são as resistências térmicas globais entre o forno e as amostras. No caso de simetria térmica, tem-se $R_{FA} = R_{FR} = R$.

$$\phi_r = -\frac{\Delta T}{R} - (Cp_A - Cp_R)\frac{dT_R}{dt} - Cp_A\frac{d\Delta T}{dt} \quad (35)$$

Sendo R a resistência térmica efetiva para “carregar ou descarregar” e Cp_A a capacidade calorifica da amostra.

Essa equação relaciona o fluxo de calor de reação pesquisado com o sinal medido. O segundo termo a direita da igualdade da Equação 35 representa a assimetria térmica do sistema e considera as capacidades caloríficas da amostra e da referência. O terceiro termo é contribuição da inércia térmica do sistema quando o sinal ΔT surge. A minimização do segundo termo pode acontecer através da calibração da linha de base (equipamento sem amostra e/ou referência) e utilizando um material de referência com capacidade próxima à da amostra durante as corridas experimentais (Höhne et al., 2003).

Em analogia ao carregamento ou descarregamento de um capacitor de capacidade C, uma constante de tempo pode ser similarmente definida para as taxas de calor:

$$\tau = Cp_A R \quad (36)$$

Considerando $\beta = \frac{dT_R}{dt}$, tem-se:

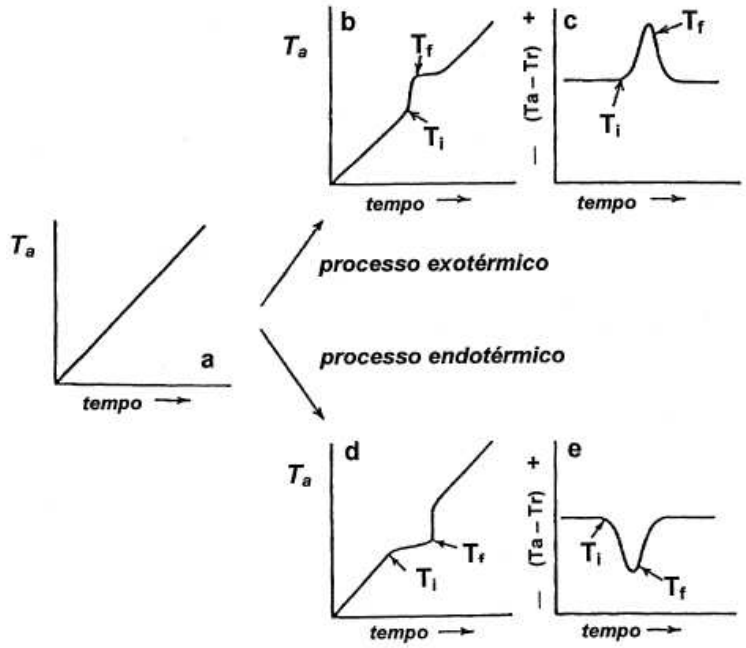
$$\phi_r(t) = -\frac{\Delta T(t)}{R} - (Cp_A - Cp_R)\beta - \frac{\tau}{R}\frac{d\Delta T(t)}{dt} \quad (37)$$

O sinal medido ΔT não é proporcional à taxa de fluxo de calor real ϕ_r.

4.7.3. Principais Eventos Térmicos em uma Curva Térmica Diferencial

As curvas de aquecimento de Le Chatelier acompanhavam a variação de temperatura de uma amostra em função do tempo, enquanto ela era aquecida. Caso não ocorresse nenhum fenômeno com a amostra, seja físico ou químico, observa-se para a variação da temperatura com relação ao tempo, uma linha reta (Figura 4.10 (a)). Se ocorresse um evento exotérmico, ou seja, com liberação de calor, havia um aumento da temperatura ao longo do processo, visualizada através de uma inflexão no perfil de temperatura x tempo (Figura 4. 10 (b – c)). Já um processo com absorção de calor, ou endotérmico, havia a diminuição da temperatura da amostra e uma inflexão conforme mostra a Figura 4. 10 (d – e) (Bernal et al., 2002).

Figura 4.10. Curva de aquecimento: a- quando não ocorre nenhum evento; b- quando ocorre processo exotérmico; c- idem b, porém para sistema térmico diferencial; d- quando ocorre processo endotérmico; e- idem d, porém para sistema térmico diferencial.



Fonte: Bernal et al. (2002).

No DSC de fluxo de calor, quando há um processo endotérmico, surge um pico positivo, pois o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à referência. Já no processo exotérmico, o pico é negativo. O DSC permite determinações quantitativas, estando a área dos picos relacionada com a energia envolvida no processo, sendo utilizados padrões para calibração do equipamento (Bernal et al., 2002).

Sendo assim, deve-se saber identificar os principais termos e eventos térmicos que ocorrem em uma curva térmica diferencial. Os principais termos usados para descrever as curvas térmicas diferenciais são:

- Linha base: Linha entre a temperatura inicial e a temperatura final do evento térmico, ou seja, é a parte da curva da taxa de fluxo de calor produzida pelo DSC durante condições de estado estacionário.
- Pico: Ocorre quando o estado estacionário é perturbado por influência endotérmica ou exotérmica, devido o resfriamento ou aquecimento da amostra. Apenas processos associados com o calor levam ao pico (Fusão, ou cristalização, por exemplo). Outras transições (transição vítrea, por exemplo) apenas gera mudanças na forma da curva medida;
- Temperatura inicial (T_I): Temperatura inicial do evento térmico, onde a curva térmica começa a se desviar da linha de base (início do pico);
- Temperatura final (T_F): Temperatura final do evento térmico, onde a curva volta a se encontrar com a linha de base (pico está completo);
- Temperatura *onset* (T_O): Ocorre na intersecção da tangente da linha de pico com a extrapolação da linha de base;
- Temperatura máxima de pico (T_P): Valor máximo medido ao longo do evento térmico, ou seja, valor máximo da diferença entre a curva dos valores medidos e a linha de base. Esse valor não representa a temperatura máxima na curva térmica diferencial.

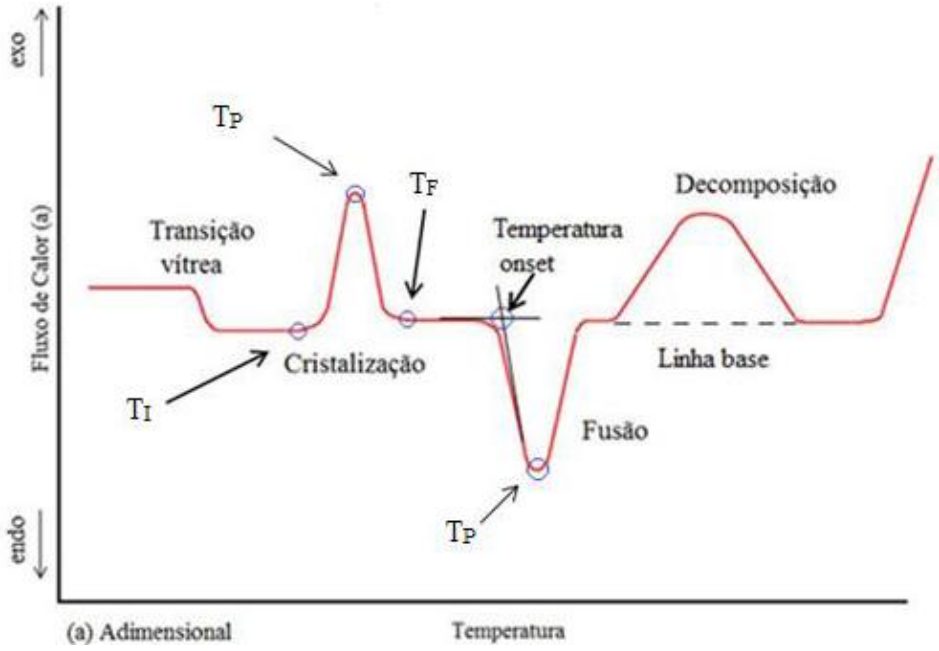
Os principais eventos térmicos envolvidos em uma curva térmica diferencial são:

- Transição vítrea: Transição de fases em que as substâncias possuem estruturas desordenadas, então, ela passa de uma fase amorfa sólida para a fase líquida sem que ocorra a fusão da substância, dando origem a um comportamento elástico na amostra. Nesse caso, há a mudança de linha de base sem a formação de picos (Bernal et al., 2002; Gibbs; DiMarzio, 1958);
- Cristalização: Processo natural ou artificial em que ocorre a formação de cristais sólidos a partir de uma solução homogênea. Envolve etapas de nucleação e crescimento de cristais (Matos, 2012);

- Fusão: Processo de transição de fase em que uma substância passa do estado sólido para o estado líquido. Nos calorímetros, a fusão é uma das transições mais comumente medidas, e são identificadas como um desvio na linha de base;
- Decomposição térmica: Ocorre devido ao calor, podendo ser exotérmica ou endotérmica. A reação de decomposição exotérmica pode liberar uma grande quantidade de energia, ocasionando uma explosão, e por esse motivo é essencial conhecer a temperatura e a entalpia da reação.

A Figura 4.11 apresenta os principais termos e eventos térmicos envolvidos nas curvas térmicas diferenciais.

Figura 4.11. Principais eventos térmicos em uma Curva Térmica Diferencial. Temperatura inicial do evento térmico (T_I), Temperatura final do evento térmico (T_F), Temperatura máxima de pico (T_P).



Fonte: Matos (2012).

4.7.4. Vantagens e Desvantagens da Técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica rápida, precisa e confiável para que se possa elaborar diagramas de ESL. Além de necessitar de pequenas quantidades de amostra permite determinar em um curto período as

transições que ocorrem no ESL, inclusive a ocorrência de pontos eutéticos e peritéticos, que não podem ser observados através das técnicas visuais.

Nos experimentos utilizando o DSC, a forma, posição e número de picos são úteis para análise qualitativa, enquanto a área sob os mesmos é de interesse quantitativo e, portanto, torna-se importante conhecer como fatores externos podem afetar essas características para análise adequada dos resultados e sua reprodutibilidade. Alguns desses fatores são a taxa de exploração, a taxa do fluxo de calor, a massa da amostra, a resistência térmica, a velocidade da reação e a cinética de dissolução (Bernal et al., 2002; Costa, 2004).

4.7.5. Calibração do equipamento

A calibração de um equipamento significa o conjunto de operações que estabelecem, sob condições especificadas, a relação entre os valores de uma quantidade indicada por um instrumento de medição ou sistema de medição e os valores correspondentes realizados pelas normas. A calibração precisa de procedimentos bem definidos e testados, adequados para serem feitos por usuários bem treinados no laboratório. Segundo a *German Society for Thermal Analysis* (GEFTA), para que um procedimento de calibração seja verdadeiramente eficaz é necessário, entre outras coisas, que a reprodutibilidade e a precisão do mesmo sejam as mais altas possíveis, que exista uma relação dos valores medidos com valores dos padrões primários reconhecidos internacionalmente e que as condições de calibração e de medida da amostra sejam as mais parecidas possíveis (Höhne et al., 2003).

O grau de confiabilidade do DSC depende da qualidade do DSC, do sistema de medição, dos parâmetros de medição e da disponibilidade de substâncias de calibração com propriedades precisamente medidas. Deve-se ter em mente que é a incerteza geral da calibração que gera a menor incerteza sistemática possível das medições (Höhne et al., 2003).

Como a natureza do sistema calorimétrico torna difícil que a energia ideal para calibração de um equipamento seja gerada eletricamente, utiliza-se um material de referência como substância de calibração. Esse material deve ser facilmente obtido em um estado puro, os dados de suas propriedades devem ser muito bem conhecidos, completamente estável, não higroscópico, não volátil, não causar danos fisiológicos e

não reagir com o material do instrumento, com a vizinhança e não deve sofrer reações com a luz. Já para a calibração da temperatura, essas substâncias necessitam ter pontos fixados pela *International Temperature Scale of* 1990 (ITS-90) (Höhne; Hemminger; Flammerseim, 2003).

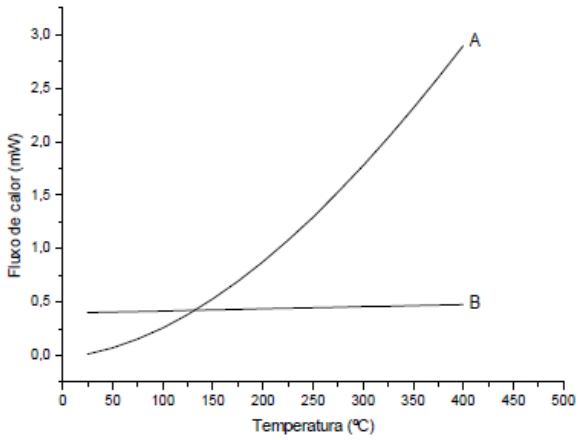
A célula de equilíbrio do equipamento de DSC utilizado nos experimentos necessita de três procedimentos específicos que consiste da calibração: da linha base, da constante da célula e da temperatura, a fim de se obter o calor e as informações sobre a temperatura corretos.

4.7.5.1. Calibração da linha de base

A calibração da linha de base é baseada no aquecimento da célula do equipamento vazia em uma faixa de temperatura que compreenda as que serão utilizadas no experimento. O comportamento ideal dessa calibração, seria uma linha reta horizontal, conforme mostra a curva B da Figura 4.12, pois como não há amostra na célula o fluxo de calor deveria ser igual a zero apresentando um mínimo de curvatura. Já uma linha base muito distante da ideal, possui uma maior curvatura, conforme mostrado na curva A da Figura 4.12.

No procedimento de calibração, o programa da TA *Instruments* é utilizado para calcular a curvatura e os valores de *offset* (distância entre um ponto da curva medida e a linha base) necessários para ajustá-la e zerar o sinal do fluxo de calor, minimizando o desvio entre o valor medido e o valor verdadeiro.

Figura 4.12. Curva de DSC para calibração da linha base do equipamento DSC.



Fonte: Carareto (2010).

4.7.5.2. Calibração da constante da célula

Essa calibração baseia-se na medição da temperatura de fusão de um padrão de calibração, que nesse trabalho, foi considerado o índio. Essa temperatura de fusão encontrada no equipamento é então comparada com dados na literatura, e a constante da célula é definida pela razão entre esses dois valores. A resistência térmica, ou curvatura inicial do pico, é medida da queda da temperatura que ocorre na amostra em relação à referência, pois teoricamente, a amostra padrão deveria fundir-se em temperatura constante, entretanto ao iniciar a fusão, ela passa a necessitar de mais calor, que é fornecido pelo equipamento, fazendo com que comece a existir uma diferença de temperatura entre o padrão e a referência, ou resistência térmica. Sendo assim, a resistência térmica entre esses dois pontos é a curva inicial do fluxo de calor *versus* a curva de temperatura no início do pico de fusão (Huang e Chen, 2000; Matsuoka e Ozawa, 1989a, 1989b).

4.7.5.3. Calibração da temperatura

A calibração da temperatura significa a atribuição inequívoca da temperatura indicada pelo instrumento à temperatura real. A temperatura verdadeira é definida por pontos fixos com o auxílio de substâncias de calibração. É razoável escolher como substâncias de calibração (nesse caso, o índio), se possível, as substâncias usadas para realizar os pontos fixos da ITS-90. A temperatura indicada pelo instrumento deve ser derivada das curvas medidas, o que geralmente requer a extrapolação para a taxa de aquecimento zero, a fim de eliminar/minimizar as influências dos parâmetros do instrumento e da amostra, se possível. Adicionalmente, podem-se utilizar outros padrões para a calibração, e então a correção da temperatura é feita a partir de um ajuste cúbico (Höhne et al., 2003).

A calibração do DSC, bem como as substâncias de referência, contribui para a correta leitura da temperatura de ocorrência do evento térmico e sua energia liberada ou absorvida por ele. Após a calibração, os parâmetros podem ser salvos e armazenados na unidade de DSC ou em um arquivo de calibração (Chen et al., 1996).

Os padrões de referência selecionados para a calibração do DSC foram o ciclohexano ($T_{ciclohexano,fus}$= 279,81K), naftaleno ($T_{naftaleno,fus}$= 353,35K) ambos fornecidos pela Merck com atestado de pureza superior a 99% e o índio, que é um

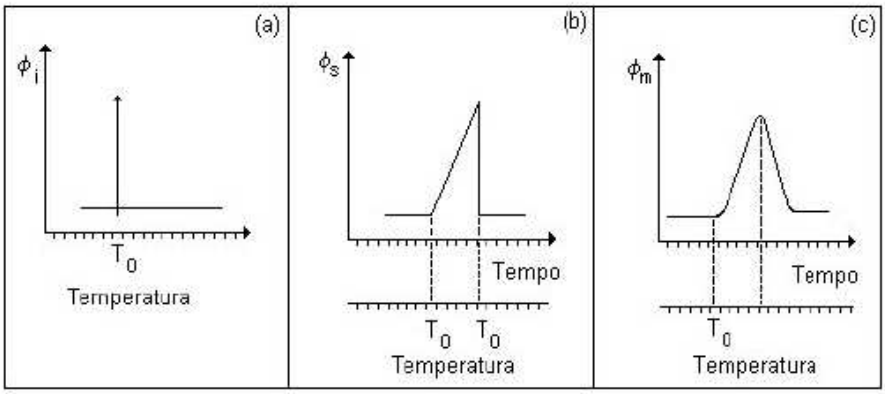
padrão primário, ($T_{índio,fus}$= 429,75K) fornecido pela TA Instruments com atestado de pureza superior a 99,9%, porque possuem temperatura de fusão na faixa de fusão dos ácidos e álcoois graxos estudados.

4.7.6. Determinação da Temperatura Característica

Um fator importante para avaliar a temperatura em que ocorre um evento térmico é determinar um ponto de referência na curva térmica para obter essa leitura. Considerando o aquecimento linear de uma amostra, com capacidade calorífica e taxa de fluxo de calor constantes, caso ocorra uma transição de fase em uma temperatura To, o calor total de fusão fornecido para amostra ocorre em um intervalo de tempo infinitamente pequeno, fazendo com que a taxa do fluxo de calor tenha a forma de um pulso de Dirac (Figura 4.13 (a)).

No DSC a energia de aquecimento é finita, as condições de transferência de calor causam um fluxo de calor para a amostra e a temperatura da mesma é constante durante todo o evento térmico, fazendo com que o gradiente de temperatura entre o forno e a amostra mude linearmente pois o aquecimento do forno também é linear. Com isso, a taxa de aquecimento da amostra ao longo do evento térmico cresce linearmente formando uma curva que possui a forma de um triângulo (Figura 4.13 (b)). Além disso, a inércia térmica da amostra, ou seja, o tempo gasto para o aquecimento e resfriamento da amostra, mesmo sendo pequena, faz com que o pico gerado tenha uma forma mais “espalhada” (Figura 4.13 (c)).

Figura 4.13. Formas dos sinais medidos pelo DSC. a- Sinal ideal com taxa do fluxo de calor infinita; b- sinal ideal; mas a taxa do fluxo de calor é finita, c- sinal real.



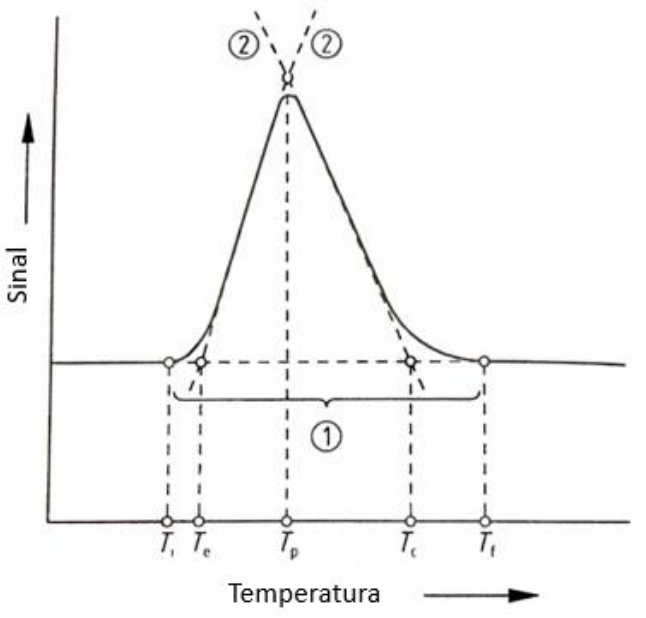
Fonte: Costa (2004).

Para determinar-se a temperatura característica, cinco pontos podem ser escolhidos, conforme representado na Figura 4.14. Entretanto, a temperatura inicial e final do pico não podem determinar com a confiabilidade exigida a temperatura característica devido a influência de ruídos. O erro de repetibilidade dessas temperaturas está entre 2 e 15 K. As temperaturas T_p e T_c, que são a temperatura máxima do pico e a temperatura extrapolada do pico após o evento térmico, respectivamente, dependem fortemente da condutividade térmica, quantidade de massa e volume da amostra, da temperatura de aquecimento e da transferência de calor da amostra para o recipiente da amostra (cadinho), que pode mudar com a fusão. O ponto T_p indica o valor máximo de ΔT obtido entre a amostra e a referência e, geralmente, ele indica o final do evento térmico. A Figura 4.14 indica que a temperatura de pico é obtida através da extrapolação das linhas laterais que o formam, entretanto, o programa do equipamento TA2920 escolhe esse ponto como sendo aquele em que há uma inversão na derivada da curva, ou seja, a temperatura de pico independe da tendência da curva, antes e após o evento (Höhne et al., 2003).

Dessa maneira, o ponto T_e, chamado de temperatura *onset* é o mais aconselhado para se determinar a temperatura característica, pois ele é menos dependente da taxa de aquecimento e dos parâmetros da amostra, como por exemplo, a substância, a condutividade térmica, massa e a espessura da camada. Porém, este ponto pode sofrer interferência de outros picos da curva térmica diferencial quando se trabalha com misturas (Höhne et al., 2003).

Tendo em vista essa informação, e a melhor repetitividade, facilidade de determinação e precisão alcançadas nas análises feitas com compostos padrão e algumas misturas de ácidos graxos por Costa (2004), Carareto (2010) e Matos (2012), empregou-se nesse trabalho o ponto T_p como a referência na determinação da temperatura característica dos picos relacionados a eventos térmicos tanto nas misturas quanto nos compostos puros estudados, uma vez que ela também é menos influenciada pela demarcação da área do pico.

Figura 4.14. Sinal do fluxo de calor de um DSC em uma transição. 1- Linha base; 2- linhas auxiliares; T_i- temperatura inicial do pico; T_e- temperatura extrapolada do pico; T_p- temperatura máxima do pico; T_c- temperatura extrapolada do pico após o evento térmico, T_f- temperatura final do pico.



Adaptado de: Höhne et al. (2003).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, D. F. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-líquido de misturas binárias de compostos graxos**, 2012. Universidade de São Paulo.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, É. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Quimica Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.

BROWN, M. E. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 1º ed. Amsterdam: Elsevier, 1998.

CARARETO, N. D. D. **Estudo do equilíbrio sólido-líquido em sistemas binários de álcoois graxos através da calorimetria exploratória diferencialDissertação**, 2010. Universidade Estadual de Campinas.

CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty alcohols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 303, p. 1–8, 2011.

CARARETO, N. D. D.; DOS SANTOS, A. O.; ROLEMBERG, M. P.; et al. On the solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty alcohols: Systems exhibiting peritectic reaction. **Thermochimica Acta**, v. 589, p. 137–147, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.022>. .

CHEN, D.; GREEN, A.; DOLLIMORE, D. DSC: The importance of baseline calibration. **Thermochimica Acta**, v. 284, p. 429–433, 1996.

COSTA, M. C. **Determinação experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de ácidos graxos saturados usando calorimetria exploratória diferencial**, 2004. Departamento de Processos Químicos.

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. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 974–977, 2010.

COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; BOROS, L. A. D.; et al. Solid−Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, p. 30–

36, 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je060146z>. .

COSTA, M. C.; ROLEMBERG, M. P.; MEIRELLES, A. J. A.; COUTINHO, J. A. P.; KRÄHENBÜHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms. **Thermochimica Acta**, v. 496, p. 30–37, 2009.

COSTA, M. C.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; COUTINHO, J. A. P.; et al. 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.

COSTA, M. C.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; RIBEIRO-CLARO, P.; et al. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 157, p. 40–50, 2009.

GAMSJÄGER, H.; LORIMER, J. W.; SCHARLIN, P.; SHAW, D. G. Glossary of terms related to solubility. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 2, p. 233–276, 2008. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2008.80.issue-2/pac200880020233/pac200880020233.xml>. .

GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1988.

GBABODE, G.; NEGRIER, P.; MONDIEIG, D.; et al. Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility. Pentadecanoic acid-hexadecanoic acid binary system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, p. 539–551, 2009.

GIBBS, J. H.; DIMARZIO, E. A. Nature of the glass transition and the glassy state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, p. 373–383, 1958.

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The lipid handbook**. 3º ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

GURR, M. I.; HARWOOD, J. L.; FRAYN, K. N. **Lipid Biochemistry**. 5º ed. Oxford: Blackwell Science, 2002.

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

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSEIM, H. J. **Differential Scanning Calorimetry**. 2º ed. Springer, 2003.

HUANG, C. C.; CHEN, Y. P. Measurements and model prediction of the solidliquid equilibria of organic binary mixtures. **Chemical Enginnering Science.**, v. 55, p. 3175–3185, 2000.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

KANEKO, F.; ISHIKAWA, E.; KOBAYASHI, M.; SUZUKI, M. Structural study on polymorphism of long-chain dicarboxylic acids using oblique transmission method for micro FT-IR spectrometers. **Spectrochimica Acta - Part A**, v. 60, p. 9–18, 2004.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. 1º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

DE KRUIJFF, B.; CULLIS, P. R.; VERKLEIJ, A. J.; et al. Lipid Polymorphism and Membrane Function. In: A. N. Martonosi (Org.); **The Enzymes of Biological Membranes**. 2º ed, p.131–204, 1985. Nova Iorque: Plenum Press.

LOMER, T. R. The crystal and molecular structure of lauric acid (form A1). **Acta Crystallographica**, v. 16, p. 984–988, 1963. International Union of Crystallography. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X63002632>. .

MATOS, F. C. DE. **Estudo da decomposição térmica de Ácidos Graxos através da Calorimetria Exploratória DiferencialDissertação**, 2012. Universidade Estadual de Campinas.

DE MATOS, F. C.; DA COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. DE A.; BATISTA, E. A. C. Binary solid-liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and triolein by differential scanning calorimetry. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 1–8, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.06.015>. .

MATSUOKA, M.; OZAWA, R. Determination of solid-liquid phase equilibria of binary organic systems by differential scanning calorimetry. **Journal of Crystal Growth**, v. 96, p. 596–604, 1989a.

MATSUOKA, M.; OZAWA, R. Determination of solid-liquid phase equilibria of organic

ternary eutetic mixtures by differential scanning calorimeter - the o-, m- and p-nitroaniline system. **Journal of Crystal Growth**, v. 98, p. 411–419, 1989b.

MAXIMO, G. J.; CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C.; et al. On the solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 366, p. 88–98, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.004>. .

MAXIMO, G. J.; CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C. Solid-Liquid Equilibrium in Food Processes. **Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Enhineering**. 1º ed, p.684, 2019. Academic Press.

MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Trends and demands in the solid–liquid equilibrium of lipidic mixtures. **RSC Advances**, v. 4, p. 31840–31850, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA02715A>. .

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, p. 33–43, 2013.

MORENO, E.; CORDOBILLA, R.; CALVET, T.; et al. Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. **New Journal of Chemistry**, v. 31, p. 947–957, 2007. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b700551b>. .

NELSON, D.; COX, M. . **Lehninger principles of biochemistry**. 4º ed. Nova Iorque: W. H. Freeman, 2005.

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

PERSSON, M. Alpha stable fats. **Lipid Technology**, v. 20, p. 13–16, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/lite.200700099>. .

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3º ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 1999.

ROBUSTILLO, M. D.; BARBOSA, D. F.; MEIRELLES, A. J. DE A.; PESSÔA FILHO, P. DE A. Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl myristate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 361, p. 188–199, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.024>. .

RUIZ, C. S. B. **Produção e propriedades de Álcoois Graxos Etoxilados com distribuição estreita de Oligômeros**, 1997. Universidade de São Paulo.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4º ed. John Wiley & Sons, 2006.

SATHIVEL, S.; PRINYAWIWATKUL, W.; NEGULESCU, I. I.; KING, J. M. Determination of melting points, specific heat capacity and enthalpy of catfish visceral oil during the purification process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, p. 291–296, 2008.

SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids—a review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 2255–2265, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250900004589>. .

SMALL, D. M. **Physical chemistry of lipids: from alkanes to phospholipids**. Nova Iorque: Plenum Press, 1986.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinamica da Engenharia Química**. 7º ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends in Food Science and Technology**, v. 13, p. 312–318, 2002.

TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. **Progress in Lipid Research**, v. 23, p. 1–38, 1984.

VENTOLÀ, L.; METIVAUD, V.; BAYÉS, L.; et al. The Binary System Tetradecanedioic Acid – Hexadecanedioic Acid : Polymorphism of the Components and Experimental Phase Diagram. **Helvetiva Chimica Acta**, v. 89, p. 2027–2039, 2006.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises Térmicas**, 2004. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.

WESDORP, L. H. **Liquid-Multiple solid phase equilibria in fats**, 1990. Universidade de Tecnologia de Delft.

WON, K. W. Thermodynamic model of liquid-solid equilibria for natural fats and oils.

Fluid Phase Equilibria, v. 82, p. 261–273, 1993.

ZULIANI, A. L. C. **Utilização de alcoóis graxos etoxilados sulfatados como matéria ativa aniônica na produção de detergentes lava-louças de uso doméstico**, 2015. Universidade de São Paulo.

CAPÍTULO 3

SOLID-LIQUID PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF BINARY MIXTURES CONTAINING FATTY ACIDS, FATTY ALCOHOL COMPOUNDS AND TRIPALMITIN USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

(Submitted to Fluid Phase Equilibria)

Fernanda Paludetto Pelaquim [a], Flávio Cardoso de Matos [d], Lisandro Pavie Cardoso [c], Eduardo Augusto Caldas Batista [d], Antonio José de Almeida Meirelles [d], Mariana Conceição da Costa [a*].

a Department of Process and Products Development, School of Chemical Engineering, University of Campinas – UNICAMP, 500 Albert Einstein Avenue, zip code 13083-852, Campinas, SP, Brazil

c Department of Applied Physics, Institute of Physics Gleb Wataghin (IFGW), University of Campinas– UNICAMP, 500 Albert Einstein Avenue, zip code 13083-852, Campinas, SP, Brazil

d Department of Food Engineering, School of Food Engineering, University of Campinas – UNICAMP, 500 Albert Einstein Avenue, zip code 13083-852, Campinas, SP, Brazil

[*] Corresponding author.

E-mail addresses: mcosta@feq.unicamp.br (M.C. Costa).

Abstract

Fatty acids, fatty alcohol compounds and triacylglycerols (TAGs) present a significant role in industrial applications, mainly in food, cosmetics and pharmaceutical industries. In this study, eight solid-liquid phase diagrams composed by tripalmitin plus fatty acids (capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid and stearic acid) and tripalmitin plus fatty alcohol compounds (1-decanol, 1-dodecanol and 1-tetradecanol) were studied using Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique, optical microscopy and X-ray analysis. The phase diagrams formed by tripalmitin + fatty acids (myristic acid, palmitic acid and stearic acid), present a eutectic behavior with a solid solution for tripalmitin (1) + myristic acid (4) system, and a monotectic behavior for tripalmitin + (capric acid and lauric acid) whereas the phase diagrams formed by tripalmitin + fatty alcohol compounds present a monotectic behavior and just one of them present a monotectic behavior with a solid solution (1-tetradecanol). The liquid phase was modelled using ideal assumption, 3-suffix Margules and NRTL models, adjusting its parameters. These models described properly the *liquidus line* of the systems studied.

Keywords: Fatty acids; Fatty alcohol compounds; Differential Scanning Calorimetry; Phase diagram

1. Introduction

Lipids are a chemically diverse group of compounds whose common feature is their water insolubility. The biological functions of lipids are as wide as their chemical composition. Fats and oils are derived from triacylglycerols, fatty acids, and to a lesser extent diacylglycerol, monoacylglycerol, fatty alcohol compounds and liposoluble components like vitamins and natural antioxidants. Complex lipid mixtures of triacylglycerols (TAGs), fatty acids or fatty alcohol compounds among others, are raw materials used to prepare several products in food, chemical and pharmaceutical industries [1,2].

Triacylglycerols (TAGs) are major constituents of fats and oils. They are formed by three fatty acids linked to a triester of glycerol, whose three hydroxyls (–OH) bind to the carboxylic radicals (–COOH) of fatty acids with the release of three molecules of water. Oils and fats may contain more than 500 different molecules of TAGs, so they do not have a distinct melting point, but a melting temperature range. [3–5].

Fatty acids are carboxylic acids with hydrocarbon chains ranging from 4 to 36 carbons atoms (C_4 to C_{36}), formed through glycerol hydrolysis reaction. The fatty acids physical properties are strongly influenced by length and hydrocarbon chain unsaturation, like water solubility and melting point [1]. Fatty alcohol is a generic name used for a series of aliphatic hydrocarbons containing a hydroxyl group (-OH); They are truly found in vegetable and animal oils and fats and can be applied in the production of food and emulsions, surfactants and as thickeners in the food and pharmaceutical industry [6,7].

Fatty acids, fatty alcohols and TAGs play a significant role in industrial applications. For example, fatty acids are widely used in chemical industries to produce

coatings, plastics, cleaning products and paints. Fatty alcohol compounds are used to produce cosmetics and some pharmaceuticals, as well as in food industries as structuring agents of surfactants and co-surfactants, emulsifiers, gelling agents and coating. TAGs are used in all the applications cited above, besides representing the main components used in food industry employed to produce cream, margarine and confectionery fats [4,8,9].

