

NOME DO PROGRAMA

DEPARTAMENTO

NOME DA INSTITUIÇÃO ASSOCIADA SE EXISTIR

NOME DA INSTITUIÇÃO

**TÍTULO**

**Nome completo**

CIDADE  
2023

**Nome completo**

## **TÍTULO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Nome do programa da Nome da Instituição, como requisito parcial para a obtenção do título de Técnico em Informática.

Área de concentração: Trabalho de Conclusão de Curso

Orienta- Nome do coorientador  
dora:

Coorienta- Nome do coorientador  
dora:

CIDADE  
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca do Instituto Federal do Paraná – Campus Umuarama)

M854a Moriya, Alex Issamu  
Aplicação do cálculo de equilíbrio de fase sólido-líquido para misturas binárias de diferentes compostos graxos e álcoois / Alex Issamu Moriya. – Umuarama, 2021.  
65f. il.

Orientadora: Profª. Dra. Stella Alonso Rocha  
Coorientadora: Profª. Dra. Darliane Aparecida Martins

Dissertação (mestrado) – Mestrado acadêmico associado: Universidade Estadual de Maringá, Instituto Federal do Paraná. – Programa de pós-graduação em sustentabilidade (PSU) 2021.

1. Equilíbrio Sólido-Líquido. 2. Energia livre de Gibbs. 3. Minimização Global. I Rocha, Stella Alonso. II Martins, Darliane Aparecida. III Universidade Estadual de Maringá. IV Instituto Federal do Paraná. V Título.

CDD 21. ed. 510.285

<div>Símbolo da Inst.</div>	<b>TERMO DE APROVAÇÃO</b>
<div>Fonte: Arial, tamanho 12, Negrito, maiúsculo e centralizado, espaço entrelinhas simples.</div>	<b>NOME DOS AUTORES</b>
<b>TÍTULO DO PROJETO OU DA MONOGRAFIA</b> Subtítulo (não obrigatório)	<div>Fonte: Arial, tamanho 12, Negrito, maiúsculo e centralizado, espaço entrelinhas simples.</div>
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à banca examinadora como requisito parcial para obtenção do Bacharelado e/ou Licenciatura em Curso XXX da Universidade XXX do XXX do XXXX – SIGLA DA INSTI., defendido e aprovado em ____ de ____ de _____ pela banca examinadora constituída por:	<div>Fonte: Arial, tamanho 12, Negrito, maiúsculo e centralizado, espaço entrelinhas simples.</div> <div>Obs.: confirma o título</div>
<div>_____ Prof.(ª) Dr.(ª)/Ms. (nome do Orientador(a)) (Orientador(a))</div>	<div>Fonte: Arial, tamanho 12, Negrito, maiúsculo e centralizado, espaço entrelinhas simples.</div>
<div>_____ Prof.(ª) Dr.(ª)/Ms. (nome do membro) (Membro)</div>	
<div>_____ Prof.(ª) Dr.(ª)/Ms. (nome do membro) (Membro)</div>	

Dedico esse trabalho ...

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, pela vida.

*A matemática, olhada corretamente, possui não apenas verdade, mas suprema beleza, uma beleza fria e austera, como aquela da escultura, sem apelo a qualquer parte da nossa natureza mais fraca, sem as encantadoras armadilhas da pintura ou da música, mas sublimemente pura, e capaz de uma rigorosa perfeição que somente a maior das artes pode exhibir. (RUSSELL, Bertrans, 1970).*

## RESUMO

Resumo

**Palavras-chave:** Palavras-chave



## ABSTRACT

Abstract

**Keywords:** key words

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ácido Mirístico . . . . .	6
Figura 2 – Ácido Esteárico . . . . .	6
Figura 3 – Ácido Palmítico . . . . .	7
Figura 4 – 1-Hexadecanol . . . . .	7
Figura 5 – Convexidade de conjuntos . . . . .	9
Figura 6 – Site do Geogebra . . . . .	9
Figura 7 – Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para mistura Ácido Mirístico e Ácido Esteárico . . . . .	12

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grupos de ácidos graxos típicos em biodiesel . . . . .	4
Tabela 2 – Composição dos ácidos graxos do óleo de soja, de rícino e de cambre. . . .	5
Tabela 3 – Coeficiente de Determinação . . . . .	13

