

MOISÉS TELES DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS DE  
AUXÍLIO AO PROJETO DE PRODUTOS UTILIZANDO ÓLEOS  
VEGETAIS: EQUILÍBRIO DE FASES SÓLIDO-LÍQUIDO

São Paulo

2010

MOISÉS TELES DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS DE  
AUXÍLIO AO PROJETO DE PRODUTOS UTILIZANDO ÓLEOS  
VEGETAIS: EQUILÍBRIO DE FASES SÓLIDO-LÍQUIDO

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

São Paulo

2010

MOISÉS TELES DOS SANTOS

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS DE  
AUXÍLIO AO PROJETO DE PRODUTOS UTILIZANDO ÓLEOS  
VEGETAIS: EQUILÍBRIO DE FASES SÓLIDO-LÍQUIDO

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

Área de Concentração:

Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Dr. Galo A. Carrillo Le Roux

Prof. Dr. Vincent Gerbaud

São Paulo

2010

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo,      de dezembro de 2010.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Santos, Moisés Teles dos**

**Desenvolvimento de ferramentas computacionais de auxílio ao projeto de produtos utilizando óleos vegetais: equilíbrio de fases sólido-líquido / M.T. dos Santos. . -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.**

**p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Óleos e gorduras vegetais comestíveis 2. Ácidos graxos  
3. Equilíbrio sólido-líquido 4. Processos químicos (Otimização)  
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

*Aos meus professores  
do estimulante período 1996-1998.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Galo Le Roux, pela confiança e por ter me proporcionado, com uma relação de trabalho, a oportunidade de uma nova amizade. Esta última foi o maior estímulo para que eu sempre procurasse fazer o melhor.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vincent Gerbaud, pela acolhida em Toulouse, pela disponibilidade e eficácia na orientação deste trabalho. Por seus conselhos ao longo de toda a tese, obrigado. (*J'exprime ma gratitude à mon directeur de thèse Prof. Dr. Vincent Gerbaud, pour l'accueil lors de mon séjour a Toulouse et d'avoir dirigé ce travail avec beaucoup de disponibilité et d'efficacité. Pour ses conseils tout au long de la thèse, merci.*)

Ao prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessôa Filho do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, por ter despertado com suas aulas meu interesse pela termodinâmica. Pelo incentivo e reconhecimento, muito obrigado.

A minha esposa Janaina, pelo companheirismo e dedicação ao longo dos últimos anos ultrapassando todas as fronteiras geográficas, por absorver com paciência meu excelente “*bom humor*” e tornar confortante os meus dias.

Aos meus pais, cujas lições de vida são o meu maior patrimônio de conhecimentos.

Ao meu tio Ribamar (*in memorian*). Ao seu inesgotável otimismo, perseverança constante e trajetória de vida, meu reconhecimento e gratidão. Esta tese também é sua.

Aos meus irmãos, ao Arnur e ao W.Netto pelas intensas recargas de energia.

A todos os colegas de pós-graduação que dividem comigo a intensa experiência de avançar no conhecimento. Ao meu colega de pós-graduação Omar Guerra, pela valiosa contribuição no desenvolvimento do programa de otimização e pela divertida busca dos “*ótimos locais*”.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Química da USP.

Ao Potys (*in memorian*), pelas vezes em que sabiamente desligou o computador quando *não* era necessário.

Ao CNPq e ao programa ALFA-II-400 FIPHARIA pelo apoio financeiro.

A Deus, pela presença constante.

*Já que se há de escrever,  
que pelo menos não se esmaguem  
com palavras as entrelinhas  
(Clarice Lispector).*



## RESUMO

A busca pelo desenvolvimento sustentável é um incentivo para o uso de recursos renováveis na indústria química. Óleos vegetais (misturas de triacilgliceróis) são matérias-primas que atendem a este critério e apresentam aplicações atuais e potenciais em diversos setores, tais como indústria de alimentos, lubrificantes, solventes, cosméticos, farmacêutica, dentre outros. Com o objetivo de auxiliar no desenvolvimento de produtos utilizando tais matérias-primas, o presente trabalho trata da modelagem do equilíbrio de fases em misturas de triacilgliceróis e do desenvolvimento de uma ferramenta computacional preditiva de propriedades. Os modelos usados são totalmente preditivos e consideram a existência de polimorfismo na fase sólida. O estado líquido e o polimorfo  $\alpha$  são considerados ideais. Os coeficientes de atividade das fases  $\beta'$  e  $\beta$  (não-ideais) são estimados através do modelo de Margules, no qual os coeficientes de interação molecular binária são calculados de forma preditiva através de correlações com o grau de similaridade entre as cadeias de ácidos graxos no glicerol. Através da otimização direta da Energia Livre de Gibbs, é calculado o Conteúdo de Gordura Sólida, uma propriedade fundamental para funcionalidade de produtos baseados em óleos vegetais. Através do cálculo do equilíbrio de fases em diversas temperaturas são simuladas curvas de fusão e curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial, permitindo uma avaliação computacional do efeito que alterações na estrutura molecular e composição apresentam nas propriedades de interesse. Os resultados calculados foram aplicados e comparados com dados experimentais em diversos sistemas: triacilgliceróis puros, misturas binárias e ternárias de triacilgliceróis, óleos vegetais naturais e misturas de diversos óleos vegetais (centenas de triacilgliceróis). Reações de interesterificação química, amplamente utilizadas para alterar a composição e propriedades de óleos e gorduras, foram igualmente simuladas e os resultados comparados com dados experimentais em diversas composições e temperaturas. A boa concordância entre os dados simulados e experimentais permite validar a ferramenta computacional e seu caráter preditivo a torna útil no estudo de misturas em temperaturas e composições ainda não avaliadas, de forma que

os esforços experimentais (custo e tempo) possam ser direcionados às misturas mais promissoras.

Palavras-chave: Óleo vegetal. Equilíbrio Sólido-Líquido. Triacilglicerol. Ácido graxo.

## RESUMÉ

Issues de ressources renouvelables, les huiles végétales (mélanges de triacylglycérols) sont des matières premières aux multiples applications dans divers secteurs, tels que l'industrie alimentaire, les lubrifiants, les solvants, les cosmétiques, la pharmacie, parmi autres. Pour faciliter le développement de produits utilisant de telles matières premières, le travail de thèse s'intéresse à la modélisation de l'équilibre de phases pour mélanges de triacylglycérols et la conception d'un logiciel prédictif de leurs propriétés. Les modèles employés sont totalement prédictifs et tiennent compte des polymorphes. La phase liquide et le polymorphe  $\alpha$  sont supposés idéaux à l'inverse des polymorphes  $\beta$  et  $\beta'$  dont les coefficients d'activités sont calculés à l'aide du modèle de Margules où les coefficients d'interactions binaires sont prédits à partir de la similarité des chaînes d'acide gras sur le squelette glycérol. L'optimisation directe de l'énergie libre de Gibbs permet de calculer la quantité de solide dans les graisses ; propriété fondamentale corrélée à de nombreuses fonctionnalités de produits basés sur des huiles végétales. Le calcul de l'équilibre solide - liquide à plusieurs températures permet de simuler des courbes de fusion et des courbes de calorimétrie différentielle à balayage. L'influence sur ces courbes de modifications dans la structure moléculaire et de la composition des mélanges est étudiée pour plusieurs systèmes et comparés avec des données expérimentales: triacylglycérols purs, mélanges binaires et ternaires de triacylglycérols, huiles végétales naturelles et mélanges d'huiles végétales impliquant des centaines de triacylglycérols. Des réactions d'interestérification chimique, largement utilisées pour modifier la composition et propriétés d'huiles et graisses, sont simulées et comparés avec des données expérimentales. Le bon accord avec les données expérimentales permet de valider l'outil informatique et son caractère prédictif permet d'envisager son utilisation pour des mélanges, températures et compositions encore non évaluées de façon à orienter les efforts expérimentaux vers les mélanges les plus prometteurs. **Mots clés :** Huile végétale. Equilibre solide-liquide. Triacylglycérol. Acide gras.

## ABSTRACT

The search for sustainable development is an incentive for renewable resources usage in chemical industry. Vegetable oils (triacylglycerol-based mixtures) are raw-materials that match this criterion and they are currently and potentially used in a wide range of sectors, such as: food industry, lubricants, solvents, cosmetics, pharmaceutical, among others. Aiming to aid product design using such raw-materials, this work deals with phase equilibrium modeling and the development of a computational tool for properties prediction. The models used are totally predictive and they deal with the existence of solid polymorphism. The liquid state and the  $\alpha$  crystals are treated as ideal phases. The activity coefficients of phases  $\beta'$  and  $\beta$  (not-ideal) are estimated using Margules model, for which the binary molecular interaction parameters are calculated in a predictive manner by means of correlations with the similarity degree between fatty acids chains in the glycerol. By direct optimization of Gibbs Free Energy, the Solid Fat Content is computed, a fundamental property for vegetable oils-based products functionality. The results of phase equilibrium in different temperatures allow simulating melting curves and Differential Scanning Calorimetry curves, allowing a computational evaluation of how molecular structure and composition changes affect desired properties. The calculated results were applied and compared with experimental data in a wide range of systems: pure systems, binary and ternary triacylglycerol mixtures, natural vegetable oils and mixture of vegetable oils (hundreds of components). Chemical interesterification reaction, widely applied to change fats and oils composition and properties, were also simulated and the results compared with experimental data in different compositions and temperatures. The good agreement between computational results and experimental data enables the computational tool validation and its predictive nature makes it suitable for the study of mixtures in temperatures and compositions not yet evaluated. Consequently, the experimental efforts (cost and time) can be concentrated on the most promised molecules/mixtures. **Keywords:** Vegetable Oil. Solid-Liquid Equilibrium. Triacylglycerol. Fatty acid.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO DOS PROBLEMAS DIRETO E INVERSO ABORDADOS PELA TÉCNICA PM2AC.	5
FIGURA 2: EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO MUNDIAL DOS QUATRO PRINCIPAIS ÓLEOS VEGETAIS. FONTE: ROSILLO-CALLE <i>ET AL.</i> (2009).	7
FIGURA 3: EVOLUÇÃO DO PREÇO DOS ÓLEOS VEGETAIS NO MERCADO MUNDIAL. FONTE: OIL WORLD APUD AMARAL (2010).	8
FIGURA 4: UTILIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS NO MERCADO MUNDIAL POR SETOR. FONTE: ROSILLO-CALLE <i>ET AL.</i> (2009).	9
FIGURA 5: NÚMERO DE TAGS QUE PODEM SER FORMADOS A PARTIR DE UM DADO NÚMERO DE ÁCIDOS GRAXOS.	12
FIGURA 6: ESTRUTURA MOLECULAR REPRESENTATIVA DE TRIACILGLICEROL FORMADO POR 3 ÁCIDOS GRAXOS (ÁCIDO CÁPRICO: C10:0).	13
FIGURA 7: ROTAS DE SÍNTESE DE MOLÉCULAS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DO GLICEROL E RESPECTIVAS EMPRESAS ENVOLVIDAS. FONTE: MCCOY (2009).	15
FIGURA 8: CONFORMAÇÕES CRISTALINAS, RELAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS COM A TEMPERATURA E TRANSIÇÕES DE FASE CONSIDERADAS. ADAPTADO DE SATO <i>ET AL.</i> (1999).	18
FIGURA 9: VISÃO CONFORMACIONAL DE SISTEMAS GRAXOS (ÓLEOS E GORDURAS) EM VÁRIAS ESCALAS DE TAMANHO (TANG E MARANGONI, 2007).	19
FIGURA 10: ENERGIA LIVRE DE GIBBS E PLANO TANGENTE À COMPOSIÇÃO GLOBAL. MISTURA HEPTANOMETANOL. ADAPTADO DE WASYLKIEWICZ <i>ET AL.</i> (1996).	27
FIGURA 11: ENERGIA LIVRE DE GIBBS E PLANO TANGENTE PARA SEPARAÇÃO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO (A), SÓLIDO-SÓLIDO (B) E SÓLIDO-LÍQUIDO (C). ADAPTADO DE MARCILLA <i>ET AL.</i> (1997).	27
FIGURA 12: FRAGMENTO CML, GRAFO MOLECULAR, ESTRUTURA MOLECULAR E CÓDIGO SMILES PARA O CARBONATO DE GLICEROL.	51
FIGURA 13: ESTRUTURA MOLECULAR REPRESENTATIVA E TRANSIÇÕES DE FASE PARA TRIACILGLICERÓIS.	53
FIGURA 14: TRIACILGLICERÓIS GERADOS COMPUTACIONALMENTE PARA UMA MISTURA FORMADA POR TRÊS ÁCIDOS GRAXOS. MODELO 1,2,3-RANDÔMICO.	65
FIGURA 15: TRIACILGLICERÓIS GERADOS COMPUTACIONALMENTE PARA UMA MISTURA FORMADA POR TRÊS ÁCIDOS GRAXOS. MODELO 1,3-2-RANDÔMICO.	66
FIGURA 16: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.	68
FIGURA 17: DIAGRAMA DE CASOS DE USO DO PROGRAMA VOSTAT.EXE.	69
FIGURA 18: DIAGRAMA DE SEQUÊNCIA DO CASO DE USO PARA SIMULAÇÃO DE CURVAS DE FUSÃO E DSC.	70
FIGURA 19: CÓDIGOS EM FORTRAN 90 PARA CRIAÇÃO DE CLASSES DE TRIACILGLICERÓIS E ÁCIDOS GRAXOS.	71
FIGURA 20: DIAGRAMA DE SEQUÊNCIA PARA CASO DE USO “CÁLCULO DE DIAGRAMA TERNÁRIO DE BLENDS DE ÓLEOS VEGETAIS”.	72
FIGURA 21: DIAGRAMA DE CLASSES (VISÃO ESTÁTICA) EM UML 2.0.	73
FIGURA 22: VISCOSIDADE PARA TAGS EM DIFERENTES TEMPERATURAS UTILIZANDO O MÉTODO DE JOBACK E REID (1989) IMPLEMENTADO EM FORTRAN 90.	77
FIGURA 23: DIAGRAMA DE FASES PARA MISTURA BINÁRIA PAMOLEPAM/PAMPAMPAM. CALCULADO: LINHA DE SÓLIDO (---), LINHA DE LÍQUIDO (—). EXPERIMENTAL: PONTO DE FUSÃO (*), PONTO DE CRISTALIZAÇÃO (□).	78
FIGURA 24: CURVA DE FUSÃO SIMULADA (A) E CURVA DE DSC SIMULADA (B) PARA A MISTURA PAMPAMPAM/STESTESTE/DECDECDEC/OLEOLEOLE.	80
FIGURA 25: FRAÇÃO MOLAR TOTAL NA FASE SÓLIDA (A) E LÍQUIDA (B) PARA UMA MISTURA EQUIMOLAR. PAMPAMPAM (—), STESTESTE (—), DECDECDEC (---) OLEOLEOLE (—).	81

FIGURA 26: FRAÇÃO MOLAR NO ESTADO SÓLIDO (A) E LÍQUIDO (B) PARA UMA MISTURA EQUIMOLAR. PAMPAMPAM (—), STESTE (— —), DECDEC (----) OLEOLE (—). .....	82
FIGURA 27: ENERGIA LIVRE DE GIBBS (A) E ENERGIA DE GIBBS DE EXCESSO (B) PARA A MISTURA PAMPAMPAM/STE/STE/STE/DEC/DEC/DEC/OLE/OLE/OLE.....	83
FIGURA 28: (A) CURVA DE FUSÃO SIMULADA E (B) DSC SIMULADO PARA A MISTURA MYRPAMP/STE/STE/OLE/OLE/OLE. CALCULADO (—), EXPERIMENTAL (*). .....	84
FIGURA 29: COMPARAÇÃO ENTRE O MODELO DE HILDEBRAND (IDEAL) E RESULTADOS DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO PARA AS MISTURAS PAMPAMPAM/OLE/OLE/OLE E PAMPAMPAM/DEC/DEC/DEC. ....	86
FIGURA 30: FRAÇÃO MOLAR NO ESTADO SÓLIDO PARA A MISTURA PAMPAMPAM/OLE/OLE/OLE.....	87
FIGURA 31: FRAÇÃO MOLAR NO ESTADO SÓLIDO PARA A MISTURA PAMPAMPAM/DEC/DEC/DEC.....	88
FIGURA 32: CURVAS CALCULADAS DE DSC PARA AS MISTURAS PAMPAMPAM/OLE/OLE/OLE E PAMPAMPAM/DEC/DEC/DEC.....	89
FIGURA 33: DIAGRAMA DE FASES CALCULADO (LINHAS) E EXPERIMENTAL (PONTOS) PARA A MISTURA BINÁRIA PAMPAMPAM/OLE/OLE/OLE.....	90
FIGURA 34: CURVAS DE FUSÃO CALCULADAS DA TRIPALMITINA (PAMPAMPAM) PURA. ....	91
FIGURA 35: CURVAS DE DSC SIMULADAS PARA TRIPALMITINA (PAMPAMPAM) PURA.....	92
FIGURA 36: (A) CURVA DE FUSÃO SIMULADA E 7 INTERVALOS TÍPICOS DE CGS DO ÓLEO DE PALMA. (B) CURVA DE DSC SIMULADA PARA O ÓLEO DE PALMA. ....	98
FIGURA 37: FRAÇÃO MOLAR NO ESTADO SÓLIDO (A) E NO ESTADO LÍQUIDO (B) DOS COMPONENTES DO ÓLEO DE PALMA. PAMOLE (—), PAMOLEPAM (— —) AND PAMPAMOLE (----). ....	100
FIGURA 38: FRAÇÃO MOLAR NO ESTADO SÓLIDO (A) E NO ESTADO LÍQUIDO (B) DOS COMPONENTES DO ÓLEO DE PALMA. PAMPAMPAM (—), PAMLINOLE (— —), PAMLINPAM (----), OLEOLE (— -) E PAMOLESTE (—). ....	100
FIGURA 39: FRAÇÃO MOLAR NO ESTADO SÓLIDO (A) E NO ESTADO LÍQUIDO (B) DOS COMPONENTES DO ÓLEO DE PALMA. PAMOLELIN (—), OLEPAMOLE (— —), STEOLE (----), OLEOLELIN (— -) E OLELINO (—). ....	101
FIGURA 40: FRAÇÃO MOLAR NO ESTADO SÓLIDO (A) E NO ESTADO LÍQUIDO (B) DOS COMPONENTES DO ÓLEO DE PALMA. PAMPAMSTE (—), PAMPAMLIN (— —), PAMLINSTE (----) E PAMLINLIN (—). ....	101
FIGURA 41: ENERGIA LIVRE DE GIBBS VS TEMPERATURA PARA O INTERVALO DE FUSÃO DO ÓLEO DE PALMA. ....	104
FIGURA 42: ENERGIA DE GIBBS DE EXCESSO PARA INTERVALO DE FUSÃO DO ÓLEO DE PALMA. ....	104
FIGURA 43: DSC SIMULADO E EXPERIMENTAL EM DUAS TAXAS DE AQUECIMENTO PARA O ÓLEO DE PALMA. ....	106
FIGURA 44: CURVAS DE FUSÃO DO ÓLEO DE PALMA PURO E ÓLEO DE PALMA ENRIQUECIDO COM O LIPÍDEO-ESTRUTURADO CAPRÍLICO – EPA – CAPRÍLICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. ....	109
FIGURA 45: CURVAS DE DSC SIMULADAS DO ÓLEO DE PALMA PURO E ÓLEO DE PALMA ENRIQUECIDO COM O LIPÍDEO-ESTRUTURADO CAPRÍLICO – EPA – CAPRÍLICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. ....	110
FIGURA 46: CURVAS DE FUSÃO DO ÓLEO DE PALMA PURO E ÓLEO DE PALMA ENRIQUECIDO COM DIFERENTES LIPÍDEOS ESTRUTURADOS A 30%. ....	111
FIGURA 47: CURVAS DE DSC SIMULADAS DO ÓLEO DE PALMA PURO E ÓLEO DE PALMA ENRIQUECIDO COM DIFERENTES LIPÍDEOS ESTRUTURADOS A 30%. ....	112
FIGURA 48: (A) CURVA DE FUSÃO SIMULADA E (B) CURVA DE DSC SIMULADA PARA A MANTEIGA DE CACAU.....	114
FIGURA 49: (A) CONCENTRAÇÃO DE MÁSSICA DE CADA TAG PRESENTE NO BLEND CO-FHPOS 30/70 ANTES E DEPOIS DA REAÇÃO. (B) FRAÇÃO MÁSSICA CUMULATIVA DO BLEND CO-FHPOS 30/70 EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE TAGS.....	118
FIGURA 50: CURVAS DE FUSÃO PARA A MISTURA CO/FHPOS 30-70 COM DIFERENTES NÚMEROS DE TAGS.....	119

FIGURA 51: CURVA DE DSC CALCULADAS PARA A MISTURA CO/FHPOS 30-70 COM DIFERENTES NÚMEROS DE TAGS. ....	120
FIGURA 52: CURVAS DE FUSÃO PARA MISTURA CO/FHPOS 30-70 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	123
FIGURA 53: CURVAS DE DSC CALCULADAS PARA MISTURA CO/FHPOS 30-70 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO. ....	124
FIGURA 54: CURVAS DE FUSÃO PARA MISTURA CO/FHPOS 70-30 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	125
FIGURA 55: CURVAS DE DSC CALCULADAS PARA MISTURA CO/FHPOS 70-30 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO. ....	126
FIGURA 56: CURVAS DE FUSÃO PARA MISTURA CO/POS 50-50 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	127
FIGURA 57: CURVAS DE DSC CALCULADAS PARA MISTURA CO/POS 50-50 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	127
FIGURA 58: CURVAS DE FUSÃO PARA MISTURA CO/POS 60-40 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	128
FIGURA 59: CURVAS DE DSC CALCULADAS PARA MISTURA CO/POS 60-40 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	128
FIGURA 60: CURVAS DE FUSÃO PARA MISTURA CO/POS 40-60 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	129
FIGURA 61: CURVAS DE DSC CALCULADAS PARA MISTURA CO/POS 40-60 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	130
FIGURA 62: CURVAS DE FUSÃO PARA MISTURA CSO/POS 70 -30 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	130
FIGURA 63: CURVAS DE DSC CALCULADAS PARA MISTURA CSO/POS 70-30 ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	131
FIGURA 64: (A) CONCENTRAÇÃO DE MÁSSICA DE CADA TAG PRESENTE NO BLEND PO-SFO-PKOO (1-1-1) ANTES E DEPOIS DA REAÇÃO. (B) FRAÇÃO MÁSSICA CUMULATIVA DO BLEND PO-SFO-PKOO EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE TAGS. ....	137
FIGURA 65: PONTOS DO DIAGRAMA TERNÁRIO DO SISTEMA PO-SFO-PKOO NOS QUAIS O MODELO É TESTADO. ....	138
FIGURA 66: GRÁFICOS DE PARIDADE PARA O CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA DO BLEND PO-SFO-PKOO EM DIFERENTES TEMPERATURAS ANTES DA REAÇÃO. ....	142
FIGURA 67: GRÁFICOS DE PARIDADE PARA O CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA DO BLEND PO-SFO-PKOO EM DIFERENTES TEMPERATURAS DEPOIS DA REAÇÃO. ....	146
FIGURA 68: DIAGRAMAS TERNÁRIOS DO SISTEMA PO-SFO-PKOO A 10 °C CALCULADOS PELO MODELO. ....	150
FIGURA 69: DIAGRAMAS TERNÁRIOS DO SISTEMA PO-SFO-PKOO CALCULADOS PELO MODELO. ANTES DA REAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	152
FIGURA 70: DIAGRAMAS TERNÁRIOS DO SISTEMA PO-SFO-PKOO CALCULADOS PELO MODELO. DEPOIS DA REAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	152
FIGURA 71: (A) CURVA DE FUSÃO SIMULADA E (B) DSC SIMULADO PARA A MISTURA ÓLEO DE MILHO – GORDURA DE LEITE INTERESTERIFICADA. ....	153
FIGURA 72: (A) CURVA DE FUSÃO SIMULADA E (B) DSC SIMULADO PARA O ÓLEO DE BABAÇU HIDROGENADO. ....	154
FIGURA 73: (A) CURVA DE FUSÃO SIMULADA E (B) DSC SIMULADO PARA O ÓLEO DE AMEDOIM. ....	154
FIGURA 74: (A) CURVA DE FUSÃO SIMULADA E (B) DSC SIMULADO PARA O ÓLEO DE SEMENTE DE UVA. ....	155

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS (ESTRUTURA QUÍMICA, NOMES COMUNS E CÓDIGOS).....	11
TABELA 2: RESUMO DE TRABALHOS NA ÁREA PM2AC, CLASSIFICADOS DE ACORDO COM O DOMÍNIO DE APLICAÇÃO E MÉTODO DE RESOLUÇÃO.....	44
TABELA 3: TIPOS DE DADOS DE ENTRADA E SAÍDA USADOS NO PROGRAMA DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS.....	60
TABELA 4: GRUPOS USADOS PARA REPRESENTAR DIFERENTES TRIACILGLICERÓIS.....	74
TABELA 5: RESULTADOS DE PROPRIEDADES PARA TAGS PUROS CALCULADOS COM O MÉTODO DE MARRERO E GANI (2001) IMPLEMENTADO EM FORTRAN 90.....	75
TABELA 6: VALORES DE ENTALPIA E TEMPERATURA DE FUSÃO PARA TAGS PUROS UTILIZANDO O MÉTODO DE ZEBERG-MIKKELSEN E STENBY (1999) IMPLEMENTADO EM FORTRAN 90.....	76
TABELA 7: COMPOSIÇÃO EM TAGS DO ÓLEO DE PALMA (TOTAL E NORMALIZADA).....	94
TABELA 8: RESULTADOS COMPUTACIONAIS DE TRÊS SOLVERS UTILIZADOS NA RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS.....	95
TABELA 9: VALORES EXPERIMENTAIS MÁXIMOS, MÍNIMOS E MÉDIOS COMPARADOS COM OS VALORES CALCULADOS DE CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA PARA O ÓLEO DE PALMA.....	99
TABELA 10: COMPOSIÇÃO EM TAGS DA MANTEIGA DE CACAU.....	113
TABELA 11: NÚMERO DE TAGS CONSIDERADOS E A RESPECTIVA FRAÇÃO MÁSSICA DA MISTURA ESTEARINA DE PALMA-ÓLEO DE CANOLA.....	115
TABELA 12: NÚMERO DE MOLÉCULAS (TAGS) ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO. VALORES CALCULADOS.....	116
TABELA 13:FRAÇÃO MÁSSICA, TEMPO COMPUTACIONAL E ENTALPIA DE FUSÃO CALCULADA EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE TAGS UTILIZADO PARA DESCREVER A MISTURA CO/FHPOS 30-70.....	120
TABELA 14: COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS (EXPERIMENTAL E CALCULADA) PARA DIFERENTES MISTURAS EM DIFERENTES PROPORÇÕES (% MOLAR).....	122
TABELA 15: TEMPO COMPUTACIONAL PARA CÁLCULO DE CURVA DE FUSÃO E ENTALPIA DE FUSÃO CALCULADA DE DIVERSAS MISTURAS (ANTES E APÓS A REAÇÃO).....	124
TABELA 16: PONTO DE AMOLECIMENTO E DE FUSÃO CALCULADOS DE DIVERSAS MISTURAS ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	132
TABELA 17: COMPOSIÇÃO EM TRIACILGLICERÓIS CALCULADA ANTES E APÓS A REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO (CO/FHPOS 30-70).....	135
TABELA 18: CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (DADOS CALCULADOS E EXPERIMENTAIS) PARA DIVERSAS COMPOSIÇÕES DE BLENDS BINÁRIOS E TEMPERATURAS. ANTES DA REAÇÃO.....	140
TABELA 19: CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (DADOS CALCULADOS E EXPERIMENTAIS) PARA DIVERSAS COMPOSIÇÕES DE BLENDS BINÁRIOS E TEMPERATURAS. DEPOIS DA REAÇÃO.....	144
TABELA 20: CONTEÚDO DE GORDURA SÓLIDA (DADOS CALCULADOS E EXPERIMENTAIS) PARA DIVERSAS COMPOSIÇÕES DO BLEND E TEMPERATURAS EM SISTEMAS TERNÁRIOS.....	147
TABELA 21: TEMPOS COMPUTACIONAIS PARA BLENDS TERNÁRIOS (ANTES E APÓS A REAÇÃO) EM DIVERSAS TEMPERATURAS.....	148
TABELA 22: TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO EXPERIMENTAIS E CALCULADAS PARA O DSC DO ÓLEO DE AMEDOIM E SEMENTE DE UVA.....	155



## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Latinos

$A$	Parâmetro de interação molecular
$C_p$	Capacidade térmica molar [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$g$	Energia livre de Gibbs específica [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$\bar{g}$	Energia livre de Gibbs parcial ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$G$	Energia livre de Gibbs extensiva [ $\text{kJ}$ ]
$H$	Entalpia extensiva [ $\text{kJ}$ ]
$n$	Número de mols
$n_{FA}$	Número de ácidos graxos diferentes em uma mistura
$P$	Pressão
$q$	Volume molecular efetivo
$R$	Constante universal dos gases [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$s$	Entropia específica [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$S$	Entropia extensiva [ $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$sn$	número estereoespecífico (uma das 3 posições do glicerol)
$T$	Temperatura
$V$	Volume molar [ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$x$	Fração molar

### Símbolos Gregos

$\varepsilon$	Grau de isomorfismo (similaridade geométrica entre duas moléculas)
$\gamma$	Coeficiente de atividade
$\mu$	Potencial químico [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

### Subscritos

$i$	Componente $i$
$j$	Componente $j$

<i>m</i>	Fusão
<i>o</i>	Estado puro

### **Sobrescritos**

<i>ap</i>	Aparente
<i>E</i>	Propriedade de excesso
<i>j</i>	Fase <i>j</i>
<i>liq</i>	Fase líquida
<i>nc</i>	Número de componentes
<i>np</i>	Número de fases
<i>Solid (j)</i>	Fase sólida no polimorfo <i>j</i>

### **Siglas**

<i>CGS</i>	Conteúdo de Gordura Sólida
<i>CO</i>	Óleo de canola
<i>CSO</i>	Óleo de semente de algodão
<i>DSC</i>	Calorimetria Exploratória Diferencial
<i>ESL</i>	Equilíbrio Sólido-Líquido
<i>FHPOS</i>	Estearina de palma hidrogenada
<i>LCFA</i>	Ácido graxo de cadeia longa
<i>MCFA</i>	Ácido graxo de cadeia média
<i>MLM</i>	Médio-longo-médio
<i>PKO<sub>o</sub></i>	Óleo de palmiste
<i>PM2AC</i>	Projeto de Moléculas e Misturas Assistido por Computador
<i>PO</i>	Óleo de palma
<i>POS</i>	Estearina de palma
<i>PUFA</i>	Ácido graxo polinsaturado
<i>SFO</i>	Óleo de girassol
<i>TAG</i>	Triacilglicerol

# SUMÁRIO

<b>FICHA CATALOGRÁFICA.....</b>	<b>I</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>V</b>
<b>RESUMÉ.....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO, OBJETIVOS E CONTEXTO NA PESQUISA EM ENGENHARIA QUÍMICA I	
1.2 PROJETO DE MOLÉCULAS E MISTURAS ASSISTIDO POR COMPUTADOR (PM2AC) .....	4
1.3 ÓLEOS VEGETAIS.....	7
1.3.1 Aspectos Ambientais e Econômicos.....	7
1.3.2 Composição Química .....	10
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1 VARIÁVEIS INTRAMOLECULARES .....	16
2.2 VARIÁVEIS INTERMOLECULARES.....	16
2.3 MÉTODOS DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES (SUBSTÂNCIAS PURAS).....	19
2.4 EQUILÍBRIO DE FASES SÓLIDO- LÍQUIDO PARA SISTEMAS GRAXOS .....	22
2.4.1 Importância da Modelagem do Equilíbrio Sólido-Líquido.....	22
2.4.2 Modelos Termodinâmicos.....	23
2.4.3 Análise de Estabilidade .....	26
2.4.4 Otimização Direta .....	31
2.4.5 Validação dos Modelos ESL.....	33
2.5 LIPÍDEOS ESTRUTURADOS .....	35
2.6 PROCESSOS DE INTERESTERIFICAÇÃO.....	36
2.7 GERAÇÃO DE TAGS A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS.....	40
2.8 PROJETO DE PRODUTOS ASSISTIDO POR COMPUTADOR (P2AC).....	42
2.9 REPRESENTAÇÃO DE ESTRUTURAS MOLECULARES E PROPRIEDADES.....	50
<b>3 MODELAGEM E ASPECTOS COMPUTACIONAIS.....</b>	<b>53</b>
3.1 MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO COM POLIMORFISMO .....	53
3.2 EQUILÍBRIO DE FASES: OTIMIZAÇÃO DIRETA .....	55
3.3 CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO EM TRIACILGLICERÓIS .....	61
3.4 SIMULAÇÃO DE MISTURAS E REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS .....	67
3.5 MODELAGEM DE SOFTWARE (UML).....	68
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>74</b>
4.1 MODELOS DE PROPRIEDADES PARA TRIACILGLICERÓIS PUROS .....	74
4.2 MISTURAS DE TRIACILGLICERÓIS .....	78
4.2.1 Mistura Binária (PamOlePam/PamPamPam) .....	78
4.2.2 Mistura PamPamPam/SteSteSte/DecDecDec/OleOleOle .....	79
4.2.3 Mistura ternária (MyrPamMyr/SteSteOle/OleOleOle) .....	83
4.2.4 Misturas Binárias ( PamPamPam/OleOleOle e PamPamPam/DecDecDec).....	85
4.3 ÓLEOS VEGETAIS.....	93
4.3.1 Óleo de Palma .....	93

4.3.2	<i>Óleo de Palma e Lipídeos Estruturados</i> .....	108
4.3.3	<i>Manteiga de Cacau</i> .....	112
4.4	MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS .....	115
4.4.1	<i>Simulação de Misturas e Reação de Interesterificação em blends binários</i> .....	115
4.4.2	<i>Simulação de Misturas e Reação de Interesterificação em blends ternários</i> .....	136
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>157</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>161</b>
	<b>APÊNCIDE A: CÁLCULO DO POTENCIAL QUÍMICO DE UM TRIACILGLICEROL PURO NO ESTADO SÓLIDO</b> .....	<b>172</b>
	<b>APÊNCIDE B: CÁLCULO DA ENERGIA DE GIBBS DE EXCESSO E PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA</b> .....	<b>176</b>
	<b>APÊNCIDE C: ANÁLISE DE ESTABILIDADE PARA MISTURAS DE TRIACILGLICERÓIS (DISTÂNCIA DO PLANO TANGENTE)</b> .....	<b>178</b>
	<b>APÊNCIDE D: ARQUIVO DE SAÍDA DE DADOS DA SIMULAÇÃO DE MISTURA E REAÇÃO QUÍMICA ENTRE ÓLEOS VEGETAIS</b> .....	<b>181</b>
	<b>APÊNCIDE E: TRIACILGLICERÓIS GERADOS COMPUTACIONALMENTE PARA UM SISTEMA TERNÁRIO DE ÓLEOS VEGETAIS (1-1-1)</b> .....	<b>188</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação do Trabalho, Objetivos e Contexto na Pesquisa em Engenharia Química

O uso de matérias-primas renováveis é essencial para o desenvolvimento sustentável na indústria química. Atualmente, há diversos incentivos do setor público, privado e acadêmico para atividades industriais sustentáveis. Óleos vegetais atendem a este critério de sustentabilidade e são usados atualmente na indústria de alimentos, lubrificantes e sabões, assim como em matrizes lipídicas nas quais cosméticos e princípios farmacológicos ativos são adicionados. Além dos usos clássicos, novos produtos e aplicações estão sendo estudados, seja utilizando diretamente os óleos vegetais, seja modificando sua composição química por reações (catálise química ou enzimática) ou ainda utilizando o glicerol como precursor de moléculas de alto valor agregado.

Entre os usos atuais dos óleos vegetais, destaca-se a aplicação como graxas, usos em transformadores elétricos, emulsificantes, fluidos de corte, solventes, resinas, plastificantes, surfactantes, tintas e revestimentos além da transesterificação dos triacilgliceróis (constituintes dos óleos vegetais) para obtenção de metil-ésteres usados como biocombustíveis. Propanodióis, polióis, ácido acrílico e ácidos dicarboxílicos são outros exemplos nos quais a oleoquímica vem encontrando espaço em diversas aplicações. Da mesma forma, a área de alimentos funcionais abre oportunidades para a indústria de alimentos baseada em óleos e gorduras<sup>1</sup> utilizar misturas de triacilgliceróis com propriedades físicas, sensoriais e nutricionais melhoradas, produzindo os chamados lipídeos estruturados em alimentos funcionais e produtos terapêuticos (Osborn e Akoh, 2002; Adhvaryu, Erhan *et al.*, 2004; *Industrial Uses of Vegetable Oils*, 2005; Törnvall e Hatti-Kaul, 2007; Metzger, 2009; Campanella, Rustoy *et al.*, 2010; Shashidhara e Jayaram, 2010).

---

<sup>1</sup> Óleos e gorduras diferem pelo estado físico: óleos são líquidos e gorduras são sólidas em temperatura ambiente.

Apesar destes incentivos, a busca por novas moléculas e misturas de óleos vegetais para uma dada aplicação é baseada principalmente em métodos empíricos e experiência do que em ferramentas científicas e computacionais (Wesdorp, Van Meeteren *et al.*, 2005). Existe ainda uma carência de modelagem e métodos computacionais para o desenvolvimento de novas moléculas e misturas em uma etapa pré-experimental. Modelagem esta que tem o potencial de reduzir custos e tempo para o desenvolvimento de novos produtos na área de oleoquímica. Por outro lado, algumas áreas já se beneficiam dessas técnicas no desenvolvimento de novos produtos. Dentre estas técnicas, o Projeto de Moléculas e Misturas Assistido por Computador - PM2AC (do inglês, *Computer Aided Molecular-Mixture Design*) tem-se destacado.

O presente trabalho propõe a aplicação desta técnica na área de lipídeos, particularmente para moléculas e misturas de triacilgliceróis, com objetivo de identificar e avaliar moléculas e misturas com propriedades melhoradas do ponto de vista químico, físico, nutricional e ambiental.

Conforme enfatizado por Grossmann e Westerberg (2000) no início da década e reforçado em artigo posterior de 2004 (Grossmann, 2004), a busca pelo desenvolvimento de novos produtos no nível molecular é uma importante tendência e um desafio para a Engenharia de Sistemas em Processos (PSE). Tais autores citam como principais desafios e temas de pesquisa na área de Engenharia de Processos:

- Projeto de Processos;
- Projeto de Produtos;
- Controle de Processos;
- P & D em Operação de Processos;
- Modelagem;
- Integração;
- Ferramentas de Suporte;

Em todos os trabalhos em que se discutem as principais fronteiras em Engenharia de Processos, o projeto de produtos em nível molecular e suas várias implicações é um item de destaque.

Segundo Prausnitz (1999), o uso do equilíbrio de fases para misturas não convencionais com o objetivo de auxiliar o desenvolvimento de novos produtos químicos é uma tarefa desafiadora e promissora para a pesquisa em termodinâmica da engenharia química. Nesse contexto, a indústria de óleos vegetais é uma área onde modelos de equilíbrio e outros métodos computacionais de auxílio a processos e produtos podem abrir oportunidades do ponto de vista ambiental e econômico.

Tendo em vista a ausência de uma ferramenta computacional para uso do PM2AC na área de oleoquímica, de lipídeos e de matérias-primas renováveis em geral e a escassez de literatura na área de PM2AC utilizando modelos de mistura com equilíbrio de fases na área de lipídeos, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

Objetivo geral do projeto: desenvolver uma ferramenta computacional baseada na técnica PM2AC a ser usada como uma ferramenta auxiliar no desenvolvimento de novos produtos (misturas e moléculas) utilizando matérias primas renováveis (óleos vegetais e derivados do glicerol).

Objetivos específicos da tese:

- Implementar computacionalmente diversos métodos de predição de propriedades de triacilgliceróis.
- Implementar computacionalmente a resolução do Equilíbrio Multifásico Sólido-Líquido para misturas de triacilgliceróis.
- Predizer o ponto de fusão, curvas de fusão e Conteúdo de Gordura Sólida para um sistema qualquer formado por triacilgliceróis, desde misturas binárias simples até sistemas complexos formados por vários óleos vegetais (centenas de moléculas).

- Simular o efeito da mistura e reações de interesterificação entre diferentes óleos vegetais, de forma a avaliar computacionalmente o efeito da composição e temperatura nas propriedades de interesse desses sistemas.

## 1.2 Projeto de Moléculas e Misturas Assistido por Computador (PM2AC)

Este trabalho apresenta etapas do desenvolvimento de uma ferramenta computacional para identificar moléculas ou misturas para uma dada aplicação. A metodologia é baseada no conceito de Projeto de Produtos Assistido por Computador (P2AC), que por sua vez é classificado em duas áreas: Projeto de Moléculas Assistido por Computador (PMAC) e Projeto de Misturas Assistido por Computador (PMiAC). (do inglês, *Computer-Aided Molecular Design* e *Computer-Aided Mixture and Blend Design-CAMD/CAMbD*).

O princípio da técnica PM2AC consiste em: dado um conjunto de propriedades desejáveis pré-definidas, encontrar as melhores moléculas/misturas que satisfaçam estas exigências. Como comentado em Constantinou *et al.* (1996), a solução do problema inverso tem o potencial de encontrar novos produtos (moléculas, misturas e formulações), minimizando tempo e custo nas etapas de desenvolvimento.

O objetivo do método não é substituir as etapas experimentais, mas lhes servir como ferramenta de apoio, fornecendo as melhores estruturas moleculares/misturas para as quais os esforços experimentais devem ser direcionados. As ferramentas computacionais partem de um espaço de busca amplo e complexo para restringi-lo às regiões de busca mais promissoras. A abordagem PM2AC requer a solução de dois problemas complementares: o Problema Direto (cálculo das propriedades dada uma estrutura molecular ou mistura) e o Problema Inverso (identificação da estrutura molecular a partir das propriedades desejadas). Vários métodos têm sido desenvolvidos e aplicados para o Problema Direto, tais como modelos moleculares, métodos de contribuição de grupos, modelos empíricos, correlações, Equações de Estado, QSAR etc. No entanto, observa-se um progresso consideravelmente menor no desenvolvimento



do problema inverso. Particularmente na área de lipídeos, não há na literatura trabalhos com abordagem PM2AC, levando em conta a formação de misturas e modelos de equilíbrio de fases. Os problemas direto e inverso encontram-se ilustrados na Figura 1.

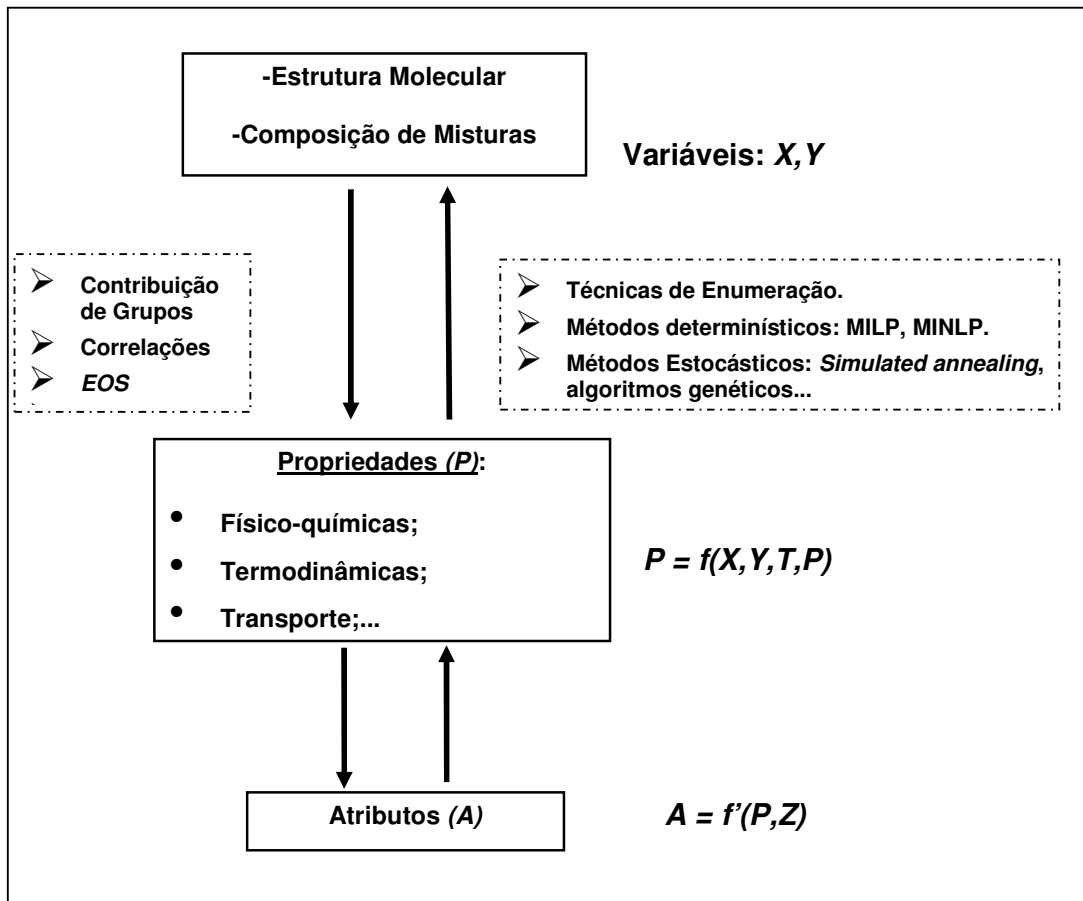


Figura 1: Representação dos Problemas Direto e Inverso abordados pela técnica PM2AC.

Da Figura 1, observa-se que muitas das propriedades físico-químicas, termodinâmicas e de transporte podem ser calculadas a partir de informações sobre a composição e estrutura molecular (para propriedades secundárias, a temperatura ou pressão são também dados necessários). Os atributos de um produto ( $A$ ), porém, envolvem muitas variáveis não relacionadas ao produto em si, muitas das quais subjetivas ( $Z$ ). Por exemplo, na indústria de alimentos, a relação entre composição - estrutura do alimento e a percepção de atributos (ex. textura) envolve a fisiologia oral e as condições do ambiente (Engelen, De Wijk *et al.*, 2003). No entanto, tais variáveis

fogem ao escopo da engenharia química. Além disto, a maior parte da literatura corrente apresenta estudos que relacionam os atributos (obtidos por dados estatísticos de análise sensorial) com parâmetros de técnicas experimentais (ex. correlações entre consistência em alimentos gordurosos, um atributo, e profundidade de penetração, um parâmetro experimental).

No entanto, sabe-se que muitos atributos são positivamente correlacionados a propriedades do material. Em produtos baseados em óleos vegetais, grande parte dos atributos desejáveis (ex. dureza, espalhabilidade, consistência, textura) são diretamente correlacionados ao Conteúdo de Gordura Sólida (CGS). A fração de gordura no estado sólido em uma dada ou várias temperaturas determina a aplicação de um óleo ou gordura. Sendo o CGS e as propriedades térmicas dos óleos vegetais fatores fundamentais e determinantes do aproveitamento econômico desses materiais, neste trabalho é dada ênfase ao comportamento térmico dos óleos vegetais e suas misturas, tratando do Problema Direto na Figura 1. Para tanto, o equilíbrio de fases é incorporado nos métodos de predição de propriedades.

A proposta do trabalho é de que o uso de modelos termodinâmicos (incluindo equilíbrio de fases), o conhecimento experimental acumulado na área e as técnicas computacionais podem ser integrados de forma a disponibilizar ferramentas de auxílio ao desenvolvimento de produtos baseados em óleos vegetais, através da predição dos efeitos que uma mudança nas variáveis  $x$  e  $y$  (Figura 1) acarreta nas propriedades ( $P$ ), fornecendo bases para correlações com atributos ( $A$ ) com menor esforço experimental.

## 1.3 Óleos Vegetais

### 1.3.1 Aspectos Ambientais e Econômicos

As projeções para a produção mundial de óleos vegetais é de 435,3 milhões de toneladas para o período 2009-2010 (Fas-USda, 2010). Em relação a esta produção, o óleo de palma (*Elaeis guineensis*) situa-se em primeiro lugar, correspondendo a 34% do total no período 2008/2009, seguido por óleo de soja (27 %), colza (16 %) e girassol (10%) (Fas-USda, 2010). A tendência de crescimento da produção anual destes principais óleos é mostrada na Figura 2. Vale observar que em meados de 2004 o óleo de palma superou o óleo de soja em volume de produção.

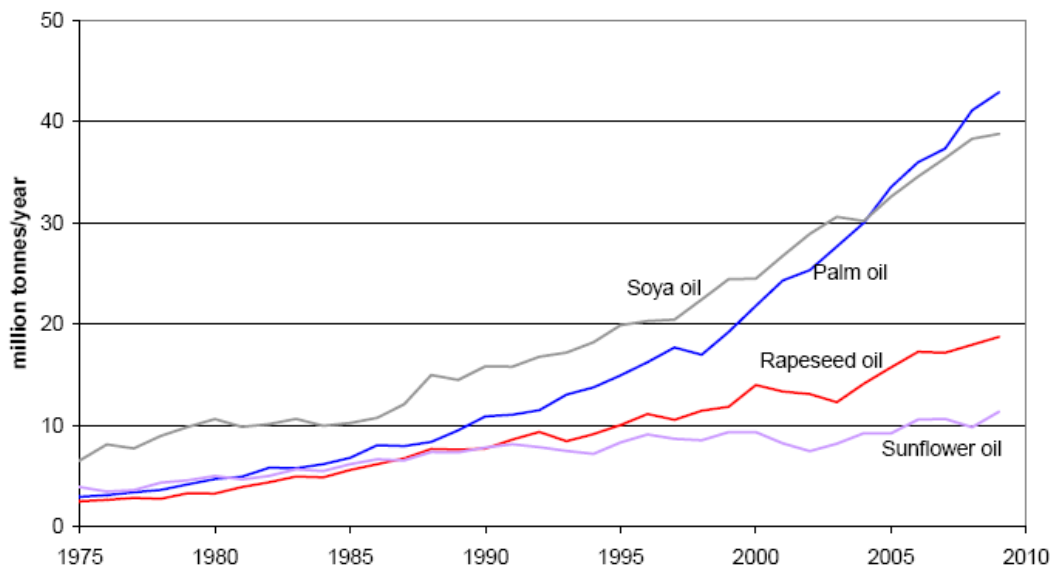


Figura 2: Evolução da produção mundial dos quatro principais óleos vegetais. Fonte: Rosillo-Calle *et al.* (2009).

Os preços (US\$/tonelada) dos principais óleos vegetais e do óleo de peixe são mostrados na Figura 3, na qual observa-se a forte alta de preços no primeiro semestre de 2008. Flammini (2008) aponta 8 fatores para esta alta: desvalorização do dólar no período, forte alta no preço do barril do petróleo, restrições a exportações em alguns países, especulação nas *commodities* agrícolas pelo setor financeiro, redução dos

estoques públicos nacionais e aumento da participação do setor privado com interesse na alta dos preços, demanda crescente por biodiesel, eventos climáticos adversos e aumento na demanda mundial por alimentos.

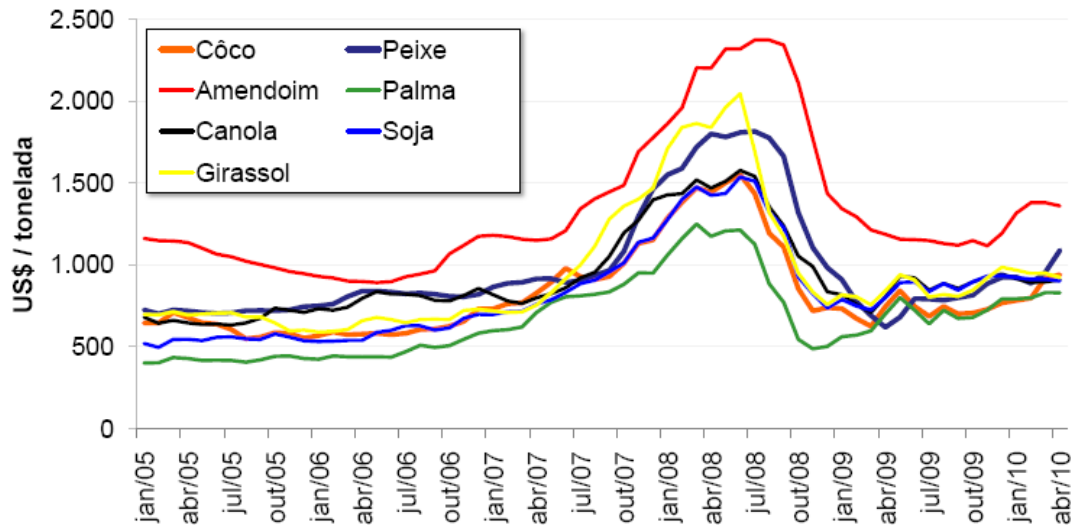


Figura 3: Evolução do preço dos óleos vegetais no mercado mundial. Fonte: Oil World apud Amaral (2010).

No biênio 2009/2010, mais de 50 milhões de toneladas de óleo de palma e palmiste (amêndoa da palma) foram usadas mundialmente. Dessa quantidade, apenas 1,8 milhão de toneladas (menos de 3,6 %) referem-se ao uso para produção de biocombustíveis. O restante do uso divide-se em alimentação animal, indústria alimentícia, cosméticos, culinária e oleoquímica. Segundo a Oil World e Nestlé (2010), o uso do óleo de palma e palmiste no setor de oleoquímica dobrou desde 2000/2001. Este cenário, no qual as possibilidades de uso e exploração no desenvolvimento de produtos não se restringem ao biodiesel, pode ser expandido para outras oleaginosas, apesar da grande maioria da literatura abordar as oleaginosas como matérias-primas para produção de biocombustíveis. A Figura 4 mostra o quanto o volume de produção das oleaginosas para uso na indústria alimentícia e outros setores industriais supera o uso para produção de biocombustíveis.

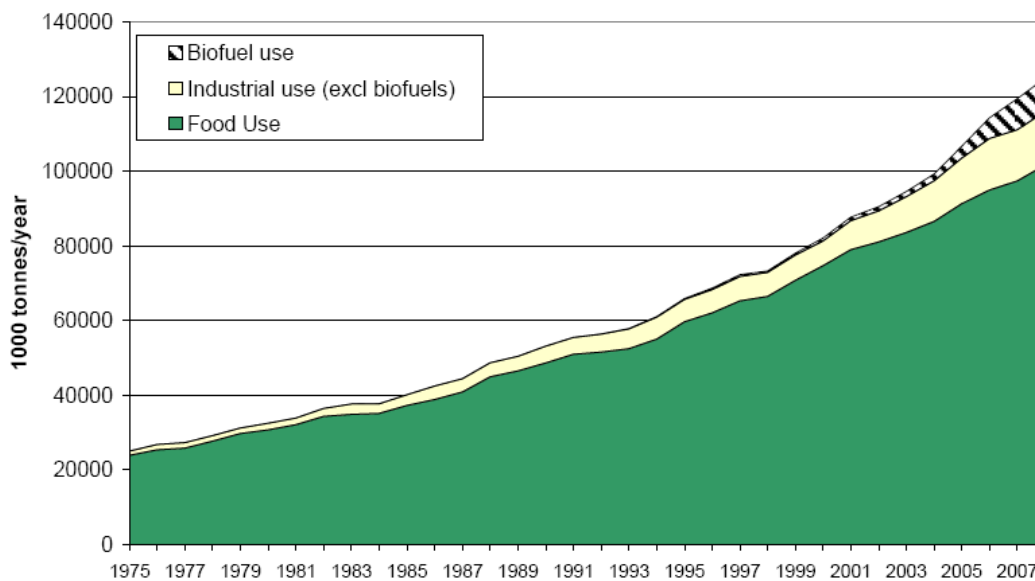


Figura 4: Utilização dos óleos vegetais no mercado mundial por setor. Fonte: Rosillo-Calle *et al.* (2009).

Por se situar em uma região tropical, o Brasil apresenta vantagens competitivas naturais ao desenvolvimento de oleaginosas, tais como altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, além da variedade de solos e extensão territorial.

Os principais óleos explorados no Brasil são soja, algodão, palma (dendê) e girassol (Fas-Usda, 2010). A diversidade de matérias primas oleaginosas é observada por todas as regiões do país: Norte (palma, babaçu), Nordeste (mamona, algodão, palma, babaçu), Centro-Oeste e Sudeste (soja, mamona, algodão, girassol) e Sul (girassol, algodão e soja), para citar apenas as mais exploradas. Essa variedade de oleaginosas se reflete na existência de óleos com composição e propriedades físico-químicas diferenciadas.

Apesar desta variedade, o Brasil não é um dos maiores produtores de óleos vegetais, exceto para o óleo de soja (e algodão, em menor extensão), que corresponde a cerca de 90 % da produção brasileira de óleos vegetais (Rosillo-Calle, Pelkmans *et al.*, 2009).

Em face das condições naturais favoráveis, dos fatores ambientais positivos dos óleos vegetais (renovabilidade, menor toxicidade) e dos estímulos econômicos de mercado, o uso de óleos vegetais no desenvolvimento de produtos na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética, de lubrificantes e solventes, dentre outras, cria oportunidades para geração de emprego, renda e desenvolvimento regional no Brasil.

### 1.3.2 Composição Química

Óleos vegetais são formados em grande parte (mais de 95%) por triacilgliceróis, também denominados triglicerídeos (no presente trabalho será adotada a primeira terminologia). Tais moléculas são formadas por 3 ácidos graxos esterificados às posições sn1, sn2 e sn3 do glicerol (um tri-álcool). A Tabela 1 apresenta os ácidos graxos naturais mais importantes. Além dos triacilgliceróis, monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres, tocoferóis (vitaminas) e carotenos (pigmentos) são componentes normalmente encontrados.

A partir destes 21 ácidos graxos é possível obter uma grande quantidade de triacilgliceróis (TAGs), devido à natureza combinatória de alocação destes ácidos na estrutura do glicerol e à formação de isômeros posicionais e ópticos. A Figura 5 ilustra o crescimento exponencial do número de possíveis TAGs que podem ser formados a partir de um dado número de ácidos graxos, obtida através de um programa de análise combinatória desenvolvido no presente trabalho em linguagem FORTRAN 90.

Conforme mostrado na Figura 5, o número de triacilgliceróis (TAGs) que podem ser formados a partir de um número reduzido de ácidos graxos é grande (com cinco ácidos graxos já é possível formar 75 moléculas, sem contar isômeros ópticos). Este problema combinatorial motiva o uso de ferramentas computacionais para avaliar tais moléculas em uma etapa pré-experimental. Conforme será discutido posteriormente, o tamanho, posição e presença de insaturações alteram de forma significativa as propriedades físico-químicas de tais moléculas, gerando um espaço de soluções (estruturas moleculares) inviável de ser explorado experimentalmente em sua totalidade.

Grande parte destas moléculas apresenta ainda polimorfismo quando em fase sólida (com propriedades diferentes) e, se for considerada a formação de misturas

(introdução de variáveis binárias e contínuas relacionadas à composição), o espaço de soluções torna-se difícil de ser gerenciado, mesmo com o auxílio de computadores.

Tabela 1: Principais ácidos graxos (estrutura química, nomes comuns e códigos).

<b>Número de Carbonos : número de insaturações (posição das insaturações)</b>	<b>Estrutura (H<sub>3</sub>C-(R)-COOH)</b>	<b>Nomes Comuns</b>	<b>Código</b>
4 :0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	Butírico	But
5 :0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	Valérico	Val
6 :0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	Capróico	Hex
8 :0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -	Caprílico	Oct
10:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> -	Cáprico	Dec
12:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub> -	Láurico	Lau
14:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>12</sub> -	Mirístico	Myr
16:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>14</sub> -	Palmítico	Pam
16:1	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> CH=CH[CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> -	Palmitoléico	DPA
18:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>16</sub> -	Estearico	Ste
18:1(9)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> CH=CH[CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> -	Oléico	Ole
18:1(11)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> CH=CH[CH <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> -	Vacênico	Vac
18:2(9,12)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>2</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> -	Linoléico	Lin
18:3(9,12,15)	-(CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> -	alfa-linolênico	aLn
18:3(6,9,12)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	gama- linolênico	gLn
18:3(9,11,13)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (CH=CH) <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> -	Eleosteárico	eSt
20:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>18</sub> -	Araquídico	Ach
20:2(8,11)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>2</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -	Icosadienóico	D2A
20:3(5,8,11)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	Icosatrienóico	D3A
20:4(5,8,11,14)	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>4</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	Araquidônico	D4A
22:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>20</sub> -	Berrênico	Beh
24:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>22</sub> -	Lignocérico	Lig
24:1	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> CH=CH[CH <sub>2</sub> ] <sub>13</sub> -	Nervônico	Ner
26:0	[CH <sub>2</sub> ] <sub>24</sub> -	Cerótico	Crt
28:0	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>26</sub> -	Montânico	Mon

Na Tabela 1 são apresentados vários ácidos graxos. Esta Tabela é apenas ilustrativa, não apresentando a totalidade dos ácidos graxos encontrados na natureza: cerca de 400 ácidos graxos naturais podem ser encontrados na gordura do leite (Buchgraber, Ullberth *et al.*, 2004), entre eles o ácido margárico (C17:0).

Teoricamente, 64 milhões de triacilgliceróis diferentes podem ser formadas com estes 400 ácidos graxos.

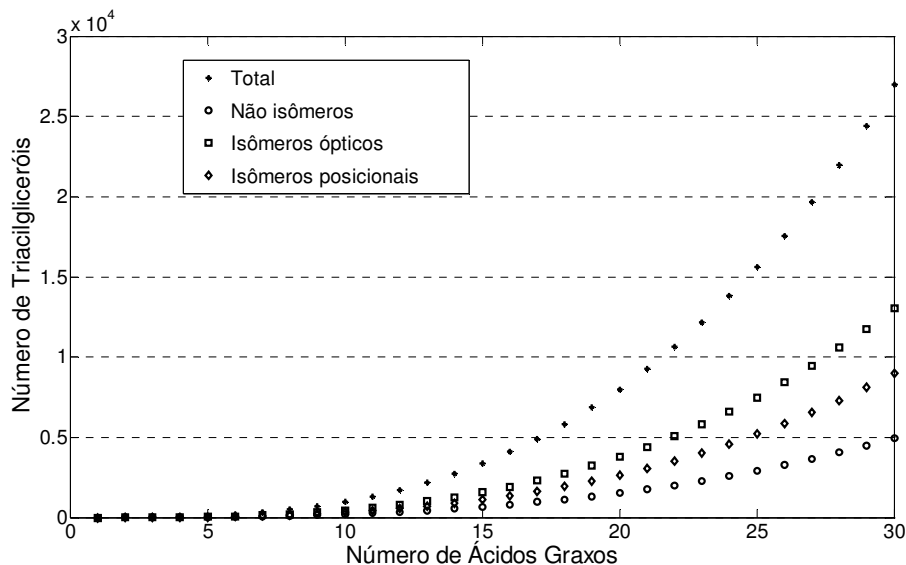


Figura 5: Número de TAGs que podem ser formados a partir de um dado número de ácidos graxos.