Texture, stability, spreadability and mouth sensation are properties that help to control the quality of the final products made with oils and fats [10] such as ice cream, chocolate and so on. One of the most important physicochemical properties of oils and fats is their melting temperature, because of their complex melting behavior due to the existence of a crystalline form variety, i.e. different polymorphic forms. Thus, a critical thermodynamic evaluation of fatty systems is required for design and optimization of process and also product development [9].

Due to these applications and the importance of the solid phase on the characteristic of the final products, the solid-liquid equilibrium (SLE) study of fatty mixtures can contribute to a better understanding of the ways in which fat blends interact. Since these studies can provide basic information regarding the interaction among different carbon chains of complex fatty mixtures melting behavior, fat compounds or a mixture of them are capable of crystallize under several different phases (polymorphism) according to heat treatment or pressure conditions to which they are submitted [11–14]. Furthermore, determination of SLE is also important to develop new thermodynamic models or check the ability of the existent ones to predict the phase behavior under selected operating conditions and also to determine physical properties of lipids mixture [8,15].

SLE phase diagrams of fatty mixtures can be obtained using different equipment and techniques but the most used equipment is the Differential Scanning Calorimeter (DSC). The DSC technique allows more accurate data determination due to its precision, speed, sensibility, reliability, and also because it requires small amount of sample. Through calorimetric technique using a DSC equipment it is possible to determine phase transition temperatures, the enthalpy of fusion including information about polymorphic transformations [16,17]. Moreover, it is also possible to show heat behavior during phase transitions, determine technological parameters of edible fats, data for fat content prediction and occurrence of eutectic and monotectic points [2,18–23].

The eutectic point is located in phase diagram at the place where two pure components A and B, in the solid phase are in equilibrium with a liquid solution of specific composition [24,25]. It occurs at the intersection between a solute A melting curve and a solvent B melting curve when the melting temperature of A decreases with the addition of B, and the melting temperature of B decreases with the addition of A. According to Gamsjäger (2008) the eutectic reaction is a reversible isothermal reaction in which a liquid phase is transformed into two (or more) different solid phases during the cooling of a system [26]. It is also common in fat systems the occurrence of a monotectic reaction generally observed when the melting points of different compositions' solutions are not lower than the melting points of either of the compounds. In this case, the compounds have similar melting points, molecular volumes, and polymorphic forms [27].

This study investigated the SLE behavior of eight binary fatty mixtures: tripalmitin (1) + fatty acids: tripalmitin (1) + capric acid (2), tripalmitin (1) + lauric acid (3), tripalmitin + (1) myristic acid (4), tripalmitin (1) + palmitic acid (5), tripalmitin (1) +

stearic acid (6), and tripalmitin (1) + fatty alcohol compounds: tripalmitin (1) + 1-decanol (7), tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8); tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) through their phase diagrams using the DSC equipment. To better understand and evaluate some solid transitions, an optical microscope was employed coupled with a temperature controller and also an X-ray diffraction analysis was done. Ideal assumption, 3-suffix Margules and NRTL models were used to adjust the *liquidus line* of the proposed systems.

2. Experimental section

2.1. Materials

Table 1 presents the highly pure components used in this study without further purification to prepare the binary samples. The DSC calibration was performed using indium (≥0.99 molar fraction, CAS number 7440-74-6), naphthalene (≥0.99 molar fraction, CAS number 91-20-3) and decane standards (≥0.99 molar fraction, CAS number 124-18-5) from Fluka Analytical (Germany) and cyclohexane (≥0.99 molar fraction, CAS number 110-82-7) from Sigma-Aldrich (USA), at a 1 $K.min^{-1}$ heating rate.

Table 1. Purities and sources of standard compounds used in this study.

Chemical Name	CAS number	Mass fraction purity [a]	Source
Tripalmitin	555-44-2	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
Capric acid	334-48-5	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
Lauric acid	143-07-7	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
Myristic acid	544-63-8	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
Palmitic acid	57-10-3	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
Stearic acid	57-11-4	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
1-decanol	112-30-1	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
1-dodecanol	112-53-8	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
1-tetradecanol	112-72-1	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)

[a] As reported by the supplier.

2.2. Preparation of binary mixture samples

The binary mixtures were prepared by mixing and melting known amounts of each component using an analytical balance to quantify the mass of each substance with accuracy of ± 2×10^{-4} g (Shimadzu AUY220, Japan) to obtain a desired molar fraction. The samples cover the entire range of the phase diagram in increments of 0.2 or 0.1 in tripalmitin molar fraction. The samples were melted in a Thermotrep (Metrohm, Herisau) in a temperature not higher than 350 K to ensure the complete homogenization of the mixture in an inert nitrogen atmosphere. After the melting and the homogenization processes, the samples were cooled to room temperature as described by Costa et al. (2007) [8]. The compositions uncertainty due to error propagation from weighted masses was not higher than 4×10^{-4} (in molar fraction). The samples were refrigerated until analysis.

2.3. Differential scanning calorimetry

The melting temperature of pure fatty compounds and their binary mixtures were determined using a DSC equipment, MDSC 2920 TA Instruments equipped with a refrigerated cooling system operated between (250.11 – 354.47) K. High-purity nitrogen (99.99%) was used as purge gas and the experimental data were conducted at room pressure p = 94.6 ± 0.1 kPa.

Samples were weighted between (4 – 7) mg into an aluminum pan using a microanalytical scale with accuracy of ± 2×10^{-6} mg (AD6, PerkinElmer, USA) and sealed into the pan. The methodology used to the sample analysis was described by De Matos et al. (2015) [28]. Initially the sample was submitted to a pretreatment to ensure that their previous thermal history was erased. After that, the sample was submitted to a heating rate of 5 $K.min^{-1}$ from room temperature until 15 K above the melting point of the fat compound with the highest melting point of the blend, remaining isothermal for 20 minutes. Then the sample was cooled at a rate of 1 $K.min^{-1}$ up to 30 K below the smaller melting point of the fat compound with the lower melting point of the blend, remaining at this temperature for 30 minutes. After the pretreatment, samples were analyzed at a heating rate of 1 $K.min^{-1}$. Thermal event temperatures were analyzed using the TA Universal Analysis software. The temperature of each event was calculated through the peak temperature and the enthalpy was calculated from the area of the corresponding peak [8]. Usually, onset temperature is more recommended to determine the characteristic temperature, for example, the melting temperature, since it is less dependent on the heating rate and sample parameters [29]. However, this peak, the melting peak, can be influenced by other peaks of the thermal curves when working with mixtures of organic compounds, because in general they have lower values of heat transfer coefficient. Another important fact is the

enlargement of the peak that makes the task of choosing the exact value of the onset temperature more complex. Therefore, in this work we used peak temperature because of better repeatability, ease determination and consequently the accuracy on temperature determination [8,29]. The experimental data accuracy was evaluated by repeated runs done with calibration substances and some investigated mixtures. The standard deviation was not higher than 0.2 K.

2.4. X-ray Diffraction

The X-ray diffraction pattern of solid-phase fatty systems (0.2 – 0.4 g) was determined at constant temperature using a Philips X'Pert equipment that was operated in the reflection mode with Cu – *Kα* (λ = 1.5406 Å) and diffracted-beam graphite monochromator. The cooled chamber used was an Anton Paar TTK450, the temperature controller was a TCU100 and the chamber was cooled using liquid nitrogen. Diffraction data were scanned from 15° to 30° with a Bragg-Brentano geometry (θ:2θ) with steps of 0.05° and acquisition time of 1 s. The procedure used anti-scatter slits for incident and diffracted beams of 1° and receiving slit of 0.1 mm.

2.5. Optical microscopy

To evaluate the solid-liquid transition of some binary mixtures it was used an optical microscope (Leica DM 2700 M, China) with a temperature controller (Linkam LTS 420, United Kingdom). The samples were submitted to a heating rate of 0.1 $K.min^{-1}$ until sample melting was achieved. The images were captured at each 60 seconds with a magnification of 20 times.

2.6. SLE thermodynamics modelling

The equality of the fugacity of each compound present in each phase is the criterion for describing the phase equilibrium. The SLE equation was developed

considering a thermodynamic cycle that passes through the triple point making possible to obtain the ratio between the fugacities of the pure components in the reference state and then relate this ratio to the Gibbs free energy (Eq (1)) [30].

$$\ln\frac{f_i^{OL}}{f_i^{OS}} = \frac{\Delta_{m,i}H}{RT_{tr,i}}\left(\frac{T_{tr,i}}{T}-1\right) + \frac{\Delta H_{trans,i}}{RT_{trans,i}}\left(\frac{T_{trans,i}}{T}-1\right) - \frac{\Delta Cp_i}{R}\left(\frac{T_{tr,i}}{T}-1\right) + \frac{\Delta Cp_i}{R}\ln\frac{T_{tr,i}}{T} \quad (1)$$

Where $f_i^{OL}$and f_i^{OS} are the standard fugacity of each component *i* in the liquid (*L*) and solid (*S*) phases, respectively. Taking into account that the triple point temperature ($T_{tr,i}$) is often very close to the melting temperature ($T_{m,i}$) and that the enthalpies of melting at these temperatures is practically the same, it is possible to replace the triple point temperature by the melting temperature of the component and use the melting enthalpy ($\Delta_{m,i}H$) at this same temperature. The second term on the right side of the equation refers to solid-solid transition $\Delta H_{trans,i}$ which is the transition enthalpy and $T_{trans,i}$ is the transition temperature. The heat capacity terms have the tendency to cancel each other since heat capacity of liquid and solid phases do not differ significantly, and, in addition, the contribution of the enthalpy term is superior to the heat capacity terms (Eq (2)) [30]. As a result, Eq (1) can be written as:

$$\ln\frac{x_i^S\gamma_i^S}{x_i^L\gamma_i^L} = \frac{\Delta_{fus,i}H}{RT_{m,i}}\left(\frac{T_{m,i}}{T}-1\right) \quad (2)$$

Where x_i^S and x_i^L are the molar fractions of component *i* in the solid (*S*) and liquid (*L*) phases, γ_i^S and γ_i^L are the activity coefficients in the same phases.

Another simplification that can be considered is the ideality of the solid phase, i.e. an immiscibility of the mixture components in the solid-phase, in other words, the mixture components crystallize as pure components and the term $x_i^S\gamma_i^S$ is assumed to be equal to 1 [30].

Activity coefficients of the liquid phase were calculated using ideal assumption, three-suffix Margules and NRTL models [30] (presented in Supplementary Material Eq.S1 and Eq.S2, respectively). Simplex Downhill optimization method was used to determine the models' parameters (Eq. S3). The deviation between experimental and calculated data was evaluated using the root mean square deviation (RMSD) [2].

3. Results and Discussion

3.1. Pure compounds thermal properties

Table 2 presents transition temperatures, melting temperatures and the molar enthalpies of fusion of pure compounds determined in this study. In this table, the respective experimental standard deviations are also presented in parenthesis. The average relative deviation (ARD) was calculated between melting temperatures and molar enthalpies of fusion determined in this study and those data from literature, according to the Equation S4 presented in Supplementary Material. The ARD calculated to the melting temperatures was 0.18% indicating that the values obtained in this study are in good accordance with literature data whereas the ARD calculated to the molar enthalpy of fusion was 9.31%. Although this value is not as small as that one obtained for melting temperatures, it can be considered a good result because a comparison between literature data gives as result an ARD equal to 14.05%, which is an indication that there is a deviation inside the literature data set.

Table 2. Thermal properties of pure fatty acid and fatty alcohol compounds: transition temperatures (T_{trans}); melting temperatures (T_m); molar enthalpy of fusion (ΔH_{fus}) and literature data.

Component	T_{trans}/K		T_m/K		ΔH_{fus}/(kJ.mol^{-1})	
	This work [a]	Literature	This work [a]	Literature	This work [a]	Literature
Tripalmitin	318.99 (±0.03)	319.38 [31]	339.44 (±0.27)	339.55 [32]	160.23 (±4.15)	-
	320.17 [b] (±0.134)			340.15 [33]		136.00 [33]
				338.60 [34]		-
				338.90 [35]		156.48 [35]
				339.15 [4]		-
				339.00 [36]		-
				338.82 [31]		-
Capric acid	-	303.11 [37]	305.22 (±0.17)	305.46 [37]	26.166 (±0.54)	-
		304.27 [38]		305.48 [28]		27.23 [28]
				305.30 [39]		28.00 [39]
				304.25 [40]		27.22 [40]
				304.70 [41]		29.40 [41]
Lauric acid	-	317.56 [37]	318.50 (±0.27)	318.07 [37]	33.42 (±1.25)	-
		317.91 [28]		318.48 [28]		34.62 [28]
		317.90 [9]		317.45 [15]		36.30 [15]
		317.17 [38]		318.29 [9]		35.60 [9]
				316.15 [40]		35.46 [40]
Myristic acid	-	328.18 [37]	329.05 (±0.32)	328.88 [37]	41.526 (±3.39)	-
		327.95 [28]		328.93 [28]		43.95 [28]
		327.65 [9]		328.13 [9]		43.80 [9]
		326.88 [38]		327.39 [41]		44.70 [41]
				327.45 [15]		45.20 [15]
				328.38 [42]		42.09 [42]
						40.12 [43]
Palmitic acid	-	335.86 [2]	337.17 (±0.21)	336.34 [9]	49.020 (±1.24)	53.30 [9]
				337.22 [37]		-
				336.47 [8]		-
				336.70 [44]		53.35 [44]
				337.69 [45]		51.37 [45]
Stearic acid	-	343.40 [2]	343.63 (±0.17)	343.98 [46]	56.165 (±2.31)	-
				343.98 [37]		-
				343.38 [8]		-
				344.04 [2]		53.02 [2]

Table 2 (continued)

Component	T_{trans}/K		T_m/K		ΔH_{fus}/(kJ.mol^{-1})	
	This work [a]	**Literature**	**This work [a]**	**Literature**	**This work [a]**	**Literature**
1-decanol	275.64 (±0.92)	275.94 [28]	279.84 (±0.21)	280.11 [28]	29.55 (±1.93)	29.66 [28]
				279.93 [47]		37.67 [47]
				280.05 [48]		37.66 [48]
				280.30 [39]		28.80 [39]
				280.60 [6]		28.80 [6]
				279.14 [49]		28.79 [49]
1-dodecanol	-	296.95 [28]	297.78 (±0.06)	296.95 [49]	31.509 (±4.44)	38.42 [49]
				296.60 [50]		37.74 [50]
				297.80 [6]		38.40 [6]
				297.53 [28]		38.46 [28]
1-tetradecanol	-	310.06 [28]	310.71 (±0.42)	311.10 [28]	43.649 (±2.57)	45.81 [28]
		310.45 [9]		311.39 [9]		47.60 [9]
				311.'15 [51]		45.66 [51]
				311.00 [52]		49.51 [52]

[a] Standard uncertainty are u(T)= 0.30 K, u(H)= 0.037 kJ.mol^{-1}

[b] Temperature of exothermic transition peak.

Figure 1 presents the thermal properties of pure components obtained in this study. Capric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid and 1-tetradecanol present a single well-defined peak related to its melting temperature. Lauric acid shows an overlapped peak, indicated by the black arrow in Figure 1, that can be attributed to a solid-solid transition followed by a solid-liquid transition (sample melting) also observed by De Matos et al. (2015) and Maximo et al. (2013) [9,28]. Concerning the fatty alcohol compounds, 1-decanol presented two well-defined peaks, 1-dodecanol exhibited overlapped peaks as indicated by the black arrows and 1-tetradecanol presented a single peak.

Tripalmitin exhibited four well-defined peaks (two endothermic and two exothermic) indicated in Figure 1 by black arrows. According to Kellens et al., the first endothermic peak, around 325 K, is attributed to the melting of the less stable β'$_2$-

phase that is followed by an exothermic peak related to tripalmitin crystallization into the β-form; the last endothermic peak represents the melting of the β-phase at 339.00 K [33]. The second exothermic peak can be attributed to a residual crystallization of β-form. The enthalpy values of such transitions were not determined because the result provided by the area measurement will not give accurate and reliable values, since this behavior indicates that polymorphic transitions occur during the melting process [9,28,53].

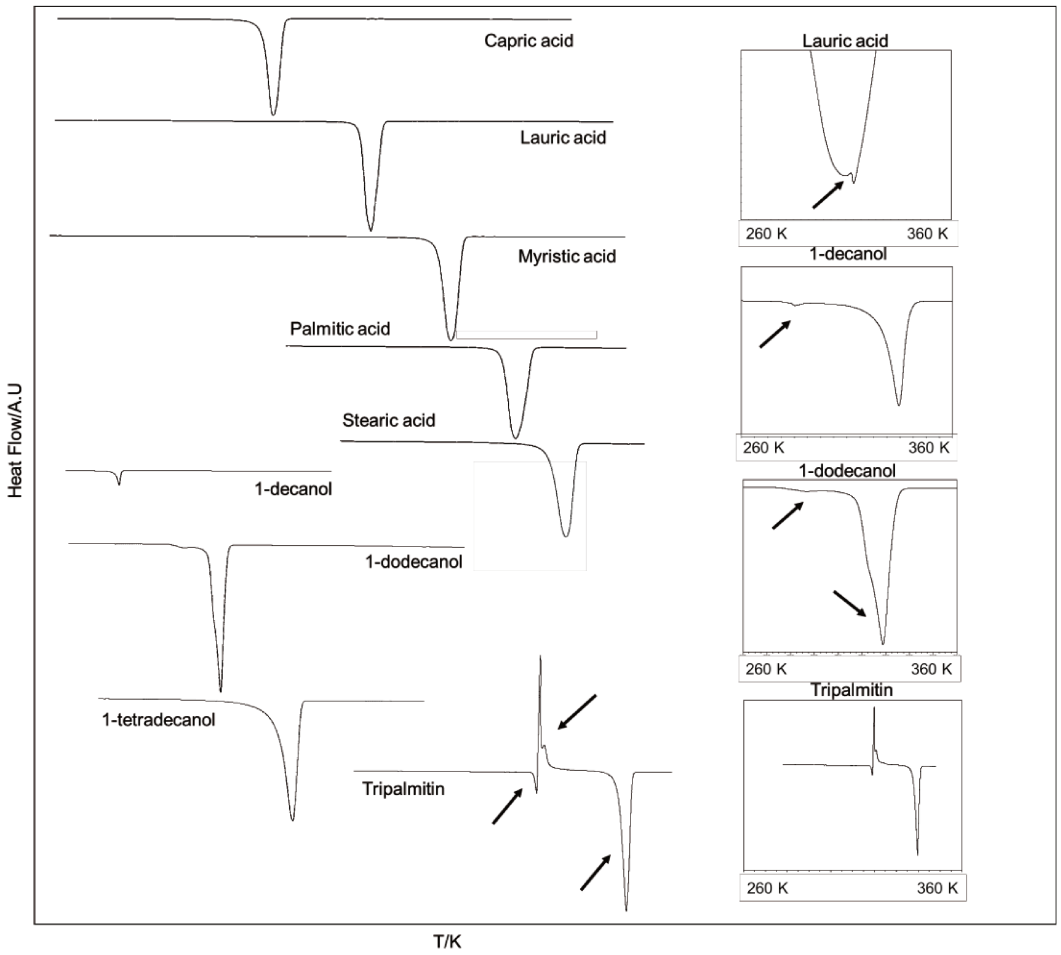


Figure 1. DSC curves of pure fatty components.

3.2. Experimental SLE data

Tables 3 to 10 present the SLE data obtained in this study for the systems composed by tripalmitin with fatty acids (capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid and stearic acid) and tripalmitin with fatty alcohol compounds (1-decanol, 1-

dodecanol and 1-tetradecanol). In these tables tripalmitin molar fraction corresponds to x_1.

Table 3. Experimental SLE data of tripalmitin (1) + capric acid (2) system. Solid-solid transitions (Ttrans), eutectic temperature (Teut), melting temperature (Tm), transition temperature of pure component (Ttrans,pure) and pressure p = 94.6 kPa.[a]

x_1[c]	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans,pure}$/K	$T_{trans,pure2}$/K	Solid Phase
0.0000			305.22			Capric acid (2)
0.0999		305.29	327.35			Tripalmitin (1)
0.1995		304.48	331.37			Tripalmitin (1)
0.3901		304.07	335.20			Tripalmitin (1)
0.6002		303.51	337.63			Tripalmitin (1)
0.7995		300.75	338.75			Tripalmitin (1)
1.0000			339.44	318.99	320.17[b]	Tripalmitin (1)

[a] Standard uncertainties are u(x)= 0.0004, u(T)= 0.30 K, u(p)= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.
[c] Refers to tripalmitin molar fraction.

Table 4. Experimental SLE data of tripalmitin (1) + lauric acid (3) system. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transition temperature of pure component ($T_{trans,pure}$) and pressure p = 94.6 kPa.[a]

x_1[c]	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans,pure}$/K	$T_{trans,pure2}$/K	Solid Phase
0.0000			318.50	318.76		Lauric acid (3)
0.0999		317.89	327.52			Tripalmitin (1)
0.2011		317.11	331.04			Tripalmitin (1)
0.4082		316.70	335.23			Tripalmitin (1)
0.6229		316.28	337.12			Tripalmitin (1)
0.8062		316.01	338.06			Tripalmitin (1)
1.0000			339.44	318.99	320.17[b]	Tripalmitin (1)

[a] Standard uncertainties are u(x)= 0.0004, u(T)= 0.30 K, u(p)= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.
[c] Refers to tripalmitin molar fraction.

Table 5. Experimental SLE data of tripalmitin (1) + myristic acid (4) system. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transition temperature of pure component ($T_{trans,pure}$) and pressure p = 94.6 kPa.[a]

x_1 [c]	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans,pure}$/K	$T_{trans,pure2}$/K	Solid Phase
0.0000			329.05			Myristic acid (4)
0.0999			326.61			Myristic acid (4)
0.1999	314.26 [b]	326.41	331.29			Tripalmitin (1)
0.4000	313.75 [b]	325.53	334.75			Tripalmitin (1)
0.6004	315.68 [b]	325.75	337.30			Tripalmitin (1)
0.8003	313.99 [b]	324.57	338.30			Tripalmitin (1)
0.9003	314.81 [b]	324.36	339.24			Tripalmitin (1)
1.0000			339.44	318.99	320.17[b]	Tripalmitin (1)

[a] Standard uncertainties are $u(x)$= 0.0004, $u(T)$= 0.30 K, $u(p)$= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.
[c] Refers to tripalmitin molar fraction.

Table 6. Experimental SLE data of tripalmitin (1) + palmitic acid (5) system. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transition temperature of pure component ($T_{trans,pure}$) and pressure p = 94.6 kPa.[a]

x_1 [c]	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans,pure}$/K	$T_{trans,pure2}$/K	Solid Phase
0.0000			337.21			Palmitic acid (5)
0.2000			332.60			Palmitic acid (5)
0.4000	316.24	332.10	335.32			Tripalmitin (1)
0.5997	318.83	331.57	337.14			Tripalmitin (1)
0.8000		331.67	339.19			Tripalmitin (1)
1.0000			339.44	318.99	320.17[b]	Tripalmitin (1)

[a] Standard uncertainties are $u(x)$= 0.0004, $u(T)$= 0.30 K, $u(p)$= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition
[c] Refers to tripalmitin molar fraction.

Table 7. Experimental SLE data of tripalmitin (1) + stearic acid (6) system. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transition temperature of pure component ($T_{trans,pure}$) and pressure p = 94.6 kPa.[a]

x_1 [c]	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans,pure}$/K	$T_{trans,pure2}$/K	Solid Phase
0.0000			343.82			Stearic acid (6)
0.2000		335.75	339.48			Stearic acid (6)
0.2999			335.89			Stearic acid (6)
0.3998			336.42			Tripalmitin (1)
0.6001		335.40	337.43			Tripalmitin (1)
0.8004	320.86	335.10	339.00			Tripalmitin (1)
1.0000			339.44	318.99	320.17[b]	Tripalmitin (1)

[a] Standard uncertainties are u(x)= 0.0004, u(T)= 0.30 K, u(p)= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition
[c] Refers to tripalmitin molar fraction.

Table 8. Experimental SLE data of tripalmitin (1) + 1-decanol (7) system. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transition temperature of pure component ($T_{trans,pure}$) and pressure p = 94.6 kPa.[a]

x_1 [c]	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans,pure}$/K	$T_{trans,pure2}$/K	Solid Phase
0.0000			279.84	275.82		1-decanol (7)
0.1997		278.57	333.12			Tripalmitin (1)
0.3990		279.76	335.90			Tripalmitin (1)
0.6009			337.64			Tripalmitin (1)
0.7993			339.04			Tripalmitin (1)
1.0000			339.44	318.99	320.17[b]	Tripalmitin (1)

[a] Standard uncertainties are u(x)= 0.0004, u(T)= 0.30 K, u(p)= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.
[c] Refers to tripalmitin molar fraction.

Table 9. Experimental SLE data of tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8) system. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transition temperature of pure component ($T_{trans,pure}$) and pressure p = 94.6 kPa.[a]

x_1 [c]	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans,pure}$/K	$T_{trans,pure2}$/K	Solid Phase
0.0000			297.78	291.21		1-dodecanol (8)
0.0996		297.26	331.26			Tripalmitin (1)
0.1993		296.45	332.01			Tripalmitin (1)
0.3991		297.35	335.82			Tripalmitin (1)
0.5992		296.83	337.16			Tripalmitin (1)
0.8004		296.26	338.60			Tripalmitin (1)
0.8995		296.41	338.99			Tripalmitin (1)
1.0000			339.44	318.99	320.17[b]	Tripalmitin (1)

[a] Standard uncertainties are $u(x)$= 0.0004, $u(T)$= 0.30 K, $u(p)$= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.
[c] Refers to tripalmitin molar fraction.

Table 10. Experimental SLE data of tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) system. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transition temperature of pure component ($T_{trans,pure}$) and pressure p = 94.6 kPa.[a]

x_1[c]	T_{trans1}/K	T_{trans2}/K	T_{trans3}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans,pure}$/K	$T_{trans,pure2}$/K	Solid Phase
0.0000					310.71			1-tetradecanol (9)
0.1000	308.88	310.46	301.03	312.77	329.60			Tripalmitin (1)
0.2006	306.87	309.97		311.97	331.88			Tripalmitin (1)
0.3995	308.23	310.33		312.59	334.94			Tripalmitin (1)
0.5997				310.59	336.54			Tripalmitin (1)
0.8000	310.57[b]				338.28			Tripalmitin (1)
1.0000					339.44	318.99	320.17[b]	Tripalmitin (1)

[a] Standard uncertainties are $u(x)$= 0.0004, $u(T)$= 0.30 K, $u(p)$= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.
[c] Refers to tripalmitin molar fraction.

The results are divided into two groups according to their behavior. The first group presents the results concerning tripalmitin (1) + myristic acid (4), tripalmitin (1) + palmitic acid (5) and tripalmitin (1) + stearic acid (6) systems, that exhibited a eutectic behavior. Second set of results presents tripalmitin (1) + capric acid (2), tripalmitin (1)

+ lauric acid (3), tripalmitin (1) + 1-decanol (7), tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8) and tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) systems, that exhibited a monotectic behavior.

The DSC curves of tripalmitin (1) + myristic acid (4) system are shown in Figure 2. It is possible to observe in this figure one exothermic peak for all compositions (indicated by the open arrows) except for pure fatty acid, pure TAG and 0.0999 tripalmitin molar fraction. This exothermic peak is attributed to a β'-form crystallization according to Kellens et al. (1990) [33]. Observing the Figure 2 from top to bottom, for 0.0999 tripalmitin molar fraction just one well-defined endothermic peak is observed. This peak is attributed to an overlapping of the eutectic reaction peak to the melting sample peak. This behavior is exactly the expected one for a phase diagram with a eutectic behavior.

The next composition, 0.1999 tripalmitin molar fraction, three peaks are observed: the first one, at a smaller and exothermic temperature was already explained; the second one, at an intermediate temperature can be attributed to the eutectic reaction (325.00 K approximately) and will be better discussed later; and the last one, at a higher temperature (indicated by a black arrow), is related to the sample melting. With the increase of the tripalmitin amount in the sample, it is possible to observe a shift of the third peak, the melting peak, to the right side and an increase of their intensity i.e., an increase of their enthalpy. The same behavior was also observed in the DSC curves of the tripalmitin (1) + palmitic acid (5) and tripalmitin (1) + stearic acid (6) systems. The peak temperature of each thermal event against the tripalmitin molar fraction for each one of these systems are presented in Figure 3 and that confirms the consideration of the eutectic reaction occurrence in such systems due to the clear inflection point observed in the *liquidus line*. For tripalmitin (1) + myristic acid (4) system (Figure 3 (A)) the experimental eutectic composition observed was x_1 =

0.0999 and the experimental eutectic temperature was T = 325.20 K. For tripalmitin (1) + palmitic acid (5) (Figure 3 (B)) and tripalmitin (1) + stearic acid (5) (Figure 3 (C)) systems the experimental eutectic molar fraction and the experimental eutectic temperature were x_1 = 0.2000 and T = 332.60 K and x_1 = 0.2999 and T = 335.89 K, respectively.

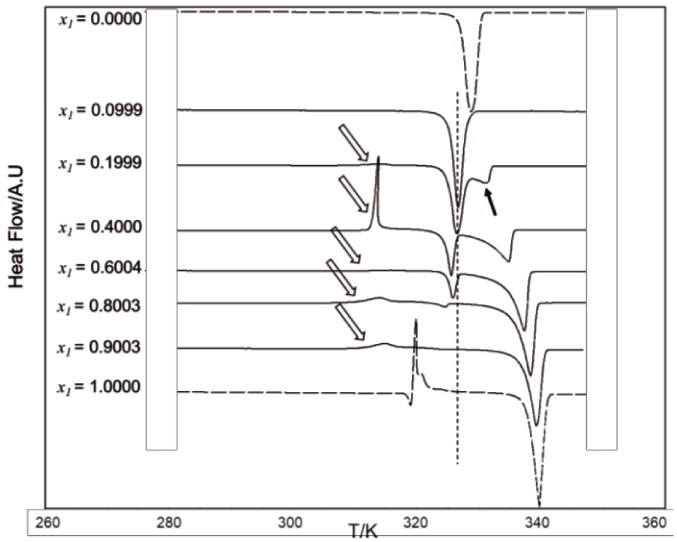


Figure 2. Tripalmitin (1) + myristic acid (4) system DSC curves.

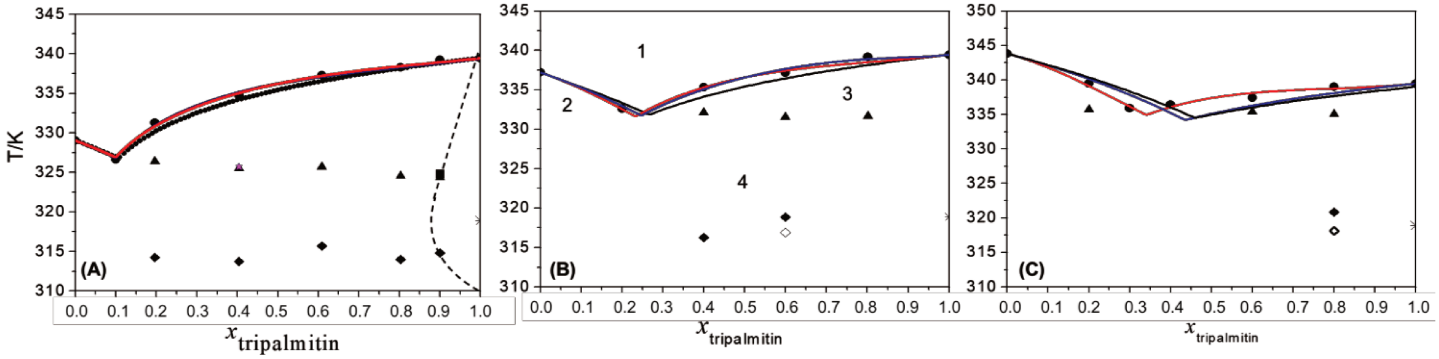


Figure 3. SLE phase diagram of (A) tripalmitin (1) + myristic acid (4); (B) tripalmitin (1) + palmitic acid (5); (C) tripalmitin (1) + stearic acid (6) systems: (●) melting temperature; (▲) eutectic reaction temperature; (♦) exothermic transition temperature; (◊,■) mixture transition temperature; ( ) microscope eutectic reaction temperature; (*) pure component transition temperature; (—) ideal model; (—) three-suffix Margules; (—) NRTL model; (---) solid solution formation.

Another interesting fact that is possible to observe in the thermal curves is the small shift to the left of the eutectic peak indicated by a vertical dotted line draw in Figure 2. This behavior begins at 0.4001 tripalmitin molar fraction and temperature

equal to 325.65 K and it becomes more pronounced with the increase of tripalmitin molar fraction. For example, at 0.8003 the eutectic temperature was equal to 324.36 K, which is a decrease of 1.36 K. In order to understand better and evaluate this behavior, optical microscope images were captured at these tripalmitin molar fractions and the results are presented in Figures 4 and 5.

In Figure 4 (A) images of the tripalmitin (1) + myristic acid (4) system were captured at 0.4001 tripalmitin molar fraction. The mixture is in the solid phase at a temperature of 310.15 K. With the increase of the temperature to 325.75 K, some changes can be observed in the image that are signals of the melting process at its beginning. This temperature was represented by a star symbol in Figure 3 (A). As an example, it is possible to mention the rounder shape of the agglomerate and the change on the image texture (Figure 4 (B)). At this temperature, 325.75 K, according to the phase diagram (Figure 3 (A)) solid myristic acid coexists with a liquid mixture. The temperature was continuously increased and the amount of liquid was growing as it can be observed in Figure 4 (C) captured at 326.55 K until the end of the melting process, when only a liquid phase is observed (Figure 4 (D)). This set of images allow us to conclude that the DSC peak observed at 325.00 K approximately can be attributed to the eutectic reaction since that the start of the melting process is observed at this temperature.