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ESL	Equilíbrio sólido-líquido
GA	Algoritmo Genérico
GRG	Gradiente Reduzido Generalizado
NRTL	<i>Nonrandom Two Liquid Theory</i>
PIM	Programação Inteira Mista linear
PL	Programação Linear
PNL	Programação Não-linear
UNIQUAC	<i>Quasi-chemical Theory</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$R$	Constante universal dos gases
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão
$f$	Fugacidade
$G$	Energia livre de Gibbs
$NC$	Número de componentes
$NF$	Número de fases
$A_{ij}$ ou $A_{12}$	Parâmetro de Margules
$\mu$	Potencial químico
$P$	Pressão
$T$	Temperatura
$T_f$	Temperatura de Fusão
$U$	Energia interna
$V$	Volume
$\underline{V}$	Volume molar

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 – OBJETIVOS</b>	<b>2</b>
2.1 Objetivo Geral	2
2.2 Objetivo Específico	2
<b>3 – JUSTIFICATIVA</b>	<b>3</b>
<b>4 – REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>4</b>
4.1 Objetivos de desenvolvimento sustentável	4
4.2 Álcoois e Ácidos carboxílicos	4
4.3 Equilíbrio de fases sólido-líquido	5
4.4 Cálculo do equilíbrio para substância pura	5
4.4.1 Ácido Mirístico	6
4.4.2 Ácido Esteárico	6
4.4.3 Ácido Palmítico	7
4.4.4 1-Hexadecanol	7
<b>5 – MODELAGEM MATEMÁTICA</b>	<b>8</b>
5.1 Otimização	8
5.2 Programação Não Linear	8
5.3 Convexidade	8
5.4 Softwares Utilizados	9
5.4.1 <i>Geogebra</i>	9
5.4.2 <i>PyCharm</i> e <i>R</i>	10
5.4.3 Editor de texto $\text{\LaTeX}$ 2 <sub>ε</sub>	10
<b>6 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>11</b>
6.1 Materiais	11
6.2 Métodos	11
<b>7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>12</b>
7.1 Estudos de casos	12
7.1.1 Sistema 1: Ácido Mirístico e Ácido Esteárico	12
7.2 Coeficiente de Determinação	13
<b>8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>14</b>

<b>9 – TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>15</b>
<b>Referências . . . . .</b>	<b>16</b>
 <b>Anexos</b>	 <b>18</b>
<b>ANEXO A – Banco de dados e algoritmo . . . . .</b>	<b>19</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Indica a capacidade do biodiesel não solidificar durante seu uso como combustível. Na indústria de cosmético está relacionado às emulsões. (LEGGIERI; SENRA; SOH, 2018)

(CARVALHO; FAJARDO; CRUZ, 2001)

(BARBOSA et al., 2004)

Minimização global da energia livre de *Gibbs* com técnicas de otimização global, buscar e determinar pontos de transição da fase para a construção de seus respectivos diagramas para obtenção das linhas referentes a essas transições. (MÜLLER et al., 2019)

(PAKDEL et al., 2021)



## **2 OBJETIVOS**

2.1 Objetivo Geral

2.2 Objetivo Específico

### 3 JUSTIFICATIVA

Um dos pontos importantes é escolha das matérias-primas utilizadas na fabricação do biodiesel, as quais influenciam as propriedades do mesmo, segundo Dias (2020)

O combustível é mais vulnerável à oxidação; tem pior capacidade de armazenamento, menos fluidez no clima frio e menor estabilidade da oxidação. Estas características tornam mais difícil comercializar o biodiesel obtido de gorduras animais, que são mais insaturadas. (LEGGIERI; SENRA; SOH, 2018)

(MARCO et al., 2019; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; COUTINHO; ALIJÓ; GOULART, 2019)

(ROCHA, 2011; LEGGIERI; SENRA; SOH, 2018; COSTA et al., 2007; WEI et al., 2009; BOUDOUH et al., 2016; COSTA et al., 2012; COSTA et al., 2009)

## 4 REVISÃO DE LITERATURA

### 4.1 Objetivos de desenvolvimento sustentável

Atualmente, petróleo bruto, carvão e gás, que são fosseis e não renováveis, ainda são dominantes na produção de combustíveis. A utilização dos combustíveis fosseis gera diversos impactos ambientais não desejáveis como: a poluição do ar e o aquecimento global (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

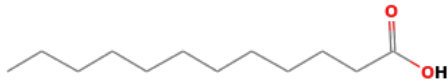
### 4.2 Álcoois e Ácidos carboxílicos

Eles possibilitam uma variedade de texturas. Nos fármacos desempenha um papel importante nas propriedades ponto de fusão e solubilidade, caracterizadas pelo equilíbrio de fase sólido-líquido. (BARBOSA, 2012)

Eles possibilitam uma variedade de texturas. Nos fármacos desempenha um papel importante nas propriedades ponto de fusão e solubilidade, caracterizadas pelo equilíbrio de fase sólido-líquido. (BARBOSA, 2012)

O biodiesel é produzido por meio da transesterificação, reação na qual os triglicerídeos reagem com álcoois, na presença de um catalisador, para produzir esteres de ácido graxo e glicerina, essa produzida como subproduto (HOEKMAN et al., 2012).