Para efeito ilustrativo, a Figura 6 apresenta a conformação espacial real do TAG formado por 3 ácidos graxos iguais (ácido cáprico-C10:0).<sup>2</sup> A maneira com que as moléculas de triacilglicerol são representadas neste trabalho (três cadeias coplanares com a cadeia na posição *sn-2* no lado oposto às cadeias *sn-1* e *sn-3*) representa a conformação real destas moléculas, a partir da qual o verdadeiro arranjo cristalino é formado. Vale ressaltar que esta conformação espacial dos TAGs afeta diretamente a solubilidade no estado sólido em sistemas multicomponentes, entalpia e temperatura de fusão e isomorfismo entre as moléculas, conforme será descrito nos itens seguintes.

<sup>2</sup> Ao longo de todos os códigos computacionais desenvolvidos e do presente texto, os ácidos graxos são identificados por meio do código de três letras apresentado na Tabela 1. Dessa forma, um TAG é representado por uma cadeia de caracteres (*string*) de 9 letras.



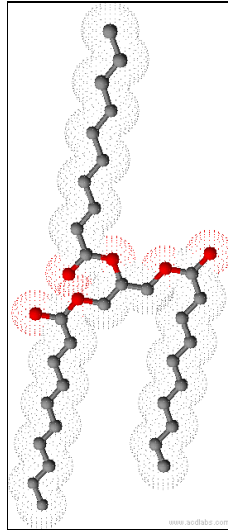


Figura 6: Estrutura molecular representativa de triacilglicerol formado por 3 ácidos graxos (ácido cáprico: C10:0).

Apesar do grande número de TAGs que podem ser formados (da ordem de dezenas de milhares), uma propriedade fundamental mantém-se preservada nestas diferentes estruturas moleculares: o fato de que tais moléculas podem ser sintetizadas a partir de matérias-primas renováveis ou podem ser encontradas diretamente em tais recursos (óleos vegetais). Existem atualmente diversos processos para modificar a composição de óleos vegetais. Destacam-se:

- Interesterificação (química ou enzimática): usada para mudar a composição em triacilgliceróis a partir da mudança da posição dos ácidos graxos.
- Hidrogenação catalítica: óleos vegetais hidrogenados podem ser encontrados em muitos alimentos industrializados. No entanto, estes processos industriais produzem ácidos graxos do tipo *trans*, que são relacionados aos colesterol LDL e total, apresentando impacto negativo na saúde dos consumidores (Mu e Porsgaard, 2005; Karupaiah e Sundram, 2007; Brouwer, Wanders *et al.*, 2010; Remig, Franklin *et al.*, 2010).

- Formação de *blends*: misturas físicas de óleos vegetais que levam à formação de misturas com propriedades físicas (tais como ponto de fusão e conteúdo de gordura sólida) distintas dos óleos parentais.

A adição de alguns ácidos graxos do tipo ômega-3 e ômega-6 em posições específicas do glicerol é uma outra maneira de alterar as propriedades (nutricionais) dos triacilgliceróis e utilizá-los em alimentos funcionais ou terapêuticos (Lee e Akoh, 1998; Shahidi, 2004; Ruxton, Reed *et al.*, 2007). Dessa forma, é possível sintetizar moléculas que forneçam efeitos metabólicos específicos, com objetivos terapêuticos ou nutricionais e/ou que possam melhorar as características físicas e químicas desses lipídeos.

Além da possibilidade de obterem-se moléculas ou misturas com amplas variedades em suas propriedades físicas utilizando ácidos graxos esterificados ao glicerol, o uso direto da estrutura do glicerol como rota de síntese de novas moléculas é uma área promissora no setor de oleoquímica. Conforme pode ser visto na Figura 7, diversas indústrias desenvolvem atualmente tecnologias para uso do glicerol como precursor químico de moléculas de alto valor agregado, substituindo rotas baseadas em fontes não-renováveis (petróleo).

Além destes processos conhecidos, outras oportunidades podem ainda ser exploradas no desenvolvimento de novos produtos. Tendo o problema de projeto molecular um caráter combinatório de grandes proporções por natureza, fica evidenciada a pertinência do uso de técnicas PM2AC neste setor, permitindo avaliar as propriedades de um grande número de moléculas antes de se fazer experimentos e direcionando os esforços experimentais para as estruturas candidatas mais promissoras de acordo com as exigências em uma dada aplicação.

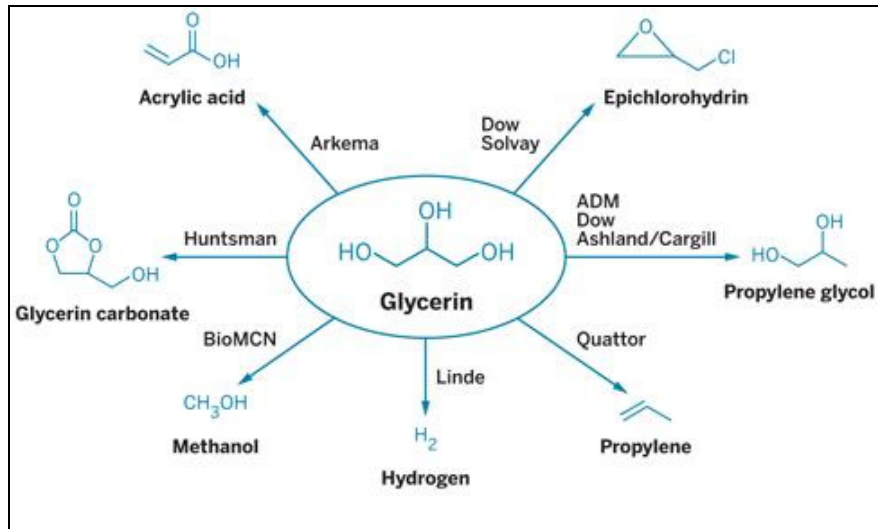


Figura 7: Rotas de síntese de moléculas de alto valor agregado a partir do glicerol e respectivas empresas envolvidas. Fonte: McCoy (2009).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Variáveis Intramoleculares

As variáveis que influenciam as propriedades dos sistemas formados por triacilgliceróis são classificadas no presente trabalho em dois tipos: intramoleculares e intermoleculares. Variáveis intramoleculares estão relacionadas somente à estrutura molecular e em última análise, relacionam-se com a fórmula molecular do composto (tipos de ácidos graxos presentes) e sua conformação espacial (posições relativas *sn-1*, *sn-2* e *sn-3*).

O tipo do ácido graxo (tamanho da cadeia carbônica e número de insaturações) e sua posição relativa em uma das três ramificações do glicerol influenciam diretamente propriedades termodinâmicas e de transporte, solubilidade no estado sólido, cristalização e fusão, conteúdo de gordura sólida, perfil de fusão, propriedades subjetivas em alimentos, além de estarem relacionados a reações bioquímicas envolvidas na absorção, transporte e metabolismo de gorduras em seres humanos (Mu e Porsgaard, 2005; Karupaiah e Sundram, 2007).

De acordo com Ghotra *et al.* (2002), a presença de ligações duplas *cis* causam uma “quebra” na conformação *zig-zag* planar nas cadeias carbônicas saturadas. Dessa forma, TAGs com ácidos graxos insaturados apresentam maior quantidade de espaços vazios entre as cadeias na estrutura sólida cristalina. Em geral, quanto maiores os espaços vazios entre as cadeias, menor a energia de interação entre elas, causando maior facilidade de fusão (menores temperaturas e entalpia de fusão) dos TAGs insaturados comparados com TAGs saturados de tamanho similar.

### 2.2 Variáveis Intermoleculares

Além destes fatores relacionados à estrutura molecular, fatores intermoleculares devem ser também considerados. Devido ao alto peso molecular, TAGs tendem a solidificar-se em um arranjo cristalino que pode apresentar diferentes conformações (polimorfismo): forma  $\alpha$  (instável), com menor densidade de

empacotamento cristalino, forma  $\beta'$  (metaestável) e forma  $\beta$  (estável), com maior densidade de empacotamento cristalino (Sato, 2001).

A Figura 8 apresenta as conformações cristalinas para os 3 polimorfos, as possíveis transições de fases e a relação entre a Energia Livre de Gibbs para estas transições. Conforme pode ser verificado pela Figura 8, cada molécula apresenta três valores de entalpia e temperatura de fusão, dependendo da mudança de fase considerada.

Estas diferenças no arranjo cristalino afetam diretamente propriedades importantes relacionadas à fusão e cristalização. Na indústria de alimentos, por exemplo, a qualidade de alguns produtos está relacionada a um polimorfo particular: na produção de margarinas, cristais na forma  $\beta'$  são favoráveis, pois cristais mais ordenados (estado  $\beta$ ) causam percepção de arenosidade (Aini e Miskandar, 2007); por outro lado, o polimorfo  $\beta$  é desejado na produção de chocolates (Osborn e Akoh, 2002).

Na indústria de alimentos, o produto final possui uma complicada microestrutura multifásica mantida junta por forças de interação e é esta microestrutura responsável pela textura final do produto. A percepção sensorial associada à esta textura e sua destruição durante a mastigação é a chave para a qualidade final do produto e apreciação pelos consumidores (Bruin, 1999; Bruin e Jongen, 2003). Em alimentos gordurosos, o Conteúdo de Gordura sólida em uma dada temperatura, o intervalo de fusão, o estado cristalino (polimorfo) e o tamanho/distribuição dos cristais são propriedades que afetam diretamente atributos desejáveis, tais como textura, cremosidade, dureza, sabor, arenosidade e espalhabilidade (Rousseau e Marangoni, 1998; Braipson-Danthine e Deroanne, 2004; Narine e Humphrey, 2004).

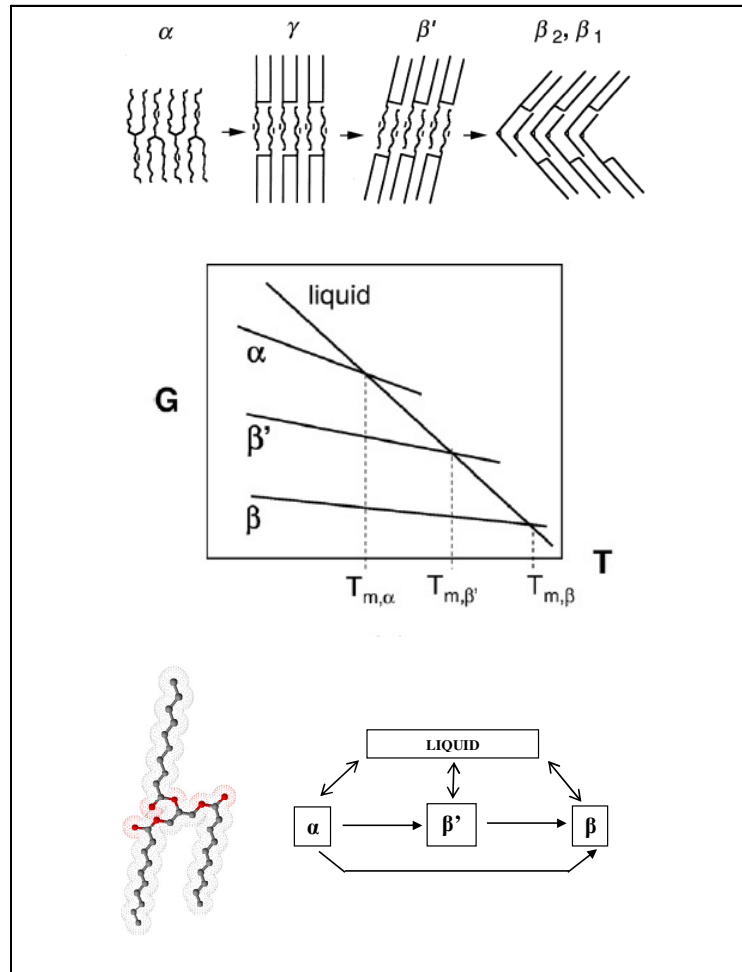


Figura 8: Conformações cristalinas, relação da Energia Livre de Gibbs com a temperatura e transições de fase consideradas. Adaptado de Sato *et al.* (1999).

A Figura 9 apresenta uma visão conformacional destes sistemas graxos (óleos e gorduras) em várias escalas de tamanho.

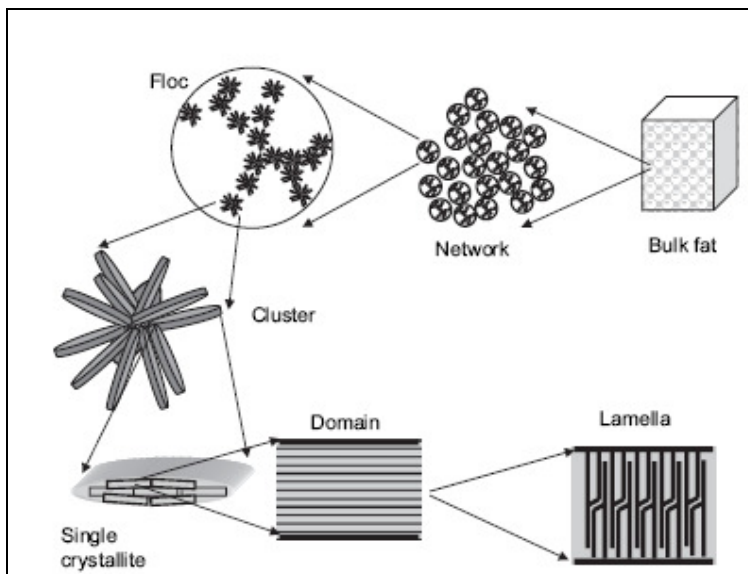


Figura 9: Visão conformacional de sistemas graxos (óleos e gorduras) em várias escalas de tamanho (Tang e Marangoni, 2007).

### 2.3 Métodos de Predição de Propriedades (substâncias puras)

A predição de propriedades é uma etapa essencial na implementação de uma ferramenta baseada na técnica PM2AC. Métodos de Contribuição de Grupos (CG) são modelos preditivos de propriedades amplamente usados em problemas deste tipo. Tais métodos permitem avaliar como a estrutura molecular afeta diferentes propriedades.

Para uma dada propriedade, um conjunto de dados experimentais para diferentes moléculas é usado para determinar correlações onde os parâmetros são a contribuição de cada grupo molecular presente nas moléculas. Dessa forma, uma vez determinada a contribuição que cada grupo apresenta para o valor da propriedade em questão, esta propriedade pode ser predita para novas moléculas para as quais não há valores experimentais disponíveis, desde que a molécula possa ser representada pelos grupos usados na regressão. A Equação 1 representa um modelo geral de contribuição de grupos de terceira-ordem (Marrero e Gani, 2001).

$$f(X) = \sum_i N_i C_i + w \sum_j M_j D_j + z \sum_k O_k E_k \quad (1)$$

X é a propriedade da molécula. N, M e O são o número de vezes que um grupo de primeira, segunda ou terceira ordem aparece na molécula, respectivamente; C, D e E são a contribuição de cada grupo para a propriedade (obtida por regressão); w e z são variáveis booleanas (0,1) usadas para incluir ou não grupos de segunda e terceira ordem. Grupos de segunda e terceira ordem são importantes para diferenciar isômeros: com o mesmo número e tipo de grupos podem ser formadas mais de uma molécula com propriedades diferentes, desde que o arranjo destes grupos seja diferente. Marrero e Gani (2001) determinaram a contribuição de 182 grupos de primeira ordem, 122 grupos de segunda ordem e 66 grupos de terceira ordem para 9 propriedades (ponto normal de fusão, ponto normal de ebulição, temperatura crítica, volume crítico, pressão crítica, Energia de Gibbs padrão a 298K, entalpia padrão de formação a 298K, entalpia padrão de vaporização a 298K e entalpia padrão de fusão).

No entanto, para propriedades que dependem da estrutura cristalina (polimorfismo) e das especificidades dos sistemas graxos, tais como entalpia e temperatura de fusão, faz-se necessário o uso de métodos capazes de distinguir entre isômeros posicionais e polimorfismo. Conforme já mencionado, triacilgliceróis formados pelos mesmos ácidos graxos podem apresentar diferentes propriedades, de acordo com a posição destes ácidos no glicerol e do polimorfismo no estado sólido. Para levar em conta esta necessidade, métodos que levem em conta a interação entre grupos (Contribuição de Interação de Grupos - CIG) e diferentes polimorfos devem ser usados para temperatura e entalpia de fusão. No presente trabalho, entalpia e temperatura de fusão são calculadas através dos métodos de Zeberg-Mikkelsen e Stenby (1999) para moléculas saturadas e Wesdorp *et al.* (2005) para moléculas insaturadas.

O método de Zeberg-Mikkelsen e Stenby (1999) é baseado no conceito de interação entre grupos (é levada em conta no cálculo de  $T_m$  e  $H_m$  não só a presença de um grupo, mas a interação deste com outros grupos). Este modelo é baseado nas seguintes equações:

$$T_m = K_{T,JK} \left( \sum T_{IJ} \right) \quad (2)$$

$$\Delta H_m = K_{H,JK} \left( \sum H_{IJ} \right) \quad (3)$$



$K$  é um parâmetro associado a uma das categorias de TAGs (III, IJJ, IJI ou IJK) e  $T_{ij}$  e  $H_{ij}$  são parâmetros de interação entre as cadeias de ácidos graxos para temperatura e entalpia de fusão respectivamente. Uma vez que o parâmetro de interação entre dois ácidos graxos  $i$  e  $j$  ( $X_{ij}$ ,  $X \equiv T$  ou  $X \equiv H$ ) leva em conta a posição (por exemplo,  $H_{\text{PamLau}} \neq H_{\text{LauPam}}$ ), o efeito que a troca de posição dos ácidos graxos tem na entalpia ou temperatura de fusão pode ser identificado. Tais parâmetros foram determinados em diferentes polimorfos para vários ácidos graxos (Zeberg-Mikkelsen e Stenby, 1999). Por outro lado, a Equação 1 não faz referência ao estado cristalino da molécula (polimorfo) e o uso dos grupos disponíveis não permite distinguir TAGs com os mesmos ácidos em diferentes posições do glicerol.

No presente trabalho o método de Joback e Reid (1987) é usado para cálculo da viscosidade em diferentes temperaturas, conforme será discutido posteriormente. Além destas propriedades citadas, muitas outras podem ser calculadas utilizando-se métodos de contribuição de grupos disponíveis na literatura e que podem ser incorporados ao longo do desenvolvimento da ferramenta computacional. Dentre elas podemos citar: tensão superficial (Chumpitaz, Coutinho *et al.*, 1999), condutividade térmica (Coupland e McClements, 1997) e toxicidade (Martin e Young, 2001). Com a continuidade do projeto, sempre que possível e disponível, métodos especialmente desenvolvidos para sistemas graxos devem ser usados. O objetivo é sempre contemplar na ferramenta computacional o conhecimento químico e especificidades inerentes ao problema, notadamente aspectos relacionados ao polimorfismo, cadeias de ácidos graxos e simetria no glicerol. Na ausência de métodos específicos para os sistemas graxos, métodos gerais de Contribuição de Grupos são usados.

## 2.4 Equilíbrio de Fases Sólido- Líquido para Sistemas Graxos

### 2.4.1 Importância da Modelagem do Equilíbrio Sólido-Líquido

A resolução do equilíbrio de fases é uma campo amplamente estudado e aplicado no projeto de processos químicos, simulação e otimização. No entanto, cálculos de equilíbrio possuem um grande potencial para ser usado também em projetos de produtos que possuem suas propriedades diretamente relacionadas à distribuição de moléculas em múltiplas fases em misturas multicomponentes.

O equilíbrio de fases desempenha um importante papel na funcionalidade de vários produtos, nos quais o controle da microestrutura desempenha um papel essencial na qualidade final. Na indústria química, vários produtos apresentam esta relação entre propriedades desejadas e microestrutura, tais como: tintas, borrachas, compósitos plásticos, pós aglomerados, produtos extrudados e espumas. Na indústria de alimentos gordurosos, onde a distribuição das moléculas entre as fases líquida e sólida afeta diretamente a qualidade final do produto, o cálculo do equilíbrio de fases torna-se, portanto, fundamental.

Apesar da importância do projeto de misturas com propriedades químicas, físicas e nutricionais melhoradas, o uso de cálculos de equilíbrio sólido-líquido ainda é subutilizado. De uma maneira mais ampla, mesmo na área de projeto de produtos, o uso de equilíbrio de fases está normalmente associado ao processo, e não ao produto em si; um exemplo, é o trabalho de Karunanithi *et al.* (2005), no qual o Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) e o Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) são usados para avaliar o desempenho das moléculas previamente geradas (etapa PM2AC) em operações de extração e cristalização.

Segundo Wesdorp *et al.* (2005), até meados de 1990, apenas cálculos empíricos eram usados para o cálculo do conteúdo de gordura sólida. Estas abordagens empíricas limitam o campo de aplicação e não fornecem conhecimento científico sobre o comportamento de fases dos sistemas formados por TAGs. Após 1990, encontra-se na literatura uma quantidade razoável de publicações relatando dados experimentais para

sistemas graxos, sendo que na maior parte trata-se de sistemas binários e/ou ácidos graxos (Liang, Shi *et al.*, 2003; Inoue, T., Hisatsugu, Y., Ishikawa, R. *et al.*, 2004; Inoue, T., Hisatsugu, Y., Suzuki, M. *et al.*, 2004; Inoue, Tohru, Hisatsugu, Yusuke *et al.*, 2004).

No que tange às publicações com modelagem termodinâmica dos dados, grande parte dos trabalhos tratam de ajustar parâmetros para dados experimentais de misturas binárias, na sua maior parte ácidos graxos (Costa, Rolemberg *et al.*, 2007; Boodhoo, Kutek *et al.*, 2008). No entanto, as matérias-primas de interesse ao presente trabalho, óleos vegetais, são sistemas naturais formados por dezenas de componentes diferentes. Nestes sistemas, as propriedades são influenciadas pela conformação intra e intermolecular de triacilgliceróis, e não de ácidos graxos livres.

Dentre os poucos trabalhos que tratam de uma forma mais ampla o equilíbrio sólido-líquido geral para triacilgliceróis em sistemas multicomponentes, destacam-se os trabalhos de Won (1993), Wesdorp *et al.* (2005) e Himawan *et al.* (2006), embora este último seja um *review*.

#### 2.4.2 Modelos Termodinâmicos

Existem basicamente 3 modelos de Equilíbrio Sólido-Líquido na literatura para misturas de componentes graxos:

- Aproximação de Bragg-Williams (Bragg e Williams, 1934).
- Modelo de Slaughter e Doherty (Slaughter e Doherty, 1995).
- Modelo baseado em correlações com isomorfismos (Wesdorp, Van Meeteren *et al.*, 2005; Himawan, Starov *et al.*, 2006).

No modelo de Bragg-Williams, ambas as fases (líquida e sólida) são tratadas como não ideais e a não-idealidade da mistura é creditada ao termo entálpico da Energia Livre de Gibbs da mistura (assumindo entropia de excesso como de uma mistura ideal). São usados 2 parâmetros ( $\rho_L$  e  $\rho_S$ ) que representam as diferenças de

energia de interação entre moléculas iguais e diferentes na fase líquida e sólida respectivamente. Estes parâmetros são ajustados a dados experimentais de misturas binárias, conforme pode ser visto nos trabalhos de Abes *et al.* (2007) e Boodhoo *et al.* (2008).

O modelo de Slaughter e Doherty considera a existência de um novo composto na fase sólida formado a partir dos componentes originais por uma reação química ou associação física em proporções estequiométricas constantes, justificando dessa forma a existência do chamado ponto peritético nos diagramas de fase. Além disto, o modelo considera que as fases sólidas são imiscíveis. Costa *et al.* (2007) estudaram sete misturas binárias de ácidos graxos. O modelo de Slaughter e Doherty foi usado para a fase sólida enquanto diferentes modelos (Margules-2-sufixo, Margules-3-sufixo, UNIFAC-Dortmund e NRTL) foram usados para calcular os coeficientes de atividade na fase líquida. Através do ajuste de parâmetros destes modelos a misturas binárias, estes autores concluíram que a melhor reprodução dos dados experimentais foi obtida usando o modelo de Slaughter–Doherty para fase sólida e Margules-3-sufixo para fase líquida.

Partindo de uma leitura crítica da literatura, podemos dizer que estes métodos apresentam a vantagem de fornecer informações detalhadas sobre as diferentes fases e transições na fase sólida, identificando pontos eutéticos e peritéticos para misturas binárias, ampliando o conhecimento físico-químico de tais misturas e fornecendo base experimental para relações estrutura molecular - comportamento cristalino. No entanto, estes tipos de trabalho não contemplam o foco principal do PM2AC: prever propriedades funcionais (Conteúdo de Gordura Sólida e intervalo de fusão) para sistemas naturais complexos com grande número de TAGs. Tais trabalhos ganham em detalhes de informações sobre uma determinada mistura, mas perdem na flexibilidade em avaliar rapidamente qual o efeito que uma mudança de composição ou estrutura molecular causa na capacidade calorífica, Conteúdo de Gordura Sólida ou curva de fusão de uma mistura complexa formada por dezenas ou centenas de TAGs (caso dos óleos vegetais).

Em um estudo anterior, Wesdorp *et al.* (2005) realizaram um extensivo trabalho experimental com TAGs, possibilitando a coleta de dados de entalpia de fusão, temperatura de fusão, diagramas de fase e curvas de DSC para diversas misturas. Diversos parâmetros de interação binária ( $A_{ij}$ ) para o modelo de Margules 2 e 3 foram obtidos por ajuste a estes dados experimentais. Os autores perceberam então uma grande correlação (coeficiente de correlação 0,9) entre os parâmetros  $A_{ij}(\beta')$  e  $A_{ij}(\beta)$  e o grau de isomorfismo entre as moléculas  $i$  e  $j$ .

Quanto à fase líquida, a partir da teoria de Flory Huggins, Wesdorp *et al.* (2005) concluíram que a fase líquida pode ser considerada ideal na maioria dos casos, exceto quando há grande diferença entre o tamanho molecular do par  $i$  e  $j$  (diferenças entre número de carbonos maior que 15-20). Quanto ao polimorfo  $\alpha$ , seu estado altamente desordenado é responsável pelo comportamento ideal.

Dessa forma, apenas os coeficientes de interação  $A_{ij}(\beta')$  e  $A_{ij}(\beta)$  devem ser determinados. Basicamente, o desvio da idealidade no estado sólido é causado por uma distorção significativa no padrão cristalino regular de um componente puro pela presença de outra molécula dissimilar em tamanho ou forma. Essa distorção não é significativa em estados já desordenados como o polimorfo  $\alpha$ , mas devem ser levada em conta para os cristais  $\beta'$  e  $\beta$ , que apresentam um empacotamento mais denso e organizado.

Modelos de Energia Livre de Gibbs de Excesso são usados no presente trabalho para cálculo dos coeficientes de atividade nestas fases sólidas. Os parâmetros de interação molecular  $A_{ij}(\beta')$  e  $A_{ij}(\beta)$  são calculados pelas correlações com isomorfismo de acordo com a metodologia de Wesdorp *et al.* (2005).

O modelo de Margules foi então escolhido para a fase sólida por três motivos: é adequado para misturas nas quais os componentes apresentam volume molar, forma e natureza química similar (Prausnitz, Lichtenthaler *et al.*, 1999); há disponibilidade de uma base experimental (em TAGs) para calcular os parâmetros do modelo e permite a flexibilidade/simplicidade exigidas nas etapas de otimização em um ambiente PM2AC. O segundo motivo é particularmente importante, tendo em vista que triacilgliceróis

apresentam muitas especificidades e nem sempre é adequado utilizar parâmetros obtidos com uma base de dados diferente (por exemplo, ácidos graxos livres) para aplicação em misturas de TAGs. Detalhes do modelo utilizado encontram-se nos itens 3.1 e 3.2 e nos Apêndices A e B.

### 2.4.3 Análise de Estabilidade

Em um problema de Equilíbrio de Fases Multicomponente, o número de fases existentes não é conhecido *a priori*. Portanto, é necessário saber se para um dado sistema um certo número de fases é estável ou se o surgimento de uma nova fase pode diminuir a Energia Livre de Gibbs total, levando o sistema a um estado mais estável.

A primeira abordagem teórica do problema de estabilidade de fases foi apresentada por Gibbs (1873; 1876). No entanto, foi apenas com os trabalhos de Baker *et al.* (1982) e Michelsen (1982a; b) que uma implementação numérica do problema de estabilidade de fases foi possível. Gibbs demonstrou que uma condição necessária e suficiente para completa estabilidade de uma mistura, fixadas a temperatura (T), pressão (P) e composição global (**Z**), é que a superfície da Energia Livre de Gibbs não esteja em nenhum ponto abaixo do plano tangente a esta superfície no ponto de composição global **Z**.

Marcilla *et al.* (1997) destacam que a grande maioria dos trabalhos tratam do Equilíbrio Líquido-Líquido e, dessa forma, a superfície da Energia Livre de Gibbs é descrita pela mesma equação para ambas as fases. É o caso do sistema heptano-metanol descrito na Figura 10 (Wasylkiewicz, Sridhar *et al.*, 1996).

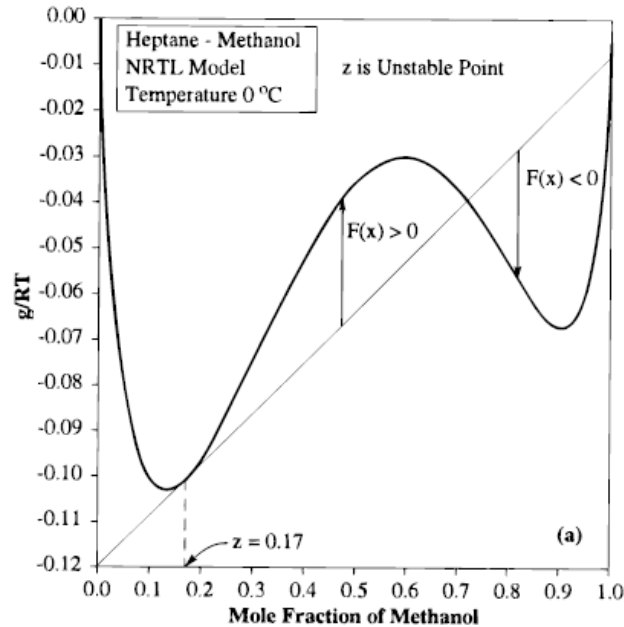


Figura 10: Energia Livre de Gibbs e plano tangente à composição global. Mistura heptano-metanol. Adaptado de Wasylkiewicz *et al.* (1996).

No entanto, no caso do Equilíbrio Sólido-Líquido, diferentes equações descrevem a Energia Livre de Gibbs em cada fase em função da composição. A Figura 11 ilustra o critério de Gibbs para um sistema hipotético binário com composição global  $a$ :

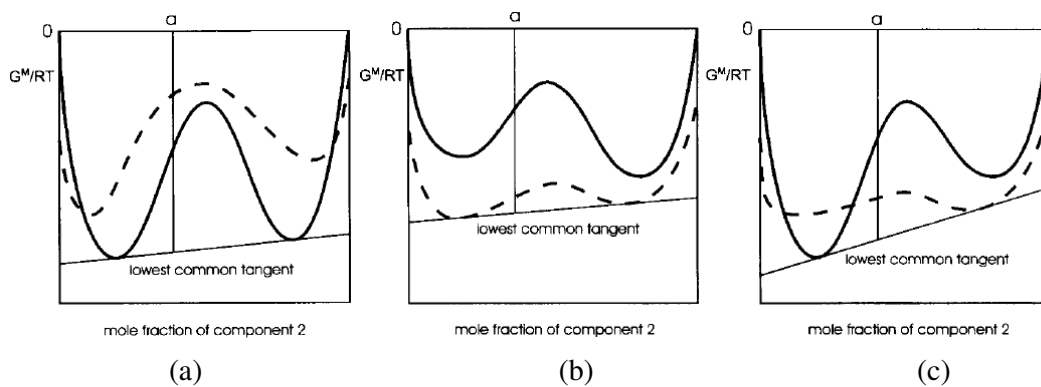


Figura 11: Energia Livre de Gibbs e plano tangente para separação de fases líquido-líquido (a), sólido-sólido (b) e sólido-líquido (c). Adaptado de Marcilla *et al.* (1997).

No exemplo da Figura 11, uma mistura com composição global  $a$  é instável em uma única fase e há separação de fases, levando a um estado de equilíbrio com 2 fases líquidas (a), 2 fases sólidas (b) e um fase sólida em equilíbrio com uma fase líquida (c). Dessa forma, o objetivo da implementação de um método de análise de estabilidade é verificar se é possível adicionar ao sistema uma fase com uma composição  $\mathbf{x}$  tal que a Energia Livre de Gibbs total do sistema seja reduzida. Para tanto, considere-se um sistema formado por  $n$  componentes em equilíbrio formado por  $k$  fases ( $k \geq 1$ ), chamado estado I. A Energia Livre de Gibbs é dada por:

$$G^I = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n n_i^j \mu_i^I = \sum_{i=1}^n n_i \mu_i^I \quad (4)$$

Se uma fase for adicionada ao sistema em quantidade infinitesimal<sup>3</sup>, existirão  $k+1$  fases (estado II), e a nova Energia de Gibbs será:

$$G^{II} = \sum_{j=1}^{k+1} \sum_{i=1}^n N_j x_i^j \mu_i^j \quad (5)$$

Sendo  $N_j$  o número total de mols na fase  $j$ . A variação da Energia Livre de Gibbs será portanto:

$$\Delta G = G^{II} - G^I = \sum_{j=1}^{k+1} N_j \left( \sum_{i=1}^n x_i^j [\mu_i^j - \mu_i^I] \right) \quad (6)$$

O estado inicial será estável se a variação  $\Delta G$  for positiva, qualquer que seja a composição da fase teste adicionada (fase  $t$ ). Portanto, para o estado inicial (I) ser estável:

$$F(\mathbf{x}) \equiv \sum_{i=1}^n x_i^t [\mu_i^t - \mu_i^I] \geq 0 \quad , \quad \forall x^t \quad (7)$$

A Equação 7 representa uma condição necessária e suficiente para estabilidade global. A função  $F(\mathbf{x})$  é chamada função da distância ao plano tangente - DPT ( $F(\mathbf{x})$ ) na

<sup>3</sup>De forma a não mudar o potencial químico no estado I.



Figura 10, se o estado inicial for uma única fase com composição global  $\mathbf{Z}$ ). A equação da distância ao plano tangente representa a diferença entre a Energia Livre de Gibbs calculada na composição teste  $\mathbf{x}$  e o hiperplano tangente a esta superfície no ponto de composição global  $\mathbf{Z}$ .

O objetivo é então saber se existe uma fase teste ( $t$ ) com composição  $\mathbf{x}$  que leve a um valor negativo da função DPT. Para tanto, o valor da função pode ser verificado apenas nos pontos estacionários de mínimo: se o valor da função for não-negativo em todos os seus pontos de mínimo, não existirá uma fase com composição  $\mathbf{x}$  que adicionada ao sistema leve ao decréscimo da Energia Livre de Gibbs total (estabilidade). A análise do plano tangente indica a estabilidade de um sistema e fornece uma boa estimativa inicial da nova fase a ser formada ( $\mathbf{x}$ ) no caso de instabilidade (a composição  $\mathbf{x}$  que fornece o menor valor negativo da função DPT).

O grande problema associado a este método é a determinação dos pontos estacionários em que o sinal da função deve ser verificado. Se um ponto estacionário de mínimo de  $F(\mathbf{x})$  fornecer um valor negativo da função, identifica-se instabilidade. Por outro lado, se um ponto de mínimo gerar valor positivo, não se pode afirmar que há estabilidade, a menos que o valor da função seja conhecido em todos os pontos de mínimo. Na grande parte dos casos, a superfície da Energia Livre de Gibbs é não-convexa e identificar todos os pontos de mínimo da função do plano tangente gera um problema de otimização com ótimos locais.

A literatura apresenta diversas estratégias numéricas para a solução do problema de análise de estabilidade, tais como: análise intervalar (Hua, Maier *et al.*, 1999; Souza, 2004), homotopia (Sun e Seider, 1995; Jalali, Seader *et al.*, 2008), conceitos de geometria diferencial (Wasykiewicz, Sridhar *et al.*, 1996) dentre outros. Neste trabalho, foi testado inicialmente o método sugerido por Michelsen (1982a). Nesta abordagem, estimativas iniciais escolhidas de forma heurística são utilizadas para identificar pontos estacionários da função DPT através de um processo iterativo descrito a seguir.

Diferenciando-se a função  $F(\mathbf{x})$  em relação a  $n-1$  frações molares independentes e igualando a zero, tem-se:

$$\mu_i^t - \mu_i^I = \mu_c^t - \mu_c^I \quad i=1, \dots, c-1 \quad (8)$$

Ou seja, qualquer que seja o componente  $i$ , a diferença entre o potencial químico na fase teste ( $t$ ) e na fase original ( $I$ ) é constante em um ponto estacionário (gradiente de  $F(\mathbf{x})$  nulo). Escrevendo o potencial químico em termos do coeficiente de atividade e considerando o estado  $I$  como sendo uma única fase com composição global  $\mathbf{Z}$ , a Equação 8 pode ser escrita como:

$$\ln x_i^t + \ln \gamma_i^t - \ln z_i - \ln \gamma_i^I = \ln x_c^t + \ln \gamma_c^t - \ln z_c - \ln \gamma_c^I \quad i=1 \dots c-1 \quad (9)$$

Michelsen (1982a) propõe a seguinte substituição de variáveis:

$$Y_i \equiv x_i^t \exp(-\beta) \quad (10)$$

Sendo:

$$\beta = \ln x_c^t + \ln \gamma_c^t - \ln z_c - \ln \gamma_c^I \quad (11)$$

Dessa forma, a Equação 9 é escrita como:

$$\ln Y_i + \ln \gamma_i^t - \ln z_i - \ln \gamma_i^I = 0 \quad (12)$$

Essa equação pode ser resolvida iterativamente por:

$$Y_i^{(p+1)} = \exp(\ln z_i + \ln \gamma_i^I - \ln \gamma_i^{(p)}) \quad (13)$$

Partindo-se de estimativas iniciais (iteração  $p=0$ ) da composição  $\mathbf{x}$  da fase teste ( $t$ ), a Equação 13 converge para um ponto estacionário (normalmente na iteração  $p=5$ ). Dessa forma, nessa composição de ponto estacionário, o sinal da função DPT pode ser avaliado.

No entanto, conforme é citado em recente trabalho de Michelsen (Michelsen e Mollerup, 2007), as estimativas iniciais da composição da fase teste a ser usada na Equação 13 é feita na “esperança” de que haja convergência para pelo menos todos os pontos de mínimo. Em seu trabalho original, Michelsen (1982a) sugere o uso de componentes puros como composição inicial, ou misturas com composição média entre os componentes. De qualquer forma, o método é dependente desta inicialização heurística e nenhuma garantia pode ser obtida de que não haja outro ponto de mínimo com valor negativo da função DPT. Foram feitos alguns testes neste trabalho e verificou-se que, apesar de funcionar para alguns sistemas, em outros, o método não foi satisfatório: em uma determinada temperatura abaixo do ponto de fusão de uma mistura ( $I = \text{líquido instável}$ ), o estado líquido resultou em valor positivo da função DPT para todas as inicializações de uma fase teste sólida ( $t = \alpha, \beta'$  ou  $\beta$ ), indicando estabilidade na fase líquida quando, pelo conhecimento químico da mistura, sabia-se *a priori* que deveria ocorrer formação de uma fase sólida (cristalização devido a baixa temperatura). Por este motivo, a resolução do Equilíbrio de Fases em duas etapas (análise de estabilidade + cálculo da composição de equilíbrio), não é utilizada neste trabalho. Adotou-se a estratégia da minimização direta da Energia Livre de Gibbs assumindo-se um número suficiente de fases inicialmente em equilíbrio, conforme sugerido em Nichita *et al.* (2002). Porém, sugere-se a continuidade do estudo de análise do plano tangente para triacilgliceróis com polimorfismo, desde que se disponha de um método eficiente de otimização capaz de identificar todos os pontos de mínimo da função  $F(\mathbf{x})$ . Para um sistema binário, o valor de  $F(\mathbf{x})$  pode ser verificado ao longo de toda a faixa de composição  $\mathbf{x}$  da fase teste (busca direta). Alguns resultados deste tipo encontram-se no Apêndice C.

#### **2.4.4 Otimização Direta**

O cálculo do equilíbrio de fases é a solução de um problema de programação não linear (*NLP*) com objetivo de determinar a composição e quantidades de cada fase que minimizam a Energia Livre de Gibbs total do sistema, respeitando as restrições de balanço material. Existem basicamente duas abordagens para resolver tal problema:

- Solução de um sistema de equações gerado pela condição de igualdade de potenciais químicos (condições de primeira ordem para pontos estacionários).
- Solução de um problema de otimização *NLP* (minimização da Energia livre de Gibbs com restrições de balanço material).

Métodos do primeiro tipo podem falhar na determinação de pontos que correspondam a um mínimo global na função da Energia Livre de Gibbs (mínimos locais). A tendência moderna é a solução do problema pela otimização direta da função que expressa a Energia Livre de Gibbs ou da função da Distância do Plano Tangente (*DPT*) (Nichita, Gomez *et al.*, 2002). Muitos métodos já foram testados na solução do problema de Equilíbrio e Estabilidade de Fases em diversos tipos de misturas: homotopia (Sun e Seider, 1995; Jalali, Seader *et al.*, 2008), método da área integral (Eubank, Elhassan *et al.*, 1992), métodos do tipo *branch and bound* (McDonald e Floudas, 1997), programação quadrática sucessiva –SQP (Lucia, Padmanabhan *et al.*, 2000) e análise intervalar (Hua, Maier *et al.*, 1999; Souza, 2004) dentre outros. Existem ainda trabalhos que utilizam conceitos de geometria diferencial (Wasykiewicz, Sridhar *et al.*, 1996) e metaheurísticas, tais como *simulated annealing* (Zhu e Xu, 1999; Jesus, 2007) e algoritmos genéticos (Rangaiah, 2001). Uma abordagem híbrida (determinística e estocástica) pode ser encontrada no trabalho de Nichita *et al.* (2002).

Foram encontrados muito poucos trabalhos na literatura que utilizam otimização direta para misturas de triacilgliceróis, embora haja muitos trabalhos em outras aplicações. Wesdorp *et al.* (2005) compararam os métodos de Murray (Murray, Gill *et al.*, 1981) e Rand (White, Johnson *et al.*, 1958) para minimizar a Energia Livre de Gibbs. O método de Murray forneceu melhores resultados para misturas ternárias e formadas por 6 TAGs.

Rocha e Guirardello (2009) utilizaram as condições de Kuhn–Tucker (condições necessárias para ponto de mínimo) para determinar expressões da temperatura com a fração molar para diagramas de fases em misturas binárias. Além disto, uma interessante análise de convexidade foi feita com o modelo de Margules,

mostrando que o modelo é convexo (levando a um ótimo global) caso o parâmetro de interação binária do modelo ( $A_{12}/RT$ ) seja menor ou igual a 2.

#### 2.4.5 Validação dos Modelos ESL

Resultados do Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) podem ser comparados com dados experimentais de diagramas de fases para misturas binárias. No entanto, a determinação experimental de diagramas de fases para tais misturas apresenta várias desvantagens: consumo excessivo de tempo, grandes incertezas nos dados, poucos diagramas disponíveis na literatura e pequenas quantidades de impurezas podendo causar grandes desvios, ponto inicial e final da fusão e formas instáveis difíceis de determinar e todos os pontos intermediários na curva de fusão (mistura de sólido e líquido) não são utilizados (Wesdorp, Van Meeteren *et al.*, 2005).

Além disto, do ponto de vista da avaliação computacional de misturas para novas aplicações (PM2AC), o intervalo de fusão e o Conteúdo de Gordura Sólida em uma dada temperatura são informações mais úteis do ponto de vista prático. Dessa forma, no presente trabalho priorizou-se o uso de dados experimentais de Conteúdo de Gordura Sólida (CGS) e curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como formas de avaliar qualitativa e quantitativamente os resultados preditos pelo modelo.

Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial são uma técnica particularmente útil na validação de modelos de ESL, uma vez que as transições na fase sólida são registradas ao longo de todo o intervalo de fusão através de mudanças na capacidade calorífica da amostra (Takiyama, Suzuki *et al.*, 2002).

A capacidade térmica aparente (devido a transições de fase) é dada pela seguinte Equação:

$$C_p^{ap} = C_p + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_n \quad (14)$$

A entalpia de excesso ( $H^E$ ) é dada pela seguinte expressão:

$$H^E = H - \sum_{j=1}^{np} \sum_{i=1}^{nc} n_i^j H_{i,0}^j \quad (15)$$

E a Energia Livre de Gibbs de Excesso ( $G^E$ ):

$$G^E = H^E - TS^E \quad (16)$$

Considerando a entalpia de referência no estado líquido igual a zero, a entalpia no estado puro para uma molécula  $i$  na fase  $j$  é igual a sua entalpia de fusão no estado cristalino  $j$ :

$$H_{i,0}^j = \Delta H m_i^j \quad (17)$$

Misturas sólidas de triacilgliceróis podem ser tratadas como soluções regulares (entalpia de excesso nula). Substituindo o valor de  $H^E$  da Equação 15 na Equação 16 e usando os valores de  $H^E$  e  $H_i^{0,j}$  das Equações 16 e 17, a Equação 14 pode ser reescrita na forma:

$$C_p^{app} = C_p + \frac{\partial G^E}{\partial T} + \sum_{j=1}^{np} \sum_{i=1}^{nc} \Delta H m_i^j \frac{\partial n_j^i}{\partial T} \quad (18)$$

A Equação 18 mostra que para cada ponto em uma curva DSC, a capacidade calorífica aparente pode ser calculada a partir de duas derivadas numéricas usando o resultado do equilíbrio sólido líquido: Energia de Gibbs de Excesso e número de mols em cada fase avaliados em  $T_i$  e  $T_i + \Delta T$ . No presente trabalho, estes valores são obtidos pelo resultado do problema de minimização da Energia Livre de Gibbs, fornecidos pelo programa desenvolvido em GAMS (Rosenthal, 2008).

## 2.5 Lipídeos Estruturados

Triacilgliceróis do tipo cadeia MLM (média-longa-média) e CLA (ácidos linolêicos conjugados) são reconhecidos por terem propriedades nutricionais diferenciadas. TAGs MLM possuem ácidos graxos de cadeia média (C6 a C12) nas posições *sn-1* e *sn-3* do glicerol e ácidos graxos polinsaturados (*PUFAs*) funcionais de cadeia longa na posição *sn-2*. CLA refere-se aos isômeros posicionais e geométricos do ácido octadecadienóico com duplas ligações conjugadas nos carbonos 9/11 ou 10/12 (Timm-Heinrich, Skall Nielsen *et al.*, 2004).

Os triacilgliceróis do tipo MLM apresentam as vantagens de proporcionar disponibilidade rápida de energia devido aos ácidos graxos de cadeia média (caprílico, cáprico, capróico e láuricos) e dos efeitos nutricionais dos ácidos graxos insaturados de cadeia longa (*LCFA*), especialmente EPA (ácido 5,8,11,14,17-icosapentaenóico – C20:5, um ômega 3), DHA (ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenóico – C22:6, um ômega 3), ácido  $\gamma$ -linolênico (ácido 6,9,12-octadecatrienóico – C18:3, um ômega 3) e AA (ácido araquidônico – C20:4, um ômega 6). Dentre os benefícios destes ácidos, podemos citar: redução do colesterol (VLDL e LDL) e prevenção de arteriosclerose e trombose, no caso do EPA e desenvolvimento do cérebro e da retina ocular, no caso do ácido DHA (Shahidi, 2004; Ruxton, Reed *et al.*, 2007).

De acordo com Lee e Akoh (1998), os ácidos graxos de cadeia média (MCFA) possuem várias propriedades desejáveis, tais como alta estabilidade à oxidação (devido à ausência de insaturações), baixa viscosidade, baixo ponto de fusão e alta solubilidade em água, fornecendo energia e rápida absorção sem tendência de se acumular em tecidos adiposos. Como estes ácidos graxos por si não fornecem os ácidos graxos essenciais ao organismo, são combinados com os ácidos graxos de cadeia longa (LCFA) no glicerol, proporcionando benefícios nutricionais não alcançáveis pela simples mistura física destes ácidos (Iwasaki e Yamane, 2000).

Dessa forma, posicionar ácidos de cadeia média nas posições *sn-1* e *sn-3* do glicerol proporciona absorção rápida no organismo, enquanto que os ácidos graxos de cadeia longa insaturados aumentam o valor nutricional dessas moléculas.

Por apresentarem estas propriedades diferenciadas que as caracterizam como moléculas de alto valor agregado para a indústria de alimentos e farmacêutica, misturas de TAGs do tipo MLM e óleo de palma foram testadas com os modelos de equilíbrio de fases desenvolvidos e os resultados são apresentados nas etapas seguintes.

## 2.6 Processos de Interesterificação

As propriedades físicas dos óleos vegetais (e conseqüentemente suas aplicações) são determinadas pela composição em triacilgliceróis. Existem alguns processos físicos (*blending* e fracionamento) e químicos (hidrogenação e interesterificação) normalmente utilizados para alterar a composição de óleos e gorduras de forma a ampliar seus usos (Petrauskaite, De Greyt *et al.*, 1998). Conforme destacado por Dian *et al.* (2006), a simples mistura física (*blending*) de óleos não é adequada para obter-se as exigências cada vez mais sofisticadas em termos de propriedades para os produtos finais. A hidrogenação catalítica de óleos insaturados, por sua vez, apresenta o inconveniente de produzir ácidos graxos do tipo *trans*, cujos efeitos nutricionais negativos têm sido amplamente estudados e comprovados (Brouwer, Wanders *et al.*, 2010).

Neste cenário, a interesterificação tem ganhado espaço como uma técnica de modificação do perfil de composição de óleos e gorduras de forma a alterar suas propriedades físicas e torná-los adequados para uma dada aplicação. A interesterificação é uma reação entre óleos e/ou gorduras na qual os ácidos graxos se redistribuem em uma molécula de TAG (intraesterificação) ou entre TAGs diferentes (interesterificação).

Uma vez que a composição em TAGs é alterada, o resultado da reação (nova mistura de TAGs) possui propriedades físicas diferentes da mistura de TAGs original. Vale destacar que as propriedades relacionadas aos ácidos graxos em si (grau de insaturação ou estado *cis/trans*) não são modificadas, uma vez que os ácidos graxos apenas trocam de posição entre as moléculas. Se o balanço de massa for feito com os ácidos graxos, obtém-se a mesma composição antes e depois da reação (não há consumo ou geração de ácidos graxos).



Por outro lado, se considerarmos os triacilgliceróis, muitos têm sua concentração aumentada, outros diminuída e há uma significativa formação de novas moléculas que não existiam antes da reação. Portanto, qualquer tentativa de descrição das propriedades físicas de óleos e gorduras interesterificados deve levar em conta a composição em TAGs (a composição em ácidos graxos nada diz sobre as modificações causadas pela reação). A literatura na área pode ser então descrita por dois tipos de trabalhos: os experimentais que se limitam a descrever as propriedades físicas antes e depois da reação (geralmente conhecidas as composições em ácidos graxos) e os que, por terem disponíveis a composição em triacilgliceróis antes e depois (obtidas por HPLC), apresentam uma capacidade maior de rastrear as origens das alterações nas propriedades físicas. No primeiro grupo encontra-se a grande maioria das publicações (Karabulut, Turan *et al.*, 2004; Dian, Sundram *et al.*, 2006); no segundo grupo podemos destacar o trabalho de Lida *et al.* (2002) e Ahmadi *et al.* (2008).

Existem dois tipos de interesterificação: química e enzimática. Na interesterificação química (catalisada por alquilatos metálicos, metais e hidróxidos alcalinos) ocorre uma distribuição randômica equitativa dos ácidos graxos entre as três posições do glicerol, conforme o modelo 1,2,3-randômico. Este tipo de randomização também pode ser obtido por interesterificações enzimáticas onde são utilizadas lipases não-específicas (Marangoni e Rousseau, 1998a). Na interesterificação enzimática, lipases que atuam especificamente nas posições 1 e 3 do glicerol são usadas, promovendo uma redistribuição dos ácidos graxos nestas posições e mantendo inalterada a posição *sn-2* do glicerol. As vantagens do processo enzimático são: meio reacional mais brando, menor número de TAGs formados e obtenção de um produto mais natural em termos de composição (Dian, Sundram *et al.*, 2006). No entanto, o processo químico ainda é o mais utilizado na indústria devido ao baixo custo: 2-4 US\$/kg contra 100-300 US\$/kg (De Angelo, 2007).

A estratégia de fazer reações de interesterificação entre uma gordura (sólido) e um óleo (líquido) tem sido bastante abordada na literatura para obtenção de misturas semi-sólidas livres de ácidos *trans* para várias aplicações alimentares, onde plasticidade e um perfil de fusão adequados são desejados (Petrauskaite, De Greyt *et al.*, 1998; Karabulut, Turan *et al.*, 2004; Dian, Sundram *et al.*, 2006; Criado, Hernández-Martín *et*

*al.*, 2008; Ribeiro, Basso *et al.*, 2009; Soares, Da Silva *et al.*, 2009; Da Silva, Soares *et al.*, 2010).

Da literatura sobre interesterificação, concluímos, portanto, que apesar de haver um grande número de valiosas contribuições experimentais, poucos trabalhos exploram a modelagem termodinâmica ou computacional destes sistemas ou buscam um entendimento mais fundamental das interações moleculares envolvidas. O máximo de “tratamento numérico” normalmente encontrado nestes trabalhos são correlações (lineares e não-lineares) entre a propriedade final da mistura e a fração de cada óleo usado. A partir dos dados experimentais, os parâmetros da regressão são obtidos, levando a equações do tipo  $y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + 2\beta_{12}x_1 x_2$ , onde  $y$  é a propriedade medida,  $\beta$  os parâmetros e  $x$  a proporção dos componentes (óleos).

Trabalhos com esta abordagem podem ser vistos em Silva e Gioielli (2006), Silva *et al* (2010) e Soares *et al.* (2009). Na literatura, o conteúdo de gordura sólida em temperaturas intermediárias entre dois pontos experimentais consecutivos são representados normalmente por retas; no entanto, conforme destacado por autores como Dian *et al.* (2006), ocorre com frequência o fenômeno eutético em misturas de óleos e gorduras. Tal fenômeno ocorre quando as propriedades físicas de uma mistura não representam uma combinação linear dos componentes individuais. Isto ocorre devido à interação entre os componentes e é um indicador da <sup>4</sup>incompatibilidade entre óleos e gorduras (diferenças entre volume molecular, forma ou polimorfo). Nestes casos eutéticos, as propriedades finais (como entalpia de fusão) são inferiores às previstas por modelos de combinação linear entre os componentes. O efeito não linear da combinação de óleos e gorduras em outras propriedades como viscosidade também é descrito em um trabalho mais antigo de Timms (1985).

Este tipo de abordagem (correlações entre propriedades e fração de cada componente na mistura) segue a linha empírica dos métodos de predição de Conteúdo

---

<sup>4</sup> Na literatura sobre interesterificação, dois ou mais óleos e/ou gorduras são ditos incompatíveis quando as propriedades físicas da mistura não representam combinações lineares das propriedades dos óleos/gorduras puros.

de Gordura Sólida discutidos no item 2.4.1. Se um novo óleo tiver que ser avaliado, novos dados experimentais devem ser levantados e uma nova regressão deve ser realizada. Mesmo para uma dada mistura 1-2, os esforços experimentais são consideráveis: em cada temperatura o valor experimental do conteúdo de gordura sólida deve ser medido por Ressonância Magnética Nuclear e o ponto de amolecimento (4% em sólidos) e fusão (término da fusão) da mistura determinado por métodos de tubo capilar (*AOCS Official and recommended methods of the American Oil Chemist's Society.*, 1998), além de outros procedimentos experimentais como determinação de consistência (teste de penetração), e determinação cromatográfica dos perfis de ácidos graxos das misturas e de TAGs (antes e após a interesterificação).

Os trabalhos da literatura consultados baseados em regressões efetuadas com os dados experimentais apresentam, em resumo, os seguintes inconvenientes:

- ✓ Não apresentam uma base teórica que amplie o entendimento sobre o equilíbrio de fases em sistemas graxos.
- ✓ A extrapolação além do intervalo de composição considerado não é possível.
- ✓ Os parâmetros são específicos para uma dada mistura.
- ✓ Polimorfismo não é considerado.

Desta forma, perde-se em flexibilidade e no entendimento dos fenômenos fundamentais adjacentes ao processo de mistura e interesterificação, dois aspectos importantes em um bom modelo preditivo. Tendo em vista esta carência na literatura e a necessidade de obter-se de forma rápida e flexível as propriedades de uma dada mistura de óleos *i* e *j* qualquer, em um dada temperatura e proporção dos óleos, o presente trabalho aplicou a modelagem do equilíbrio sólido-líquido (ESL) também para casos de uso em misturas e interesterificações químicas. Detalhes do modelo termodinâmico e do programa computacional desenvolvido encontram-se no item 3.3.1 e 3.3.2 respectivamente. Os resultados gerados e a comparação com dados experimentais

obtidos da literatura encontram-se no item 3.3.2 (Simulação de Misturas e Reação de Interesterificação).

## 2.7 Geração de TAGs a partir de ácidos graxos

Conforme discutido anteriormente, são os triacilgliceróis (TAGs) as estruturas moleculares responsáveis pelas propriedades termodinâmicas, de transporte e térmicas dos óleos vegetais, incluindo as propriedades relacionadas à fusão, cristalização e polimorfismo, determinando dessa forma a funcionalidade destas matérias-primas em variadas aplicações.

No entanto, a identificação experimental dos TAGs presentes em um óleo é um procedimento que requer maior custo e tempo e implica maiores incertezas que a identificação dos ácidos graxos, motivo pelo qual a maior parte da literatura existente apresenta a composição dos óleos vegetais em ácidos graxos e não em TAGs. A identificação dos TAGs é feita normalmente através de HPLC (*high pressure liquid chromatography*) em fase reversa; os ácidos graxos são normalmente determinados por cromatografia em fase gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME) com detector de ionização de chama - FID (Buchgraber, Ullberth *et al.*, 2004).

Lida *et al.* (2002) comentam algumas dificuldades e limitações na determinação dos TAGs por HPLC: muitos TAGs não podem ser identificados por falta de padrões adequados e TAGs com número de carbono equivalentes (similares em tamanho) aparecem em um mesmo pico, tornando a identificação e quantificação dessas moléculas por meio do tempo de retenção em HPLC difícil e incerta. Um estudo das principais técnicas utilizadas na determinação de TAGs pode ser encontrado em Buchgraber *et al.* (2004) e resultados experimentais para alguns óleos em Lida *et al.* (2002).

Seguindo a linha de buscar modelos que permitam explorar computacionalmente as propriedades dos óleos vegetais e de *blends* de óleos, o presente trabalho incorpora nas rotinas computacionais desenvolvidas modelos de geração de TAGs (tipo e composição) a partir de uma dada composição em ácidos graxos.

Trabalhos que tratam da estrutura dos triacilglicerols e modelos de distribuição dos ácidos graxos na estrutura do glicerol de forma a gerar triacilgliceróis remontam à década de 60 (Vander Wal, 1960; Hayakawa, 1967) e mais recentemente van Vliet e van Kempen (2004).

Existem na literatura diversos trabalhos onde a fração dos triacilgliceróis são determinadas experimentalmente mas apresentadas em conjunto de moléculas: trisaturadas (SSS), triinsaturadas (UUU) e mistas (SUS,SSU,UUS,USU). Estas composições, apesar de serem úteis para determinar o grau de insaturações e simetrias nos TAGs presentes, não são adequadas para a descrição completa das misturas. Para cálculo das propriedades das moléculas e misturas (viscosidade, temperatura de fusão, entalpia de fusão dentre outras), incluindo parâmetros binários de interação ( $A_{ij}$ ) utilizados na modelagem e cálculo do Equilíbrio-Sólido Líquido, é necessário conhecer-se exatamente qual ácido graxo esta presente e em que posição do glicerol, e não apenas seu grau de saturação. Por exemplo, a informação de que 30% de uma mistura é formada por TAGS SSS (trisaturados) não permite uma descrição da mistura em termos de propriedades (objetivo do trabalho). SSS pode significar PamPamPam, SteSteSte, SteMyrSte e uma infinidade de outras moléculas igualmente trisaturadas, cada uma com propriedades completamente diferentes umas das outras.

De forma a obter-se a composição em triacilgliceróis tendo como informação disponível a composição em ácidos graxos (informação normalmente disponível), o presente trabalho adota o procedimento descrito em Hayakawa (1967). Os detalhes do modelo são descritos no item 3.3.

## 2.8 Projeto de Produtos Assistido por Computador (P2AC)

Determinar quais estruturas moleculares ou misturas atendem a um determinado conjunto de propriedades desejadas pré-definidas, partindo de grupos moleculares e métodos de predição de propriedades é o objetivo do chamado Projeto de Moléculas e Misturas Assistido por Computador-PM2AC. Esta técnica representa uma abordagem inversa aos métodos clássicos (determinar propriedades partindo de moléculas/misturas conhecidas).

O projeto de novas moléculas que possuam propriedades desejadas é uma atividade importante na indústria química, principalmente com os incentivos à busca de produtos sustentáveis e pressões econômicas para desenvolvimento de produtos com propriedades melhoradas. No entanto, este é um processo normalmente conduzido através de um processo laborioso de tentativa e erro, implicando tempo e custos no desenvolvimento de produtos.

A abordagem PM2AC vem sendo utilizada com sucesso em diversas áreas, tais como: solventes, polímeros, refrigerantes com melhor desempenho ambiental, medicamentos, catalisadores e líquidos iônicos, para citar alguns poucos exemplos. A Tabela 2 apresenta as principais referências encontradas na literatura corrente, classificadas de acordo com o domínio de aplicação e o método de solução usado no problema inverso.

Basicamente, encontram-se na literatura a aplicação do método em 4 grandes áreas: solventes, polímeros, refrigerantes e medicamentos. Quanto ao método de solução de tais problemas, classificou-se neste trabalho os métodos em 4 categorias:

- ✓ Métodos Enumerativos/heurísticos
- ✓ Métodos determinísticos (programação matemática).
- ✓ Métodos estocásticos (Algoritmos genéticos e “*simulated annealing*”)
- ✓ Métodos híbridos.

Observando a Tabela 1 e a Figura 5, percebe-se a complexidade do problema combinatório. Em outras áreas, o espaço de buscas de moléculas (não contemplando

misturas) é igualmente elevado, mesmo considerando apenas moléculas de tamanho reduzido e um número restrito de grupos moleculares. Venkatasubramanian *et al.* (1994) mostram que, para polímeros, é possível formar 30 milhões de moléculas diferentes utilizando apenas 20 grupos e restringindo o tamanho de cadeia de 1 a 20. Caso permita-se ramificações nas cadeias o número de moléculas possíveis é de 88 milhões de moléculas (tamanho máximo de 7 e usando 7 grupos).

A complexidade combinatória inerente aos problemas de *design* molecular e de misturas faz com que métodos exaustivos ou de enumeração heurística sejam ineficientes para problemas de dimensão elevada. Métodos de programação matemática normalmente consideram o problema de *design* molecular como uma otimização na qual a função objetivo é minimizar o erro entre os valores desejados de propriedades físico-químicas e os valores calculados para estruturas geradas computacionalmente.

Conforme descrito em Venkatasubramanian *et al.* (1994), os métodos do tipo *Mixed-Integer Non Linear Programming* (MINLP), apesar de serem atraentes devido à sua fundamentação matemática rigorosa, são suscetíveis a convergirem para mínimos locais em problemas com restrições não lineares (caso das relações estrutura molecular – propriedades). Além disto, em situações práticas de projeto molecular, é difícil ou mesmo impossível expressar as relações não lineares estrutura molecular – propriedades (Venkatasubramanian, Chan *et al.*, 1994).