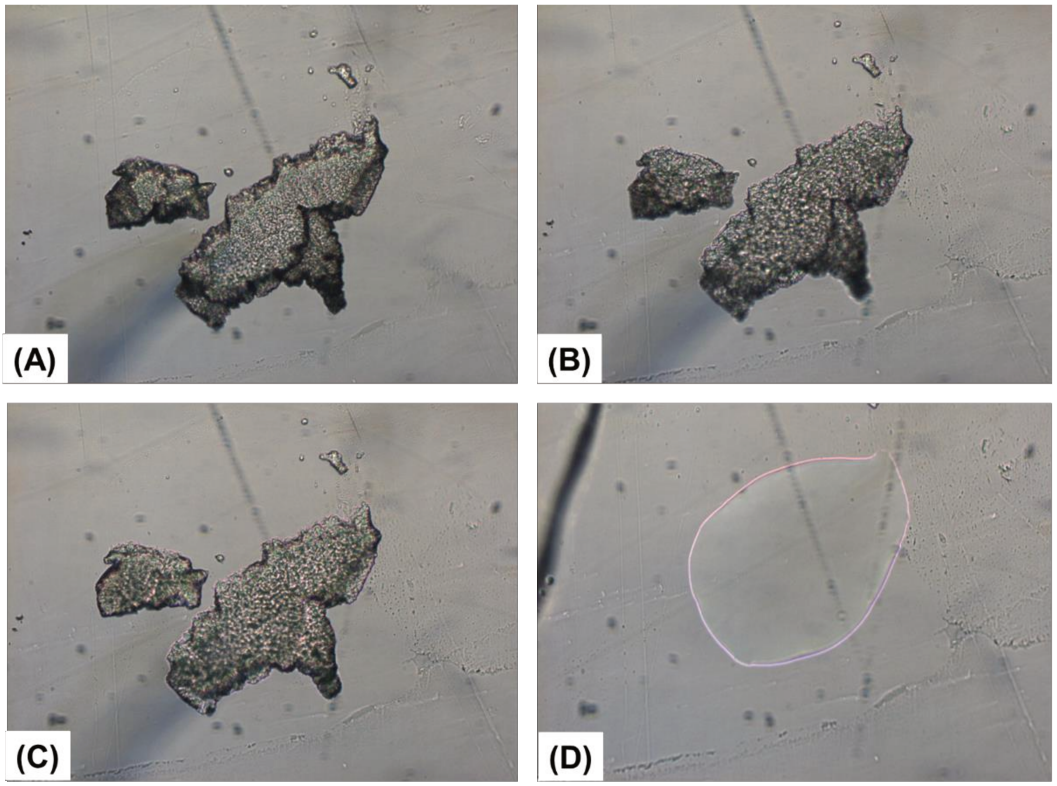


Figure 4. Optical micrographs of tripalmitin (1) + myristic acid (4) system at x_1= 0.4001 at (A) 310.15 K; (B) 325.75 K; (C) 326.55 K; (D) 336.75 K. Magnification of 20x.

Figure 5 presents the images captured for tripalmitin (1) + myristic acid (4) system at 0.9003 tripalmitin molar fraction. At initial temperature, 310.15 K, the mixture is in the solid phase (Figure 5 (A)). As the increase of the temperature to 313.85 K, it was possible to observe a mixture recrystallization indicated by the white arrows (Figure 5 (B)). This process is in accordance with the DSC results since an exothermic peak was detected for this tripalmitin composition at 314.81 K approximately (Figure 3 (A)). The real melting process starts at 337.95 K (Figure 5 (C)), as indicated by the black arrows and solid myristic acid coexists with a liquid mixture until the end of the melting process at 339.85 K as indicated in Figure 5 (D). The images were compiled in a GIF that shows the evolution of the melting process in Supplementary Material (Figure S1). These images indicate a solid solution formation due to the inexistence of a solid-liquid equilibrium region until the system reaches the temperature equal to 337.95 K.

Regarding the occurrence of the eutectic reaction and its connection to the peak at 325.00 K approximately, the presence of a liquid phase at a temperature above 312.85 K, as shown by the optical images, corroborates that our consideration is true for compositions between 0.0999 and 0.8003. There is a shift to the left side showed in Figure 2 for the eutectic peaks indicating a small variation of the eutectic temperature as observed in a previous study [2].

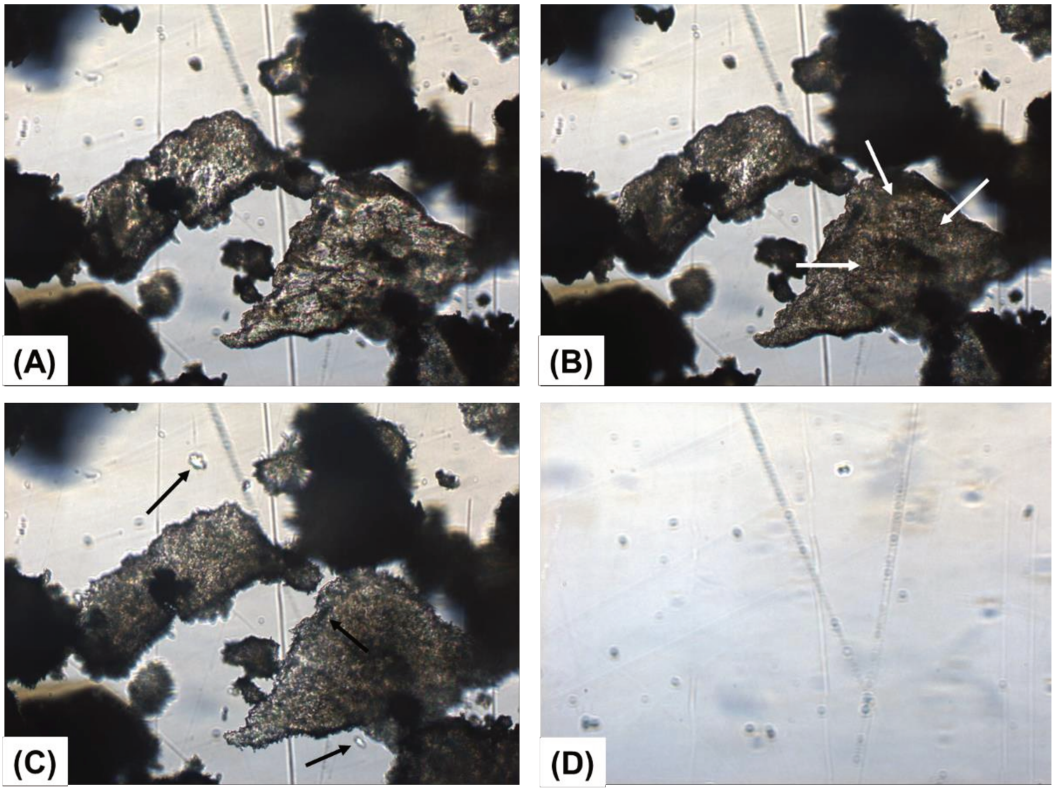


Figure 5. Optical micrographs of tripalmitin (1) + myristic acid (4) system at x_1= 0.9003 at (A) 310.15 K; (B) 313.85 K; (C) 337.95 K; (D) 339.85 K. Magnification of 20x.

Looking to the three previously systems (Figure 3) it is possible to notice that an increment of two carbon atoms to the carbon chain from myristic acid to palmitic acid and from this last one to stearic acid causes the eutectic composition changes from 0.10 to 0.20 and to 0.30 tripalmitin molar fraction, approximately. This eutectic composition shift indicates that fatty acid carbon chain length and the values of fusion enthalpies influence the composition of the eutectic point, since the greater the carbon

chain and the enthalpy value are, the greater is the shift of the eutectic point in tripalmitin direction.

The second sets of data that presented monotectic behavior are discussed below. Figures 6 and 7 present the phase diagram of tripalmitin (1) + capric acid (2), tripalmitin (1) + lauric acid (3), tripalmitin (1) + 1-decanol (7) and tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8), respectively. The phase diagrams of these systems present a monotectic behavior as observed by other researchers [27,28,54].

To corroborate the discussion, optical microscope images of tripalmitin (1) + capric acid (2) system and tripalmitin (1) + 1-decanol (7) system are presented in Figure 8 and 9, respectively. In Figure 8 (A) tripalmitin (1) + capric acid (2) mixture, in composition of 0.1995 tripalmitin molar fraction was solid at initial temperature of 300.15 K. With the temperature increase to 301.65 K, it is possible to see the beginning of the melting process as indicated by the black arrows (Figure 8 (B)). Throughout a temperature rise to 304.15 K (Figure 8 (C)) and to 304.25 K (Figure 8 (D - E)), the liquid amount enhanced and the solid capric acid coexists with a liquid phase until 334.15 K where the mixture is completely melted (Figure 8 (F)).

To better understand phase transitions, X-ray diffraction analysis was done for the systems formed by tripalmitin (1) + (capric acid (2), 1-decanol (7) and 1-dodecanol (8)) and the diffraction patterns are presented in Figure 10.

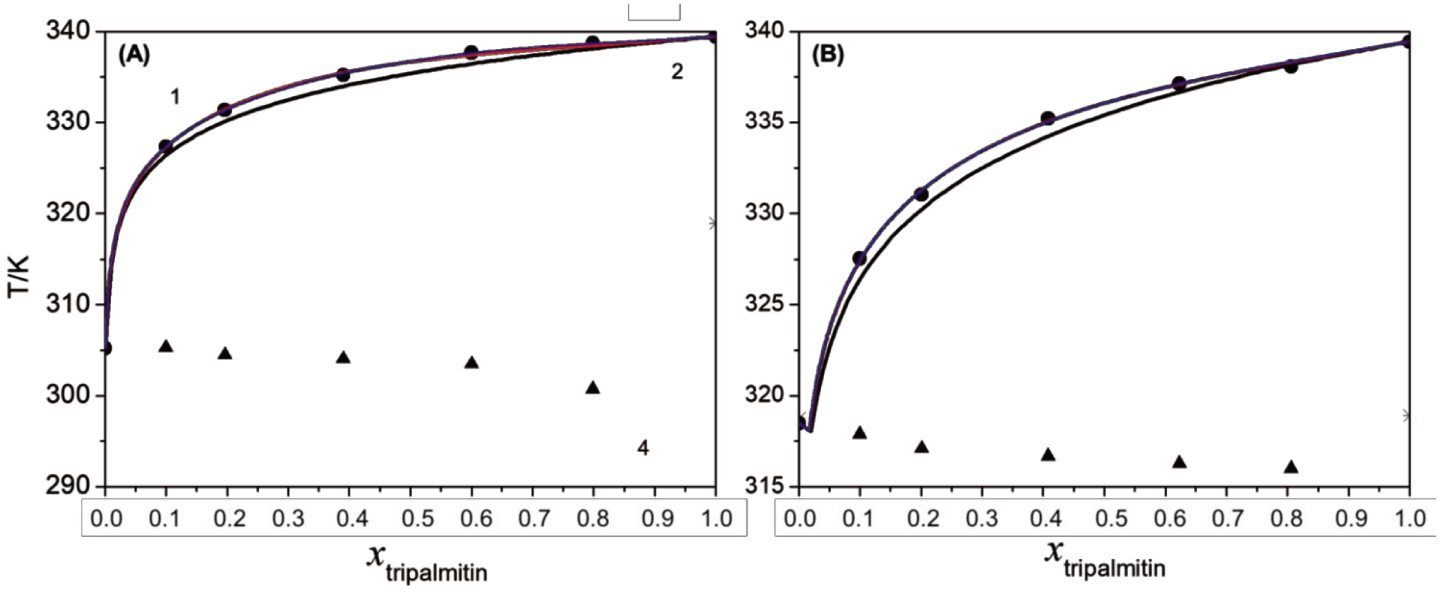


Figure 6. SLE phase diagram of (A) tripalmitin (1) + capric acid (2) and (B) tripalmitin (1) + lauric acid (3) systems: (●) melting temperature; (▲) eutectic reaction temperature; (*) pure component transition temperature; (—) ideal model; (—) three-suffix Margules; (—) NRTL model.

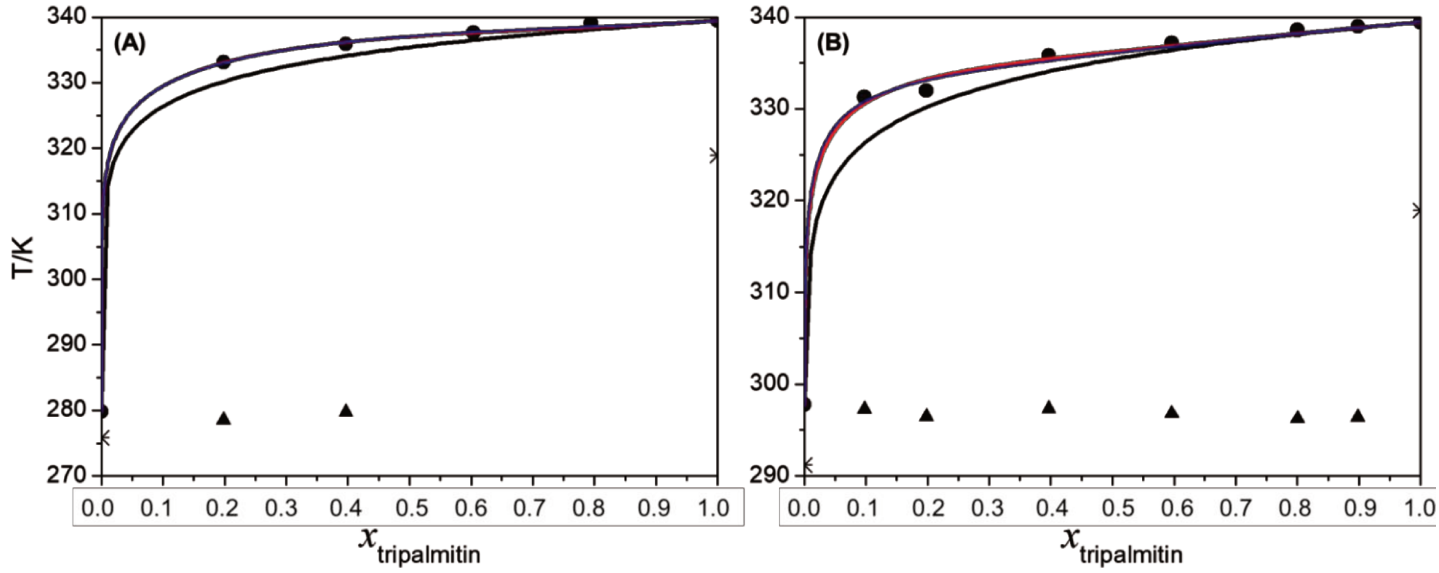


Figure 7. SLE phase diagram of (A) tripalmitin (1) + 1-decanol (7) and (B) tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8) systems: (●) melting temperature; (▲) eutectic reaction temperature; (*) pure component transition temperature; (—) ideal model; (—) three-suffix Margules; (—) NRTL model.

The transformation of tripalmitin was followed by measuring the relative intensity of the specific X-ray diffraction spectra for the short spacing; α (d= 4.15 Å), β' (d = 4.2 Å and 3.8 Å) and β (d= 4.60 Å) [55]. The results obtained by identification of the

polymorphic forms determined from the characteristic short spacing are presented in Tables 11 – 13.

Figure 10 (A) presents the X-ray diffraction pattern of tripalmitin (1) + capric acid (2) system at 300.15 K. In this figure we can observe that pure capric acid presents one intense, two medium and two weak diffraction peaks and pure tripalmitin exhibits three intense and two weak diffraction peaks, characteristics of the β'-form and β-form transitions.

At intermediate tripalmitin molar fractions ($0.0999 \leq x_1 \leq 0.7995$) it is possible to notice that X-ray diffraction pattern exhibits all peaks of pure compounds indicating an independent crystallization of tripalmitin and capric acid. The differences in the interplanar distances suggest that the mixture is a mechanical system as a eutectic should be [56]. The variation in the peak intensity can be explained due to a subsistence of weak molecular interactions between the pure components [56].

Table 11. Polymorphic forms and short spacings for tripalmitin (1) + capric acid (2) mixture.

x_1	Temperature/K	Short Spacing (Å)				
		3.70	3.80	4.20	4.60	Polymorphic forms
0.000	300.15		3.81	4.20	4.64	β` + β
0.099			3.90	4.20	4.70	β` + β
0.199			3.84	4.20	4.64	β` + β
0.399			3.80	4.28	4.75	β` + β
0.799		3.76	3.92		4.72	β` + β
1.000		3.75	3.92		4.72	β` + β

Table 12. Polymorphic forms and short spacings for tripalmitin (1) + 1-decanol (7) mixture.

x_1	Temperature/K	Short Spacing (Å)						
		3.70	3.80	3.90	4.15	4.20	4.60	Polymorphic forms
0.000	270.15	3.72		3.99		4.25		β`
0.199		3.66	3.85		4.17		4.60	β` + β
0.799		3.72	3.89				4.63	β` + β
1.000		3.74		3.93			4.66	β` + β

Table 13. Polymorphic forms and short spacings for tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8) mixture.

x_1	Temperature/K	Short Spacing (Å)					
		3.70	3.80	3.90	4.20	4.60	Polymorphic forms
0.000	270.15	3.62		3.90	4.07	4.40	β` + β
0.099		3.70	3.89		4.23	4.67	β` + β
0.899		3.69	3.86			4.58	β` + β
1.000		3.74		3.93		4.66	β` + β

Summarizing, the diffractograms suggest that both pure components coexist in the solid phase what is in agreement with phase diagram (Figure 6 (A)), indicating the presence of two polymorphic phases in the binary mixtures [25]. Additionally, the existence of a liquid phase at temperatures above 312.85 K as presented in the optical micrographs confirms the presence of a monotectic behavior.

Turning back to Figure 9, optical microscope images captured for tripalmitin (1) + 1-decanol (7) system at 0.1997 tripalmitin molar fraction show the presence of a liquid phase at 279.25 K as indicated by the black arrows (Figure 9 (B)). These results, from X-ray analysis and from optical microscope, enable to conclude that both pure components coexist independently in the solid phase in all composition range. However, with the increase of temperature to 322.95 K the melting process stops, and a sample recrystallization is clearly perceptible because it became darker and small drops of liquid assumed the shape of needles. When the temperature achieves 338.35

K the melting process starts again (Figure 9 (C – E)) until the total sample melting at 340.15 K (Figure 9 (F)). Unfortunately, the recrystallization was not detected in the DSC curves, maybe because the energy required for such a process is too small to be detected by the DSC equipment. It is also possible to suppose that such a transition is a crystal rearrangement or a crystallization in a different form, either very common in pure fatty compounds or even in mixtures of them [57,58].

The same characteristics previously discussed concerning the X-ray analysis of tripalmitin (1) + capric acid (2) system were also observed for tripalmitin (1) + 1-decanol (7) system determined at 270.15 K. At 0.1997 tripalmitin molar fraction. It is clear the coexistence of peaks at 18.5° (d = 4.70 Å) and 23° (d = 3.70 Å) from tripalmitin with a peak at 21° (d = 4.20 Å) from 1-decanol (Figure 10 (B)), characteristics of the transition β'-form and of the β-form.

The independent crystallization of pure compounds in mixture confirms the presence of a monotectic behavior. To the last system, tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8), the peaks that remain at intermediate composition is at 18.5° (d = 4.70 Å) and 23° (d = 3.70 Å) from tripalmitin while for 1-dodecanol is at 21° (d = 4.20 Å) (Figure 10 (C)). This system has also an independent crystallization of pure compounds in mixtures, but it is possible to verify the absence of some peaks of pure tripalmitin. The absence can be explained by the development of a new phase related to a solid below the eutectic reaction [59].

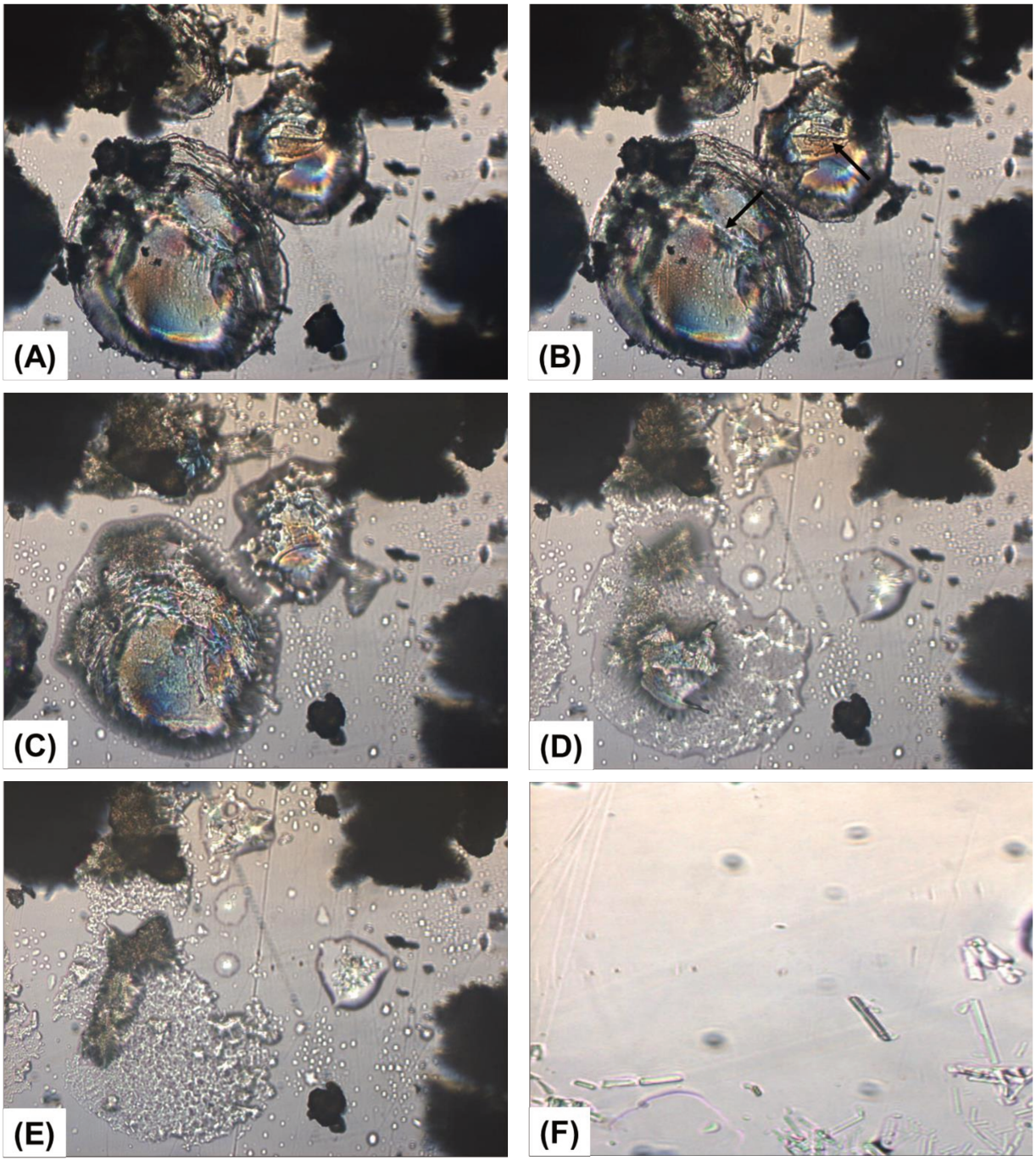


Figure 8. Optical micrographs of tripalmitin (1) + capric acid (2) system at x1= 0.1995 with (A) 300.15 K; (B) 301.65 K; (C) 304.15 K; (D) 304.24 K; (E) 305.95 K; (F) 334.15 K. Magnification of 20x.

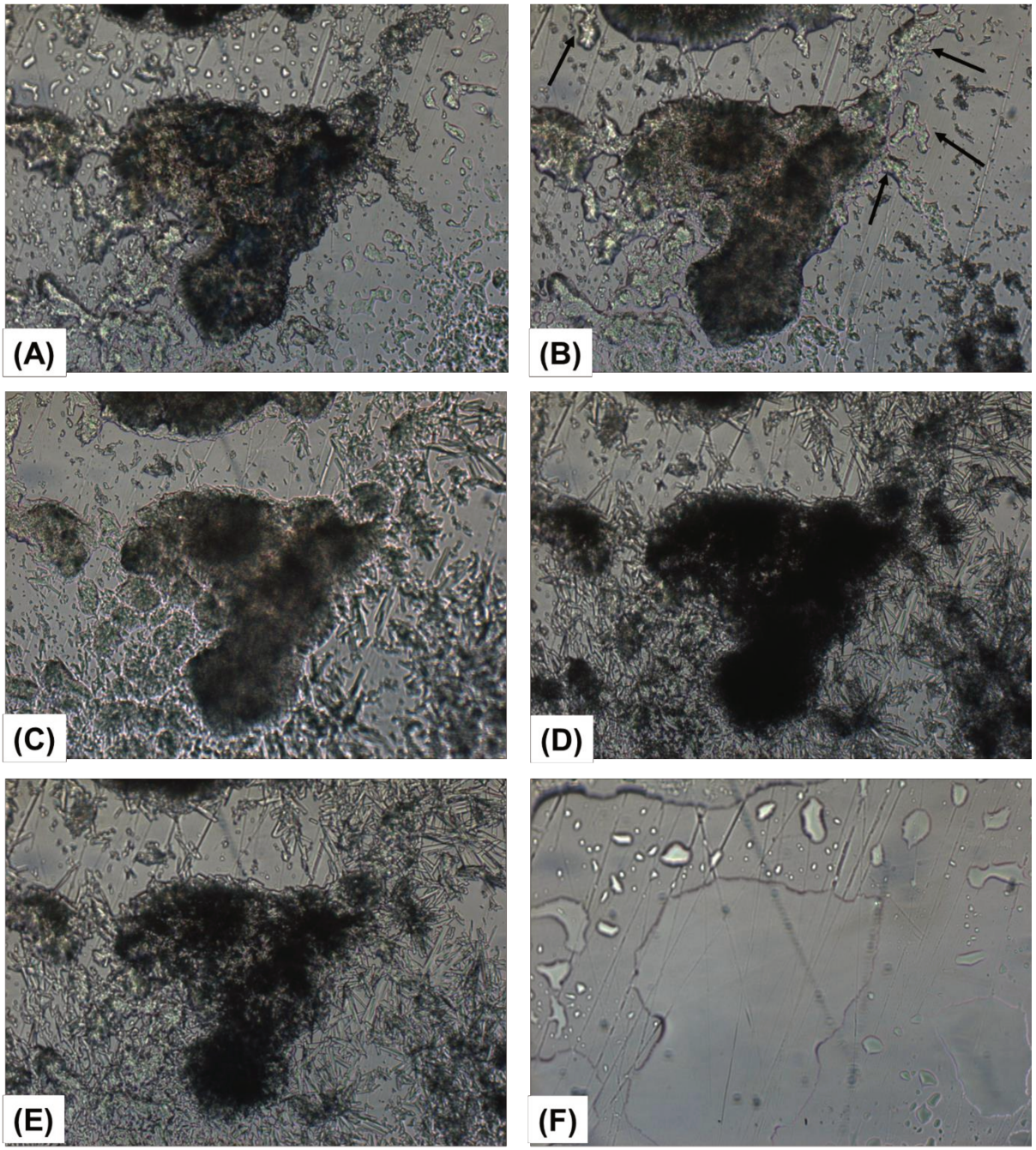


Figure 9. Optical micrographs of tripalmitin (1) + 1-decanol (7) system at x1= 0.1997 with (A) 270.45 K; (B) 279.25 K; (C) 322.95 K; (D) 329.85 K; (E) 338.35 K; (F) 340.15 K. Magnification of 20x.

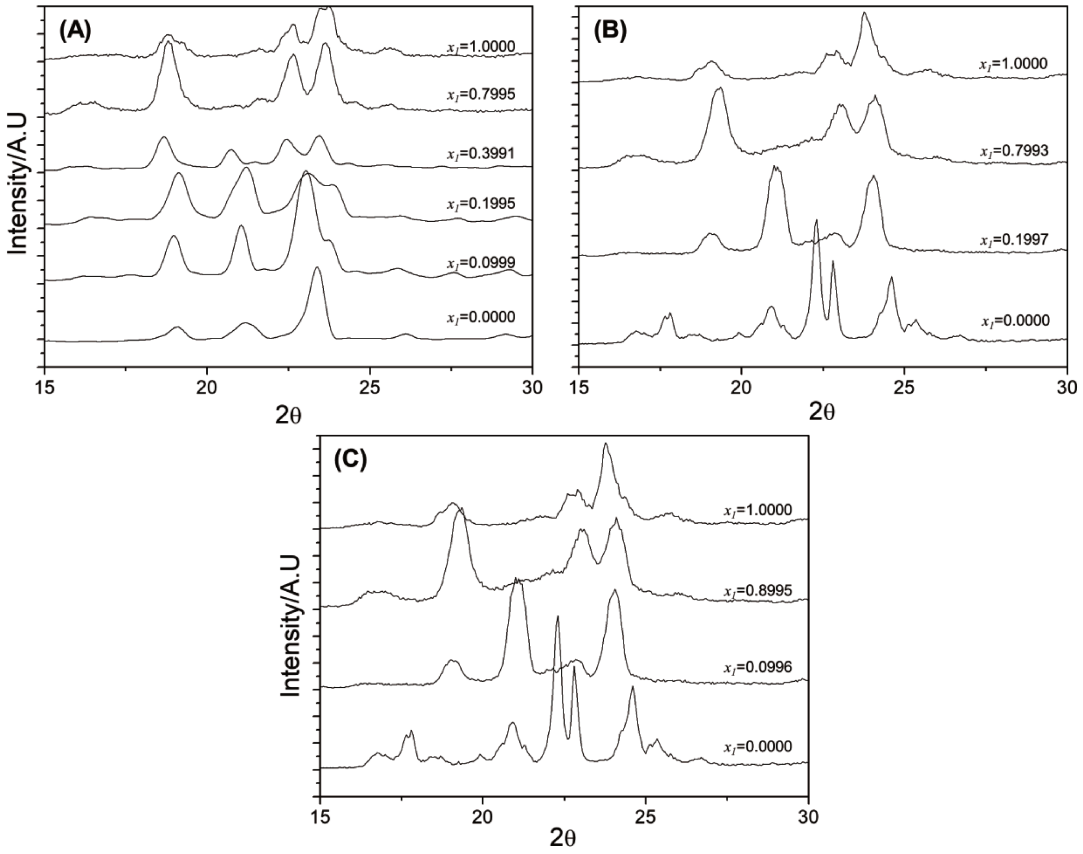


Figure 10. Diffractograms for (A) tripalmitin (1) + capric acid (2) system at 300.15 K; (B) tripalmitin (1) + 1-decanol (7) system at 270.15 K; (C) tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8) system at 270.15 K.

Figures 11 and 12 present the thermal curves and phase diagram of tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) system, respectively. It is possible to observe in Figure 11 the presence of endothermic peaks in all molar fraction range and the presence of exothermic peaks at 0.1000, 0.2006, 0.3995 and 0.8000 tripalmitin molar fractions; all of them are plotted in the phase diagram of Figure 12 and represented by a (+) and (♦) signals. They can be attributed to polymorphic transitions of fatty compounds as previously discussed [33]. In 0.8000 tripalmitin molar fraction an exothermic peak was observed during the heating run indicating that the solid phase formed from melting was not the most stable one [2,15].

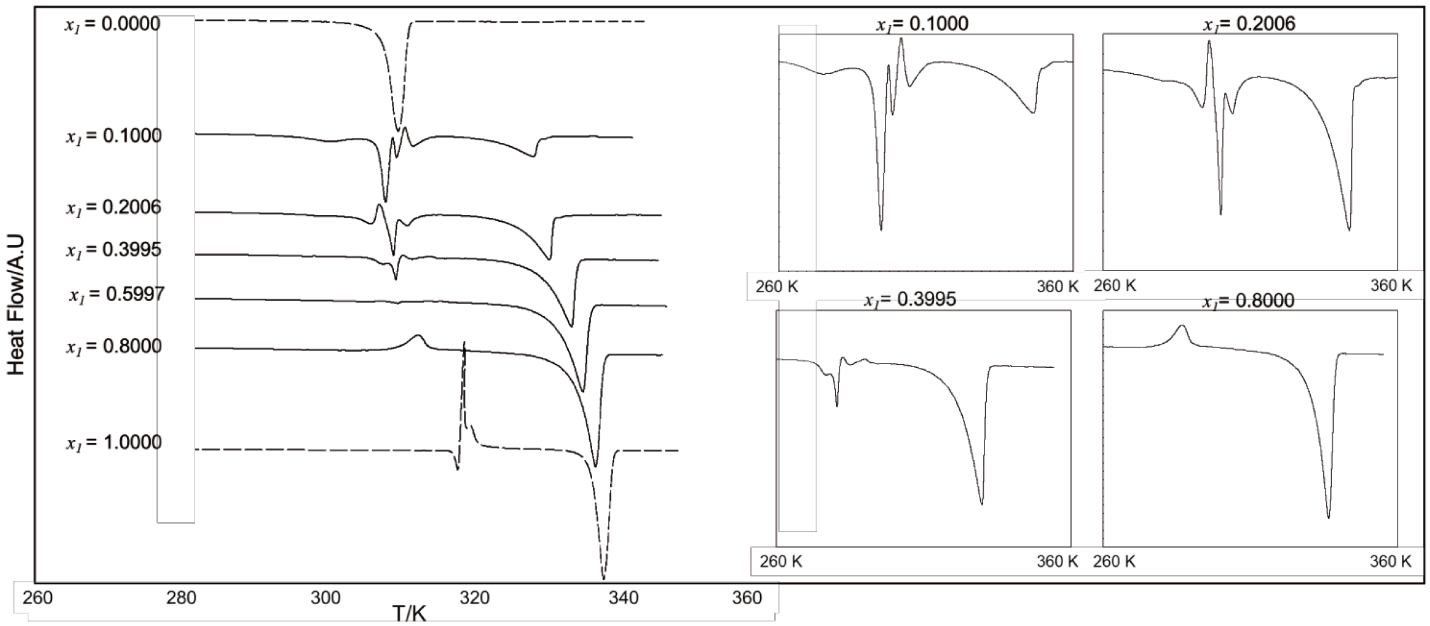


Figure 11. Tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) system DSC curves.