Tabela 1 – Grupos de ácidos graxos típicos em biodiesel

Nome	Nº CAS	Fórmula Molecular	Estrutura Molecular
Ácido Láurico	143-07-7	$C_{12}H_{24}O_2$	
Ácido Mirístico	544-63-8	$C_{14}H_{28}O_2$	

Consequentemente, suscetíveis à erosão e ocorrência de deficiência de macro e micronutrientes (FONSECA; CZUY, 2005).

A região Noroeste do Paraná produz dentre outras culturas: *Glycine max* (soja), *Ricinus communis* (mamona) e *Crambe abyssinica* (crambe), potenciais matérias-primas para o aumento da produção de biodiesel. A Tabela 2 observa-se a composição de ácidos graxos nesses óleos em percentagem (DIAS, 2020).

Tabela 2 – Composição dos ácidos graxos do óleo de soja, de rícino e de cambre.

Nomenclatura do Ácido	Porcentagem de ácidos carboxílicos totais (%)		
	Soja	Rícino	Crambe
Ácido Láurico	0,1 (máx.)		
Ácido Mirístico	0,2 (máx.)		
Ácido Palmítico	9,9 - 12,2	0,9 -1,5	3,4
Ácido Palmitoléico	Traços -0,2		
Ácido Esteárico	3 - 5,4	1,4-2,1	1,1
Ácido Oleico	17,7 - 26	3,1-5,9	17,8
Ácido Linoléico	49,7 - 56,9	2,9- 6,5	6,1
Ácido Linolênico	5,5 - 9,5		2,8
Ácido Araquídico	0,2 - 0,5		1,7
Ácido Gadolêico	0,1 - 0,3		
Ácido Behênico	0,3 - 0,7		3,7
Ácido Erúcico	0,3 (máx.)		56,7
Ácido Lignocérico	0,4 (máx.)		
Ácido Eicosenóico			6,7
Ácido Ricinolêico		84,0 -91,0	

#### 4.3 Equilíbrio de fases sólido-líquido

Para que não ocorra ambiguidades o número de propriedades intensivas do estado de equilíbrio é definido pela *regra de fases de Gibbs*. (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999)

i) número de mol deve ser um valor positivo:

$$\eta_{ij} \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, NC \text{ e } j = 1, 2, \dots, NF \quad (4.1)$$

ii) conservação de massa sem reações químicas:

$$\sum_{i=1}^{NC} \eta_{ij} = \eta_i, \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (4.2)$$

em que  $\eta_i$  é número total de mols do componente  $i$ . (SANDLER, 2017; BARBOSA, 2012; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999)

#### 4.4 Cálculo do equilíbrio para substância pura

O coeficiente de atividade para a fase líquida é definida para o estado padrão da substância líquida pura sub-resfriada na temperatura  $T$  sobre uma pressão é representada pela equação:

$$x_i = \frac{f_{i(\text{sólido puro})}}{\gamma_i f_{i(\text{líquido sub-resfriado puro})}} \quad (4.3)$$

para simplificar a notação

$$f_i^S = f_{i(\text{sólido puro})}$$

e

$$f_i^L = f_{i(\text{líquido sub-resfriado puro})}$$

em que as duas fugacidade depende apenas das propriedades da substância relacionada a componente  $i$  e são independentes da natureza da substância.

#### 4.4.1 Ácido Mirístico

- Estrutura

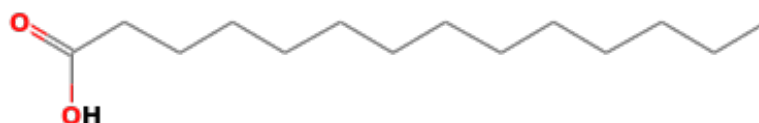


Figura 1 – Ácido Mirístico NIST *National Institute of Standards and Technology*

- Número do CAS: 544-63-8
- Fórmula Molecular:  $C_{14}H_{28}O_2$
- Temperatura de fusão ( $T_f$ )=327.55 K
- Entalpia ( $\Delta H_f$ )=10.771955 kcal/mol