Outros métodos Enumerativos e Heurísticos assumem que existem regras de manipulação das estruturas químicas de forma a obter-se as propriedades desejadas. No entanto, muitas relações estrutura molecular-propriedades não podem ser facilmente convertidas em regras computacionais, especialmente em problemas multi-objetivos.

Para moléculas complexas e de relevância industrial, estas abordagens apresentam limitações associadas a complexidade combinatória, espaços de busca não lineares com mínimos locais, dificuldades devido à natureza não linear das relações estrutura-propriedade e dificuldades em incorporar ao problema o conhecimento químico (direcionamento da busca) (Venkatasubramanian, 1993).

Tabela 2: Resumo de trabalhos na área PM2AC, classificados de acordo com o domínio de aplicação e método de resolução.

	Enumerativos/Heurísticos	Programação Matemática	Estocásticos	Híbridos
<b>Solventes</b>	Gani e Brignole,83; Brignole <i>et al</i> , 86; Gani <i>et al</i> ,91; Klein <i>et al</i> ,92; Pretel <i>et al</i> , 94; Joback e Stephanopoulos, 95; Cabezas <i>et al</i> , 96; Constantinou <i>et al</i> , 96; Harper e Gani, 2000; Lei <i>et al</i> , 2002; Cismondi e Brignole, 2004; Gani <i>et al</i> , 2005; Folic <i>et al</i> ,2008; Gani <i>et al</i> , 2008	Machietto <i>et al</i> , 90; Naser e Fournier, 91; Odele e Machietto, 93; Pistikopoulos e Stefanis,98; Buxton <i>et al</i> , 99; Sinha <i>et al</i> ,99; Ostrovsky <i>et al</i> , 2002; Wang e Achenie, 2002b; Achenie e Sinha, 2003; Ostrovsky <i>et al</i> , 2003; Karunanithi <i>et al</i> , 2005; Karunanithi <i>et al</i> , 2006;	Marcoulaki e Kokossis, 98; Ourique e Telles, 98; Marcoulaki e Kokossis,2000a; Marcoulaki e Kokossis,2000b; Kim e Diwekar,2002a,b; Song J. e Song H., 2008	Harper <i>et al</i> , 99; Wang e Achenie, 2002a; Lehmann e Maranas,2004;
<b>Polímeros</b>	Derringer e Markham, 85; Joback e Stephanopoulos, 89; Nagasaka <i>et al</i> , 90; Constantinou <i>et al</i> , 96; Satyanarayana <i>et al</i> , 2009;	Maranas, 96; Vaidyanathan e El-Halwagi,94; Vaidyanathan e El-Halwagi,96; Maranas,97; Vaidyanathan <i>et al</i> ,98; Camarda e Maranas, 99	Venkatasubramanian <i>et al</i> ,94; Venkatasubramanian <i>et al</i> ,95; Eslick <i>et al</i> ,2009	
<b>Refrigerantes</b>	Joback e Stephanopoulos, 95	Churi e Achenie,96; Duvedi e Achenie,96; Churi e Achenie,97; Duvedi e Achenie,97; Sahinidis <i>et al</i> , 2003; McLeese <i>et al</i> , 2010	Marcoulaki e Kokossis, 98; Ourique e Telles, 98; Marcoulaki e Kokossis,2000a	Lehmann e Maranas,2004;
<b>Medicamentos</b>	Joback e Stephanopoulos, 95; Ghose <i>et al</i> , 99; Fung e Ng, 2003	Garg e Achenie, 2001; Siddhaye <i>et al</i> ,2004	Globus <i>et al</i> , 99; Douguet <i>et al</i> ., 2000; Pegg <i>et al</i> ,2001; Terfloth e Gasteiger, 2001; Kamphausen <i>et al</i> ,2002;	
<b>Outros</b>	Gani e Fredunslund,93	Raman e Maranas,98; Friedler <i>et al</i> , 98; Camarda e Sunderesan,2005	Hibbert, 93a; Hibbert, 93b; Lucasius e Kateman, 93; Lucasius e Kateman, 94; Devillers,96; Marcoulaki e Kokossis,2000a; Sundaram <i>et al</i> , 2001; Chavali <i>et al</i> , 2005; Lin <i>et al</i> , 2005; Eslick e Camarda,2006	Chavali <i>et al</i> , 2004



Evidências teóricas e empíricas mostram que mesmo em espaços de busca grandes e complexos, algoritmos genéticos podem localizar rapidamente estruturas com alto valor da função de aptidão (Goldberg, 1989). No entanto, não existem ainda bases teóricas que provem a garantia de convergência para um ótimo global. Uma interessante característica dos algoritmos genéticos que o torna atraente para problemas de *design* molecular, é o fato de apresentar diversas soluções (população de soluções), oferecendo diversas estruturas moleculares que podem ser comparadas experimentalmente segundo critérios de custo e de síntese, reduzindo o espaço de busca experimental para as soluções mais promissoras. Grossmann e Biegler (2004), ao fazerem uma revisão e comentar as perspectivas futuras dos métodos de otimização, destacam que métodos estocásticos (tais como algoritmo genético) são adequados em problemas de *design* de produtos, nos quais a avaliação da função objetivo é fácil e é útil gerar soluções sub-ótimas.

De uma maneira geral, podemos destacar as seguintes vantagens e desvantagens dos métodos baseados em algoritmos genéticos:

#### Vantagens:

- Gera, examina e fornece um conjunto de soluções cuja análise mais profunda pode ser posteriormente realizada experimentalmente e comparadas de acordo com *trade-offs* (à medida que se possam analisar as relações entre as características dos indivíduos e suas aptidões, ganha-se um conhecimento sobre o sistema estudado, particularmente útil em problemas PM2AC).
- A natureza aleatória aumenta as chances de escapar de mínimos locais.
- Não é baseado em derivadas, o que evita as dificuldades associadas às características matemáticas do problema (normalmente encontradas em técnicas de programação matemática): função objetivo não diferenciável descontínua ou sem expressão analítica.
- Consegue representar com relativa facilidade a diversidade e complexidade das estruturas moleculares.
- Pode-se incorporar ao método o conhecimento químico do problema considerado (como por exemplo, na inicialização da população e na penalidade de estruturas não desejáveis).

#### Desvantagens:

- Necessidade de determinar parâmetros adequados para o problema estudado (tamanho da população, probabilidades de ocorrência dos operadores genéticos, número máximo de gerações permitidas etc.).
- Não há garantia de convergência para a melhor solução.

No entanto, a última desvantagem apresentada pode ser estendida aos métodos determinísticos. Mesmo em métodos MINLP, não existe garantia de convergência para um ótimo global. Vale destacar ainda que a literatura apresentada na Tabela 2 na categoria Programação Matemática apresenta uma série de restrições. Normalmente são resolvidos subproblemas do problema geral, em um espaço de busca limitado, o que significa dizer que as soluções encontradas são apenas ótimos locais em um espaço de busca restrito; o problema MINLP é resolvido por métodos de decomposição (soluções separadas de problemas MILP e NLP): quando há misturas envolvidas, o problema de identificar a mistura (composição) é resolvido separadamente usando apenas as melhores moléculas geradas previamente no problema de *design* molecular (inviável em casos de misturas com grande número de componentes permitidos); muitos trabalhos usam *solvers* comerciais prontos; necessidade de manipulação algébrica de equações específicas para o problema apresentado.

Vale destacar ainda que o problema MINLP deve ser reformulado de acordo com o problema tratado. Cada problema PM2AC de identificação de estruturas moleculares leva a uma formulação matemática diferente: tipo de propriedades físico-químicas envolvidas no problema, tipo de modelos não-lineares de predição destas propriedades, restrições de igualdade ou desigualdade (intervalos) nas propriedades desejadas e restrições na estrutura molecular (por exemplo, tamanho máximo de uma cadeia carbônica ou ausência de grupos contendo halogênios etc.). Isto torna esta alternativa inviável para uma ferramenta PM2AC onde se pretende gerar um conjunto de soluções de forma flexível e rápida, exigindo como entrada apenas dados referentes às necessidades do usuário (valores de propriedades, comportamento funcional, restrições nas estruturas moleculares etc.).

Problemas do mundo real são multi-objetivos. Em engenharia, ocorrem diferentes objetivos a serem otimizados simultaneamente, normalmente conflitantes, tais como custo, eficiência e impactos ambientais. Ao contrário dos problemas mono-

objetivos, os problemas multiobjetivos não apresentam uma única solução. O objetivo torna-se então determinar soluções viáveis que representem um compromisso entre os diferentes objetivos conflitantes (conjunto ótimo de Pareto).

Os algoritmos genéticos são avaliados como uma técnica adequada para lidar com tais problemas, gerando não uma única solução, mas um conjunto delas que podem representar compromissos adequados entre os objetivos. Segundo Coello (2005), a maior motivação para o uso de algoritmos evolucionários (AE) para solução de problemas de otimização multiobjetivo é a capacidade destes de gerar um conjunto de soluções (população) em uma única corrida do algoritmo, ao contrário do que ocorre em técnicas convencionais.

Um problema de otimização multiobjetivo (OMO) é expresso como:

$$\min [f_1(x), f_2(x), \dots, f_k(x)] \quad (19)$$

Sujeito a  $m$  restrições de desigualdade:

$$g_i(x) \leq 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (20)$$

e  $p$  restrições de igualdade:

$$h_i(x) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (21)$$

O número de funções-objetivo é  $k$ , sendo cada objetivo uma função  $f_i: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ . O conjunto de variáveis de decisão é o vetor  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T$ . O objetivo é determinar o conjunto de vetores  $(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)$  que satisfazem às restrições e que fornecem o melhor compromisso entre as funções objetivo. Normalmente, não há um único vetor que otimiza simultaneamente todos os objetivos; dessa forma, busca-se os vetores que apresentem os melhores compromissos entre eles (*trade-offs*), os chamados ótimos de Pareto. O conceito de otimalidade é então diferente em problemas OMO.

A solução ideal (ou utópica), seria então o vetor  $x_0^*$  tal que:

$$x_0^* \in \Omega: \quad \forall x \in \Omega, f_i(x_0^*) \leq f_i(x) \quad \text{para } i \in \{1, 2, \dots, n\} \quad (22)$$

Como os objetivos são na maioria das vezes conflitantes, a solução utópica não existe. Uma solução  $\mathbf{u}$  é dita dominar uma solução  $\mathbf{v}$ , se ela não for pior em nenhum critério ( $f_i$ ) e for estritamente melhor em pelo menos um critério, ou seja,  $f_i(\mathbf{u}) \leq f_i(\mathbf{v})$  para todo  $i = 1, \dots, k$  e  $f_j(\mathbf{u}) < f_j(\mathbf{v})$  para pelo menos um  $j$ . Uma solução  $\mathbf{x}^*$  é um ótimo de Pareto se não existir nenhum outro vetor que o domine, ou seja, não existe uma solução  $\mathbf{x}$  tal que  $f_i(\mathbf{x}) \leq f_i(\mathbf{x}^*)$  para todo  $i = 1, \dots, k$  e  $f_j(\mathbf{x}) < f_j(\mathbf{x}^*)$  para pelo menos um  $j$ .

Segundo a classificação proposta por Coello (2005), os Algoritmos Evolucionários Multiobjetivos (AEMO), são classificados em três categorias:

- Funções de Agregação.
- Populacionais (VEGA e variações)
- Baseados em Pareto.
  - Primeira Geração
    - NSGA
    - NPGA
    - MOGA
  - Segunda Geração
    - SPEA
    - SPEA2
    - PAES
    - NSGA2
    - NPGA2
    - PESA
    - Algoritmo Micro-Genético

Um estudo detalhado das propriedades e adequações de cada um ao problema PM2AC na área de lipídeos deverá ser realizado. No entanto, dois métodos são atraentes à primeira vista: Funções de Agregação e Populacionais.

O primeiro combina todos os objetivos em um só, através de uma simples combinação aritmética (adição, multiplicação ou outra). O problema de otimização é minimizar o desvio em relação a objetivos definidos, ou seja:

$$\min Z = \sum_{j=1}^k w_j |f_j(x) - T_j| \quad (23)$$

onde  $T_j$  representa o objetivo  $j$  a ser atendido pela solução  $\mathbf{x}$  e  $w_j$  representa a importância de cada um. Estes autores destacam que a desvantagem do método é a determinação *a priori* dos objetivos, o que não se aplica ao presente problema, no qual valores desejáveis de propriedades físicas e químicas são conhecidos. Apresenta ainda a desvantagem de apresentar apenas uma única solução, o que impede que sejam avaliados diferentes *trade-offs*. Se o espaço imagem não for convexo, esta abordagem não gera o conjunto de Pareto para funções de agregação lineares.

A idéia básica dos métodos baseados em Pareto é determinar o conjunto de indivíduos na população não dominados (ótimos de Pareto), ou seja, que não são necessariamente os melhores em relação a um único objetivo, mas apresentam um bom compromisso entre os  $k$  objetivos.

Devido às vantagens e desvantagens discutidas até aqui e baseando-se em uma leitura crítica da literatura corrente sobre métodos de solução do problema inverso, irão ser utilizados no projeto métodos estocásticos evolucionários (Algoritmo Genético) para o problema PM2AC de lipídeos.

Vale destacar que o uso de algoritmos genéticos em Engenharia Química são em ampla maioria aplicações a projeto e operação de processos. Aplicações em projetos de produto representam uma fração limitada da literatura e, particularmente na área de lipídeos, inexistente até o momento.

## 2.9 Representação de Estruturas Moleculares e Propriedades

Há a necessidade de representar computacionalmente uma estrutura molecular. Um importante aspecto no desenvolvimento de ferramentas PM2AC é dispor de ferramentas eficientes de representação molecular. Tais ferramentas são importantes por dois motivos: permitir o cálculo de propriedades por métodos de contribuição de grupos (decompor e descrever a molécula em grupos de diversas ordens) e permitir alterações na estrutura da molécula pelos métodos (determinísticos ou estocásticos) usados em PM2AC (geração de novas moléculas).

Existem vários métodos para descrever computacionalmente uma molécula. Conforme discutido em Korichi *et al.* (2008), existem basicamente duas categorias de representação molecular:

- Extensões em linha: uma lista ordenada de símbolos representando átomos, ligações e cargas elétricas. Exemplo: SMILES (*Simplified Molecular Input Line Specification*).
- Grafos ou representações orientadas a objetos: átomos e ligações são representados por formas detalhadas (Ex.: matrizes).

Um grafo molecular  $MG=(V,E)$  é definido como a representação matemática de uma molécula na qual átomos são representados por vértices e ligações por arestas. Grafos moleculares podem ser representados por vários tipos de matrizes. Tem-se, por exemplo, a notação  $A=(a_{ij})$ , na qual:

$$a_{ij} = \begin{cases} I \neq J & a_{ij} \begin{cases} = 1 & \text{se átomo } i \text{ conectado ao átomo } j \\ = 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \\ I = J & a_{ii} \text{ código do átomo } i \end{cases}$$

A Figura 12 apresenta alguns métodos de representação molecular para o carbonato de glicerol (molécula com potencial uso como solvente e bio-lubrificantes), incluindo a representação CML (*Chemical Markup Language*, baseada no conceito XML - *Extensible Markup Language*), SMILES e o método de grafos moleculares.

CML é um padrão de representação molecular IUPAC que vem sendo padronizado para diversos sistemas químicos e uma descrição completa pode ser encontrada na série de artigos dedicada ao assunto (Murray-Rust e Rzepa, 1999; Gkoutos, Murray-Rust *et al.*, 2001; Murray-Rust e Rzepa, 2001; 2003; Murray-Rust, Rzepa *et al.*, 2004; Holliday, Murray-Rust *et al.*, 2006; Kuhn, Helmus *et al.*, 2007; Adams, Winter *et al.*, 2008).

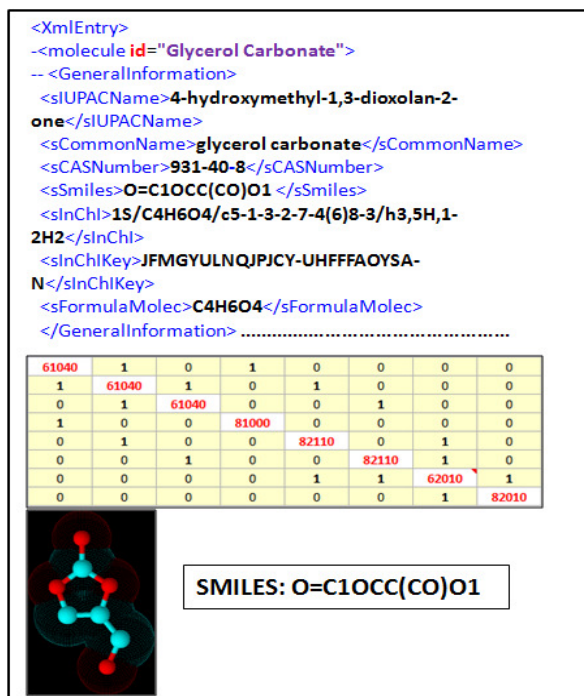


Figura 12: Fragmento CML, grafo molecular, estrutura molecular e código SMILES para o carbonato de glicerol.

O padrão CML pode ser modificado de forma que a molécula seja descrita em função de grupos elementares, básicos e compostos, adequando-o aos diversos métodos de predição de propriedades.

O objetivo desta tese é contribuir com o desenvolvimento de uma ferramenta computacional que utilize o conceito de PM2AC para projeto de produtos. Nesse contexto, utiliza-se ao longo desta tese e de todo o projeto, ferramentas de modelagem de software de forma a integrar e reutilizar as diversas sub-rotinas programadas, não apenas nesta tese, mas em continuações do projeto.

ThermoML é uma linguagem baseada no conceito XML (*Extensible Markup Language*) baseada em padrões IUPAC para armazenagem e troca de propriedades experimentais e calculadas. Detalhes destes modelos podem ser vistos na série de artigos dedicados à implementação da ThermoML (Frenkel, Chirico *et al.*, 2002; Chirico, Frenkel *et al.*, 2003; Frenkel, Chirico *et al.*, 2004). Neste trabalho ainda não foram implementados modelos ThermoML. É uma ferramenta a ser usada na continuação do projeto, afim de que, para uma dada mistura ou molécula, determinada propriedade seja calculada uma única vez e armazenada nesse formato, de forma a permitir a posterior leitura computacional e reuso.



### 3 MODELAGEM E ASPECTOS COMPUTACIONAIS

#### 3.1 Modelagem do Equilíbrio Sólido-Líquido com Polimorfismo

A Figura 13 mostra as possíveis transições de fase em sistemas formados por triacilgliceróis e uma estrutura molecular representativa formada por três ácidos graxos iguais (ácido decanóico-C10:0). No presente trabalho, o objetivo da modelagem e resolução do Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) é obter, para uma dada temperatura e composição global (seja em ácidos graxos ou em triacilgliceróis), a fração de sólidos (Conteúdo de Gordura Sólida) e a composição das fases.

Em um sistema multicomponente com uma fase líquida e pelo menos uma fase sólida  $j$ , a condição para equilíbrio termodinâmico (condição de primeira ordem) é que o potencial químico de cada componente  $i$  seja igual em todas as fases (Equação 24).

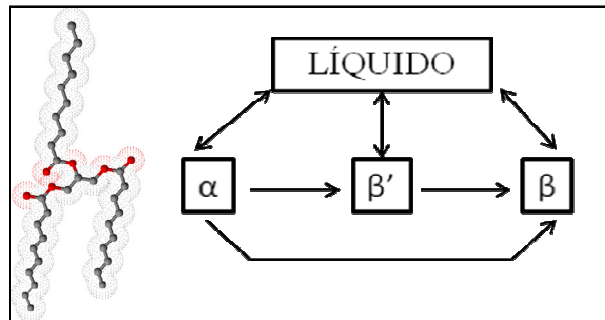


Figura 13: Estrutura molecular representativa e transições de fase para triacilgliceróis.

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{solid(j)} \quad i = 1, 2, \dots, nc; \quad \forall j \quad (24)$$

ou

$$\mu_{i,0}^{liq} + RT \ln(\gamma_i^{liq} x_i^{liq}) = \mu_{i,0}^{solid(j)} + RT \ln(\gamma_i^{solid(j)} x_i^{solid(j)}) \quad (25)$$

A Equação 25 pode ser reescrita como:

$$\ln\left(\frac{\gamma_i^{solid(j)} x_i^{solid(j)}}{\gamma_i^{liq} x_i^{liq}}\right) = \frac{\mu_{i,0}^{liq} - \mu_{i,0}^{solid(j)}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{i,0}}{RT} \quad (26)$$

Portanto, para obter-se uma relação entre a composição de equilíbrio entre a fase líquida e uma fase sólida  $j$ , necessita-se do potencial químico dos componentes puros nas fases líquida e sólida  $j$ . O estado líquido é tomado como estado de referência (potencial químico nulo para molécula  $i$  nesta fase), e o potencial químico de um triacilglicerol puro em uma fase sólida  $j$  é calculado através de um ciclo termodinâmico, conforme apresentado em Prausnitz *et al.* (1999) e detalhado no Apêndice A.

A condição de primeira ordem para o equilíbrio químico multifásico multicomponente torna-se então igual a (Equação A19, Apêndice A):

$$\ln\left(\frac{\gamma_i^{solid(j)} x_i^{solid(j)}}{\gamma_i^{liquid} x_i^{liquid}}\right) = \frac{\Delta H_{m,i}^{solid(j)}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,i}^{solid(j)}} \right] - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left( \frac{T_{m,i}^{solid(j)} - T}{T} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \ln\left(\frac{T_{m,i}^{solid(j)}}{T}\right) \quad (27)$$

Conforme comentado em Nichita *et al.* (2002), a igualdade dos potenciais químicos representa apenas as condições estacionárias necessárias, mas não suficientes, para o mínimo dos potenciais químicos e qualquer método baseado nestas condições de primeira ordem pode levar à identificação de estados estacionários que não correspondam ao mínimo global da Energia Livre de Gibbs do sistema. O Equilíbrio de Fases pode ser então formulado alternativamente como um problema de otimização (minimização) da Energia Livre de Gibbs, sujeita às restrições lineares dos balanços materiais. Tal formulação, adotada neste trabalho, é discutida no próximo item.

### 3.2 Equilíbrio de Fases: Otimização Direta

A formulação do problema de minimização da Energia Livre de Gibbs é representada por:

$$\min G(n) = \sum_{j=1}^{np} n^j g^j \quad (28)$$

sujeito a:

$$n_i = \sum_{j=1}^{np} n_i^j \quad i = 1 \dots nc \quad (29)$$

$$0 \leq n_i^j \leq n_i \quad i = 1 \dots nc; j = 1 \dots np \quad (30)$$

Este problema é tipicamente não linear (função objetivo), sendo as restrições lineares (balanços materiais). A Energia Livre de Gibbs intensiva para uma fase  $j$  é a soma ponderada das Energias de Gibbs parciais de todas as espécies presentes na fase. Isto é:

$$g^j = \sum_{i=1}^{nc} x_i^j (\bar{g}_i^j) \quad (31)$$

Por definição, o potencial químico de um componente em uma mistura é igual à Energia de Gibbs parcial do componente na mistura. A Equação 31 pode ser então reescrita como:

$$g^j = \sum_{i=1}^{nc} x_i^j (\mu_i^j) \Rightarrow g^j = \sum_{i=1}^{nc} x_i^j (\mu_{i,0}^j + RT \ln \gamma_i^j x_i^j) \quad (32)$$

Para  $j$ =líquido:

No estado de referência de líquido puro, o potencial químico é igual a zero. Além disso, pelos motivos já expostos, a fase líquida é considerada ideal. Portanto, introduzindo essas considerações na Equação 32, tem-se:

$$g^{liquid} = RT \sum_{i=1}^{nc} (x_i^{liquid} \ln x_i^{liquid}) \quad (33)$$

Para  $j = \text{sólido } (\alpha, \beta' \text{ ou } \beta)$ :

O potencial químico da espécie pura  $i$  no estado sólido na temperatura da mistura ( $T$ ) é dado por (Equação A21, Apêndice A):

$$\mu_{i,0}^{solid(j)} = T\Delta H_{m,i}^{solid(j)} \left( \frac{1}{T_{m,i}^{solid(j)}} - \frac{1}{T} \right) \quad (A21)$$

Substituindo a Equação A21 na Equação 32, tem-se para as fases sólidas ( $j = \alpha, \beta' \text{ ou } \beta$ ):

$$g^{solid(j)} = RT \sum_{i=1}^{nc} x_i^{solid(j)} \left( \frac{\Delta H_{m,i}^{solid(j)}}{R} \left( \frac{1}{T_{m,i}^{solid(j)}} - \frac{1}{T} \right) + \ln(\gamma_i^{solid(j)} x_i^{solid(j)}) \right) \quad (34)$$

Dessa forma,  $G(n)$  na Equação 28 pode ser calculada usando a Equação 33 (fase líquida) e Equação 34 (fase sólida). As variáveis de decisão são o número de mols de cada molécula  $i$  em cada uma das fases  $j$  ( $n_i^j$ ), de forma a obter-se um valor mínimo da Energia Livre de Gibbs total ( $G$ ) em uma dada temperatura da mistura ( $T$ ). Obter um ponto de mínimo global satisfaz uma condição necessária e suficiente para o equilíbrio de fases. Para tanto, são necessários dois conjuntos fundamentais de dados:

- Entalpia e temperatura de fusão de cada molécula em cada estado cristalino:  $\Delta H_{m,i}^{solid(j)}$  e  $T_{m,i}^{solid(j)}$ .

- Um modelo de Energia Livre de Gibbs de Excesso, para cálculo do coeficiente de atividade nas fases sólidas não-ideais:  $\gamma_i^{solid(j)}$ ,  $j = \beta'$  ou  $\beta$ .

Para o primeiro caso, foi criada uma subrotina em linguagem FORTRAN 90 que contém um amplo conjunto de dados experimentais disponíveis na literatura (Wesdorp *et al.*, 2005). Vale destacar que para cada molécula são necessários 6 dados: 3 valores de entalpia de fusão e 3 valores de temperatura de fusão (cada um correspondendo a uma transição sólido-líquido da Figura 13). Dada a grande variabilidade de triacilgliceróis que podem ser formados a partir de poucos ácidos graxos (Figura 5), ocorre com frequência que dados experimentais não estão disponíveis para um dado triacilglicerol ou que não esteja disponível nos três polimorfos. Nestes casos, são usados os métodos de Zeberg-Mikkelsen e Stenby (1999) e Wesdorp *et al.* (2005).

Para o cálculo da Energia Livre de Gibbs de Excesso, foi utilizado o modelo de Margules, conforme justificado no item 2.4.2 e detalhado no Apêndice B. O modelo é particularmente adequado para misturas nas quais os componentes apresentam volume molar, forma e natureza química similar (Prausnitz, Lichtenthaler *et al.*, 1999), além de haver uma base de dados experimental específica ao domínio estudado (TAGs) a partir da qual foram obtidas correlações para cálculo dos parâmetros do modelo (Wesdorp, Van Meeteren *et al.*, 2005).

Uma das maiores dificuldades associadas à minimização da Energia Livre de Gibbs é a determinação *a priori* do número de fases presente. Segundo McDonald e Floudas (1997), se poucas fases forem permitidas, convergência prematura para mínimos locais pode ocorrer; por outro lado, se muitas fases forem admitidas no início do problema, podem ocorrer problemas de singularidades nas matrizes Jacobianas em métodos com uso de derivadas (ex. métodos de Newton). Neste trabalho, um número máximo de 9 fases (+ 1 fase líquida) é admitido existir no equilíbrio, nas quais os TAGs são distribuídos ao longo do método de busca por um mínimo na Energia Livre de Gibbs. Testes preliminares (tentativa e erro) indicaram que um número maior de fases

sólidas não altera o resultado final (fases com composição nula ou idêntica a outra fase já existente).

Além disto, se a formação de outra fase sólida for possível (além das admissíveis *a priori*), de forma a diminuir a Energia Livre de Gibbs, haverá transferência de massa apenas entre as fases sólidas, de forma que, para uma dada temperatura, a repartição sólido total/líquido não irá se alterar e o Conteúdo de Gordura Sólida será o mesmo.

Pela Figura 8, observa-se que as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) seguem sempre a ordem  $T_m^\alpha < T_m^{\beta'} < T_m^\beta$ . A estabilidade e densidade cristalina seguem a mesma ordem. Por este motivo, há sempre uma tendência (fenômeno cinético) dos cristais se rearranjarem para as formas mais estáveis ( $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ ). No entanto, qualquer uma destas formas pode ser obtida a partir do estado líquido, dependendo da forma como é conduzida a cristalização. Mesmo arranjos cristalinos menos estáveis podem perdurar por meses ou anos (Wesdorp, Van Meeteren *et al.*, 2005). Por este motivo, no código computacional de otimização (GAMS), existe a possibilidade de “bloquear” a formação de um dado polimorfo ( $\alpha$ ,  $\beta'$  ou  $\beta$ ), através da adição de uma restrição de igualdade (composição nula no estado cristalino não permitido). Dessa forma, pode ser avaliado o Conteúdo de Gordura Sólida no equilíbrio  $\alpha$ -líquido,  $\beta'$ -líquido e  $\beta$ -líquido separadamente. Se todas as fases sólidas forem admissíveis simultaneamente, o método computacional gerará sempre um estado sólido na forma  $\beta$  em equilíbrio com um líquido, uma vez que esta é a fase sólida com menor Energia Livre de Gibbs (Figura 8).

O problema de otimização foi implementado no *software* GAMS (v.23). Seis *solvers* foram testados: CONOPT 3 (método do Gradiente Reduzido Generalizado-GRG), BARON (algoritmo global de otimização determinístico do tipo *branch-and-bound*), MINOS (gradiente reduzido combinado com método quasi-Newton), COINPOPT (método do ponto interior), SNOPT (programação quadrática sequencial-SQP) e LINDO GLOBAL (métodos do tipo *branch-and-cut*).

Os critérios usados para avaliação foram efetividade, eficiência e precisão, seguindo a linha adotada por Kao (1998). Efetividade está relacionada à habilidade do

método em encontrar uma solução ótima. Eficiência é a medida da velocidade com que o método converge para uma solução e precisão indica o quanto uma solução encontrada é próxima do ótimo. Nos problemas de ESL, a solução teórica não é conhecida *a priori*. Dessa forma, uma maneira indireta de avaliar o desempenho é verificar o quanto a solução encontrada está próxima de valores experimentais (no caso, dados de Conteúdo de Gordura Sólida).

Além dos critérios mencionados, outros foram usados para avaliar comparativamente as respostas obtidas dos diferentes métodos e, conseqüentemente, escolher um *solver default* para reportar resultados de ESL. Tais critérios foram:

- Consistência física dos resultados (início e final da fusão dentro da faixa de temperatura esperada de acordo com conhecimento químico prévio da mistura).
- Sensibilidade em relação às estimativas iniciais de composição usadas como ponto de partida para o método convergir a um ponto estacionário (diferentes valores entre 10 e 300 “chutes” iniciais foram testados).
- Tempo para cálculo de um ciclo completo de fusão (de 100 % sólido a 100 % líquido).
- Sensibilidade em relação a modificações na estrutura molecular e na composição (do conhecimento químico da mistura, é possível inferir *a priori* se uma dada mudança na composição ou na estrutura molecular levará a um aumento ou decréscimo no Conteúdo de Gordura Sólida em uma dada temperatura).

Todos os tempos computacionais reportados neste trabalho referem-se aos obtidos em um PC processador Intel(R) Core(TM)2 Quad CPU Q9550 2,83GHz cada e 2,00GB de memória RAM, sistema operacional Windows Vista de 32 bits.

A cada temperatura corresponde um problema de otimização da Energia Livre de Gibbs. No entanto, neste trabalho (na grande maioria dos casos), o interesse é observar a evolução do Conteúdo de Gordura Sólida ao longo de todo o intervalo de temperaturas da fusão da mistura, desde 100 % em gordura sólida até 100 % em gordura líquida. Dessa forma é identificada a faixa de temperatura em que ocorre a fusão completa da mistura.

A Tabela 3 apresenta os dados de entrada e saída envolvidos no programa desenvolvido.

Tabela 3: Tipos de dados de entrada e saída usados no programa de minimização da Energia Livre de Gibbs.

<b>Entradas</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Tipo</b>	<b>Dimensão</b>	<b>Unidade</b>	<b>Tipo de arquivo</b>
Número máximo de fases permitido	$p$	escalar	-	fases	.doc
Número de moléculas	$n$	escalar	-	moléculas	.set
Número de mols de cada molécula	<b>n_mols</b>	vetor	1	mols	.tbl
Temperatura inicial	$T_1$	escalar	-	°C	.tbl
Incremento na temperatura	$\Delta T$	escalar	-	°C	.tbl
Número de pontos a serem calculados	$w$	escalar	-	pontos	.set
Temperaturas de fusão	<b>Tm</b>	matriz	nx3	K	.tbl
Entalpias de fusão	<b>Hm</b>	matriz	nx3	kJ/mol	.tbl
Parâmetros de interação binária ( $\beta'$ )	<b>Aij_β'</b>	matriz	nxn	-	.tbl
Parâmetros de interação binária ( $\beta$ )	<b>Aij_β</b>	matriz	nxn	-	.tbl
<b>Saídas</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Tipo</b>	<b>Dimensão</b>	<b>Unidade</b>	<b>Tipo de arquivo</b>
Conteúdo de Gordura Sólida	<b>SFC</b>	vetor	w	-	.xls/.csv
Energia Livre de Gibbs	<b>G</b>	vetor	w	kJ/mol	.xls/.csv
Energia Livre de Gibbs de Excesso	<b>gE</b>	vetor	w	kJ/mol	.xls/.csv
Número de mols de cada molécula em cada fase em cada temperatura	<b>n_mols_phase</b>	Matriz	npxw	mols	.xls/.csv
Soluções obtidas	<b>optimals</b>	vetor	w + 9	-	.xls/.csv
Soluções inviáveis	<b>non_optimals</b>	vetor	w + 9	-	.xls/.csv
Tempo de CPU	<b>cpu_time</b>	vetor	w	s	.xls/.csv
Número de iterações	<b>iterations</b>	vetor	w	iterações	.xls/.csv



O programa desenvolvido em GAMS é utilizado por um programa principal escrito em FORTRAN 90 (VOSTAT.exe), que gerencia diferentes subrotinas e casos de uso descritos ao longo deste trabalho.

### 3.3 Cálculo da Composição em Triacilgliceróis

Para que o problema de otimização seja resolvido, é preciso fornecer a mistura em termos de sua composição real: triacilgliceróis. Conforme discutido anteriormente, nem sempre esta é uma informação disponível, sendo mais comum a composição em ácidos graxos. Para gerar os triacilgliceróis presentes e calcular suas frações na mistura, adota-se o método descrito em Hayakawa (1967), uma vez que este método apresenta uma abordagem generalizada ao problema com resultados satisfatórios.

Sendo A, B e C, respectivamente, as posições  $sn-1$ ,  $sn-2$  e  $sn-3$  do glicerol e  $i$  um ácido graxo qualquer, a seguinte Equação pode ser escrita a partir da Lei Aditiva e da Lei Multiplicativa das Probabilidades:

$$\sum_{i=1}^{nFA} A_i \sum_{i=1}^{nFA} B_i \sum_{i=1}^{nFA} C_i = 1 \quad (35)$$

Onde  $nFA$  é o número total de ácidos graxos detectados no óleo vegetal. São então considerados dois modelos distintos de distribuição dos ácidos graxos no glicerol: modelo 1,2,3-randômico e modelo 1,3-2-randômico. No modelo 1,2,3-randômico, considera-se que não há nenhuma regioselectividade dos ácidos graxos nas posições do glicerol; em outras palavras, a probabilidade do ácido  $i$  estar presente na posição  $sn-2$  (“meio”) ou nas posições  $sn-1$  e  $sn-3$  (“pontas”) é exatamente a mesma.

No entanto, sabe-se que, em muitos casos, um ácido graxo pode apresentar uma concentração na posição  $sn-2$  superior à concentração nas posições terminais  $sn-1$  e  $sn-3$ . É o caso de moléculas de ácidos graxos insaturados e certos ácidos saturados de cadeia média (ex. ácido mirístico-C14:0) que apresentam uma preferência pela posição  $sn-2$  do glicerol (Buchgraber, Ullberth *et al.*, 2004). As razões dessa preferência encontram-se nas rotas bioquímicas de síntese dessas moléculas. Para o primeiro caso (distribuição totalmente aleatória), tem-se que:

$$A_i = B_i = C_i = ABC_i \quad i = 1, 2, \dots, nFA \quad (36)$$

Para diferenciar as posições terminais (A e C) da posição central do glicerol, a Equação 35 pode ser reescrita utilizando os termos  $ABCT_i$  e  $ABCB_i$  para as posições terminais e central respectivamente:

$$\left( \sum_{i=1}^{nFA} ABCT_i \right)^2 \cdot \sum_{i=1}^{nFA} ABCB_i = 1 \quad (37)$$

Onde  $ABCT_i = ABCB_i$  no modelo 1,2,3-randômico. A composição de qualquer triacilglicerol formado pelos ácidos  $j$ ,  $l$  e  $m$  pode ser então calculada através da expansão do somatório no lado esquerdo da Equação 37, tomando-se apenas os ácidos desejados em cada posição. Sendo  $ABC_i$  a fração mássica ou molar total de um ácido graxo  $i$  na mistura (dado disponível) e  $X_{xyz}$  a fração do triacilglicerol formado pelos ácidos  $x, y$  e  $z$ :

$$X_{jlm} = 2ABC_j ABC_l ABC_m \quad \text{para } j \neq m \quad (\text{podendo ser } j=l \text{ ou } m=l) \quad (38)$$

$$X_{jjj} = (ABC_j)^2 \cdot ABC_l \quad (\text{podendo ser } j=l) \quad (39)$$

Para o modelo 1,3-2-randômico, a fração do ácido graxo nas posições terminais não é a mesma da posição central, sendo ambas diferentes da fração global do ácido na mistura:

$$A_i = C_i = AC_i \quad i = 1, 2, \dots, nFA \quad (40)$$

Na Equação 40 assume-se que as duas posições terminais (A e C) são equivalentes. A fração do ácido graxo presente na posição central ( $B_i$ ) é então calculada por:

$$B_i = 3ABC_i - 2.AC_i \quad (41)$$

A Equação 37 pode ser escrita para esse modelo como:

$$\left( \sum_{i=1}^{nFA} AC_i \right)^2 \cdot \sum_{i=1}^{nFA} B_i = 1 \quad (42)$$

Através da Equação anterior, qualquer triacilglicerol pode ter sua composição calculada pela expansão do lado esquerdo da Equação 42 usando a combinação desejada de ácidos graxos em cada posição. Dessa forma:

$$X_{jlm} = 2AC_j AC_m B_l \quad \text{para } j \neq l \quad (\text{podendo ser } m = j \text{ ou } m = l) \quad (43)$$

$$X_{sls} = (AC_s)^2 B_l \quad (\text{podendo ser } s = l) \quad (44)$$

As Equações 43 e 44 são equivalentes às Equações 38 e 39, com uma diferença fundamental: nesta última as composições globais dos ácidos graxos nas posições A e C ( $AC_j$  e  $AC_m$ ) não é a mesma da posição central B ( $B_j$ ).

Do exposto, conclui-se que para o cálculo da composição em triacilgliceróis utilizando-se o modelo 1,3-2-randômico (posição 2 diferenciada), há um grau de liberdade a mais, expresso pela Equação 41: é necessário conhecer, além da composição global em ácidos graxos, a fração total de cada ácido nas “pontas” ( $AC_j$  e  $AC_m$ ) ou a fração total de cada ácido na posição central ( $B_j$ ).

Como exemplo ilustrativo, considere-se um sistema formado pelos seguintes ácidos graxos: oléico (Ole), palmítico (Pam) e esteárico (Ste) com composição molar 0,3, 0,6 e 0,1 respectivamente. Seguindo o modelo de distribuição totalmente randômica, tem-se, por exemplo (Equações 38 e 39):

$$X_{\text{StePamOle}} = 2 \cdot (0,1)(0,6)(0,3) = 0,0360$$

$$X_{\text{SteOleOle}} = 2 \cdot (0,1)(0,3)(0,3) = 0,0180$$

$$X_{\text{PamOlePam}} = (0,6)^2(0,3) = 0,1080$$

$$X_{\text{PamPamPam}} = (0,6)^2(0,6) = 0,2160$$

Seguindo o modelo de distribuição 1,3-2-randômica, é necessária a composição dos ácidos graxos em uma das duas posições diferenciadas (1 e 3 ou 2). Suponha-se por exemplo que:  $AC_{Ole} = 0,0$  (todo ácido oléico na posição  $sn-2$ ),  $AC_{Pam} = 0,9$  (todo ácido palmítico nas posições  $sn-1$  e  $sn-3$ , ou seja,  $B_{Pam} = 0$  na Equação 41) e  $AC_{Ste} = 0,1$  (ácido esteárico presente nas três posições). Tem-se então (Equações 43 e 44):

$$X_{StePamOle} = 2.(AC_{Ste})(AC_{Ole})(B_{Pam}) = 2.(0,1)(0,0)(0,0) = 0,0$$

-não há TAGs com ácido oléico nas posições terminais;  $B_{Pam} = 0,0$ , Equação 41.

$$X_{SteOleOle} = 2.(AC_{Ste})(AC_{Ole})(B_{Ole}) = 2.(0,1)(0,0)(0,9) = 0,0$$

-não há TAGs com ácido oléico nas posições terminais;  $B_{Ole} = 0,9$ , Equação 41.

$$X_{PamOlePam} = (AC_{Pam})^2 . (B_{Ole}) = (0,9)^2(0,9) = 0,7290 \text{ (} B_{Ole} = 0,9, \text{ Equação 41)}$$

$$X_{PamPamPam} = (AC_{Pam})^2 . (B_{Pam}) = (0,9)^2(0,0) = 0,0 \text{ (} B_{Pam} = 0,0, \text{ Equação 41)}$$

Foi desenvolvida uma subrotina em FORTRAN 90 para geração das estruturas moleculares (TAGs) e cálculo das respectivas composições molares e mássicas. Os resultados completos para o exemplo anterior (três ácidos graxos) são apresentados na Figura 14 (modelo 1,2,3-randômico) e Figura 15 (modelo 1,3-2-randômico), seguindo a mesma lógica exemplificada.

```

*****
          PROGRAM VOSTAT v.01
AUTHOR:MOISES TELES - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
*****
STATISTICAL MODEL USED TO GENERATE TAGS: 1,2,3-Random
FILE NAME:name01
20100926   050742.500
=====
          TRIACYLGLYCEROLS
=====
TAG number   TAG code   Molar Fraction   Mass Fraction   MW(i)
-----
  1           Ole Ole Ole   0.0270           0.0285   885.43
  2           Ole Ole Pam   0.1080           0.1106   859.40
  3           Ole Ole Ste   0.0180           0.0190   887.45
  4           Ole Pam Ole   0.0540           0.0553   859.40
  5           Ole Pam Pam   0.2160           0.2145   833.37
  6           Ole Pam Ste   0.0360           0.0370   861.42
  7           Ole Ste Ole   0.0090           0.0095   887.45
  8           Ole Ste Pam   0.0360           0.0370   861.42
  9           Ole Ste Ste   0.0060           0.0064   889.47
 10           Pam Ole Pam   0.1080           0.1073   833.37
 11           Pam Ole Ste   0.0360           0.0370   861.42
 12           Pam Pam Pam   0.2160           0.2078   807.34
 13           Pam Pam Ste   0.0720           0.0717   835.39
 14           Pam Ste Pam   0.0360           0.0358   835.39
 15           Pam Ste Ste   0.0120           0.0123   863.44
 16           Ste Ole Ste   0.0030           0.0032   889.47
 17           Ste Pam Ste   0.0060           0.0062   863.44
 18           Ste Ste Ste   0.0010           0.0011   891.49
-----
Mol and Mass Balance
 1.0000
 1.0000

```

Figura 14: Triacilgliceróis gerados computacionalmente para uma mistura formada por três ácidos graxos. Modelo 1,2,3-aleatório.

```

*****
PROGRAM VOSTAT v.01
AUTHOR:MOISES TELES - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
*****
STATISTICAL MODEL USED TO GENERATE TAGS: 1,3-2 Random
FILE NAME:namesn2
20100926 052051.750
=====
TRIACYLGLYCEROLS
=====
TAG number TAG code Molar Fraction Mass Fraction MW(i)
-----
10 Pam Ole Pam 0.7290 0.7240 833.37
11 Pam Ole Ste 0.1620 0.1663 861.42
12 Pam Pam Pam 0.0000 0.0000 807.34
13 Pam Pam Ste 0.0000 0.0000 835.39
14 Pam Ste Pam 0.0810 0.0806 835.39
15 Pam Ste Ste 0.0180 0.0185 863.44
16 Ste Ole Ste 0.0090 0.0095 889.47
17 Ste Pam Ste 0.0000 0.0000 863.44
18 Ste Ste Ste 0.0010 0.0011 891.49
-----
1.0000
1.0000

```

Figura 15: Triacilgliceróis gerados computacionalmente para uma mistura formada por três ácidos graxos. Modelo 1,3-2-randômico.

Percebe-se que o número de moléculas formadas no segundo caso é bem menor, uma vez que foram adicionadas restrições quanto à posição dos ácidos graxos: ausência de ácido oléico nas posições terminais e ausência de ácido palmítico nas posições centrais. No presente trabalho, quando não há informação sobre o modelo de distribuição dos ácidos graxos na mistura (óleo vegetal) ou as informações adicionais de composição nas posições ( $AC_i$  ou  $B_i$ ) não são disponíveis (a grande maioria dos casos), adota-se o modelo de distribuição 1,2,3-randômica.

### 3.4 Simulação de Misturas e Reação de Interesterificação em Óleos Vegetais

A estratégia de mistura (*blending*) e reação entre diferentes óleos é bastante explorada experimentalmente e utilizada na indústria. O objetivo destas técnicas é promover alterações na composição em triacilgliceróis e, dessa forma, obter-se propriedades diferentes dos óleos originais. Dada a importância destas técnicas, foi desenvolvido no programa VOSTAT subrotinas que simulam o efeito da mistura entre diferentes óleos e da reação de interesterificação, gerando composições em triacilgliceróis que podem ser posteriormente usadas para a chamada do programa GAMS (cálculo do Conteúdo de Gordura Sólida através do modelo de ESL).

A formação dos triacilgliceróis em uma esterificação química segue o modelo 1,2,3-randômico descrito anteriormente, uma vez que os ácidos graxos são redistribuídos de forma aleatória entre as estruturas do glicerol presentes (Marangoni e Rousseau, 1998b). No presente trabalho, o programa computacional de simulação de reação de interesterificação foi escrito assumindo a hipótese de randomização total dos ácidos graxos presentes nos óleos originais, o que implica que a reação química é assumida ser conduzida até o equilíbrio.

A Figura 16 ilustra a formação de novas moléculas devido à presença de catalisadores que promovem a reação de interesterificação (redistribuição dos ácidos graxos nas estruturas do glicerol).

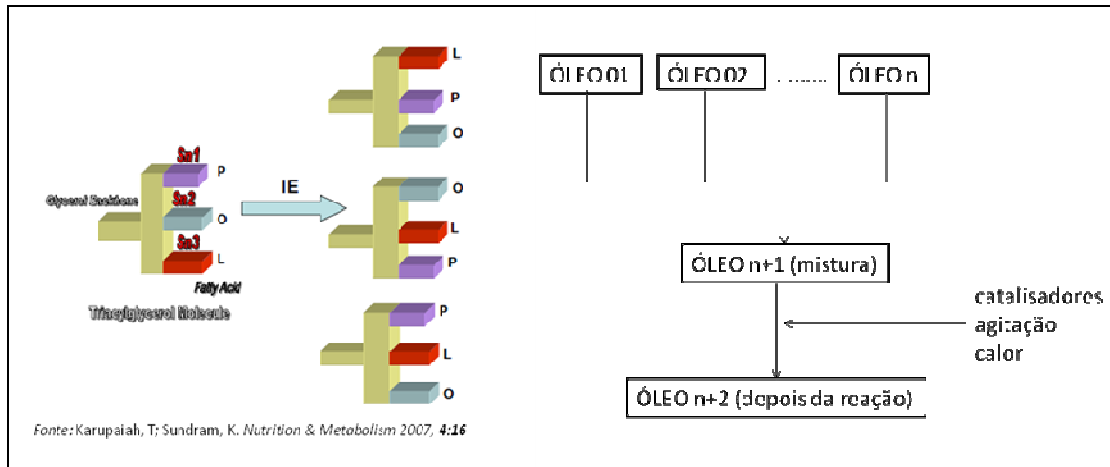


Figura 16: Representação esquemática da reação de interesterificação.

Dessa forma, a partir das subrotinas de geração de TAGs a partir de ácidos graxos descritas anteriormente, é possível obter-se a verdadeira composição (em TAGs) dos óleos 1,2...n, assim como do óleo n+1 e do óleo n+2 e, conseqüentemente, o Conteúdo de Gordura Sólida de cada um em uma dada temperatura. Neste trabalho são apresentados resultados para no máximo  $n = 3$  (*blends* ternários de óleos vegetais), de forma que os resultados computacionais pudessem ser comparados com dados experimentais de Conteúdo de Gordura Sólida disponíveis na literatura. No entanto, as rotinas computacionais são extensíveis para um número  $n$  qualquer de óleos.

### 3.5 Modelagem de Software (UML)

A documentação da estrutura estática e dinâmica do programa é feita usando a linguagem *UML 2.0 (Unified Modeling Language-Object Management Group 2010)*.<sup>5</sup> Alguns exemplos são usados a seguir para descrever os métodos comentados anteriormente.

<sup>5</sup> <http://www.uml.org/>



O programa contempla os casos de uso destacados no Diagrama de Caso de Uso (UML) da Figura 17.

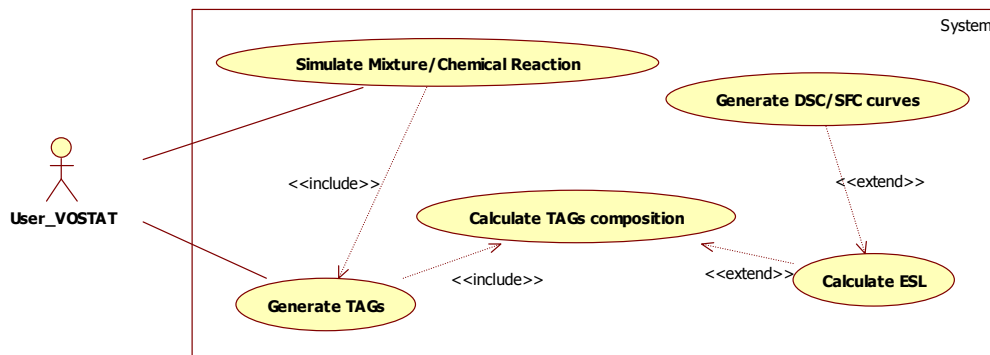


Figura 17: Diagrama de Casos de Uso do programa VOSTAT.exe.

Conforme apresentado na Figura 17, o programa pode ser usado de duas formas: 1-gerar moléculas (TAGs) com suas respectivas composições (mássica e molar) a partir de um dado conjunto de ácidos graxos ou 2- simular o efeito da mistura e reação química entre dois ou mais óleos. No primeiro caso, o usuário precisa selecionar o modelo estatístico a ser usado (1,2,3 randômico ou 1,3-2 randômico). Caso o usuário opte pelo modelo 1,3-2-randômico, as frações específicas nas “pontas” ( $sn-1$  e  $sn-2$ ) devem ser fornecidas além das frações totais dos ácidos graxos.

Depois de gerados os TAGs e suas respectivas frações (na mistura e no produto da reação), pode-se utilizar estas informações (lançadas em um arquivo .txt) para o cálculo do Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL). Os resultados do ESL por sua vez podem ser usados para gerar curvas de fusão e DSC calculadas, além de uma série de outros gráficos (fração de cada molécula em cada fase, Energia de Gibbs em cada temperatura etc). Na Figura 17, o estereótipo << **include** >> significa que um caso de uso inclui outro. Por exemplo, simular mistura entre óleos ou reação química implica necessariamente gerar os TAGs correspondentes, que por sua vez implica o cálculo da composição em TAGs. Já o estereótipo << **extend** >> significa que um caso de uso pode estender outro, isto é, uma vez determinada a composição em TAGs de um

sistema, pode ser realizado (ou não) a etapa de otimização (ESL). Esta por sua vez, pode ser usada para gerar as curvas de fusão/DSC.

O Diagrama de Sequência da Figura 18 mostra as etapas envolvidas no cálculo das curvas de fusão para uma mistura de 2 óleos vegetais, com acionamento manual do módulo de otimização e geração de curvas pelo usuário.

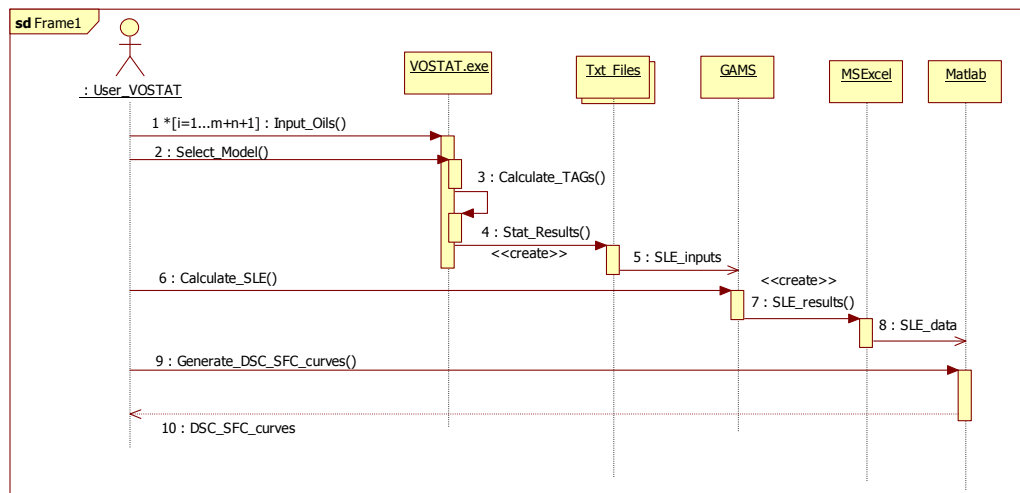


Figura 18: Diagrama de Sequência do Caso de Uso para simulação de curvas de fusão e DSC.

Para uma mistura em que o número de ácidos graxos detectados nos óleos 1 e 2 sejam respectivamente  $m$  e  $n$ , o número de dados que devem ser fornecidos ao programa é  $m+n+1$  (ácidos graxos mais a fração de um óleo). Como a composição fornecida (mássica ou molar) é normalizada (caso o somatório não seja 1), todos os ácidos graxos ( $m+n$ ) devem ter suas frações na mistura fornecidas (e não  $m-1$  e  $n-1$  levando em conta o balanço material). Com estes dados o problema está então especificado e o programa segue as etapas descritas no Diagrama de Sequência (Figura 18), gerando arquivos com extensão .txt onde os dados são salvos. O Apêndice D apresenta um arquivo.txt gerado para um caso de uso GenerateTAGs aplicado à interesterificação química dos óleos CSO (óleo de semente de algodão) e POS (estearina de palma).

Os dados gerados pelo programa VOSTAT.exe e lançados em um arquivo.txt são: TAGs formados, fração mássica, fração molar e massa molar (vide Apêndice D). Estes dados são gerados simultâneamente tanto para o caso de mistura física quanto para o caso de interesterificação química. Um ácido graxo é um objeto da classe **FattyAcidEntry** assim como uma molécula de TAG é um objeto da classe **TAGGenerated**. A transformação destes conceitos de POO (Programação Orientada a Objetos) para a linguagem FORTRAN 90 é exemplificada na Figura 19. As classes mencionadas são declaradas como **Type** com seus respectivos atributos (número da molécula, nome da molécula, composição molar, composição mássica e massa molar).

```

TYPE FattyAcidEntry
INTEGER:: identifier_FA_entry
CHARACTER (LEN=6):: code_FA_entry
REAL:: composition_mol_FA_entry
REAL:: composition_mass_FA_entry
REAL:: molar_mass_FA_entry

END TYPE t_FATTY_ACID_entry

TYPE(FattyAcidEntry),DIMENSION(:),ALLOCATABLE::input_FA
.....

TYPE TAGGenerated
INTEGER::identifier_TAG
CHARACTER (LEN=18):: code_TAG
REAL:: composition_mol_TAG
REAL:: composition_mass
REAL:: molar_mass_TAG

END TYPE t_TAG_generated

TYPE(TAGGenerated),DIMENSION(:),ALLOCATABLE::TAGs_generated

```

Figura 19: códigos em Fortran 90 para criação de classes de triacilgliceróis e ácidos graxos.

As variáveis “input\_FA” e “TAGs\_generated” são portanto um conjunto (*array*) de objetos das classes **FattyAcidEntry** e **TAGGenerated**, respectivamente, ou seja, misturas. Para maiores detalhes sobre a extensão de conceitos de Programação Orientada a Objetos em FORTRAN 90, recomenda-se a leitura de Cary *et al.* (1997), Gorelik (Gorelik, 2004) e Decyk e Gardner (2008).

O Diagrama de Sequência da Figura 20 apresenta a sequência de etapas envolvidas no cálculo do CGS em vários pontos de um diagrama ternário (mistura de 3

óleos vegetais), com acionamento automático das etapas de otimização e geração dos diagramas. O programa principal em FORTRAN (VOSTAT) executa a chamada dos algoritmos de otimização em GAMS e da construção das curvas em MATLAB através de arquivos *batch* (arquivo de lote, extensão .bat).

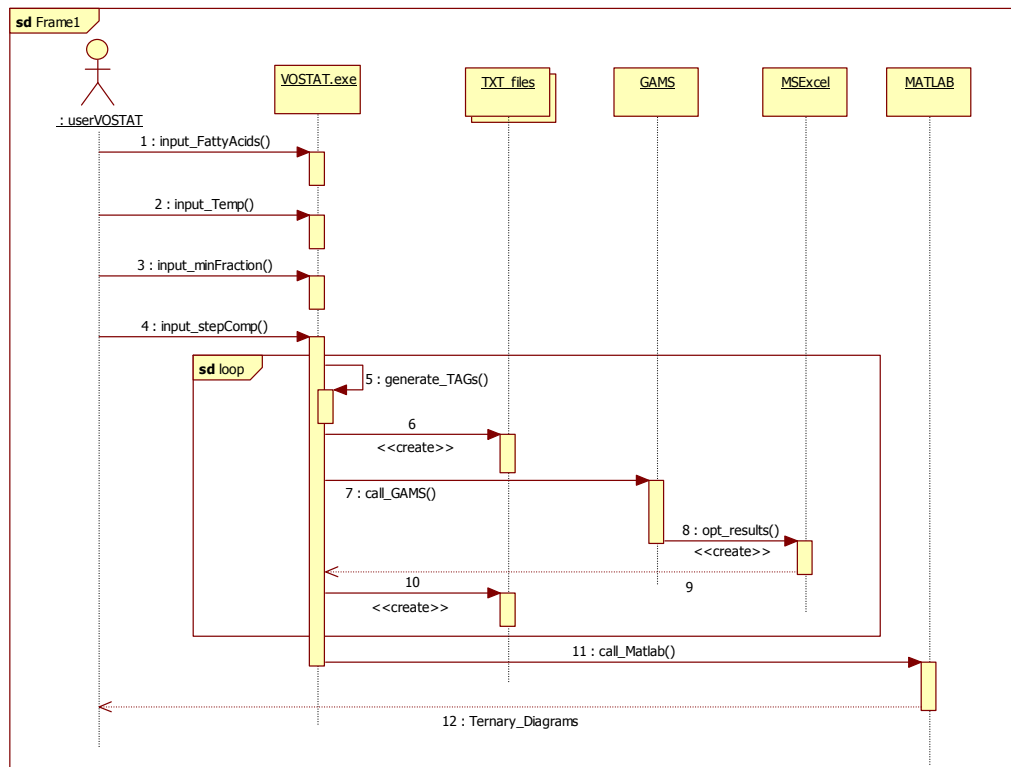


Figura 20: Diagrama de Sequência para Caso de Uso “Cálculo de Diagrama Ternário de blends de Óleos Vegetais”.

Os dados de entrada para o programa são (Figura 20):

1. Ácidos graxos de cada um dos três óleos.
2. Temperatura.
3. Composição de corte dos triacilgliceróis presentes (*default* = 85%).
4. Incremento para gerar o diagrama (*default* = 0,05).

A partir das informações do item 1, o programa calcula os TAGs presentes em cada óleo e simula a mistura (balanço de massa com os TAGs) e reação de interesterificação (distribuição aleatória no glicerol de todos os ácidos graxos presentes). O programa já dispõe de alguns óleos em um banco de dados, para os quais a composição em ácidos graxos é conhecida. Dessa forma, pode-se escolher diretamente na tela do executável os óleos com os quais deseja-se simular mistura e reação.

A Figura 21 apresenta um diagrama estrutural (de classes) na qual os atributos e operações da classe “**Triacylglycerol**” foram omitidos. Alguns atributos da classe parental “**Molecule**” relacionados à identificação de um composto são mostrados.

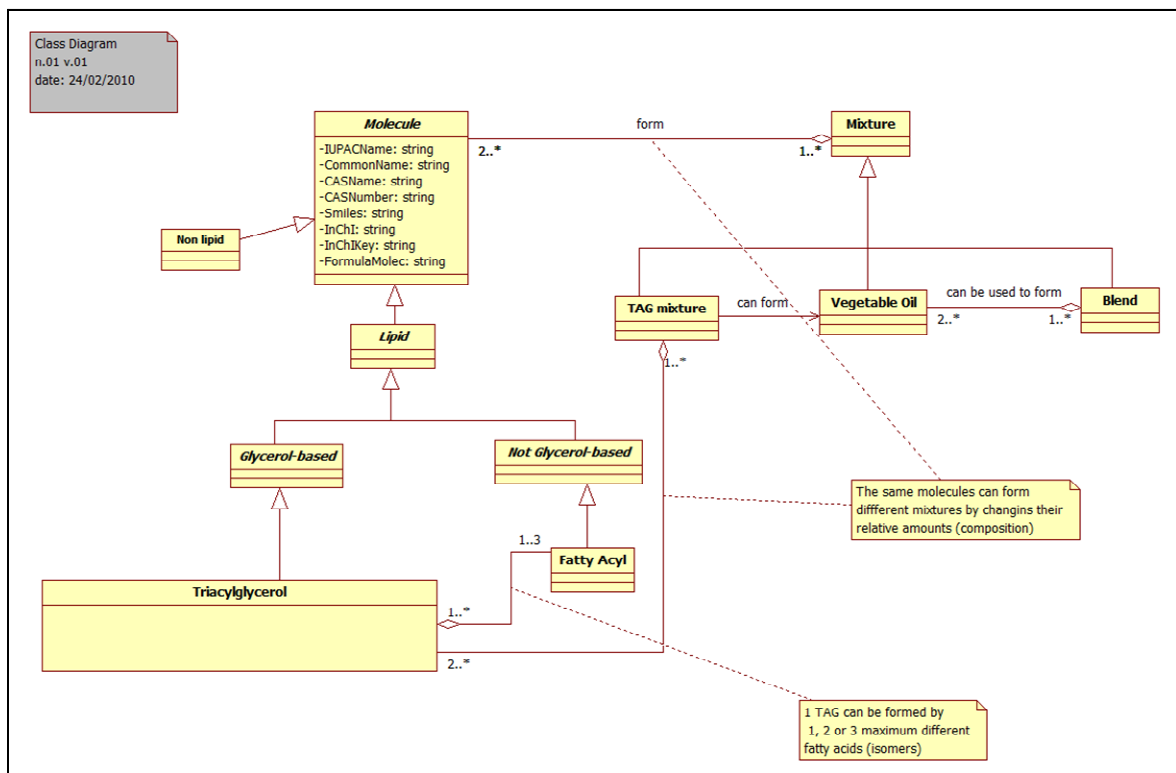


Figura 21: Diagrama de classes (visão estática) em UML 2.0.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Modelos de Propriedades para Triacilgliceróis Puros

Dos grupos apresentados por Marrero e Gani (2001), sete são usados no presente trabalho para representar qualquer triacilglicerol (Tabela 4). Estes grupos são usados na Equação 1 para calcular: temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ), propriedades críticas ( $T_c, V_c, P_c$ ), energia de Gibbs padrão de formação a 298 K ( $\Delta G_f$ ), entalpia padrão de formação a 298 K ( $\Delta H_f$ ) e entalpia padrão de vaporização a 298 K ( $\Delta H_v$ ).