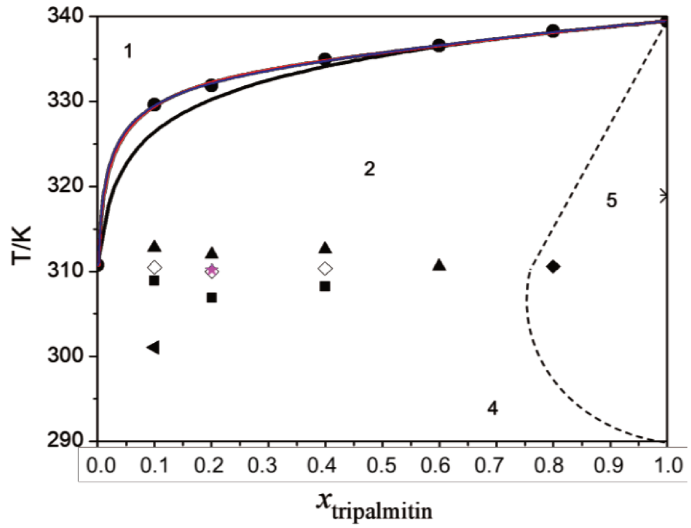


Figure 12. SLE phase diagram of tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) binary mixture: (●) melting temperature; (▲) eutectic reaction temperature; (*) transition temperature of pure component; (◊, ◀) mixture transition temperature; (♦, +) temperature of exothermic transition; (★) microscope eutectic reaction temperature; (—) ideal model; (—) three-suffix Margules; (—) NRTL model; (---) solid solution formation.

The phase diagram shown in Figure 12 is similar to those presented in Figures 6 and 7, exhibiting just a monotectic behavior in spite of exothermic transitions; in other words, although DSC curves show a much more complex behavior than that observed for the other systems, the phase diagram is similar to those.

To better understand phase transitions, X-ray diffraction and optical microscope analysis were done and are presented in Figures 13, 14 and 15, respectively. X- ray diffraction patterns determined at 300.15 K are shown in the Figure 13. The 1-tetradecanol (x_1= 0.000 molar fraction) presented two well-defined X- ray diffraction peaks at 21° (d = 4.23 Å) and 23.5° (d = 3.75 Å), characteristics of the transition β'-form.

At intermediate tripalmitin molar fraction, 0.2006, it is clearly seen the coexistence of tripalmitin diffraction patterns with 1-tetradecanol diffraction patterns, indicating the independent crystallization of pure compounds as occur in a monotectic phase diagram type. There are differences in peak intensity due to the subsistence of weak molecular interaction between pure components [56]. In 0.8000 tripalmitin molar fraction the diffraction pattern differs from both, fatty acid and triacylglycerol, between 21° (2θ) and 25° (2θ), which means that the sample is not a simple mechanical mixture of two components as in a eutectic system. This result confirms the hypothesis that in 0.8000 tripalmitin molar fraction there is a solid solution formation [59].

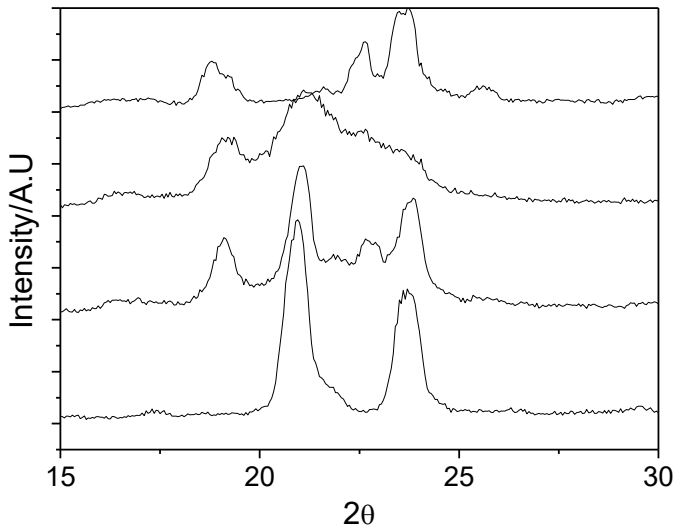


Figure 13. Diffractogram for tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) at 300.15 K.

Figure 14 (A) captured at 305.15 K and 0.2006 tripalmitin molar fraction shows the sample in the solid phase. At 310.15 K, Figure 14 (B), the black arrows indicate a

fraction of the solid crystals that start to melt. This temperature was represented by a star symbol in Figure 12. With a slight increase in temperature from 310.15 K to 311.15 K, Figure 14 (C), the amount of liquid increased considerably, as can be clearly observed in the border of the crystals as well as due to the change of color, i.e., the image became lighter. The liquid amount increases continuously until the total sample melting as shown in Figure 14 (D - F) at 335.05 K.

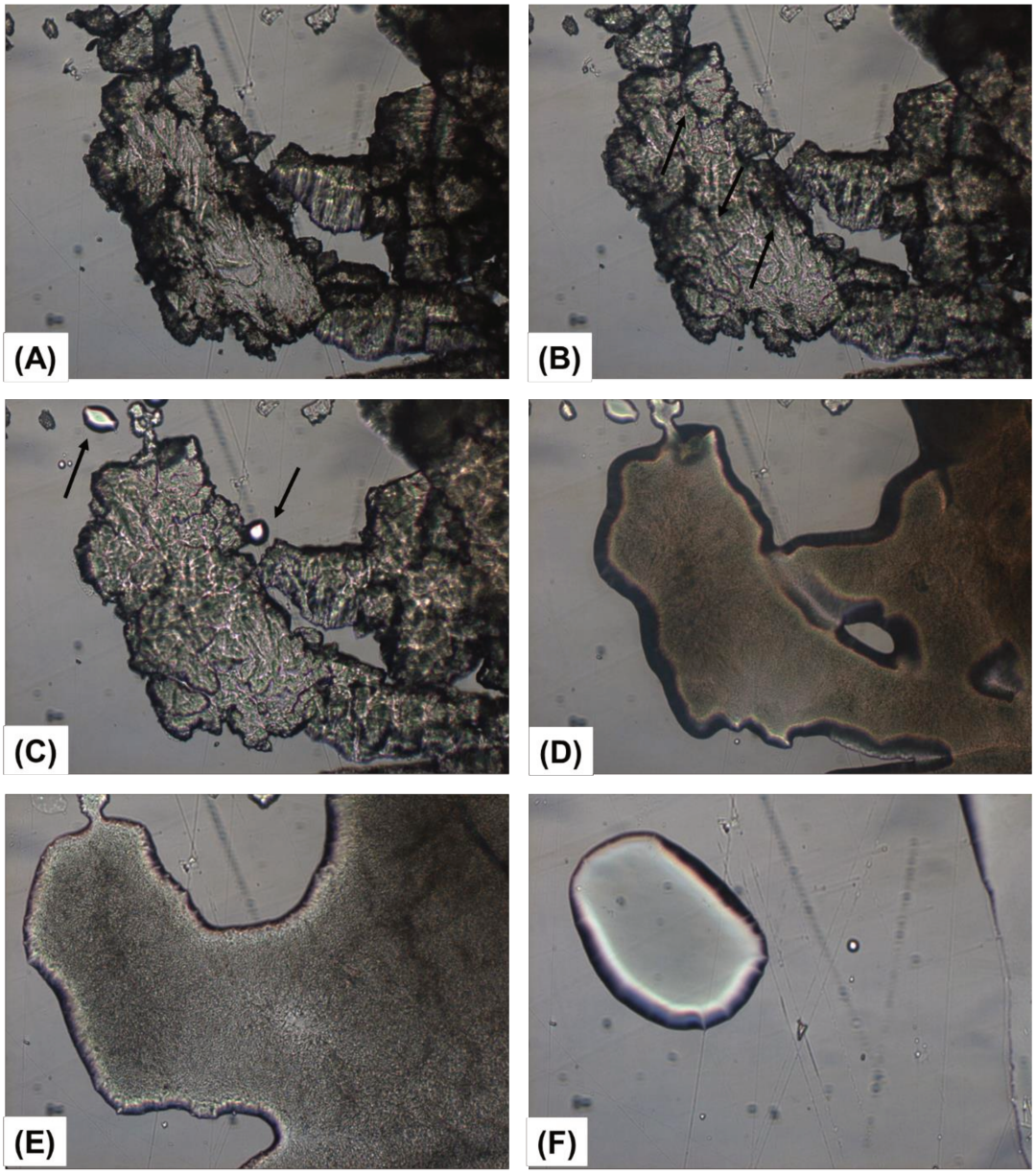


Figure 14. Optical micrographs of tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) system at x_1= 0.2006 with (A) 305.15 K; (B) 310.15 K; (C) 311.15 K; (D) 324.35 K; (E) 330.95 K; (F) 335.05 K. Magnification of 20x.

Figure 15 shows the images captured to the same system at 0.8000 tripalmitin molar fraction. The sample is in the solid phase at 309.15 K (Figure 15 (A)) and remains in a solid state even with the temperature increase until 335.75 K when the melting process starts (Figure 15 (B)), as indicated by black arrows. The amount of liquid increases with the temperature enhance and remains in a solid-liquid equilibrium condition until the total sample melts at 339.35 K (Figure 15 (C - D)).

The optical microscope images confirm that the tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) system is a monotectic type due to the coexistence of a solid and a liquid phase above 324.35 K for tripalmitin molar fractions below 0.8000. However, this system also exhibits a solid solution formation from 0.8000 tripalmitin molar fraction due to the inexistence of a solid-liquid equilibrium region until the system reaches the temperature equal to 335.75 K.

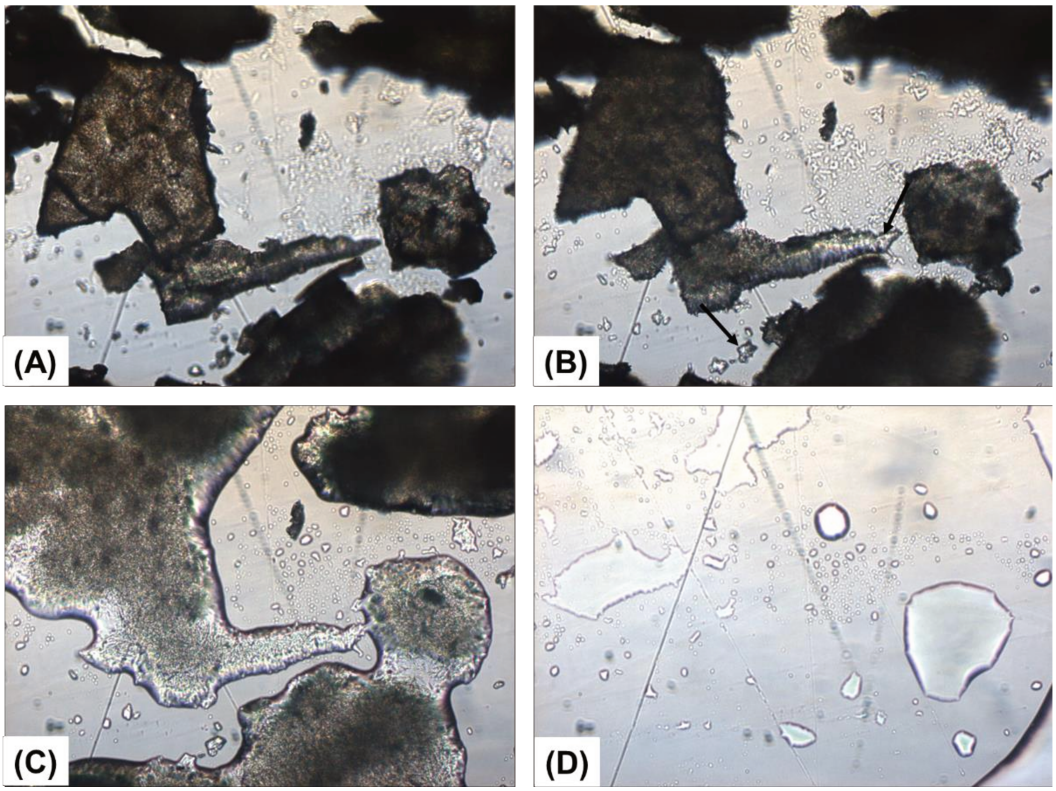


Figure 15. Optical micrographs of tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9) system at x_1= 0.8000 with (A) 309.15K; (B) 335.75 K; (C) 338.45 K; (D) 339.35 K. Magnification of 20x.

It is possible to summarize the experimental results concerning the phase diagrams presented and discussed in this study classifying them into 3 distinct groups: i) eutectic type phase diagrams; ii) monotectic type phase diagrams; iii) monotectic type phase diagrams with a solid solution. The first type of phase diagrams has 4 different equilibrium regions (Figure 3 (B)): region 1 above of *liquidus line* is composed by a liquid phase; regions 2 and 3 are a biphasic domain on the right and left side of the eutectic point, respectively, composed by a pure solid fatty acid or pure solid tripalmitin in equilibrium with a liquid phase; and region 4, below of the eutectic temperature, it is formed by a solid mixture of both components. The second phase diagram type (Figure 6 (A)) has the regions 1 and 4, and the region 2 that is a solid-liquid equilibrium domain composed by solid tripalmitin with a liquid phase. The last one (Figure 12), has the regions 1, 2 and 4 exactly like monotectic type and the region 5 is a solid solution formed by 1-tetradecanol + tripalmitin.

3.3. Thermodynamic modeling of SLE data

Table 14 presents the adjusted parameters of ideal assumption, three-suffix Margules and NRTL models and the root mean square deviation (RMSD) for all the systems studied. It's possible to observe that three-suffix Margules and NRTL models present a better description of the experimental data than ideal assumption since the RMSD values are small for those models. This behavior was expected because ideal assumption requires less computational effort. Between three-suffix Margules and NRTL models we expected a better result from NRTL since it is a more complex and complete model. Thus, it is possible to use simpler models as three-suffix Margules and still obtain reliable results.

Table 14. Margules three-suffix and NRTL adjusted parameters.

Systems	Three-suffix Margules		NRTL (α_{12}=0.30)		RMSD		
	A_{ij} (J.mol^{-1})	A_{ji} (J.mol^{-1})	Δg_{ij} (J.mol^{-1})	Δg_{ji} (J.mol^{-1})	Three-suffix Margules	NRTL	Ideal assumption
Tripalmitin (1) + capric acid (2)	77.9140	2396.8086	7599.1972	-2945.4035	0.1717	0.0793	0.3233
Tripalmitin (1) + lauric acid (3)	469.9404	1260.1116	3775.6708	-1948.5753	0.1519	0.1546	0.2702
Tripalmitin (1) + myristic acid (4)	-28.6681	1569.4933	6087.8940	-2940.1485	0.2491	0.2547	0.8078
Tripalmitin (1) + palmitic acid (5)	-1107.8429	2233.6075	10425.3835	-3828.6950	0.3087	0.3106	0.3140
Tripalmitin (1) + stearic acid (6)	-2146.4730	3792.3477	-2287.1188	2020.3627	0.3492	1.0678	0.4683
Tripalmitin (1) + 1-decanol (7)	1593.1432	3078.3476	4881.7874	-1200.2121	0.2708	0.2481	0.6183
Tripalmitin (1) + 1-dodecanol (8)	2873.7056	1551.0457	-1566.3513	5259.9441	0.5526	0.5187	0.6894
Tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (9)	2169.9601	580.1872	-2209.5761	5328.5729	0.1732	0.1382	0.5284
	Average of RMSD				0.2784	0.3465	0.5025

$$RMSD = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{T_i^{exp} - T_i^{cal}}{N}\right)^2}$$

4. Conclusion

The analysis and experimental behavior of the solid-liquid equilibrium of eight binary mixtures formed by tripalmitin (1) + fatty acids (capric acid (2), lauric acid (3), myristic acid (4), palmitic acid (5) and stearic acid (6)) and tripalmitin (1) + fatty alcohol compounds (1-decanol (7), 1-dodecanol (8) and 1-tetradecanol (9)) were measured using the DSC equipment.

The melting temperature and enthalpy of each pure fat compound were determined and compared with literature data showing a good agreement between them.

The phase diagrams of tripalmitin (1) + myristic acid (4), tripalmitin (1) + palmitic acid (5) and tripalmitin (1) + stearic acid (6) systems presented a simple eutectic behavior, with a solid solution in x1 = 0.80 for tripalmitin (1) + myristic acid (4) system. Tripalmitin (1) + capric acid (2), tripalmitin (1) + lauric acid (3), tripalmitin (1) + 1-decanol (7), tripalmitin (1) + 1-dodecanol (7) and tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (7) systems showed a monotectic behavior, with a solid solution in x1 = 0.80 for and tripalmitin (1) + 1-tetradecanol (7) system. The behavior of the phase diagrams was confirmed by optical microscope and X-ray analysis.

The three-suffix Margules and NRTL models described better the *liquidus lines* of the studied systems than the ideal assumption.

Acknowledgements

This study was financed partly by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, FAPESP (2014/21252-0) and CNPq (305870/2014-9, 406963/2014-4, 310272/2017-3, 309780/2014-4 and 132149/2017-6).

References

[1] D. Nelson, M.. Cox, Lehninger principles of biochemistry, 4th ed., W. H. Freeman, Nova Iorque, 2005. doi:10.1002/bmb.2005.494033010419.

[2] F.C. de Matos, M.C. da Costa, A.J. de A. Meirelles, E.A.C. Batista, Binary solid-

liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and trilaurin by differential scanning calorimetry, Fluid Phase Equilib. 423 (2016) 74–83. doi:10.1016/j.fluid.2016.04.008.

[3] C. Himawan, V.M. Starov, A.G.F. Stapley, Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization, Adv. Colloid Interface Sci. 122 (2006) 3–33. doi:10.1016/j.cis.2006.06.016.

[4] R.C. Da Silva, F.A.S. De Martini Soares, J.M. Maruyama, N.R. Dagostinho, Y.A. Silva, J.N.R. Ract, L.A. Gioielli, Microscopic approach of the crystallization of tripalmitin and tristearin by microscopy, Chem. Phys. Lipids. 198 (2016) 1–9. doi:10.1016/j.chemphyslip.2016.04.004.

[5] F.C. de Matos, Behavior analysis of the solid-liquid equilibrium of fatty systems through of the use Differential Scanning Calorimetry, Universidade Estadual de Campinas, 2017.

[6] N.D.D. Carareto, A.O. Dos Santos, M.P. Rolemberg, L.P. Cardoso, M.C. Costa, A.J.A. Meirelles, On the solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty alcohols: Systems exhibiting peritectic reaction, Thermochim. Acta. 589 (2014) 137–147. doi:10.1016/j.tca.2014.05.022.

[7] N.D.D. Carareto, M.C. Costa, M.P. Rolemberg, M.A. Krähenbühl, A.J.A. Meirelles, The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty alcohols, Fluid Phase Equilib. 303 (2011) 1–8. doi:10.1016/j.fluid.2011.01.028.

[8] M.C. Costa, M.P. Rolemberg, L.A.D. Boros, M.A. Krähenbühl, M.G. de Oliveira, A.J.A. Meirelles, Solid−Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures, J. Chem. Eng. Data. 52 (2007) 30–36. doi:10.1021/je060146z.

[9] G.J. Maximo, N.D.D. Carareto, M.C. Costa, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, M.A. Krähenbühl, A.J.A. Meirelles, On the solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids, Fluid Phase Equilib. 366 (2014) 88–98. doi:10.1016/j.fluid.2014.01.004.

[10] R.V. Rios, M.D.F. Pessanha, P.F. de Almeida, C.L. Viana, S.C. da S. Lannes, Application of fats in some food products, Food Sci. Technol. 34 (2014) 3–15. doi:10.1590/S0101-20612014000100001.

[11] K. Sato, Crystallization behaviour of fats and lipids—a review, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 2255–2265. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250900004589.

[12] B. de Kruijff, P.R. Cullis, A.J. Verkleij, M.J. Hope, C.J.A. Van Echteld, T.F. Taraschi, Lipid Polymorphism and Membrane Function, in: A.N. Martonosi (Ed.), Enzym. Biol. Membr., 2nd ed., Plenum Press, Nova Iorque, 1985: pp. 131–204.

[13] R.E. Timms, Phase behaviour of fats and their mixtures, Prog. Lipid Res. 23 (1984) 1–38. doi:10.1016/0163-7827(84)90004-3.

[14] G.J. Maximo, M.C. Costa, J.A.P. Coutinho, A.J.A. Meirelles, Trends and demands in the solid–liquid equilibrium of lipidic mixtures, RSC Adv. 4 (2014) 31840–31850. doi:10.1039/C4RA02715A.

[15] T. Inoue, Y. Hisatsugu, R. Ishikawa, M. Suzuki, 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. 127 (2004) 161–173. doi:10.1016/j.chemphyslip.2003.10.013.

[16] M. Kellens, W. Meeussen, H. Reynaers, Study of the polymorphism and the

crystallization kinetics of tripalmitin: A microscopic approach, J. Am. Oil Chem. Soc. 69 (1992) 906–911. doi:10.1007/BF02636342.

[17] N. Garti, K. Sato, Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1988.

[18] C.P. Tan, Y.B. Che Man, Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils, Trends Food Sci. Technol. 13 (2002) 312–318. doi:10.1016/S0924-2244(02)00165-6.

[19] L.H. Wesdorp, Liquid-Multiple solid phase equilibria in fats, Universidade de Tecnologia de Delft, 1990.

[20] D. Trache, K. Khimeche, M. Benziane, A. Dahmani, Solid-liquid phase equilibria for binary mixtures of propellant's stabilizers, J. Therm. Anal. Calorim. 112 (2013) 215–222. doi:10.1007/s10973-012-2539-4.

[21] D. Trache, K. Khimeche, A. Dahmani, Study of (Solid-liquid) phase equilibria for mixtures of energetic material stabilizers and prediction for their subsequent performance, Int. J. Thermophys. 34 (2013) 226–239. doi:10.1007/s10765-013-1404-4.

[22] D. Trache, K. Khimeche, R. Benelmir, A. Dahmani, DSC measurement and prediction of phase diagrams for binary mixtures of energetic materials' stabilizers, Thermochim. Acta. 565 (2013) 8–16. doi:10.1016/j.tca.2013.04.021.

[23] L. Zhang, S. Ueno, K. Sato, R.O. Adlof, G.R. List, Thermal and structural properties of binary mixtures of 1,3-distearoyl-2-oleoyl-glycerol (SOS) and 1,2-dioleoyl-3-stearoyl-sn-glycerol (sn-OOS), J. Therm. Anal. Calorim. 98 (2009) 105–111. doi:10.1007/s10973-009-0451-3.

[24] G.J. Maximo, N.D.D. Carareto, M.C. Costa, Solid-Liquid Equilibrium in Food Processes, in: Thermodyn. Phase Equilibria Food Enhineering, 1st ed., Academic Press, 2019: p. 684.

[25] R.J. Craven, R.W. Lencki, Binary phase behavior of diacid 1,3-diacylglycerols, JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc. 88 (2011) 1125–1134. doi:10.1007/s11746-011-1777-0.

[26] H. Gamsjäger, J.W. Lorimer, P. Scharlin, D.G. Shaw, Glossary of terms related to solubility, Pure Appl. Chem. 80 (2008) 233–276. doi:10.1351/pac200880020233.

[27] K.L. Humphrey, S.S. Narine, Lipid Phase Behavior, in: A.G. Marangoni (Ed.), Fat Cryst. Networks, Taylor & Francis, New York, 2005: p. 854.

[28] F.C. de Matos, M.C. da Costa, A.J. de A. Meirelles, E.A.C. Batista, Binary solid-liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and triolein by differential scanning calorimetry, Fluid Phase Equilib. 404 (2015) 1–8. doi:10.1016/j.fluid.2015.06.015.

[29] G.W.H. Höhne, W.F. HEMMINGER, H.J. FLAMMERSEIM, Differential Scanning Calorimetry, 2nd ed., Springer, 2003.

[30] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 3rd ed., Prentice Hall, Nova Jersey, 1999. doi:10.1016/0021-9614(70)90078-9.

[31] M.C. Costa, L.A.D. Boros, J.A. Souza, M.P. Rolemberg, M.A. Krähenbühl, A.J.A. Meirelles, Solid–Liquid Equilibrium of Binary Mixtures Containing Fatty Acids and Triacylglycerols, J. Chem. Eng. Data. 56 (2011) 3277–3284. doi:10.1021/je200033b.

[32] F.D. Gunstone, J.L. Harwood, A.J. Dijkstra, The lipid handbook, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.

[33] M. Kellens, W. Meeussen, H. Reynaers, Crystallization and phase transition studies of tripalmitin, Chem. Phys. Lipids. 55 (1990) 163–178. doi:10.1016/0009-3084(90)90077-5.

[34] G. Knothe, R.O. Dunn, A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry, J. Am. Oil Chem. Soc. 86 (2009) 843–856. doi:10.1007/s11746-009-1423-2.

[35] G.H. Charbonnet, W.S. Singleton, Thermal properties of fats and oils: Heat capacity, heats of fusion and transition, and entropy of trilaurin, trimyristin, tripalmitin, and tristearin, in: J. Am. Oil Chem. Soc., 1947: pp. 140–142. doi:10.1007/BF02643296.

[36] K. Nishimura, K. Maeda, H. Kuramochi, K. Nakagawa, Y. Asakuma, K. Fukui, M. Osako, S.I. Sakai, Solid-liquid equilibria in fatty acid/triglycerol systems, J. Chem. Eng. Data. 56 (2011) 1613–1616. doi:10.1021/je101092j.

[37] M.C. Costa, M.P. Rolemberg, A.J.A. Meirelles, J.A.P. Coutinho, M.A. Krähenbühl, The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms, Thermochim. Acta. 496 (2009) 30–37. doi:10.1016/j.tca.2009.06.018.

[38] H. Ke, Phase diagrams, eutectic mass ratios and thermal energy storage properties of multiple fatty acid eutectics as novel solid-liquid phase change materials for storage and retrieval of thermal energy, Appl. Therm. Eng. 113 (2017) 1319–1331. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.11.158.

[39] N.D.D. Carareto, T. Castagnaro, M.C. Costa, A.J.A. Meirelles, The binary (solid

+ liquid) phase diagrams of (caprylic or capric acid) + (1-octanol or 1-decanol), J. Chem. Thermodyn. 78 (2014) 99–108. doi:10.1016/j.jct.2014.06.011.

[40] D. Wei, S. Han, B. Wang, Solid-liquid phase equilibrium study of binary mixtures of n-octadecane with capric, and lauric acid as phase change materials (PCMs), Fluid Phase Equilib. 373 (2014) 84–88. doi:10.1016/j.fluid.2014.04.020.

[41] N. Adriaanse, H. Dekker, J. Coops, Some physical constants of normal saturated fatty acids and their methyl esters, Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas. 83 (1964) 557–572. doi:10.1002/recl.19640830604.

[42] Z. Zhang, Y. Yuan, N. Zhang, X. Cao, Thermophysical Properties of Some Fatty Acids/Surfactants as Phase Change Slurries for Thermal Energy Storage, J. Chem. Eng. Data. 60 (2015) 2495–2501. doi:10.1021/acs.jced.5b00371.

[43] A.K. Misra, M. Misra, G.M. Panpalia, A.K. Dorle, Thermoanalytical and Microscopic Investigation of Interaction between Paracetamol and Fatty Acid Crystals, J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem. 44 (2007) 685–690. doi:10.1080/10601320701351177.

[44] K. Nishimura, K. Maeda, H. Kuramochi, K. Nakagawa, Y. Asakuma, K. Fukui, M. Osako, S.I. Sakai, Solid-liquid equilibria in fatty acid/triglycerol systems, J. Chem. Eng. Data. 56 (2011) 1613–1616. doi:10.1021/je101092j.

[45] J.L. Zeng, Z. Cao, D.W. Yang, F. Xu, L.X. Sun, L. Zhang, X.F. Zhang, Phase diagram of palmitic acid-tetradecanol mixtures obtained by DSC experiments, J. Therm. Anal. Calorim. 95 (2009) 501–505. doi:10.1007/s10973-008-9274-x.

[46] M.C. Costa, M. Sardo, M.P. Rolemberg, P. Ribeiro-Claro, A.J.A. Meirelles, J.A.P. Coutinho, M.A. Krähenbühl, The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures

of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms, Chem. Phys. Lipids. 157 (2009) 40–50. doi:10.1016/j.chemphyslip.2008.09.006.

[47] J.C. Van Miltenburg, H. Gabrielová, K. Růžička, Heat capacities and derived thermodynamic functions of 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, and 1-decanol between 5 K and 390 K, J. Chem. Eng. Data. 48 (2003) 1323–1331. doi:10.1021/je0340856.

[48] U. Domańska, J.A. Gonzalez, Solid-liquid equilibria for systems containing long-chain 1-alkanols III. Experimental data for 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol or 1-icosanol + 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol or 1-decanol mixtures. Characterization in terms of DISQUAC, Fluid Phase Equilib. 129 (1997) 139–163.

[49] U. Domańska, P. Morawski, M. Piekarska, Solid-liquid phase equilibria of 1-decanol and 1-dodecanol with fragrance raw materials based on cyclohexane, J. Chem. Eng. Data. 54 (2009) 1271–1276. doi:10.1021/je800789b.

[50] U. Domańska, K. Paduszyński, J. Dąbska, Measurements, correlations, and Mod. UNIFAC (Do) prediction of (Solid-Liquid) phase equilibria diagrams in binary systems (Aliphatic Ketone + an Alcohol), J. Chem. Eng. Data. 56 (2011) 881–888. doi:10.1021/je100725a.

[51] T. Eckert, J.M. Zur, Zur Schmelzenthalpie und Schmelzentropie von Fettalkoholen, Arch. Pharm. 311 (1978) 31–34.

[52] C. Mosselman, J. Mourik, H. Dekker, Enthalpies of phase change and heat capacities of some long-chain alcohols. Adiabatic semi-microcalorimeter for studies of polymorphism, J. Chem. Thermodyn. 6 (1974) 477–487. doi:10.1016/0021-9614(74)90009-3.

[53] L. Ventolà, V. Metivaud, L. Bayés, R. Benages, M.A. Cuevas-Diarte, T. Calvet,

D. Mondieig, The Binary System Tetradecanedioic Acid – Hexadecanedioic Acid : Polymorphism of the Components and Experimental Phase Diagram, Helv. Chim. Acta. 89 (2006) 2027–2039.

[54] M.C. Costa, L.A.D. Boros, M.P. Rolemberg, M.A. Krähenbühl, A.J.A. Meirelles, Solid - Liquid Equilibrium of Saturated Fatty Acids + Triacylglycerols, J. Chem. Eng. Data. 55 (2010) 974–977.

[55] K. Sato, T. Kuroda, Kinetics of melt crystallization and transformation of tripalmitin polymorphs, J. Am. Oil Chem. Soc. 64 (1987) 124–127. doi:10.1007/BF02546266.

[56] S. Chelouche, D. Trache, C.M.S.S. Neves, S.P. Pinho, K. Khimeche, M. Benziane, Solid + liquid equilibria and molecular structure studies of binary mixtures for nitrate ester's stabilizers: Measurement and modeling, Thermochim. Acta. 666 (2018) 197–207. doi:10.1016/j.tca.2018.07.002.

[57] E. Moreno, R. Cordobilla, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte, G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieig, H.A.J. Oonk, Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid, New J. Chem. 31 (2007) 947–957. doi:10.1039/b700551b.

[58] G. Gbabode, P. Negrier, D. Mondieig, E. Moreno, T. Calvet, M.À. Cuevas-Diarte, Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility. Pentadecanoic acid-hexadecanoic acid binary system, J. Alloys Compd. 469 (2009) 539–551. doi:10.1016/j.jallcom.2008.02.047.

[59] S. Chelouche, D. Trache, S.P. Pinho, K. Khimeche, A. Mezroua, M. Benziane, Solid–Liquid Phase Equilibria, Molecular Interaction and Microstructural Studies on (N-

(2-ethanol)-p-nitroaniline + N-(2-acetoxyethyl)-p-nitroaniline) Binary Mixtures, Int. J. Thermophys. 39 (2018) 129. doi:10.1007/s10765-018-2452-6.

CAPÍTULO 4

NEW INSIGHTS CONCERNING SOLID-LIQUID PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF BINARY MIXTURES CONTAINING FATTY ACIDS, FATTY ALCOHOLS AND TRISTEARIN

(It will be submitted to Journal of Thermal Analysis and Calorimetry)

Fernanda Paludetto Pelaquim [a], Flávio Cardoso de Matos [b], Eduardo Augusto Caldas Batista [b], Antonio José de Almeida Meirelles [b], Mariana Conceição da Costa [a*].

a Department of Process and Products Development, School of Chemical Engineering, University of Campinas – UNICAMP, 500 Albert Einstein avenue, zip code 13083-852, Campinas, SP, Brazil

b Department of Applied Physics, Institute of Physics Gleb Wataghin (IFGW), University of Campinas– UNICAMP, Avenida Albert Einstein, 500, CEP 13083-852, Campinas, SP, Brazil

[*] Corresponding author.

E-mail addresses: mcosta@feq.unicamp.br (M.C. Costa).