#### 4.4.2 Ácido Esteárico

- Estrutura

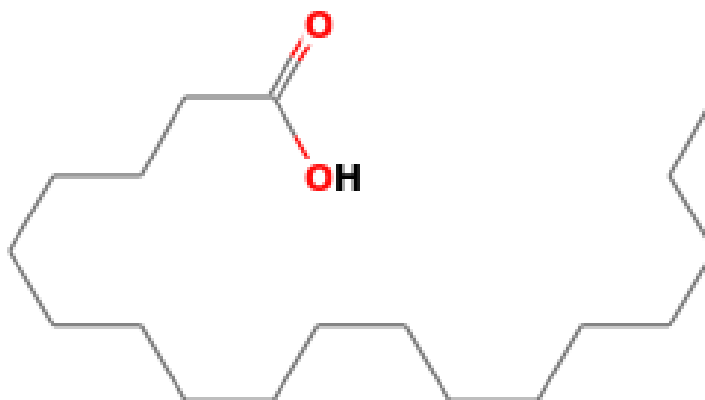


Figura 2 – Ácido Esteárico NIST *National Institute of Standards and Technology*

- Número do CAS: 57-11-4
- Fórmula Molecular:  $C_{18}H_{36}O_2$
- Temperatura de fusão ( $T_f$ )=342.75 K
- Entalpia ( $\Delta H_f$ )=14.64126 kcal/mol

#### 4.4.3 Ácido Palmítico

- Estrutura

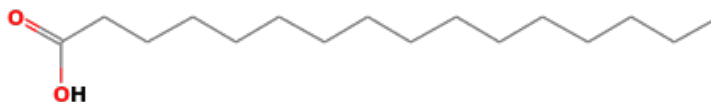


Figura 3 – Ácido Palmítico NIST *National Institute of Standards and Technology*

- Número do CAS: 57-10-3
- Fórmula Molecular:  $C_{16}H_{32}O_2$
- Temperatura de fusão ( $T_f$ )=336.00 k
- Entalpia ( $\Delta H_f$ )=80.252256 kcal/mol

#### 4.4.4 1-Hexadecanol

- Estrutura



Figura 4 – 1-Hexadecanol NIST *National Institute of Standards and Technology*

- Número do CAS: 36653-82-4
- Fórmula Molecular:  $C_{16}H_{34}O$
- Temperatura de fusão ( $T_f$ )=322,35k
- Entalpia ( $\Delta H_f$ )=8.025226 kcal/mol

## 5 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 5.1 Otimização

O conceito de *otimização* é uma forma de trazer uma solução satisfatória para problemas complexos que exigem a tomada de decisão ou alocação. (LUENBERGER; YE, 2016)

### 5.2 Programação Não Linear

Problemas reais são na grande maioria formulados por restrições, como a política de produção em uma grande empresa ou planejamento da agência governamental, são problemas de programação não linear com restrições.

Em geral o problema de programação é indicada por:

$$\begin{aligned} &\text{minimização} && f(x) \\ &\text{sujeita as condições} && h_i(x) = a_i, \quad i = 1, 2, \dots, m \\ & && g_j(x) \leq b_j, \quad j = 1, 2, \dots, p \\ & && x \in S \end{aligned} \tag{5.1}$$

Em que  $x$  é um vetor  $n$ -dimensional  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $f_i$  e  $h_i$  são funções reais das variáveis  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . A função  $f$  é a *função objetivo*,  $g$ ,  $h$  e o conjunto  $S$  são as restrições do problema; com os parâmetros  $a_i$  e  $b_j$ . (LUENBERGER; YE, 2016; ROCHA; GUIRARDELLO, 2009)

### 5.3 Convexidade

Os conceitos relacionados aos conjuntos *convexos* são relevantes teoria da otimização, representada pela Figura 5 na forma bidimensional, que por sua vez é essencial para um estudante de otimização ter conhecimento de suas propriedades mais fundamentais. (LUENBERGER; YE, 2016; ROCHA; GUIRARDELLO, 2009)

**Definição 1** Dado um conjunto  $C \subset E^n$  diz que é **convexo** se para qualquer  $x_1, x_2 \in C$  e para todo  $\alpha \in \mathbb{R}$ , tal que o ponto  $\alpha x_1 + (1 - \alpha)x_2 \in C$ .

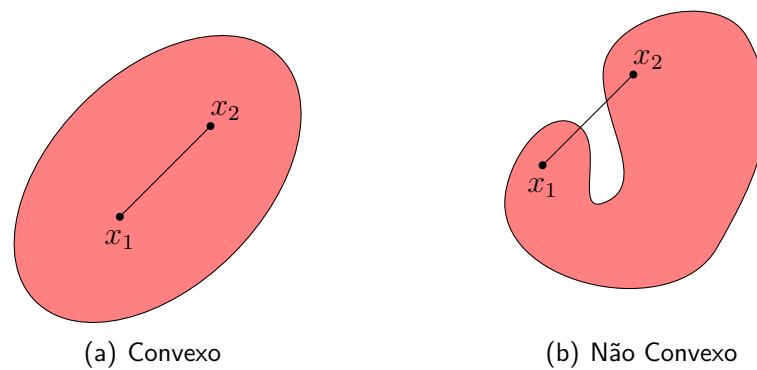


Figura 5 – Convexidade de conjuntos

## 5.4 Softwares Utilizados

Os *softwares* utilizados para o desenvolvimento do trabalho, foram descritos nos subitens que seguem.