Um programa desenvolvido em linguagem Fortran 90 gerencia automaticamente os grupos e parâmetros usados, e gera como resultado o valor das propriedades. A Tabela 5 apresenta alguns destes valores de propriedades para alguns triacilgliceróis representativos. O programa é capaz de gerenciar mais de 15.600 diferentes TAGs, com todos os ácidos graxos apresentados na Tabela 1.

Tabela 4: Grupos usados para representar diferentes triacilgliceróis.

Grupo	Ordem
CH <sub>3</sub>	1
CH <sub>2</sub>	1
CH	1
CH=CH	1
CH <sub>2</sub> COO	1
CH <sub>2</sub> -CH <sub>m</sub> =CH <sub>n</sub> (m,n in 0...2)	2
COO-CH <sub>n</sub> -CH <sub>m</sub> -OOC (n,m in 1,2)	2

Tabela 5: Resultados de propriedades para TAGs puros calculados com o método de Marrero e Gani (2001) implementado em FORTRAN 90.

TAG	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta G_f$ (kJ/mol)	$\Delta H_f$ (kJ/mol)	$\Delta H_v$ (kJ/mol)	Tb (K)
StePamMyr	1017,47	7,54	2951,99	- 579,84	- 2067,56	287,36	830,48
LauCrtPam	1039,12	7,27	3289,67	- 531,45	- 2192,53	316,82	852,22
PamLigPam	1045,91	7,19	3402,23	- 515,33	- 2234,19	326,64	859,02
BehCrtBeh	1088,56	6,81	4190,15	- 402,43	- 2525,80	395,38	901,55
AchSteLau	1024,92	7,44	3064,55	- 563,71	- 2109,22	297,18	837,97
AchVacPam	1040,31	7,27	3275,82	- 452,91	- 2078,31	316,34	852,34
PamLinPam	1027,44	7,46	3036,85	- 406,63	- 1880,78	296,21	838,21
OleOleOle	1042,67	7,29	3248,12	- 295,83	- 1849,88	315,37	852,57
MyrOlePam	1018,78	7,55	2938,14	- 501,30	- 1953,34	286,88	830,61
LigOleLau	1040,31	7,27	3275,82	- 452,91	- 2078,31	316,34	852,34

No entanto, conforme mencionado anteriormente, algumas propriedades devem ser calculadas por métodos que levem em conta especificidades de triacilgliceróis (isomerismo devido à posição das cadeias e polimorfismo). A Tabela 6 apresenta alguns resultados calculados pelo método de Contribuição de Interação de Grupos (Zeberg-Mikkelsen e Stenby, 1999). É importante notar a capacidade do modelo de prever diferentes valores para moléculas formadas pelos mesmos ácidos graxos em diferentes posições. Como exemplo, podemos citar os TAGs formados pelos ácidos palmítico (Pam), mirístico (Myr) e esteárico (Ste), para os quais os TAGs StePamMyr e PamSteMyr apresentam diferentes entalpias e temperaturas de fusão. Tal diferenciação é importante para lipídeos estruturados, onde o ácido graxo pode ser direcionado a uma posição específica no glicerol por métodos enzimático ou químicos.

Tabela 6: Valores de entalpia e temperatura de fusão para TAGs puros utilizando o método de Zeberg-Mikkelsen e Stenby (1999) implementado em FORTRAN 90.

	$\Delta H_{fus}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )			T fus (K)		
	$\alpha$	$\beta'$	$\beta$	$\alpha$	$\beta'$	$\beta$
StePamMyr	89,59	116,1	141,07	315,01	330,53	332,26
PamSteMyr	94,42	135,71	130,52	312,48	331,96	331,69
LauPamLau	79,56	125,57	142,15	292,64	315,36	319,48
PamLauLau	65,1	90	115,17	295,36	314,87	318,77
MyrSteLau	71,48	100,23	108,46	299,21	320,05	322,8
SteMyrLau	81,61	93,21	127,86	304,41	322,71	324,49

A Tabela 6 mostra a capacidade do modelo de Contribuição de Interação de Grupos (CIG) de lidar com isomerismo. Dados de 3 pares de isômeros (formados pelos mesmo ácidos graxos em diferentes posições) em cada polimorfo são apresentados. Este modelo apresenta um desvio médio absoluto de 0,36 % para temperaturas de fusão e 2,17 % para entalpia de fusão. (Zeberg-Mikkelsen e Stenby, 1999).

A Figura 22 mostra a viscosidade em função da temperatura para 5 TAGs na fase líquida calculada pelo método de Joback e Reid (1987). Diversos outros métodos poderão ser igualmente usados pelo usuário (Rodenbush, Hsieh *et al.*, 1999; Azian, Kamal *et al.*, 2001). Os gráficos mostram que quanto maior o número de insaturações e menor o tamanho da cadeia carbônica, menor a viscosidade. Tais informações podem ser conhecidas a priori qualitativamente, mas uma ferramenta PM2AC pode fornecer informações quantitativas e servir de base para uma busca reversa de moléculas que atendam a um intervalo desejado de viscosidade. Predição de viscosidade de substâncias puras fornece um entendimento de como a estrutura dos ácidos graxos se relaciona com a viscosidade do triacilglicerol, servindo de base para buscas em uma dada aplicação.

Além disso, propriedades reológicas influenciam muitas propriedades funcionais e subjetivas em alimentos, afetando inclusive a percepção de sabor (Bayarri, Smith *et al.*, 2007).



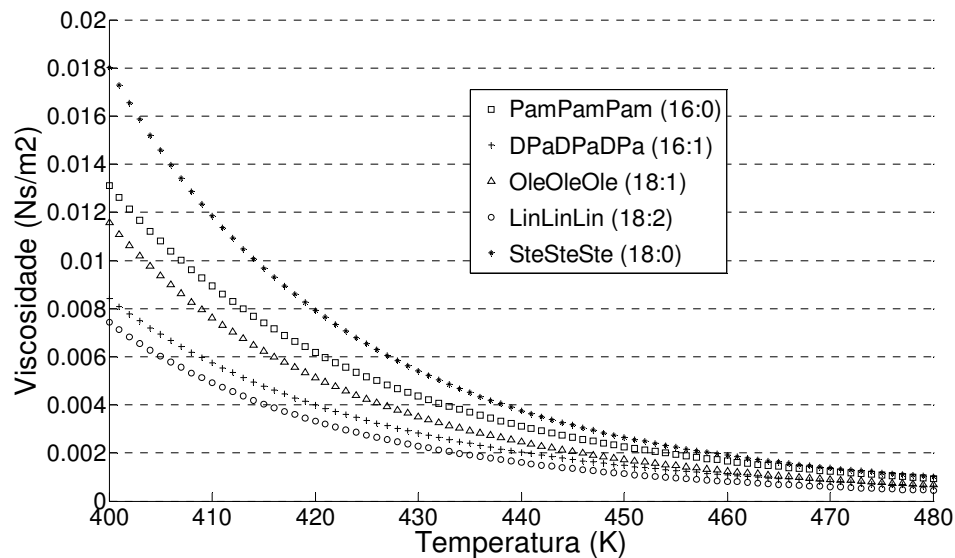


Figura 22: Viscosidade para TAGs em diferentes temperaturas utilizando o método de Joback e Reid (1989) implementado em FORTRAN 90.

Conforme discutido em Walstra *et al.* (2001), óleos e gorduras apresentam um comportamento reológico complexo devido à mistura de sólidos cristalinos e líquido. Possuem um comportamento pseudoplástico: parecem com sólidos, mas podem escoar pela ação de uma força externa. Submetidos a pequenas forças, deformações elásticas e viscoelásticas ocorrem; submetidos a forças de maior magnitude, pode ocorrer escoamento.

Comparando as moléculas representadas na Figura 22, pode-se observar que as ligações duplas apresentam um impacto na viscosidade. O TAG formado pelo ácido linoleico (LinLinLin), apesar de sua cadeia de ácido graxo ser maior (C:18), apresenta a menor viscosidade, devido ao seu alto grau de insaturação. Para TAGs com mesmo tamanho da cadeia de ácidos graxos, quanto maior o número de ligações duplas, menor a viscosidade.

Apesar destas relações serem conhecidas, o desenvolvimento de uma ferramenta computacional integrada fornece dados quantitativos das relações estrutura-propriedade, fornecendo também uma capacidade preditiva para moléculas para as quais não há dados experimentais ou estes são difíceis de serem obtidos.

Na Figura 22, a menor temperatura usada (400 K) foi mantida acima do ponto de fusão no polimorfo  $\beta$ , de forma a assegurar que nesta faixa de temperatura há apenas uma fase líquida.

## 4.2 Misturas de Triacilgliceróis

### 4.2.1 Mistura Binária (PamOlePam/PamPamPam)

O modelo foi novamente testado com os dados experimentais de uma mistura formada pelos TAGs PamOlePam e PamPamPam disponíveis em Bruin (1999). Um diagrama sólido-líquido T,x,y foi construído variando-se a concentração de PamOlePam na mistura e, para cada composição, observando as temperaturas de início e fim da fusão. Os cristais estão na forma  $\beta$  (submodificações tais como  $\beta_1$ - $\beta_2$  não são consideradas neste trabalho). A linha de sólido e linha de líquido pode ser observada na Figura 23 juntamente com a região de coexistência sólido-líquido.

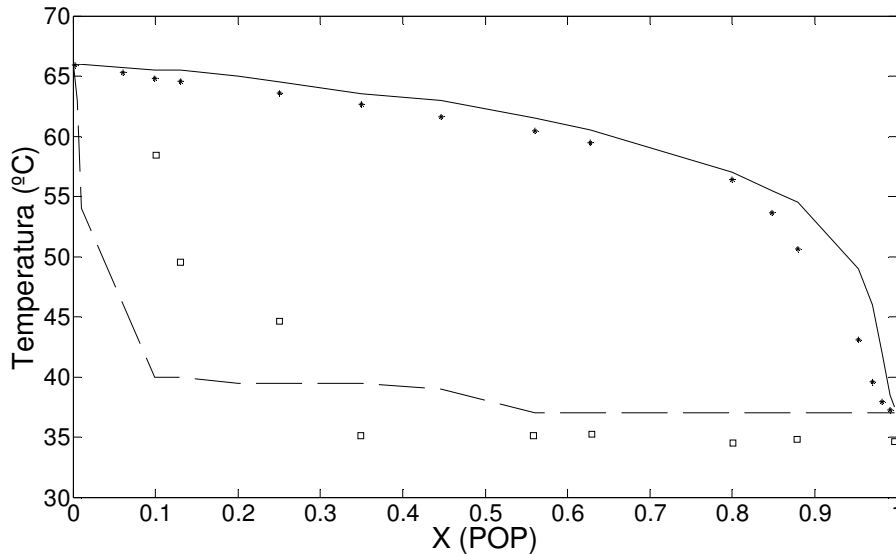


Figura 23: Diagrama de fases para mistura binária PamOlePam/PamPamPam. Calculado: linha de sólido (---), linha de líquido (—). Experimental: ponto de fusão (\*), ponto de cristalização (□).

Observa-se que o modelo prediz a região de líquido com grande precisão; contudo, a linha de sólidos apresenta grandes desvios na região de baixa concentração em PamOlePam. Estes resultados, porém, estão de acordo com outros diagramas de fase reportados na literatura, onde a linha de sólidos apresenta maiores desvios, como em Wesdorp *et al.* (2005). Estes autores enfatizam que as medições das temperaturas em que é formada a primeira fração de líquido (normalmente visuais) são altamente imprecisas; além disso, impurezas podem aumentar os pontos de fusão e a estabilização incompleta da mistura (devido às taxas muito baixas de difusão na fase sólida) podem levar a imprecisões nos resultados, obtendo-se medições fora do estado de equilíbrio. Além disto, o trabalho experimental relata a existência de submodificações dos polimorfos ( $\beta_2$  e  $\beta_3$ ) no estado sólido, que não são contempladas no presente trabalho devido à impossibilidade de diferenciar tais submodificações quanto a suas propriedades (temperatura e entalpia de fusão).

Pode-se notar também que à medida que a mistura torna-se rica em PamOlePam, o intervalo de fusão torna-se menor. Tal fato pode ser atribuído ao menor ponto de fusão do PamOlePam (um ácido graxo insaturado), facilitando a fusão da mistura. Na literatura encontra-se uma observação neste aspecto em Rolemberg (2002): os pontos eutéticos situam-se normalmente na extremidade dos diagramas de fase em que os sistemas são formados por TAGs com pontos de fusão bem distintos (como quando há a presença de um TAG insaturado).

#### **4.2.2 Mistura PamPamPam/SteSteSte/DecDecDec/OleOleOle**

O solver CONOPT 3 (método do Gradiente Reduzido Generalizado-GRG) foi então escolhido como para reportar resultados para várias outras misturas. Neste item, é considerada uma mistura equimolar formada por 4 TAGs: tripalmitina -PamPamPam, triestearina-SteSteSte, tricaprilina-DecDecDec e trioleína-OleOleOle. A mistura contém os ácidos graxos saturados palmítico (C16:0), esteárico (C18:0) e cáprico ou decanóico (C10:0), assim como o ácido graxo insaturado oléico (C18:1). A Figura 24 (a) apresenta a curva de fusão calculada para esta mistura e a Figura 24 (b) a curva DSC calculada, ambas para uma fase sólida cristalizada na forma  $\beta'$ .

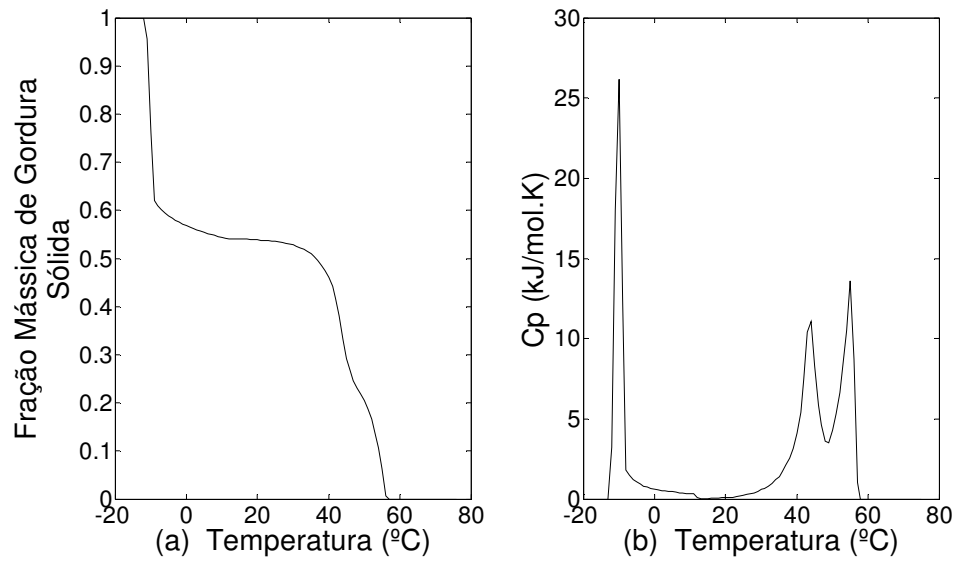


Figura 24: Curva de fusão simulada (a) e curva de DSC simulada (b) para a mistura PamPamPam/SteSteSte/DecDecDec/OleOleOle.

Apesar da mistura ser composta por 4 moléculas, apenas 3 picos são observados na curva simulada de DSC. Isto é um comportamento típico em misturas de triacilgliceróis, nas quais os picos das moléculas se sobrepõem. A fim de analisar com mais detalhes este aspecto, a fração individual de cada molécula nas fases sólida e líquida foi plotada com a temperatura (Figura 25). Pode-se observar que as transições dos TAGs trioleína (OleOleOle) e tricaprilina (DecDecDec) são bastante próximas. A -11°C, a trioleína começa a passar para a fase líquida juntamente com a tricaprilina até completa fusão destas moléculas a 12°C. Além disto, a trioleína funde mais rapidamente que a tricaprilina, conforme pode ser observado nas Figura 25 (a) e (b).

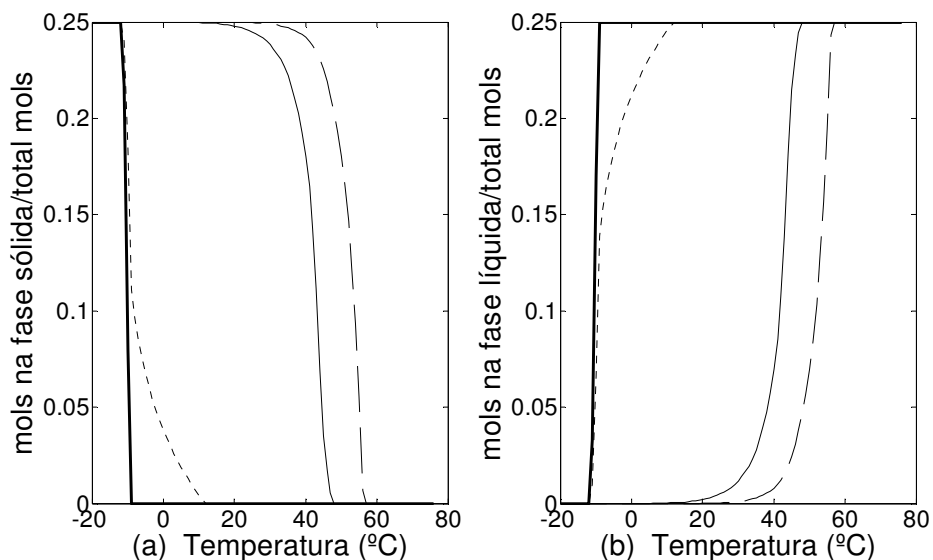


Figura 25: Fração molar total na fase sólida (a) e líquida (b) para uma mistura equimolar. PamPamPam (—), SteSteSte (— —), DecDecDec (----) OleOleOle (—).

Estes resultados estão de acordo com as propriedades físicas de tal mistura. A temperatura de fusão na fase  $\beta'$  é  $-10^{\circ}\text{C}$  para o TAG OleOleOle e  $16,8^{\circ}\text{C}$  para o TAG DecDecDec, e bem maior para os TAGs PamPamPam e SteSteSte ( $55,7^{\circ}\text{C}$  e  $64,3^{\circ}\text{C}$ , respectivamente). Dessa forma, no intervalo de  $-11^{\circ}\text{C}$  a  $12^{\circ}\text{C}$ , ambos OleOleOle e DecDecDec fundem juntos, resultando em um único pico. Depois dessa faixa de temperatura, os TAGs PamPamPam e SteSteSte fundem separadamente, conforme pode ser visto na Figura 25 (a), gerando os dois picos distintos mencionados. Outro importante comportamento que se observa quando da análise individual de cada molécula na mistura, é o decréscimo no ponto de fusão das moléculas quando comparados com o ponto de fusão da molécula pura. Este fenômeno ocorre normalmente em misturas sólidas, nas quais a presença de uma molécula B desorganiza o arranjo cristalino bem organizado da molécula pura A, diminuindo a energia necessária para vencer a barreira energética de interação que mantém o arranjo cristalino coeso e consequentemente diminuindo a entalpia e temperatura de fusão.

A Figura 26 (a) apresenta a fração sólida de cada molécula da mistura levando em conta apenas o número total de mols na fase sólida e na Figura 26 (b), o número total de mols na fase líquida. Na Figura 26 (a) pode-se observar que nas etapas finais da

fusão, apenas o TAG SteSteSte está presente na fase sólida (fração da fase sólida igual a 1), enquanto que a 25 °C, a fase sólida é formada apenas por SteSteSte e PamPamPam (50% de cada).

Na Figura 26 (a), a triestearina (SteSteSte) gradualmente enriquece a fase sólida (maior ponto de fusão), enquanto que a trioleína (OleOleOle), tricaprilina (DecDecDec) e tripalmitina (PamPamPam) vão deixando a fase sólida (nesta ordem). Na Figura 26 (b), pode ser observado claramente como a trioleína (primeiro TAG a fundir) é gradualmente diluída na fase líquida pela passagem dos TAGs DecDecDec, PamPamPam e SteSteSte (nessa ordem) para a fase líquida. Através destes gráficos, pode-se então determinar a composição relativa de cada molécula na fase sólida ou líquida, em uma dada temperatura.

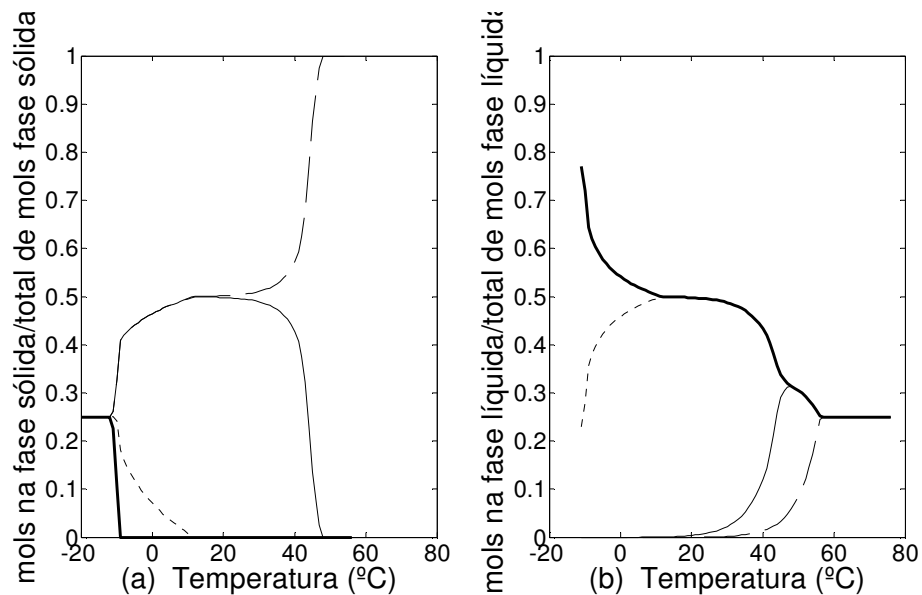


Figura 26: Fração molar no estado sólido (a) e líquido (b) para uma mistura equimolar. PamPamPam (—), SteSteSte (---), DecDecDec (....) OleOleOle (— · —).

As Figuras 27 (a) e (b) mostram o valor da função objetivo (Energia Livre de Gibbs) e Energia Livre de Gibbs de Excesso, respectivamente, para o intervalo de temperatura considerado. A 48 °C, a Energia Livre de Gibbs de Excesso assume o valor zero, pois nesta temperatura não existe mais uma mistura sólida, mas apenas triestearina nesta fase.

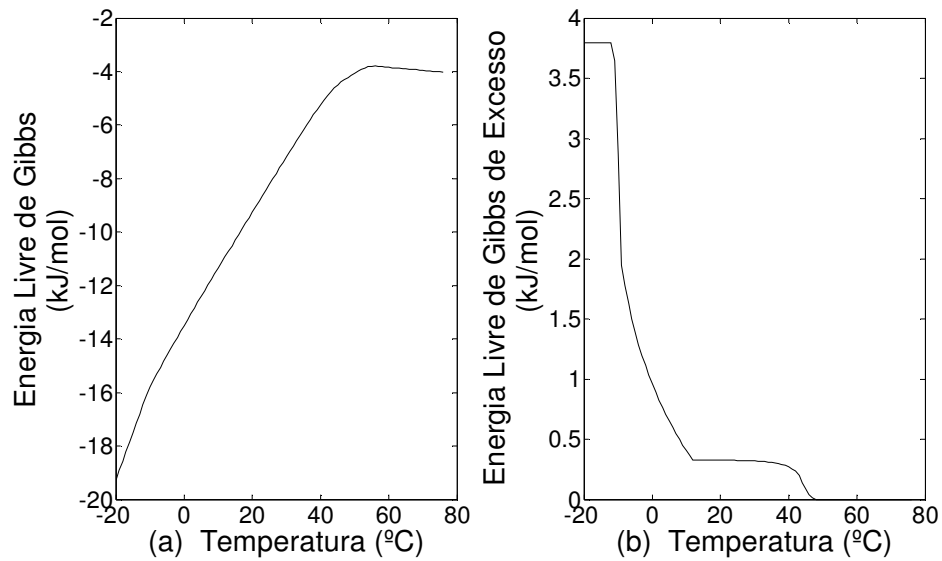


Figura 27: Energia Livre de Gibbs (a) e Energia de Gibbs de Excesso (b) para a mistura PamPamPam/SteSteSte/DecDecDec/OleOleOle.

#### 4.2.3 Mistura ternária (MyrPamMyr/SteSteOle/OleOleOle)

A curva de fusão e DSC foram também calculadas para o sistema ternário MyrPamMyr/SteSteOle/OleOleOle (25%, 25%, 50%) cristalizado na forma  $\beta'$ , conforme visto na Figura 28. Para esse sistema, dados experimentais de uma curva DSC foram obtidos de Bruin (1999). Percebe-se uma boa concordância qualitativa e quantitativa para esta mistura.

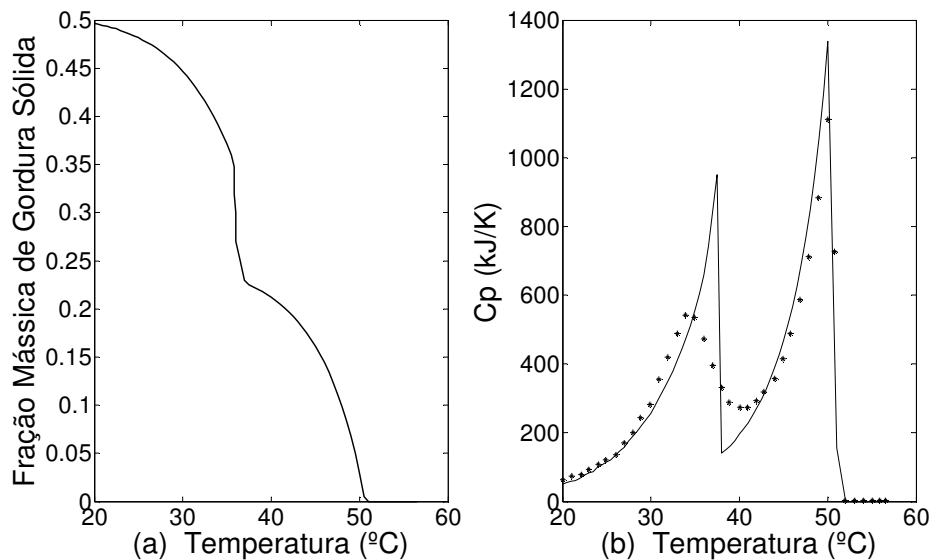


Figura 28: (a) Curva de fusão simulada e (b) DSC simulado para a mistura MyrPamMyr/SteSteOle/OleOleOle. Calculado (—), experimental (\*).

Nessa mistura, a trioleína (OleOleOle) é usada apenas como um “solvente líquido” para aumentar as taxas de difusão no estado sólido para as moléculas MyrPamMyr e SteSteOle, pois um meio líquido facilita a difusão das moléculas na fase sólida. Esta é a razão pela qual no intervalo de fusão da Figura 28 (a) a mistura já começa com 50% em líquido (correspondendo a toda a trioleína na fase líquida na temperatura inicial).

É interessante notar que nenhuma restrição dessa natureza (fração de líquidos na temperatura inicial) foi imposta ao programa; não obstante, o método detectou corretamente que na primeira temperatura todo o TAG OleOleOle deveria estar na fase líquida.

A curva de DSC apresenta dois picos. O primeiro pico é a transição endotérmica associada à fusão do SteSteOle ( $T_m = 41,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o segundo pico, à fusão do MyrPamMyr ( $T_m = 59,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Esse tipo de comportamento (picos distintos) é típico para misturas em que as moléculas são bem distintas em forma e tamanho. Para o par SteSteOle – MyrPamMyr, o isomorfismo é de apenas 0,77, o que corrobora a afirmação anterior e explica a não idealidade da mistura na fase sólida.



#### 4.2.4 Misturas Binárias ( PamPamPam/OleOleOle e PamPamPam/DecDecDec)

Com o objetivo de quantificar a não idealidade do estado sólido, duas misturas binárias (PamPamPam/OleOleOle e PamPamPam/DecDecDec) foram estudadas. A presente metodologia (otimização direta da Energia Livre de Gibbs) foi comparada com resultados gerados pela Equação de Hildebrand. Estas duas misturas são do tipo gordura de alta fusão (do inglês *high-melting fat* - PamPamPam) em gorduras de baixa fusão (*low-melting fat* - OleOleOle e DecDecDec). O modelo de Hildebrand é representado pela seguinte Equação:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right) \quad (45)$$

Duas hipóteses fundamentais são assumidas neste modelo (Smith, Van Ness *et al.*, 2005):

I- Solução ideal em ambas as fases (sólida e líquida).

II- Imiscibilidade total de todas as espécies na fase sólida.

Dessa forma, a solubilidade do soluto (PamPamPam) na fase líquida (gorduras de baixa fusão) depende apenas das propriedades do primeiro (entalpia de fusão -  $\Delta H_{m,i}$  e temperatura de fusão -  $T_{m,i}$ ) e da temperatura da mistura (T). Os resultados do modelo de Hildebrand para as misturas binárias PamPamPam/OleOleOle e PamPamPam/DecDecDec são mostrados na Figura 29, juntamente com as solubilidades calculadas a partir dos resultados da etapa de otimização para estas duas misturas.

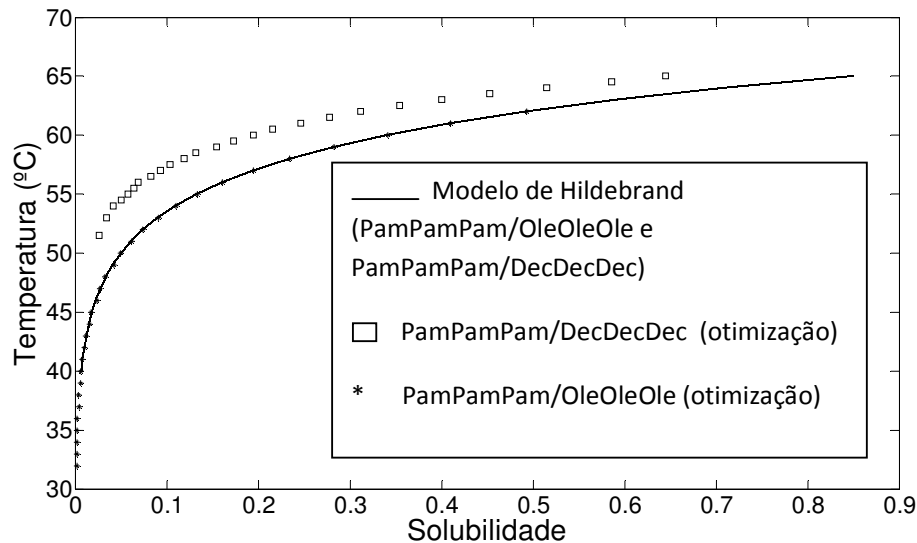


Figura 29: Comparação entre o modelo de Hildebrand (ideal) e resultados do problema de otimização para as misturas PamPamPam/OleOleOle e PamPamPam/DecDecDec.

Observa-se que as curvas geradas pelo modelo de Hildebrand para a solubilidade do PamPamPam são coincidentes, independentes do solvente usado (OleOleOle ou DecDecDec), o que é coerente com a Equação de Hildebrand, que não faz nenhuma consideração quanto à natureza do segundo componente. Por outro lado, os resultados calculados pela minimização da Energia Livre de Gibbs são diferentes para as duas misturas, sendo que para o sistema PamPamPam/OleOleOle estes resultados (otimização) concordam com os preditos pelo modelo de Hildebrand.

Conforme pode ser visto na Figura 30 para a mistura PamPamPam/OleOleOle, quando o TAG PamPamPam começa a fundir, o TAG OleOleOle já está completamente no estado líquido. No presente modelo, a fase líquida é sempre tratada como ideal, e como a fase sólida é formada por uma espécie pura (PamPamPam), ambas as condições (I e II) do modelo de Hildebrand são satisfeitas. Dessa forma, os resultados gerados pelo programa de otimização são bem representados pela curva do modelo de Hildebrand.

Por outro lado, os resultados gerados pela otimização direta da Energia Livre de Gibbs para a mistura PamPamPam/DecDecDec desviam consideravelmente do

comportamento ideal conforme pode ser visto na Figura 29. A solubilidade do PamPamPam em DecDecDec é menor que a predita pela Equação de Hildebrand. Conforme pode ser verificado na Figura 31, as duas espécies (PamPamPam e DecDecDec) fundem juntas. Este resultado (TAG de baixa fusão - DecDecDec fundindo no mesmo intervalo que o TAG de alta fusão - PamPamPam) estão de acordo com resultados experimentais apresentados por Zhou e Hartel (2006) para um sistema similar (PamPamPam – OctOctOct). A interpretação dada por estes autores baseia-se nas interações moleculares: o TAG de baixa fusão (OctOctOct), por possuir cadeias muito curtas (C8:0), pode ser incorporado na estrutura cristalina do PamPamPam (C16:0), formando uma solução sólida não ideal, apesar da grande dissimilaridade entre as moléculas. Tal fato reforça a idéia de que triacilgliceróis podem apresentar miscibilidade na fase sólida e que os modelos termodinâmicos devem levar tal fato em consideração.

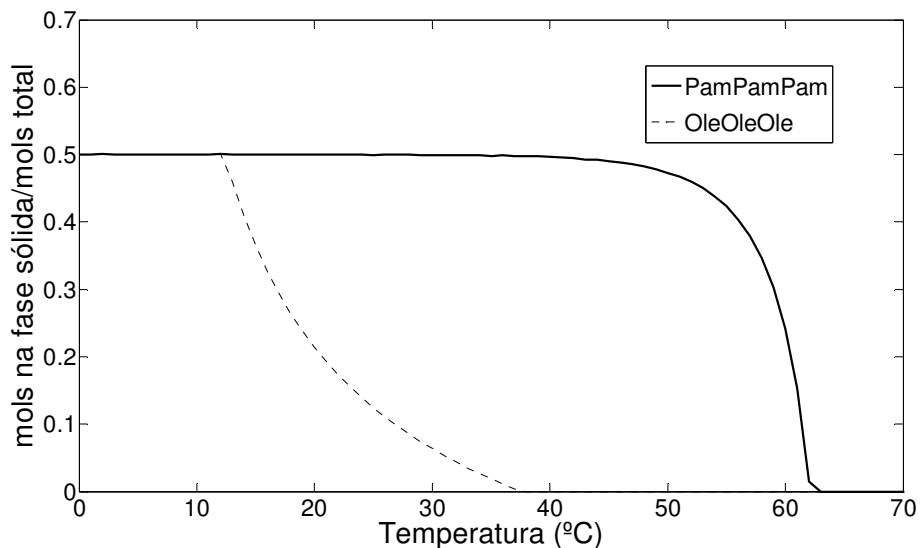


Figura 30: Fração molar no estado sólido para a mistura PamPamPam/OleOleOle.

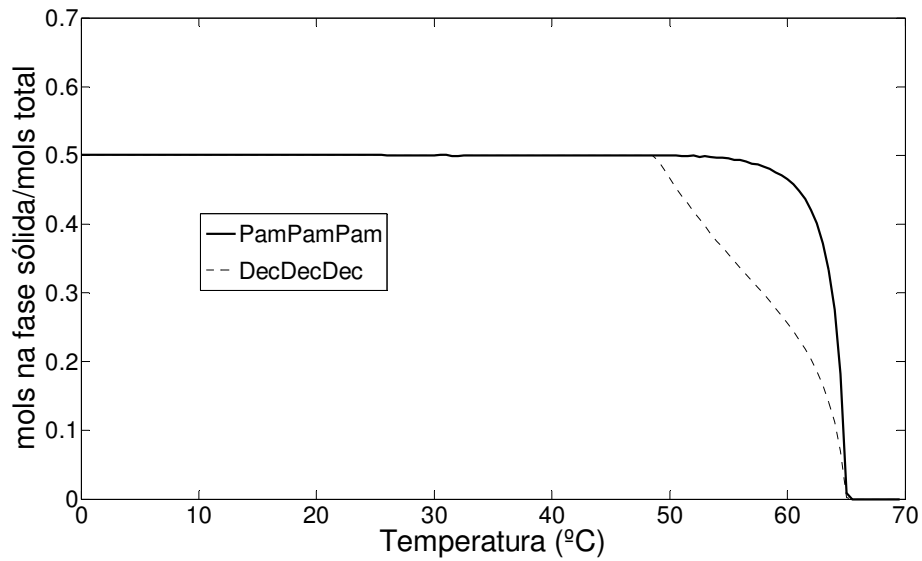


Figura 31: Fração molar no estado sólido para a mistura PamPamPam/DecDecDec.

Estas diferenças no comportamento das misturas PamPamPam/OleOleOle e PamPamPam/DecDecDec são também bem observadas nas curvas simuladas de DSC correspondentes (Figura 32). Para o sistema PamPamPam/OleOleOle, observam-se 2 picos bem definidos: um para a transição sólido-líquido do OleOleOle e outro correspondente à transição de fases do PamPamPam. Por outro lado, para o sistema PamPamPam/DecDecDec, um único pico é observado, uma vez que ambas as espécies (PamPamPam e DecDecDec) fundem no mesmo intervalo de temperaturas devido à formação de uma solução sólida (miscibilidade) descrita anteriormente.

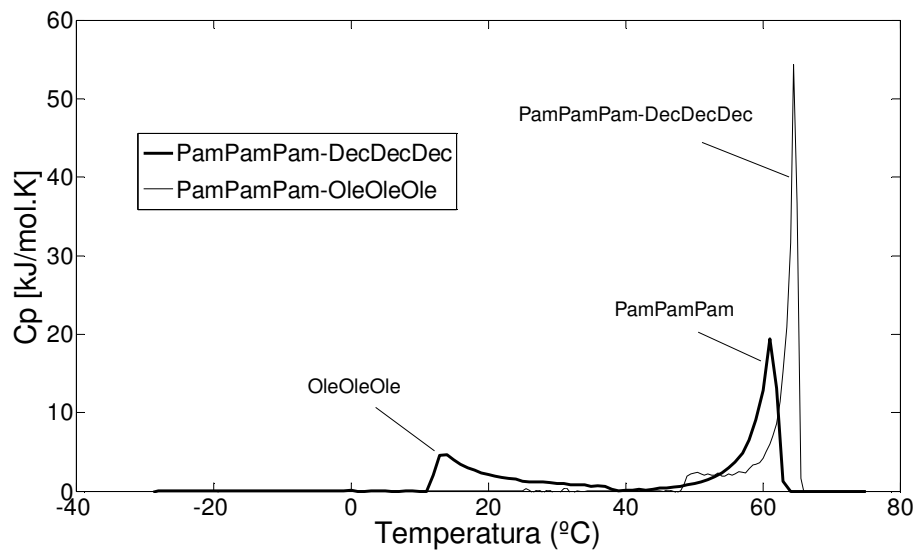


Figura 32: Curvas calculadas de DSC para as misturas PamPamPam/OleOleOle e PamPamPam/DecDecDec.

Um diagrama de fases para a mistura PamPamPam/OleOleOle cristalizada na forma  $\beta$  é apresentado na Figura 33, onde são comparados os resultados calculados pelo presente trabalho e valores experimentais de Wesdorp *et al.* (2005). Observa-se uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados na região de líquido; para a curva de sólidos (região inferior do diagrama), não foram encontrados dados experimentais na literatura. No entanto, pode-se esperar que mesmo valores experimentais para a curva de sólidos apresentem grandes erros. Conforme discutido anteriormente para a mistura PamOlePam/PamPamPam.

De uma forma geral, a determinação experimental de um diagrama de fases para sistemas graxos apresenta desvantagens: consomem tempo, impurezas causam grandes desvios mesmo em pequenas quantidades, início e fim da fusão difíceis de determinar e polimorfos instáveis não são contemplados. Apesar dessas desvantagens, o modelo foi capaz de prever corretamente que na região intermediária do diagrama PamPamPam-OleOleOle, o estado sólido  $\beta$  é formado apenas pela espécie PamPamPam, conforme observado experimentalmente e demonstrado na Figura 33.

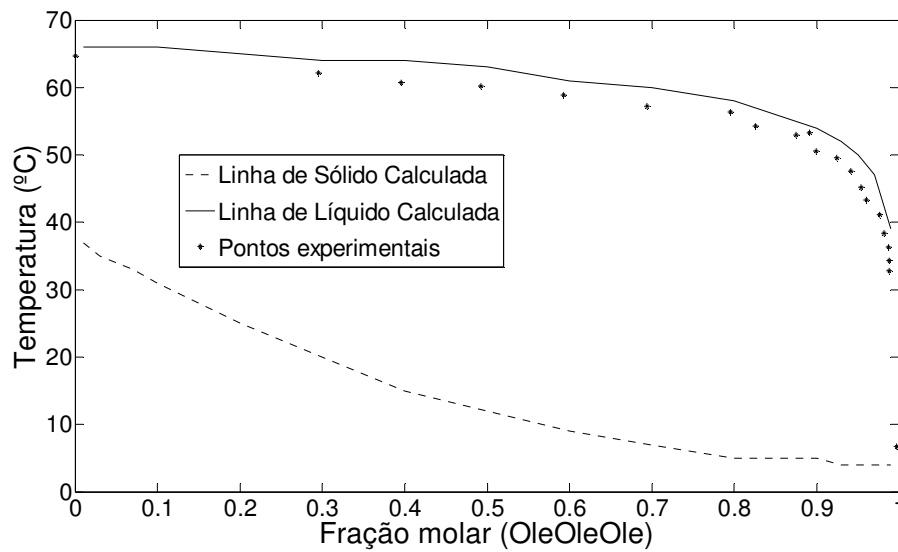


Figura 33: Diagrama de fases calculado (linhas) e experimental (pontos) para a mistura binária PamPamPam/OleOleOle.

#### Sistema Puro (tripalmitina - PamPamPam)

O programa desenvolvido foi igualmente testado em um sistema formado por uma única espécie. Para tanto, a mistura PamPamPam/OleOleOle foi simulada usando uma composição de 99,99% em PamPamPam e 0,01% em OleOleOle (pois dificilmente um triacilglicerol puro pode ser obtido com maior grau de pureza). Três corridas foram realizadas permitindo a cristalização apenas nas formas sólidas  $\alpha$ ,  $\beta'$  e  $\beta$  (de maneira a que ocorra uma de cada vez através de uma restrição adicional impondo nula a composição em outras fases sólidas). A Figura 34 apresenta as respectivas curvas para cada transição sólido-líquido do sistema puro PamPamPam.

Conforme esperado, neste caso não há mais um intervalo de temperatura de fusão, mas apenas uma única temperatura de fusão (conteúdo de sólidos decresce de 100% a 0% sem mudança significativa na temperatura), uma vez que trata-se de espécies puras. Estas temperaturas de fusão seguem a ordem  $T_{\alpha} < T_{\beta'} < T_{\beta}$ , o que é justificado pelo fato de que o grau de empacotamento cristalino segue esta ordem. É interessante notar que estas temperaturas estão de acordo com dados experimentais (44,7 °C, 55,7°C

e 65,9°C, respectivamente); todavia, é importante lembrar que estas temperaturas de fusão nos três estados não são previstas pelo programa, mas são dados de entrada necessários conforme ilustrado na Tabela 3.

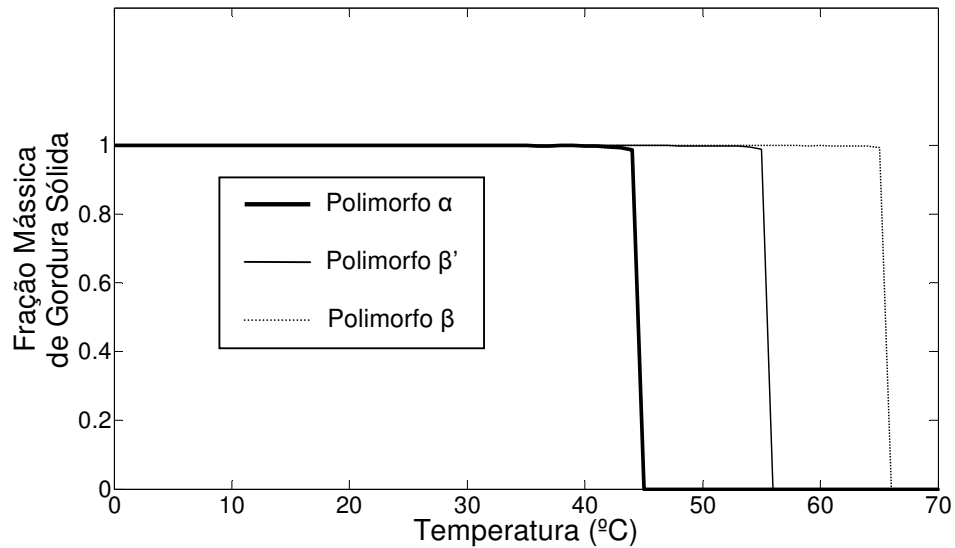


Figura 34: Curvas de fusão calculadas da tripalmitina (PamPamPam) pura.

A Figura 35 apresenta as curvas de DSC simuladas correspondentes do sistema PamPamPam puro. Podem-se observar dois aspectos interessantes: a ordem dos picos (a mesma das curvas de fusão) e a intensidade relativa dos picos. Sobre esta última, há uma consistência física para tais resultados: quanto maior a densidade do empacotamento cristalino, maior a energia necessária para romper as interações moleculares e fundir o cristal, o que se reflete em maior entalpia de fusão (área sob as curvas).

A fim de avaliar o calor envolvido nestas transições de fase, a área sob a curva foi aproximada pelo método do trapézio (função *trapz* do Matlab)<sup>6</sup>. Os valores obtidos foram 95,70 kJ.mol<sup>-1</sup>, 126,45 kJ.mol<sup>-1</sup> e 171,17 kJ.mol<sup>-1</sup> para as transições α-líquido, β'-líquido e β-líquido respectivamente. Como nas temperaturas de fusão, estas entalpias

<sup>6</sup> www.mathworks.com

para a espécie pura nos 3 estados cristalinos são dados de entrada para o programa. Os dados de entrada para estas transições foram:  $95,80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\alpha$ -líquido),  $126,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\beta'$ -líquido) e  $171,30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\beta$ -líquido), o que corresponde aos valores calculados pela áreas sob as curvas da Figura 35.

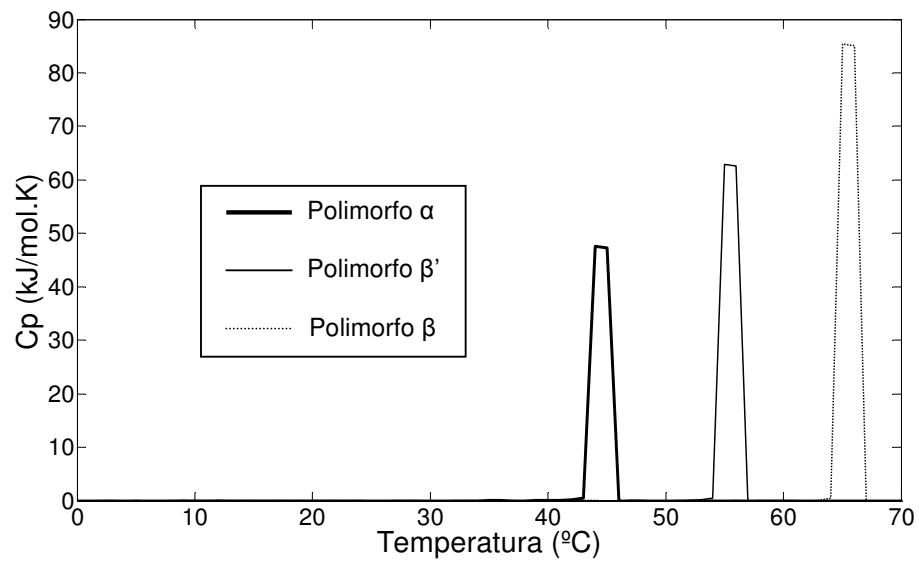


Figura 35: Curvas de DSC simuladas para tripalmitina (PamPamPam) pura.



## 4.3 Óleos Vegetais

### 4.3.1 Óleo de Palma

Todos os *solvers* foram testados usando as configurações *default* do GAMS, o que significa que melhorias no desempenho destes *solvers* podem ser eventualmente obtidas através de alterações em seus parâmetros. Como *benchmark* para o estudo comparativo, foi escolhido o óleo de palma (*Elaeis guineensis*) por três motivos:

I-Dados experimentais de conteúdo de gordura sólida (CGS) são disponíveis na literatura.

II - Importância econômica do óleo: o óleo de palma situa-se em primeiro lugar entre os óleos vegetais em termos da produção mundial total de óleos e gorduras, correspondendo a 34% desta no período 2008/2009 (Ref1). Além disto, quase 90% da produção mundial desse óleo são para fins alimentícios (Sambanthamurthi, Sundram *et al.*, 2000). Além disto, apresenta estabilidade térmica e oxidativa, além de ter plasticidade na temperatura ambiente (Lida, Sundram *et al.*, 2002).

III - O óleo de palma apresenta uma composição complexa em número (17) e tipos (saturados e insaturados) de triacilgliceróis. Tal aspecto é importante para avaliar se o modelo é capaz de reproduzir satisfatoriamente tal complexidade e avaliar o desempenho relativo dos métodos (*solvers*) de otimização.

O óleo de palma é modelado como uma mistura de 17 componentes (TAGs), correspondendo a 91,56 % em peso da composição do óleo de palma (Tabela 7). Os demais componentes (8,44%) foram descartados por representarem uma fração muito pequena da composição global, por não ser possível calcular propriedades ( $T_m$  e  $H_m$ ) para moléculas puras ou por não haver disponibilidade de dados experimentais de tais propriedades. Vale destacar que nenhum desses componentes descartados corresponde a mais de 0,83% da composição global da mistura. Os TAGs apresentados na Tabela 7 são então considerados para descrever o óleo de palma após uma normalização.

A cada temperatura corresponde um problema de otimização que tem por objetivo determinar a distribuição das moléculas nas fases sólidas e líquidas de forma a minimizar a função  $G(\mathbf{n})$ . Quanto às matrizes de dados  $\mathbf{Tm}$  e  $\mathbf{Hm}$ , sempre que possíveis dados experimentais são usados; quando não há disponibilidade de dados, os métodos de Zeberg-Mikkelsen e Stenby (1999) ou Wesdorp *et al.* (2005) são usados.

Tabela 7: Composição em TAGs do óleo de palma (total e normalizada).

<b>TAG</b>	<b>Fração mássica (%)*</b>	<b>Fração mássica normalizada (%)</b>
PamOleOle	20,54	22,43
PamOlePam	20,02	21,87
PamPamOle	7,16	7,82
PamPamPam	6,91	7,55
PamLinOle	6,59	7,20
PamLinPam	6,36	6,95
OleOleOle	5,38	5,88
PamOleSte	3,5	3,82
PamOleLin	3,39	3,70
OlePamOle	1,86	2,03
SteOleOle	1,81	1,98
OleOleLin	1,76	1,92
OleLinOle	1,71	1,87
PamPamSte	1,21	1,32
PamPamLin	1,17	1,28
PamLinSte	1,11	1,21
PamLinLin	1,08	1,18
Outros	8,44	0,00
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

\*Fonte: (Sambanthamurthi, Sundram *et al.*, 2000).

O intervalo de temperatura de um ciclo completo de fusão para o óleo de palma considerado é de -20 °C a 49 °C (70 pontos). Um incremento de 1°C foi escolhido, pois valores menores não aumentaram a qualidade dos resultados e tiveram por efeito apenas o aumento do tempo computacional. Para a temperatura inicial, (primeiro problema de otimização) estimativas iniciais (distribuição de moléculas nas

fases sólidas e líquidas) foram usados. Foi feito um teste preliminar com o número de chutes iniciais: 10, 100, 200 e 300. O valor atingido da função objetivo não foi alterado.

Como em todos os *solvers*, a qualidade final dos resultados não se alterou com o aumento do número de estimativas iniciais, o valor de 10 é usado como padrão para todos os casos, uma vez que corresponde ao menor tempo computacional.

Para as demais temperaturas  $T_i$  ( $i=2\dots70$ ), o ponto inicial usado para o método convergir para a solução em  $T_i$  é a resposta do problema  $T_{i-1}$ . Dessa forma, o número total de problemas *NLP* resolvidos é 79 para a curva completa de fusão. O modelo apresenta 170 variáveis e 187 restrições.

Entre os 6 *solvers* testados, CONOPT3, LINDOGlobal e CoinIopt convergiram para soluções do problema, enquanto BARON, MINOS e SNOPT não convergiram para ótimos locais em nenhuma das temperaturas do intervalo -20 °C a 49 °C (usando as configurações *default*). A Tabela 8 resume os resultados obtidos para CONOPT3, LINDOGlobal e CoinIopt. Cada problema foi rodado 10 vezes, o que totaliza 2370 problemas (10x79x3). O tempo total decorrido e o número de falhas (problemas que não convergiram) está relacionado a toda a curva de fusão do óleo de palma. Por outro lado, o tempo de CPU e o número de iterações se referem a um valor médio por cada problema de otimização.

Tabela 8: Resultados computacionais de três solvers utilizados na resolução do problema de minimização da Energia Livre de Gibbs.

	Tempo Consumido	Tempo de CPU (s)	Número de Iterações	Número de Falhas	Função Objetivo
<b>CONOPT3</b>	31s	0.179	85.94	0	0*
<b>LINDOGlobal</b>	3h 46min 35s	105.557	1429377.00	8	+0.01%
<b>CoinIopt</b>	3h 18min 34s	8.733	778.72	24	+3.29%

\*A função objetivo fornecida pelo solver CONOPT3 é tomada como referência (menor valor atingido).

Pode ser notado que apesar dos *solvers* LINDOGlobal e CoinIopt terem convergido para soluções, eles falharam em alguns pontos (temperaturas). LINDOGlobal falhou em 8 de 79 problemas : em 3 deles ( $T = -19, -13$  e  $-8^{\circ}\text{C}$ ), o método terminou normalmente, mas com solução inviável para o modelo; em 5 problemas ( $T = -20, -10, -7, 5$  e  $49^{\circ}\text{C}$ ) o método foi automaticamente interrompido por ter excedido o tempo máximo permitido (1000 segundos).

Ainda de acordo com a Tabela 8, CoinIopt apresentou mais pontos sem resultados (24 de 79). Em 12 desses 24 pontos, o solver encontrou algum tipo de dificuldade e não conseguiu continuar. A mensagem fornecida pelo GAMS não permitiu rastrear a origem da não convergência nesses pontos. Em 10 pontos, o método atingiu o tempo máximo permitido (1000 segundos). Em 1 ponto ( $T = 39^{\circ}\text{C}$ ) nenhuma solução viável foi obtida, provavelmente pelo fato de que no ponto anterior ( $T = 38^{\circ}\text{C}$ ), não havia solução obtida para iniciar o método, uma vez que em  $38^{\circ}\text{C}$  o tempo máximo foi atingido. No ponto  $T = -19^{\circ}\text{C}$  o resultado obtido era viável, mas não correspondia a um ótimo.

Dessa forma, em relação a efetividade, CONOPT3 forneceu os melhores resultados (100%), seguido por LINDOGlobal (89,87%) e CoinIopt (69,62%). Em termos de eficiência, a ordem decrescente é CONOPT3, CoinIopt e LINDOGlobal (tempo de CPU ou tempo total consumido considerados). O fato de que em 5 pontos, o solver LINDOGlobal parou após ter alcançado o tempo máximo permitido poderia sugerir que estes pontos penalizaram o tempo total (eficiência) deste método. No entanto, os tempos médios mostrados na Tabela 8 são calculados levando em conta apenas os pontos onde houve convergência para uma solução (ótimo local), indicando que a eficiência relativa apresentada está relacionada de fato com a habilidade do método de convergir para soluções do problema considerado.

No que diz respeito à precisão, as diferenças entre estes 3 métodos na função objetivo em cada ponto não é significativa. A diferença média entre LINDOGlobal e CONOPT3 é de 3,29 % e entre CoinIopt e CONOPT3 é de 0,01%, indicando que os 3 métodos convergiram para o mesmo valor dentro de uma tolerância de apenas 3,3 % (maior desvio no método CoinIopt, com valor da função objetivo 3,29 % maior que o

obtido pelo método do solver CONOPT 3, vide Tabela 8). Além disso, em todos as temperaturas em que os 3 métodos convergiram, as pequenas diferenças observadas na função objetivo sempre estão relacionadas a menores valores obtidos pelo CONOPT3. Dessa forma, os desvios em relação aos dados experimentais de conteúdo de gordura sólida (CGS) são avaliados apenas para o *solver* CONOPT3 e conclui-se que os 3 *solvers* apresentam a mesma precisão para problema considerado utilizando configurações *default* destes *solvers*.

BARON, MINOS e SNOPT não convergiram para soluções viáveis em nenhuma das temperaturas consideradas. Nos *solvers* MINOS e SNOPT, todos os 79 problemas foram interrompidos devido à falta de limites “para prevenir operações proibidas”. BARON não retornou nenhuma solução, apesar da mensagem de ter havido término normal do *solver*.

No entanto, conforme mencionado anteriormente, todos os *solvers* foram testados usando opções *default* de configurações. É muito provável que estes 3 métodos (BARON, MINOS e SNOPT) possam ter um desempenho sensivelmente melhor pelo ajuste dessas configurações a cada problema em particular. Como os modelos termodinâmicos, os modelos de propriedades para TAGs puros e a etapa de desenvolvimento do programa eram etapas mais críticas no trabalho, tempo e esforço foram gastos nestas direções. Reformular o código do programa em GAMS (adicionando limites superiores e inferiores a todas as variáveis e expressões) ou testar outras configurações dos parâmetros dos *solvers* são fortemente recomendadas para avaliar os métodos usados por BARON, MINOS e SNOPT para o problema em questão. No entanto, como um método geral, o *solver* CONOPT 3 foi suficiente para obter-se uma boa descrição de todos os dados experimentais de Conteúdo de Gordura Sólida que serão mostrados nas etapas seguintes.

A Figura 36 (a) apresenta a curva de fusão simulada e 7 intervalos típicos do óleo de palma (CGS máximo, mínimo e médio) observados em 244 amostras e reportados por Lin (2002). A Figura 36 (b) apresenta a curva simulada de DSC (hipótese de equilíbrio) usando as equações apresentadas para cálculo da capacidade calorífica aparente.

Curvas de DSC experimentais são altamente influenciadas por muitas variáveis, tais como “*thermal lag*”, tamanho da amostra e taxas de aquecimento/resfriamento. Dessa forma, curvas simuladas de DSC são úteis apenas como uma aproximação levando em conta a hipótese de equilíbrio (tempo infinito). No entanto, através dessas curvas, podem-se acompanhar as faixas de temperatura onde ocorrem as maiores mudanças na capacidade calorífica, uma informação útil especialmente em operações unitárias nas quais o calor absorvido ou liberado é uma variável importante.

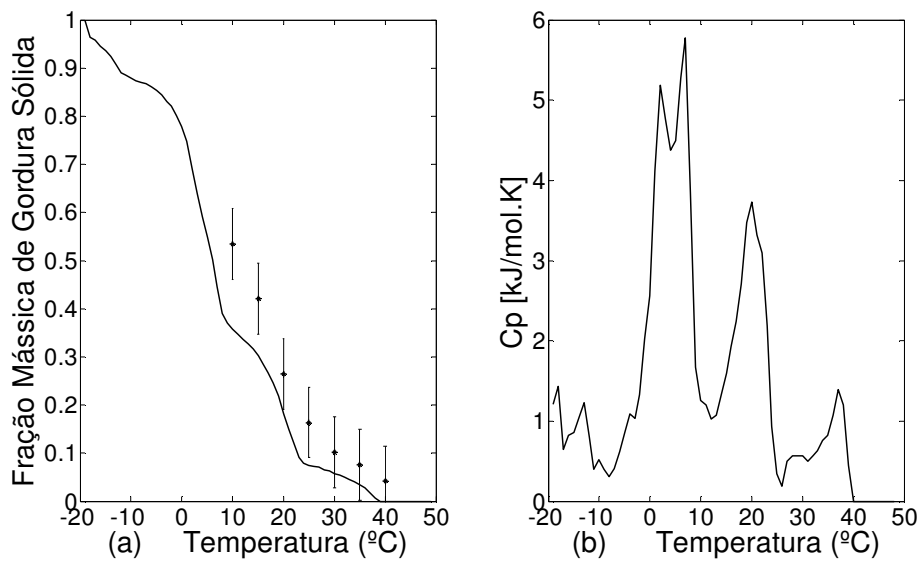


Figura 36: (a) Curva de fusão simulada e 7 intervalos típicos de CGS do óleo de palma. (b) Curva de DSC simulada para o óleo de palma.

Na Figura 36(a), pode ser notado que o modelo apresentou melhor desempenho se comparado com os menores valores observados de CGS dos óleos de palma analisados (erro médio de -3,10% em CGS) e pior desempenho se comparado com os máximos valores observados (erro médio de -13,90 % em CGS). Deve-se observar que a composição em TAGs e os dados experimentais de CGS foram obtidos de fontes diferentes na literatura; esta é uma das dificuldades em obtenção de dados para óleos vegetais: quando dados experimentais são disponíveis, a composição não o é, e vice versa. Sabe-se ainda que a composição pode mudar para um mesmo óleo vegetal, dependendo da origem, solo e clima.

No entanto, apesar destas dificuldades, o modelo descreveu bem o perfil de fusão do óleo de palma cristalizado na sua forma  $\beta'$ , considerando-se que se trata de uma ferramenta puramente preditiva, tanto sob o aspecto qualitativo quanto quantitativo. Os pontos finais de fusão são concordantes. Além disto, entre 10 °C a 20 °C, a curva simulada e os dados experimentais apresentam a mesma inclinação acentuada, enquanto que de 25 °C a 40 °C, esta inclinação é suavizada.

A Tabela 9 contém algumas estatísticas do modelo em relação aos dados experimentais. Os dados calculados da Tabela 9 e as curvas da Figura 36 referem-se aos resultados calculados com o solver CONOPT3.

Tabela 9: Valores experimentais máximos, mínimos e médios comparados com os valores calculados de conteúdo de gordura sólida para o óleo de palma.