Abstract

Fatty compounds have important industrial applications such as coatings, plastics, cleaning products, structuring agents of surfactants and co-surfactants, emulsifiers, and gelling agents. Due to these applications, it is important to understand their physical properties such as melting behavior of complex fatty mixtures and the solid-liquid equilibrium (SLE) contribute with this comprehension. In this study, six binary mixture composed by tristearin (SSS) plus fatty acids (capric acid, lauric acid and myristic acid) and tristearin plus fatty alcohols (1-decanol, 1-dodecanol and 1-tetradecanol) were studied using Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique and optical microscopy analysis. The phase diagrams formed by tristearin + fatty acids showed a monotectic behavior and the phase diagrams formed by tristearin + fatty alcohol compounds, on the contrary of the expected behavior, exhibits a solid solution formation on the entire composition range although the liquidus line shape is very similar to that observed to the systems formed by fatty acids. The *liquidus line* of all systems were well described using NRTL and Margules 3-suffix models, and ideal assumption. The best result was observed to Margules 3-suffix model with a RMSD equal to 0.26.

1. Introduction

The worldwide production and consumption of oils and fats are growing over the years. Oils and fats are a multicomponent system mainly composed by triacylglycerols and their minor constituents like diacylglycerols, monoglycerols, fatty acids, fatty alcohols and other lipid-soluble components that can impact on the behavior of fats and oils [1–3].

Triacylglycerols (TAGs) are formed by the combination of three fatty acids to a molecule of glycerol. The types and positioning of fatty acids within a TAG determine its melting behavior [1]. Fatty acids are carboxylic acids with hydrocarbon chains ranging from 4 to 36 carbons (C_4 to C_{36}), bound to a long alkyl chain and formed by the glycerides hydrolysis reaction [4]. They can be classified as saturated or unsaturated, branched or linear, and short or long-chained.

Triacylglycerols have many industrial applications, mostly in chemical and food industry, developing new ways for structuring systems composed by TAGs such as the use of surfactants and co-surfactant [3]. Fatty acids and fatty alcohols are used in different fields like biodiesel, textile, lubricant, cosmetics and food industries [5,6]. Besides, fatty acids are considered for different authors as phase change materials for thermal storage processes due to their high energy storage density [7–9].

All these applications make necessary the comprehension of phase behavior of such compounds and their mixtures, which is possible through the study of solid-liquid equilibrium (SLE). SLE can provide basic information regarding to the interaction among different acyl chains, helping to determine the physical properties and also the phase behavior of complex lipids and their mixtures [6,10]. So, SLE allows the development and models' validation to represent or calculate the thermodynamic

properties of binary mixtures to a better understanding of the process of crystallization, fractionation, melting and stabilization of fatty mixtures [2,11].SLE phase diagrams of fatty mixtures, solid-liquid transitions and crystal formation behavior can be experimentally determined by several techniques such as differential scanning calorimetry (DSC), X-ray and optical microscopy. DSC determines the transition heat, which is consumed or released during a thermal event that occurs in the sample. Thus, it provides temperature and enthalpies of phase transitions and heat capacities of solid and liquid phases [12,13]. In addition, DSC is a fast, accurate and reliable technique for SLE diagrams construction, requiring small amounts of sample [13].

This study aims to determine the phase diagrams of six different binary mixtures of saturated fatty acid or fatty alcohol compounds with an unsaturated triacylglycerol measured by DSC technique. Some thermal transitions were evaluated with the aid of an optical microscope at controlled temperature. The components chosen were: tristearin (1) as unsaturated triacylglycerol and capric acid (2), lauric acid (3), myristic acid (4), 1-decanol (5), 1-dodecanol (6) and 1-tetradecanol (7). The parameters of the three-suffix Margules and the NRTL models were adjusted to the experimental data to describe the *liquidus lines* of the studied systems. The *liquidus* line was also calculated considering the liquid phase as an ideal solution.

2. Experimental Section

2.1. Materials

High pure components (Table 1) were used to prepare the binary samples without further purification. The DSC calibration was done using a heating rate of 1 $K.min^{-1}$ and the following standards: indium (≥0.99 molar fraction, CAS number 7440-74-6) from TA Instruments, naphthalene (≥0.99 molar fraction, CAS number 91-20-3)

and decane standards (≥0.99 molar fraction, CAS number 124-18-5) from Fluka Analytical (Germany) and cyclohexane (≥0.99 molar fraction, CAS number 110-82-7) from Sigma-Aldrich (USA).

Table 15. Sources and purities of components used in this work.

Chemical Name	CAS number	Mass fraction purity [a]	Source
Tristearin	555-43-1	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
Capric acid	334-48-5	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
Lauric acid	143-07-7	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
Myristic acid	544-63-8	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
1-decanol	112-30-1	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
1-dodecanol	112-53-8	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)
1-tetradecanol	112-72-1	>0.990	Sigma-Aldrich (USA)

[a] As indicated by the supplier.

2.2. Apparatus and procedure

2.2.1. Binary mixtures preparation

Binary mixtures were prepared weighting known quantities of each compound using an analytical balance with a precision of $\pm 2\times10^{-4}$ (Shimadzu AUY220, Japan) to obtain the entire range of the phase diagram composition in increments of 0.1 or 0.2 tristearin molar fraction. A Thermotrep (Metrohm, Herisau) equipment was used to melt the samples and ensure their complete homogenization under a nitrogen atmosphere. After melting, the samples were cooled down to room temperature and refrigerated until their use in the DSC equipment. The uncertainty obtained due to error propagation from weighted masses was estimated as not higher than 6×10^{-4} (in molar fraction).

2.2.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

SLE experimental data (melting temperature and enthalpies) of binary mixtures were determined on a Differential Scanning Calorimetry equipment (MDSC 2920, TA Instruments, New Castle) equipped with a refrigerated cooling system operated in a temperature range from 248 K to 360 K; high-purity nitrogen was used as purge gas. Each sample mixture was weighed (4 – 7 mg) using a microanalytical scale with 2×10^{-6} accuracy (AD6, PerkinElmer, Waltham) and sealed in aluminum pans. Samples were submitted to a thermal treatment according to Costa et al. (2007) [14] in order to erase previous thermal histories because of fatty compound polymorphism effects. The thermal treatment is comprised of a heating step at 5 $K.min^{-1}$, followed by an isothermal time of 20 min; a cooling run at 1 $K.min^{-1}$ and another isothermal segment equal to 30 min, just after this thermal treatment the run for data acquisition was done at a heating rate of 1 $K.min^{-1}$.

2.2.3. Optical microscopy

An optical microscope (Leica DM 2700 M, China) with a temperature controller (Linkam LTS 420, United Kingdom) was used to evaluate solid-liquid transitions of some selected binary mixtures. A heating rate of 0.1 $K.min^{-1}$ was employed from 10 degrees under the eutectic temperature until the sample melting temperature. Images was captured at every 60 seconds with a magnification of 10 or 20 times.

2.2.4. SLE thermodynamic modelling

To describe the *liquidus line* of the systems, it was used ideal assumption, Margules three-suffix and NRTL models. The models were used in Equation 1, proposed by Prausnitz et al. (1999) [15] where the solid-solid transitions and molar heat capacity of pure components were not considered. Moreover, the activity coefficient of the component *i* in the solid phase at equilibrium condition was replaced

by the activity coefficient of the pure component ($x_i^S \gamma_i^S = 1$) representing the immiscibility of both components in that phase.

$$\ln \frac{1}{x_i^L \gamma_i^L} = \frac{\Delta_{fus,i}H}{RT_{m,i}} \left(\frac{T_{m,i}}{T} - 1 \right) \quad (1)$$

where x_i^L is the molar fractions of component *i* in the liquid (L) phase, γ_i^L is the activity coefficient of component *i* in the liquid phase, $\Delta_{fus,i}H$ is the fusion enthalpy at melting temperature of component *i*, $T_{m,i}$ is the melting temperature of component *i*, T is the calculated temperature and R is the universal gas constant.

The parameters of three-suffix Margules and NRTL models were adjusted to found the activity coefficients of the liquid phase [15]. Simplex Downhill optimization method was used to determine the model´s parameters and the root mean square deviation (RMSD) was used to evaluate the deviation between the calculated temperature and the experimental ones.

3. Results and Discussion

3.1. Pure tristearin thermal properties

Thermal properties of fatty acids and fatty alcohol compounds were presented in our last study. So, Table 1 present the transitions temperatures, the melting temperature, the molar enthalpy of fusion and the experimental standard deviations as well as the literature data of tristearin. The average relative deviation (ARD), Equation (2) were used to calculate the deviation between the melting temperature and molar enthalpies determined in this study measured in this study ($\Gamma_{This\ study}$) and the data found in literature ($\Gamma_{Literature}$).

$$ARD = \left(\frac{1}{N} \sum_{I=1}^{n} \frac{\left| \Gamma_{This\ study} - \Gamma_{Literature} \right|}{\Gamma_{This\ study}} \right) \times 100 \quad (2)$$

The ARD of melting temperature and the ARD of molar enthalpy were 0.17% and 2.15%, respectively. Both results show a good agreement between our experimental data and those data from literature.

Table 16. Thermal properties of tristearin: transitions temperatures (T_{trans}); melting temperatures (T_m:); molar enthalpy of fusion (ΔH_{fus}) and literatures data

Component	T_{trans}/K		T_m/K		ΔH_{fus}/(kJ.mol^{-1})	
	This work [a]	**Literature**	**This work [a]**	**Literature**	**This work [a]**	**Literature**
Tristearin	328.72 (±0.08)	328.27 [16]	345.86 (±0.11)	345.76 [17]	198.56 (±3.36)	-
	330.87 [b] (±0.41)	329.51 [16]		345.27 [16]		-
	331.68 (±0.46)	332.33 [16]		346.60 [18]		195.30 [18]
				345.90 [19]		197.55 [19]
				344.35 [20]		190.00 [20]

[a] Uncertainty are u(T)= 0.30 K, u(H)= 0.037 kJ.mol^{-1}; [b] Temperature of exothermic transition peak

Figure 1 presents the DSC curve of tristearin obtained by DSC technique. The curve is similar to the curves found in literature and presents four well-defined peaks [21,22]. The main polymorphs of triacylglycerols are α, β' and β, in which α is the less stable form and β is the most stable form [21,22]. The generation of tristearin β'-form is possible only under a special thermal conditioning treatment because the transformation from α to β-form is very quick [23].

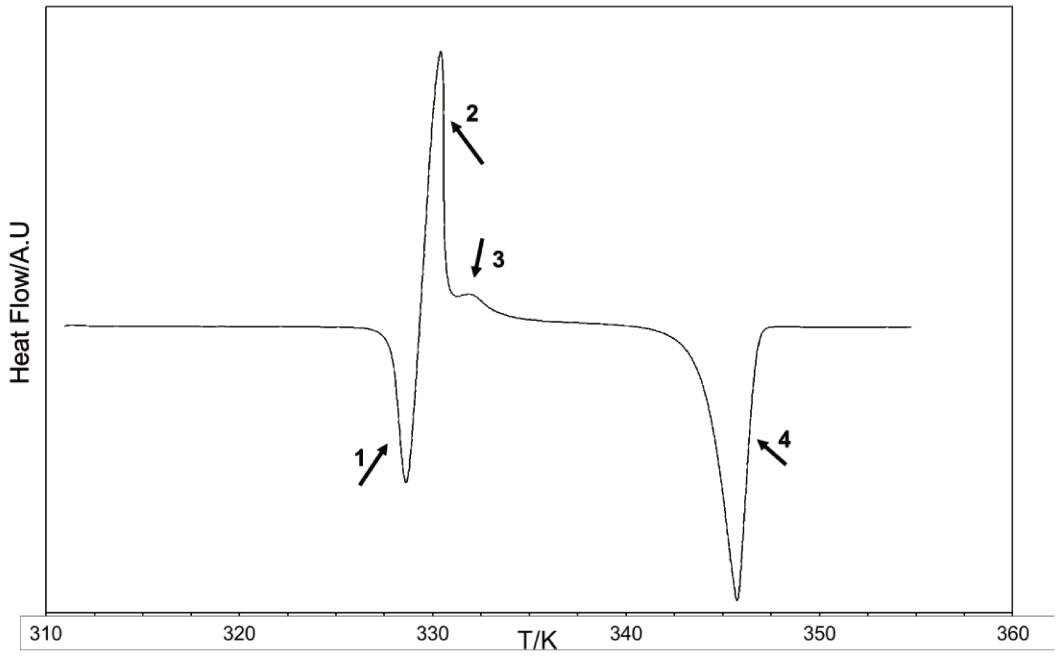


Figure 16. Tristearin differential thermal curve.

The first peak observed in Figure 1 is an endothermic peak that indicates a residual α-form melting at 328.61 K (peak number 1 indicated by a black arrow). This endothermic peak is followed by an exothermic one observed at 330.42 K, which is attributed to the transformation from α-form to β-form (peak number 2). The peak number 2 is overlapped by the peak number 3 which is a residual β-form crystallization, at 332.84 K. And peak number 4 is relative to tristearin β-form melting temperature at 345.73 K [23].

3.2. Experimental SLE data

The SLE phase diagrams obtained in this study are formed by tristearin + fatty acids (capric acid, lauric acid and myristic acid) and tristearin + fatty alcohols (1-decanol, 2-dodecanol and 1-tetradecanol) and the experimental data are shown in Tables .3 – 8. The x_1 corresponds to tristearin molar fraction.

Table 17. Experimental solid-liquid equilibrium data of tristearin (1) + capric acid (2) system at pressure p = 94.6 kPa. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transitions temperature of pure component ($T_{trans,pure}$).

x_1	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans.pure}$/K	$T_{trans.pure2}$/K	$T_{trans.pure3}$/K	Solid Phase
0.0000			305.22				Capric acid
0.1997		304.86	339.62				Tristearin
0.4002		304.63	342.35				Tristearin
0.5998	301.14	303.75	343.93				Tristearin
0.8010		303.53	345.20				Tristearin
1.0000			345.86	328.61	330.42 [b]	332.84 [b]	Tristearin

[a] Uncertainties are $u(x)$= 0.0006, $u(T)$= 0.30 K, $u(p)$= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.

Table 18. Experimental solid-liquid equilibrium data of tristearin (1) + lauric acid (3) system at pressure p = 94.6 kPa. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transitions temperature of pure component ($T_{trans,pure}$).

x_1	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans.pure}$/K	$T_{trans.pure2}$/K	$T_{trans.pure3}$/K	Solid Phase
0.0000			318.50				Lauric acid
0.1000		317.13	335.85				Tristearin
0.2000		317.58	339.29				Tristearin
0.4002		317.06	342.07				Tristearin
0.6001		314.84	345.16				Tristearin
0.7994	331.45 [b]	316.57	344.23				Tristearin
1.0000			345.86	328.61	330.42 [b]	332.84 [b]	Tristearin

[a] Uncertainties are $u(x)$= 0.0006, $u(T)$= 0.30 K, $u(p)$= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.

Table 19. Experimental solid-liquid equilibrium data of tristearin (1) + myristic acid (4) system at pressure p = 94.6 kPa. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transitions temperature of pure component ($T_{trans,pure}$).

x_1	T_{trans}/K	T_{eut}/K	T_m/K	$T_{trans.pure}$/K	$T_{trans.pure2}$/K	$T_{trans.pure3}$/K	Solid Phase
0.0000			329.05				Myristic acid
0.1001		326.90	335.43				Tristearin
0.1999		327.11	338.86				Tristearin
0.4001	319.10 [b]	326.53	342.16				Tristearin
0.6001	321.22 [b]	325.80	343.82				Tristearin
0.7999	321.05 [b]	324.08	344.71				Tristearin
1.0000			345.86	328.61	330.42 [b]	332.84 [b]	Tristearin

[a] Uncertainties are $u(x)$= 0.0006. $u(T)$= 0.30 K. $u(p)$= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.

Table 20. Experimental solid-liquid equilibrium data of tristearin (1) + 1-decanol (5) system at pressure p = 94.6 kPa. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transitions temperature of pure component ($T_{trans,pure}$).

x_1	T_{trans}/K	T_{trans2}/K	T_m/K	$T_{trans.pure}$/K	$T_{trans.pure2}$/K	$T_{trans.pure3}$/K	Solid Phase
0.0000			279.84				1-decanol
0.1001		279.76	338.20				Tristearin
0.2001		278.62	339.17				Tristearin
0.3996	322.82 [b]	276.52	342.06				Tristearin
0.6010		274.62	344.31				Tristearin
0.7989	328.28		345.55				Tristearin
1.0000			345.86	328.61	330.42 [b]	332.84 [b]	Tristearin

[a] Uncertainties are $u(x)$= 0.0006. $u(T)$= 0.30 K. $u(p)$= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.

Table 21. Experimental solid-liquid equilibrium data of tristearin (1) + 1-dodecanol (6) system at pressure p = 94.6 kPa. Solid-solid transitions (T_{trans}), eutectic temperature (T_{eut}), melting temperature (T_m), transitions temperature of pure component ($T_{trans,pure}$).

x_1	T_{trans}/K	T_m/K	$T_{trans.pure}$/K	$T_{trans.pure2}$/K	$T_{trans.pure3}$/K	Solid Phase
0.0000		297.78				1-dodecanol
0.1000	296.50	337.38				Tristearin
0.1998	296.45	339.57				Tristearin
0.4002	295.16	341.19				Tristearin
0.5995	295.49	343.17				Tristearin
0.8001	296.39	344.56				Tristearin
1.0000		345.86	328.61	330.42 [b]	332.84 [b]	Tristearin

[a] Uncertainties are *u*(x)= 0.0006. *u*(T)= 0.30 K. *u*(p)= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.

Table 22. Experimental solid-liquid equilibrium data of tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) system at pressure p = 94.6 kPa. Solid-solid transitions (T_{trans}), melting temperature (T_m), transitions temperature of pure component ($T_{trans,pure}$).

x_1	T_{trans}/K	T_{trans2}/K	T_{trans3}/K	T_m/K	$T_{trans.pure}$/K	$T_{trans.pure2}$/K	$T_{trans.pure3}$/K	Solid Phase
0.0000				310.71				1-tetradecanol
0.1000			311.03	337.48				Tristearin
0.1999	309.60	310.88	312.70	339.21				Tristearin
0.4004	308.84	310.51	312.52	341.87				Tristearin
0.5999	309.73	311.66		343.41				Tristearin
0.7997			321.06 [b]	344.86				Tristearin
1.0000				345.86	328.61	330.42 [b]	332.84 [b]	Tristearin

[a] Uncertainties are *u*(x)= 0.0006. *u*(T)= 0.30 K. *u*(p)= 0.10 kPa.
[b] Temperature of exothermic peak transition.

3.3. Phase diagrams and microscopy analysis of tristearin + fatty acids

Figures 2 and 3 presents DSC curves and the phase diagrams, respectively, obtained for system composed of tristearin (1) + lauric acid (3). In Figure.2, the first curve exhibit just one well defined peak that is attributed to lauric acid melting. With the tristearin addition, in 0.1000 tristearin molar fraction, it is possible to observe two well defined peaks, the first one at smaller temperature seems to occur due to a

eutectic reaction since there is a shift to the left side of this peak when compared to the lauric acid melting peak as indicated by dashed line in Figure 2; and the second one, at higher temperature, is attributed to the sample melting. It is perceptible in Figure 2 that the increase of tristearin molar fraction in the mixture (from top to bottom) makes this second peak more intense.[16]

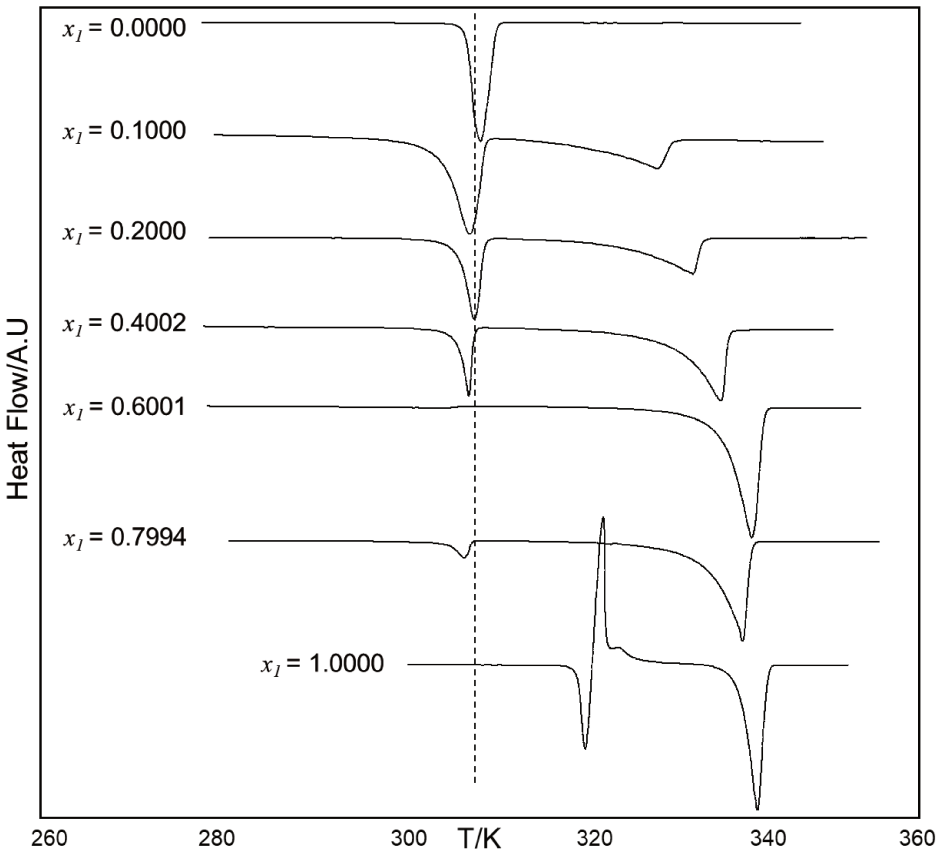


Figure 17. Tristearin (1) + lauric acid (3) system DSC curves.

The phase diagram presented in Figure 3 was sketched using the peak temperature and have a monotectic behavior. This behavior was also observed in literature for tristearin + rice brain oil system [16,24]. To better understand and evaluate this behavior and the transitions of such a system, optical microscope images were captured at 0.2000 and 0.9000 tristearin molar fraction (Figures 4 and 5).

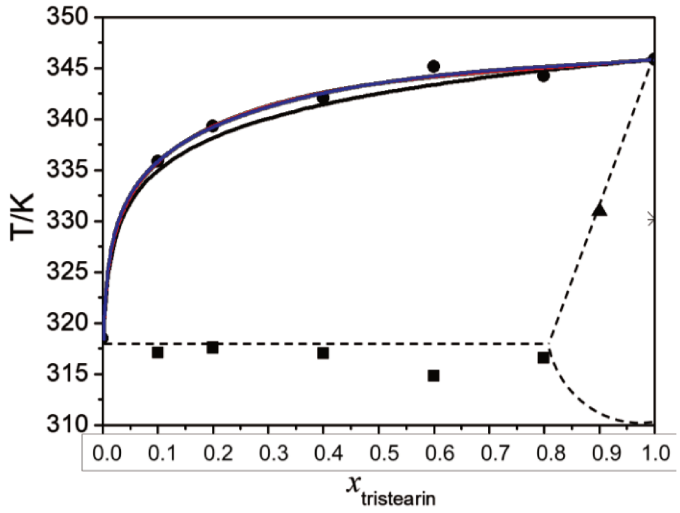


Figure 18. SLE phase diagram of tristearin (1) + lauric acid (3) system: (●) melting temperature; (■) eutectic reaction temperature; (▲) melting process from optical microscopy; (*) pure component transition temperature; (—) ideal model; (—) Margules three-suffix; (—) NRTL model; (---) guide to the eyes.

In Figure 4 (A) the mixture of tristearin (1) + lauric acid (3) is in a solid phase at 315.15 K. With the increase of the temperature the mixture starts to melt at 317.15 K as showed by the white arrows (Figure 4 (B)) indicating that solid lauric acid coexist with a liquid mixture. The mixture remains in both, solid and liquid phases, almost without change until 320.45 K where the melting process became perceptible again (Figure 4 (C)). This behavior indicates the presence of a monotectic point. After that, the temperature increase promotes the complete melting of mixture at 345.65 K (Figure 4 (D)).

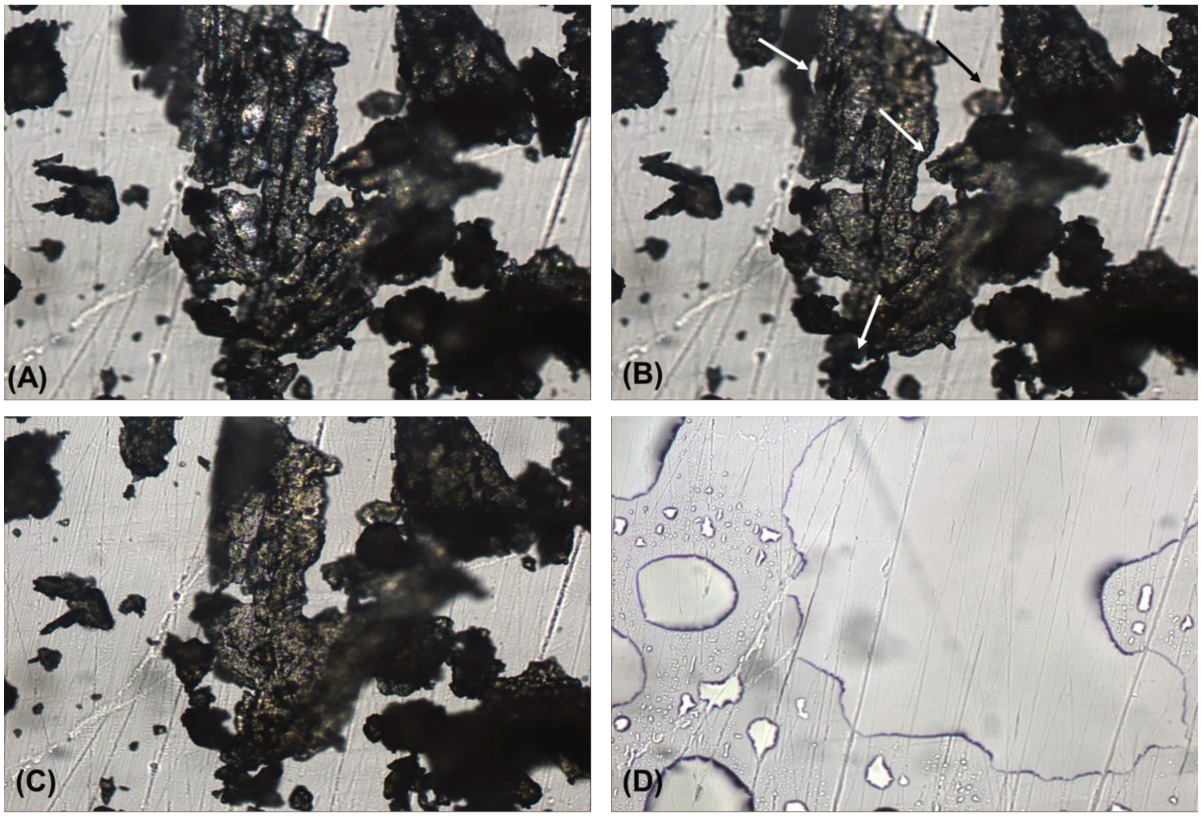


Figure 19. Optical micrographs of tristearin (1) + lauric acid (3) system at x_1= 0.2000 with (A) 315.15 K; (B) 317.15 K; (C) 320.45 K; (D) 345.65 K. Magnification of 20x.

Initially the tristearin (1) + lauric acid (3) system in 0.9000 tristearin molar fraction was in solid phase at 313.35 K as indicated by Figure 5 (A). Increasing the temperature until 314.05 K, it is easy to note the bright loss of the sample as indicated by white arrows in Figure 5 (B). This phenomenon can be explained by a recrystallization probably due to a change in the mixture crystal form. This process continues until 317.35 K as can be better observed in a gif presented in Supplementary Material (SM). The mixture remains in a solid phase as indicated in Figure 5 (C) until almost 330.95 K. This behavior is probably related to tristearin polymorphism. When the temperature achieves 330.95 K, the mixture starts the melting process, what is perceptible by the sample brightness increase in Figure 5 (D) and the melting process didn't stop until the complete sample melting at 347.45 K. The fact that a liquid and a solid phase coexistence was not seen from 317 K, approximately, i.e. the expected

eutectic behavior, indicates the presence of a solid solution in tristearin rich region of phase diagram as showed in Figure 3 by the dotted lines, just a guide to the eyes.

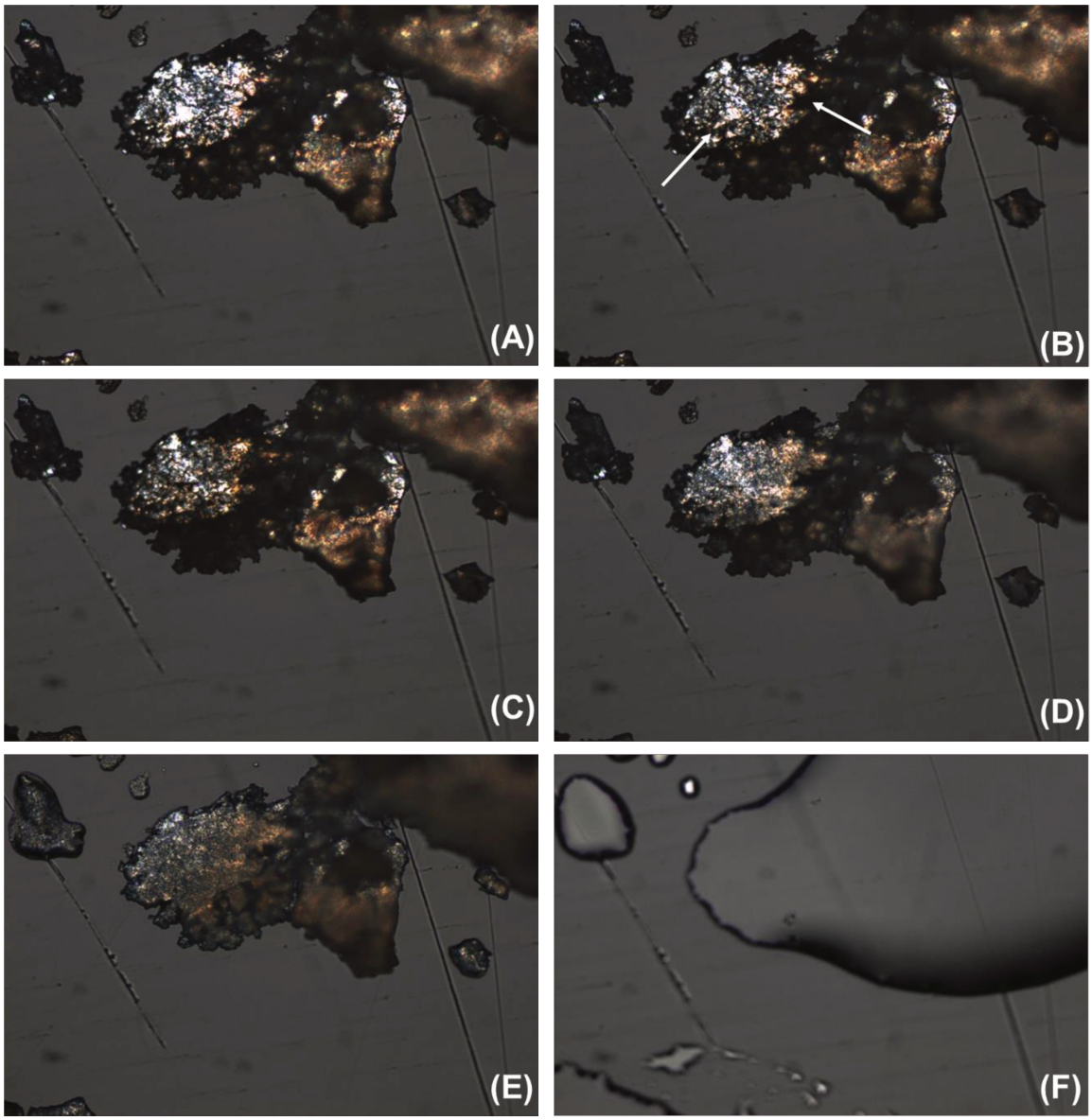


Figure 20. Optical micrographs of tristearin (1) + lauric acid (3) system at x_1= 0.9000 with (A) 313.35 K; (B) 314.05 K; (C) 317.35 K; (D) 330.95 K; (E) 346.65 K; (F) 347.45 K. Magnification of 20x.

Figure 6 present the phase diagram of tristearin (1) + capric acid (2) (Figure 6 (A)) and tristearin (1) + myristic acid (4) (Figure 6 (B)) binary mixture, respectively. In both phase diagrams the experimental data showed a monotectic point, so it is impossible to know its exactly composition, though. However, the *liquidus line* calculated using the ideal approach, three-suffix Margules and NRTL models for

tristearin (1) + myristic acid (4) system indicated the presence of a eutectic point at 0.02 tristearin molar fraction, suggesting the occurrence of the eutectic reaction (Figure 6 (B)).

It is also presented in Figure 6 (B), tristearin (1) + myristic acid (4) system, the exothermic events observed in DSC curves at tristearin molar fraction of 0.400, 0.600 and 0.799, approximately. The exothermic peaks around 320 K probably indicate the α-form crystallization of tristearin [20]. Besides, the system presents a solid solution starting at 0.799 molar fraction, approximately. Optical microscope images were captured at 0.600 and 0.799 tristearin molar fraction to better explain this behavior (Figure 7).

