



Curvas de Sólidos e Isotermas de Cristalização como Ferramentas para a Simulação de Processos Industriais envolvendo Biocompostos Lipídicos.

Fernando Torres Junqueira*, Guilherme José Maximo.

Resumo

Curvas de sólidos e isotermas de cristalização são importantes para a indústria, pois mostram o comportamento de fases de um sistema com a temperatura ou tempo. O objetivo deste trabalho foi avaliar metodologias experimentais e teóricas para construção destas curvas. As metodologias foram aplicadas na descrição do perfil de fusão/cristalização de biodieseis obtidos de óleos e gorduras vegetais, seus blends, bem como de outros biocompostos lipídicos.

Palavras-chave:

Equilíbrio Sólido-Líquido, Curva de Fração de Sólidos, Blends de Biodiesel.

Introdução

Sistemas contendo biocompostos graxos apresentam um comportamento de fusão complexo, graças a fenômenos como o polimorfismo ou a cocrystalização. Curvas de sólidos e isotermas de cristalização são representações usuais desse comportamento, no contexto industrial. Através delas é possível determinar temperaturas de escoamento, condições de armazenamento, fusão de bioprodutos a temperaturas específicas, etc. O biodiesel, por exemplo, é uma mistura de ésteres graxos, cujas propriedades de fusão dependem do seu óleo ou gordura de origem. Altas temperaturas de fusão impedem seu transporte por tubulações, provocando entupimento e diminuindo a sua eficiência nos motores. No contexto dos biocompostos graxos, em especial o biodiesel, esse trabalho teve como objetivo a avaliação de métodos experimentais para obtenção de curvas de fração de sólidos e isotermas de cristalização e avaliação de modelos para predição dessas curvas.

Resultados e Discussão

A partir do uso da calorimetria diferencial exploratória (DSC), foi possível avaliar e construir as SFCs e isotermas. As curvas geradas pelo DSC fornecem a entalpia de fusão da amostra e suas integrais parciais nos dão a entalpia parcial de fusão; estas podem ser relacionadas à porcentagem de sólidos, conforme propõe GOTTARDI et al (2015). De modo análogo são construídas as isotermas de cristalização, como propõe (NG; OH, 1994). Foram avaliados por esses métodos, biodieseis modelo, compostos por ésteres de ácidos graxos majoritários de alguns óleos e gorduras de interesse: Ucuuba, Murumuru, Coco, Algodão, Macaúba e Soja. Seus *blends* também foram avaliados, neste caso: Coco-Macaúba, Coco-Algodão, Ucuuba-Macaúba e Ucuuba-Algodão. Adicionalmente, outros sistemas graxos também foram avaliados: sistemas contendo ceras, óleos e gorduras. A Figura 1 apresenta o resultado obtido para algumas SFCs de biodieseis e seu *blend*. A simulação teórica das SFCs foi feita a partir da Equação de Equilíbrio sólido-líquido (Equação 1). Para isso, foram utilizadas as propriedades físicas de fusão dos biocompostos que compõem o sistema graxo e equações para cálculo do coeficiente de atividade dos compostos. Desta forma foi considerado o desvio da idealidade existente em sistemas multicomponentes. O uso dos coeficientes de atividade trouxe uma melhor representação do real comportamento das curvas.

$$\ln \frac{x_i \gamma_i^L}{z_i \gamma_i^S} = \frac{\Delta_{fus} H}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) + \sum_{tr=1}^n \left[\frac{\Delta_{tr} H}{R} \left(\frac{1}{t_{tr}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1)$$

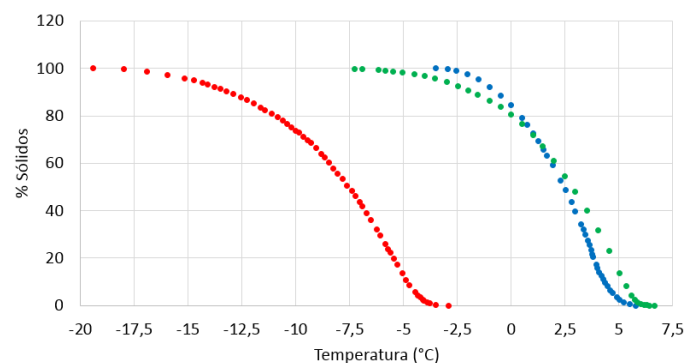


Figura 1. SFC dos biodieseis de algodão (azul), ucuuba (verde) e seu blend (vermelho).

Conclusões

O DSC é uma ferramenta muito interessante para construção de curvas de sólidos e isotermas de cristalização, em especial para biocompostos lipídicos, devido ao tempo de análise e utilização de pouca amostra. Para a modelagem das SFCs, ficou evidente a necessidade do uso dos coeficientes de atividade para correta simulação do comportamento dos sistemas. A partir da aplicação dos métodos na avaliação dos perfis de fusão dos biodieseis, concluiu-se que *blends* são interessantes alternativas para diminuir a temperatura de fusão do sistema. Isso é extremamente relevante considerando o uso de diversas matrizes vegetais oleaginosas para sua síntese.

Agradecimentos

FAPESP (2016/08566-1, 2012/05027-1, 2014/21252-0), FAEPEX/UNICAMP (0125/16) e SAE/UNICAMP.

GOTTARDI, G.; POLA, A.; LA VECCHIA, G. Solid fraction determination via DSC analysis. *La Metallurgia Italiana*, n. 5, 2015.
NG, W. L.; OH, C. H. A kinetic study on isothermal Crystallization of palm oil by solid fat content measurements. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 71, n. 10, 1994.