T (°C)	CGS <sub>min</sub>	CGS <sub>max</sub>	CGS <sub>mean</sub>	CGS <sub>calc</sub>	CGS <sub>calc</sub> - GS <sub>min</sub>	CGS <sub>calc</sub> - GS <sub>max</sub>	CGS <sub>calc</sub> - GS <sub>mean</sub>
10,0	0,461	0,608	0,537	0,358	-0,103	-0,250	-0,179
15,0	0,334	0,508	0,391	0,303	-0,031	-0,205	-0,088
20,0	0,216	0,313	0,261	0,182	-0,034	-0,131	-0,079
25,0	0,121	0,207	0,163	0,075	-0,046	-0,132	-0,088
30,0	0,061	0,143	0,105	0,057	-0,004	-0,086	-0,048
35,0	0,035	0,117	0,079	0,034	-0,001	-0,083	-0,045
40,0	0,000	0,083	0,046	0,000	0,000	-0,083	-0,046
				<b>média</b>	<b>-0,031</b>	<b>-0,139</b>	<b>-0,082</b>

Sobre a curva de DSC, seu formato é típico de misturas com alto número de componentes. O número de picos não corresponde ao número de moléculas (17) pois picos em transições de fases se sobrepõem. Conforme descrito por Keller *et al.* (1996), estes picos podem não ser facilmente interpretáveis e dependem das taxas de aquecimento/resfriamento e do histórico térmico da amostra. No entanto, as curvas calculadas de Cp revelam as variações na capacidade calorífica da mistura devido à mudança de fase, indicando as regiões onde elas são mais acentuadas.

A fim de que a distribuição das moléculas nas fases sólida e líquida fosse acompanhada de forma separada com o aumento da temperatura, a fração individual de cada um dos 17 TAGs do óleo de palma foi plotada separadamente e os resultados encontram-se nas Figuras 37-40.

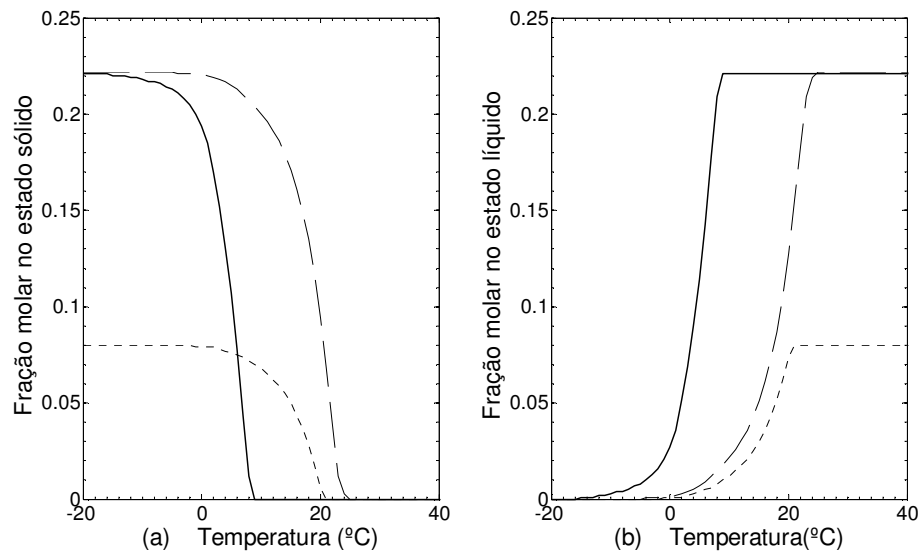


Figura 37: Fração molar no estado sólido (a) e no estado líquido (b) dos componentes do óleo de palma. PamOleOle (—), PamOlePam (— —) and PamPamOle (----).

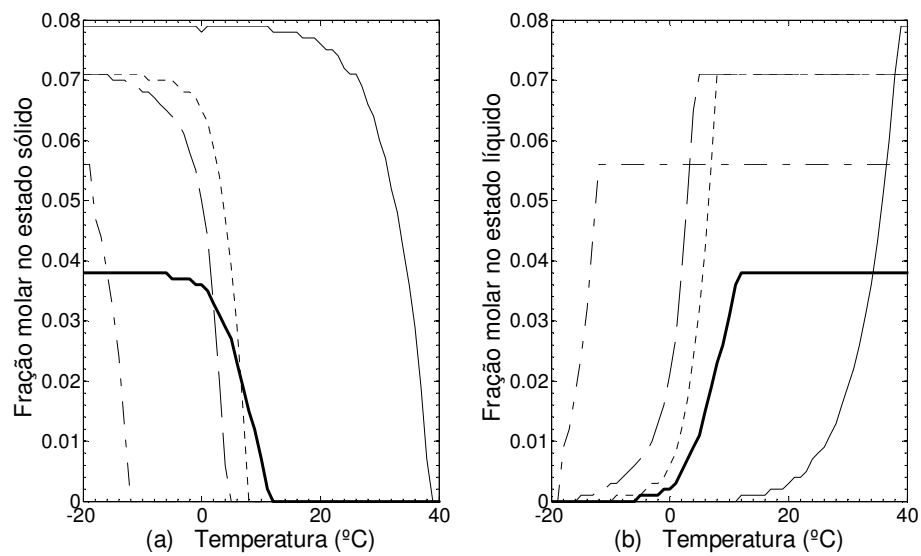


Figura 38: Fração molar no estado sólido (a) e no estado líquido (b) dos componentes do óleo de palma. PamPamPam (—), PamLinOle (— —), PamLinPam (----), OleOleOle (— -) e PamOleSte (— — —).



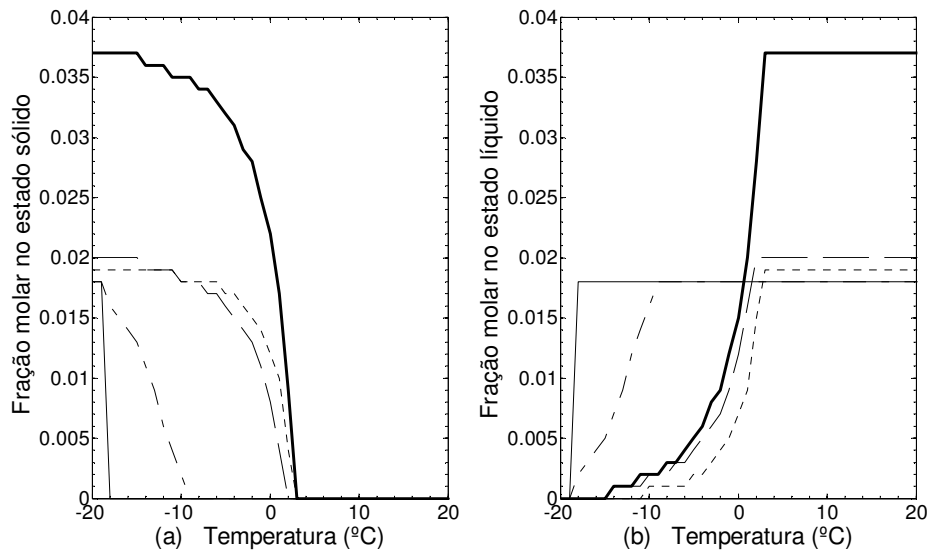


Figura 39: Fração molar no estado sólido (a) e no estado líquido (b) dos componentes do óleo de palma. PamOleLin (—), OlePamOle (— —), SteOleOle (----), OleOleLin (— ·) e OleLinOle (· · ·).

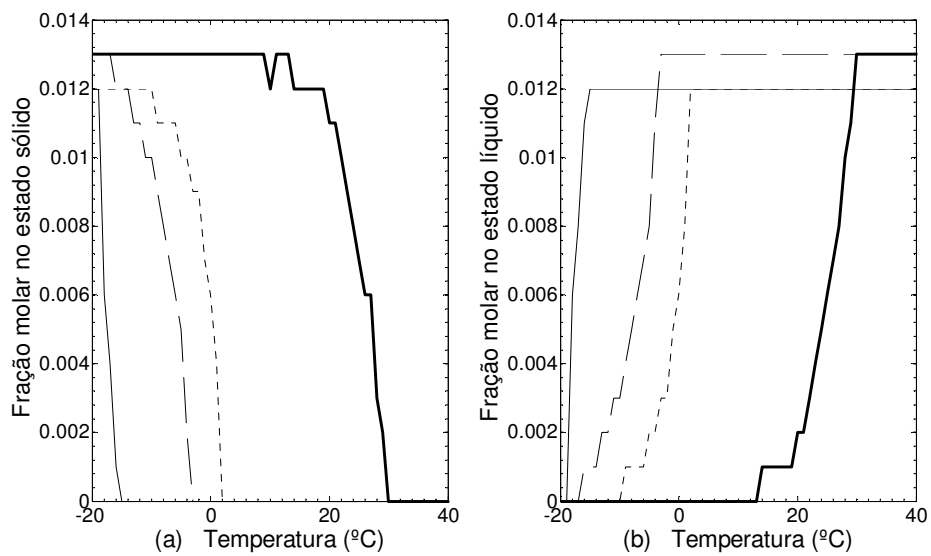


Figura 40: Fração molar no estado sólido (a) e no estado líquido (b) dos componentes do óleo de palma. PamPamSte (—), PamPamLin (— —), PamLinSte (----) e PamLinLin (— ·).

A faixa de temperatura da Figura 36 (b) foi então dividida em 4 regiões: abaixo de 0 °C, 0 °C a 10 °C, 10 °C a 25 °C e 25 °C a 40 °C. Analisando as Figuras 37 a 40, tem-se os seguintes TAGs em transição sólido-líquido no DSC da Figura 36 (b):

- Abaixo de 0 °C: PamOleOle, OleOleOle, PamLinOle, PamLinPam, PamOleLin, OlePamOle, SteOleOle, OleOleLin, OleLinOle, PamPamLin, PamLinSte e PamLinLin.
- Entre 0 e 10 °C: PamOleOle, PamOlePam, PamPamOle, PamLinPam, PamLinOle, PamOleSte, OlePamOle, SteOleOle, PamOleLin e PamLinSte.
- Entre 10 e 25 °C: PamOlePam, PamPamOle, PamPamPam, PamOleSte e PamPamSte.
- Entre 25 e 40 °C: PamPamPam e PamPamSte.

Vários componentes apresentam transições em um mesmo intervalo de temperatura. Dessa forma, seus picos se sobrepõem. Observa-se que na região abaixo de 0 °C, encontram-se 12 TAGs em transição de fases. No entanto, à exceção do PamOleOle, nenhum destes TAGs possui fração mássica maior que 10 % (Tabela 7). Excluído-se o TAG PamOleOle (que está apenas no início da sua curva de fusão, vide Figura 37), os 11 restantes somam apenas 35, 20 % em massa do óleo de palma. Por este motivo, os 4 picos nessa região são de pequena intensidade.

Na região entre 0 e 10 °C, concentram-se as transições de 10 TAGs que em conjunto correspondem a 79,01 % do óleo de palma. Por este motivo (TAGs com maior participação na mistura), nessa região ocorre o pico de maior intensidade. Entre 10 e 25 °C, observa-se a passagem para o estado líquido de 5 TAGs (42,38 % em massa do total), correspondendo ao segundo maior pico. Finalmente, acima de 25 °C, observa-se pelas Figuras 38 e 40, que apenas 2 TAGs ainda apresentam transição sólido-líquido: PamPamPam e PamPamSte. O TAG PamPamPam apresenta uma composição em fração mássica quase 6 vezes maior que a do PamPamSte; além disto, observa-se pela

Figura 38 que o TAG PamPamPam é o componente responsável pela maior parte da transição sólido-líquido nesta faixa de temperatura.

Pode-se observar ainda que a primeira molécula (dentre os TAGs PamOleOle, PamOlePam e PamPamOle) a passar totalmente para a fase líquida é o PamOleOle (Figura 37), o que é coerente com o fato de que esta é a molécula com menor ponto de fusão dentre as três, devido ao seu maior grau de insaturações (2 cadeias de ácido oléico). Além disto, um interessante dado pode ser observado: entre os TAGs PamOlePam e PamPamOle existe uma clara diferença nas curvas de fusão, apesar de serem TAGs formados pelos mesmos ácidos graxos (em tipo e quantidade): palmítico e oléico. Tal fato enfatiza a idéia de que a stereo-posição é uma importante variável intramolecular que deve ser levada em conta e propriedades físicas de TAGs tais como temperatura e entalpia de fusão devem ser calculadas com modelos que levem em conta o isomerismo posicional (grupos moleculares de ordem superior).

As Figuras 41 e 42 mostram o valor ótimo da função objetivo (Energia Livre de Gibbs) e Energia Livre de Gibbs de Excesso, respectivamente, para o intervalo de temperatura de fusão do óleo de palma. Pode ser notado que a 25°C, a Energia de Gibbs de Excesso assume o valor zero, apesar de nessa temperatura ainda existir sólido presente, conforme indica a Figura 36 (a). Isto se deve ao fato de que a partir desta temperatura a fase sólida é formada quase que exclusivamente por somente uma molécula (PamPamPam), um TAG com alto ponto de fusão (55,7 °C para transição  $\beta'$ -líquido), conforme pode ser visto nas Figuras 37 a 40.

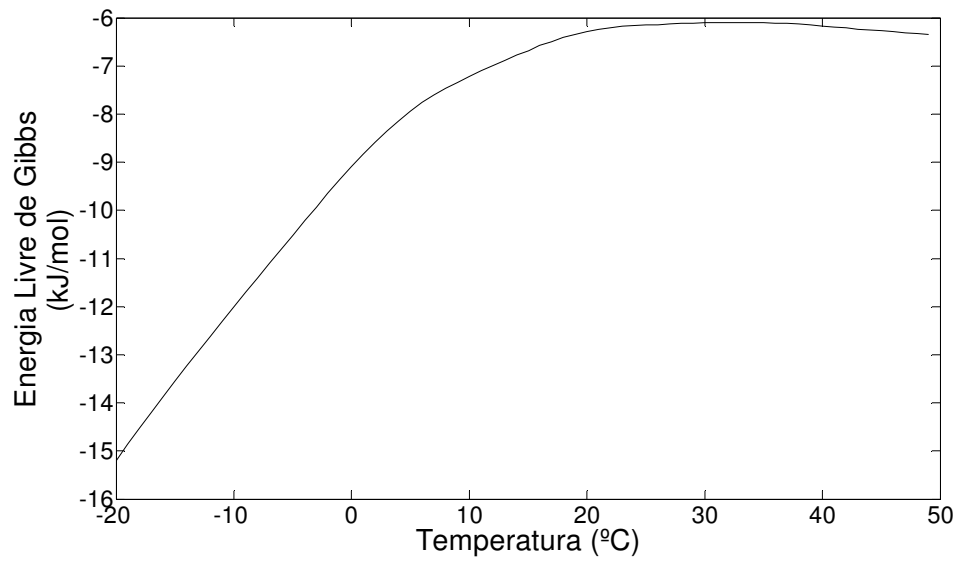


Figura 41: Energia Livre de Gibbs Vs Temperatura para o intervalo de fusão do óleo de palma.

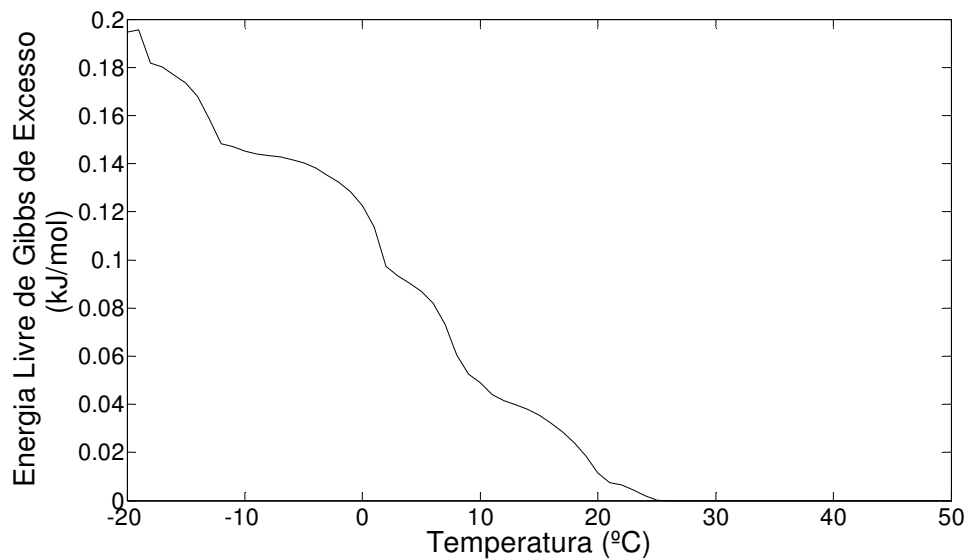


Figura 42: Energia de Gibbs de Excesso para intervalo de fusão do óleo de palma.

É importante notar que a temperatura final de fusão dos componentes individuais em misturas é geralmente menor comparada com seu estado puro, devido à presença de outras moléculas que causam distorções no arranjo cristalino ordenado da molécula comparado com cristais puros. Além disto, foi observado que apesar do TAG

PamPamSte apresentar um ponto de fusão como sistema puro um pouco maior que o PamPamPam ( $T_{\beta}=58,7^{\circ}\text{C}$ ), sua fração mássica no óleo de palma é 82,5% menor que a do PamPamPam (Tabela 7), o que justifica o TAG PamPamPam ser o último a passar para a fase líquida.

#### DSC experimental do óleo de palma

Neste trabalho foram realizados experimentos de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) utilizando-se um óleo de palma comercial. O objetivo foi avaliar a consistência dos resultados computacionais obtidos na simulação da curva de DSC (Figura 36 (b)) a partir dos modelos de equilíbrio descritos.

Inicialmente o recipiente contendo o óleo comercial foi aquecido em banho-maria de forma a fundir os triacilgliceróis cristalizados presentes. Após obter-se uma amostra totalmente líquida, foi utilizada uma massa de 9,7 mg em uma cápsula de alumínio selada para os experimentos de DSC. A amostra foi então inicialmente aquecida da temperatura ambiente (aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}$ ) até  $80^{\circ}\text{C}$ , mantida nesta temperatura durante 5 minutos, para garantir completa fusão. Em seguida, a amostra foi resfriada até  $-50^{\circ}\text{C}$  com auxílio de nitrogênio líquido e mantida nesta temperatura durante 10 minutos. Em seguida, a amostra foi reaquecida até  $80^{\circ}\text{C}$ . Esta última etapa (aquecimento de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ ) é então usada como a curva de DSC da amostra comparada com os dados calculados. A programação de temperatura foi realizada utilizando duas diferentes taxas de aquecimento/resfriamento:  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Os experimentos foram realizados em um calorímetro diferencial exploratório, modelo DSG 60 acoplado a um FC-60-A (Shimadzu).

A Figura 43 mostra os resultados experimentais e calculados. Tendo em vista que o sinal obtido pelo aparelho de DSC é expresso em mW e os valores calculados em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , as três curvas foram normalizadas de forma que a área sob as curvas seja igual a 1.

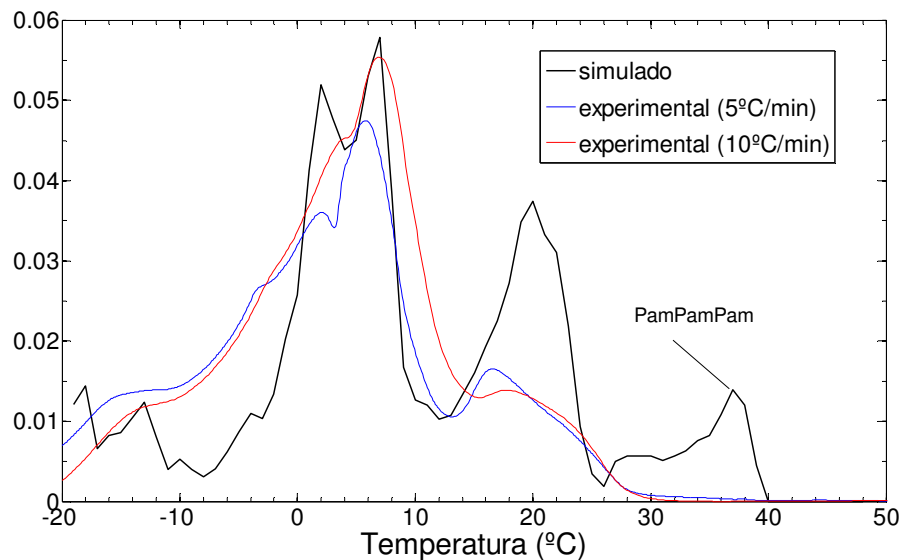


Figura 43: DSC simulado e experimental em duas taxas de aquecimento para o óleo de palma.

Uma análise comparativa dos resultados da Figura 43 revela que o modelo foi capaz de prever as duas faixas de temperatura em que ocorrem as mudanças de fase mais pronunciadas do óleo de palma avaliado: entre 0 e 10 °C e entre 15 e 25 °C. Estas duas grandes regiões de transição observadas normalmente no óleo de palma correspondem à estearina de palma (fração de alta fusão) e oleína de palma (fração de baixa fusão), separadas comumente no processamento industrial do óleo de palma. Além disto, o modelo foi capaz de detectar uma queda brusca da capacidade calorífica em torno de 12 °C revelada pelas duas curvas experimentais. Vale destacar que o formato das curvas experimentais e as temperaturas de transição obtidas no presente trabalho concordam com as curvas experimentais de DSC do óleo de palma e derivados disponíveis na literatura, como em Tan e Man (2000; 2002).

Duas diferenças surgem entre as curvas experimentais e a curva calculada pela minimização da Energia Livre de Gibbs: na faixa de temperatura entre -15 °C e 0 °C e o surgimento de um pico na curva calculada em torno de 39 °C.

Para o primeiro caso, é importante destacar que as curvas de DSC simuladas através da minimização da Energia Livre de Gibbs são obtidas levando-se em conta a hipótese de equilíbrio, ou seja, igualdade dos potenciais químicos de todas as moléculas

em todas as fases, não havendo dessa forma força motriz para transferência de massa entre as fases sólida e líquida. Isto exigiria uma taxa de aquecimento experimental muito baixa, de forma que em cada temperatura (ponto da curva), o sistema tivesse atingido o equilíbrio. Curvas experimentais são influenciadas por muitos fatores que afetam de forma significativa o formato e temperaturas de transição: resistência à transferência de calor na amostra (*thermal lag*), massa da amostra e principalmente, as taxas de aquecimento/resfriamento. O efeito destas últimas no formato das curvas de DSC para o óleo de palma e derivados pode ser observado em Tan e Man .

Wesdorp *et al.* (2005) destacam no entanto que, apesar de taxas de aquecimento/resfriamento muito baixas levarem a um *thermal lag* baixo, o sinal do DSC torna-se muito fraco, levando a ruídos consideráveis nas curvas obtidas. Em suma, as curvas experimentais estão sujeitas a estes fatores que alteram o formato e temperaturas de transição, enquanto que as curvas calculadas pelos programas desenvolvidos assumem a hipótese de que o equilíbrio foi atingido. Não obstante estas restrições, a Figura 43 indica que uma boa descrição qualitativa do formato das curvas pode ser obtida pelos modelos de equilíbrio, e que as regiões de transição de fase podem ser detectadas com boa aproximação, tornando as curvas de DSC simuladas uma maneira rápida e eficaz de avaliar novas misturas ou formulações com óleos vegetais.

A segunda diferença diz respeito ao surgimento de um pico em torno de 39 °C. Analisando-se a Figura 38, percebe-se que trata-se do TAG PamPamPam (três ácidos graxos palmíticos - C16:0 – esterificados no glicerol), uma molécula com alto ponto de fusão (44,7 °C, 55,7 °C e 65,9 °C, nas transições  $\alpha$ -líquido,  $\beta'$ -líquido e  $\beta$ -líquido respectivamente) e que representa a quarta molécula mais abundante no óleo de palma (Tabela 7). No trabalho de Tan e Man (2002), é apresentada uma curva DCS para o óleo de palma com uma taxa de aquecimento de apenas 1 °C min<sup>-1</sup>, além de curvas com 5, 10 e 20 °C min<sup>-1</sup>. No entanto, apenas na curva a 1 °C min<sup>-1</sup> é observado um pico a 41,51 °C, que não está presente nas outras curvas. Dessa forma, é reforçada a idéia discutida no parágrafo anterior: quanto mais baixa a taxa de aquecimento, mais próximo do equilíbrio o sistema se encontra. No limite (equilíbrio), há um pico em torno de 40 °C que não é detectado em taxas mais altas de aquecimento experimental apresentadas na Figura 43 (5 °C/min e 10 °C/min).

As curvas de DSC simuladas são também úteis na predição do calor de fusão de novas misturas ou misturas complexas. Como exemplo, o calor de fusão para o óleo de palma apresentado anteriormente (área sob a curva na Figura 36-b) é de 99,79 kJ/mol. Dian *et al.* (2006) apresentam valores experimentais de 71,86 kJ/mol (óleo de palma antes da interesterificação química) e de 79,15 kJ/mol (após interesterificação).

É válido lembrar que a composição do óleo de palma usada no presente trabalho não é a mesma que a usada em Dian *et al.*(2006). Composições diferentes do óleo de palma (ou de qualquer outro óleo) levam a diferentes valores da entalpia total de fusão, seja experimentalmente, seja através do cálculo da área sob a curva de simulação de DSC. Da mesma forma, muitas outras variáveis afetam a determinação experimental da curva DSC, conforme discutido anteriormente.

#### **4.3.2 Oléo de Palma e Lipídeos Estruturados**

Lipídeos estruturados do tipo MLM foram adicionados ao óleo de palma de forma a usar o modelo de ESL para predizer como propriedades de fusão deste óleo seriam afetadas pela mistura com essas moléculas de alto valor agregado. No presente trabalho, M = ácido caprílico (C8:0) e L = EPA (C20:5), DHA (C22:6), AA (C20:4) ou ácido  $\gamma$ - linolênico (C18:30).

Inicialmente, o TAG Caprílico – EPA – Caprílico foi adicionado em quantidades crescentes ao óleo de palma: 5,10,20,30,40 e 50% da massa do óleo de palma e as curvas correspondentes de fusão e DSC foram geradas. A Figura 44 apresenta as curvas de fusão simuladas das 6 misturas e do óleo de palma puro para comparação.



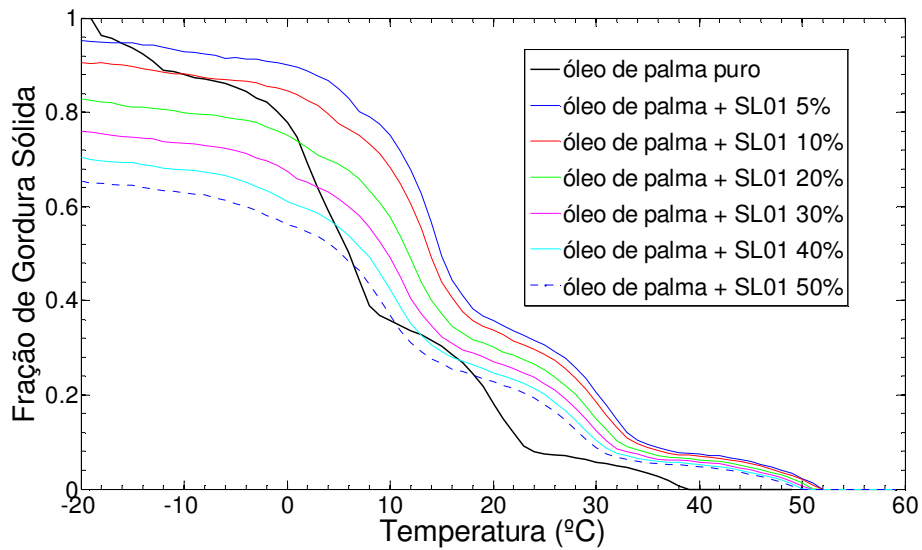


Figura 44: Curvas de fusão do óleo de palma puro e óleo de palma enriquecido com o lipídeo estruturado Caprílico – EPA – Caprílico em diferentes concentrações.

Conforme se pode observar, a adição do TAG Caprílico – EPA – Caprílico afeta fortemente a curva de fusão do óleo de palma mesmo em baixas concentrações. O óleo de palma puro é totalmente sólido a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e mesmo uma concentração de 5% do lipídeo estruturado gera alguma quantidade de líquido (cerca de 5%) a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este resultado é decorrência do fato do ácido graxo EPA (ácido (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-icosa-5,8,11,14,17-pentaenóico) possuir um ponto de fusão muito baixo ( $-54,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), devido ao alto grau de insaturações (5 ligações duplas). Com o aumento da concentração do TAG Caprílico – EPA – Caprílico, o Conteúdo de Gordura Sólida diminui a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , alcançando 65% a uma concentração de 50%. Este comportamento é constante ao longo de todo o intervalo de fusão, pois as curvas de fusão do óleo de palma enriquecido não se cruzam.

No entanto, a redução do Conteúdo de Gordura Sólida não é mantida constante ao longo de todo o intervalo de temperatura. O óleo de palma torna-se totalmente líquido antes das misturas enriquecidas com o lipídeo estruturado. De forma geral, os óleos enriquecidos possuem um intervalo de fusão estendido em ambos os lados (100% líquido e 100% sólido), com uma temperatura final de fusão aumentada em torno de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_m = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para todas as concentrações entre 5 e 50%. Tais

informações são úteis no desenvolvimento de novas misturas, tendo em vista que estas informações custam tempo e recursos financeiros para serem obtidas experimentalmente.

A Figura 45 mostra as curvas de DSC calculadas correspondentes às curvas da Figura 44. Nota-se que o formato das curvas das misturas enriquecidas é diferente da curva do óleo de palma puro, o que é um reflexo da mudança na estrutura química da mistura. Por outro lado, entre as misturas enriquecidas (mesmo tipo de moléculas), o formato da curva DSC não muda, variando apenas do ponto de vista quantitativo (composição).

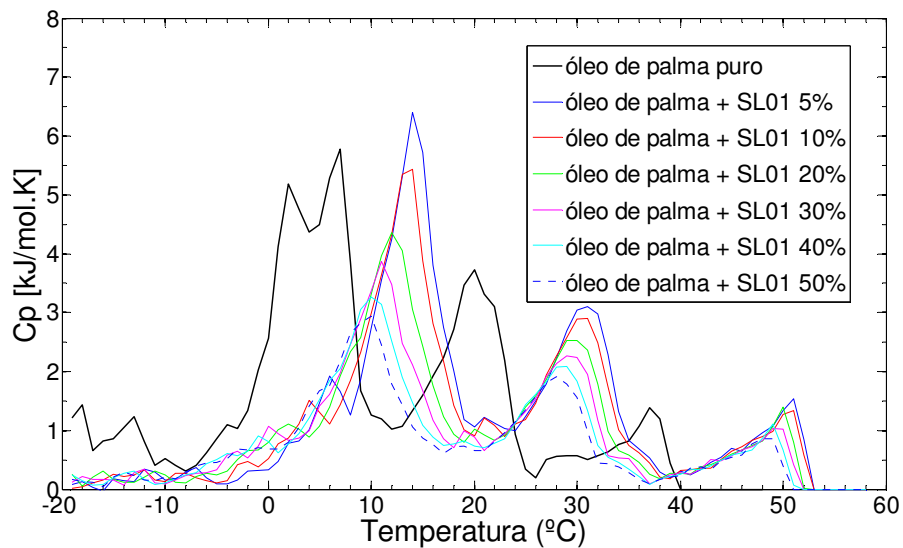


Figura 45: Curvas de DSC simuladas do óleo de palma puro e óleo de palma enriquecido com o lipídeo-estruturado Caprílico – EPA – Caprílico em diferentes concentrações.

A fim de avaliar a adição de outros lipídeos estruturados no óleo de palma, 4 moléculas Caprílico – X – Caprílico (X = EPA - C20:5, DHA - C22:6, AA - C20:4 e  $\gamma$  – linolênico - C18:3), foram adicionadas em proporção de 30% do óleo de palma puro. A Figura 46 apresenta as curvas de fusão para estas misturas enquanto a Figura 47 apresenta as curvas DSC correspondentes.

Os resultados indicam que os lípideos estruturados formados pelos ácidos EPA, DHA e AA baixam a fração de sólidos a  $-20^{\circ}\text{C}$  comparados com óleo de palma puro, enquanto que a adição do TAG com ácido  $\gamma$ -linolênico aumenta o início da fusão em  $18^{\circ}\text{C}$ . Entre estes 4 ácidos graxos, o ácido  $\gamma$ -linolênico possui 3 ligações duplas (C18:3) enquanto que os ácidos EPA, DHA e AA possuem 5, 6 e 4 ligações duplas respectivamente. Dessa forma, o efeito do decréscimo do Conteúdo de Gordura Sólida é mais pronunciado nestes últimos.

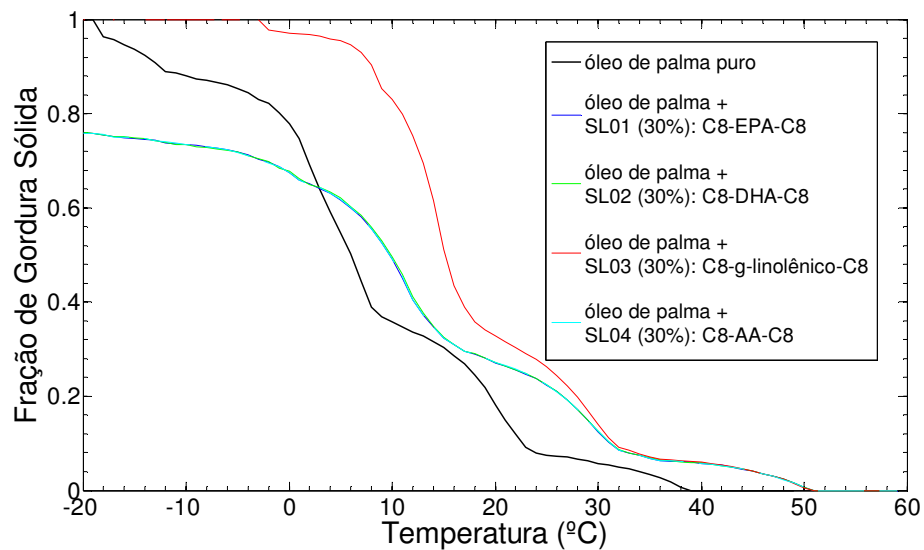


Figura 46: Curvas de fusão do óleo de palma puro e óleo de palma enriquecido com diferentes lipídeos estruturados a 30%.

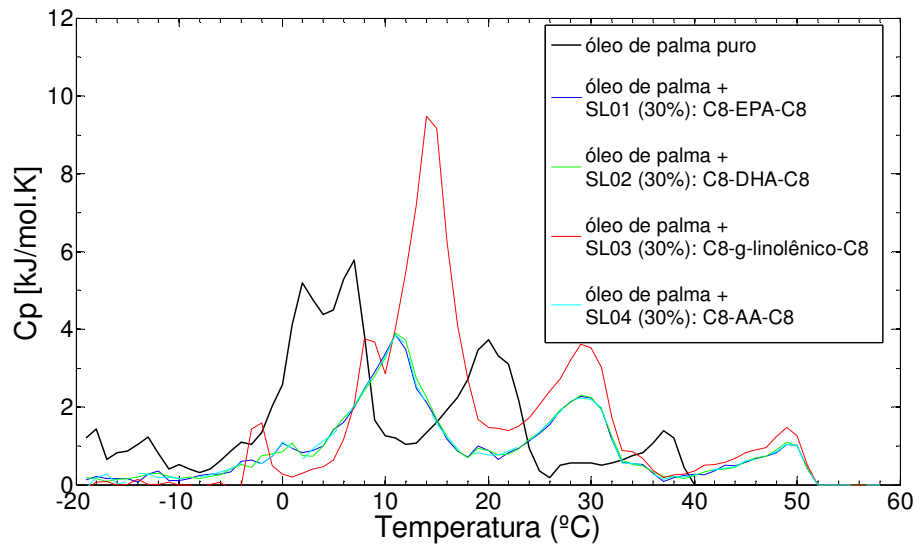


Figura 47: Curvas de DSC simuladas do óleo de palma puro e óleo de palma enriquecido com diferentes lipídeos estruturados a 30%.

Como no caso anterior, o formato das curvas difere da curva para o óleo de palma puro, como um reflexo da mudança da estrutura química (adição de uma nova molécula); além disto, as curvas diferem entre si devido ao fato de que a cada curva corresponde um lipídeo estruturado diferente.

### 4.3.3 Manteiga de Cacau

A manteiga de cacau possui uma propriedade bastante peculiar que a torna única dentre as gorduras naturais: funde em um intervalo pequeno de temperatura imediatamente inferior à temperatura da boca, proporcionando uma sensação refrescante, nítida e não gordurosa no palato (Pantzaris e Basiron, 2002). Sua composição particular em TAGs é responsável por essas características sensoriais altamente desejáveis. Segundo Osborn e Akoh (2002), um ponto de fusão nítido é indicativo de sensações refrescantes na boca em chocolates. Dessa forma, reduzir o intervalo de temperatura na curva do Conteúdo de Gordura Sólida (CGS) Vs temperatura é uma forma de melhorar o desempenho sensorial de Equivalentes da Manteiga de Cacau (CBE) e Substitutos da Manteiga de Cacau (CBR e CBS).

O modelo do Equilíbrio Sólido-Líquido do presente trabalho foi então novamente confrontado com dados experimentais, utilizando a manteiga de cacau, uma mistura complexa que apresenta 6 diferentes polimorfos (Wille e Lutton, 1966; Loisel, Keller *et al.*, 1998). Os dados experimentais de Conteúdo de Gordura Sólida foram obtidos do trabalho de Won (1993) e a composição em TAGs (Tabela 10) de Lipp *et al.* (2001).

Tabela 10: Composição em TAGs da manteiga de cacau.

<b>TAG</b>	<b>Fração mássica (%)*</b>	<b>Fração mássica normalizada (%)</b>
PamOleSte	40,20	41,36
SteOleSte	21,70	22,32
PamOlePam	13,90	14,30
SteOleOle	6,70	6,89
PamOleOle	5,80	5,97
PamLinSte	3,90	4,01
PamLinPam	1,70	1,75
PamLinOle	0,90	0,92
OleOleOle	0,70	0,72
PamPamSte	0,60	0,62
SteSteSte	0,60	0,62
PamSteSte	0,50	0,51
Outros	2,80	0,00
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

\*Fonte: (Lipp, Simoneau *et al.*, 2001).

Esta composição inclui 12 TAGs (saturados e insaturados) que representam 97,2 % em massa da manteiga de cacau. Outros componentes (2,8% do total) foram descartados. A Figura 48 (a) apresenta a curva de fusão calculada com 5 pontos experimentais e a Figura 48 (b) a curva de DSC simulada pelo modelo.

Os resultados do modelo são consistentes com os dados experimentais, apesar de superestimar o ponto final de fusão em 10°C. De uma forma geral, há uma representação qualitativa satisfatória dos dados, com uma concordância quantitativa geral em torno de 15%, apesar das simplificações assumidas (não contemplação de polimorfos existentes diferentes de  $\alpha$ ,  $\beta'$  e  $\beta$ ).

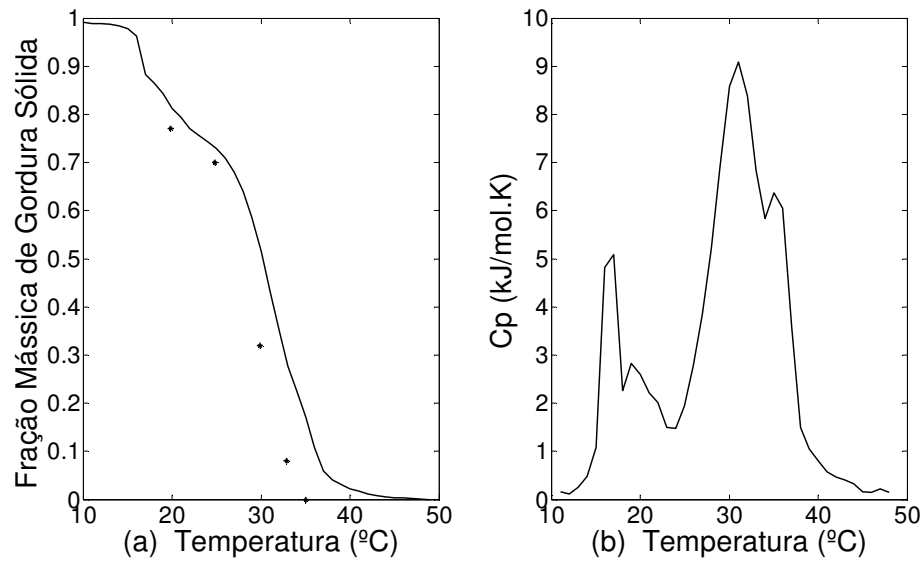


Figura 48: (a) Curva de fusão simulada e (b) curva de DSC simulada para a manteiga de cacau.

Pode-se ainda perceber o menor intervalo de fusão da manteiga de cacau (Figura 48a) comparado com o do óleo de palma (Figura 36a); o intervalo de fusão para a primeira é de 30°C enquanto que para o segundo é de 60°C. Em relação à curva de DSC, observam-se picos mais espalhados, correspondendo às transições de fase. Vale ressaltar que os valores calculados de  $C_p$  na Figura 48 (b) são obtidos usando a hipótese de equilíbrio, e curvas experimentais são dependentes das taxas de aquecimento/resfriamento nas quais aspectos cinéticos estão envolvidos.

## 4.4 Misturas de óleos vegetais

### 4.4.1 Simulação de Misturas e Reação de Interesterificação em blends binários

O número de TAGs resultantes de uma simples mistura física é grande. Os óleos vegetais naturais mais simples possuem de 6 a 8 ácidos graxos (caso da estearina de palma e óleo de canola). Se considerarmos um caso “simples” de mistura física a 50% destes dois óleos, 92 triacilgliceróis diferentes estarão teoricamente presentes na mistura final, considerando apenas as moléculas com fração molar não desprezível. Este valor depende da fração de cada ácido presente nos óleos originais, mas dada a natureza combinatória do problema, o número de moléculas formadas é sempre grande. Muitas moléculas, no entanto, apresentam uma fração desprezível da composição total. A Tabela 11 apresenta as faixas de composição e o número de moléculas correspondentes para o caso de uma mistura entre estearina de palma e óleo de canola, também conhecido como colza (*Brassica napus*).

Tabela 11: Número de TAGs considerados e a respectiva fração mássica da mistura estearina de palma-óleo de canola.

Faixa de Composição x (% mássico)	Número de TAGs
$x \leq 0,01$	43
$0,01 < x \leq 1$	31
$1 < x \leq 10$	16
$x > 10$	2
<b>Total</b>	<b>92</b>

Percebe-se que, apesar do grande número de moléculas (92), apenas 2 TAGs (Ole-Ole-Ole e Pam-Pam-Pam) apresentam uma fração maior que 10% da composição da mistura. No entanto, apesar dos outros triacilgliceróis representarem uma pequena fração da mistura se tomados individualmente, o grande número de moléculas, isto é, o efeito cumulativo tem grande influência nas propriedades da mistura (as 90 moléculas restantes representam juntas 74,43 % em massa da mistura).

Estas considerações foram feitas com base na mistura estearina de palma (POS) e óleo de canola (CO) apenas para termos exemplos numéricos concretos, mas as

conclusões podem ser estendidas aos demais casos de mistura física: é importante que o modelo de equilíbrio (programa GAMS) contemple um grande número de moléculas geradas pelo programa VOSTAT.exe de forma a ter-se uma fração representativa da mistura.

No entanto, surge um *trade-off*: quanto maior o número de TAGs considerados, melhor representada é a mistura; porém, aumenta-se o tempo computacional e a incerteza devida a imprecisões nas propriedades usadas dos componentes puros. Para uma mistura com  $m$  moléculas (TAGs), um arquivo txt contendo  $m \times 6$  propriedades deve ser fornecido ao programa em GAMS (cada molécula apresenta 3 valores de entalpia de fusão e 3 temperaturas de fusão). Portanto, para o caso de 92 moléculas, 552 propriedades devem ser conhecidas ou calculadas.

Na interesterificação química este efeito é ainda mais pronunciado. Sendo uma reação onde os ácidos graxos são redistribuídos aleatoriamente, um importante efeito da interesterificação química (e que a diferencia do método enzimático) é a formação de um número ainda maior de TAGs a partir de uma mistura cujo número de moléculas já é, como mostrado, grande.

A Tabela 12 mostra alguns resultados comparativos entre o número de TAGs gerados pelo modelo de mistura física e após a simulação da reação de interesterificação. O número elevado de moléculas reforça um argumento previamente desenvolvido: o modelo termodinâmico deve ser mantido o mais simples possível, pois os esforços computacionais já são exigidos por duas outras etapas essenciais.

Tabela 12: Número de moléculas (TAGs) antes e após a reação de interesterificação. Valores calculados.

<b>Blend</b>	<b>Número de Moléculas (Mistura)</b>	<b>Número de Moléculas (Após reação)</b>
<b>CO-FHPOS 30/70</b>	96	162
<b>CO-FHPOS 70/30</b>	99	151
<b>CO-POS 50/50</b>	92	98
<b>CO-POS 60/40</b>	92	103
<b>CO-POS 40/60</b>	107	122
<b>CSO-POS 70/30</b>	93	100



A primeira é a otimização (minimização) da Energia Livre de Gibbs do sistema, desenvolvida neste trabalho. A segunda (a ser desenvolvida em trabalhos futuros) é a exploração do espaço de soluções para uma busca inversa PM2AC, onde a existência de variáveis de decisão contínuas e binárias torna o problema do tipo NP-hard.

Apesar da formação de um grande número de moléculas, elas são semelhantes entre si do ponto de vista da natureza química, havendo diferenças apenas em tamanho das cadeias e grau de saturações. Isto torna o modelo de Margules baseado em correlações adequado ao problema, uma vez que os parâmetros foram determinados a partir de dados experimentais específicos para TAGs.

A Figura 49 (a) mostra a fração mássica de cada molécula presente no *blend* CO-FHPOS 30/70 antes e depois da reação. Percebe-se que poucos TAGs (cerca de 10) possuem concentração maior que 5% em massa nos *blends*; por outro lado, muitos TAGs, embora individualmente em baixa concentração, somados representam uma fração expressiva da mistura. Na Figura 49 (b) é mostrada a concentração cumulativa dessas moléculas. Para uma dada fração da mistura, o número de TAGs que devem ser considerados é sempre maior no *blend* interesterificado, devido à formação de inúmeros TAGs pela redistribuição dos ácidos graxos, conforme comentado anteriormente. Por exemplo, os 10 primeiros TAGs mais presentes representam 80 % em massa do *blend* antes da reação, enquanto que, considerando o *blend* após a reação, os 10 primeiros TAGs representam menos de 60 % do total.

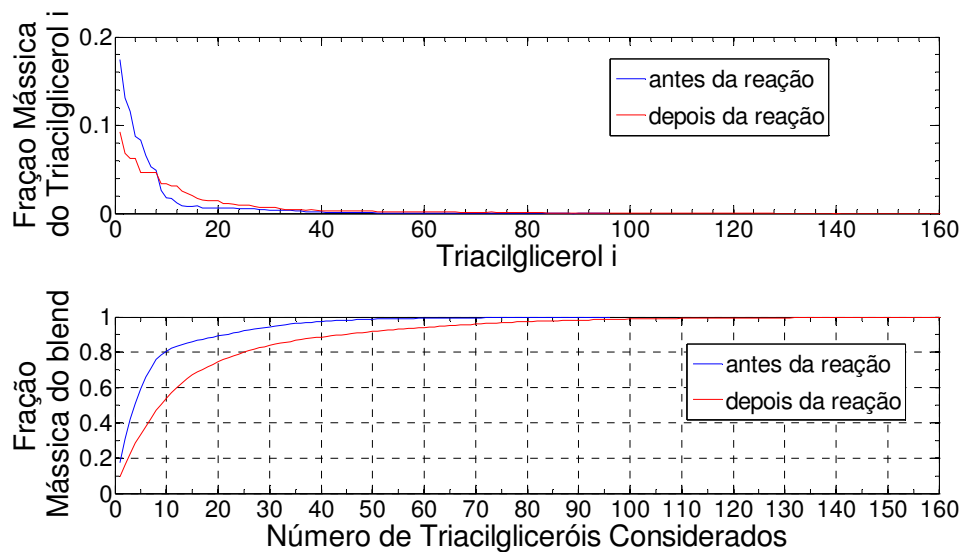


Figura 49: (a) Concentração de mássica de cada TAG presente no *blend* CO-FHPOS 30/70 antes e depois da reação. (b) Fração mássica cumulativa do *blend* CO-FHPOS 30/70 em relação ao número de TAGs.

Como não se sabia *a priori* quantos TAGs seriam necessários incluir no modelo para representar satisfatoriamente os resultados experimentais levando em conta os *trade-offs* apresentados, diversos testes foram realizados inicialmente com a mistura CO-FHPOS 30/70 (óleo de canola e estearina de palma totalmente hidrogenada, 30 e 70 % respectivamente), variando o número de TAGs a serem usados no problema de otimização (ESL). A Figura 50 apresenta a curva de fusão da mistura e os dados experimentais obtidos de Karabulut *et al.* (2004) utilizando 9,10,11,12,13 e 14 TAGs. Na simulação, o polimorfo no estado sólido é o polimorfo  $\beta'$ .

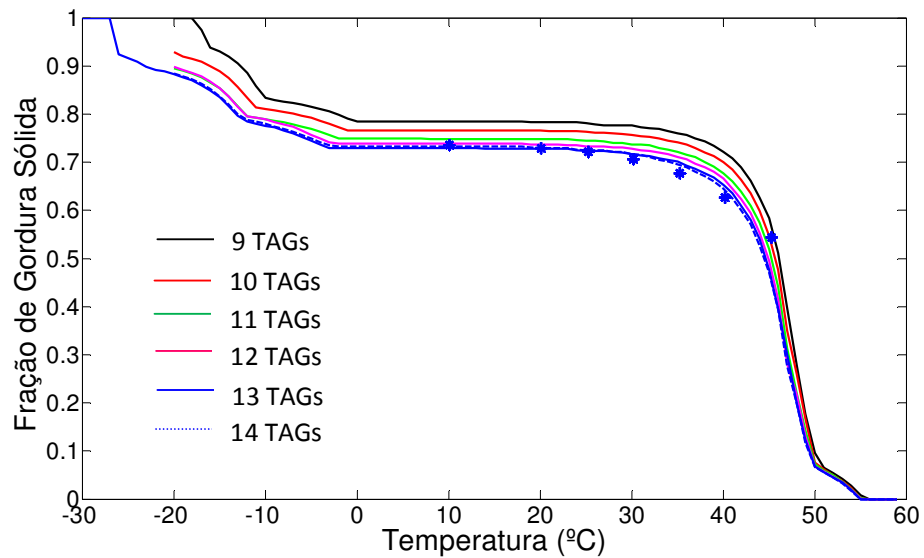


Figura 50: Curvas de Fusão para a mistura CO/FHPOS 30-70 com diferentes números de TAGs.

Percebe-se que o melhor desempenho do modelo em relação aos dados experimentais foi obtido com 13 TAGs. Com 14 moléculas o desempenho é equivalente em termos de precisão, mas o tempo computacional é maior. Além disto, para 10,11 e 12 TAGs, o *solver* CONOPT 3 falhou em encontrar um ótimo local para a função objetivo (mínima Energia Livre de Gibbs) nas etapas finais da cristalização. Por este motivo, as curvas mostradas não contemplam as regiões próximas de CGS=1. A Figura 51 apresenta as curvas de DSC calculadas para os testes realizados com a mistura CO-FHPOS 30/70.

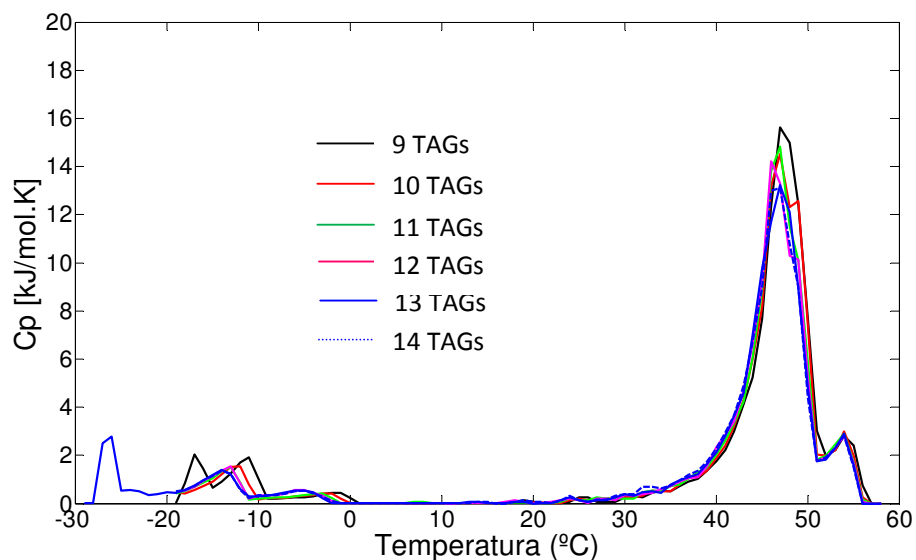


Figura 51: Curva de DSC calculadas para a mistura CO/FHPOS 30-70 com diferentes números de TAGs.

A Tabela 13 mostra a fração da mistura alcançada com cada número de TAGs considerados, juntamente com o tempo computacional para calcular-se a curva completa e o valor da entalpia de fusão calculada (área sob as curvas da Figura 51).

Tabela 13: Fração mássica, tempo computacional e entalpia de fusão calculada em função do número de TAGs utilizado para descrever a mistura CO/FHPOS 30-70.

Número de TAGs	Fração Mássica (%)	Tempo Computacional	Entalpia de Fusão Calculada (kJ/kg)
9	78,65	17s	143,65
10	80,43	20s	136,10
11	82,15	23s	132,22
12	83,39	28s	131,93
13	84,28	34s	139,60
14	85,06	38s	130,11

Tendo em vista que com 13 TAGs obteve-se uma descrição satisfatória dos dados experimentais, assumiu-se que o número de moléculas a ser usado deveria ser tal que representasse no mínimo 80% da composição. Caso esta fração (80%) fosse alcançada com menos de 30 moléculas, novos TAGs poderiam ser adicionados, desde

que isto não implicasse acrescentar moléculas cujas propriedades fossem totalmente desconhecidas. Com este procedimento, várias misturas e produtos de interesterificação química foram testados e os resultados computacionais comparados com dados experimentais obtidos de Karabulut *et al.* (2004). Os óleos usados foram: CO-FHPOS (óleo de canola - estearina de palma totalmente hidrogenada), CSO-FHPOS (óleo de semente de algodão - estearina de palma totalmente hidrogenada), CO-POS (óleo de canola - estearina de palma) e CSO – POS (óleo de semente de algodão - estearina de palma).

A Tabela 14 mostra a composição em ácidos graxos láuricos (Lau), mirístico (Myr), palmítico (Pam), esteárico (Ste), Oléico (Ole), linoleico (Lin) e linolênico (aLn) determinada experimentalmente (Karabulut, Turan *et al.*, 2004) e calculada pelo programa VOSTAT para 4 *blends* em diferentes frações de cada óleo.

Da Tabela 14 podemos perceber que o programa é capaz de reproduzir satisfatoriamente os ácidos graxos presentes na mistura, quaisquer que sejam as proporções usadas. Vale destacar que os resultados calculados são gerados por simples balanço de massa nos ácidos dos óleos do *blend* em questão, mas confrontar os dados com os valores experimentais (obtidos por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos-FAMES) é útil para testar o código quanto a eventuais erros de programação. Além disto, os dados da Tabela 14 revelam que os cálculos computacionais podem ser usados para descrever os *blends* binários em termos de ácidos graxos, sem nenhuma perda qualitativa ou quantitativa em relação aos dados originados pela técnica experimental. Os desvios médios absolutos são de 0,06 (ácido láurico), 0,07 (ácido mirístico), 1,60 (ácido palmítico), 0,94 (ácido esteárico), 1,33 (ácido oléico), 1,06 (ácido linoléico) e 0,21 (ácido linolênico).

A Figura 52 apresenta as curvas de fusão do *blend* CO-FHPOS (óleo de canola - estearina de palma totalmente hidrogenada) a 30% e 70% respectivamente, enquanto que a Figura 54 apresenta o mesmo *blend* a 70% e 30% respectivamente. As respectivas curvas DSC de equilíbrio calculadas são mostradas nas Figuras 53 e 55.

Tabela 14: Composição em ácidos graxos (experimental e calculada) para diferentes misturas em diferentes proporções (% molar).

Blend CO/FHPOS (% / %)	Lau C12:0		Myr C14:0		Pam C16:0		Ste C18:0		Ole C18:1		Lin C18:2		aLn C18:3	
	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
30/70	1,50	1,41	1,40	1,41	38,70	40,39	28,10	28,80	20,60	19,50	6,80	6,30	2,00	2,10
40/60	1,20	1,26	1,10	1,18	33,40	35,06	24,00	24,94	27,30	26,25	9,00	8,56	2,60	2,73
50/50	0,90	1,05	0,80	1,00	25,80	30,00	18,20	21,11	36,80	32,72	12,20	10,70	3,50	3,41
60/40	0,80	0,81	0,80	0,81	23,40	25,22	16,30	17,36	39,90	39,00	13,20	12,60	3,80	4,20
70/30	0,70	0,61	0,60	0,61	18,60	20,17	12,60	13,52	45,90	45,50	15,20	14,70	4,40	4,90
<b>Desvio médio</b>	0,08		0,06		2,19		1,31		1,51		0,71		0,24	
<b>Blend CSO/FHPOS (% / %)</b>														
30/70	1,60	1,47	1,60	1,57	46,20	45,56	29,80	28,92	4,90	5,38	15,40	16,97	0,00	0,12
40/60	1,30	1,26	1,50	1,46	41,30	42,31	23,70	25,13	7,40	7,03	24,30	22,63	0,00	0,16
50/50	0,90	1,05	1,20	1,35	39,60	39,06	23,70	21,35	7,90	8,69	25,90	28,29	0,20	0,20
60/40	0,70	0,84	1,00	1,24	39,10	35,81	22,20	17,56	8,50	10,35	27,80	33,95	0,20	0,24
70/30	0,70	0,63	1,10	1,13	31,30	32,56	13,20	13,77	12,40	12,01	40,40	39,61	0,20	0,28
<b>Desvio médio</b>	0,11		0,10		1,35		1,97		0,78		2,51		0,08	
<b>Blend CO/POS (% / %)</b>														
30/70	0,20	0,21	0,90	0,87	41,70	41,24	4,10	3,73	39,60	41,00	10,70	10,90	1,90	2,05
40/60	0,20	0,18	0,80	0,76	37,40	36,02	3,70	3,47	42,30	44,43	12,00	12,40	2,40	2,73
50/50	0,10	0,15	0,70	0,65	32,30	30,80	3,40	3,20	45,70	47,88	13,50	13,91	3,00	3,40
60/40	0,10	0,18	0,60	0,76	26,90	36,02	3,10	3,47	49,10	44,43	15,00	12,40	3,60	2,73
70/30	0,10	0,09	0,50	0,43	20,50	20,35	2,90	2,71	53,50	54,73	16,50	16,90	4,20	4,78
<b>Desvio médio</b>	0,03		0,07		2,52		0,27		2,32		0,80		0,47	
<b>Blend CSO/POS (% / %)</b>														
30/70	0,20	0,21	1,10	1,08	47,10	46,67	4,20	3,87	25,60	26,59	21,20	21,45	0,20	0,12
40/60	0,20	0,18	1,10	1,04	43,30	43,26	3,90	3,66	24,70	25,22	26,30	26,48	0,10	0,16
50/50	0,10	0,15	1,00	1,00	40,70	39,86	3,70	3,46	22,60	23,84	31,10	31,49	0,20	0,20
60/40	0,10	0,12	0,90	0,96	36,30	36,45	3,40	3,25	22,10	22,47	36,40	36,51	0,20	0,24
70/30	0,10	0,09	0,90	0,92	32,80	33,04	3,10	3,04	20,60	21,10	41,60	41,53	0,30	0,28
<b>Desvio médio</b>	0,02		0,03		0,34		0,20		0,72		0,20		0,04	

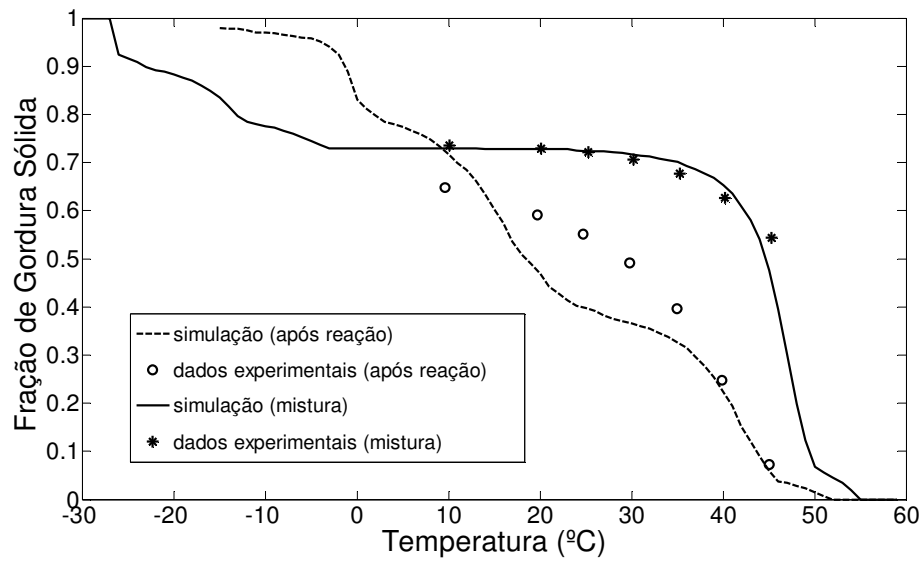


Figura 52: Curvas de fusão para mistura CO/FHPOS 30-70 antes e após a reação de interesterificação.

Nota-se que para o *blend* CO-FHPOS 30-70, o modelo computacional preditivo teve melhor desempenho em reproduzir os dados experimentais de CGS da mistura física que os dados de CGS após a interesterificação. Neste caso, a mistura física é representada computacionalmente por 13 TAGs (conforme explicado anteriormente), correspondendo a 84,28% em massa do total, enquanto que o produto da interesterificação contempla 30 TAGs, correspondendo a 83,96% em massa da composição total. Mais uma vez podemos perceber o efeito da interesterificação química: antes da reação 13 moléculas correspondiam a 84,28 % da composição; após a reação, são necessárias 30 moléculas para contemplar uma fração mássica semelhante.

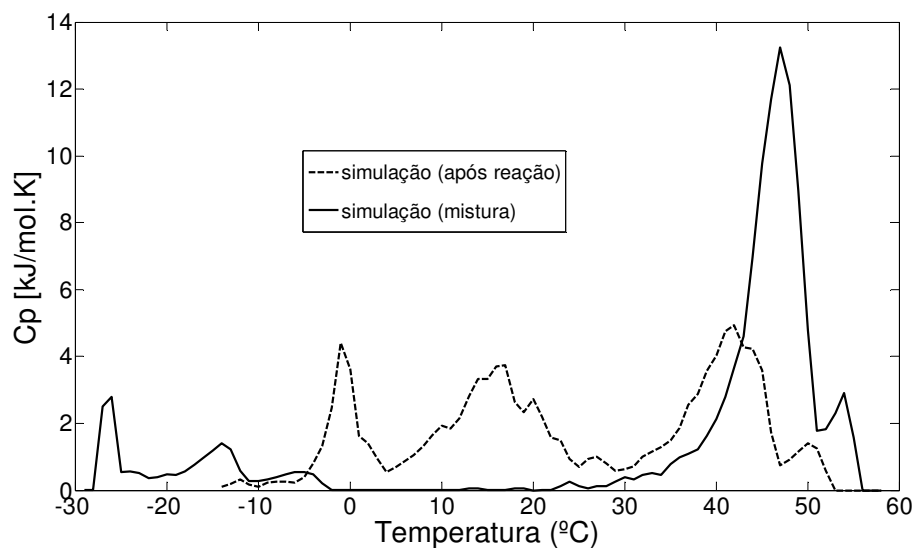


Figura 53: Curvas de DSC calculadas para mistura CO/FHPOS 30-70 antes e após a reação de interesterificação.