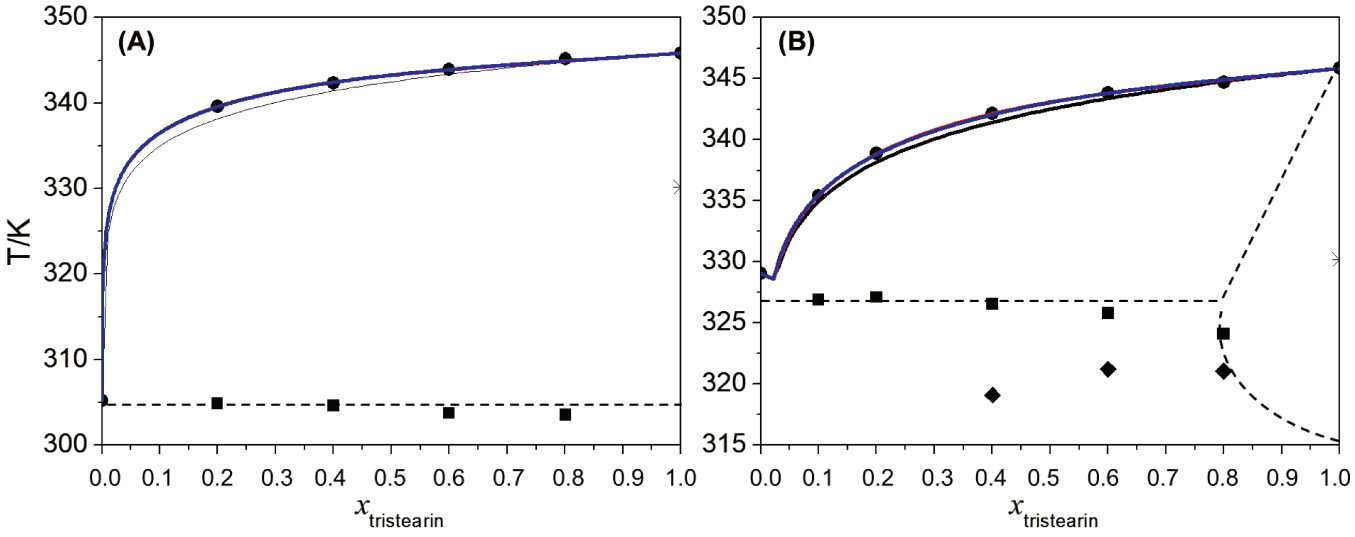


Figure 21. SLE phase diagram of (A) tristearin (1) + capric acid (2) and (B) tristearin (1) + myristic acid (4) systems: (●) melting temperature; (■) eutectic reaction temperature; (♦) exothermic transition temperature; (*) pure component transition temperature; (—) ideal model; (—) three-suffix Margules; (—) NRTL model; (---) guide to the eyes.

The images presented in Figure 7, show the sample in solid state at 318.15 K (Figure 7 (A)). The temperature increase at 318.45 K makes possible to note that the crystals became darker, indicating a recrystallization process into a new solid phase

through which it is more difficult to pass the light (Figure 7 (B)). This transition was also observed in the differential thermal curves at 321.22 K (Figure S3 in Supplementary Material) and was plotted in the phase diagram (Figure 6 (B)) represented by the dark diamond. The melting process begins at 326.95 K as present in Figure 7 (C) and at this composition and temperature a liquid myristic acid coexists with a solid phase mixture. The melting process continues with temperature increase until the total sample melting at 346.35 K (Figure 7 (D – F)).

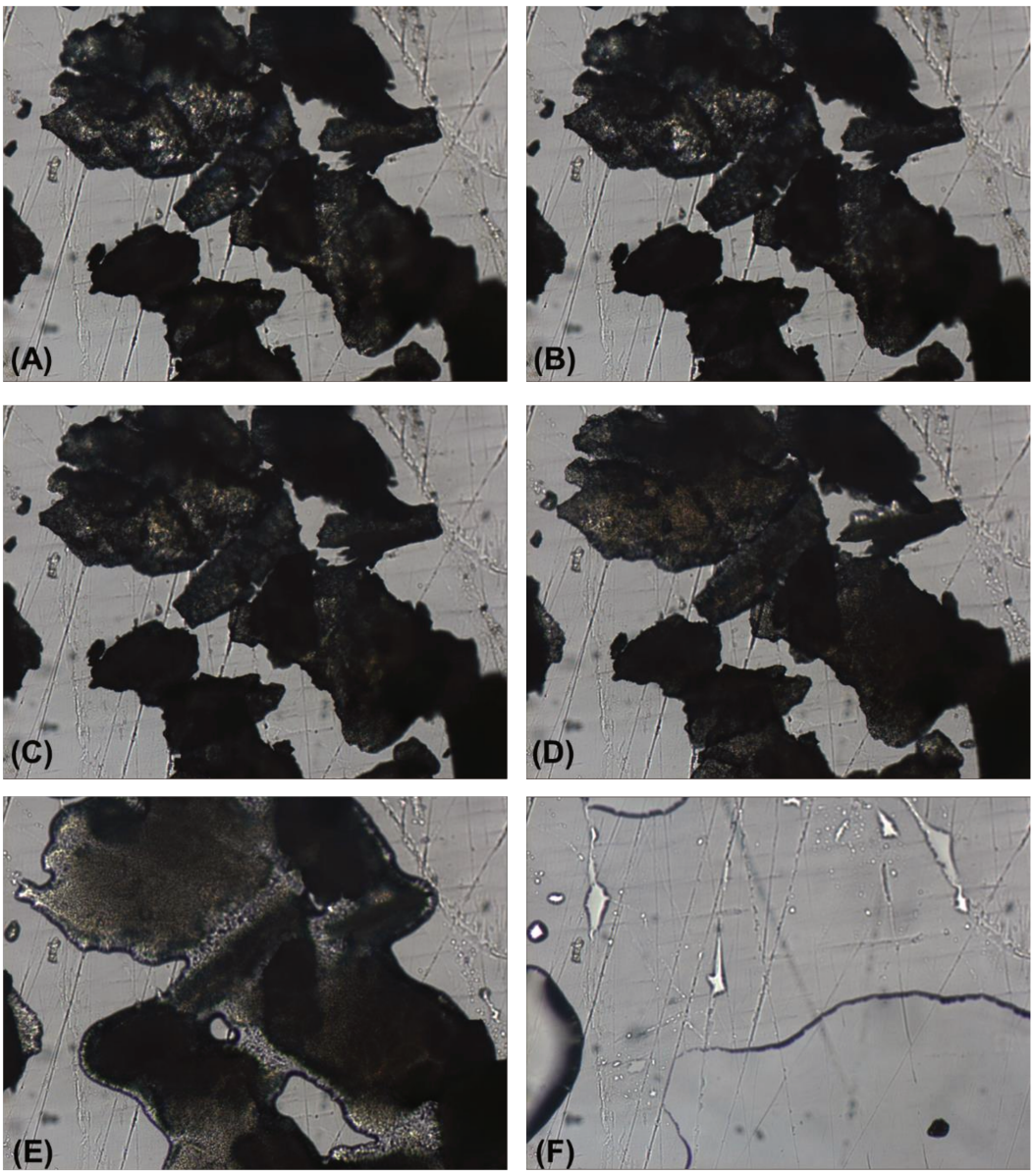


Figure 22. Optical micrographs of tristearin (1) + myristic acid (4) system at x_1= 0.600 with (A) 318.15 K; (B) 318.45 K; (C) 326.95 K; (D) 344.45 K; (E) 345.65 K; (F) 346.35 K. Magnification of 20x.

In Figure 8 (B) it is possible to observe the recrystallization discussed before. The temperature increase makes the sample became darker what is very clear observing the Figure 8 A to C from 318.15 K until 344.45 K. However, at this sample composition, the melting process does not start at 327 K approximately, the melting process starts only at 344.45 K, approximately 18 degrees above the eutectic temperature of the system and the sample is totally melted at 346.35 K (Figure 8 (D)). The images confirm the formation of a solid solution in the extreme rich in tristearin, since it was not observed a coexistence of a liquid + solid phase from 327 K, approximately, which is the assumed eutectic reaction temperature.

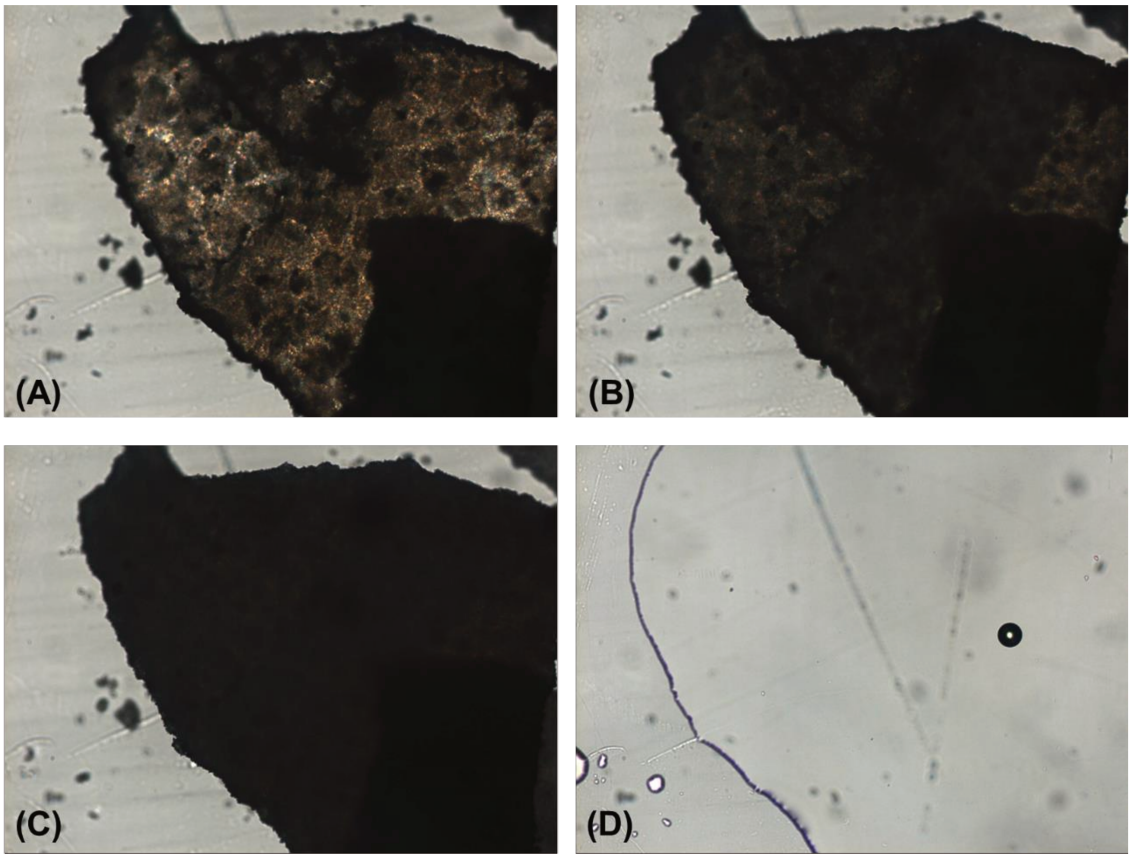


Figure 23. Optical micrographs of tristearin (1) + myristic acid (4) system at x_1= 0.799 with (A) 318.15 K; (B) 326.15 K; (C) 344.45 K; (D) 346.35 K. Magnification of 20x.

3.4. Phase diagrams and microscopy analysis of tristearin + alcohols

DSC curves and phase diagram of tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) system are presented in Figures 9 and 10, respectively. It is possible to observe in Figure 9 the occurrence of two peaks, the first one around 310 K is attributed to the start of the phase change process and the second at highest temperature, represents full sample melting. The triacylglycerol composition increase promotes an intensity increase of the second endothermic peak and an intensity reduction of the first endothermic peak. However, the first peak is not a well-defined one, it is easy to observe some overlapped peaks at 0.199, 0.400, 0.599 and 0.799 tristearin molar fraction, as indicated by the black arrows in Figure 9. The overlapped peaks can be related to the melting of tristearin polymorphs and the small spread exothermic peak at 0.799 tristearin molar fraction is probably due to tristearin α-form crystallization [20]. Even though the peaks are overlapped, the most pronounced peak observed, the most defined one, at 311 K, has their intensity increased with the increase of tristearin molar fraction as it happens for eutectic systems. In this case the phase diagram is considered to present a monotectic point (Figure 10). So, to better understand and evaluate this behavior, microscope optical images were acquired for 0.199 and 0.799 tristearin molar fraction.

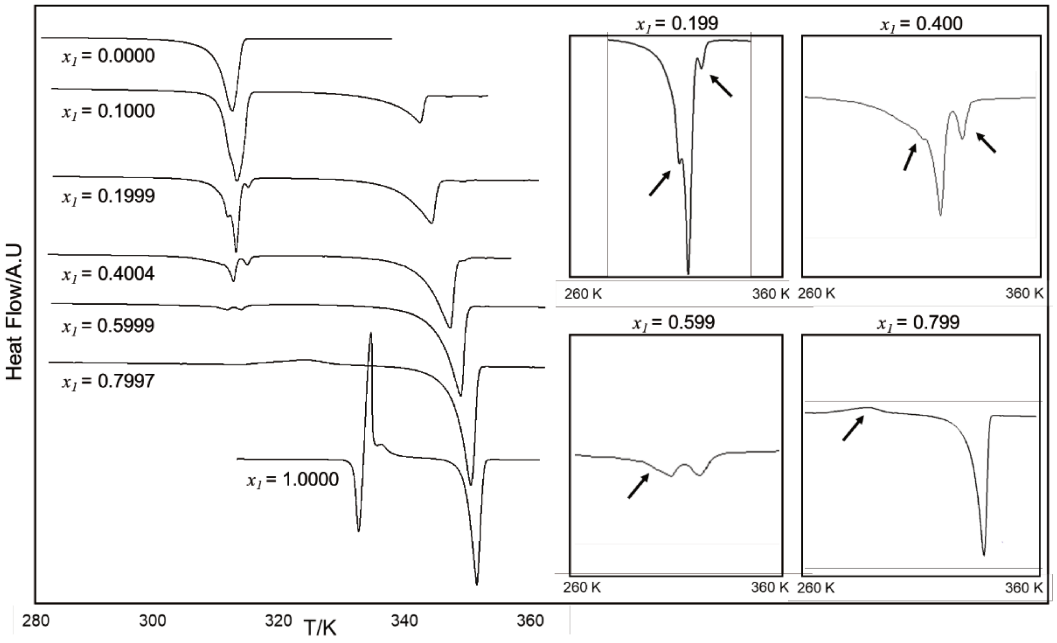


Figure 24. Tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) system DSC curves.

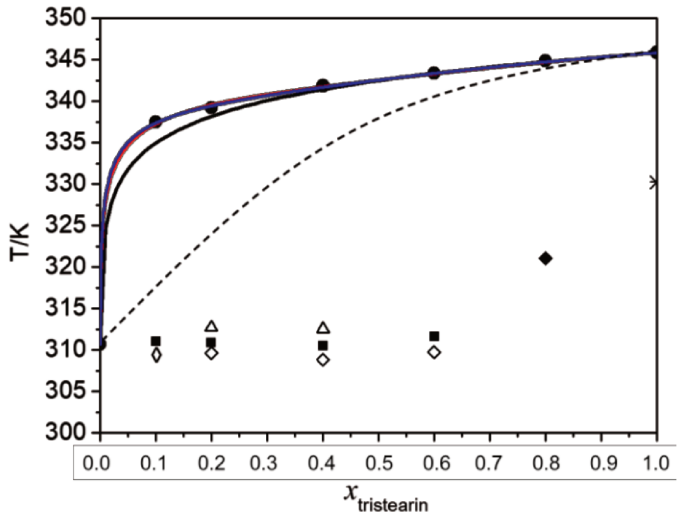


Figure 25. SLE phase diagram of tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) system: (●) melting temperature; (■) solid transition temperature; (♦) exothermic transition temperature; (Δ) solid transition temperature; (◊) solid transition temperature (*) pure component transition temperature; (—) ideal model; (—) Margules three-suffix; (—) NRTL model; (---) solid solution formation.

Initially the binary mixture of tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) at 0.199 tristearin molar fraction is solid at 305.25 K (Figure 11 (A)). With the temperature increase there is the beginning of a new crystallization process at 310.55 K (Figure 11 (B)), as observed for previous systems. The recrystallization process continues until 312.65 K, as can be seen in Figure 11 (C). This recrystallization can be attributed to the

overlapped peaks observed in DSC curves and were also plotted in the phase diagram using the Δ symbol (Figure 9 and 10). On the contrary of the expected, the solid phase remained until 332.65 K, 30 degrees above the supposed eutectic temperature (Figure 11 (D)). A liquid phase in equilibrium with a solid phase can be clearly observed at 332.65 K in Figure 11(E). And finally, at 344.05 K the mixture is completely melted (Figure 11 (F)). This behavior agrees with the peak obtained by DSC experiments, the peak observed at higher temperature. This result suggests that tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) system forms a solid solution in all composition range and as was observed in the images this solid solution suffer changes in its solid phase due to a crystal restructuration (polymorphic change), clearly perceptible because the crystals became darker with temperature increase. A better comprehension of such a behavior require the employment of other analysis techniques such as x-ray diffraction for example.

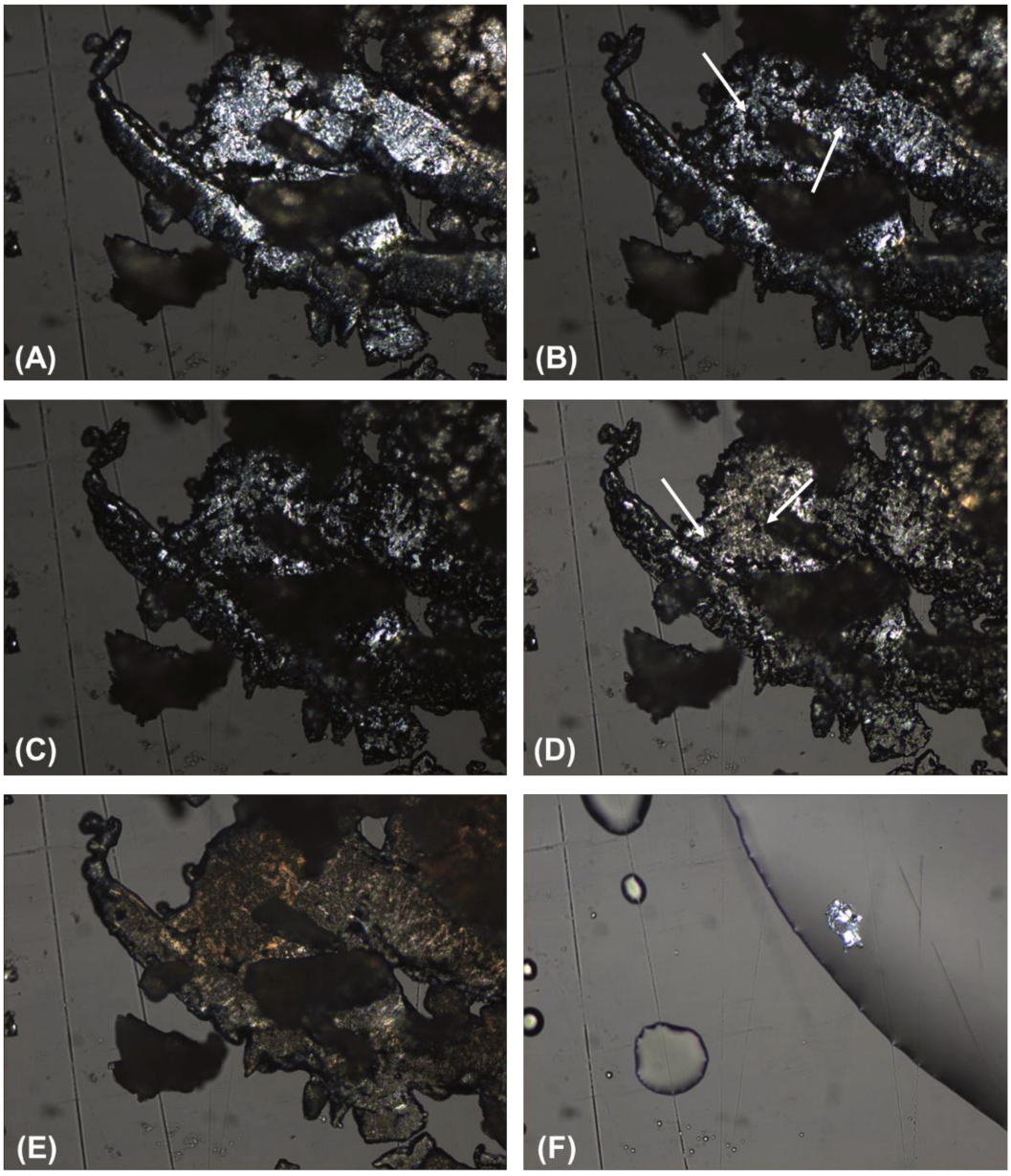


Figure 26. Optical micrographs of tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) mixture at x_1= 0.199 with (A) 305.25 K; (B) 310.55 K; (C) 312.65 K; (D) 320.85 K; (E) 332.65 K; (F) 344.05 K. Magnification of 20x.

The same behavior observed for 0.199 tristearin molar fraction was observed for 0.799 tristearin molar fraction of the same system (Figure 12), i.e. a recrystallization process started at 316.35 K (Figure 12 (B)) and the melting process started just at 345.85 K (Figure 12 (C)), very close to the liquidus line temperature. This result corroborates with the behavior previously discussed.

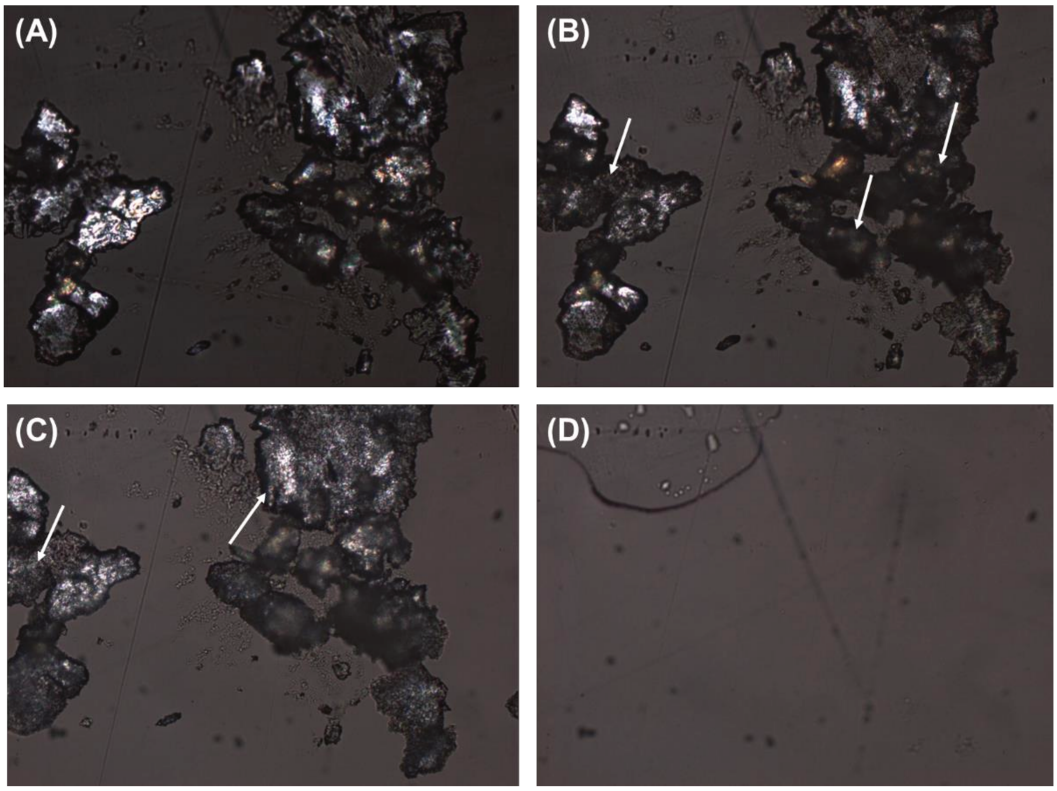


Figure 27. Optical micrographs of tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) mixture at x_1= 0.799 with (A) 305.15 K; (B) 316.35 K; (C) 345.85 K; (D) 347.45 K. Magnification of 20x

Figure 13 shows the phase diagrams of tristearin (1) + 1-decanol (5) and tristearin (1) + 1-dodecanol (6) systems. It's possible to observe that both systems present, according to the experimental data and microscopy analysis, the same characteristics of the previously discussed system. So, it is possible that these systems also present a solid solution region in all molar fraction composition range.

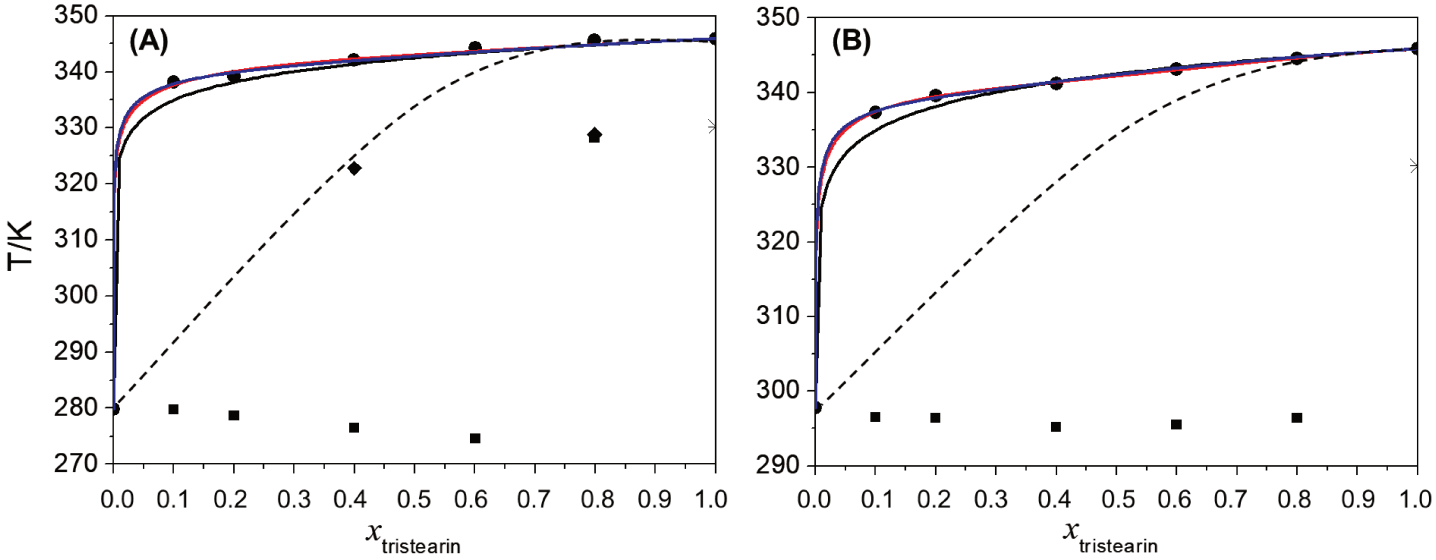


Figure 28. SLE phase diagram of (A) tristearin (1) + 1-decanol (5); (B) tristearin (1) + 1-dodecanol (6) binary mixture: (●) melting temperature; (■) solid transition temperature; (♦) exothermic transition temperature; (*) pure component transition temperature; (—) ideal model; (—) Margules three-suffix; (—) NRTL model; (---) solid solution formation.

3.5. Thermodynamic modeling of SLE data

The adjusted parameters obtained by ideal assumption, NRTL and Margules three-suffix are presented in Table 9. It's possible to observe that the root mean square deviation (RMSD) values for all the systems studied are small, which means that all models describe in a good way the experimental data, including the ideal assumption which needs a smaller computational effort. As expected, ideal assumption was the model that described the liquidus line worse, since the computational effort was lower than Margules three-suffix and NRTL. The other two models described similarly the liquidus line, result that was not expected since NRTL is a more complex model. Besides in this thermodynamic study, the solid phase was considered ideal and for all the systems including those who presented a solid solution in all composition range the models described very well the liquidus line, results that was not expected.

Table 23. Margules three-suffix and NRTL adjusted parameters.

Systems	Three-suffix Margules		NRTL (α_{12}=0.30)		RMSD*		
	A_{ij} (J.mol^{-1})	A_{ji} (J.mol^{-1})	Δg_{ij} (J.mol^{-1})	Δg_{ji} (J.mol^{-1})	Three-suffix Margules	NRTL	Ideal
Tristearin (1) + capric acid (2)	1011.7330	1838.9685	3676.0776	-1430.0823	0.1165	0.1091	0.3103
Tristearin (1) + lauric acid (3)	166.9548	2401.7323	7145.3008	-2872.4968	0.5289	0.5223	0.3487
Tristearin (1) + myristic acid (4)	127.0978	1387.0495	5111.0434	-2654.4704	0.0810	0.1066	0.1721
Tristearin (1) + 1-decanol (7)	2188.4278	1135.3711	-2327.2022	5909.0658	0.5587	0.5234	0.5240
Tristearin (1) + 1-dodecanol (8)	2503.7680	-735.9480	-3242.3642	7869.6661	0.1101	0.1767	0.4050
Tristearin (1) + 1-tetradecanol (9)	2124.2343	151.4973	-2825.5039	6535.4144	0.1822	0.1248	0.3966

$$RMSD = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{T_i^{exp} - T_i^{cal}}{N}\right)^2}$$

4. Conclusion

The DSC technique was used to determine the phase diagram of the studied systems and it's considered an efficient and reliable method to study the SLE behavior of fatty mixtures. In this study the melting temperature of pure tristearin were determined and this property agrees very well with the data found in the literature.

The phase diagrams of tristearin + fatty acids presented a simple eutectic point very close to the pure acid. Moreover, the systems triestearin (1) + lauric acid (3) and triestearin (1) + myristic acid (4) presented a solid solution close to the pure triacylglycerol according to optical microscope images. Surprisingly, the systems formed by tristearin + fatty alcohol compounds seem to exhibit a solid solution

formation in all molar fraction composition range. To confirm this behavior more studies are required.

All the six studied systems were modeled using the ideal assumption, Margules three-suffix model and NRTL model. Though all the models were able to describe the liquidus line, the Margules model present the best result.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge for the financial support by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, FAPESP (2014/21252-0) and CNPq (305870/2014-9, 406963/2014-4, 310272/2017-3, 309780/2014-4 and 132149/2017-6.

References

1. Wright AJ, Marangoni AG. Physical Properties of Fats and Oils. Handb Funct Lipids. Florida: CRC Press; 2005. p. 135–62.

2. de Matos FC, da Costa MC, Meirelles AJ de A, Batista EAC. Binary solid-liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and triolein by differential scanning calorimetry. Fluid Phase Equilib [Internet]. Elsevier B.V.; 2015;404:1–8. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.06.015

3. Maximo GJ, Costa MC, Meirelles AJA. Solid-liquid equilibrium of triolein with fatty alcohols. Brazilian J Chem Eng. 2013;30:33–43.

4. Nelson D, Cox M. Lehninger principles of biochemistry [Internet]. 4th ed. Nova Iorque: W. H. Freeman; 2005. Available from: http://doi.wiley.com/10.1002/bmb.2005.494033010419

5. Eckert KA, Dasgupta S, Selge B, Ay P. Solid liquid phase diagrams of binary fatty acid mixtures - Palmitic/stearic with oleic/linoleic/linolenic acid mixture. Thermochim Acta [Internet]. Elsevier B.V.; 2016;630:50–63. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.02.008

6. 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. Chem Phys Lipids. 2004;127:161–73.

7. Zhang Z, Yuan Y, Zhang N, Cao X. Thermophysical Properties of Some Fatty Acids/Surfactants as Phase Change Slurries for Thermal Energy Storage. J Chem Eng Data. 2015;60:2495–501.

8. Zhao P, Yue Q, He H, Gao B, Wang Y, Li Q. Study on phase diagram of fatty acids mixtures to determine eutectic temperatures and the corresponding mixing proportions. Appl Energy [Internet]. Elsevier Ltd; 2014;115:483–90. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.048

9. Wei D, Han S, Wang B. Solid-liquid phase equilibrium study of binary mixtures of n-octadecane with capric, and lauric acid as phase change materials (PCMs). Fluid Phase Equilib [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;373:84–8. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.04.020

10. Dorighello Carareto ND, Costa MC, Meirelles AJA, Pauly J. High Pressure Solid-Liquid Equilibrium of Fatty Alcohols Binary Systems from 1-Dodecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, and 1-Octadecanol. J Chem Eng Data. 2015;60:2966–73.

11. Tadie M, Bahadur I, Reddy P, Ngema PT, Naidoo P, Deenadayalu N, et al. 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 Thermodyn [Internet]. Elsevier Ltd; 2013;57:485–92. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.019

12. Maximo GJ, Carareto NDD, Costa MC, dos Santos AO, Cardoso LP, Krähenbühl MA, et al. On the solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids. Fluid Phase Equilib [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;366:88–98. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.004

13. de Matos FC, da Costa MC, Meirelles AJ de A, Batista EAC. Binary solid-liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and trilaurin by differential scanning calorimetry. Fluid Phase Equilib. 2016;423:74–83.

14. Costa MC, Rolemberg MP, Boros LAD, Krähenbühl MA, de Oliveira MG, Meirelles AJA. Solid−Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures. J Chem Eng Data [Internet]. 2007;52:30–6. Available from: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je060146z

15. Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, de Azevedo EG. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria [Internet]. 3rd ed. Nopardazan. Nova Jersey: Prentice Hall; 1999. Available from: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021961470900789

16. Costa MC, Rolemberg MP, Dos Santos AO, Cardoso LP, Krähenbühl MA, Meirelles AJA. Solid-liquid equilibrium of tristearin with refined rice bran and palm oils. J Chem Eng Data. 2010;55:5078–82.

17. Costa MC, Boros LAD, Souza JA, Rolemberg MP, Krähenbühl MA, Meirelles AJA. Solid–Liquid Equilibrium of Binary Mixtures Containing Fatty Acids and

Triacylglycerols. J Chem Eng Data [Internet]. 2011;56:3277–84. Available from: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je200033b

18. Yui K, Itsukaichi Y, Kobayashi T, Tsuji T, Fukui K, Maeda K, et al. Solid–Liquid Equilibria in the Binary Systems of Saturated Fatty Acids or Triglycerides (C12 to C18) + Hexadecane. J Chem Eng Data [Internet]. 2017;62:35–43. Available from: http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.6b00355

19. Matovic M, Van Miltenburg JC, Los J, Gandolfo FG, Flöter E. Thermal properties of tristearin by adiabatic and differential scanning calorimetry. J Chem Eng Data. 2005;50:1624–30.