### 5.4.1 Geogebra

Para a coleta de pares ordenados e organização das misturas binárias para fins de cálculos vamos utilizar o *software Geogebra*<sup>1</sup> é um *software* de código aberto Figura 6, oferecido para várias plataformas, com a finalidade didática e de pesquisa.

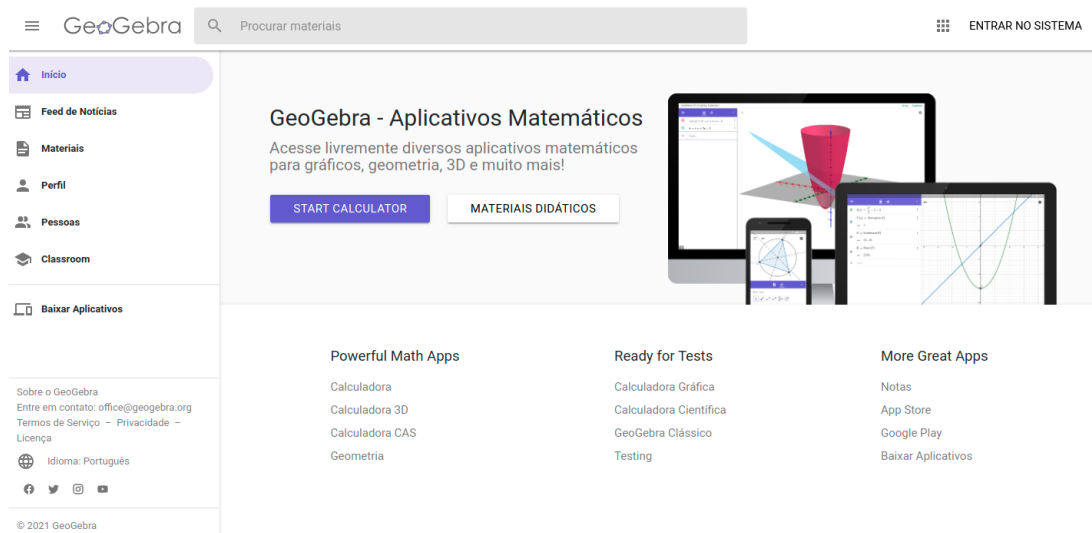


Figura 6 – Site do Geogebra

<sup>1</sup>Site do Geogebra <<https://www.geogebra.org/>>



### 5.4.2 PyCharm e R

Os *software* *PyCharm*<sup>2</sup> (FIGURA 6) possui licença gratuita com restrições, disponíveis para as principais plataformas e, conjuntamente com a utilização da biblioteca *R*<sup>3</sup> (FIGURA 6), se apresentam como uma base para implementação de algoritmos e modelos estatísticos.

### 5.4.3 Editor de texto $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$

$\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$  é o *software* de código aberto de alta qualidade afim de produzir impressões profissionais e arquivos PDF, cuja base de dados *TexLive*<sup>4</sup> para plataformas Linux e macOS, organizada por *TeX User Group* instituição sem fins lucrativos fundada em 1980, composto por  $\text{\TeX}$  criado por Donald Knuth e a mais conhecida ou difundida *MikTeX*<sup>5</sup> para todas as plataforma. A interface gráfica foi utilizado o *TeXstudio*<sup>6</sup> e *Overleaf*<sup>7</sup> uma ferramenta online para trabalhos colaborativos com o sistema de versionamento podendo ver quais são as modificações feitas por cada um colaborador. A principal finalidade do  $\text{\LaTeX}$  é trazer uma tipografia de alta qualidade com o intuito trazer uma leitura mais agradável visualmente, com a biblioteca *amsmath* para escrever fórmulas matemática, *tikz* para criar desenhos vetoriais como os desenhos Figura5 e Figura6, *chemformula* para fórmulas químicas, colabora com citação, facilita indexação de elementos e entre outras funcionalidades. (NIEDERBERGER, 2020; ARAUJO, 2018; TANTAU, 2020; GRÄTZER, 2016)