A área sob as curvas de DSC (entalpias de fusão calculadas) encontra-se na Tabela 15. Para o *blend* CO-FHPOS 30-70, estes valores são de 139,60 kJ/kg e de 136,47 kJ/kg para mistura e interesterificação, respectivamente. Conforme pode ser percebido na Figura 52, a reação química entre os óleos diminui o conteúdo de gordura sólida em toda a faixa experimental de temperatura (10 a 45°C). Tal fato se reflete na entalpia de fusão, que é reduzida em 2,2%. A forma cristalina de ambas as curvas é o polimorfo  $\beta'$ .

Tabela 15: Tempo computacional para cálculo de curva de fusão e entalpia de fusão calculada de diversas misturas (antes e após a reação).

	Antes da Reação		Após a Reação	
	Tempo Computacional	Entalpia de Fusão (kJ/kg)	Tempo Computacional	Entalpia de Fusão (kJ/kg)
<b>CO/FHPOS 30/70</b>	31 s	139,60	1 min 9s	136,47
<b>CO/FHPOS 70/30</b>	36 s	109,23	3 min 56 s	132,62
<b>CO/POS 50/50</b>	1 min 23 s	138,66	32 s	104,65
<b>CO/POS 60/40</b>	1 min 50 s	130,12	54 s	95,49
<b>CO/POS 40/60</b>	7 min 20 s	135,91	1 min 37 s	110,40
<b>CSO/POS 70/30</b>	2 min 16 s	129,57	1 min 11 s	101,48



A Figura 54 apresenta as curvas de fusão para a mistura e produto da interesterificação para o *blend* CO-FHPOS 70-30. Conforme pode ser visto, o CGS deste *blend* é bastante inferior ao *blend* anterior (30-70), tanto para a interesterificação quanto para a mistura. Isso é reflexo do aumento do componente de baixa fusão (óleo de canola), que neste caso representa 70% da mistura. Percebe-se que entre -5 °C e 25 °C o CGS da mistura varia muito pouco com a temperatura, permanecendo em torno de 30% e em seguida sofrendo uma redução brusca. Já após a interesterificação, o decréscimo do CGS é contínuo até a fusão total da mistura em torno de 40°C.

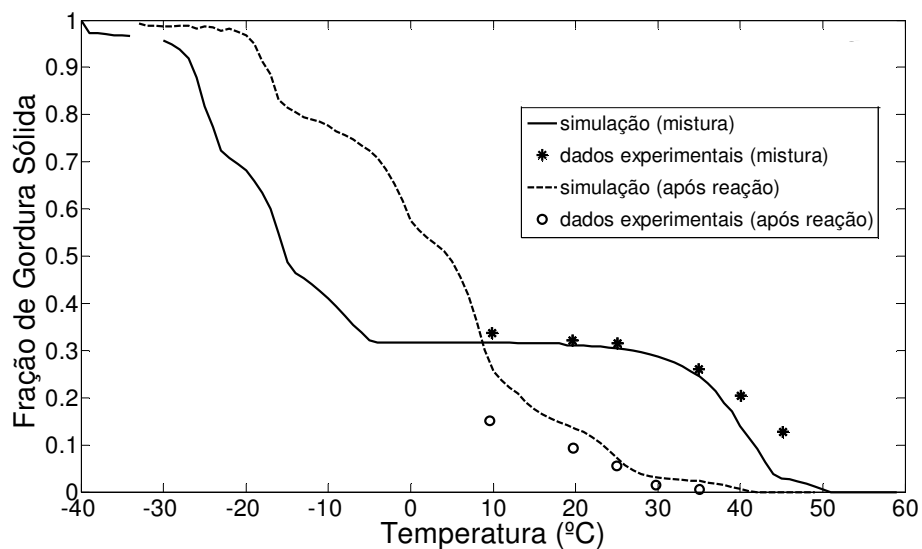


Figura 54: Curvas de fusão para mistura CO/FHPOS 70-30 antes e após a reação de interesterificação.

Nas Figuras 54 e 55, percebe-se uma descontinuidade nas curvas da mistura em torno de -35°C causada pelo fato do algoritmo do GAMS não ter convergido para soluções do mínimo da Energia de Gibbs nesta faixa de temperatura. O tempo computacional reportado na Tabela 15 refere-se então apenas aos pontos onde houve convergência. Na Figura 55 encontram-se as respectivas curvas de DSC calculadas. Antes da reação, a mistura é representada no polimorfo  $\beta'$  enquanto que após a reação o polimorfo  $\beta$  descreve melhor os dados experimentais. A transição entre os polimorfos é feita computacionalmente através da restrição de composição nula nos polimorfos mais estáveis, conforme descrito anteriormente.

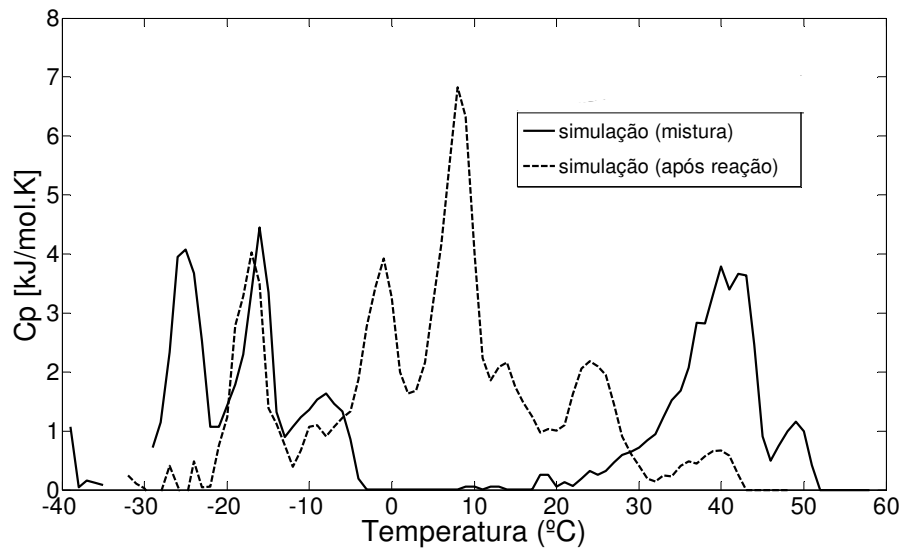


Figura 55: Curvas de DSC calculadas para mistura CO/FHPOS 70-30 antes e após a reação de interesterificação.

O *blend* CO/POS (óleo de canola-estearina de palma) antes e de depois da reação foi igualmente testado em três composições diferentes: 50% - 50% (Figuras 56 e 57), 60% - 40% (Figuras 58 e 59) e 40% - 60% (Figuras 60 e 61). Nos três casos, o estado cristalino antes da interesterificação é  $\beta$ , enquanto que após a interesterificação é  $\beta'$ . O *blend* CO/POS 50/50 é representado no modelo por 15 moléculas (antes da reação) e por 20 moléculas, após a reação de interesterificação. No primeiro caso a fração mássica corresponde a 80,13%, enquanto que no segundo, a 83,78%.

No caso do *blend* CO/POS 60/40, foram usadas 20 moléculas (86,73 % em massa) e 30 moléculas (91,79 % em massa) para representar a mistura e o produto da interesterificação, respectivamente. No *blend* CO/POS 40/60 foram usadas 30 moléculas (93,53 % em massa) e 34 moléculas (93,15 % em massa) respectivamente para mistura e produto da reação. Conforme discutido anteriormente, o número de moléculas usados representa um compromisso entre cobrir o maior número possível de moléculas geradas pelo programa VOSTAT e a disponibilidade (precisão) das propriedades destas moléculas. Além disto, a partir de certo número de TAGs usados, a percentagem da composição total vai aumentando muito lentamente com o número de TAGs acrescentados (moléculas com fração muito pequena do total).

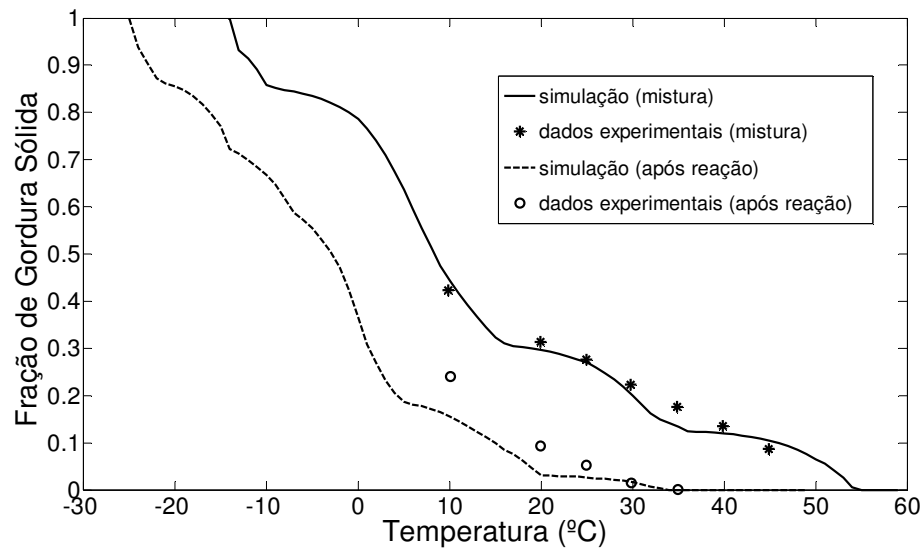


Figura 56: Curvas de fusão para mistura CO/POS 50-50 antes e após a reação de interesterificação.

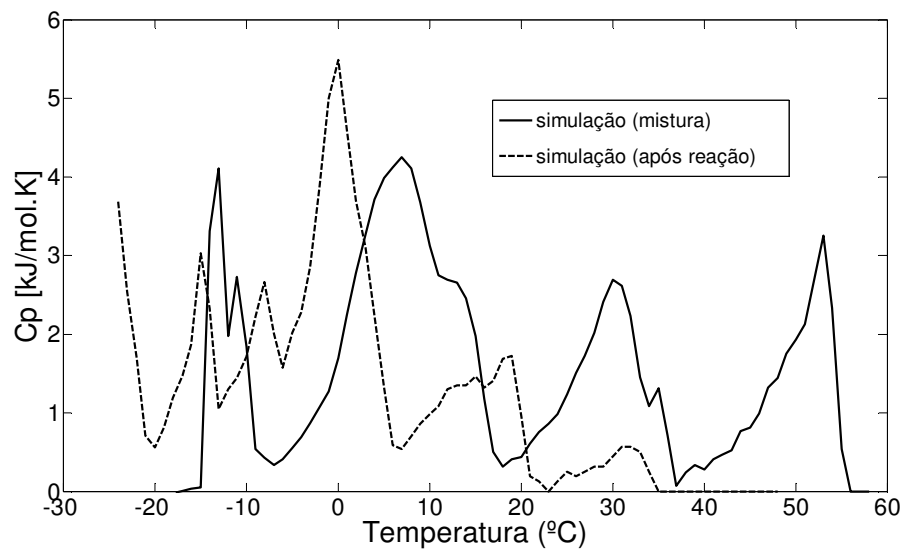


Figura 57: Curvas de DSC calculadas para mistura CO/POS 50-50 antes e após a reação de interesterificação.

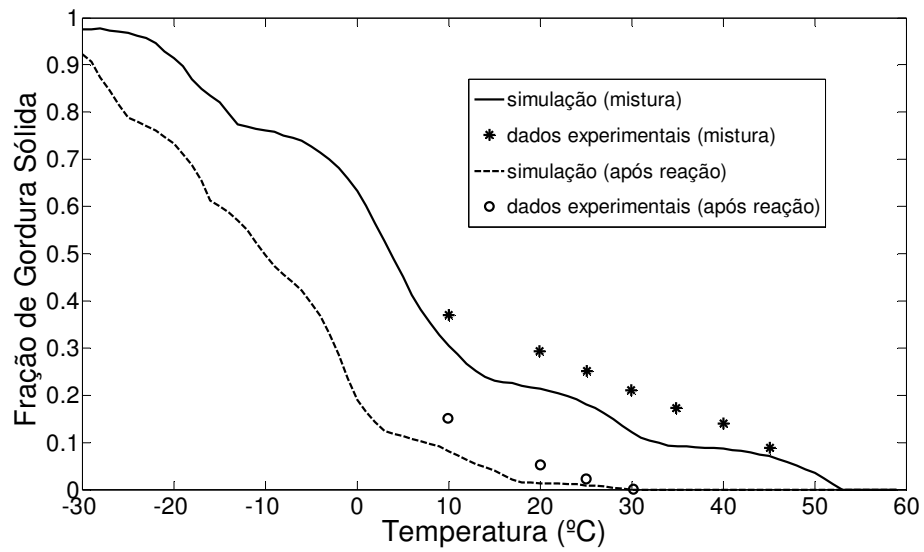


Figura 58: Curvas de fusão para mistura CO/POS 60-40 antes e após a reação de interesterificação.

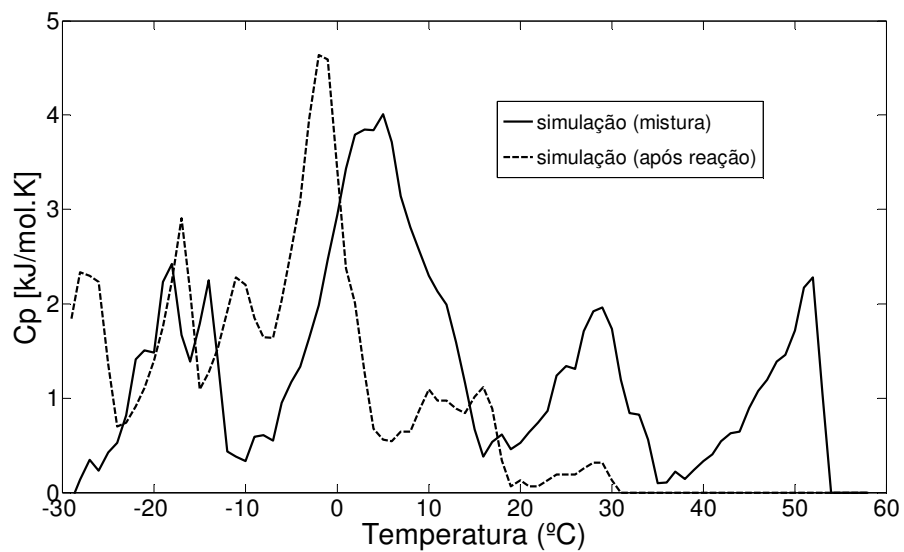


Figura 59: Curvas de DSC calculadas para mistura CO/POS 60-40 antes e após a reação de interesterificação.

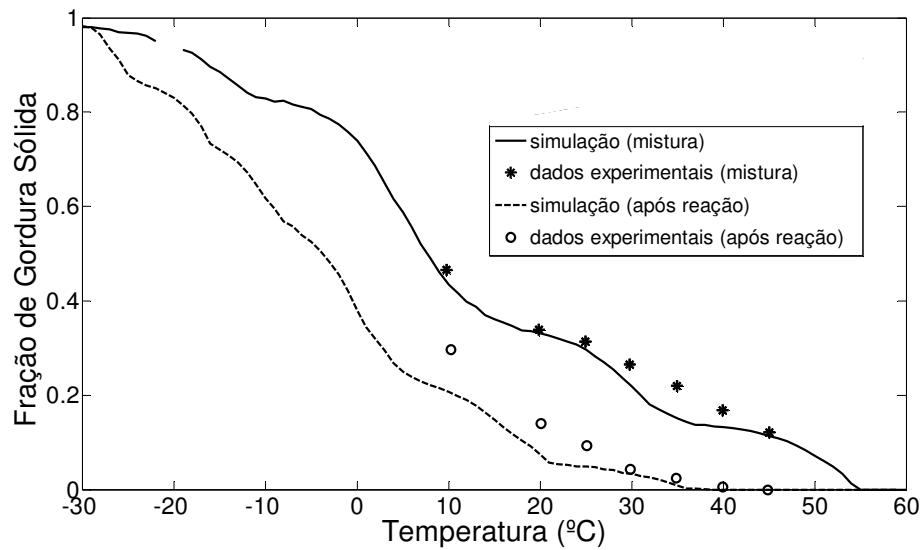


Figura 60: Curvas de fusão para mistura CO/POS 40-60 antes e após a reação de interesterificação.

Percebe-se que o modelo foi capaz de descrever satisfatoriamente as misturas antes e depois da reação, especialmente o *blend* CO/POS 50/50 e 40/60 antes da reação. Para o *blend* CO/POS 40/60 houve problemas de convergência na etapa de otimização em temperaturas em torno de  $-19^{\circ}\text{C}$ , o que não comprometeu o perfil desta curva de fusão simulada.

Como mais um exemplo de aplicação com os quais os resultados pudessem ser comparados com dados experimentais, o modelo foi aplicado ao *blend* CSO/POS 70/30 (óleo de semente de algodão – estearina de palma) e os resultados encontram-se nas Figuras 62 e 63. Para este sistema, a mistura foi representada por 20 moléculas (89,78 %) e o produto da reação por 23 moléculas (91,83 %). O estado cristalino antes da interesterificação é  $\beta$ , enquanto que após a interesterificação é  $\beta'$ .

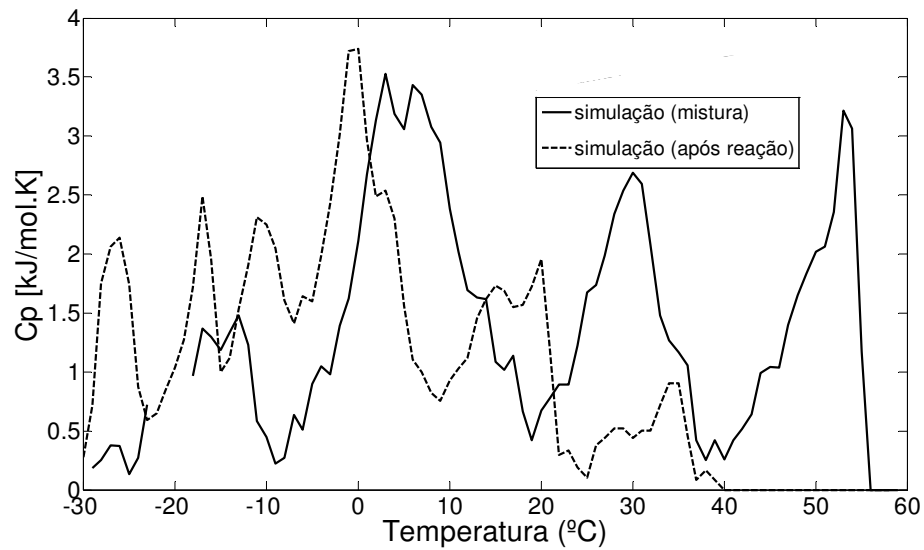


Figura 61: Curvas de DSC calculadas para mistura CO/POS 40-60 antes e após a reação de interesterificação.

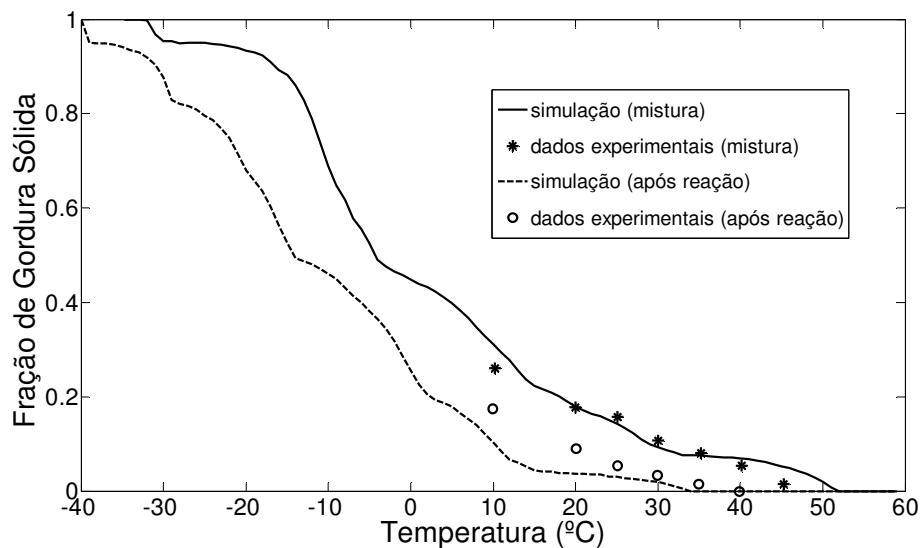


Figura 62: Curvas de fusão para mistura CSO/POS 70 -30 antes e após a reação de interesterificação.

Várias informações úteis podem ser obtidas destas curvas simuladas para as misturas: no *blend* CO/POS 40/60, é esperado um CGS maior que no *blend* CO/POS 50/50, que por sua vez deve ter um CGS maior que em CO/POS 60/40, uma vez que a

fração da gordura de alto ponto de fusão vai diminuindo (POS). Este fato é confirmado analisando-se as Figuras 56, 58 e 60. Se tomarmos, por exemplo, o valor do CGS a 25 °C (antes da reação) teremos nestas misturas: 31% (CO/POS 40/60), 28% (CO/POS 50/50) e 19% (CO/POS 60/40). No entanto, o ponto final de fusão da mistura não sofre grande alteração: 55°C, 55°C e 53°C respectivamente.

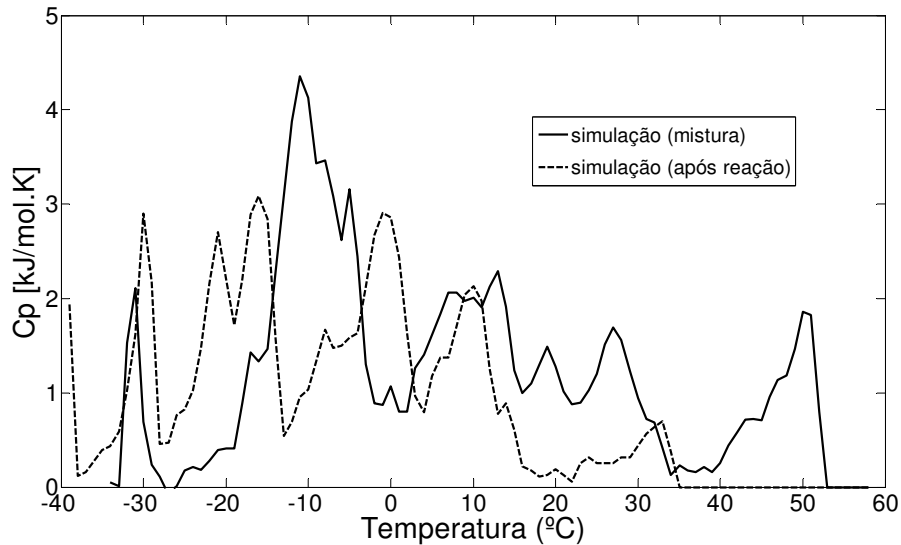


Figura 63: Curvas de DSC calculadas para mistura CSO/POS 70-30 antes e após a reação de interesterificação.

Estas observações reforçam o fato de que é o perfil de fusão (e o Conteúdo de Gordura Sólida – CGS) na temperatura de uso (ambiente) a propriedade-chave no desenvolvimento de novas formulações. Conforme já discutido em Pantzaris e Basiron (2002), misturas com ponto de fusão final semelhantes podem apresentar consistência (perfis de fusão) completamente diferentes na temperatura de uso.

A Tabela 16 apresenta o ponto de amolecimento (calculado e experimental) e o ponto de fusão dos *blends* nos quais o modelo foi testado. O ponto de amolecimento (do inglês, *slip melting point*) é a temperatura na qual óleos e gorduras possuem 4% em sólidos. O ponto de fusão é a temperatura na qual não há mais sólidos. Na literatura consultada para obtenção dos dados experimentais (Karabulut, Turan *et al.*, 2004), não

constam dados de ponto de fusão; por este motivo a Tabela 16 apresenta apenas dados experimentais de ponto de amolecimento.

Tabela 16: Ponto de Amolecimento e de fusão calculados de diversas misturas antes e após a reação de interesterificação.

	Ponto de Amolecimento (°C)				Ponto de Fusão (°C)	
	Antes da Reação		Após a Reação		Antes da Reação	Após a Reação
	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Calculado
CO/FHPOS 30/70	52,5	53,8	46,0	45,0	55,0	52,0
CO/FHPOS 70/30	44,0	49,0	28,0	29,4	51,0	41,0
CO/POS 50/50	52,0	41,2	19,5	28,2	55,0	33,0
CO/POS 60/40	50,0	39,5	15,0	27,9	53,0	28,0
CO/POS 40/60	52,5	45,2	30,0	32,0	55,0	36,0
CSO/POS 70/30	48,0	35,7	23,0	29,9	52,0	34,0

Percebe-se que o modelo foi capaz de predizer com precisão de até 1°C (CO/FHPOS 30/70 após a reação) o ponto de amolecimento. No entanto, para o *blend* CO/POS 60/40 (após a reação) o desvio foi de -12,9°C. Levando-se em conta os 6 *blends* analisados, os desvios médios absolutos foram de 5,5°C para os *blends* interesterificados e de 7,9°C para os *blends* antes da reação. Além disto, o modelo fornece dados não disponíveis experimentalmente (pontos de fusão) e que, dado o perfil das curvas mostradas anteriormente, espera-se apresentar boa concordância com os valores reais. Além disto, o modelo é sensível às variações nas frações da gordura de alta fusão utilizada: à medida que a fração de POS ou FHPOS aumenta no *blend*, há um aumento do ponto de fusão e de amolecimento. Pontos de inversão das curvas (nos quais o CGS após a reação é igual ao CGS antes da reação em uma dada temperatura) são identificados pelo modelo (Figuras 52 e 54). Casos em que isto ocorrem também são frequentemente observados na literatura experimental (Ahmadi, Wright *et al.*, 2008).



Conforme discutido anteriormente, as informações obtidas das simulações (conteúdo de gordura sólida, ponto de fusão e ponto de amolecimento) determinam se uma dada mistura é ou não adequada para uma aplicação. Por exemplo, um CGS menor que 32% a 10°C é essencial para o produto apresentar uma boa espalhabilidade na temperatura de refrigeração; um valor maior que 10% entre 20 e 22°C é importante para a estabilidade do produto (evita exudação) e o valor de CGS entre 35 e 37°C influencia a “espessura” e a liberação de sabor na boca. Por exemplo, é desejado que margarinas apresentem um CGS menor que 3,5% a 33,3°C e seja totalmente líquida na temperatura corpórea a fim de que não ocorra sensação desagradável de gordura na boca (Karabulut, Turan *et al.*, 2004). Quando o conteúdo de gordura sólida (CGS) é baixo, a gordura permanece como um líquido viscoso (não como um material plástico); por outro lado, quando o CGS é maior que 15 a 20%, a interação molecular entre os cristais gera um material plástico, imobilizando o óleo líquido dentro da rede cristalina (Da Silva, Soares *et al.*, 2010).

O *blend* CO/FHPOS 70/30 interesterificado apresenta estas características e, analisando em conjunto as curvas de fusão calculadas, percebe-se que alguns *blends* apresentam características mais vantajosas que outros e que a reação de interesterificação aproxima as características da mistura destas propriedades desejadas, sem a geração de ácidos *trans* dos processos convencionais.

Neste ponto, é reforçada a idéia original da PM2AC: com a ferramenta computacional, o objetivo final não é simular diferentes misturas e observar o resultado, mas integrá-la a um método de otimização onde as variáveis de decisão são o óleo/gordura a ser usado e suas frações. O objetivo é atingir um dado valor de CGS, ponto de fusão ou amolecimento em uma dada temperatura.

Além disto, percebe-se que, ao contrário do observado nos três *blends* com POS, nos dois *blends* com FHPOS os perfis de fusão se interceptam (Figuras 52 e 54), mostrando que o modelo indica um conteúdo de gordura sólida maior após a reação de interesterificação em temperaturas abaixo de 10°C.

*Blends* com FHPOS (estearina de palma totalmente hidrogenada) tendem a ter maior conteúdo de gordura sólida em uma dada temperatura comparados com *blends* com POS (estearina de palma), uma vez que, conforme já descrito, o processo de hidrogenação elimina as insaturações e, como consequência, aumenta o ponto de fusão dos triacilglicéris presentes no POS.

Em todas as curvas apresentadas, o incremento na temperatura é de 1°C, haja vista que valores menores não proporcionaram melhoria na precisão dos resultados, aumentando apenas o tempo computacional gasto para levantar uma curva completa. O tempo computacional gasto pelo *software* GAMS para determinar todos os pontos da curva de fusão é mostrado na Tabela 15.

Existe uma importante característica a ser distinguida entre os *blends* formados por FHPOS e os *blends* formados por POS antes da interesterificação: nos primeiros, entre 10 e 40°C há uma pequena variação no Conteúdo de Gordura Sólida, seguida de uma acentuada queda a partir de 40°C, enquanto que nos segundos a variação no CGS é acentuada em toda a faixa de temperatura experimental. Estes resultados foram observados experimentalmente por Karabulut *et al.* (2004), e conforme pode ser constatado nas Figuras apresentadas, o modelo foi capaz de descrever satisfatoriamente esta característica.

A redução do conteúdo de gordura sólida após a interesterificação é reportada por vários trabalhos experimentais utilizando uma grande variedade de óleos e gorduras, tais como sebo, óleo de girassol, óleo de soja, manteiga de cacau, óleo de canola, estearinas de palma dentre outros (Petrauskaite, De Greyt *et al.*, 1998; Pal, Bhattacharyya *et al.*, 2001; Rodriguez, Castro *et al.*, 2001; Karabulut, Turan *et al.*, 2004; Soares, Da Silva *et al.*, 2009).

A redução do CGS e do ponto final de fusão após a interesterificação é resultado da diminuição da fração de TAGs trisaturados (alto ponto de fusão), causado pela redistribuição dos ácidos graxos e formação de muitas outras moléculas de baixo ponto de fusão não presentes originalmente na mistura. Para ilustrar tal fato, a Tabela 17 apresenta os 13 TAGs usados para representar a mistura e os 30 TAGs usados para

representar o produto da reação no *blend* CO-FHPOS 30-70. Percebe-se que a fração mássica da molécula com maior ponto de fusão (triestearina: Ste Ste Ste) é reduzida de 4,92 para 2,53%, assim como todos os outros TAGs trisaturados têm sua participação na composição da mistura reduzida (ex. Pam Pam Pam, Pam Ste Ste, Pam Pam Ste etc). Os TAGs saturados presentes antes da reação estão em negrito para facilitar a comparação.

Tabela 17: Composição em triacilgliceróis calculada antes e após a reação de interesterificação (CO/FHPOS 30-70).

Antes da Reação			Após a Reação		
Triacilglicerol	Fração Molar	Fração Mássica	Triacilglicerol	Fração Molar	Fração Mássica
<b>Pam Pam Ste</b>	0,1746	0,1744	<b>Pam Pam Ste</b>	0,0942	0,0927
<b>Pam Ste Ste</b>	0,1270	0,1311	<b>Pam Ste Ste</b>	0,0674	0,0685
<b>Pam Pam Pam</b>	0,1201	0,1159	<b>Pam Pam Pam</b>	0,0659	0,0626
<b>Pam Ste Pam</b>	0,0873	0,0872	Pam Pam Ole	0,0636	0,0624
Ole Ole Ole	0,0824	0,0829	<b>Pam Ste Pam</b>	0,0471	0,0463
<b>Ste Pam Ste</b>	0,0635	0,0656	Pam Ste Ole	0,0455	0,0461
Ole Ole Lin	0,0532	0,0535	Pam Ole Ste	0,0455	0,0461
<b>Ste Ste Ste</b>	0,0462	0,0492	Ste Pam Ole	0,0455	0,0461
Ole Lin Ole	0,0266	0,0267	<b>Ste Pam Ste</b>	0,0337	0,0343
Ole Ole aLnn	0,0177	0,0178	Ste Ste Ole	0,0325	0,0341
Ole Lin Lin	0,0172	0,0172	Pam Ole Pam	0,0318	0,0312
Pam Ole Ole	0,0127	0,0124	Pam Ole Ole	0,0307	0,0311
Ole aLnn Ole	0,0089	0,0089	<b>Ste Ste Ste</b>	0,0241	0,0253
<b>Total</b>	<b>0,8374</b>	<b>0,8428</b>	Ste Ole Ole	0,0220	0,0230
			Pam Pam Lin	0,0206	0,0201
			Ste Ole Ste	0,0163	0,0170
			Ole Pam Ole	0,0154	0,0155
			Pam Ste Lin	0,0147	0,0149
			Pam Lin Ste	0,0147	0,0149
			Ste Pam Lin	0,0147	0,0149
			Ole Ste Ole	0,0110	0,0115
			Ste Ste Lin	0,0105	0,0110
			Pam Lin Pam	0,0103	0,0101
			Pam Ole Lin	0,0099	0,0100
			Pam Lin Ole	0,0099	0,0100
			Ole Pam Lin	0,0099	0,0100
			Ole Ole Ole	0,0074	0,0077
			Ste Ole Lin	0,0071	0,0074
			Ste Lin Ole	0,0071	0,0074
			Ole Ste Lin	0,0071	0,0074
			<b>Total</b>	<b>0,8361</b>	<b>0,8396</b>

#### 4.4.2 Simulação de Misturas e Reação de Interesterificação em blends ternários

##### Análise da composição em triacilgliceróis

Os resultados do modelo foram igualmente testados com misturas de três óleos vegetais (antes e após a reação de interesterificação) em varias temperaturas. Foi escolhido o sistema formado pelos óleo de palma - PO, óleo de girassol – SFO (*Helianthus annuus*) e óleo de palmiste - PKOo<sup>7</sup>, uma vez que dados experimentais de CGS são disponíveis na literatura Lida *et al.* (2002), permitindo, portanto, uma avaliação dos resultados do modelo.

Apesar do trabalho de Lida *et al.* (2002) ter o diferencial de apresentar a composição em triacilgliceróis das misturas utilizadas (analisados por HPLC), os autores destacam um conjunto de incertezas nos resultados obtidos, a saber: muitos TAGs não podem ser identificados por falta de padrões adequados e TAGs com número de carbono equivalentes (similares em tamanho) aparecem em um mesmo pico, tornando a identificação e quantificação dessas moléculas por meio do tempo de retenção em HPLC difícil e incerta. Além disto, a composição em TAGs é dada como a percentagem da área total dos picos observados; os resultados computacionais são dados em fração molar ou mássica de cada TAG presente na mistura. Nenhuma composição experimental em TAGs é fornecida nessa referência para sistemas formados por 3 óleos vegetais após a reação de interesterificação. Por esses motivos, optou-se por não comparar quantitativamente a composição em TAGs calculada e experimental disponível. Os resultados computacionais para o *blend* formado por frações iguais de cada óleo (antes e depois da reação) é apresentado no Apêndice E.

Para o sistema ternário PO-SFO-PKOo estudado, os dados de entrada para o programa são a composição total em ácidos graxos e o valor de corte da composição do

---

<sup>7</sup> Obtido da amêndoa da Palma. O Óleo de Palmiste é rico em ácido láurico e é bastante utilizado para fins alimentícios e na produção de chocolates onde pode substituir a manteiga de cacau. O Óleo de Palmiste tem várias outras aplicações, dentre as quais destacam-se: indústria cosmética, sabões e sabonetes finos, detergentes, lubrificantes, indústria oleoquímica, entre outras. Fonte: <http://www.oleodepalmiste.com.br/>. Acesso em: 27/09/2010.

*blend*. Foi usado o valor *default* de 85 %, o que significa que em qualquer proporção usada de cada óleo, foram considerados apenas os  $n$  primeiros TAGs que perfazem um total de 85 % em massa do total de TAGs gerados. Este subespaço de composição (85 % em massa do total) é então normalizado. O valor de  $n$  varia com a quantidade de cada óleo usado e com o estado do *blend* (antes ou depois da reação). Como exemplo, são identificados pela ferramenta computacional 189 triacilgliceróis diferentes antes da reação e 206 após a reação (redistribuição total dos ácidos graxos) para o *blend* em proporção 1-1-1 de cada óleo. A Figura 64 mostra a composição deste *blend* em relação a cada TAG antes e depois da reação (a) e o número de TAGs que devem ser considerados para que se atinja determinada fração mássica do total (b).

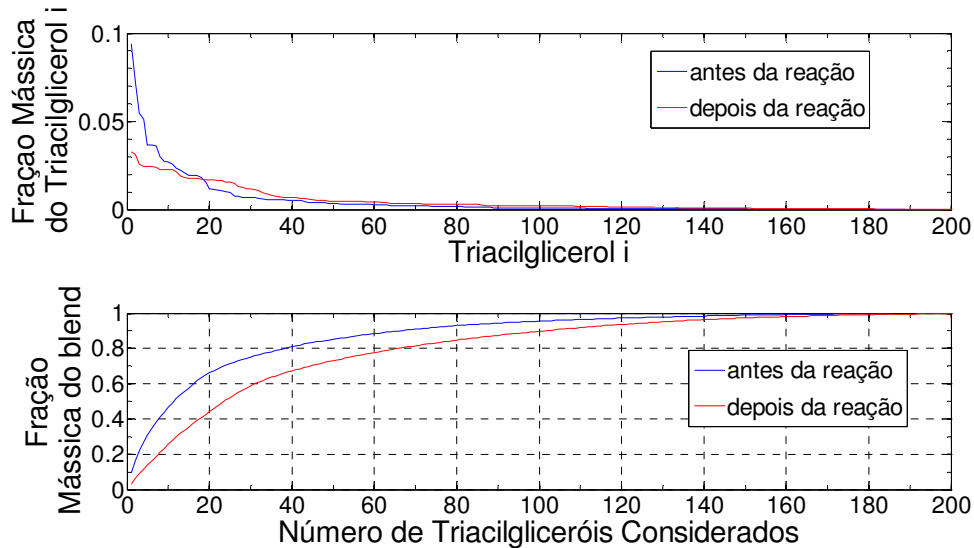


Figura 64: (a) Concentração de mássica de cada TAG presente no blend PO-SFO-PKOo (1-1-1) antes e depois da reação. (b) Fração mássica cumulativa do blend PO-SFO-PKOo em relação ao número de TAGs.

#### Diagramas ternários: Conteúdo de Gordura Sólida

Os resultados computacionais de Conteúdo de Gordura Sólida do presente trabalho foram comparados com dados experimentais da literatura obtidos por Ressonância Magnética Nuclear (NMR), apresentados por Lida *et al.* (2002). Os dados experimentais encontram-se disponíveis em 8 temperaturas (15 °C a 40 °C, com incrementos de 5°C) e em diversas frações de cada óleo no *blend* (16 *blends* diferentes,

incluindo sistemas formados por um único óleo e *blends* binários). Em uma dada temperatura e composição do *blend*, o Conteúdo de Gordura Sólida foi determinado experimentalmente antes e após a reação de interesterificação (Lida *et al.*, 2002).

No total, foram utilizados 256 dados experimentais: 128 antes da reação (16 composições x 8 temperaturas) e 128 após a reação (16 composições x 8 temperaturas). Destes 256 dados, apenas 64 referem-se a *blends* ternários, em que os 3 óleos são de fato utilizados. Os 64 *blends* ternários são avaliados separadamente em relação aos resultados computacionais do presente trabalho.

No programa computacional desenvolvido, o incremento na composição dos óleos constituintes do *blend* ternário é fornecido pelo usuário. Foi usado um incremento de 0,05 (5%) em cada óleo de forma a incluir todos os pontos para os quais haviam dados experimentais de CGS. A Figura 65 apresenta todas as composições possíveis (frações de cada óleo no *blend*) com o incremento de 5%.

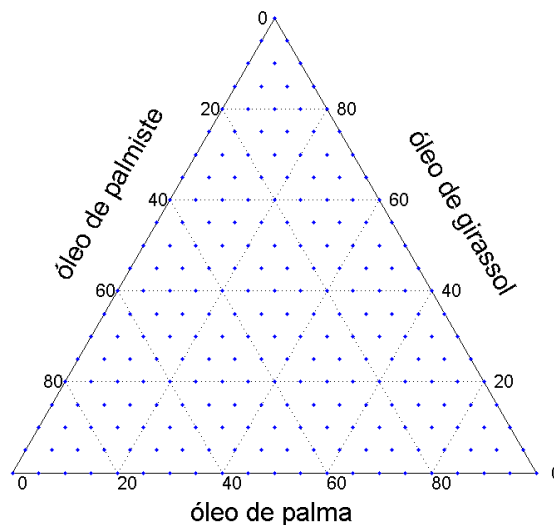


Figura 65: Pontos do diagrama ternário do sistema PO-SFO-PKOo nos quais o modelo é testado.

Dessa forma, para uma temperatura fixa, o Conteúdo de Gordura Sólida é calculado em todos os pontos do diagrama, em um total de 231 *blends* (formulações),

cada um com uma fração diferente de cada óleo. Os resultados computacionais (Conteúdo de Gordura Sólida) do presente trabalho foram então comparados com os dados experimentais, abrangendo uma variedade de composições, temperaturas e formação de moléculas (processo de mistura ou de reação química). Foi utilizado o valor de 85% da composição teórica em TAGs para descrever a mistura, em qualquer temperatura ou fração dos óleos no *blend*.

A Tabela 18 apresenta os 96 resultados comparativos antes da reação: óleos puros e *blends* binários em diferentes proporções e temperaturas.

Tabela 18: Conteúdo de Gordura Sólida (dados calculados e experimentais) para diversas composições de blends binários e temperaturas. Antes da reação.

<b>Conteúdo de Gordura Sólida-mistura (%)</b>																									
<b>Proporção de cada óleo</b>	<b>5 °C</b>			<b>10°C</b>			<b>15 °C</b>			<b>20 °C</b>			<b>25 °C</b>			<b>30 °C</b>			<b>35 °C</b>			<b>40 °C</b>			<b>Média</b>
	<b>Exp</b>	<b>Calc</b>	<b>erro abs</b>	<b>Exp</b>	<b>Calc</b>	<b>erro abs</b>	<b>Exp</b>	<b>Calc</b>	<b>erro abs</b>	<b>Exp</b>	<b>Calc</b>	<b>erro abs</b>	<b>Exp</b>	<b>Calc</b>	<b>erro abs</b>	<b>Exp</b>	<b>Calc</b>	<b>erro abs</b>	<b>Exp</b>	<b>Calc</b>	<b>erro abs</b>	<b>Exp</b>	<b>Calc</b>	<b>erro abs</b>	
1-0-0	63,1	42,0	21,1	50,3	39,0	11,3	36,6	33,0	3,6	20,5	22,0	1,5	11,3	11,0	0,3	8,6	10,0	1,4	2,6	7,0	4,4	0,8	1,0	0,2	<b>5,5</b>
3-1-0	43,9	30,0	13,9	34,3	27,0	7,3	24,9	22,0	2,9	13,3	14,0	0,7	7,1	8,0	0,9	5,6	7,0	1,4	1,5	4,0	2,5	0,0	0,0	0,0	<b>3,7</b>
1-1-0	21,6	18,0	3,6	15,1	16,0	0,9	8,9	10,0	1,1	5,2	5,0	0,2	2,7	5,0	2,3	1,7	4,0	2,3	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	<b>1,4</b>
1-3-0	6,4	8,0	1,6	3,2	6,0	2,8	0,7	3,0	2,3	0,0	2,0	2,0	0,0	2,0	2,0	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>1,5</b>
0-1-0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>
0-3-1	8,4	14,0	5,6	2,2	10,0	7,8	0,0	7,0	7,0	0,0	4,0	4,0	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>3,2</b>
0-1-1	26,9	27,0	0,1	16,4	22,0	5,6	8,8	17,0	8,2	0,0	12,0	12,0	0,0	7,0	7,0	0,0	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>4,4</b>
0-1-3	46,9	45,0	1,9	35,8	33,0	2,8	23,8	25,0	1,2	9,0	19,0	10,0	0,0	14,0	14,0	0,0	7,0	7,0	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	<b>4,7</b>
0-0-1	70,2	71,0	0,8	60,3	49,0	11,3	44,1	36,0	8,1	23,0	28,0	5,0	3,6	21,0	17,4	0,0	12,0	12,0	0,0	4,0	4,0	0,0	0,0	0,0	<b>7,3</b>
1-0-3	65,6	61,0	4,6	51,6	43,0	8,6	31,8	35,0	3,2	10,7	29,0	18,3	0,0	20,0	20,0	0,0	12,0	12,0	0,0	6,0	6,0	0,0	1,0	1,0	<b>9,2</b>
1-0-1	59,7	56,0	3,7	42,1	44,0	1,9	23,7	37,0	13,3	7,5	31,0	23,5	1,7	22,0	20,3	0,8	14,0	13,2	0,0	9,0	9,0	0,0	3,0	3,0	<b>11,0</b>
3-0-1	58,3	46,0	12,3	39,0	42,0	3,0	22,4	37,0	14,6	10,3	29,0	18,7	6,1	19,0	12,9	4,7	13,0	8,3	0,0	9,0	9,0	0,0	3,0	3,0	<b>10,2</b>
<b>Média</b>			<b>5,8</b>			<b>5,3</b>			<b>5,5</b>			<b>8,0</b>			<b>8,2</b>			<b>5,1</b>			<b>3,1</b>			<b>0,6</b>	



Vários aspectos podem ser observado na Tabela 18. Os mais importantes são:

- O modelo foi capaz de detectar corretamente que em todo o intervalo de temperaturas considerado o *blend* 0-1-0 (óleo de girassol puro) está na fase líquida. Erro absoluto médio nulo para o *blend*. Tal fato é devido à composição do óleo de girassol: 65,1 % em ácido linoléico (C18:2) e 24,3 % em ácido oléico (C18:1), num total de 89,4 % em ácidos graxos insaturados de baixo ponto de fusão.
- O maior erro absoluto médio obtido foi de 11% em CGS para o *blend* (1-0-1, 50% óleo de palma, 0% óleo de girassol e 50% óleo de palmiste). Mesmo para este caso, houve pontos de grande concordância entre o valor experimental e calculado. Por exemplo, a 10 °C, o CGS calculado é de 44 %, experimental 42,1%.
- O menor erro absoluto médio obtido (excluindo-se o óleo de girassol) foi de 1,4 % e 1,5 % para os *blends* 1-1-0 e 1-3-0, respectivamente.
- Se considerarmos a média nas temperaturas, o menor erro absoluto médio foi de 0,6 % a 40 °C, seguido por 3,1 % a 35 °C. O erro médio menor nestas altas temperaturas é fortemente influenciado pelo fato de que nestas temperaturas, grande parte dos *blends* já estão no estado líquido (0 % de CGS), corretamente identificado pelo modelo. A temperatura em que houve maior discrepância entre o modelo e os dados experimentais (na média para todos os *blends*) foi de 25 °C, com erro médio de 8,2 % (um valor que pode ser considerado muito baixo levando-se em conta a natureza totalmente preditiva do modelo).
- Sem considerar os casos de erro muito baixo nos pontos finais da fusão (CGS próximo de zero), há casos de grande concordância

entre os resultados calculados e experimentais. Por exemplo, para o *blend* binário óleo de girassol – óleo de palmiste (0-1-1) a 5 °C, o CGS experimental é de 26,9 %, enquanto que o CGS calculado é de 27,0 %. O maior desvio encontrado foi para o *blend* binário óleo de palma – óleo de palmiste (1-0-1) a 20 °C (CGS experimental = 7,5 %, CGS calculado = 31,0 %).

Os resultados individuais podem ser visualizados pelos gráficos de paridade da Figura 66. Nesta Figura são mostrados os resultados para 5 °C, 10 °C, 15 °C e 20 °C, uma vez que em temperaturas maiores os pontos se concentram em torno de 0 % de CGS.

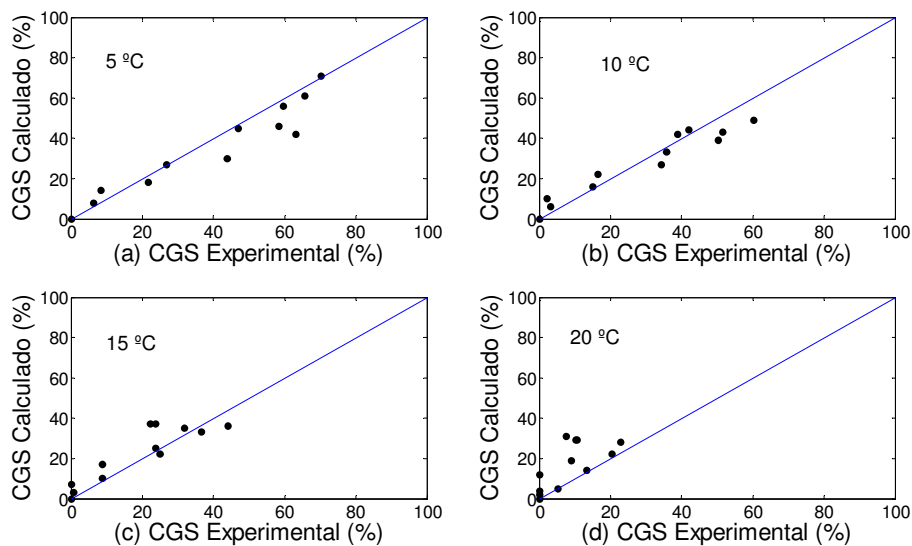


Figura 66: Gráficos de paridade para o Conteúdo de Gordura Sólida do blend PO-SFO-PKOo em diferentes temperaturas antes da reação.

As causas dos pontos de maior desvio podem ser melhor investigadas se o perfil de TAGs gerado para esses *blends* for verificado individualmente. Conforme comentado, é usado o valor de 85% em massa da composição teórica (gerada computacionalmente) dessas misturas, de forma a evitar um número excessivamente grande de TAGs no modelo ESL resolvido pela rotina em GAMS (tempo computacional e imprecisão nas propriedades dos TAGs puros). Este valor foi escolhido

baseado em testes previamente realizados, como o apresentado na Figura 50 e Tabela 13. Como testes futuros, a fração de TAGs considerada poderá ser aumentada e a variação no erro absoluto em CGS para esses outros sistemas poderá ser verificada.

A Tabela 19 apresenta os resultados comparativos após a reação de interesterificação, isto é, os mesmos *blends* da Tabela 18 com composição alterada em TAGs devido à redistribuição aleatória dos ácidos graxos no glicerol.

Tabela 19: Conteúdo de Gordura Sólida (dados calculados e experimentais) para diversas composições de blends binários e temperaturas. Depois da reação.

<b>Conteúdo de Gordura Sólida-reação (%)</b>																										
Proporção de cada óleo	5 °C			10°C			15 °C			20 °C			25 °C			30 °C			35 °C			40 °C			Média	
	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs		
1-0-0	62,2	42,0	20,2	53,9	39,0	14,9	42,5	33,0	9,5	30,2	22,0	8,2	21,3	11,0	10,3	13,8	10,0	3,8	8,3	7,0	1,3	0,8	1,0	0,2	<b>8,6</b>	
3-1-0	36,8	20,0	16,8	30,2	17,0	13,2	20,5	12,0	8,5	11,7	5,0	6,7	7,7	5,0	2,7	3,8	4,0	0,2	1,6	1,0	0,6	3,4	0,0	3,4	<b>6,5</b>	
1-1-0	19,7	8,0	11,7	13,5	5,0	8,5	5,9	2,0	3,9	2,8	2,0	0,8	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>3,1</b>
1-3-0	3,5	1,0	2,5	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,3</b>
0-1-0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,0</b>
0-3-1	2,3	0,0	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>0,3</b>
0-1-1	17,3	12,0	5,3	6,2	6,0	0,2	0,5	3,0	2,5	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>1,1</b>
0-1-3	41,6	32,0	9,6	27,5	22,0	5,5	13,6	14,0	0,4	0,9	11,0	10,1	0,0	6,0	6,0	0,0	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>4,2</b>
0-0-1	65,0	75,0	10,0	53,8	51,0	2,8	36,3	36,0	0,3	14,7	28,0	13,3	1,3	13,0	11,7	0,0	13,0	13,0	0,0	4,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>6,9</b>
1-0-3	59,6	46,0	13,6	48,2	33,0	15,2	32,9	25,0	7,9	17,7	19,0	1,3	5,2	13,0	7,8	0,0	5,0	5,0	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>6,5</b>
1-0-1	55,0	34,0	21,0	41,2	27,0	14,2	29,4	20,0	9,4	16,4	15,0	1,4	7,7	9,0	1,3	0,8	4,0	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>6,3</b>
3-0-1	54,0	33,0	21,0	43,5	28,0	15,5	30,6	21,0	9,6	20,2	15,0	5,2	12,8	10,0	2,8	4,7	5,0	0,3	1,1	1,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	<b>6,8</b>
<b>Média</b>			<b>11,2</b>			<b>7,5</b>			<b>4,3</b>			<b>4,0</b>			<b>3,6</b>			<b>2,3</b>			<b>0,6</b>			<b>0,3</b>		

Os seguintes pontos podem ser destacados a partir dos resultados expressos na Tabela 19:

- Além do óleo de girassol puro (0-1-0), o *blend* formado por 75 % em óleo de girassol e 25 % em óleo de palmiste é líquido em todas as temperaturas, à exceção de 5 °C, na qual há 2,3 % de sólidos (informação experimental). O único desvio do modelo ocorreu nesta temperatura, para a qual o resultado calculado de CGS é de 0 %.
- O maior erro absoluto médio obtido foi de 8,6 % em CGS para o óleo de palma puro (1-0-0), uma redução em relação ao valor de 11 % obtido antes da reação. Mesmo para este caso, houve pontos de concordância entre o valor experimental e calculado. Por exemplo, a 40 °C, o CGS calculado é de 1 %, experimental 0,8 %.
- A temperatura em que houve maior discrepância entre o modelo e os dados experimentais (na média para todos os *blends*) foi de 5 °C, com erro médio de 11,2 %.
- Mesmo excluindo-se os casos em que o erro é nulo em CGS igual a zero ou em temperaturas próximas ao ponto final de fusão da mistura (CGS muito baixo), pode-se identificar casos em que há grande concordância entre os valores experimentais e calculados. Por exemplo, óleo de palmiste puro (0-0-1) a 15 °C (CGS experimental: 36,3 %; CGS calculado: 36,0 %) e óleo de girassol e óleo de palmiste a 50 % cada (0-1-1), no qual CGS experimental a 10 °C é de 6,2 % e calculado 6,0 %. No entanto, casos em que houve desvio significativo também podem ser identificados. O maior desvio encontrado foi de 21 % em sólidos para os *blends* binários entre o óleo de palma e o óleo de palmiste (1-0-1 e 3-0-1) a 5 °C.

Os resultados individuais podem ser visualizados pelos gráficos de paridade da Figura 67 (5 °C, 10 °C, 15 °C e 20 °C).

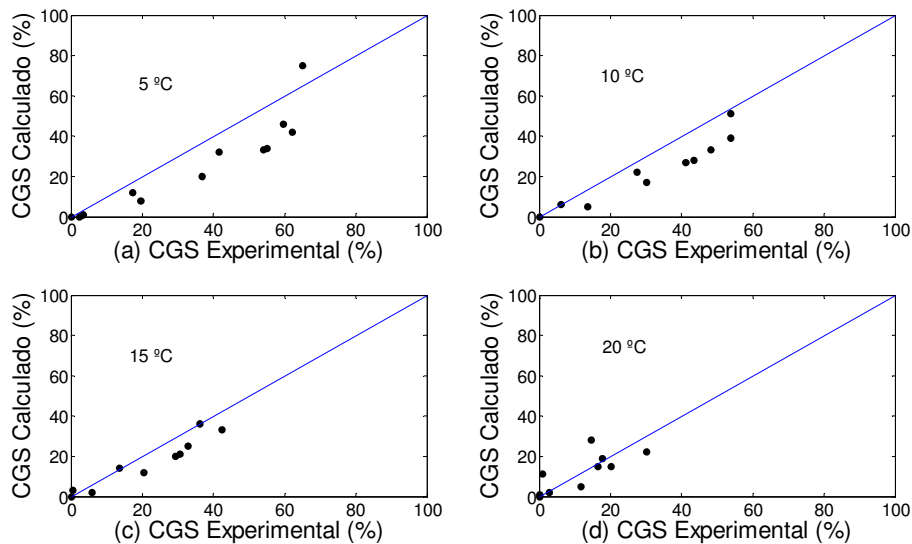


Figura 67: Gráficos de paridade para o Conteúdo de Gordura Sólida do blend PO-SFO-PKOo em diferentes temperaturas depois da reação.

Analisando em conjunto, os *blends* binários e óleos puros antes e depois da reação de interesterificação (Tabela 18 e Tabela 19), conclui-se que o modelo apresentou um desempenho ligeiramente superior para o caso de interesterificação: erro absoluto médio de 5,2 % em CGS antes da reação e 4,2 % em CGS depois da reação.

Conforme comentado, há apenas 4 casos experimentais (composições) em que todos os 3 óleos foram usados, perfazendo um total de 64 dados experimentais: 32 antes da reação (4 composições x 8 temperaturas) e 32 depois da reação (4 composições x 8 temperaturas). A Tabela 20 apresenta os resultados em CGS experimentais e calculados (antes e após a reação) para estes dados.

Tabela 20: Conteúdo de Gordura Sólida (dados calculados e experimentais) para diversas composições do blend e temperaturas em sistemas ternários.

<b>Conteúdo de Gordura Sólida-mistura (%)</b>																											
Proporção de cada óleo	5 °C			10°C			15 °C			20 °C			25 °C			30 °C			35 °C			40 °C			Média		
	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs			
4-1-1	42,0	36,0	6,0	28,2	32,0	3,8	17,4	27,0	9,6	8,3	20,0	11,7	4,7	12,0	7,3	2,7	10,0	7,3	0,0	6,0	6,0	0,0	2,0	2,0	0,0	6,7	
1-4-1	9,8	12,0	2,2	1,9	10,0	8,1	0,0	8,0	8,0	0,0	5,0	5,0	0,0	3,0	3,0	0,0	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	
1-1-4	51,1	47,0	4,1	37,4	34,0	3,4	20,9	28,0	7,1	5,8	22,0	16,2	0,0	15,0	15,0	0,0	8,0	8,0	0,0	4,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,2	
1-1-1	32,5	30,0	2,5	18,4	26,0	7,6	7,2	22,0	14,8	0,0	16,0	16,0	0,0	11,0	11,0	0,0	7,0	7,0	0,0	4,0	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,9	
<b>Média</b>			<b>3,7</b>			<b>5,7</b>			<b>9,9</b>			<b>12,2</b>			<b>9,1</b>			<b>6,1</b>			<b>3,5</b>			<b>0,5</b>			
<b>Conteúdo de Gordura Sólida-reação (%)</b>																											
Proporção de cada óleo	5 °C			10°C			15 °C			20 °C			25 °C			30 °C			35 °C			40 °C			Média		
	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs	Exp	Calc	erro abs		Exp	Calc
4-1-1	44,6	21,0	23,6	33,8	17,0	16,8	22,2	13,0	9,2	12,5	8,0	4,5	7,3	5,0	2,3	3,3	3,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1
1-4-1	7,0	0,0	7,0	1,1	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
1-1-4	43,8	30,0	13,8	30,8	20,0	10,8	17,7	14,0	3,7	6,5	10,0	3,5	0,0	5,0	5,0	0,0	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9
1-1-1	27,9	10,0	17,9	16,0	7,0	9,0	7,5	4,0	3,5	2,5	2,0	0,5	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,0
<b>Média</b>			<b>15,6</b>			<b>9,4</b>			<b>4,1</b>			<b>2,1</b>			<b>2,1</b>			<b>0,6</b>			<b>0,0</b>			<b>0,0</b>			<b>0,0</b>

Observa-se que em todas as temperaturas analisadas, o modelo identificou corretamente que o *blend* mais rico em óleo de girassol (1-4-1) é sempre o que possui o menor Conteúdo de Gordura Sólida dentre os 4 *blends*.

Em relação aos erros absolutos médios nas temperaturas, o maior erro observado foi de 12,2 % em sólidos a 20 °C (antes da reação) e de 15,6 % a 5 °C (depois da reação). Antes da reação, o modelo apresentou maior desvio para o *blend* 1-1-1 (7,9 %). Depois da reação, o pior desempenho do modelo foi no *blend* mais rico em óleo de palma (4-1-1), com erro médio de 7,1 %.

Assim como ocorreu para os *blends* binários e óleos puros, o desempenho do modelo foi ligeiramente melhor depois da reação (média dos erros absolutos de 4,2 %) que antes da reação de interesterificação (média dos erros absolutos de 6,3 %). Dessa forma, em conjunto, podemos concluir que o modelo apresentou desempenho similar para os dois conjuntos de dados analisados (puros + binários) e ternários.

A Tabela 21 apresenta os tempos computacionais obtidos para os sistemas ternários da Tabela 20.

Tabela 21: Tempos computacionais para blends ternários (antes e após a reação) em diversas temperaturas.

Antes da Reação (mistura)	Temperatura								Total
	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	
4-1-1	33	14	12	12	12	9	11	18	121
1-4-1	10	9	9	9	12	10	11	13	83
1-1-4	70	48	38	35	29	33	37	41	331
1-1-1	23	18	17	17	17	15	15	23	145
Média	34	22	19	18	18	17	19	24	
Depois da Reação	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	Total
4-1-1	27	21	18	16	15	17	20	11	145
1-4-1	16	11	11	10	10	12	10	12	92
1-1-4	151	101	86	71	79	98	140	52	778
1-1-1	53	44	39	53	55	36	33	19	332
Média	62	44	39	38	40	41	51	24	

Tempo em segundos.



O tempo computacional apresentado na Tabela 21 é um dado de saída do programa desenvolvido em Fortran 90 e inclui: tempo gasto na geração (e cálculo da composição) dos triacilgliceróis de cada óleo a partir dos ácidos graxos de cada um, tempo gasto na simulação do processo de mistura desses TAGs (antes da reação) ou na redistribuição dos ácidos graxos dos três óleos segundo o modelo 1,2,3-randômico (simulação do efeito da reação) e tempo gasto na solução do problema de otimização (minimização da Energia Livre de Gibbs), além de outras etapas intermediárias (geração da matriz de entalpias e temperaturas de fusão de cada molécula), criação dos arquivos de comunicação entre os programas (.csv, .txt etc) dentre outras.

O tempo computacional para todos os *blends* em todas as temperaturas sofre um aumento significativo depois da reação. Tal fato é resultado direto do número de moléculas presentes no *blend* após a interesterificação, que tem um aumento expressivo, conforme discutido e exemplificado numericamente na Tabela 12.

Fixada a temperatura e o estado do *blend* (antes ou após a reação), o programa é capaz de gerar 231 resultados (com incremento de 0,05 na fração de cada óleo) do Conteúdo de Gordura Sólida em um total de 231 pontos: óleos puros (3), *blends* binários (57) e *blends* ternários (171). Esse valor é substancialmente superior aos 16 pontos experimentais disponíveis para essas condições (temperatura fixa e estado do *blend*), reforçando a idéia do objetivo final do trabalho: desenvolver uma ferramenta de auxílio à formulação de novas misturas, capaz de avaliar de forma rápida e a baixo custo diversas formulações e permitindo concentrar esforços de desenvolvimento nas mais promissoras.

Com o objetivo de ilustrar o mapeamento do diagrama ternário (avaliação de 231 composições) feito computacionalmente, são mostradas alguns diagramas onde os valores do CGS foram plotados em uma escala gradual de cores. A Figura 68 apresenta um diagrama ternário para o sistema óleo de palma-óleo de girassol-óleo de palmiste a 10 °C antes e após a reação de interesterificação, no qual os resultados do CGS dos 231 pontos (incremento de 0,05 na composição) são utilizados para representar de forma contínua o diagrama.