20. Kellens M, Reynaers H. Study of the Polymorphism of Saturated Monoacid Triglycerides I: Melting and Crystallization Behavior of Tristearin. Fat Sci Technol [Internet]. 1992;94:94–100. Available from: <Go to ISI>://A1992HN65900003\nhttp://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/lipi.19920940304/asset/19920940304_ftp.pdf?v=1&t=hnobgtza&s=130b71ca50ec9b167b40adaea9aed8d0984ad192

21. Timms RE. Phase behaviour of fats and their mixtures. Prog Lipid Res. 1984;23:1–38.

22. Persson M. Alpha stable fats. Lipid Technol [Internet]. 2008;20:13–6. Available from: http://dx.doi.org/10.1002/lite.200700099

23. Singh SK, Jalali AF, Aldén M. Modulated temperature differential scanning calorimetry for examination of tristearin polymorphism: 2. Isothermal Crystallization of Metastable Forms. J Am Oil Chem Soc. 1999;76:507–10.

24. Humphrey KL, Narine SS. Lipid Phase Behavior. In: Marangoni AG, editor. Fat Cryst Networks. New York: Taylor & Francis; 2005. p. 854.

SUPPLEMENTARY DATA

BINARY MIXTURES DIFFERENTIAL THERMAL CURVES

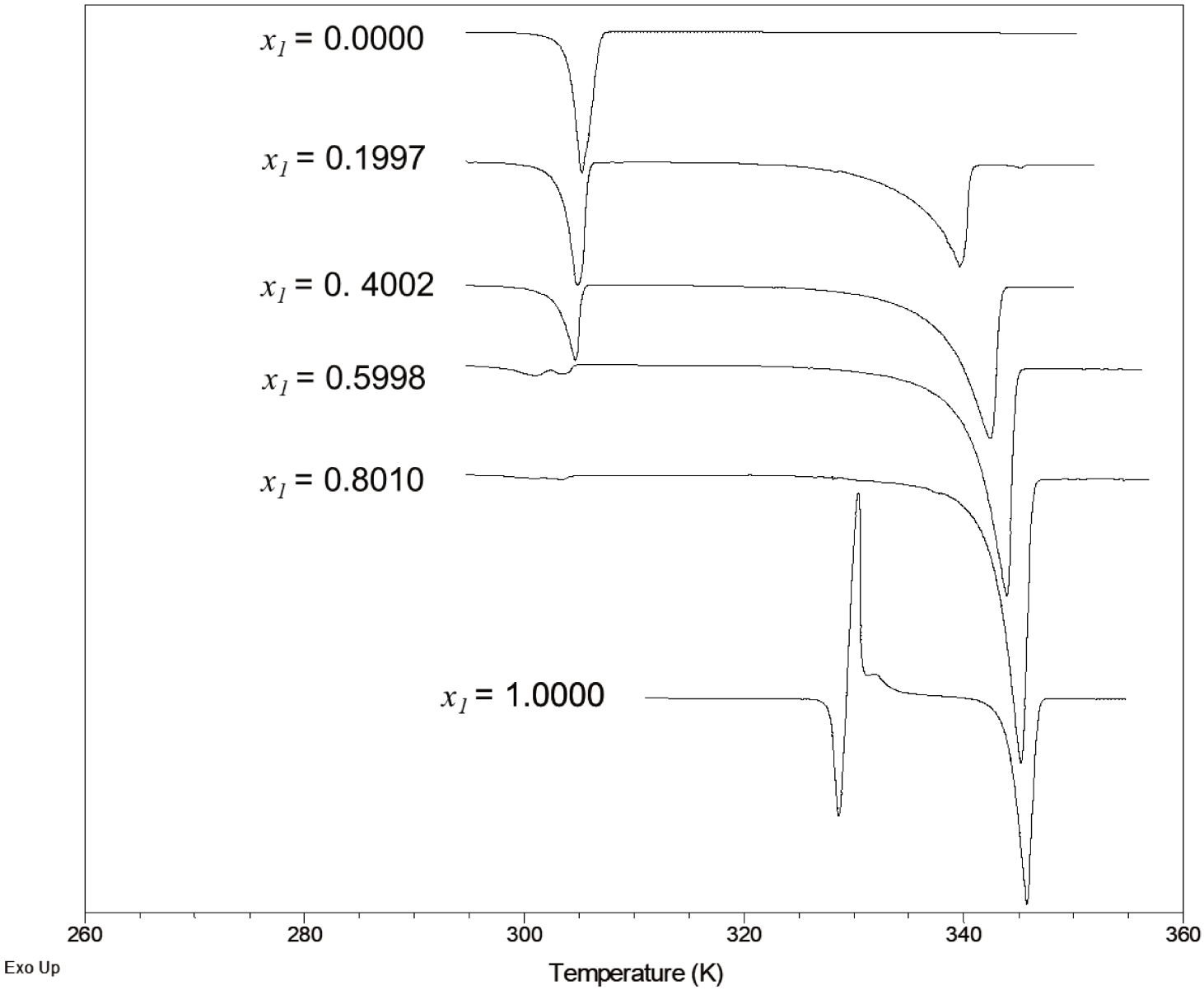


Figura S15. Tristearin (1) + capric acid (2) system differential thermal curves.

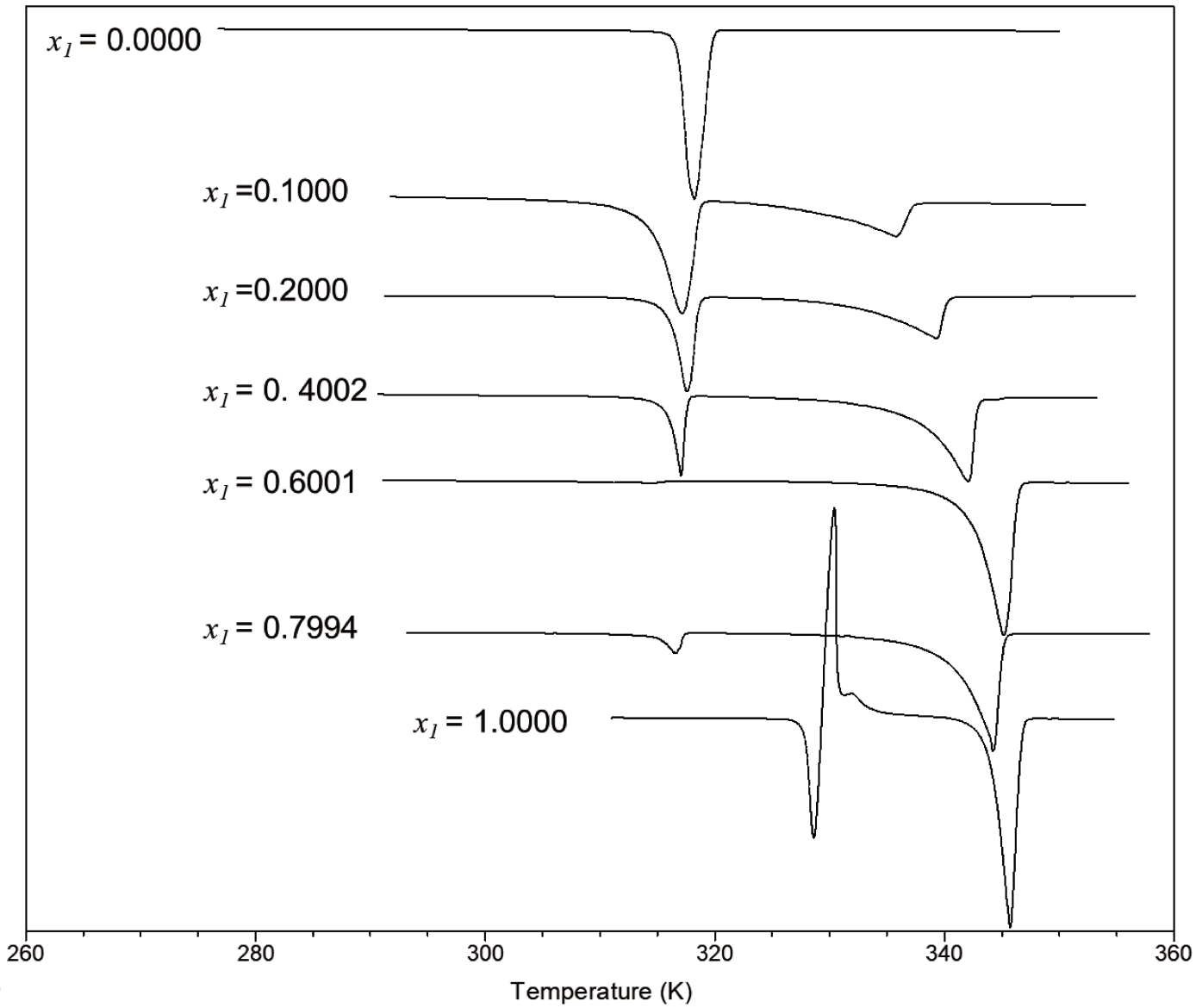


Figura S16. Tristearin (1) + lauric acid (3) system differential thermal curves.

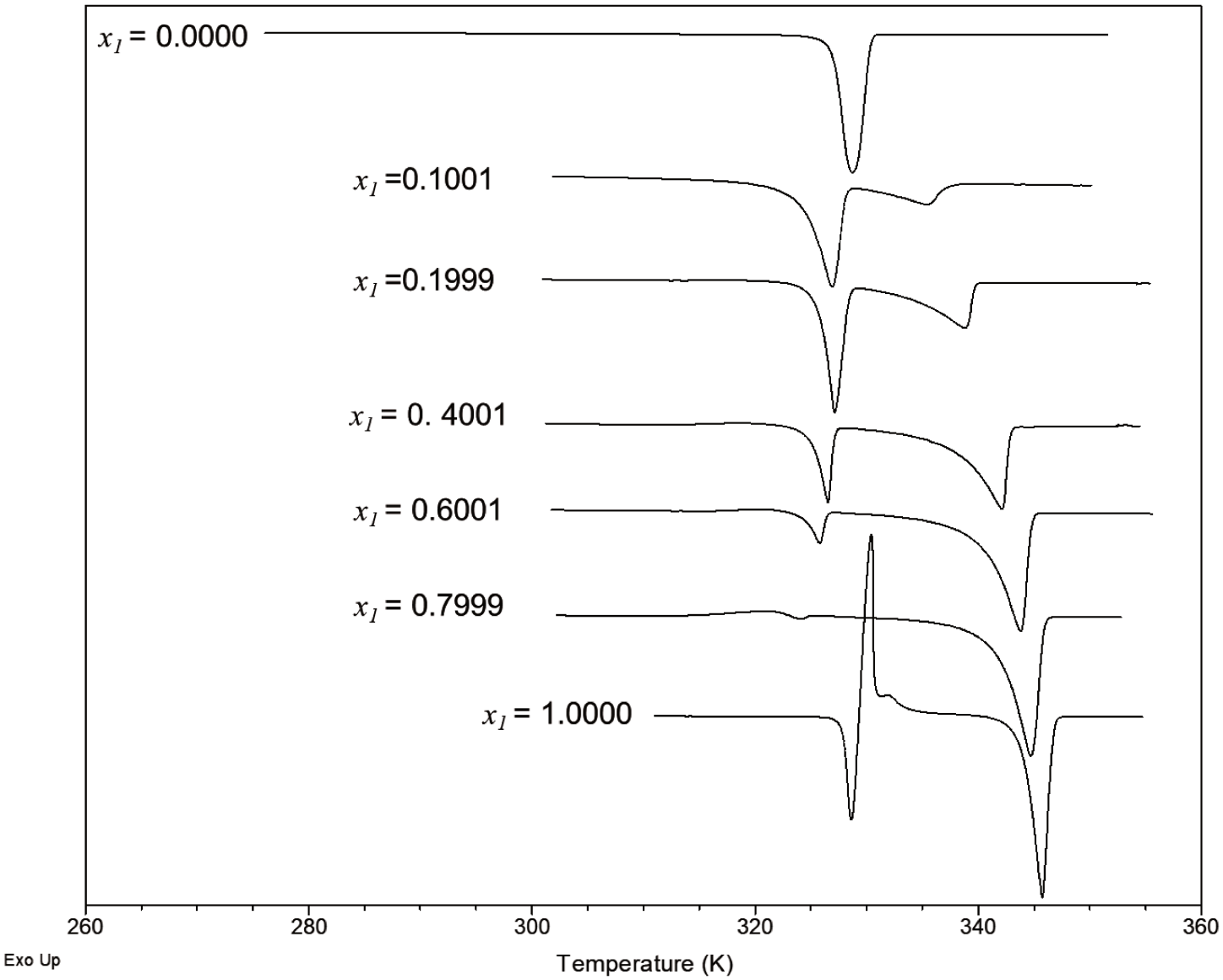


Figura S17. Tristearin (1) + myristic acid (4) system differential thermal curves.

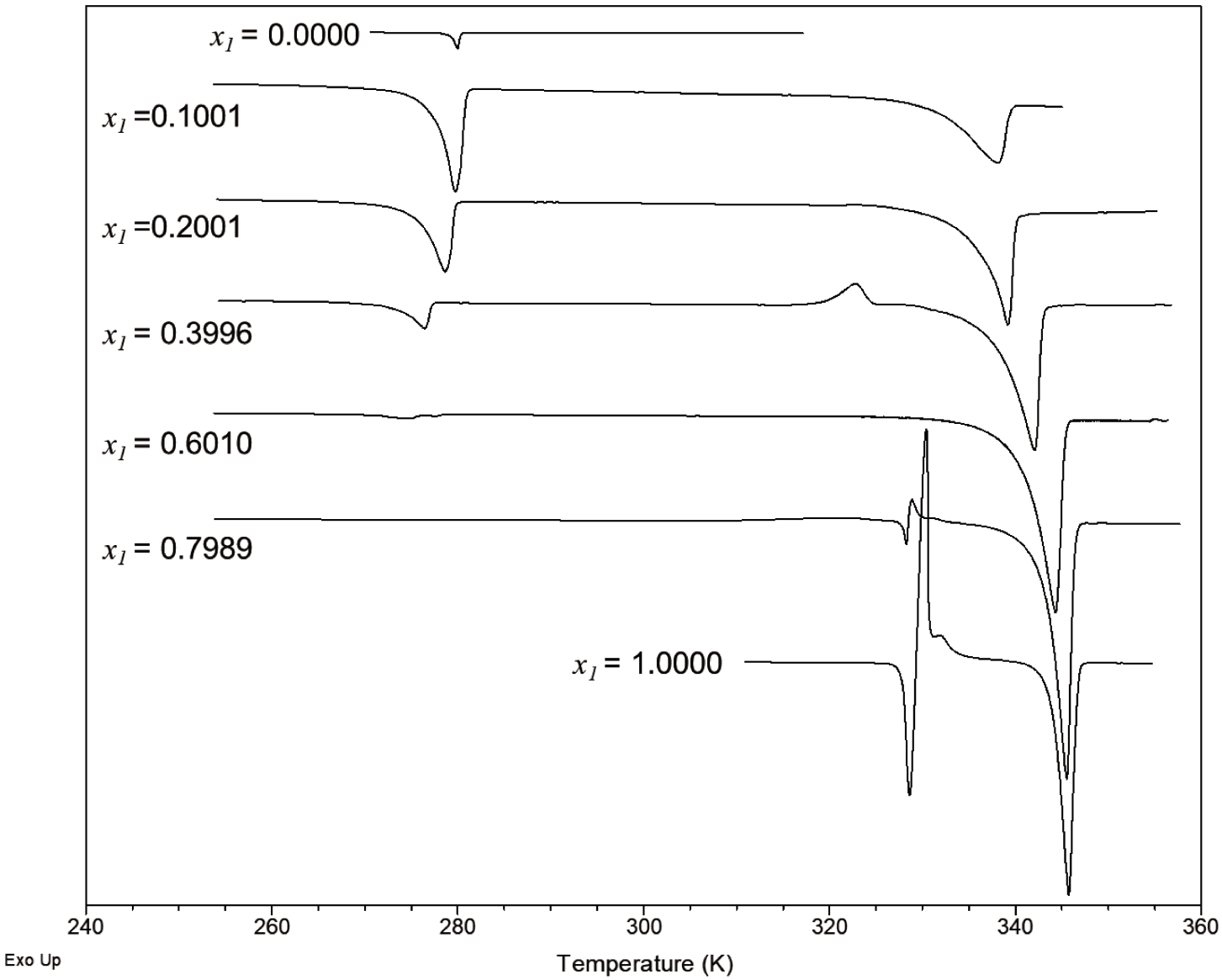


Figura S18. Tristearin (1) + 1-decanol (5) system differential thermal curves.

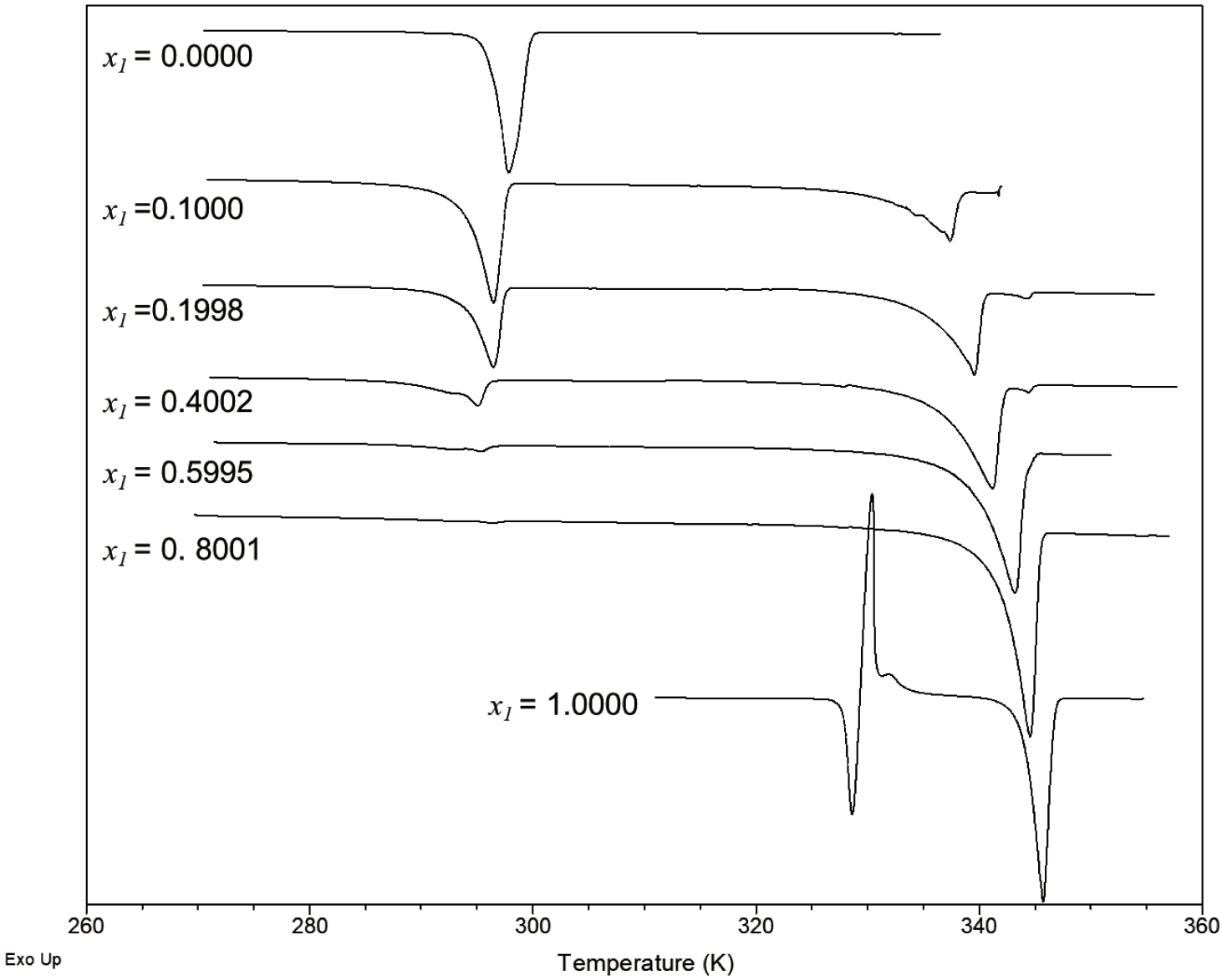


Figura S19. Tristearin (1) + 1-dodecanol (6) system differential thermal curves.

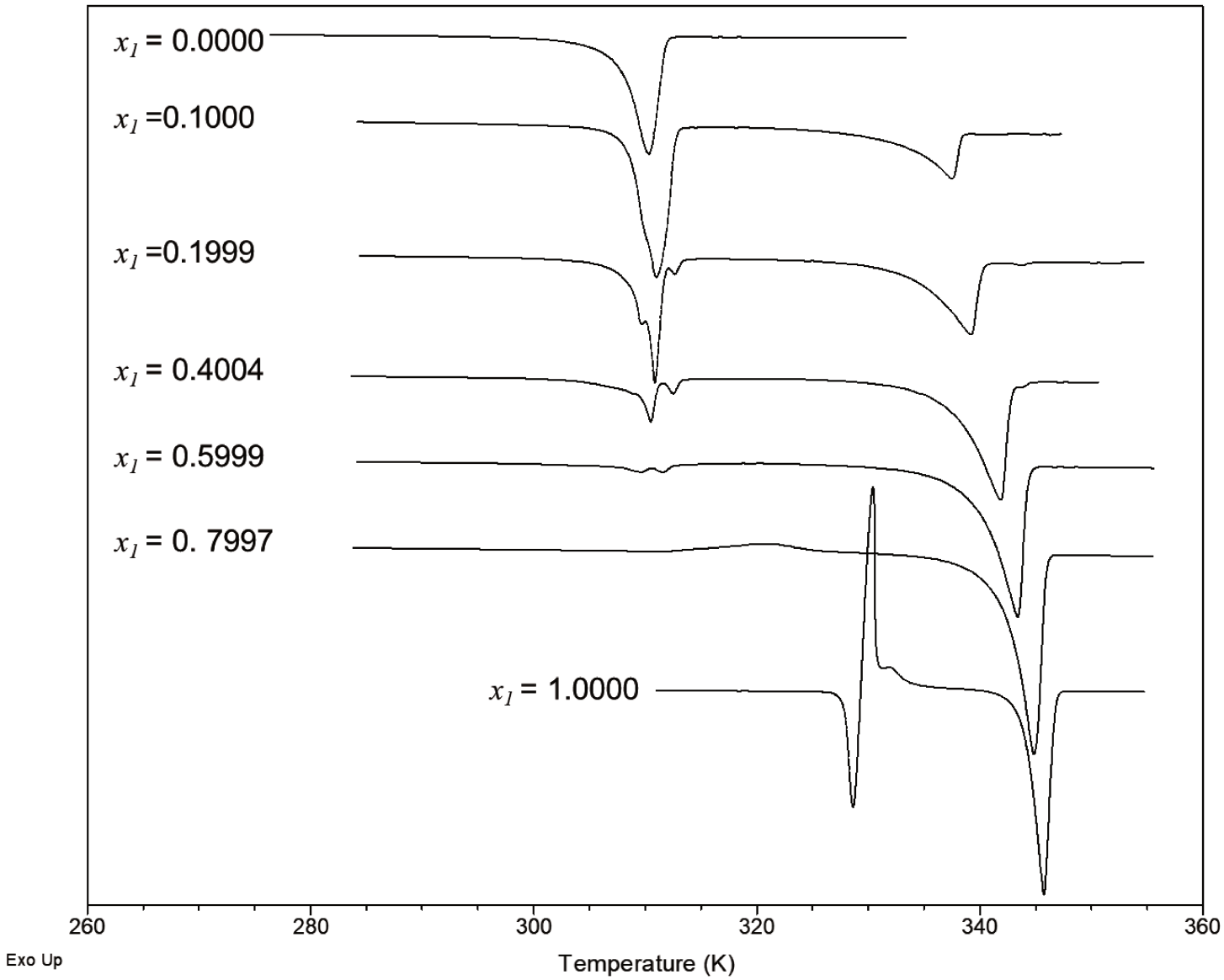


Figura S20. Tristearin (1) + 1-tetradecanol (7) system differential thermal curves.

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO GERAL

1. DISCUSSÃO GERAL

Os óleos e gorduras são compostos por uma complexa mistura de triacilgliceróis e normalmente utilizados em diversos ramos industriais, como o químico, alimentício, farmacêutico e cosmético (De Matos et al., 2015, 2016; Wesdorp, 1990). No ano de 2012, os óleos vegetais representavam mais de 150 milhões de toneladas de material produzido e consumido. E esse número continuará a crescer a uma taxa de 1,5% ao ano, atingindo no Brasil em 2027 a marca de 129 Mt produzidos (Maximo et al., 2014; ABIOVE, 2018).

Devido a esse crescente aumento na produção, os óleos e gorduras são temas importantes na pesquisa, desenvolvimento e inovação de produtos, como por exemplo na biorefinaria. A biorefinaria de gorduras e óleos envolve todas as etapas de fabricação relativas à extração de óleo da matéria-prima e à produção de qualquer bioquímico derivado de gordura (Clark et al., 2006; Octave; Thomas, 2009). Nela são realizados diversos processos de separação e purificação, como extração, refino, cristalização ou fracionamento de produtos com propriedades físico-químicas específicas que devem ser corretamente projetados e isto só é possível através de uma avaliação confiável dos fenômenos de transição de fase, envolvendo os compostos presentes nas gorduras e óleos, e em particular as suas transições sólido-líquido. Sendo assim, o estudo do ESL de misturas lipídicas é uma importante ferramenta para o desenvolvimento e otimização do processamento de produtos à base de gorduras (Maximo; et al., 2014).

Com isso, esse estudo foi desenvolvido com o objetivo de melhor compreender as transições de fase que ocorrem nos sistemas formados por misturas graxas, principalmente devido ao aumento da temperatura em diversas composições. A Tabela 13.1 apresenta as temperaturas e entalpias de fusão experimentais dos componentes puros utilizados nesse estudo obtidas através da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC – Differential Scanning Calorimetry*), além de suas respectivas fórmulas químicas e o desvio padrão de cada análise em triplicata que se encontra em parênteses.

Tabela 1.1. Temperatura e entalpia de fusão dos componentes puros.

Componentes	Fórmula Química	Temperatura de fusão (K)	Entalpia de fusão (kJ/mol)
Ácido cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	305,22 (± 0,17)	25,17 (± 0,54)
Ácido láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	318,50 (± 0,27)	33,42 (± 1,25)
Ácido mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	329,05 (± 0,32)	41,53 (± 3,39)
Ácido palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	337,17 (± 0,21)	49,02 (± 1,24)
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	343,65 (± 0,17)	56,17 (± 2,31)
1-Decanol	$C_{10}H_{22}O$	279,84 (± 0,21)	2,09 (± 1,93)
1-Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$	297,78 (± 0,06)	31,51 (± 4,44)
1-Tetradecanol	$C_{14}H_{30}O$	310,71 (± 0,42)	43,65 (± 2,57)
Tripalmitina	$C_{51}H_{98}O_6$	339,44 (± 0,27)	160,23 (± 4,16)
Triestearina	$C_{57}H_{110}O_6$	345,86 (± 0,11)	198,56 (± 3,37)

A partir da Tabela 13.1 é possível observar que para todos os ácidos graxos, álcoois graxos e triacilgliceróis a temperatura de fusão aumenta com o aumento da cadeia carbônica, quando comparado com compostos de uma mesma classe química (Bailey, 1950). Isso acontece, uma vez que todos os compostos são saturados, pois caso houvessem insaturações a temperatura de fusão de compostos com a mesma quantidade de carbono diminuiria devido à dificuldade de agregação das moléculas causadas pelas insaturações (Maximo et al., 2019).

O desvio padrão experimental calculado em triplicata para a temperatura de fusão de todos os compostos variou entre (± 0,06 e ± 0,42) e para a entalpia de fusão variou entre (± 0,54 e ± 4,44). A incerteza do tipo A e o desvio padrão foram calculados utilizando a entalpia molar de fusão do índio (usado como padrão), e apresentou valor de 0,04 kJ/mol e 0,06 respectivamente. Esses resultados confirmam a boa precisão da técnica de *DSC*.

Comparou-se também o desvio médio relativo de todas as temperaturas de fusão dos componentes puros obtidos no estudo com os respectivos dados retirados da literatura e é possível notar que os valores variaram entre 0,17 % e 0,18 %. Esses valores confirmam a precisão da técnica e a confiabilidade dos dados. O desvio médio

relativo da entalpia de fusão dos componentes puros encontrados nesse trabalho com os valores da literatura também foi comparado, e variou entre 2,15 % e 9,31 %. Este valor não é tão pequeno quanto os obtidos para a temperatura de fusão, mas pode ser considerado um bom resultado, pois ao comparar somente os dados encontrados na literatura encontra-se um desvio médio relativo de 14,05 %, que é maior que o valor encontrado quando se compara os dados determinados neste trabalho com os dados da literatura.

Os sistemas binários compostos por TAG com ácidos graxos e TAG com álcoois graxos analisados nesse estudo e a diferença entre a temperatura de fusão do triacilglicerol puro e do ácido ou álcool graxo puros correspondente a cada sistema está apresentada na Tabela 13.2. Todos os dados experimentais de ESL das misturas graxas também foram obtidos pela análise de *DSC* (Capítulo 3, Tabelas 7.2 a 7.9 e Capítulo 4 Tabelas 11.2 a 11.7).

Tabela 1.2. Sistemas estudados no trabalho e a diferença entre suas temperaturas de fusão.

	Sistemas	$\|T1,fus - T2,fus\|$
Capítulo 3	Tripalmitina + ácido cáprico	33,99
	Tripalmitina + ácido láurico	20,99
	Tripalmitina + ácido mirístico	10,54
	Tripalmitina + ácido palmítico	3,97
	Tripalmitina + ácido esteárico	2,83
	Tripalmitina + 1-decanol	59,36
	Tripalmitina + 1-dodecanol	41,94
	Tripalmitina + 1-tetradecanol	28,47
Capítulo 4	Triestearina + ácido cáprico	39,12
	Triestearina + ácido láurico	26,12
	Triestearina + ácido mirístico	15,67
	Triestearina + 1-decanol	64,49
	Triestearina + 1-dodecanol	47,07
	Triestearina + 1-tetradecanol	33,60

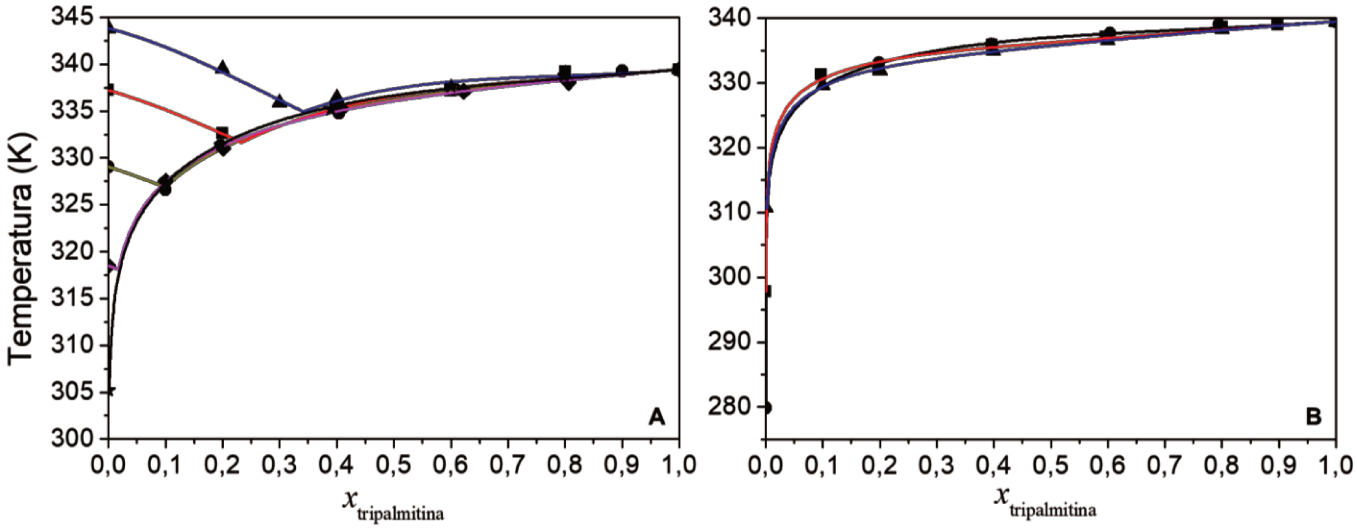
A fim de comparar o comportamento da linha *liquidus* para os diferentes sistemas estudados e facilitar a compreensão, serão utilizadas somente as

temperaturas de fusão experimentais e as temperaturas que foram calculadas utilizando-se o modelo de Margules 3-sufixos, uma vez que esse modelo foi o que melhor descreveu os dados experimentais.

A Figura 13.1 apresenta os valores de temperatura de fusão experimentais e calculados dos sistemas tripalmitina + ácidos graxos (Figura 13.1 (A)) e tripalmitina + álcoois graxos (Figura 13.1 (B)) discutidos no Capítulo 3. É possível observar que para o sistema contendo ácidos graxos (Figura 13.1 (A)) o aumento da cadeia carbônica promoveu o deslocamento do ponto eutético na direção da tripalmitina pura, por exemplo, o sistema tripalmitina + ácido mirístico tem composição eutética de x_1 = 0,13, o sistema tripalmitina + ácido palmítico x_1 = 0,26 e o sistema tripalmitina + ácido esteárico x_1 = 0,46. Além disso, as temperaturas eutéticas também aumentaram com o aumento da cadeia carbônica do ácido de 326,28 K para 332,01 K e para 334,50 K e as linhas *liquidus* coincidem na região mais rica em tripalmitina, ou seja, para composições maiores que 0,5 do TAG.