---

<sup>2</sup>Site do *PyCharm* <<https://www.jetbrains.com/pt-br/pycharm/>>

<sup>3</sup>A base de dados para implementação de modelos estatísticos disponível no site <<https://cran.r-project.org/>>

<sup>4</sup>Se encontra no site <<http://tug.org/texlive/>>

<sup>5</sup>Se encontra no site <<https://miktex.org/>>

<sup>6</sup>Se encontra no site <<https://www.texstudio.org/>>

<sup>7</sup>Se encontra no site <<https://pt.sharelatex.com/>>

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Materiais

O trabalho tem caráter teórico e computacional com aplicação de técnicas de otimização matemática de programação não-linear, implementado no *software GAMS (General Algebraic Model System)*, planilha eletrônica, *software Geogebra, PyCharm*.

### 6.2 Métodos

Para o determinar o equilíbrio de fase sólido-líquido, foram aplicados os modelos termodinâmicos, por meio de cálculos pode-se determinar coeficientes ligados diretamente com a Energia livre de Gibbs. (ROCHA; GUIRARDELLO, 2009; COSTA et al., 2007)

Segundo ROCHA 2009, o diagrama de fase sólido-líquido para misturas binárias pode ser encontrado pela minimização da energia de Gibbs. O método para determinar o diagrama de fase sólido-líquido é capaz de incluir o número de componentes ( $NC$ ) desejado, o valor de componentes para esse trabalho é de  $NC = 2$ , com possibilidade futura de aplicações em misturas de mais componentes. A condição necessária para o mínimo, de componentes e produto, é dada pela convexidade do problema. Mas uma suposição implícita usada aqui no modelo é de que existe apenas uma fase líquida. Portanto para um modelo geral de atividade líquida deve ter uma análise cuidadosa, pois em modelos não-convexos, podem ser verificadas existências de outras possibilidades de equilíbrio, do tipo líquido-líquido-sólido, por exemplo.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A escala de cada diagrama de fase das misturas binárias são distintas, pelo fato de que cada ácido graxo ou álcool possui ponto de fusão distintos como podemos verificar nas seções 4.4.1 até 4.4.4.

### 7.1 Estudos de casos.

#### 7.1.1 Sistema 1: Ácido Mirístico e Ácido Esteárico

Na Figura 6 o diagrama de fase foi determinado pelos modelos termodinâmicos *MA*, *MS* e *Wilson* implementado no *GAMS* e o gráfico gerado pelo *PyCharm* com biblioteca do *R*. Os dados experimentais comparativos foram obtidos por COSTA 2009 por experimentos com o método de DSC.