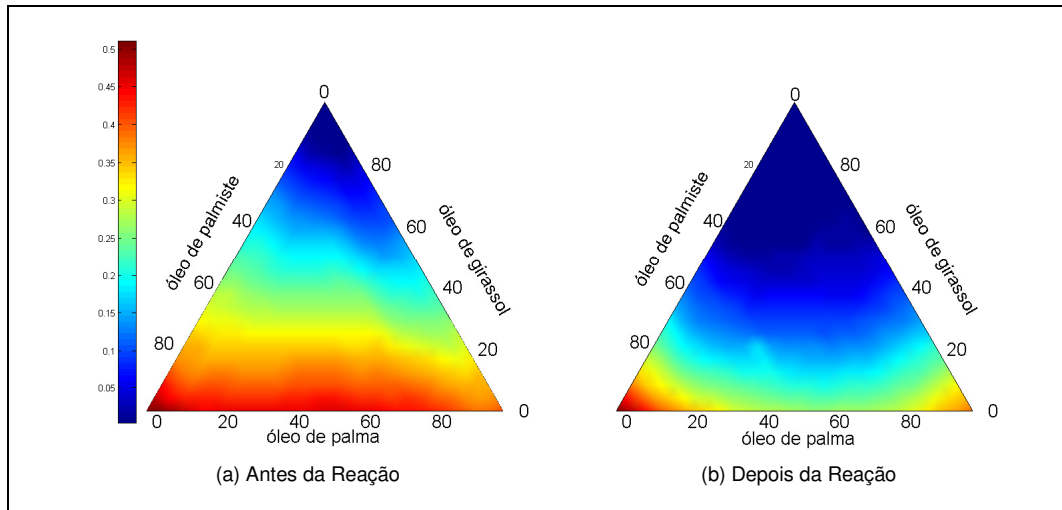


Figura 68: Diagramas ternários do sistema PO-SFO-PKOo a 10 °C calculados pelo modelo.

Observa-se pela Figura 68, a redução expressiva do Conteúdo de Gordura Sólida do sistema ternário após a reação de interesterificação. Antes da reação, grande parte do espaço de composições gera *blends* com CGS entre e 20 % e 50 %; após a reação, há um deslocamento da maior parte do espaço de composições para a região de CGS entre 0 e 25 % em gordura sólida. Conforme comentado anteriormente, a reação de interesterificação (redistribuição dos TAGs) gera muitas moléculas anteriormente inexistentes no *blend*, muitas delas com pontos de fusão baixos o suficiente para reduzir o CGS na temperatura em questão (10 °C). Além disto, a reação leva à uma randomização (total ou parcial) dos ácidos graxos pelas estruturas do glicerol, gerando TAGs semelhantes (mais homogêneos do ponto de vista da estrutura molecular). Estes TAGs são mais solúveis uns nos outros (devido às similaridades), favorecendo a formação de soluções sólidas, isto é, cristais formados por TAGs diferentes (Marangoni e Rousseau, 1998b).

Outros aspectos importantes podem ser destacados, que evidenciam a consistência física dos resultados da Figura 68:

- Seja antes ou depois da reação, a região de menor CGS e de líquido é a região do diagrama enriquecida em óleo de girassol (próxima ao vértice

superior do diagrama), um óleo altamente insaturado, em que 89,4 % da composição é formada por ácidos graxos insaturados.

- A região com maior Conteúdo de Gordura Sólida é aquela em que a fração do óleo de girassol tende a zero, isto é, a região próxima aos dois vértices inferiores do diagrama. Tal fato fica particularmente claro após a reação (Figura 68-b).
- Reduções similares no CGS podem ser obtidas por uma das duas maneiras: realizando a reação de interesterificação em uma dada composição ou simplesmente alterando a proporção de cada óleo usado no *blend*.

O diagrama da Figura 68 (a) foi obtido em 1h 45 min e 5 segundos; o diagrama da Figura 68 (b) em 2h e 36 min.

De forma a acompanhar a evolução do Conteúdo de Gordura Sólida em diferentes temperaturas, a Figura 69 apresenta 6 diagramas ternários para o mesmo sistema antes da reação (com respectivos tempos computacionais), em temperaturas variando entre 0 °C e 35 °C. Os resultados para o mesmo intervalo de temperaturas depois da reação encontra-se na Figura 70. Vale observar que dados experimentais do CGS para 0 °C não encontram-se disponíveis na literatura. O diagrama calculado nessa temperatura ilustra então a utilidade preditiva da ferramenta.

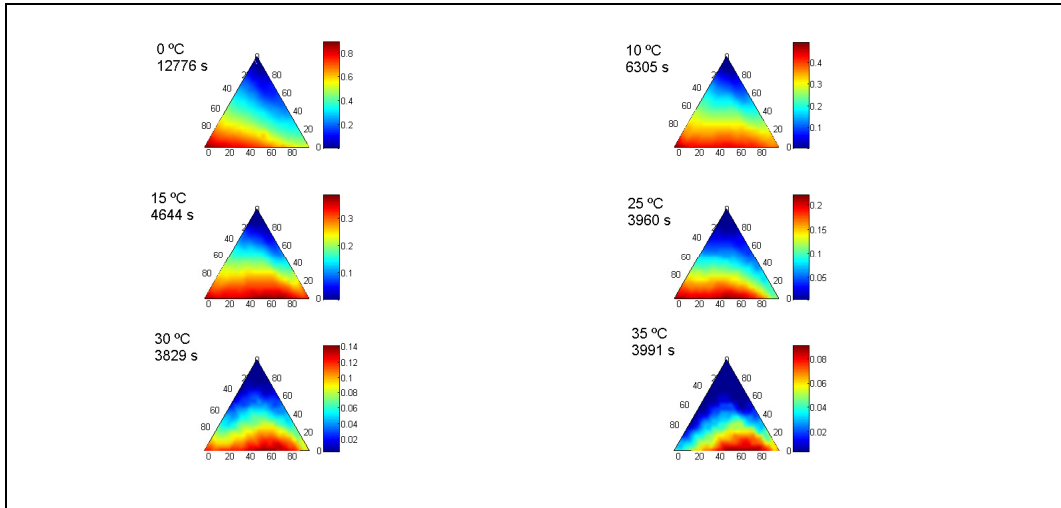


Figura 69: Diagramas ternários do sistema PO-SFO-PKOo calculados pelo modelo. Antes da reação em diferentes temperaturas.

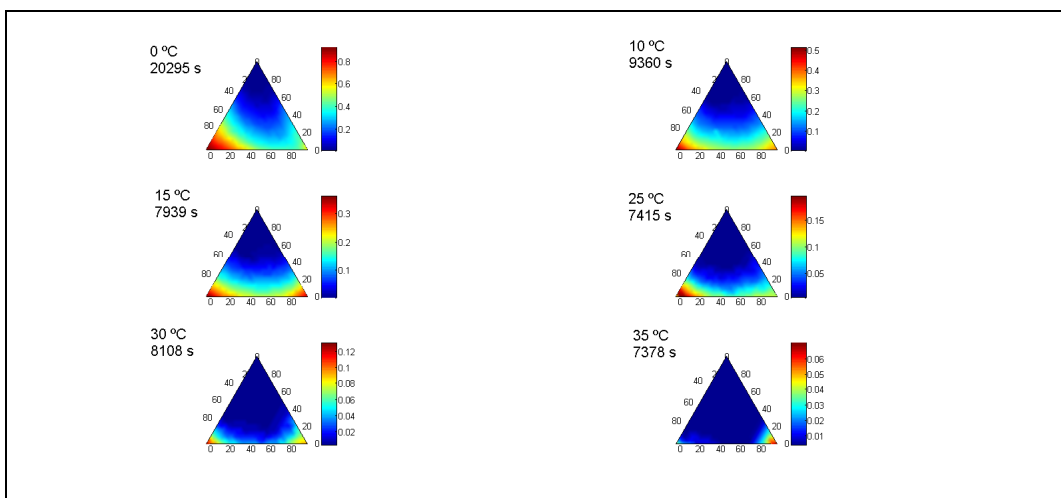


Figura 70: Diagramas ternários do sistema PO-SFO-PKOo calculados pelo modelo. Depois da reação em diferentes temperaturas.

Observa-se claramente nas Figuras 69 e 70 que o CGS vai sendo reduzido e a região de líquido aumentada em todo diagrama à medida que há o acréscimo de temperatura, conforme esperado. Além disto, a região do diagrama em que observa-se CGS maior em temperaturas mais altas são exatamente aquelas com menor fração de óleo de girassol. Da mesma forma, os valores máximos observados de Conteúdo de Gordura Sólida em cada diagrama vai diminuindo com a temperatura, conforme

demonstrado quantitativamente pela escala de valores diferente em cada Figura. Os tempos computacionais para uma mesma temperatura foram sempre maiores para os *blends* interesterificados, devido à formação de maior número de TAGs diferentes pela randomização dos ácidos graxos.

Para ilustrar a aplicação potencial da ferramenta, mais 4 sistemas são mostrados: óleo de milho com gordura do leite (20/80) interesterificados (Figura 71), óleo de babaçu hidrogenado (Figura 72), óleo de amendoim (Figura 73) e óleo de semente de uva (Figura 74). No primeiro caso, a composição em ácidos graxos dos óleos individuais e os dados experimentais em CGS foram obtidos de Rodrigues e Gioielli (2003); no segundo caso, de Machado *et al.* (2006). Para o óleo de amendoim e óleo de semente de uva, a não disponibilidade de dados experimentais de CGS reforça a utilidade da ferramenta. Estes óleos possuem aplicações na indústria cosmética, farmacêutica e alimentícia.

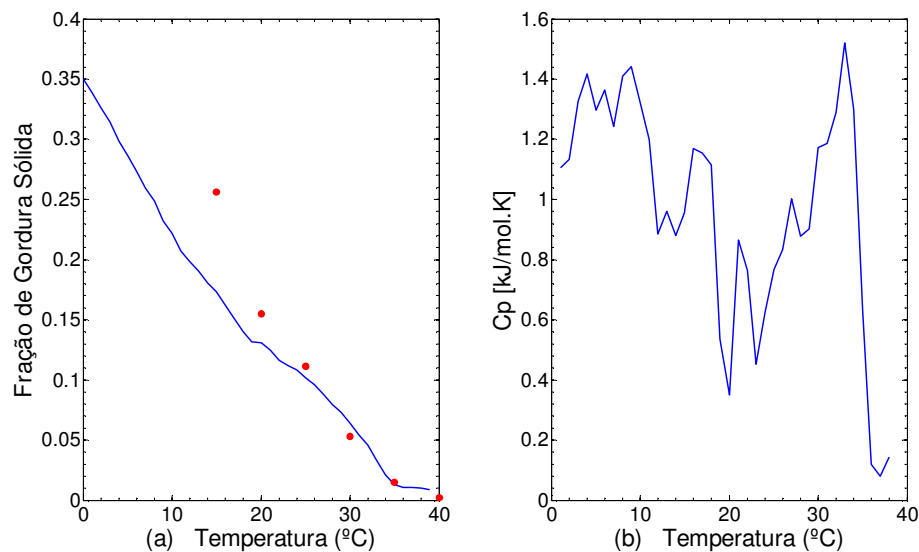


Figura 71: (a) Curva de fusão simulada e (b) DSC simulado para a mistura óleo de milho – gordura de leite interesterificada.

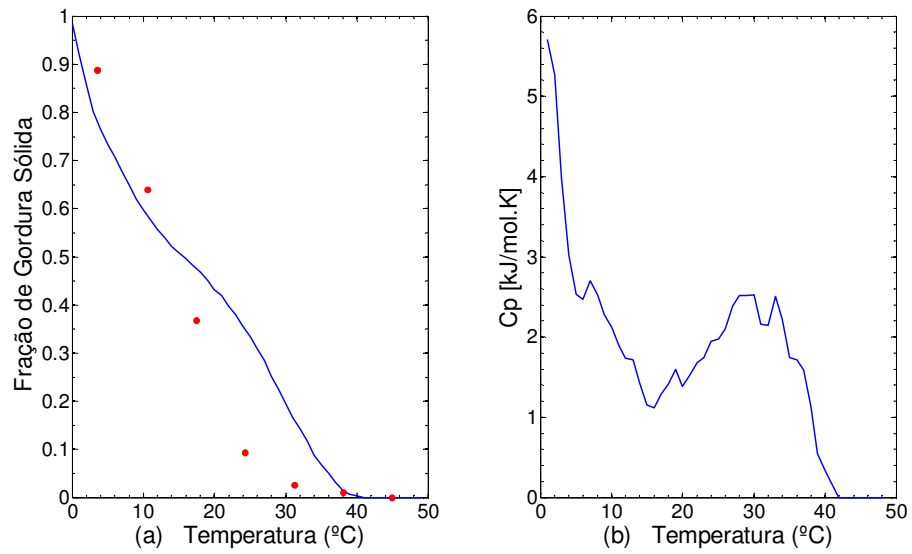


Figura 72: (a) Curva de fusão simulada e (b) DSC simulado para o óleo de babaçu hidrogenado.

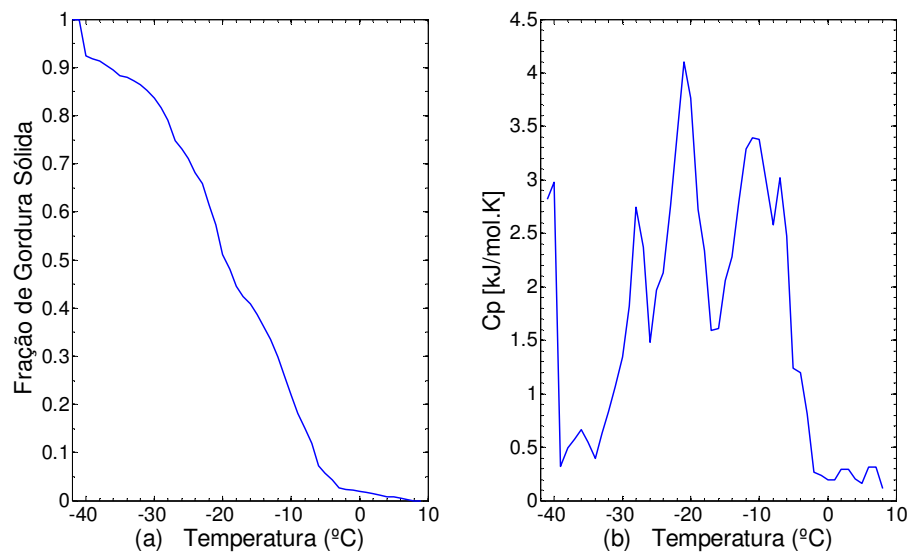


Figura 73: (a) Curva de fusão simulada e (b) DSC simulado para o óleo de amendoim.

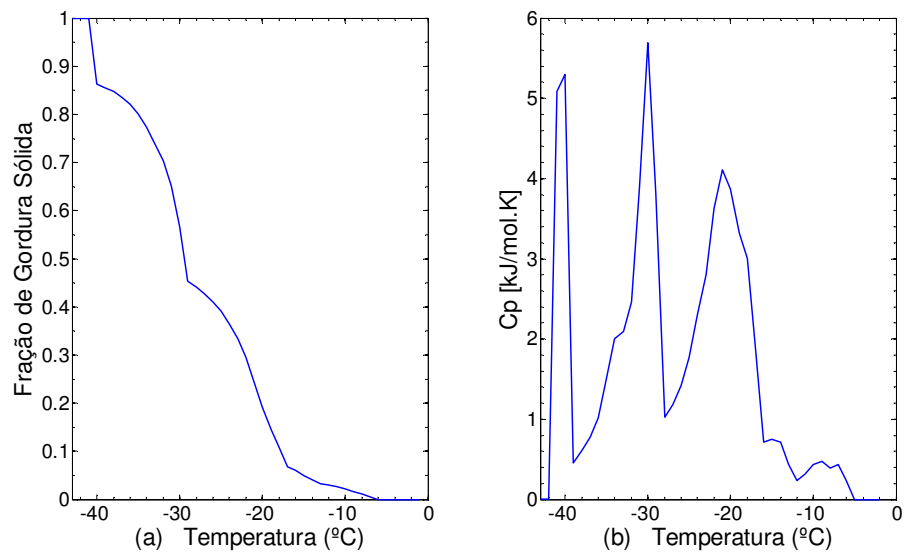


Figura 74: (a) Curva de fusão simulada e (b) DSC simulado para o óleo de semente de uva.

A Tabela 22 apresenta a comparação entre as temperaturas de transição de fases observadas no DSC experimental (Tan e Che Man, 2000) e os valores observados na curva simulada do presente trabalho para os óleos de amendoim e de semente de uva. Observa-se grande concordância entre os dados: desvio médio de  $-0,72\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o óleo de semente de uva e  $-1,29\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o óleo de amendoim. No entanto, as curvas simuladas apresentam outros picos não reportados experimentalmente, devido aos motivos já citados (modelo de equilíbrio). Além disto, a temperatura de transição 1 do óleo de amendoim não pode ser observada computacionalmente, pois nessa faixa de temperatura ( $-50^{\circ}\text{C}$ ), o programa encontrou dificuldades para convergir para um mínimo da Energia Livre de Gibbs.

Tabela 22: Temperaturas de transição experimentais e calculadas para o DSC do óleo de amendoim e semente de uva.

	Temperaturas de transição ( $^{\circ}\text{C}$ )									
	1		2		3		4		5	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
Óleo de amendoim	-51,7	nc*	-29,7	-28	-14,57	-11	0,83	2	8,26	7
óleo de semente de uva	-39,32	-40	-31,62	-30	-22,82	-21	15,12	-15	-	-

\*nc: não convergiu.

Dada a natureza preditiva dos modelos computacionais, a geração de TAGs e o cálculo de curvas de fusão e DSC podem ser estendidos para qualquer mistura de óleos vegetais, com ou sem interesterificação. O número de misturas torna-se então vasto devido à existência das seguintes variáveis: número de óleos na mistura, tipo de cada óleo, fração de cada óleo e possibilidade de interesterificação. A estas variáveis pode-se ainda associar restrições do tipo máxima ou mínima fração de um determinado óleo (imposta por fatores econômicos, por exemplo). Dessa forma, abre-se a oportunidade para a formulação de um problema do tipo MINLP, no qual as propriedades físico-químicas exigidas para uma dada aplicação funcionam como restrições ao objetivo (mínimo custo da formulação). A resolução deste problema consiste na segunda etapa de uma abordagem PM2AC.



## 5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os métodos computacionais desenvolvidos são baseados em modelos termodinâmicos preditivos. Os pressupostos dos modelos são: estado de equilíbrio de fases, reações de interesterificação conduzidas até o equilíbrio (redistribuição total dos ácidos graxos), sistemas formados exclusivamente por triacilgliceróis, ausência de outros polimorfos que não  $\alpha$ ,  $\beta'$  ou  $\beta$  (ex.  $\gamma$ ), ausência de submodificações em um mesmo polimorfo (tais como  $\beta_1$  ou  $\beta_2$ ) e interações moleculares de ordem maior que 2 desprezíveis no modelo de Energia Livre de Gibbs de Excesso (cálculo apenas de parâmetros de interação binária). Nos dois primeiros pressupostos (equilíbrio de fases e reações conduzidas até o fim), a variável tempo é, portanto, desconsiderada.

Percebe-se, porém, que os pressupostos não conduzem a situações irreais. De fato, uma reação pode ser conduzida até o equilíbrio. Além disto, com tempo suficiente, as moléculas de triacilgliceróis tendem a um mínimo da Energia Livre de Gibbs com conformações ótimas dos cristais. Esta tendência pode ser observada pelas alterações nas propriedades dos produtos (no caso de alimentos) entre o processo, a estocagem e consumo final. Outros polimorfos não estão necessariamente presentes nas misturas utilizadas. Interações moleculares de ordem maior que 2 dificilmente são tão significativas quanto as interações entre duas moléculas diferentes.

Não obstante estes pressupostos, a comparação com dados experimentais revelou uma grande concordância qualitativa e quantitativa em uma grande variedade de sistemas, composições e temperaturas. Além dos pressupostos não implicarem situações irreais, os resultados simulados computacionalmente revelaram que as hipóteses dos modelos são suficientes para descrever as misturas analisadas. Tal descrição adequa a ferramenta aos seus objetivos: representar de forma flexível e preditiva diferentes sistemas formados por óleos vegetais e demais misturas de triacilgliceróis, de maneira que as propriedades de interesse possam ser calculadas de forma rápida em uma variedade de composições, estruturas químicas e temperaturas.

Portanto, em linhas gerais, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- a) A modelagem e implementação do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido constituem um conjunto de ferramentas computacionais essenciais no auxílio ao desenvolvimento de produtos baseados em óleos vegetais, matérias-primas com vantagens econômicas e ambientais. Elas formam um conjunto coerente de ferramentas que poderá ser a base de uma ferramenta de Projeto de Produtos Assistido por Computador (P2AC) de lipídeos estruturados.
- b) A implementação de métodos de predição de propriedades (Contribuição de Grupos e Contribuição de Interação de Grupos) permite integrar à ferramenta uma capacidade preditiva em relação às relações estrutura molecular-propriedades. Modelos específicos a triacilgliceróis devem, porém, ser sempre preferidos em detrimento de modelos gerais que não contemplem as especificidades do problema (polimorfismo, insaturações, simetrias nas moléculas etc).
- c) O Conteúdo de Gordura Sólida (CGS) de diversos sistemas formados por triacilgliceróis pode ser avaliado computacionalmente através da minimização da Energia Livre de Gibbs. Os resultados obtidos descreveram de maneira satisfatória (em termos qualitativos e quantitativos) dados experimentais disponíveis na literatura para uma grande variedade de casos: componentes puros, misturas binárias, misturas ternárias, misturas quaternárias, óleos vegetais (dezenas de componentes), misturas binárias e ternárias de óleos vegetais, com ou sem reação de interesterificação (centenas de componentes). Para um mesmo sistema, o efeito de mudanças na temperatura e composição nas propriedades pôde ser igualmente verificado.
- d) A utilidade do cálculo do Conteúdo de Gordura Sólida não se restringe a aplicações em alimentos. Em toda e qualquer aplicação de óleos vegetais em que as propriedades térmicas desempenharem um papel relevante (ex. cosméticos e lubrificantes), a predição do perfil de fusão e CGS em uma dada temperatura torna-se pertinente.

- e) É possível simular curvas de DSC usando a hipótese de equilíbrio. Com o acréscimo na temperatura, as mudanças de fase de todos os componentes presentes na mistura refletem-se em variações na capacidade térmica total. Estas variações, calculadas a partir dos dados gerados pela etapa de minimização da Energia Livre de Gibbs, podem então ser usadas para simulação das curvas de DSC. Tendo em vista que a técnica de DSC é extensivamente utilizada experimentalmente na caracterização de óleos vegetais, a simulação computacional das curvas tem o potencial de direcionar os experimentos para as misturas com perfis térmicos que mais se adequem ao perfil desejado.
- f) Tendo em vista que as ferramentas computacionais são baseadas em modelos termodinâmicos preditivos, é possível seu uso em novas misturas, óleos vegetais, *blends* de óleos vegetais com um número qualquer de óleos, composições e temperaturas. Porém, deve-se observar que à medida que o número de componentes (TAGs) aumenta na mistura, ocorre maior imprecisão no cálculo da entalpia e temperatura de fusão destes componentes puros.

As limitações dos métodos descritos neste trabalho referem-se basicamente a imprecisões no cálculo da entalpia e temperatura de fusão de TAGs puros, particularmente em TAGs insaturados, nos quais os desvios são maiores e em sistemas de dimensão elevada (número de TAGs da ordem de centenas), nos quais muitas moléculas com estrutura atípica são geradas computacionalmente. Além disto, há as limitações geradas pelos pressupostos mencionados: não identificação de polimorfos além dos citados e incapacidade de simular misturas onde há ácidos graxos livres, diacilgliceróis ou outros componentes.

#### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

- a) A ferramenta deve ser constantemente atualizada no que diz respeito ao banco de dados de propriedades e métodos de predição de propriedades dos componentes puros. Sugere-se o uso de ferramentas que padronizam a

descrição de estruturas moleculares, propriedades e métodos de cálculo de propriedades (*CML* e *ThermoML*). Além disto, o aperfeiçoamento dos métodos computacionais só será possível se for desenvolvido em um ambiente integrado em que diferentes partes possam ser desenvolvidas de forma independente. Para tanto sugere-se o uso de *UML* para descrição dos métodos.

- b) Inclusão da variável tempo em modelos de cristalização. Em outros termos, modelagem e implementação computacional da cinética de cristalização destas misturas, para as quais podem ser encontrados dados experimentais. Tais estudos são particularmente úteis na simulação de processos na indústria de óleos vegetais (operações de separação).
  
- c) O presente trabalho mostra que é possível avaliar computacionalmente as propriedades de interesse, incluindo as relacionadas ao equilíbrio de fases, permitindo explorar diferentes formulações. Na segunda etapa da ferramenta PM2AC, devem ser implementados algoritmos de busca que permitam identificar misturas ou moléculas com propriedades desejadas. Neste problema, as variáveis de decisão são contínuas (composições) e binárias (relacionadas à estrutura molecular e aos componentes presentes na mistura). Dada a natureza combinatória e a dimensão elevada do número de variáveis, sugere-se o uso de métodos evolucionários multiobjetivos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABES, M. *et al.* Crystallization and phase behavior of 1,3-propanediol esters II. 1,3-Propanediol distearate/1,3-propanediol dipalmitate (SS/PP) and 1,3-propanediol distearate/1,3-propanediol dimyristate (SS/MM) binary systems. *Chemistry and Physics of Lipids* [S.I.], v. 150, p. 89-108, 2007.

ADAMS, N. *et al.* Chemical Markup, XML and the World-Wide Web. 8. Polymer Markup Language. *Journal of Chemical Information and Modeling* [S.I.], v. 48, n. 11, p. 2118-2128, 2008.

ADHVARYU, A. *et al.* Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants. *Wear* [S.I.], v. 257, n. 3-4, p. 359-367, 2004.

AHMADI, L. *et al.* Chemical and enzymatic interesterification of tristearin/triolein-rich blends: Chemical composition, solid fat content and thermal properties. *European Journal of Lipid Science and Technology* [S.I.], v. 110, n. 11, p. 1014-1024, 2008.

AINI, I. N.; MISKANDAR, M. S. Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. *European Journal of Lipid Science and Technology* [S.I.], v. 109, n. 4, p. 422-432, 2007.

AMARAL, D. F. Panorama do mercado de oleaginosas. Aproveitamento para produção de óleo e derivados. *IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas*. João Pessoa -PB.2010.

*AOCS Official and recommended methods of the American Oil Chemist's Society.*: AOCS, Champaign, 1998.

AZIAN, M. N. *et al.* Viscosity estimation of triacylglycerols and of some vegetable oils, based on their triacylglycerol composition. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 78, n. 10, p. 1001-1005, 2001.

BAKER, L. E. *et al.* Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. *Soc. Petrol. Eng. AIME* [S.I.], v. 22, p. 731-742, 1982.

BAYARRI, S. *et al.* The role of rheological behaviour in flavour perception in model oil/water emulsions. *European Food Research and Technology* [S.I.], v. 226, p. 161-168, 2007.

BOODHOO, M. V. *et al.* The binary phase behavior of 1,3-dimyristoyl-2-stearoyl-sn-glycerol and 1,2-dimyristoyl-3-stearoyl-sn-glycerol. *Chemistry and Physics of Lipids* [S.I.], v. 154, n. 1, p. 7-18, 2008.

BRAGG, W. L.; WILLIAMS, E. J. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*,

*Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* [S.I.], v. 145, n. 855, p. 699-730, 1934.

BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Influence of SFC, microstructure and polymorphism on texture (hardness) of binary blends of fats involved in the preparation of industrial shortenings. *Food Research International* [S.I.], v. 37, n. 10, p. 941-948, 2004.

BROUWER, I. A. *et al.* Effect of Animal and Industrial Trans Fatty Acids on HDL and LDL Cholesterol Levels in Humans - A Quantitative Review. *Plos One* [S.I.], v. 5, n. 3, 2010.

BRUIN, S. Phase equilibria for food product and process design. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 158, p. 657-671, 1999.

BRUIN, S.; JONGEN, T. R. G. Food Process Engineering: The Last 25 Years and Challenges Ahead. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [S.I.], v. 2, n. 2, p. 42-81, 2003.

BUCHGRABER, M. *et al.* Triacylglycerol profiling by using chromatographic techniques. *European Journal of Lipid Science and Technology* [S.I.], v. 106, n. 9, p. 621-648, Sep 2004.

CAMPANELLA, A. *et al.* Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology* [S.I.], v. 101, n. 1, p. 245-254, 2010.

CARY, J. R. *et al.* Comparison of C++ and Fortran 90 for object-oriented scientific programming. *Computer Physics Communications* [S.I.], v. 105, n. 1, p. 20-36, 1997.

CHIRICO, R. D. *et al.* ThermoML - An XML-Based Approach for Storage and Exchange of Experimental and Critically Evaluated Thermophysical and Thermochemical Property Data. 2. Uncertainties. *Journal of Chemical & Engineering Data* [S.I.], v. 48, n. 5, p. 1344-1359, 2003.

CHUMPITAZ, L. D. A. *et al.* Surface tension of fatty acids and triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 76, n. 3, p. 379-382, 1999.

COELLO, C. A. C. Recent Trends in Evolutionary Multiobjective Optimization. In: ABRAHAM, A. *et al.* (Ed.). *Evolutionary Multiobjective Optimization*: Springer, 2005. Cap.2.

CONSTANTINO, L. *et al.* Computer aided product design: Problem formulations, methodology and applications. *Computers & Chemical Engineering* [S.I.], v. 20, n. 6-7, p. 685-702, 1996.

COSTA, M. C. *et al.* Solid-Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* [S.I.], v. 52, p. 30-36, 2007.

- COUPLAND, J. N.; MCCLEMENTS, D. J. Physical properties of liquid edible oils. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 74, n. 12, p. 1559-1564, 1997.
- CRIADO, M. *et al.* Enzymatic interesterification of olive oil with fully hydrogenated palm oil: Characterization of fats. *European Journal of Lipid Science and Technology* [S.I.], v. 110, n. 8, p. 714-724, 2008.
- DA SILVA, R. C. *et al.* Structured lipids obtained by chemical interesterification of olive oil and palm stearin. *Lwt-Food Science and Technology* [S.I.], v. 43, n. 5, p. 752-758, 2010.
- DE ANGELO, J. F. *Aplicação de Projeto Experimental Ótimo à Reação de Interesterificação de Estearina de Palma com Óleo de Linhaça.* (2007). 100 páginas f. (Dissertação (Mestrado)), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- DECYK, V. K.; GARDNER, H. J. Object-oriented design patterns in Fortran 90/95: mazev1, mazev2 and mazev3. *Computer Physics Communications* [S.I.], v. 178, n. 8, p. 611-620, 2008.
- DIAN, N. *et al.* DSC study on the melting properties of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 83, n. 8, p. 739-745, 2006.
- ENGELN, L. *et al.* The effect of oral and product temperature on the perception of flavor and texture attributes of semi-solids. *Appetite* [S.I.], v. 41, n. 3, p. 273-281, 2003.
- EUBANK, P. T. *et al.* Area method for prediction of fluid-phase equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [S.I.], v. 31, n. 3, p. 942-949, 1992.
- FAS-USDA. Foreign Agricultural Service - United States Department of Agriculture. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline>>. Acesso em 31/10/2010. 2010.
- FLAMMINI, A. Biofuels and the underlying causes of high food prices. Disponível em: <[http://www.globalbioenergy.org/fileadmin/user\\_upload/gbep/docs/BIOENERGY\\_INF\\_O/0810\\_Flammini\\_-\\_Biofuels\\_and\\_the\\_underlying\\_causes\\_of\\_high\\_food\\_prices\\_GBEP-FAO.pdf](http://www.globalbioenergy.org/fileadmin/user_upload/gbep/docs/BIOENERGY_INF_O/0810_Flammini_-_Biofuels_and_the_underlying_causes_of_high_food_prices_GBEP-FAO.pdf)>. 2008.
- FRENKEL, M. *et al.* ThermoML - An XML-Based Approach for Storage and Exchange of Experimental and Critically Evaluated Thermophysical and Thermochemical Property Data. 1. Experimental Data. *Journal of Chemical & Engineering Data* [S.I.], v. 48, n. 1, p. 2-13, 2002.
- \_\_\_\_\_. ThermoML - An XML-Based Approach for Storage and Exchange of Experimental and Critically Evaluated Thermophysical and Thermochemical Property Data. 3. Critically Evaluated Data, Predicted Data, and Equation Representation. *Journal of Chemical & Engineering Data* [S.I.], v. 49, n. 3, p. 381-393, 2004.

GHOTRA, B. S. *et al.* Lipid shortenings: a review. *Food Research International* [S.I.], v. 35, n. 10, p. 1015-1048, 2002.

GIBBS, J. W. A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces. *Trans. Conn. Acad. Arts Sci., II.* [S.I.], p. 382-404., 1873.

\_\_\_\_\_. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Trans. Conn. Acad. Arts Sci. III* [S.I.], p. 108-248, 1876.

GKOUTOS, G. V. *et al.* Chemical markup, XML, and the World-Wide Web. 3. Toward a signed semantic chemical web of trust. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* [S.I.], v. 41, n. 5, p. 1124-1130, 2001.

GOLDBERG, D. E. *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning.* Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1989.

GORELIK, A. M. Object-oriented programming in modern Fortran. *Programming and Computer Software* [S.I.], v. 30, n. 3, p. 173-179, 2004.

GROSSMANN, I. E. Challenges in the new millennium: product discovery and design, enterprise and supply chain optimization, global life cycle assessment. *Computers & Chemical Engineering* [S.I.], v. 29, n. 1, p. 29-39, 2004.

GROSSMANN, I. E.; BIEGLER, L. T. Part II. Future perspective on optimization. *Computers & Chemical Engineering* [S.I.], v. 28, n. 8, p. 1193-1218, 2004.

GROSSMANN, I. E.; WESTERBERG, A. W. Research challenges in Process Systems Engineering. *Aiche Journal* [S.I.], v. 46, n. 9, p. 1700-1703, 2000.

HAYAKAWA, K.-I. A method for calculating the ratio of each possible type of triglyceride in natural fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [S.I.], v. 44, n. 6, p. 354-356, 1967.

HIMAWAN, C. *et al.* Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Advances in Colloid and Interface Science* [S.I.], v. 122, n. 1-3, p. 3-33, 2006.

HOLLIDAY, G. L. *et al.* Chemical markup, XML, and the world wide web. 6. CMLReact, an XML vocabulary for chemical reactions. *Journal of Chemical Information and Modeling* [S.I.], v. 46, n. 1, p. 145-157, 2006.

HUA, J. Z. *et al.* Interval analysis for thermodynamic calculations in process design: a novel and completely reliable approach. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 158-160, p. 607-615, 1999.

*Industrial Uses of Vegetable Oils.* Champaign: AOCS Press, 2005.



INOUE, T. *et al.* Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. *Chemistry and Physics of Lipids* [S.I.], v. 127, n. 2, p. 161-173, 2004.

\_\_\_\_\_. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 3. Mixtures of oleic acid with capric acid (decanoic acid) and caprylic acid (octanoic acid). *Chemistry and Physics of Lipids* [S.I.], v. 132, n. 2, p. 225-234, 2004.

\_\_\_\_\_. Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures: 1. Oleic acid/stearic acid and oleic acid/behenic acid mixtures. *Chemistry and Physics of Lipids* [S.I.], v. 127, n. 2, p. 143-152, 2004.

IWASAKI, Y.; YAMANE, T. Enzymatic synthesis of structured lipids. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic* [S.I.], v. 10, n. 1-3, p. 129-140, 2000.

JALALI, F. *et al.* Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain. *Computers & Chemical Engineering* [S.I.], v. 32, n. 10, p. 2333-2345, 2008.

JESUS, L. B. *Aplicação de Simulated Annealing para Cálculo de Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas.* (2007). (Dissertação de Mestrado), Unicamp, Campinas, 2007.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS. *Chemical Engineering Communications* [S.I.], v. 57, n. 1-6, p. 233-243, 1987.

KAO, C. A. Performance of several nonlinear programming software packages on microcomputers. *Computers & Operations Research* [S.I.], v. 25, n. 10, p. 807-816, 1998.

KARABULUT, I. *et al.* Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. *European Food Research and Technology* [S.I.], v. 218, n. 3, p. 224-229, 2004.

KARUNANITHI, A. T. *et al.* A New Decomposition-Based Computer-Aided Molecular/Mixture Design Methodology for the Design of Optimal Solvents and Solvent Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [S.I.], v. 44, n. 13, p. 4785-4797, 2005.

KARUPAIAH, T.; SUNDRAM, K. Effects of stereospecific positioning of fatty acids in triacylglycerol structures in native and randomized fats: a review of their nutritional implications. *Nutrition & Metabolism* [S.I.], v. 4, 2007.

KELLER, G. *et al.* Investigation of the complex thermal behavior of fats - Combined DSC and X-ray diffraction techniques. *Journal of Thermal Analysis* [S.I.], v. 47, n. 5, p. 1545-1565, 1996.

KORICHI, M. *et al.* Computer aided aroma design I-Molecular knowledge framework. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [S.I.], v. 47, n. 11, p. 1902-1911, 2008.

KUHN, S. *et al.* Chemical markup, XML, and the world wide web. 7. CMLSpect, an XML vocabulary for spectral data. *Journal of Chemical Information and Modeling* [S.I.], v. 47, p. 2015-2034, 2007.

LEE, K. T.; AKOH, C. C. Characterization of enzymatically synthesized structured lipids containing eicosapentaenoic, docosahexaenoic, and caprylic acids. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 75, n. 4, p. 495-499, 1998.

LIANG, B. M. *et al.* Phase equilibrium and crystallization Behavior of mixed lipid systems. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 80, n. 4, p. 301-306, 2003.

LIDA, H. *et al.* TAG composition and solid fat content of palm oil, sunflower oil, and palm kernel olein blends before and after chemical interesterification. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 79, n. 11, p. 1137-1144, 2002.

LIN, S. W. Palm Oil. In: GUNSTONE, F. D. (Ed.). *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. Oxford: Blackwell, 2002. p. 59-97.

LIPP, M. *et al.* Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. *Journal of Food Composition and Analysis* [S.I.], v. 14, n. 4, p. 399-408, 2001.

LOISEL, C. *et al.* Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 75, n. 4, p. 425-439, 1998.

LUCIA, A. *et al.* Multiphase equilibrium flash calculations. *Computers & Chemical Engineering* [S.I.], v. 24, n. 12, p. 2557-2569, 2000.

MACHADO, G. C. *et al.* COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ÓLEOS HIDROGENADOS DE COCO BABAÇU. *Revista Ceres*. v. 53(308)2006. p. 463-470.

MARANGONI, A. G.; ROUSSEAU, D. Chemical and enzymatic modification of butterfat and butterfat-canola oil blends. *Food Research International* [S.I.], v. 31, n. 8, p. 595-599, 1998a.

\_\_\_\_\_. The influence of chemical interesterification on physicochemical properties of complex fat systems - 1. Melting and crystallization. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 75, n. 10, p. 1265-1271, 1998b.

MARCILLA, A. *et al.* Comments on the problematic nature of the calculation of solid-liquid equilibrium. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 135, n. 2, p. 169-178, 1997.

MARRERO, J.; GANI, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 183, p. 183-208, 2001.

- MARTIN, T. M.; YOUNG, D. M. Prediction of the acute toxicity (96-h LC50) of organic compounds to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) using a group contribution method. *Chemical Research in Toxicology* [S.I.], v. 14, n. 10, p. 1378-1385, 2001.
- MCCOY, M. Glycerin Gambit. Making chemicals from the biodiesel by-product proves challenging. *Chem Eng News*, v. 87, p.17-18, 2009.
- MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. GLOPEQ: A new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem. *Computers & Chemical Engineering* [S.I.], v. 21, n. 1, p. 1-23, 1997.
- METZGER, J. O. Fats and oils as renewable feedstock for chemistry. *European Journal of Lipid Science and Technology* [S.I.], v. 111, n. 9, p. 865-876, 2009.
- MICHELSEN, M. L. THE ISOTHERMAL FLASH PROBLEM .1. STABILITY. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 9, n. 1, p. 1-19, 1982a.
- \_\_\_\_\_. THE ISOTHERMAL FLASH PROBLEM .2. PHASE-SPLIT CALCULATION. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 9, n. 1, p. 21-40, 1982b.
- MICHELSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*. Second. ed.: Tie-Line Publications., 2007.
- MU, H. L.; PORSGAARD, T. The metabolism of structured triacylglycerols. *Progress in Lipid Research* [S.I.], v. 44, n. 6, p. 430-448, 2005.
- MURRAY, W. *et al. Practical Optimization*. London: Academic Press, 1981.
- MURRAY-RUST, P.; RZEPA, H. S. Chemical markup, XML, and the Worldwide Web. 1. Basic principles. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* [S.I.], v. 39, n. 6, p. 928-942, 1999.
- \_\_\_\_\_. Chemical markup, XML and the World-Wide Web. 2. Information objects and the CMLDOM. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* [S.I.], v. 41, n. 5, p. 1113-1123, 2001.
- \_\_\_\_\_. Chemical Markup, XML, and the World Wide Web. 4. CML Schema. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* [S.I.], v. 43, n. 3, p. 757-772, 2003.
- MURRAY-RUST, P. *et al.* Chemical Markup, XML, and the World Wide Web. 5. Applications of chemical metadata in RSS aggregators. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* [S.I.], v. 44, p. 462-469, 2004.
- NARINE, S. S.; HUMPHREY, K. L. A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: microstructure, polymorphism, solid fat content and texture. *Food Research International* [S.I.], v. 37, n. 1, p. 28-38, 2004.

- NICHITA, D. V. *et al.* Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. *Computers & Chemical Engineering* [S.I.], v. 26, n. 12, p. 1703-1724, 2002.
- OIL-WORLD; NESTLÉ. Palm/Palm Kernel Oil Usage by Category. Disponível em: <<http://www.nestle.com/Resource.axd?Id=156ED129-AAA0-481A-BF17-6AF3D74154F2>>. Acesso em 31/10/2010. 2010.
- OSBORN, H. T.; AKOH, C. C. Structured Lipids-Novel Fats with Medical, Nutraceutical, and Food Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* [S.I.], v. 1, n. 3, p. 110-120, 2002.
- PAL, P. K. *et al.* Modifications of butter stearin by blending and interesterification for better utilization in edible fat products. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 78, n. 1, p. 31-36, 2001.
- PANTZARIS, T. P.; BASIRON, Y. The Lauric (coconut and palmkernel) oils. In: GUNSTONE, F. D. (Ed.). *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. Oxford: Blackwell, 2002. p. 157-202.
- PETRAUSKAITE, V. *et al.* Physical and chemical properties of trans-free fats produced by chemical interesterification of vegetable oil blends. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 75, n. 4, p. 489-493, 1998.
- PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics and the other chemical engineering sciences: old models for new chemical products and processes. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 160, p. 95-111, 1999.
- PRAUSNITZ, J. M. *et al.* *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd. ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice-Hall PTR, 1999. (Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences).
- RANGAIAH, G. P. Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 187-188, p. 83-109, 2001.
- REMIG, V. *et al.* Trans Fats in America: A Review of Their Use, Consumption, Health Implications, and Regulation. *Journal of the American Dietetic Association* [S.I.], v. 110, n. 4, p. 585-592, 2010.
- RIBEIRO, A. P. B. *et al.* Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. *Food Research International* [S.I.], v. 42, n. 8, p. 1153-1162, 2009.
- ROCHA, S. A.; GUIRARDELLO, R. An approach to calculate solid-liquid phase equilibrium for binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 281, n. 1, p. 12-21, 2009.

- RODENBUSH, C. *et al.* Density and viscosity of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [S.I.], v. 76, n. 12, p. 1415-1419, 1999.
- RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A. Chemical interesterification of milkfat and milkfat-corn oil blends. *Food Research International* [S.I.], v. 36, n. 2, p. 149-159, 2003.
- RODRIGUEZ, A. *et al.* Interesterification of tallow and sunflower oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 78, n. 4, p. 431-436, 2001.
- ROLEMBERG, M. P. *Equilíbrio Sólido-Líquido de Ácidos Graxos e Triglicerídeos: Determinação Experimental e Modelagem.* (2002). (Tese de Doutorado.), Unicamp, Campinas., 2002.
- ROSENTHAL, R. E. GAMS Release 23.2. A user's guide. GAMS Development Corporation. Washington, DC.2008.
- ROSILLO-CALLE, F. *et al.* A GLOBAL OVERVIEW OF VEGETABLE OILS, WITH REFERENCE TO BIODIESEL. A Report for the IEA Bioenergy Task 40. Disponível em: <http://www.bioenergytrade.org/downloads/vegetableoilstudyfinaljune18.pdf>. 2009.
- ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G. The effects of interesterification on physical and sensory attributes of butterfat and butterfat-canola oil spreads. *Food Research International* [S.I.], v. 31, n. 5, p. 381-388, 1998.
- RUXTON, C. H. S. *et al.* The health benefits of omega-3 polyunsaturated fatty acids: a review of the evidence. *Journal of Human Nutrition and Dietetics* [S.I.], v. 20, n. 3, p. 275-285, 2007.
- SAMBANTHAMURTHI, R. *et al.* Chemistry and biochemistry of palm oil. *Progress in Lipid Research* [S.I.], v. 39, n. 6, p. 507-558, 2000.
- SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids - a review. *Chemical Engineering Science* [S.I.], v. 56, n. 7, p. 2255-2265, 2001.
- SATO, K. *et al.* Molecular interactions and kinetic properties of fats. *Progress in Lipid Research* [S.I.], v. 38, n. 1, p. 91-116, 1999.
- SHAHIDI, F. Functional foods: Their role in health promotion and disease prevention. *Journal of Food Science* [S.I.], v. 69, n. 5, p. R146-R149, 2004.
- SHASHIDHARA, Y. M.; JAYARAM, S. R. Vegetable oils as a potential cutting fluid- An evolution. *Tribology International* [S.I.], v. 43, n. 5-6, p. 1073-1081, 2010.
- SILVA, R. C. D.; GIOIELLI, L. A. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. *Rev. Bras. Cienc. Farm* [S.I.], v. 42, p. pp. 223-235, 2006.

SLAUGHTER, D. W.; DOHERTY, M. F. CALCULATION OF SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM AND CRYSTALLIZATION PATHS FOR MELT CRYSTALLIZATION PROCESSES. *Chemical Engineering Science* [S.I.], v. 50, n. 11, p. 1679-1694, 1995.

SMITH, J. M. *et al.* *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 7th. ed. Boston: McGraw-Hill, 2005. (McGraw-Hill chemical engineering series).

SOARES, F. *et al.* Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International* [S.I.], v. 42, n. 9, p. 1287-1294, 2009.

SOUZA, A. T. *Aplicação de Métodos de Otimização para o Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico*. (2004). (Tese de Doutorado), Unicamp, Campinas, 2004.

SUN, A. C.; SEIDER, W. D. Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 103, n. 2, p. 213-249, 1995.

TAKIYAMA, H. *et al.* Determination of solid-liquid phase equilibria by using measured DSC curves. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 194-197, p. 1107-1117, 2002.

TAN, C.; CHE MAN, Y. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: Comparison of thermal properties and chemical composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [S.I.], v. 77, n. 2, p. 143-155, 2000.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B. Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. *Food Chemistry* [S.I.], v. 76, n. 1, p. 89-102, 2002.

TANG, D.; MARANGONI, A. G. Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks. *Trends in Food Science & Technology* [S.I.], v. 18, n. 9, p. 474-483, 2007.

TIMM-HEINRICH, M. *et al.* Oxidative stability of structured lipids containing C18:0, C18:1, C18:2, C18:3 or CLA in sn2-position - as bulk lipids and in milk drinks. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* [S.I.], v. 5, n. 2, p. 249-261, 2004.

TIMMS, R. E. PHYSICAL-PROPERTIES OF OILS AND MIXTURES OF OILS. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 62, n. 2, p. 241-249, 1985.

TÖRNVALL, U.; HATTI-KAUL, R. Specialty chemicals from vegetable oils: achievements within the Greenchem research program. *Lipid Technology* [S.I.], v. 19, n. 4, p. 84-87, 2007.

VAN VLIET, M. H.; VAN KEMPEN, G. M. P. Computational estimation of the triacylglycerol composition of vegetable fats from gas and liquid chromatography data. *European Journal of Lipid Science and Technology* [S.I.], v. 106, n. 10, p. 697-706, Oct 2004.

VANDER WAL, R. Calculation of the distribution of the saturated and unsaturated acyl groups in fats, from pancreatic lipase hydrolysis data. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [S.I.], v. 37, n. 1, p. 18-20, 1960.

VENKATASUBRAMANIAN, V. *et al.* COMPUTER-AIDED MOLECULAR DESIGN USING GENETIC ALGORITHMS. *Computers & Chemical Engineering* [S.I.], v. 18, n. 9, p. 833-844, 1994.

WASYLKIEWICZ, S. K. *et al.* Global stability analysis and calculation of liquid-liquid equilibrium in multicomponent mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [S.I.], v. 35, n. 4, p. 1395-1408, 1996.

WESDORP, L. H. *et al.* Liquid-Multiple Solid Phase Equilibria in Fats: Theory and Experiments. In: MARANGONI, A. G. (Ed.). *Fat Crystal Networks*. New York: MARCEL DEKKER, 2005. Cap.15. p. 481-709.

WHITE, W. B. *et al.* Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. *The Journal of Chemical Physics* [S.I.], v. 28, n. 5, p. 751-755, 1958.

WILLE, R. L.; LUTTON, E. S. POLYMORPHISM OF COCOA BUTTER. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 43, n. 8, p. 491-&, 1966.

WON, K. W. THERMODYNAMIC MODEL OF LIQUID-SOLID EQUILIBRIA FOR NATURAL FATS AND OILS. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 82, p. 261-273, 1993.

ZEBERG-MIKKELSEN, C. K.; STENBY, E. H. Predicting the melting points and the enthalpies of fusion of saturated triglycerides by a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 162, n. 1-2, p. 7-17, 1999.

ZHOU, Y. Q.; HARTEL, R. W. Phase behavior of model lipid systems: Solubility of high-melting fats in low-melting fats. *Journal of the American Oil Chemists Society* [S.I.], v. 83, n. 6, p. 505-511, 2006.

ZHU, Y.; XU, Z. A reliable prediction of the global phase stability for liquid-liquid equilibrium through the simulated annealing algorithm: Application to NRTL and UNIQUAC equations. *Fluid Phase Equilibria* [S.I.], v. 154, n. 1, p. 55-69, 1999.

## APÊNCIDE A: CÁLCULO DO POTENCIAL QUÍMICO DE UM TRIACILGLICEROL PURO NO ESTADO SÓLIDO

O cálculo do termo do lado direito da Equação 26 necessita de uma expressão para a variação do potencial químico de um componente puro entre o estado sólido e líquido na temperatura da mistura ( $T$ ). Para tanto, considere-se as seguintes transformações em um componente puro  $i$  (realizadas à pressão constante):

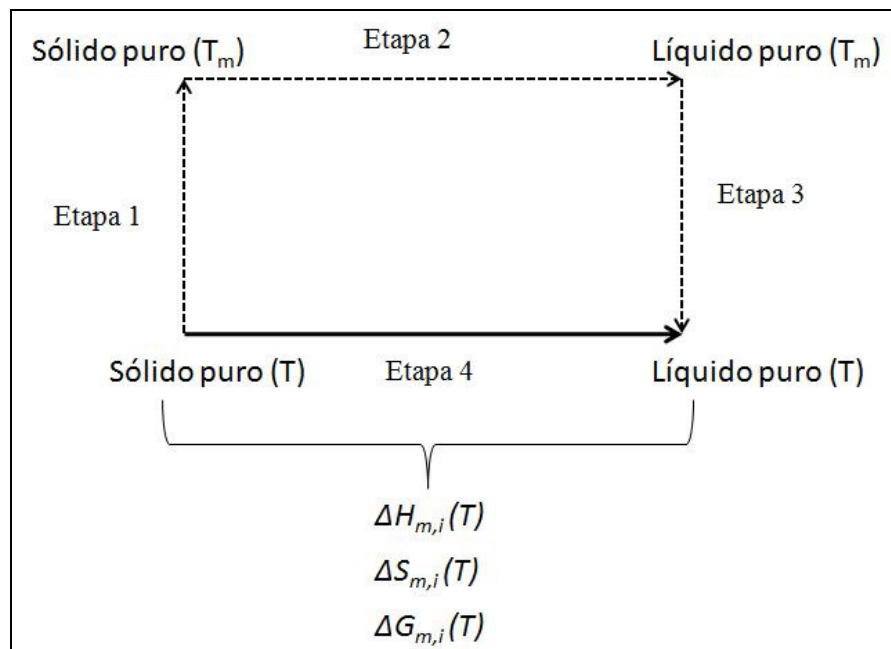


Figura A 1: Etapas termodinâmicas usadas para cálculo do potencial químico de um componente puro no estado sólido.

Etapa 1: Sólido aquecido da temperatura da mistura ( $T$ ) à temperatura de fusão ( $T_m$ ).

Etapa 2: Fusão à temperatura de fusão do componente ( $T_m \equiv T_{m,i}^{solid(j)}$ ).

Etapa 3: Líquido resfriado de  $T_m$  à  $T$ , sem contudo haver solidificação.

Variações de entalpia:

$$\Delta H_1 = \int_T^{T_m} C_{p,i}^{solid(j)} dT \quad (A1)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{m,i}^{solid(j)} \quad (A2)$$



(entalpia de fusão da molécula  $i$  na fase sólida  $j$ )

$$\Delta H_3 = \int_{T_m}^T C_{p,i}^{liq} dT \quad (A3)$$

Logo:

$$\Delta H_4 \equiv \Delta H_{m,i}(T) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (A4)$$

$$\Delta H_{m,i}(T) = \int_T^{T_m} C_{p,i}^{solid(j)} dT + \Delta H_{m,i}^{solid(j)} + \int_{T_m}^T C_{p,i}^{liq} dT = \Delta H_{m,i}^{solid(j)} + \int_{T_m}^T \Delta C_{p,i} dT \quad (A5)$$

Onde  $\Delta C_{p,i} = C_{p,i}^{liq} - C_{p,i}^{solid(j)}$

Variações de entropia:

Tem-se que  $\Delta S = \Delta H/T$ . Logo:

$$\Delta S_1 = \int_T^{T_m} \frac{C_{p,i}^{solid(j)}}{T} dT \quad (A6)$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_{m,i}^{solid(j)} = \frac{\Delta H_{m,i}^{solid(j)}}{T_{m,i}^{solid(j)}} \quad (A7)$$

(entropia de fusão da molécula  $i$  na fase sólida  $j$ )

$$\Delta S_3 = \int_{T_m}^T \frac{C_{p,i}^{liq}}{T} dT \quad (A8)$$

Logo:

$$\Delta S_4 \equiv \Delta S_{m,i}(T) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \frac{\Delta H_{m,i}^{solid(j)}}{T_{m,i}^{solid(j)}} + \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT \quad (A9)$$

A variação da Energia livre de Gibbs para a etapa de interesse (Etapa 4) é dada por:

$$\Delta G_4 \equiv \Delta G_{m,i}(T) \quad (A10)$$

$$\Delta G_{m,i}(T) = \Delta H_{m,i}(T) - T\Delta S_{m,i}(T) \quad (A11)$$

Usando as Equações A5 e A9 em A11, tem-se:

$$\Delta G_{m,i}(T) = \Delta H_{m,i}^{solid(j)} + \int_{T_m}^T \Delta C_{p,i} dT - T \left[ \frac{\Delta H_{m,i}^{solid(j)}}{T_{m,i}^{solid(j)}} + \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT \right] \quad (A12)$$

A Equação A12 pode ser reescrita como:

$$\Delta G_{m,i}(T) = \Delta H_{m,i}^{solid(j)} \left[ 1 - \frac{T}{T_{m,i}^{solid(j)}} \right] + \int_{T_m}^T \Delta C_{p,i} dT - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_{p,i}}{T} dT \quad (A13)$$

Assumindo que  $\Delta C_{p,i}$  é constante no intervalo de temperaturas considerado, a Equação A13 leva a:

$$\frac{\Delta G_{m,i}(T)}{RT} = \frac{\Delta H_{m,i}^{solid(j)}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,i}^{solid(j)}} \right] - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left( \frac{T_{m,i}^{solid(j)} - T}{T} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \ln \left( \frac{T_{m,i}^{solid(j)}}{T} \right) \quad (A14)$$

Por definição, o potencial químico do componente  $i$  em uma mistura é a Energia livre de Gibbs parcial do componente na mistura:

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (A15)$$

Para um componente puro, o potencial químico é igual a Energia livre de Gibbs do componente, ou seja:

$$\Delta G_{m,i}(T) = G_i^{liq}(T) - G_i^{solid(j)}(T) \equiv \mu_{i,0}^{liq} - \mu_{i,0}^{solid(j)} \quad (A16)$$

Da Equação 26 (condição de primeira ordem para o equilíbrio de fases), tem-se que:

$$\ln \left( \frac{\gamma_i^{solid(j)} x_i^{solid(j)}}{\gamma_i^{liq} x_i^{liq}} \right) = \frac{\mu_{i,0}^{liq} - \mu_{i,0}^{solid(j)}}{RT} \quad (A17)$$

Comparando a Equação A16 e A17, tem-se que:

$$\ln\left(\frac{\gamma_i^{solid(j)} x_i^{solid(j)}}{\gamma_i^{liq} x_i^{liq}}\right) = \frac{\mu_{i,0}^{liq} - \mu_{i,0}^{solid(j)}}{RT} = \frac{\Delta G_{m,i}(T)}{RT} \quad (A18)$$

Substituindo a Equação A14 na Equação A18, tem-se a expressão geral para o Equilíbrio Sólido-Líquido:

$$\ln\left(\frac{\gamma_i^{solid(j)} x_i^{solid(j)}}{\gamma_i^{liquid} x_i^{liquid}}\right) = \frac{\Delta H_{m,i}^{solid(j)}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,i}^{solid(j)}} \right] - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left( \frac{T_{m,i}^{solid(j)} - T}{T} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \ln\left(\frac{T_{m,i}^{solid(j)}}{T}\right) \quad (A19)$$

Dessa forma, a condição de equilíbrio sólido-líquido de primeira ordem (igualdade dos potenciais químicos) é expressa em termos das propriedades do componente (entalpia e temperatura de fusão, variação da capacidade térmica entre os estados sólido e líquido e da temperatura).

Considerando o estado líquido puro como referência ( $\mu_{i,0}^{liq} = 0$ ) e substituindo a Equação A14 na Equação A18, tem-se a expressão completa para cálculo do potencial químico no estado puro sólido (j):

$$\frac{-\mu_{i,0}^{solid(j)}}{RT} = \frac{\Delta H_{m,i}^{solid(j)}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m,i}^{solid(j)}} \right] - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left( \frac{T_{m,i}^{solid(j)} - T}{T} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \ln\left(\frac{T_{m,i}^{solid(j)}}{T}\right) \quad (A20)$$

O primeiro termo no lado direito da Equação A20 é dominante, enquanto que os outros dois tendem a se cancelar (principalmente se T e  $T_{m,i}^{solid(j)}$  não são muito diferentes) (Prausnitz, Lichtenthaler *et al.*, 1999). De fato, para triacilgliceróis, o valor típico de  $\Delta C_{p,i} = 0,2$  kJ/mol e a diferença ( $T_{m,i}^{solid(j)} - T$ ) situa-se normalmente entre 0-20 K (Wesdorp, Van Meeteren *et al.*, 2005). A Equação A20 é então simplificada para:

$$\mu_{i,0}^{solid(j)} = T \Delta H_{m,i}^{solid(j)} \left[ \frac{1}{T_{m,i}^{solid(j)}} - \frac{1}{T} \right] \quad (A21)$$

## APÊNCIDE B: CÁLCULO DA ENERGIA DE GIBBS DE EXCESSO E PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA

A definição de coeficiente de atividade é dada pela seguinte Equação (Prausnitz, Lichtenthaler *et al.*, 1999):

$$RT \ln \gamma_i(T, P, x) = \bar{g}_i^E = \left( \frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{B1})$$

O modelo de Margules 2-sufixo para misturas multicomponentes é dado por:

$$g^E = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=i+1}^{nc} A_{ij} x_i x_j \quad (\text{B2})$$

No qual:

$$A_{ij} = 2q a_{ij} \quad (\text{B3})$$

O termo  $q$  é uma medida do tamanho das moléculas no par considerado e os termos  $a_{ij}$  são parâmetros de interação entre duas moléculas  $i$  e  $j$ . Nas equações de Margules, assume-se que  $q_i = q_j = q$  (moléculas de tamanho semelhantes). No entanto, tal consideração é usada frequentemente para vários tipos de misturas, independente do tamanho relativo das moléculas (Prausnitz, Lichtenthaler *et al.*, 1999).

No trabalho de Wesdorp *et al.* (2005), é mostrada uma forte correlação entre o grau de isomorfismo (coeficiente de similaridade geométrica) entre as duas moléculas e o parâmetro  $A_{ij}$ . O grau de isomorfismo entre dois TAGs pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$\mathcal{E} = 1 - \frac{v_{non}}{v_o} \quad (\text{B4})$$

$v_{non}$  é a soma das diferenças absolutas no número de carbonos em cada uma das três cadeias de ácidos graxos:

$$v_{non} = \sum_{k=1}^3 \left| nC^i(s_n^k) - nC^j(s_n^k) \right| \quad \text{para um dado par de TAGs } i \text{ e } j \quad (\text{B5})$$

$v_0$  é a soma dos números de carbonos das menores cadeias (comparadas em cada posição nas duas moléculas).

$$v_0 = \sum_{k=1}^3 \min(nC^i(sn^k), nC^j(sn^k)) \text{ para um dado par de TAGs } i \text{ e } j \quad (\text{B6})$$

A regressão linear dos parâmetros experimentais  $A_{ij}$  com os valores calculados do isomorfismo ( $\varepsilon$ ) fornecem as seguintes expressões (Wesdorp, Van Meeteren *et al.*, 2005):

$$\varepsilon > 0.93 : \frac{A_{ij}^{\beta'}}{RT} = 0 \text{ (alta similaridade molecular, miscibilidade completa)} \quad (\text{B7})$$

$$\varepsilon \leq 0.93 : \frac{A_{ij}^{\beta'}}{RT} = -19.5\varepsilon + 18.2 \quad (\text{B8})$$

$$\varepsilon > 0.98 : \frac{A_{ij}^{\beta}}{RT} = 0 \text{ (alta similaridade molecular, miscibilidade completa)} \quad (\text{B9})$$

$$\varepsilon \leq 0.98 : \frac{A_{ij}^{\beta}}{RT} = -35.8\varepsilon + 35.9 \quad (\text{B10})$$

Portanto, dado um par  $i$  e  $j$  de TAGs, o valor do parâmetro  $A_{ij}$  do modelo de Margules pode ser calculado a partir do grau de similaridade ( $\varepsilon$ ) entre as moléculas.

A principal vantagem das equações de Margules é fornecer equações empíricas simples para cálculo com poucos parâmetros dos coeficientes de atividade para sistemas onde dados experimentais são escassos. Além disso, são uma ferramenta eficiente de interpolação e extrapolação em relação à composição (Prausnitz, Lichtenthaler *et al.*, 1999).

## APÊNCIDE C: ANÁLISE DE ESTABILIDADE PARA MISTURAS DE TRIACILGLICERÓIS (DISTÂNCIA DO PLANO TANGENTE)

Tabela C 1: Pontos estacionários da distância ao plano tangente em diferentes temperaturas e composições globais. Mistura: PamPamPam/SteSteSte/MyrMyrMyr/OleOleOle.