Os sistemas compostos pela tripalmitina com os álcoois graxos (Figura 13.1 (B)) não apresentaram o mesmo comportamento anterior, uma vez que independentemente do tamanho da cadeia carbônica, o ponto eutético manteve-se muito próximo do álcool graxo puro. Além disso, as linhas *liquidus* coincidiram para praticamente todas as composições da mistura.

Figura 1.1. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Experimental: (A) (★) tripalmitina + ácido cáprico; (♦) tripalmitina + ácido láurico; (●) tripalmitina + ácido mirístico; (■) tripalmitina + ácido palmítico; (▲) tripalmitina + ácido esteárico; (B) (●) tripalmitina + 1-decanol; (■) tripalmitina + 1-dodecanol; (▲) tripalmitina + 1-tetradecanol. Modelo: (A) (—) tripalmitina + ácido cáprico; (—) tripalmitina + ácido láurico; (—) tripalmitina + ácido mirístico; (—) tripalmitina + ácido palmítico; (—) tripalmitina + ácido esteárico; (B) (—) tripalmitina + 1-decanol; (—) tripalmitina + 1-dodecanol; (—) tripalmitina + 1-tetradecanol.

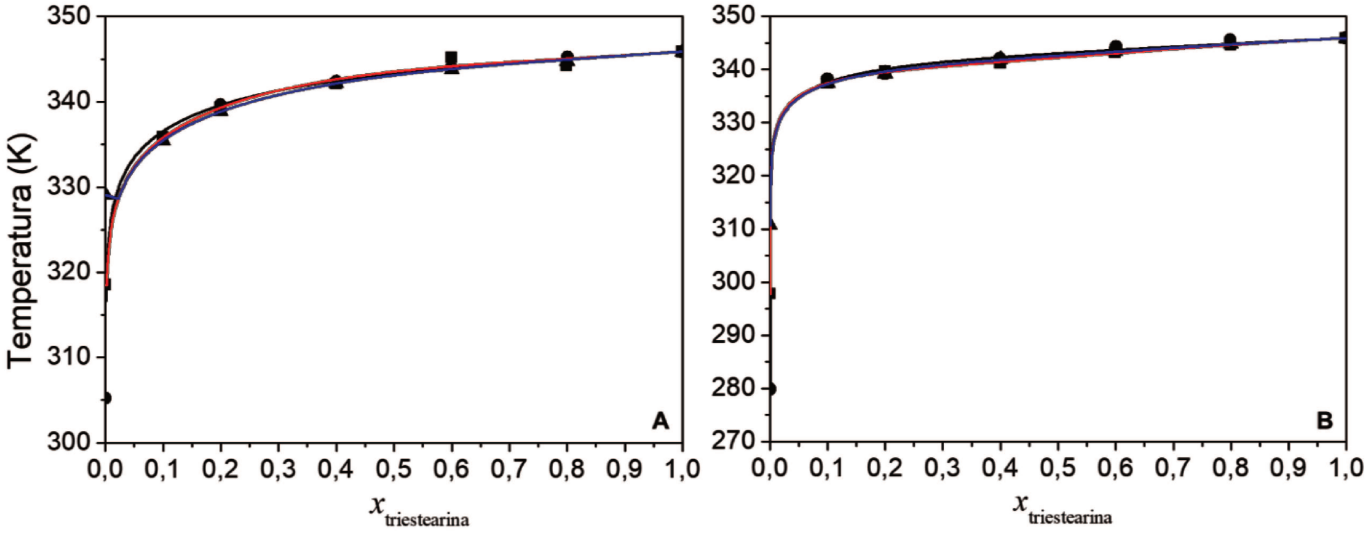


A Figura 13.2 apresenta as temperaturas experimentais e calculadas para os sistemas triestearina + ácidos graxos (Figura 13.2 (A)) e triestearina + álcoois graxos (Figura 13.2 (B)) apresentadas no Capítulo 4. Comparando-se apenas a linha *liquidus* dos sistemas formados pela triestearina com os ácidos não é possível observar o mesmo comportamento da Figura 13.1 (A), uma vez que não se pode determinar o ponto eutético, pois para todos os sistemas ele se encontra muito próximo do seu respectivo ácido graxo puro. Além disso, as linhas *liquidus* coincidem em praticamente todas as composições das misturas, como discutido anteriormente.

É interessante observar que os diagramas de fase dos sistemas formados pela tripalmitina ou pela triestearina com os ácidos graxos (Figuras 13.1 (A) e 13.2 (A)) apresentam comportamento diferente embora a única diferença entre os reagentes, seja a molécula de TAG. Isso leva a acreditar que o aumento da cadeia do TAG influencia na composição eutética deslocando-a em direção ao ácido e este deslocamento independe do tamanho da cadeia do mesmo. Pode-se chegar a essa conclusão somando os resultados deste trabalho com resultados da literatura (De Matos, 2017).

Já os sistemas compostos por triestearina + álcoois graxos, apesar de as linhas *liquidus* apresentarem aparentemente o mesmo comportamento observado na Figura 13.2 (A), comportamento esse que levaria a acreditar que os diagramas de fases são diagramas monotéticos, não se pode obter as mesmas conclusões, pois esses sistemas apresentam a formação de uma solução sólida em toda a sua faixa de composição, não possuindo assim um ponto eutético, como concluído no capítulo anterior. A princípio não parece haver nenhuma relação com o tamanho de cadeia ou mesmo ligações de hidrogênio que possam esclarecer esse fato. Craven e Lencki (2011) mencionam que a formação de solução sólida acontece quando as cadeias de dois compostos são muito parecidas, de tal forma que a estrutura cristalina não varia com a composição. Os autores dizem que isso ocorre quando as moléculas têm pontos de fusão, volumes moleculares e formas polimórficas muito parecidas. Neste caso, as temperaturas de fusão (vide Tabela 13.1) e os volumes moleculares são significativamente diferentes, observando-se a forma das moléculas (Tabela 3.1 a Tabela 3.3 do Capítulo 1). Com relação as formas polimórficas nada se pode afirmar, uma vez que não foram realizadas análises relacionadas a essa característica. Sendo assim, talvez, baste apenas um dos três fatores, o polimorfismo, nesse caso, para que seja possível a formação da solução sólida em toda faixa de composição.

Figura 1.2. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Experimental: (A) (●) triestearina + ácido cáprico; (■) triestearina + ácido láurico; (▲) triestearina + ácido mirístico; (B) (●) triestearina + 1-decanol; (■) triestearina + 1-dodecanol; (▲) triestearina + 1-tetradecanol. Modelo: (A) (—) triestearina + ácido cáprico; (—) triestearina + ácido láurico; (—) triestearina + ácido mirístico; (B) (—) triestearina + 1-decanol; (—) triestearina + 1-dodecanol; (—) triestearina + 1-tetradecanol.



As Figuras 13.3 e 13.4 apresentam as temperaturas de fusão experimentais e calculadas (Margules 3-sufixos) quando se mantem o TAG fixo na mistura e substitui-se o ácido graxo (grupo carboxila – COOH) por um álcool graxo (grupo hidroxila – OH) com a mesma quantidade de átomos de carbono.

É possível observar três comportamentos diferentes ao comparar-se as linhas *liquidus* dos ácidos e álcoois com mesma quantidade de átomos de carbono com o mesmo TAG. O primeiro comportamento ocorre na comparação entre as misturas de tripalmitina + ácido cáprico e tripalmitina + 1-decanol (Figura 13.3 (A)); tripalmitina + ácido láurico e tripalmitina + 1-dodecanol (Figura 13.3 (B)), em que ambos os pontos eutéticos encontram-se muito próximo do ácido ou álcool graxo puro e as linhas *liquidus* se coincidem na região rica em triacilglicerol. Apenas a temperatura da reação eutética é maior para o ácido em relação ao seu respectivo álcool, uma vez que sua temperatura de fusão é maior.

O segundo comportamento pode ser notado para o sistema tripalmitina + ácido mirístico e tripalmitina + 1-tetradecanol (Figura 13.3 (C)), uma vez que tanto para a temperatura experimental quanto para a calculada há o deslocamento do ponto eutético do sistema em que o ácido mirístico se faz presente, no sentindo do aumento da composição do TAG na mistura. Sendo assim, para o sistema contendo o ácido, a composição e temperatura da reação eutética é de aproximadamente x_1 = 0,10 e T_{eut} = 326,8 K, já para o sistema com o álcool graxo a composição e temperatura da reação eutética é de aproximadamente x_1 = 0,001, de acordo com os resultados do modelo de Margules 3 sufixos, e T_{eut} = 310,7 K.

O terceiro comportamento é observado para os sistemas triestearina + ácido cáprico e triestearina + 1-decanol (Figura 13.4 (A)); triestearina + ácido láurico e triestearina + 1-dodecanol (Figura 13.4 (B)); triestearina + ácido mirístico e triestearina + 1-tetradecanol (Figura 13.4 (C)), pois os sistemas contendo os ácidos graxos apresentam um ponto eutético muito próximo ao ácido puro e os sistemas formados pelos álcoois graxos formam uma solução sólida em toda a sua composição, não existindo ponto eutético na mistura. Dessa maneira, apesar das linhas *liquidus* apresentarem comportamentos semelhantes, as características dos sistemas não são as mesmas.

Figura 1.3. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Experimental: (A) (●) tripalmitina + ácido cáprico; (■) tripalmitina + 1-decanol; (B) (●) tripalmitina + ácido laúrico; (■) tripalmitina + 1-dodecanol; (C) (●) tripalmitina + ácido mirístico; (■) tripalmitina + 1-tetradecanol. Modelo: (A) (—) tripalmitina + ácido cáprico; (—) tripalmitina + 1-decanol; (B) (—) tripalmitina + ácido láurico; (—) tripalmitina + 1-dodecanol; (C) (—) tripalmitina + ácido mirístico; (—) tripalmitina + 1-tetradecanol.

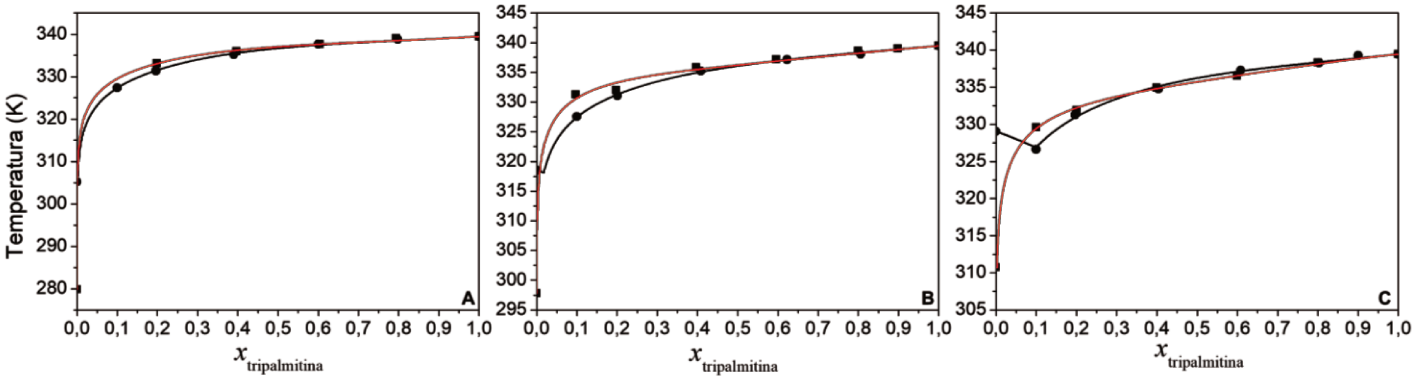
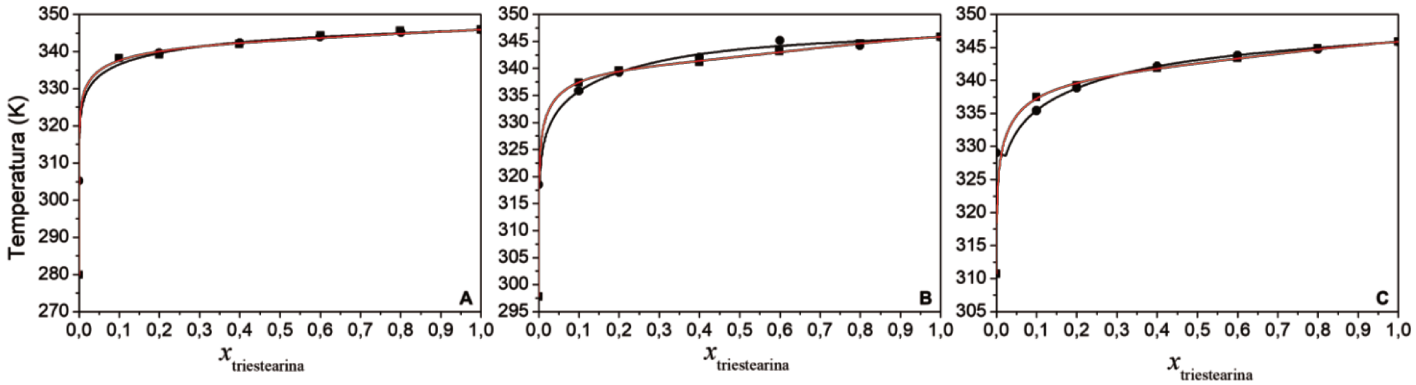


Figura 1.4. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Experimental: (A) (●) triestearina + ácido cáprico; (■) triestearina + 1-decanol; (B) (●) triestearina + ácido laúrico; (■) triestearina + 1-dodecanol; (C) (●) triestearina + ácido mirístico; (■) triestearina + 1-tetradecanol. Modelo: (A) (—) triestearina + ácido cáprico; (—) triestearina + 1-decanol; (B) (—) triestearina + ácido láurico; (—) triestearina + 1-dodecanol; (C) (—) triestearina + ácido mirístico; (—) triestearina + 1-tetradecanol.



Nas Figuras 13.5 e 13.6 mantém-se o ácido ou álcool graxo e substitui-se apenas o TAG. Com isso pode ser observado nos sistemas formados pela tripalmitina + ácido cáprico e pela triestearina + ácido cáprico (Figura 13.5 (A)), e também tripalmitina + ácido láurico e triestearina + ácido láurico (Figura 13.5 (B)) que o ponto eutético encontra-se muito próximo ao ácido graxo puro e sua temperatura também tem valor muito próximo ao da temperatura de fusão do ácido graxo. Ainda assim, há o deslocamento para cima da linha *liquidus* para os sistemas formados com triestearina. Já para os sistemas tripalmitina + ácido mirístico e triestearina + ácido mirístico (Figura 13.5 (C)) o ponto eutético é deslocado no sentindo da maior

composição do TAG (tripalmitina), e a temperatura da reação eutética permanece próxima a temperatura de fusão do ácido no sistema com a triestearina. Entretanto, para o sistema formado pela tripalmitina, o ponto eutético está cerca de 3 graus abaixo da temperatura de fusão do ácido. Se este resultado for somado ao da literatura (De Matos, 2017) nota-se que a diminuição da cadeia do TAG causa uma melhor definição da composição eutética, ou seja, o deslocamento em direção ao TAG puro e a diminuição mais acentuada da temperatura eutética (ela se torna cada vez mais baixa que a temperatura de fusão do ácido puro). Sendo assim, pode-se concluir que há maior afinidade entre a cadeia de TAG e de ácido conforme há a diminuição do tamanho da cadeia de TAG, como discutido anteriormente. A composição e temperatura eutética para o sistema tripalmitina + ácido mirístico é de x_1 = 0,10 e T_{eut} = 326,8 K, já para o sistema triestearina + ácido mirístico a composição e temperatura eutética é x_1 = 0,02, de acordo com modelo de Margules 3 sufixos, e T_{eut} = 328,64 K.

A Figura 13.6 mostra as linhas *liquidus* dos sistemas formados por tripalmitina + 1-decanol e triestearina + 1-decanol (Figura 13.6 (A)), tripalmitina + 1-dodecanol e triestearina + 1-dodecanol (Figura 13.6 (B)), e tripalmitina + 1-tetradecanol e triestearina + 1-tetradecanol (Figura 13.6 (C)). Para os sistemas contendo a tripalmitina, há a formação de um monotético próximo ao respectivo álcool graxo puro. Já para os sistemas com a triestearina, há a formação de uma solução sólida em toda faixa de composição, o que difere dos sistemas formados com a tripalmitina + 1-tetradecanol e triestearina com ácido láurico e com ácido mirístico que têm solução sólida para frações molares de TAG maiores que 0,80.

É necessário esclarecer que para os sistemas que têm solução sólida (triestearina + álcoois graxos) não é possível confirmar essa hipótese observando apenas a forma da linha *liquidus* obtida através da análise de DSC*,* uma vez que nesse estudo, ela tem características semelhantes a linha *liquidus* dos sistemas formados por triestearina + ácidos graxos. Sendo assim, só se pode chegar à conclusão da existência da solução sólida devido a outras análises, como a de microscopia óptica e difração de raio-X.

Figura 1.5. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Experimental: (A) (●) tripalmitina + ácido cáprico; (■) triestearina + ácido cáprico; (B) (●) tripalmitina + ácido laúrico; (■) triestearina + ácido láurico; (C) (●) tripalmitina + ácido mirístico; (■) triestearina + ácido mirístico. Modelo: (A) (—) tripalmitina + ácido cáprico; (—) triestearina + ácido cáprico; (B) (—) tripalmitina + ácido laúrico; (—) triestearina + ácido láurico; (C) (—) tripalmitina + ácido mirístico; (—) triestearina + ácido mirístico.

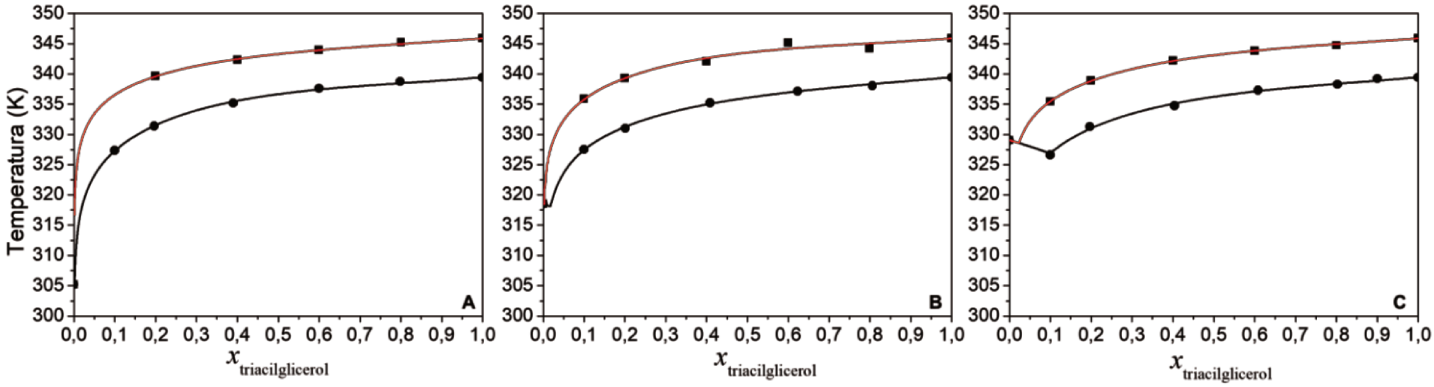
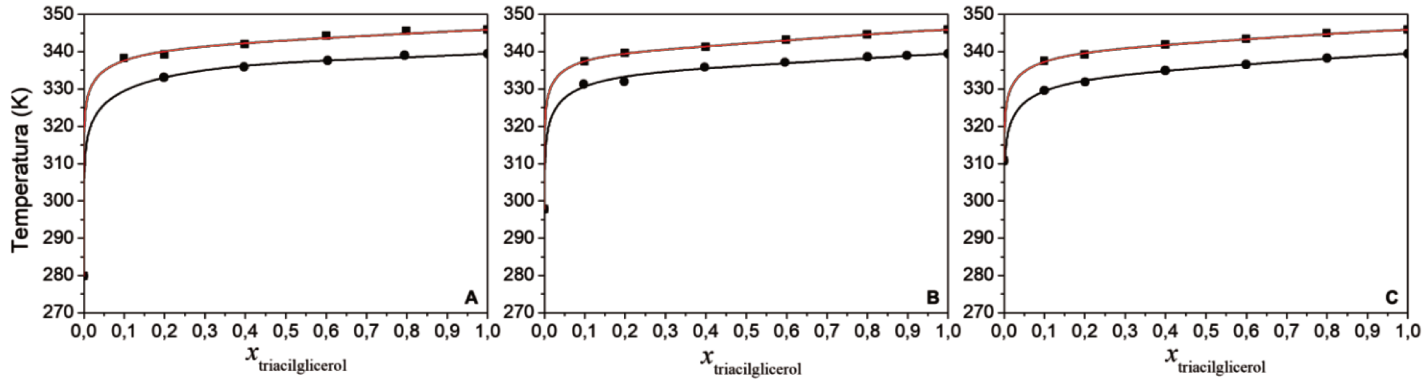


Figura 1.6. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Experimental: (A) (●) tripalmitina + 1-decanol; (■) triestearina + 1-decanol; (B) (●) tripalmitina + 1-dodecanol; (■) triestearina + 1-dodecanol; (C) (●) tripalmitina + 1-tetradecanol; (■) triestearina + 1-tetradecanol. Modelo: (A) (—) tripalmitina + 1-decanol; (—) triestearina + 1-decanol; (B) (—) tripalmitina + 1-dodecanol; (—) triestearina + 1-dodecanol; (C) (—) tripalmitina + 1-tetradecanol; (—) triestearina + 1-tetradecanol.



A partir das comparações e análises feitas é possível indicar que o comportamento dos diagramas de fases depende da interação que ocorre entre as moléculas que compõem a mistura, o tamanho da cadeia, o número de insaturações presentes nos componentes, a diferença entre as temperaturas de fusão dos compostos puros, polimorfismo e outros fatores.

Segundo Timms (1984), que estudou misturas compostas por triacilgliceróis e ácidos ou álcoois graxos, quando a diferença entre a temperatura de fusão dos componentes puros for superior a 25 K, não é possível determinar experimentalmente a temperatura e a composição do ponto eutético através do *DSC*,

como por exemplo nos sistemas formados pela tripalmitina com álcoois graxos. Nesses casos, quando a diferença de temperatura é maior que 25 K, os diagramas de fases são monotéticos ou ainda eutéticos com ponto eutético muito próximo do componente puro fazendo com que a proximidade dos eventos térmicos crie picos sobrepostos, dificultando a determinação desse ponto.

Nesse trabalho, os sistemas compostos por tripalmitina + ácido láurico e triestearina + ácido mirístico não seguem o comportamento descrito por Timms (1984). Nos sistemas, a diferença entre as temperaturas dos componentes puros é menor que 25 K (o primeiro apresenta diferença de 20,99 K e o segundo 15,67 K) e o ponto eutético desses sistemas não é claro, ou seja, apresentam um comportamento monotético (Tabela 13.2).

A formação ou não de um ponto eutético bem definido, pode estar relacionada com o tamanho da cadeia do ácido graxo ou álcool graxo e do triacilglicerol, e também com os valores de entalpia dos mesmos. Para a tripalmitina com os ácidos graxos, o aumento da cadeia carbônica juntamente com sua porção hidrofílica (referente ao grupo carboxila), dificulta seu empacotamento com a tripalmitina, fazendo com que os compostos se cristalizem de maneira independente, e, portanto, ocorra o maior deslocamento do ponto eutético. Além desse fator, o aumento da cadeia carbônica proporciona consequentemente o aumento da entalpia, que também pode estar relacionado com o deslocamento do ponto eutético. Já os sistemas com álcoois graxos, provavelmente por apresentarem um grupo hidroxila de maior hidrofobicidade em relação ao grupo carboxila, consegue se empacotar mais facilmente com o triacilglicerol, cristalizando-se de forma dependente, e independendo do aumento de entalpia, formando assim um ponto monotético.

Para os sistemas formados pela triestearina com os ácidos graxos, independentemente do tamanho da cadeia, da hidrofilicidade do grupo carboxila e do valor de entalpia, os compostos apresentaram um comportamento monotético, pois o aumento da cadeia do triacilglicerol fez com que, provavelmente, os ácidos conseguissem se empacotar mais facilmente com o triacilglicerol, e portanto, cristalizar-se de forma dependente. Caso fossem analisados ácidos graxos com maior cadeia carbônica e consequentemente maior entalpia, por exemplo, os ácidos palmítico e esteárico, o aumento da cadeia proporcionaria maior dificuldade de

empacotamento entre eles e o triacilglicerol, e consequentemente o deslocamento do ponto eutético na direção mais rica em triestearina, uma vez que os compostos se cristalizariam independentemente.

Em alguns sistemas apresentados no Capítulo 3 e Capítulo 4, contendo tripalmitina com álcoois graxos, triestearina com ácidos ou com álcoois graxos, foi possível através da microscopia óptica observar a presença de uma solução sólida na região rica em tripalmitina ou triestearina. Os sistemas tripalmitina + 1-tetradecanol, triestearina + ácido láurico e triestearina + ácido mirístico apresentaram uma região de solução sólida iniciando em x_1 = 0,80. Já os sistemas triestearina + 1-decanol, triestearina + 1-dodecanol e triestearina + 1-tetradecanol apresentaram solução sólida em toda faixa de composição.

Os coeficientes de atividade foram calculados pelos modelos de Margules 3-sufixos, NRTL e considerando a idealidade da fase líquida. Os desvios quadráticos médios referentes à modelagem termodinâmica dos sistemas estudados variaram entre 0,08 K e 1,07 K, indicando que os modelos descreveram de maneira adequada as temperaturas de fusão experimentais e a linha *liquidus* de todos os sistemas. No que tange a modelagem ainda se faz necessário considerar a não idealidade da fase sólida, o que traria um ganho científico significativo, pois ajudaria a prever a formação de solução sólida.

Em suma, os resultados desse trabalho mostram, mais uma vez, a complexidade existente no estudo do ESL de sistemas graxos, principalmente no que tange a fase sólida, pois mesmo a linha *liquidus* apresentando o mesmo formato, a fase solida pode trazer surpresas como por exemplo o que foi observado para os sistemas formados com triestearina + álcoois graxos. Isso mostra mais uma vez que a compreensão desses sistemas ainda exigirá um grande esforço e que novas técnicas como FT-IR ou FT-Raman sejam utilizadas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES GERAIS

1. Conclusões Gerais

A presente dissertação contribuiu com dados de equilíbrio sólido-líquido inéditos para a literatura. Foram estudados catorze sistemas binários contendo misturas de triacilgliceróis com ácidos graxos ou álcoois graxos utilizando-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*). Dessa forma foram obtidos nesse trabalho as seguintes conclusões:

Foi possível observar que a técnica de DSC é precisa, uma vez que o desvio médio relativo para as temperaturas e entalpias de fusão dos componentes puros em relação às respectivas temperaturas e entalpias de fusão reportadas na literatura foram de 0,18 % e 9,31 %, respectivamente.

Com relação aos diagramas de fase, todos os sistemas contendo triacilgliceróis + ácidos graxos apresentaram um comportamento eutético simples, e alguns sistemas contendo a triestearina apresentaram uma solução sólida próxima ao triacilglicerol puro (ácido láurico e ácido mirístico). Para os triacilgliceróis + álcoois graxos, dois comportamentos foram observados: para a tripalmitina os sistemas apresentaram um ponto eutético muito próximo do álcool graxo puro, com a formação de solução sólida próxima do triacilglicerol puro apenas para o sistema tripalmitina + 1-tetradecanol e para a triestearina os sistemas apresentaram a formação de uma solução sólida em toda a faixa de composição.

Quando a temperatura da reação eutética é muito próxima da temperatura de fusão do componente puro não é possível determinar o ponto eutético experimentalmente pela calorimetria exploratória diferencial, pois os eventos térmicos se sobrepõem. Nesse caso, tem-se um diagrama monotético, ou um ponto eutético muito próximo do composto graxo puro.

Para os sistemas compostos por tripalmitina + ácidos graxos (ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico), foi possível observar que o aumento da cadeia carbônica do ácido graxo proporciona o deslocamento do ponto eutético na direção de maior composição de triacilglicerol na mistura. Já os demais sistemas estudados não apresentaram esse comportamento, uma vez que os pontos eutéticos ficaram muito próximos dos respectivos ácidos ou álcoois graxos puros ou apresentaram solução sólida.

Quando o triacilglicerol é mantido, e substitui-se os ácidos graxos (grupo carboxila – COOH) pelo álcool graxo (grupo hidroxila – OH) de mesmo número de carbonos, apenas para o sistema tripalmitina + ácido mirístico e 1-tetradecanol pode-se observar o deslocamento do ponto eutético do ácido graxo no sentido de maior composição de triacilglicerol na mistura. Para os demais sistemas, não houve esse deslocamento, uma vez que eles apresentaram um ponto eutético muito próximo do respectivo ácido ou álcool graxo puro ou solução sólida.

No Capítulo 3 foram apresentados oito sistemas binários contendo a tripalmitina mais ácidos graxos (ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico) e tripalmitina mais álcoois graxos (1-decanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol). A partir dos dados experimentais foi possível construir os diagramas de fases que apresentaram um comportamento de eutético simples, sendo que com exceção do sistema tripalmitina + ácido mirístico, tripalmitina + ácido palmítico e tripalmitina + ácido esteárico, todos apresentaram um ponto eutético muito próximo ao ácido ou álcool graxo puro. Os sistemas tripalmitina + ácido palmítico, tripalmitina + ácido esteárico e tripalmitina + 1-tetradecanol apresentaram eventos térmicos endotérmicos e exotérmicos, indicando transições na fase sólida que podem estar relacionados com a instabilidade da mistura e também com transformações polimórficas da tripalmitina. Além disso, o sistema com o 1-tetradecanol apresentou a formação de uma solução sólida para composições maiores que 0,80. Os modelos ideal, de Margules 3-sufixos e NRTL foram ajustados aos dados experimentais e obteve-se boa descrição da linha *liquidus*, com desvio quadrático médio (RMSD) variando entre 0,08 K e 1,07 K, com o modelo de Margules 3 sufixos sendo o que melhor se ajustou aos dados.

No Capítulo 4 foram apresentados seis sistemas contendo a triestearina mais ácidos graxos (ácido cáprico, ácido láurico e ácido mirístico) e triestearina mais álcoois graxos (1-decanol, 1-dodecanol e 1-tetradecanol). Os diagramas de fases de todos os sistemas contendo os ácidos graxos apresentaram um ponto eutético simples muito próximo do ácido puro. Além disso, os sistemas triestearina + ácido láurico e triestearina + ácido mirístico apresentaram formação de solução sólida próxima a fase rica no triacilglicerol, confirmados pela técnica de microscopia óptica. Já os sistemas compostos por triestearina + álcoois graxos apresentaram a formação de uma solução sólida em toda a faixa de composição, confirmados pela técnica de microscopia óptica.

Foram ajustados aos dados experimentais os parâmetros de Margules 3-sufixos e NRTL e a linha *liquidus* teve boa descrição, com valores de RMSD variando entre 0,08 K e 0,56 K.

2. Sugestões para trabalhos futuros

A partir da discussão deste trabalho é possível concluir que ainda existe uma diversidade muito grande de sistemas binários, ternários ou multicomponentes que podem ser estudados através do equilíbrio sólido-líquido.

Há também a necessidade de aprofundamento do estudo sobre a fase sólida dos sistemas, para entender melhor o comportamento da mistura abaixo da linha *liquidus*, estudo esse que pode ser realizado através de análises de difratometria ou espectrometria.

Desenvolver um programa mais robusto para a modelagem termodinâmica dos sistemas estudados, tanto para a linha *liquidus* quanto para a linha *solidus*, a fim de que ele possa melhor representar a região do ponto eutético e também de sistemas que apresentam solução sólida.

Aplicar os resultados encontrados nesse trabalho na formulação de alimentos, cosmética e química.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, A. E. **Melting and Solidification of Fats**. New York, 1950.

CLARK, J. H.; BUDARIN, V.; DESWARTE, F. E. I.; et al. Green chemistry and the biorefinery: A partnership for a sustainable future. **Green Chemistry**, v. 8, p. 853–860, 2006.

CRAVEN, R. J.; LENCKI, R. W. Binary phase behavior of diacid 1,3-diacylglycerols. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, p. 1125–1134, 2011.

DE MATOS, F. C. **Análise do comportamento do equilíbrio sólido-líquido de sistemas graxos através do uso da Calorimetria exploratória Diferencial**, 2017. Universidade Estadual de Campinas.

DE MATOS, F. C.; DA COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. DE A.; BATISTA, E. A. C. Binary solid-liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and triolein by differential scanning calorimetry. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 1–8, 2015. Elsevier B.V.

DE MATOS, F. C.; DA COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. DE A.; BATISTA, E. A. C. Binary solid-liquid equilibrium systems containing fatty acids, fatty alcohols and trilaurin by differential scanning calorimetry. **Fluid Phase Equilibria**, v. 423, p. 74–83, 2016.

MAXIMO, G. J.; CARARETO, N. D. D.; COSTA, M. C. Solid-Liquid Equilibrium in Food Processes. **Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Enhineering**. 1º ed, p.684, 2019. Academic Press.

MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Trends and demands in the solid–liquid equilibrium of lipidic mixtures. **RSC Advances**, v. 4, p. 31840–31850, 2014.

OCTAVE, S.; THOMAS, D. Biorefinery: Toward an industrial metabolism. **Biochimie**, v. 91, p. 659–664, 2009.

TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. **Progress in Lipid Research**, v. 23, p. 1–38, 1984.

WESDORP, L. H. **Liquid-Multiple solid phase equilibria in fats**, 1990. Universidade de Tecnologia de Delft.