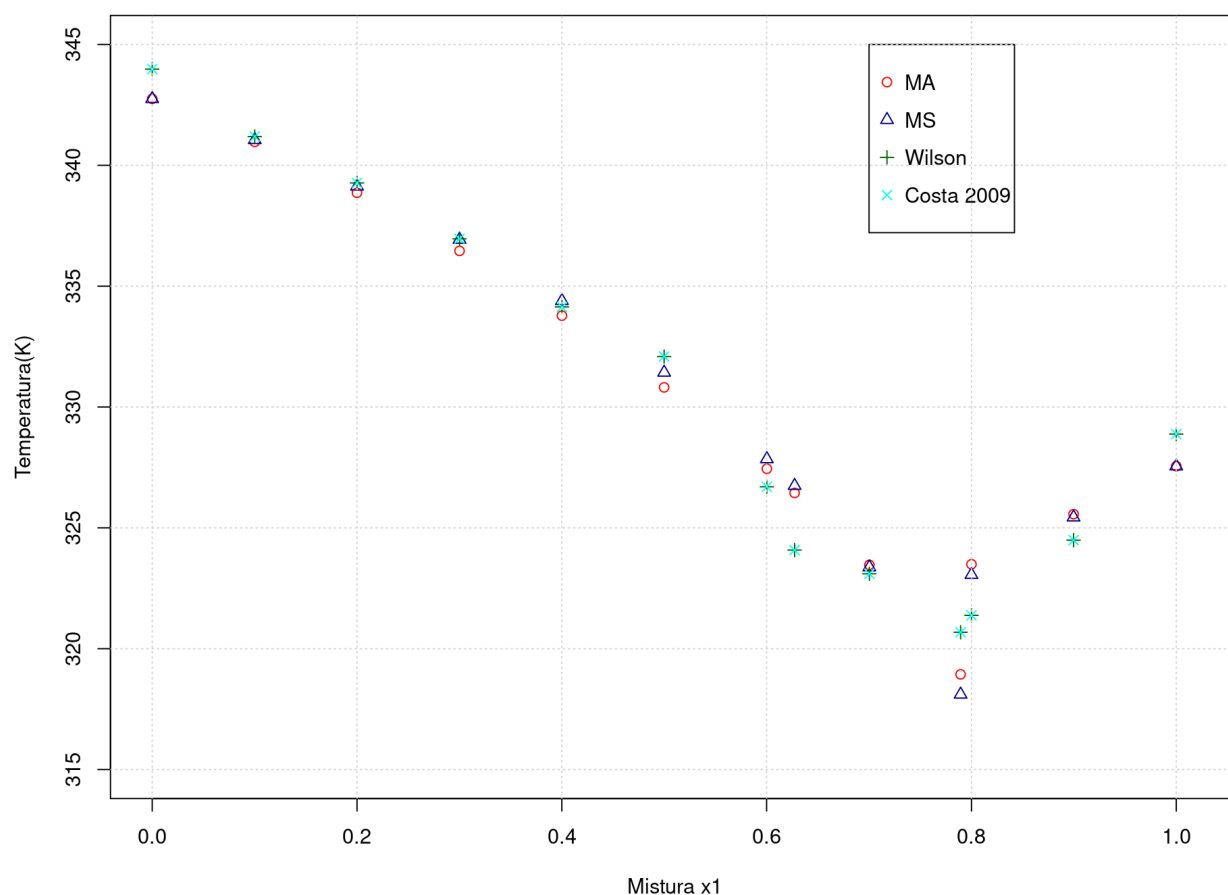


Figura 7 – Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para mistura Ácido Mirístico(1) e Ácido Esteárico(2) (*PyCharm/R*)

## 7.2 Coeficiente de Determinação

A propriedade do coeficiente de determinação é que:

- $R^2 \in [0; 1]$
- $R^2 = 1$ ,  $VD$  é explicada pela variação de  $VI$  em 100%
- $R^2 = 0$ ,  $VI$  não tem influencia sobre  $VD$ .

O valor do  $R^2$  é calculado pela fórmula

$$R^2 = \frac{\left( \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - n \cdot \bar{x} \cdot \bar{y} \right)^2}{\left( \sum_{i=1}^n x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2 \right) \times \left( \sum_{i=1}^n y_i^2 - n \cdot \bar{y}^2 \right)} \quad (7.1)$$

em que  $n$  quantidade de elementos da variável  $VD$  ou  $VI$ ,  $x_i \in VI$  e  $y_i \in VD$ .

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (7.2)$$

e

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (7.3)$$

Tabela 3 – Coeficiente de Determinação

	$R^2$ MA	$R^2$ MS	$R^2$ Wilson
Ac. Mirístico e Ac. Esteárico	0.9756	0.9706	0.9708
Ac. Palmítico e Ac. Esteárico	0.9699	0.8005	0.7040
Hexadecanol e Ac. Mirístico	0.2427	0.2328	0.2133
Hexadecanol e Tetradecanol	0.9804	0.9310	0.9887
Ac. Esteárico e Ac. Linoleico	0.1483	0.5592	0.8745
Ac. Palmítico e Ac. Linoleico	0.7490	0.5602	0.0000

## **8 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

## 9 TRABALHOS FUTUROS

## Referências

- ARAUJO, L. C. **A classe abntex2**: Documentos técnicos e científicos brasileiros compatíveis com as normas abnt. São Paulo, 2018. 45 p. (Manuais L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X). Disponível em: <<http://www.abntex.net.br/>>. Acesso em: 30 Nov. 2020.
- BARBOSA, C. et al. **Testando a utilização de “et al.”**. 2. ed. Cidade: Editora, 2004.
- BARBOSA, D. F. **Modelagem Termodinâmica Do Equilíbrio Sólido-Líquido De Misturas Binárias De Compostos Graxos Modelagem Termodinâmica Do Equilíbrio Sólido-Líquido**. 123 p. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- BOUDOUH, I. et al. Measurement and prediction of solidliquid phase equilibria for systems containing biphenyl in binary solution with long-chain n-alkanes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer Netherlands, v. 125, n. 2, p. 793–801, 2016. ISSN 15882926.
- CARVALHO, C.; FAJARDO, J.; CRUZ, J. Inteligência competitiva numa visão de futuro: proposta metodológica. **DataGramaZero - Revista da Ciência da Informação**, v. 2, n. 3, p. 12–16, 2001.
- COSTA, M. C. et al. Phase diagrams of mixtures of ethyl palmitate with fatty acid ethyl esters. **Fuel**, Elsevier Ltd, v. 91, n. 1, p. 177–181, 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.018>>.
- COSTA, M. C. et al. High pressure solid-liquid equilibria of fatty acids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 253, n. 2, p. 118–123, 2007. ISSN 03783812.
- COSTA, M. C. et al. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms. **Thermochimica Acta**, v. 496, n. 1-2, p. 30–37, 2009. ISSN 00406031.
- COUTINHO, P. L. A.; ALIJÓ, P. H. R.; GOULART, A. K. Intensificação de processos e química verde: importância para as indústrias farmacêutica, cosméticos, alimentícia e biorrefinarias. **Revista Fitos**, v. 13, n. 1, p. 74–93, 2019. ISSN 1808-9569.
- DIAS, A. B. **Síntese de Biodiesel a partir de Blends de Óleo e Avaliação do Processo Produtivo via Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**. Dissertação (Mestrado) — Instituto Federal do Paraná, 2020.
- FONSECA, F. P. da; CZUY, D. C. Formação Arenito Caiuá: uso, ocupação do solo e problemas ambientais na região noroeste do Paraná. **III Simpósio Nacional de Geografia Agrária - II Simpósio Internacional de Geografia Agrária**, p. 1–7, 2005.
- GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, n. April, p. 74–84, 2018. ISSN 01968904.
- GRÄTZER, G. **More Math Into L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X**. 5. ed. Toronto: Sprimner, 2016. ISBN 978-3-319-23796-1.
- HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012. ISSN 13640321. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>>.