Composição Global: (Z1,Z2,Z3,Z4)	Temperatura (°C)	Pontos Estacionarios (x1,x2,x3,x4)	F(x)/RT	Fase teste (t)
$\beta'$ (0.25,0.25,0.25,0.25)	80	(0.1135, 0.1713, 0.5438, 0.1713)	-0.9610	liquide
		(0.1598, 0.0441, 0.7520, 0.0441)	-0.3044	beta'
		(0.1369, 0.4103, 0.0424, 0.4103)	-0.0417	beta'
		(0.0546, 0.0058, 0.9338, 0.0058)	-0.4127	beta'
		(0.9170, 0.0227, 0.0376, 0.0227)	1.1466	beta
		(0.0035, 0.4980, 0.0005, 0.4980)	0.1060	beta
		(0.0011, 0.0001, 0.9986, 0.0001)	-0.3533	beta
		(0.0555, 0.0330, 0.6802, 0.2313)	-1.2008	liquide
$\beta'$ (0.1, 0.1, 0.1, 0.7)	35	(0.0223, 0.0010, 0.9701, 0.0067)	-0.8398	beta'
		(0.0880, 0.1049, 0.0728, 0.7343)	0.0012	beta'
		(0.0196, 0.0008, 0.9743, 0.0053)	-0.8402	beta'
		(0.6140, 0.0110, 0.2983, 0.0768)	1.3439	beta
		(0.0022, 0.1246, 0.0009, 0.8723)	0.1268	beta
		(0.0004, 0.0000, 0.9994, 0.0001)	-0.8160	beta
		(0.1998, 0.2997, 0.2997, 0.2008)	-0.0010	alpha
		(0.2291, 0.4428, 0.0314, 0.2967)	0.5508	beta'
LIQUIDE (0.2, 0.3, 0.3, 0.2)	0	(0.1587, 0.4953, 0.0142, 0.3318)	0.5374	beta'
		(0.2564, 0.0428, 0.6721, 0.0287)	0.9489	beta'
		(0.1942, 0.4695, 0.0217, 0.3146)	0.5406	beta'
		(0.9568, 0.0204, 0.0091, 0.0137)	1.5714	beta
		(0.0043, 0.5961, 0.0002, 0.3994)	0.6868	beta
		(0.0038, 0.0003, 0.9957, 0.0002)	1.1997	beta
		(0.0884, 0.2170, 0.5492, 0.1454)	-0.9874	liquide
		(0.1264, 0.0587, 0.7755, 0.0394)	-0.3180	beta'
$\beta'$ (0.2, 0.3, 0.3, 0.2)	80	(0.0958, 0.5203, 0.0353, 0.3486)	-0.0862	beta'
		(0.0411, 0.0070, 0.9473, 0.0047)	-0.4370	beta'
		(0.1997, 0.2992, 0.3006, 0.2005)	-0.001	beta'
		(0.8676, 0.0450, 0.0573, 0.0302)	1.3384	beta
		(0.0026, 0.5969, 0.0005, 0.4000)	0.0244	beta
		(0.0009, 0.0001, 0.9989, 0.0001)	-0.3892	beta

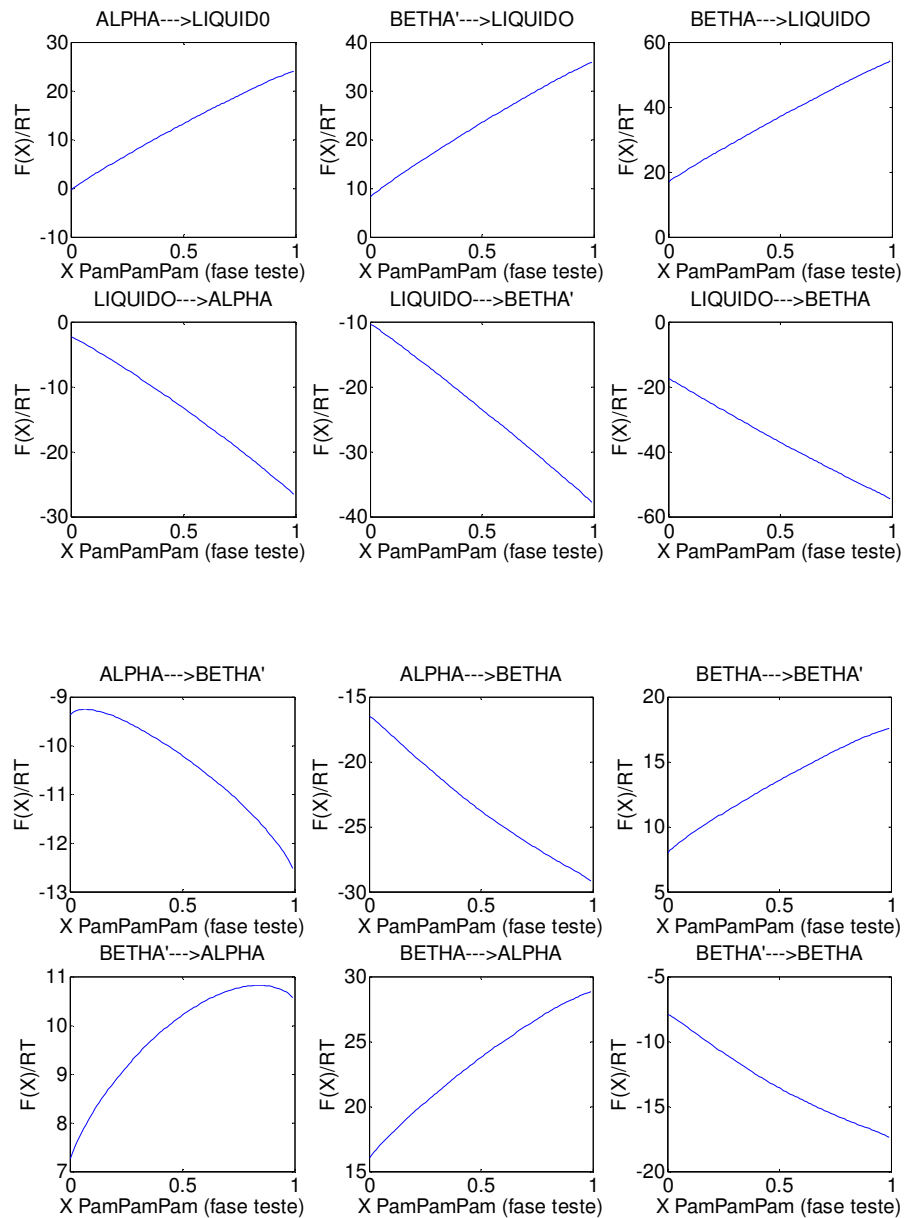


Figura C 1: Distância ao plano tangente em toda a faixa de composição (PamPamPam) da fase teste. Mistura binária PamPamPam/OleOleOle. Temperatura:  $-40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (fase líquida instável).

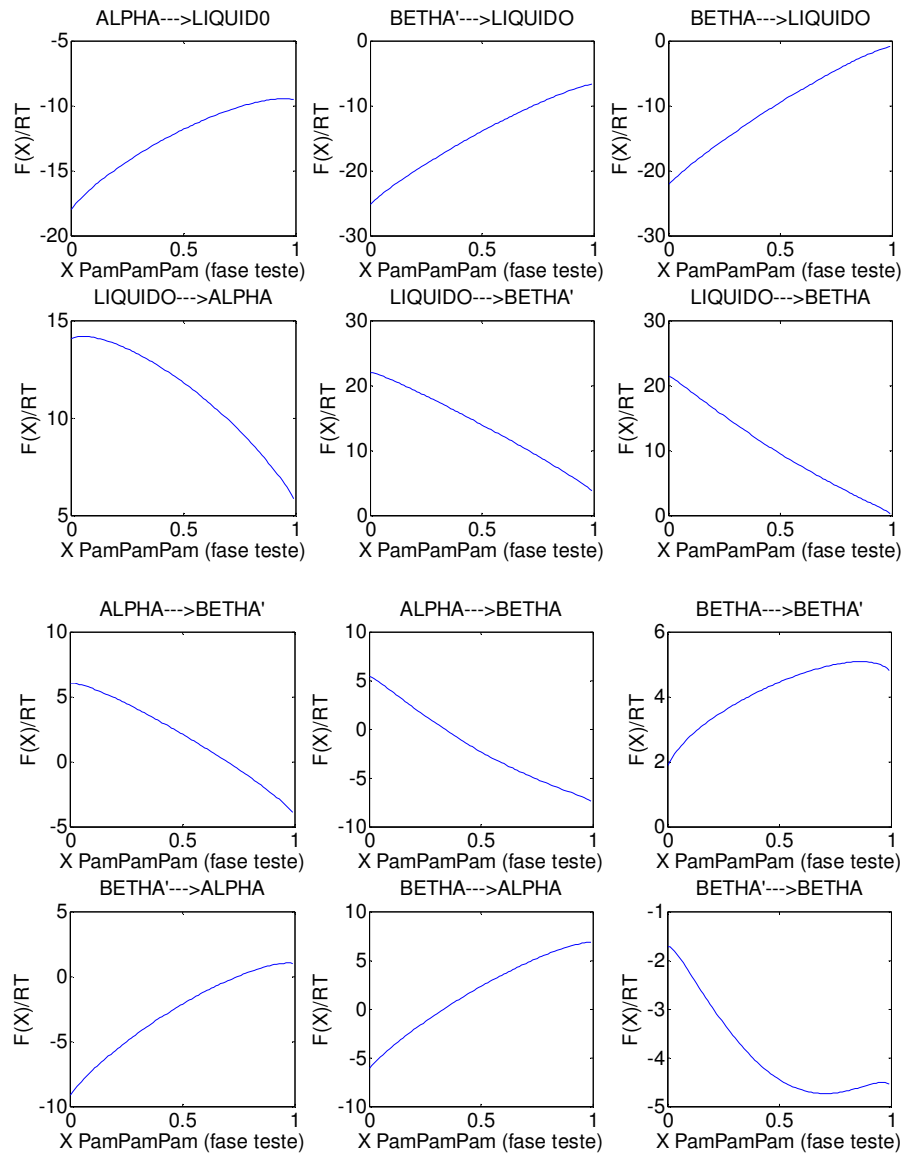


Figura C 2: Distância ao plano tangente em toda a faixa de composição (PamPamPam) da fase teste. Mistura binária PamPamPam/OleOleOle. Temperatura:  $70.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (fase líquida estável).



## APÊNCIDE D: ARQUIVO DE SAÍDA DE DADOS DA SIMULAÇÃO DE MISTURA E REAÇÃO QUÍMICA ENTRE ÓLEOS VEGETAIS

\*\*\*\*\*

PROGRAM VOSTAT v.01

AUTHOR:MOISES TELES - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

\*\*\*\*\*

INTERESTERIFICATION RESULTS

FILE NAME:CSO\_POS\_70\_30

20100803 143403.416

FRACTION OF VEGETABLE OIL 1 0.7000000

FRACTION OF VEGETABLE OIL 2 0.3000000

=====

TRIACYLGLYCEROLS (CHEMICAL INTERESTERIFICATION)

=====

TAG number	TAG code			Molar Fraction	Mass Fraction	MW(i)
1	Myr	Myr	Myr	0.0000	0.0000	723.16
2	Myr	Myr	Pam	0.0001	0.0000	751.22
3	Myr	Myr	Ste	0.0000	0.0000	779.27
4	Myr	Myr	Ole	0.0000	0.0000	777.25
5	Myr	Myr	Lin	0.0001	0.0001	775.24
6	Myr	Myr	aLn	0.0000	0.0000	773.22
7	Myr	Myr	Lau	0.0000	0.0000	695.11
8	Myr	Pam	Myr	0.0000	0.0000	751.22
9	Myr	Pam	Pam	0.0020	0.0018	779.28
10	Myr	Pam	Ste	0.0002	0.0002	807.33
11	Myr	Pam	Ole	0.0013	0.0012	805.31
12	Myr	Pam	Lin	0.0025	0.0024	803.30
13	Myr	Pam	aLn	0.0000	0.0000	801.28
14	Myr	Pam	Lau	0.0000	0.0000	723.17
15	Myr	Ste	Myr	0.0000	0.0000	779.27
16	Myr	Ste	Pam	0.0002	0.0002	807.33
17	Myr	Ste	Ste	0.0000	0.0000	835.38
18	Myr	Ste	Ole	0.0001	0.0001	833.36
19	Myr	Ste	Lin	0.0002	0.0002	831.35
20	Myr	Ste	aLn	0.0000	0.0000	829.33
21	Myr	Ste	Lau	0.0000	0.0000	751.22
22	Myr	Ole	Myr	0.0000	0.0000	777.25
23	Myr	Ole	Pam	0.0013	0.0012	805.31
24	Myr	Ole	Ste	0.0001	0.0001	833.36
25	Myr	Ole	Ole	0.0008	0.0008	831.34
26	Myr	Ole	Lin	0.0016	0.0016	829.33
27	Myr	Ole	aLn	0.0000	0.0000	827.31
28	Myr	Ole	Lau	0.0000	0.0000	749.20
29	Myr	Lin	Myr	0.0000	0.0000	775.24
30	Myr	Lin	Pam	0.0025	0.0024	803.30
31	Myr	Lin	Ste	0.0002	0.0002	831.35
32	Myr	Lin	Ole	0.0016	0.0016	829.33
33	Myr	Lin	Lin	0.0032	0.0031	827.32
34	Myr	Lin	aLn	0.0000	0.0000	825.30
35	Myr	Lin	Lau	0.0000	0.0000	747.19
36	Myr	aLn	Myr	0.0000	0.0000	773.22
37	Myr	aLn	Pam	0.0000	0.0000	801.28
38	Myr	aLn	Ste	0.0000	0.0000	829.33
39	Myr	aLn	Ole	0.0000	0.0000	827.31
40	Myr	aLn	Lin	0.0000	0.0000	825.30

41	Myr	aLn	aLn	0.0000	0.0000	823.28
42	Myr	aLn	Lau	0.0000	0.0000	745.17
43	Myr	Lau	Myr	0.0000	0.0000	695.11
44	Myr	Lau	Pam	0.0000	0.0000	723.17
45	Myr	Lau	Ste	0.0000	0.0000	751.22
46	Myr	Lau	Ole	0.0000	0.0000	749.20
47	Myr	Lau	Lin	0.0000	0.0000	747.19
48	Myr	Lau	aLn	0.0000	0.0000	745.17
49	Myr	Lau	Lau	0.0000	0.0000	667.06
50	Pam	Myr	Pam	0.0010	0.0009	779.28
51	Pam	Myr	Ste	0.0002	0.0002	807.33
52	Pam	Myr	Ole	0.0013	0.0012	805.31
53	Pam	Myr	Lin	0.0025	0.0024	803.30
54	Pam	Myr	aLn	0.0000	0.0000	801.28
55	Pam	Myr	Lau	0.0000	0.0000	723.17
56	Pam	Pam	Pam	0.0361	0.0340	807.34
57	Pam	Pam	Ste	0.0066	0.0065	835.39
58	Pam	Pam	Ole	0.0461	0.0449	833.37
59	Pam	Pam	Lin	0.0907	0.0881	831.36
60	Pam	Pam	aLn	0.0006	0.0006	829.34
61	Pam	Pam	Lau	0.0002	0.0002	751.23
62	Pam	Ste	Pam	0.0033	0.0032	835.39
63	Pam	Ste	Ste	0.0006	0.0006	863.44
64	Pam	Ste	Ole	0.0042	0.0043	861.42
65	Pam	Ste	Lin	0.0083	0.0084	859.41
66	Pam	Ste	aLn	0.0001	0.0001	857.39
67	Pam	Ste	Lau	0.0000	0.0000	779.28
68	Pam	Ole	Pam	0.0230	0.0224	833.37
69	Pam	Ole	Ste	0.0042	0.0043	861.42
70	Pam	Ole	Ole	0.0294	0.0295	859.40
71	Pam	Ole	Lin	0.0579	0.0580	857.39
72	Pam	Ole	aLn	0.0004	0.0004	855.37
73	Pam	Ole	Lau	0.0001	0.0001	777.26
74	Pam	Lin	Pam	0.0453	0.0441	831.36
75	Pam	Lin	Ste	0.0083	0.0084	859.41
76	Pam	Lin	Ole	0.0579	0.0580	857.39
77	Pam	Lin	Lin	0.1140	0.1139	855.38
78	Pam	Lin	aLn	0.0008	0.0008	853.36
79	Pam	Lin	Lau	0.0002	0.0002	775.25
80	Pam	aLn	Pam	0.0003	0.0003	829.34
81	Pam	aLn	Ste	0.0001	0.0001	857.39
82	Pam	aLn	Ole	0.0004	0.0004	855.37
83	Pam	aLn	Lin	0.0008	0.0008	853.36
84	Pam	aLn	aLn	0.0000	0.0000	851.34
85	Pam	aLn	Lau	0.0000	0.0000	773.23
86	Pam	Lau	Pam	0.0001	0.0001	751.23
87	Pam	Lau	Ste	0.0000	0.0000	779.28
88	Pam	Lau	Ole	0.0001	0.0001	777.26
89	Pam	Lau	Lin	0.0002	0.0002	775.25
90	Pam	Lau	aLn	0.0000	0.0000	773.23
91	Pam	Lau	Lau	0.0000	0.0000	695.12
92	Ste	Myr	Ste	0.0000	0.0000	835.38
93	Ste	Myr	Ole	0.0001	0.0001	833.36
94	Ste	Myr	Lin	0.0002	0.0002	831.35
95	Ste	Myr	aLn	0.0000	0.0000	829.33
96	Ste	Myr	Lau	0.0000	0.0000	751.22
97	Ste	Pam	Ste	0.0003	0.0003	863.44
98	Ste	Pam	Ole	0.0042	0.0043	861.42
99	Ste	Pam	Lin	0.0083	0.0084	859.41

100	Ste	Pam	aLn	0.0001	0.0001	857.39
101	Ste	Pam	Lau	0.0000	0.0000	779.28
102	Ste	Ste	Ste	0.0000	0.0000	891.49
103	Ste	Ste	Ole	0.0004	0.0004	889.47
104	Ste	Ste	Lin	0.0008	0.0008	887.46
105	Ste	Ste	aLn	0.0000	0.0000	885.44
106	Ste	Ste	Lau	0.0000	0.0000	807.33
107	Ste	Ole	Ste	0.0002	0.0002	889.47
108	Ste	Ole	Ole	0.0027	0.0028	887.45
109	Ste	Ole	Lin	0.0053	0.0055	885.44
110	Ste	Ole	aLn	0.0000	0.0000	883.42
111	Ste	Ole	Lau	0.0000	0.0000	805.31
112	Ste	Lin	Ste	0.0004	0.0004	887.46
113	Ste	Lin	Ole	0.0053	0.0055	885.44
114	Ste	Lin	Lin	0.0105	0.0108	883.43
115	Ste	Lin	aLn	0.0001	0.0001	881.41
116	Ste	Lin	Lau	0.0000	0.0000	803.30
117	Ste	aLn	Ste	0.0000	0.0000	885.44
118	Ste	aLn	Ole	0.0000	0.0000	883.42
119	Ste	aLn	Lin	0.0001	0.0001	881.41
120	Ste	aLn	aLn	0.0000	0.0000	879.39
121	Ste	aLn	Lau	0.0000	0.0000	801.28
122	Ste	Lau	Ste	0.0000	0.0000	807.33
123	Ste	Lau	Ole	0.0000	0.0000	805.31
124	Ste	Lau	Lin	0.0000	0.0000	803.30
125	Ste	Lau	aLn	0.0000	0.0000	801.28
126	Ste	Lau	Lau	0.0000	0.0000	723.17
127	Ole	Myr	Ole	0.0004	0.0004	831.34
128	Ole	Myr	Lin	0.0016	0.0016	829.33
129	Ole	Myr	aLn	0.0000	0.0000	827.31
130	Ole	Myr	Lau	0.0000	0.0000	749.20
131	Ole	Pam	Ole	0.0147	0.0148	859.40
132	Ole	Pam	Lin	0.0579	0.0580	857.39
133	Ole	Pam	aLn	0.0004	0.0004	855.37
134	Ole	Pam	Lau	0.0001	0.0001	777.26
135	Ole	Ste	Ole	0.0014	0.0014	887.45
136	Ole	Ste	Lin	0.0053	0.0055	885.44
137	Ole	Ste	aLn	0.0000	0.0000	883.42
138	Ole	Ste	Lau	0.0000	0.0000	805.31
139	Ole	Ole	Ole	0.0094	0.0097	885.43
140	Ole	Ole	Lin	0.0370	0.0382	883.42
141	Ole	Ole	aLn	0.0003	0.0003	881.40
142	Ole	Ole	Lau	0.0001	0.0001	803.29
143	Ole	Lin	Ole	0.0185	0.0191	883.42
144	Ole	Lin	Lin	0.0728	0.0750	881.41
145	Ole	Lin	aLn	0.0005	0.0005	879.39
146	Ole	Lin	Lau	0.0002	0.0001	801.28
147	Ole	aLn	Ol	0.0001	0.0001	881.40
148	Ole	aLn	Lin	0.0005	0.0005	879.39
149	Ole	aLn	aLn	0.0000	0.0000	877.37
150	Ole	aLn	Lau	0.0000	0.0000	799.26
151	Ole	Lau	Ole	0.0000	0.0000	803.29
152	Ole	Lau	Lin	0.0002	0.0001	801.28
153	Ole	Lau	aLn	0.0000	0.0000	799.26
154	Ole	Lau	Lau	0.0000	0.0000	721.15
155	Lin	Myr	Lin	0.0016	0.0015	827.32
156	Lin	Myr	aLn	0.0000	0.0000	825.30
157	Lin	Myr	Lau	0.0000	0.0000	747.19
158	Lin	Pam	Lin	0.0570	0.0570	855.38

159	Lin	Pam	aLn	0.0008	0.0008	853.36
160	Lin	Pam	Lau	0.0002	0.0002	775.25
161	Lin	Ste	Lin	0.0052	0.0054	883.43
162	Lin	Ste	aLn	0.0001	0.0001	881.41
163	Lin	Ste	Lau	0.0000	0.0000	803.30
164	Lin	Ole	Lin	0.0364	0.0375	881.41
165	Lin	Ole	aLn	0.0005	0.0005	879.39
166	Lin	Ole	Lau	0.0002	0.0001	801.28
167	Lin	Lin	Lin	0.0716	0.0736	879.40
168	Lin	Lin	aLn	0.0010	0.0010	877.38
169	Lin	Lin	Lau	0.0003	0.0003	799.27
170	Lin	aLn	Lin	0.0005	0.0005	877.38
171	Lin	aLn	aLn	0.0000	0.0000	875.36
172	Lin	aLn	Lau	0.0000	0.0000	797.25
173	Lin	Lau	Lin	0.0002	0.0001	799.27
174	Lin	Lau	aLn	0.0000	0.0000	797.25
175	Lin	Lau	Lau	0.0000	0.0000	719.14
176	aLn	Myr	aLn	0.0000	0.0000	823.28
177	aLn	Myr	Lau	0.0000	0.0000	745.17
178	aLn	Pam	aLn	0.0000	0.0000	851.34
179	aLn	Pam	Lau	0.0000	0.0000	773.23
180	aLn	Ste	aLn	0.0000	0.0000	879.39
181	aLn	Ste	Lau	0.0000	0.0000	801.28
182	aLn	Ole	aLn	0.0000	0.0000	877.37
183	aLn	Ole	Lau	0.0000	0.0000	799.26
184	aLn	Lin	aLn	0.0000	0.0000	875.36
185	aLn	Lin	Lau	0.0000	0.0000	797.25
186	aLn	aLn	aLn	0.0000	0.0000	873.34
187	aLn	aLn	Lau	0.0000	0.0000	795.23
188	aLn	Lau	aLn	0.0000	0.0000	795.23
189	aLn	Lau	Lau	0.0000	0.0000	717.12
190	Lau	Myr	Lau	0.0000	0.0000	667.06
191	Lau	Pam	Lau	0.0000	0.0000	695.12
192	Lau	Ste	Lau	0.0000	0.0000	723.17
193	Lau	Ole	Lau	0.0000	0.0000	721.15
194	Lau	Lin	Lau	0.0000	0.0000	719.14
195	Lau	aLn	Lau	0.0000	0.0000	717.12
196	Lau	Lau	Lau	0.0000	0.0000	639.01

-----

Molar and Mass Balance

1.0000

1.0000

=====

TRIACYLGLYCEROLS (PHYSICAL MIXTURE)

=====

TAG number	TAG code			Molar Fraction	Mass Fraction	MW(i)
1	Myr	Myr	Myr	0.0000	0.0000	23.16
2	Myr	Myr	Pam	0.0001	0.0001	751.22
3	Myr	Myr	Ste	0.0000	0.0000	779.27
4	Myr	Myr	Ole	0.0000	0.0000	777.25
5	Myr	Myr	Lin	0.0001	0.0001	775.24
6	Myr	Myr	aLn	0.0000	0.0000	773.22
7	Myr	Pam	Myr	0.0000	0.0000	751.22
8	Myr	Pam	Pam	0.0029	0.0027	779.28
9	Myr	Pam	Ste	0.0002	0.0002	807.33
10	Myr	Pam	Ole	0.0017	0.0016	805.31
11	Myr	Pam	Lin	0.0017	0.0016	803.30
12	Myr	Pam	aLn	0.0000	0.0000	801.28

13	Myr	Ste	Myr	0.0000	0.0000	779.27
14	Myr	Ste	Pam	0.0002	0.0002	807.33
15	Myr	Ste	Ste	0.0000	0.0000	835.38
16	Myr	Ste	Ole	0.0001	0.0001	833.36
17	Myr	Ste	Lin	0.0002	0.0002	831.35
18	Myr	Ste	aLn	0.0000	0.0000	829.33
19	Myr	Ole	Myr	0.0000	0.0000	777.25
20	Myr	Ole	Pam	0.0017	0.0016	805.31
21	Myr	Ole	Ste	0.0001	0.0001	833.36
22	Myr	Ole	Ole	0.0010	0.0010	831.34
23	Myr	Ole	Lin	0.0012	0.0012	829.33
24	Myr	Ole	aLn	0.0000	0.0000	827.31
25	Myr	Lin	Myr	0.0000	0.0000	775.24
26	Myr	Lin	Pam	0.0017	0.0016	803.30
27	Myr	Lin	Ste	0.0002	0.0002	831.35
28	Myr	Lin	Ole	0.0012	0.0012	829.33
29	Myr	Lin	Lin	0.0036	0.0035	827.32
30	Myr	Lin	aLn	0.0000	0.0000	825.30
31	Myr	aLn	Myr	0.0000	0.0000	773.22
32	Myr	aLn	Pam	0.0000	0.0000	801.28
33	Myr	aLn	Ste	0.0000	0.0000	829.33
34	Myr	aLn	Ole	0.0000	0.0000	827.31
35	Myr	aLn	Lin	0.0000	0.0000	825.30
36	Myr	aLn	aLn	0.0000	0.0000	823.28
37	Pam	Myr	Pam	0.0015	0.0013	779.28
38	Pam	Myr	Ste	0.0002	0.0002	807.33
39	Pam	Myr	Ole	0.0017	0.0016	805.31
40	Pam	Myr	Lin	0.0017	0.0016	803.30
41	Pam	Myr	aLn	0.0000	0.0000	801.28
42	Pam	Pam	Pam	0.0636	0.0610	807.34
43	Pam	Pam	Ste	0.0105	0.0104	835.39
44	Pam	Pam	Ole	0.0720	0.0712	833.37
45	Pam	Pam	Lin	0.0537	0.0521	831.36
46	Pam	Pam	aLn	0.0003	0.0003	829.34
47	Pam	Ste	Pam	0.0052	0.0052	835.39
48	Pam	Ste	Ste	0.0009	0.0009	863.44
49	Pam	Ste	Ole	0.0060	0.0062	861.42
50	Pam	Ste	Lin	0.0053	0.0053	859.41
51	Pam	Ste	aLn	0.0000	0.0000	857.39
52	Pam	Ole	Pam	0.0360	0.0356	833.37
53	Pam	Ole	Ste	0.0060	0.0062	861.42
54	Pam	Ole	Ole	0.0414	0.0422	859.40
55	Pam	Ole	Lin	0.0374	0.0374	857.39
56	Pam	Ole	aLn	0.0002	0.0002	855.37
57	Pam	Lin	Pam	0.0268	0.0260	831.36
58	Pam	Lin	Ste	0.0053	0.0053	859.41
59	Pam	Lin	Ole	0.0374	0.0374	857.39
60	Pam	Lin	Lin	0.1037	0.1028	855.38
61	Pam	Lin	aLn	0.0007	0.0007	853.36
62	Pam	aLn	Pam	0.0001	0.0001	829.34
63	Pam	aLn	Ste	0.0000	0.0000	857.39
64	Pam	aLn	Ole	0.0002	0.0002	855.37
65	Pam	aLn	Lin	0.0007	0.0007	853.36
66	Pam	aLn	aLn	0.0000	0.0000	851.34
67	Ste	Myr	Ste	0.0000	0.0000	835.38
68	Ste	Myr	Ole	0.0001	0.0001	833.36
69	Ste	Myr	Lin	0.0002	0.0002	831.35
70	Ste	Myr	aLn	0.0000	0.0000	829.33
71	Ste	Pam	Ste	0.0004	0.0004	863.44

72	Ste	Pam	Ole	0.0060	0.0062	861.42
73	Ste	Pam	Lin	0.0053	0.0053	859.41
74	Ste	Pam	aLn	0.0000	0.0000	857.39
75	Ste	Ste	Ste	0.0000	0.0000	891.49
76	Ste	Ste	Ole	0.0005	0.0005	889.47
77	Ste	Ste	Lin	0.0005	0.0006	887.46
78	Ste	Ste	aLn	0.0000	0.0000	885.44
79	Ste	Ole	Ste	0.0003	0.0003	889.47
80	Ste	Ole	Ole	0.0035	0.0037	887.45
81	Ste	Ole	Lin	0.0038	0.0039	885.44
82	Ste	Ole	aLn	0.0000	0.0000	883.42
83	Ste	Lin	Ste	0.0003	0.0003	887.46
84	Ste	Lin	Ole	0.0038	0.0039	885.44
85	Ste	Lin	Lin	0.0109	0.0112	883.43
86	Ste	Lin	aLn	0.0001	0.0001	881.41
87	Ste	aLn	Ste	0.0000	0.0000	885.44
88	Ste	aLn	Ole	0.0000	0.0000	883.42
89	Ste	aLn	Lin	0.0001	0.0001	881.41
90	Ste	aLn	aLn	0.0000	0.0000	879.39
91	Ole	Myr	Ole	0.0005	0.0005	831.34
92	Ole	Myr	Lin	0.0012	0.0012	829.33
93	Ole	Myr	aLn	0.0000	0.0000	827.31
94	Ole	Pam	Ole	0.0207	0.0211	859.40
95	Ole	Pam	Lin	0.0374	0.0374	857.39
96	Ole	Pam	aLn	0.0002	0.0002	855.37
97	Ole	Ste	Ole	0.0018	0.0018	887.45
98	Ole	Ste	Lin	0.0038	0.0039	885.44
99	Ole	Ste	aLn	0.0000	0.0000	883.42
100	Ole	Ole	Ole	0.0121	0.0127	885.43
101	Ole	Ole	Lin	0.0265	0.0272	883.42
102	Ole	Ole	aLn	0.0002	0.0002	881.40
103	Ole	Lin	Ole	0.0132	0.0136	883.42
104	Ole	Lin	Lin	0.0769	0.0785	881.41
105	Ole	Lin	aLn	0.0005	0.0006	879.39
106	Ole	aLn	Ole	0.0001	0.0001	881.40
107	Ole	aLn	Lin	0.0005	0.0006	879.39
108	Ole	aLn	aLn	0.0000	0.0000	877.37
109	Lin	Myr	Lin	0.0018	0.0017	827.32
110	Lin	Myr	aLn	0.0000	0.0000	825.30
111	Lin	Pam	Lin	0.0518	0.0514	855.38
112	Lin	Pam	aLn	0.0007	0.0007	853.36
113	Lin	Ste	Lin	0.0055	0.0056	883.43
114	Lin	Ste	aLn	0.0001	0.0001	881.41
115	Lin	Ole	Lin	0.0384	0.0393	881.41
116	Lin	Ole	aLn	0.0005	0.0006	879.39
117	Lin	Lin	Lin	0.1269	0.1293	879.40
118	Lin	Lin	aLn	0.0018	0.0018	877.38
119	Lin	aLn	Lin	0.0009	0.0009	877.38
120	Lin	aLn	aLn	0.0000	0.0000	875.36
121	aLn	Myr	aLn	0.0000	0.0000	823.28
122	aLn	Pam	aLn	0.0000	0.0000	851.34
123	aLn	Ste	aLn	0.0000	0.0000	879.39
124	aLn	Ole	aLn	0.0000	0.0000	877.37
125	aLn	Lin	aLn	0.0000	0.0000	875.36
126	aLn	aLn	aLn	0.0000	0.0000	873.34
127	Lau	Lau	Lau	0.0000	0.0000	639.01
128	Lau	Lau	Myr	0.0000	0.0000	667.06
129	Lau	Lau	Pam	0.0000	0.0000	695.12
130	Lau	Lau	Ste	0.0000	0.0000	723.17

131	Lau	Lau	Ole	0.0000	0.0000	721.15
132	Lau	Lau	Lin	0.0000	0.0000	719.14
133	Lau	Myr	Lau	0.0000	0.0000	667.06
134	Lau	Myr	Myr	0.0000	0.0000	695.11
135	Lau	Myr	Pam	0.0000	0.0000	723.17
136	Lau	Myr	Ste	0.0000	0.0000	751.22
137	Lau	Myr	Ole	0.0000	0.0000	749.20
138	Lau	Myr	Lin	0.0000	0.0000	747.19
139	Lau	Pam	Lau	0.0000	0.0000	695.12
140	Lau	Pam	Myr	0.0000	0.0000	723.17
141	Lau	Pam	Pam	0.0006	0.0005	751.23
142	Lau	Pam	Ste	0.0000	0.0000	779.28
143	Lau	Pam	Ole	0.0003	0.0003	777.26
144	Lau	Pam	Lin	0.0001	0.0001	775.25
145	Lau	Ste	Lau	0.0000	0.0000	723.17
146	Lau	Ste	Myr	0.0000	0.0000	751.22
147	Lau	Ste	Pam	0.0000	0.0000	779.28
148	Lau	Ste	Ste	0.0000	0.0000	807.33
149	Lau	Ste	Ole	0.0000	0.0000	805.31
150	Lau	Ste	Lin	0.0000	0.0000	803.30
151	Lau	Ole	Lau	0.0000	0.0000	721.15
152	Lau	Ole	Myr	0.0000	0.0000	749.20
153	Lau	Ole	Pam	0.0003	0.0003	777.26
154	Lau	Ole	Ste	0.0000	0.0000	805.31
155	Lau	Ole	Ole	0.0002	0.0002	803.29
156	Lau	Ole	Lin	0.0000	0.0000	801.28
157	Lau	Lin	Lau	0.0000	0.0000	719.14
158	Lau	Lin	Myr	0.0000	0.0000	747.19
159	Lau	Lin	Pam	0.0001	0.0001	775.25
160	Lau	Lin	Ste	0.0000	0.0000	803.30
161	Lau	Lin	Ole	0.0000	0.0000	801.28
162	Lau	Lin	Lin	0.0000	0.0000	799.27
163	Myr	Lau	Myr	0.0000	0.0000	695.11
164	Myr	Lau	Pam	0.0000	0.0000	723.17
165	Myr	Lau	Ste	0.0000	0.0000	751.22
166	Myr	Lau	Ole	0.0000	0.0000	749.20
167	Myr	Lau	Lin	0.0000	0.0000	747.19
168	Pam	Lau	Pam	0.0003	0.0003	751.23
169	Pam	Lau	Ste	0.0000	0.0000	779.28
170	Pam	Lau	Ole	0.0003	0.0003	777.26
171	Pam	Lau	Lin	0.0001	0.0001	775.25
172	Ste	Lau	Ste	0.0000	0.0000	807.33
173	Ste	Lau	Ole	0.0000	0.0000	805.31
174	Ste	Lau	Lin	0.0000	0.0000	803.30
175	Ole	Lau	Ole	0.0001	0.0001	803.29
176	Ole	Lau	Lin	0.0000	0.0000	801.28
177	Lin	Lau	Lin	0.0000	0.0000	799.27

---

Molar and Mass Balance

1.0000

1.0000

**APÊNCIDE E: TRIACILGLICERÓIS GERADOS  
COMPUTACIONALMENTE PARA UM SISTEMA TERNÁRIO DE  
ÓLEOS VEGETAIS (1-1-1).**

\*\*\*\*\*

PROGRAM VOSTAT v.01

AUTHOR:MOISES TELES - UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

\*\*\*\*\*

FRACTION OF VEGETABLE OIL 1 0.333000000000000

FRACTION OF VEGETABLE OIL 2 0.333000000000000

FRACTION OF VEGETABLE OIL 3 0.333000000000000

=====

TRIACYLGLYCEROLS (CHEMICAL INTERESTERIFICATION) ORDER MAIN NOR M

=====

TAG number	TAG code	Molar Fraction	Mass Fraction	MW(i)
226	Ole Ole Lin	0.0298	0.0330	883.42
230	Ole Lin Lin	0.0281	0.0311	881.41
147	Pam Ole Ole	0.0240	0.0258	859.40
218	Ole Pam Lin	0.0227	0.0244	857.39
148	Pam Ole Lin	0.0227	0.0244	857.39
153	Pam Lin Ole	0.0227	0.0244	857.39
37	Lau Ole Ole	0.0239	0.0241	803.29
154	Pam Lin Lin	0.0214	0.0230	855.38
38	Lau Ole Lin	0.0226	0.0228	801.28
45	Lau Lin Ole	0.0226	0.0228	801.28
210	Ole Lau Lin	0.0226	0.0228	801.28
46	Lau Lin Lin	0.0214	0.0215	799.27
135	Pam Pam Ole	0.0183	0.0191	833.37
136	Pam Pam Lin	0.0173	0.0180	831.36
35	Lau Ole Pam	0.0183	0.0178	777.26
123	Pam Lau Ole	0.0183	0.0178	777.26
21	Lau Pam Ole	0.0183	0.0178	777.26
225	Ole Ole Ole	0.0157	0.0175	885.43
124	Pam Lau Lin	0.0173	0.0168	775.25
43	Lau Lin Pam	0.0173	0.0168	775.25
22	Lau Pam Lin	0.0173	0.0168	775.25
5	Lau Lau Ole	0.0182	0.0165	721.15
229	Ole Lin Ole	0.0149	0.0165	883.42
253	Lin Ole Lin	0.0141	0.0155	881.41
6	Lau Lau Lin	0.0172	0.0155	719.14
256	Lin Lin Lin	0.0133	0.0147	879.40
19	Lau Pam Pam	0.0139	0.0131	751.23
217	Ole Pam Ole	0.0120	0.0129	859.40
3	Lau Lau Pam	0.0139	0.0121	695.12
209	Ole Lau Ole	0.0120	0.0121	803.29
247	Lin Pam Lin	0.0107	0.0115	855.38
241	Lin Lau Lin	0.0107	0.0107	799.27
145	Pam Ole Pam	0.0091	0.0096	833.37
151	Pam Lin Pam	0.0086	0.0090	831.36
33	Lau Ole Lau	0.0091	0.0082	721.15
41	Lau Lin Lau	0.0086	0.0078	719.14
96	Myr Ole Ole	0.0070	0.0073	831.34
133	Pam Pam Pam	0.0070	0.0071	807.34



97	Myr	Ole	Lin	0.0066	0.0068	829.33
214	Ole	Myr	Lin	0.0066	0.0068	829.33
103	Myr	Lin	Ole	0.0066	0.0068	829.33
121	Pam	Lau	Pam	0.0070	0.0066	751.23
104	Myr	Lin	Lin	0.0062	0.0065	827.32
17	Lau	Pam	Lau	0.0069	0.0061	695.12
1	Lau	Lau	Lau	0.0069	0.0056	639.01
82	Myr	Pam	Ole	0.0053	0.0054	805.31
129	Pam	Myr	Ole	0.0053	0.0054	805.31
94	Myr	Ole	Pam	0.0053	0.0054	805.31
101	Myr	Lin	Pam	0.0050	0.0050	803.30
130	Pam	Myr	Lin	0.0050	0.0050	803.30
83	Myr	Pam	Lin	0.0050	0.0050	803.30
68	Myr	Lau	Ole	0.0053	0.0050	749.20
34	Lau	Ole	Myr	0.0053	0.0050	749.20
13	Lau	Myr	Ole	0.0053	0.0050	749.20
69	Myr	Lau	Lin	0.0050	0.0047	747.19
14	Lau	Myr	Lin	0.0050	0.0047	747.19
42	Lau	Lin	Myr	0.0050	0.0047	747.19
190	Ste	Ole	Ole	0.0041	0.0046	887.45
222	Ole	Ste	Lin	0.0039	0.0043	885.44
195	Ste	Lin	Ole	0.0039	0.0043	885.44
191	Ste	Ole	Lin	0.0039	0.0043	885.44
196	Ste	Lin	Lin	0.0037	0.0041	883.43
80	Myr	Pam	Pam	0.0040	0.0039	779.28
11	Lau	Myr	Pam	0.0040	0.0037	723.17
66	Myr	Lau	Pam	0.0040	0.0037	723.17
18	Lau	Pam	Myr	0.0040	0.0037	723.17
213	Ole	Myr	Ole	0.0035	0.0036	831.34
2	Lau	Lau	Myr	0.0040	0.0034	667.06
141	Pam	Ste	Ole	0.0031	0.0034	861.42
180	Ste	Pam	Ole	0.0031	0.0034	861.42
146	Pam	Ole	Ste	0.0031	0.0034	861.42
227	Ole	Ole	Oct	0.0035	0.0033	747.18
244	Lin	Myr	Lin	0.0031	0.0032	827.32
152	Pam	Lin	Ste	0.0030	0.0032	859.41
142	Pam	Ste	Lin	0.0030	0.0032	859.41
181	Ste	Pam	Lin	0.0030	0.0032	859.41
170	Ste	Lau	Ole	0.0031	0.0031	805.31
36	Lau	Ole	Ste	0.0031	0.0031	805.31
29	Lau	Ste	Ole	0.0031	0.0031	805.31
234	Ole	Oct	Lin	0.0033	0.0031	745.17
254	Lin	Ole	Oct	0.0033	0.0031	745.17
231	Ole	Lin	Oct	0.0033	0.0031	745.17
171	Ste	Lau	Lin	0.0029	0.0030	803.30
44	Lau	Lin	Ste	0.0029	0.0030	803.30
30	Lau	Ste	Lin	0.0029	0.0030	803.30
257	Lin	Lin	Oct	0.0031	0.0029	743.16
134	Pam	Pam	Ste	0.0024	0.0025	835.39
149	Pam	Ole	Oct	0.0027	0.0024	721.15
159	Pam	Oct	Ole	0.0027	0.0024	721.15
219	Ole	Pam	Oct	0.0027	0.0024	721.15
122	Pam	Lau	Ste	0.0024	0.0023	779.28
27	Lau	Ste	Pam	0.0024	0.0023	779.28
20	Lau	Pam	Ste	0.0024	0.0023	779.28
228	Ole	Ole	Dec	0.0024	0.0023	775.24
221	Ole	Ste	Ole	0.0020	0.0023	887.45
160	Pam	Oct	Lin	0.0025	0.0023	719.14
248	Lin	Pam	Oct	0.0025	0.0023	719.14

155	Pam	Lin	Oct	0.0025	0.0023	719.14
211	Ole	Lau	Oct	0.0027	0.0022	665.04
39	Lau	Ole	Oct	0.0027	0.0022	665.04
53	Lau	Oct	Ole	0.0027	0.0022	665.04
255	Lin	Ole	Dec	0.0022	0.0022	773.23
232	Ole	Lin	Dec	0.0022	0.0022	773.23
238	Ole	Dec	Lin	0.0022	0.0022	773.23
4	Lau	Lau	Ste	0.0024	0.0022	723.17
242	Lin	Lau	Oct	0.0025	0.0021	663.03
54	Lau	Oct	Lin	0.0025	0.0021	663.03
47	Lau	Lin	Oct	0.0025	0.0021	663.03
258	Lin	Lin	Dec	0.0021	0.0020	771.22
250	Lin	Ste	Lin	0.0018	0.0020	883.43
127	Pam	Myr	Pam	0.0020	0.0020	779.28
137	Pam	Pam	Oct	0.0020	0.0018	695.12
150	Pam	Ole	Dec	0.0018	0.0017	749.21
165	Pam	Dec	Ole	0.0018	0.0017	749.21
220	Ole	Pam	Dec	0.0018	0.0017	749.21
9	Lau	Myr	Lau	0.0020	0.0017	667.06
233	Ole	Oct	Ole	0.0017	0.0016	747.18
23	Lau	Pam	Oc	0.0020	0.0016	639.01
51	Lau	Oct	Pam	0.0020	0.0016	639.01
125	Pam	Lau	Oct	0.0020	0.0016	639.01
156	Pam	Lin	Dec	0.0017	0.0016	747.20
249	Lin	Pam	Dec	0.0017	0.0016	747.20
166	Pam	Dec	Lin	0.0017	0.0016	747.20
212	Ole	Lau	Dec	0.0018	0.0016	693.10
40	Lau	Ole	Dec	0.0018	0.0016	693.10
61	Lau	Dec	Ole	0.0018	0.0016	693.10
75	Myr	Myr	Ole	0.0015	0.0015	777.25
7	Lau	Lau	Oct	0.0020	0.0015	582.90
243	Lin	Lau	Dec	0.0017	0.0015	691.09
62	Lau	Dec	Lin	0.0017	0.0015	691.09
48	Lau	Lin	Dec	0.0017	0.0015	691.09
259	Lin	Oct	Lin	0.0016	0.0015	743.16
76	Myr	Myr	Lin	0.0015	0.0014	775.24
138	Pam	Pam	Dec	0.0014	0.0012	723.18
139	Pam	Ste	Pam	0.0012	0.0012	835.39
237	Ole	Dec	Ole	0.0012	0.0012	775.24
59	Lau	Dec	Pam	0.0014	0.0011	667.07
24	Lau	Pam	Dec	0.0014	0.0011	667.07
126	Pam	Lau	Dec	0.0014	0.0011	667.07
73	Myr	Myr	Pam	0.0012	0.0011	751.22
25	Lau	Ste	Lau	0.0012	0.0011	723.17
8	Lau	Lau	Dec	0.0014	0.0011	610.96
262	Lin	Dec	Lin	0.0011	0.0010	771.22
10	Lau	Myr	Myr	0.0012	0.0010	695.11
89	Myr	Ste	Ole	0.0009	0.0009	833.36
175	Ste	Myr	Ole	0.0009	0.0009	833.36
95	Myr	Ole	Ste	0.0009	0.0009	833.36
90	Myr	Ste	Lin	0.0009	0.0009	831.35
176	Ste	Myr	Lin	0.0009	0.0009	831.35
102	Myr	Lin	Ste	0.0009	0.0009	831.35
157	Pam	Oct	Pam	0.0010	0.0009	695.12
93	Myr	Ole	Myr	0.0008	0.0007	777.25
49	Lau	Oct	Lau	0.0010	0.0007	582.90
100	Myr	Lin	Myr	0.0007	0.0007	775.24
87	Myr	Ste	Pam	0.0007	0.0007	807.33
81	Myr	Pam	Ste	0.0007	0.0007	807.33

128	Pam	Myr	Ste	0.0007	0.0007	807.33
110	Myr	Oct	Ole	0.0008	0.0007	693.09
215	Ole	Myr	Oct	0.0008	0.0007	693.09
98	Myr	Ole	Oct	0.0008	0.0007	693.09
26	Lau	Ste	Myr	0.0007	0.0006	751.22
12	Lau	Myr	Ste	0.0007	0.0006	751.22
67	Myr	Lau	Ste	0.0007	0.0006	751.22
111	Myr	Oct	Lin	0.0007	0.0006	691.08
105	Myr	Lin	Oct	0.0007	0.0006	691.08
245	Lin	Myr	Oct	0.0007	0.0006	691.08
163	Pam	Dec	Pam	0.0007	0.0006	723.18
185	Ste	Ste	Ole	0.0005	0.0006	889.47
186	Ste	Ste	Lin	0.0005	0.0006	887.46
79	Myr	Pam	Myr	0.0006	0.0006	751.22
57	Lau	Dec	Lau	0.0007	0.0005	610.96
65	Myr	Lau	Myr	0.0006	0.0005	695.11
84	Myr	Pam	Oct	0.0006	0.0005	667.06
108	Myr	Oct	Pam	0.0006	0.0005	667.06
131	Pam	Myr	Oct	0.0006	0.0005	667.06
216	Ole	Myr	Dec	0.0005	0.0005	721.15
117	Myr	Dec	Ole	0.0005	0.0005	721.15
99	Myr	Ole	Dec	0.0005	0.0005	721.15
70	Myr	Lau	Oct	0.0006	0.0005	610.95
15	Lau	Myr	Oct	0.0006	0.0005	610.95
50	Lau	Oct	Myr	0.0006	0.0005	610.95
118	Myr	Dec	Lin	0.0005	0.0004	719.14
106	Myr	Lin	Dec	0.0005	0.0004	719.14
246	Lin	Myr	Dec	0.0005	0.0004	719.14
140	Pam	Ste	Ste	0.0004	0.0004	863.44
192	Ste	Ole	Oct	0.0005	0.0004	749.20
200	Ste	Oct	Ole	0.0005	0.0004	749.20
223	Ole	Ste	Oct	0.0005	0.0004	749.20
28	Lau	Ste	Ste	0.0004	0.0004	807.33
251	Lin	Ste	Oct	0.0004	0.0004	747.19
201	Ste	Oct	Lin	0.0004	0.0004	747.19
197	Ste	Lin	Oct	0.0004	0.0004	747.19
115	Myr	Dec	Pam	0.0004	0.0003	695.12
85	Myr	Pam	Dec	0.0004	0.0003	695.12
132	Pam	Myr	Dec	0.0004	0.0003	695.12
58	Lau	Dec	Myr	0.0004	0.0003	639.01
16	Lau	Myr	Dec	0.0004	0.0003	639.01
71	Myr	Lau	Dec	0.0004	0.0003	639.01
182	Ste	Pam	Oct	0.0003	0.0003	723.17
158	Pam	Oct	Ste	0.0003	0.0003	723.17
143	Pam	Ste	Oct	0.0003	0.0003	723.17
193	Ste	Ole	Dec	0.0003	0.0003	777.26
224	Ole	Ste	Dec	0.0003	0.0003	777.26
205	Ste	Dec	Ole	0.0003	0.0003	777.26
189	Ste	Ole	Ste	0.0003	0.0003	889.47
235	Ole	Oct	Oct	0.0004	0.0003	608.93

-----  
Molar and Mass Balance

1.0000

1.0000

Number of TAGs

206

=====

TRIACYLGLYCEROLS (PHYSICAL MIXTURE) ORDERED MAIN NORM

=====

TAG number	TAG code	Molar Fraction	Mass Fraction	MW(i)
126	Lin Lin Lin	0.0851	0.0938	879.40
120	Ole Lin Lin	0.0653	0.0722	881.41
77	Pam Pam Ole	0.0522	0.0546	833.37
85	Pam Ole Ole	0.0476	0.0513	859.40
118	Ole Ole Lin	0.0332	0.0368	883.42
1	Lau Lau Lau	0.0455	0.0365	639.01
125	Lin Ole Lin	0.0326	0.0361	881.41
75	Pam Pam Pam	0.0298	0.0301	807.34
83	Pam Ole Pam	0.0261	0.0273	833.37
117	Ole Ole Ole	0.0244	0.0271	885.43
113	Ole Pam Ole	0.0238	0.0256	859.40
5	Lau Lau Ole	0.0262	0.0237	721.15
90	Pam Lin Lin	0.0208	0.0223	855.38
2	Lau Lau Myr	0.0246	0.0206	667.06
114	Ole Pam Lin	0.0179	0.0193	857.39
86	Pam Ole Lin	0.0179	0.0193	857.39
89	Pam Lin Ole	0.0179	0.0193	857.39
119	Ole Lin Ole	0.0166	0.0184	883.42
78	Pam Pam Lin	0.0148	0.0155	831.36
25	Lau Ole Lau	0.0131	0.0119	721.15
3	Lau Lau Pam	0.0134	0.0117	695.12
123	Lin Pam Lin	0.0104	0.0111	855.38
108	Ste Lin Lin	0.0098	0.0108	883.43
7	Lau Myr Lau	0.0123	0.0103	667.06
145	Oct Lau Lau	0.0133	0.0098	582.90
29	Lau Ole Ole	0.0078	0.0079	803.29
87	Pam Lin Pam	0.0074	0.0077	831.36
206	Dec Lau Lau	0.0090	0.0069	610.96
26	Lau Ole Myr	0.0071	0.0067	749.20
11	Lau Myr Ole	0.0071	0.0067	749.20
40	Myr Lau Ole	0.0071	0.0067	749.20
104	Ste Ole Ole	0.0057	0.0064	887.45
76	Pam Pam Ste	0.0056	0.0059	835.39
13	Lau Pam Lau	0.0067	0.0058	695.12
8	Lau Myr Myr	0.0066	0.0058	695.11
81	Pam Ste Ole	0.0053	0.0057	861.42
98	Ste Pam Ole	0.0053	0.0057	861.42
84	Pam Ole Ste	0.0053	0.0057	861.42
124	Lin Ste Lin	0.0049	0.0054	883.43
105	Ste Ole Lin	0.0046	0.0051	885.44
116	Ole Ste Lin	0.0046	0.0051	885.44
107	Ste Lin Ole	0.0046	0.0051	885.44
247	Lau Oct Lau	0.0067	0.0049	582.90
27	Lau Ole Pam	0.0042	0.0041	777.26
69	Pam Lau Ole	0.0042	0.0041	777.26
17	Lau Pam Ole	0.0042	0.0041	777.26
109	Ole Lau Ole	0.0039	0.0039	803.29
6	Lau Lau Lin	0.0042	0.0038	719.14
4	Lau Lau Ste	0.0040	0.0037	723.17
253	Lau Dec Lau	0.0045	0.0035	610.96
60	Myr Ole Ole	0.0032	0.0034	831.34
14	Lau Pam Myr	0.0036	0.0033	723.17
9	Lau Myr Pam	0.0036	0.0033	723.17

38	Myr	Lau	Pam	0.0036	0.0033	723.17
177	Oct	Ole	Lau	0.0038	0.0032	665.04
251	Lau	Oct	Ole	0.0038	0.0032	665.04
149	Oct	Lau	Ole	0.0038	0.0032	665.04
115	Ole	Ste	Ole	0.0029	0.0032	887.45
79	Pam	Ste	Pam	0.0028	0.0030	835.39
37	Myr	Lau	Myr	0.0033	0.0029	695.11
248	Lau	Oct	Myr	0.0036	0.0028	610.95
153	Oct	Myr	Lau	0.0036	0.0028	610.95
146	Oct	Lau	Myr	0.0036	0.0028	610.95
73	Pam	Myr	Ole	0.0024	0.0024	805.31
50	Myr	Pam	Ole	0.0024	0.0024	805.31
58	Myr	Ole	Pam	0.0024	0.0024	805.31
88	Pam	Lin	Ste	0.0022	0.0024	859.41
82	Pam	Ste	Lin	0.0022	0.0024	859.41
99	Ste	Pam	Lin	0.0022	0.0024	859.41
210	Dec	Lau	Ole	0.0026	0.0023	693.10
234	Dec	Ole	Lau	0.0026	0.0023	693.10
257	Lau	Dec	Ole	0.0026	0.0023	693.10
15	Lau	Pam	Pam	0.0023	0.0022	751.23
48	Myr	Pam	Pam	0.0021	0.0020	779.28
207	Dec	Lau	Myr	0.0024	0.0020	639.01
254	Lau	Dec	Myr	0.0024	0.0020	639.01
213	Dec	Myr	Lau	0.0024	0.0020	639.01
31	Lau	Lin	Lau	0.0021	0.0019	719.14
45	Myr	Myr	Ole	0.0019	0.0019	777.25
19	Lau	Ste	Lau	0.0020	0.0018	723.17
111	Ole	Myr	Ole	0.0016	0.0017	831.34
161	Oct	Pam	Lau	0.0020	0.0016	639.01
249	Lau	Oct	Pam	0.0020	0.0016	639.01
147	Oct	Lau	Pam	0.0020	0.0016	639.01
110	Ole	Lau	Lin	0.0013	0.0013	801.28
30	Lau	Ole	Lin	0.0013	0.0013	801.28
35	Lau	Lin	Ole	0.0013	0.0013	801.28
129	Oct	Oct	Lau	0.0020	0.0013	526.79
92	Ste	Lau	Ole	0.0012	0.0012	805.31
28	Lau	Ole	Ste	0.0012	0.0012	805.31
23	Lau	Ste	Ole	0.0012	0.0012	805.31
208	Dec	Lau	Pam	0.0013	0.0011	667.07
255	Lau	Dec	Pam	0.0013	0.0011	667.07
220	Dec	Pam	Lau	0.0013	0.0011	667.07
67	Pam	Lau	Pam	0.0012	0.0011	751.23
41	Myr	Lau	Lin	0.0011	0.0011	747.19
12	Lau	Myr	Lin	0.0011	0.0011	747.19
32	Lau	Lin	Myr	0.0011	0.0011	747.19
181	Oct	Ole	Ole	0.0011	0.0010	747.18
39	Myr	Lau	Ste	0.0011	0.0010	751.22
10	Lau	Myr	Ste	0.0011	0.0010	751.22
20	Lau	Ste	Myr	0.0011	0.0010	751.22
71	Pam	Myr	Pam	0.0010	0.0010	779.28
43	Myr	Myr	Pam	0.0010	0.0010	751.22
57	Myr	Ole	Myr	0.0010	0.0009	777.25
137	Oct	Dec	Lau	0.0013	0.0009	554.85
144	Oct	Lau	Dec	0.0013	0.0009	554.85
192	Dec	Oct	Lau	0.0013	0.0009	554.85
178	Oct	Ole	Myr	0.0010	0.0009	693.09
157	Oct	Myr	Ole	0.0010	0.0009	693.09
262	Myr	Oct	Ole	0.0010	0.0009	693.09
42	Myr	Myr	Myr	0.0009	0.0008	723.16

154	Oct	Myr	Myr	0.0010	0.0008	639.00
61	Myr	Ole	Lin	0.0007	0.0008	829.33
112	Ole	Myr	Lin	0.0007	0.0008	829.33
65	Myr	Lin	Ole	0.0007	0.0008	829.33
101	Ste	Ste	Ole	0.0007	0.0008	889.47
238	Dec	Ole	Ole	0.0008	0.0007	775.24
102	Ste	Ste	Lin	0.0007	0.0007	887.46
70	Pam	Lau	Lin	0.0007	0.0007	775.25
18	Lau	Pam	Lin	0.0007	0.0007	775.25
33	Lau	Lin	Pam	0.0007	0.0007	775.25
199	Dec	Dec	Lau	0.0009	0.0007	582.91
143	Oct	Lau	Oct	0.0010	0.0006	526.79
217	Dec	Myr	Ole	0.0007	0.0006	721.15
235	Dec	Ole	Myr	0.0007	0.0006	721.15
267	Myr	Dec	Ole	0.0007	0.0006	721.15
80	Pam	Ste	Ste	0.0006	0.0006	863.44
16	Lau	Pam	Ste	0.0006	0.0006	779.28
68	Pam	Lau	Ste	0.0006	0.0006	779.28
21	Lau	Ste	Pam	0.0006	0.0006	779.28
214	Dec	Myr	Myr	0.0007	0.0006	667.06
51	Myr	Pam	Lin	0.0005	0.0005	803.30
74	Pam	Myr	Lin	0.0005	0.0005	803.30
63	Myr	Lin	Pam	0.0005	0.0005	803.30
283	Ole	Oct	Ole	0.0006	0.0005	747.18
150	Oct	Lau	Lin	0.0006	0.0005	663.03
252	Lau	Oct	Lin	0.0006	0.0005	663.03
185	Oct	Lin	Lau	0.0006	0.0005	663.03
179	Oct	Ole	Pam	0.0006	0.0005	721.15
271	Pam	Oct	Ole	0.0006	0.0005	721.15
165	Oct	Pam	Ole	0.0006	0.0005	721.15
148	Oct	Lau	Ste	0.0006	0.0005	667.06
250	Lau	Oct	Ste	0.0006	0.0005	667.06
169	Oct	Ste	Lau	0.0006	0.0005	667.06
47	Myr	Pam	Myr	0.0005	0.0005	751.22
55	Myr	Ste	Ole	0.0004	0.0005	833.36
59	Myr	Ole	Ste	0.0004	0.0005	833.36
95	Ste	Myr	Ole	0.0004	0.0005	833.36
66	Myr	Lin	Lin	0.0004	0.0005	827.32
162	Oct	Pam	Myr	0.0005	0.0004	667.06
260	Myr	Oct	Pam	0.0005	0.0004	667.06
155	Oct	Myr	Pam	0.0005	0.0004	667.06
133	Oct	Oct	Ole	0.0006	0.0004	608.93
259	Myr	Oct	Myr	0.0005	0.0004	639.00
103	Ste	Ole	Ste	0.0003	0.0004	889.47
130	Oct	Oct	Myr	0.0005	0.0004	554.84
285	Ole	Dec	Ole	0.0004	0.0004	775.24
241	Dec	Lin	Lau	0.0004	0.0004	691.09
258	Lau	Dec	Lin	0.0004	0.0004	691.09
211	Dec	Lau	Lin	0.0004	0.0004	691.09
106	Ste	Lin	Ste	0.0003	0.0004	887.46
275	Pam	Dec	Ole	0.0004	0.0004	749.21
224	Dec	Pam	Ole	0.0004	0.0004	749.21
236	Dec	Ole	Pam	0.0004	0.0004	749.21
227	Dec	Ste	Lau	0.0004	0.0003	695.12
256	Lau	Dec	Ste	0.0004	0.0003	695.12
209	Dec	Lau	Ste	0.0004	0.0003	695.12
205	Dec	Lau	Dec	0.0004	0.0003	582.91
97	Ste	Pam	Ste	0.0003	0.0003	863.44
265	Myr	Dec	Pam	0.0000	0.0003	695.12

215	Dec	Myr	Pam	0.0004	0.0003	695.12
221	Dec	Pam	Myr	0.0004	0.0003	695.12
53	Myr	Ste	Pam	0.0003	0.0003	807.33
72	Pam	Myr	Ste	0.0003	0.0003	807.33
49	Myr	Pam	Ste	0.0003	0.0003	807.33
46	Myr	Myr	Lin	0.0003	0.0003	775.24
141	Oct	Dec	Ole	0.0004	0.0003	636.99
176	Oct	Ole	Dec	0.0004	0.0003	636.99
196	Dec	Oct	Ole	0.0004	0.0003	636.99
44	Myr	Myr	Ste	0.0003	0.0003	779.27
264	Myr	Dec	Myr	0.0003	0.0003	667.06
193	Dec	Oct	Myr	0.0004	0.0003	582.90
152	Oct	Myr	Dec	0.0004	0.0003	582.90
138	Oct	Dec	Myr	0.0004	0.0003	582.90
163	Oct	Pam	Pam	0.0003	0.0003	695.12
122	Lin	Myr	Lin	0.0002	0.0002	827.32
203	Dec	Dec	Ole	0.0003	0.0002	665.05
175	Oct	Ole	Oct	0.0003	0.0002	608.93

---

1.0000

1.0000

Number of TAGs

189