LEGGIERI, P. A.; SENRA, M.; SOH, L. Cloud point and crystallization in fatty acid ethyl ester biodiesel mixtures with and without additives. **Fuel**, Elsevier, v. 222, n. March, p. 243–249, 2018. ISSN 00162361. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.100>>.

LUENBERGER, D. G.; YE, Y. **Linear and nonlinear programming**. 4ed.. ed. Springer, 2016. (International series in operations research e management science volume 228). ISBN 978-3-319-18842-3. Disponível em: <<http://www.springer.com/series/6161>>.

MARCO, B. A. de et al. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 1, p. 1–8, 2019. ISSN 13190164.

MÜLLER, S. et al. Evaluation and refinement of the novel predictive electrolyte model COSMO-RS-ES based on solid-liquid equilibria of salts and Gibbs free energies of transfer of ions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 483, p. 165–174, 2019. ISSN 03783812.

NIEDERBERGER, C. **Chemformula**: Typeset chemical compounds and reactions. Herrenberg, 2020. 38 p. (Manuais  $\text{\LaTeX}$ ). Disponível em: <<https://www.ctan.org/pkg/chemformula>>. Acesso em: 30 Nov. 2020.

PAKDEL, A. S. et al. Cellulose nanocrystal (cnc)latex nanocomposites: Effect of cnc hydrophilicity and charge on rheological, mechanical, and adhesive properties. **Macromolecular rapid communications**., Wiley Subscription Services, Inc, Germany, v. 42, n. 3, p. e2000448–n/a, 2021. ISSN 1022-1336.

PRAUSNITZ, J.; LICHTENTHALER, R.; AZEVEDO, E. de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3ed. ed. New Jersey: PH PTR, 1999. ISBN 0139777458,9780139777455.

ROCHA, S. A. **Cálculo do equilíbrio sólido-líquido e ajuste de parâmetros para modelos termodinâmicos em misturas binárias e ternárias de ácidos graxos, seus ésteres e triacilgliceróis**. 249 p. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Estadual de Campinas, 2011.

ROCHA, S. A.; GUIRARDELLO, R. An approach to calculate solid-liquid phase equilibrium for binary mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 281, n. 1, p. 12–21, 2009. ISSN 03783812.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 5 ed.. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. 999 p. ISBN 978-0-470-50479-6.

TANTAU, T. **The TikZ and PGF Packages**: Documentos técnicos e científicos brasileiros compatíveis com as normas abnt. Lübeck, 2020. 1318 p. (Manuais  $\text{\LaTeX}$ ). Acesso em: 30 Nov. 2020.

WEI, D. et al. Measurement and correlation of solid-liquid equilibria of Irganox 1010 with n-hexane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 287, n. 1, p. 39–42, 2009. ISSN 03783812.



Anexos

## ANEXO A – Banco de dados e algoritmo

Os valores dos pares ordenados com as misturas binárias, temperaturas, algoritmos da construção dos diagramas e do coeficientes de determinação em  $R$ , se encontram no repositório do *GitHub*. Um sistema de versionamento e armazenamento de dados.

<[https://github.com/alexissamumoriya/Algoritmo\\_Diagramas\\_compartilhados](https://github.com/alexissamumoriya/Algoritmo_Diagramas_compartilhados)>