



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Equilíbrio Sólido-Líquido Aplicado aos Sistemas Biocombustíveis

Mateus Durço Farage de Carvalho

Uberlândia – MG
2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Equilíbrio Sólido-Líquido aplicado aos sistemas biocombustíveis

Mateus Durço Farage de Carvalho

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso do curso de Engenharia
Química

Uberlândia – MG

2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE MATEUS D. FARAGE DE
CARVALHO APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM
(DATA).

BANCA EXAMINADORA

Prof. Moilton R. Franco Júnior
Orientador (FEQ/UFU)

Prof. Mauro Marques Burjaili
FEQ/UFU

Profa. Márcia Gonçalves Coelho
FEQ/UFU

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus familiares que nunca mediram esforços para me apoiarem. Estou onde estou hoje graças ao amor deles por mim.

Agradeço também ao meu orientador e professor Moilton Ribeiro, que me acompanhou na realização deste trabalho o ano inteiro e sempre foi atencioso com minhas questões.

Também agradeço a todos os professores da FEQUI que contribuíram com meu aprendizado sobre engenharia e me permitiram realizar este trabalho

E por último obrigado a todos meus amigos que passaram esses meses ao meu lado e me ajudaram mesmo que indiretamente.

Sumário

Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas.....	iii
Resumo	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 ÁCIDOS GRAXOS.....	2
2.1.1 Polimorfismo.....	3
2.2 BIODIESEL	3
2.2.1 Síntese do Biodiesel	4
2.3 EQUILÍBRIO DE FASES	6
2.4 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	7
2.4.1 Tipos de ESL.....	9
2.4.2 Modelos Empíricos para Determinação do Coeficiente de Atividade	9
2.4.2.1 Modelo de Flory-Huggins	9
2.4.2.1 Modelo de Wilson	10
2.4.2.1 Modelo de Van-Laar.....	11
2.5 DIAGRAMA DE FASES.....	12
2.5.1 Determinação Experimental.....	14
3. MODELAGEM DO ESL DOS ÁCIDOS GRAXOS	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	16
5. CONCLUSÃO.....	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

Lista de Abreviaturas e Símbolos

A – Energia livre de Helmholtz
AG – Ácido graxo
Cp – Capacidade calorífica
f – Fugacidade
F-H – Flory-Huggins
G – Energia livre de Gibbs
H – Entalpia
ONU – Organização das Nações Unidas
IBGE – Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEC – Ministério da Educação e Cultura
n – número de moles
P – Pressão
pt – ponto triplo
q, a – parâmetros do modelo de Van Laar
R – Constante universal dos gases
S – Entropia
T – Temperatura
U – Energia Interna
UFU – Universidade Federal de Uberlândia
V – Volume
v – Volume molar
x – fração molar
°C – graus Celsius
 γ – Coeficiente de atividade
 Δ – variação entre uma mesma propriedade
 ϕ_j – parâmetro do modelo de Flory-Huggins
 χ – parâmetro do modelo de Flory-Huggins
 Λ – parâmetro do modelo de Wilson

Superescritos

i, ii – fases

s – fase sólida

l – fase líquida

° – estado de referência

E – em excesso

Sobescritos

i, j – componentes

pt – ponto triplo

f – ponto de fusão

Lista de tabelas

Tabela 1: Fórmula molecular dos ácidos trabalhados.....	2
Tabela 2: Concentração de ácidos graxos no óleo de côco.....	5
Tabela 3: Critérios de estabilidade para diferentes sistemas.....	6
Tabela 4: Valores da entalpia de fusão, temperatura de fusão e volume na fase líquida para os ácidos.....	16
Tabela 5: Ajuste das curvas dos sistemas pelo parâmetro de Flory-Huggins	16
Tabela 6 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Cáprico- Ac. Láurico utilizando o modelo de Flory-Huggins.....	17
Tabela 7 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Caprilico- Ac. Cáprico utilizando o modelo de Flory-Huggins.....	17
Tabela 8 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Láurico - Ac. Mirístico utilizando o modelo de Flory-Huggins.....	18
Tabela 9 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Láurico - Ac. Palmítico utilizando o modelo de Flory-Huggins.....	18

Lista de figuras

Figura 1: Transesterificação do ácido oleico pelo glicerol com Ca(OH)_2	5
Figura 2: Diagrama de fases para um sistema com um componente.....	13
Figura 3: Diagrama de fases do aço-ferro	13
Figura 4a: Diagrama de fases com ponto eutético em E. (Fonte :ROLEMBERG).....	14
Figura 4b: Diagrama de fases com ponto peritético em E. (Fonte :ROLEMBERG).....	14
Figura 5: Curvas de temperatura calculadas a partir de diversas correlações	15
Figura 6: Comparação entre as curvas de solubilidade para sistema Ac. Cáprico - Ac. Láurico	19
Figura 7: Comparação entre as curvas de solubilidade para sistema Ac. Caprílico – Ac. Cáprico	20
Figura 8: Comparação entre as curvas de solubilidade para sistema Ac. Láurico- Ac. Mirístico	20
Figura 9: Comparação entre as curvas de solubilidade para sistema Ac. Láurico- Ac. Palmítico	21

Resumo

O objetivo deste trabalho de conclusão de curso é o cálculo das composições de equilíbrio de quatro sistemas de binários de ácidos graxos para a construção do diagrama de fases inseridos no contexto do sistema biodiesel. A obtenção destas curvas, ou seja, dos diagramas de equilíbrio, são de suma importância para o projeto de equipamentos industriais que envolvem a síntese dessas substâncias. Após estudo dos modelos que descrevem a não-idealidade das misturas, foi escolhido o método de Flory-Huggins pois este era o que mais poderia se aproximar o comportamento volumétrico dos dados já publicados na literatura. Este modelo foi capaz de representar o comportamento esperado em algumas regiões do equilíbrio de fases, contudo em outras se afastou do esperado, o que é normal, pois é complicada a modelagem de sistemas não-ideais.

1. Introdução

Em tempos em que o desenvolvimento sustentável se tornou prioridade, os biocombustíveis ganham força no cenário mundial. Embora os combustíveis fósseis representem as principais fontes energéticas, as pesquisas se dirigem mais para o desenvolvimento em maior escala de energia limpa (Dabdoub *et al.*, 2009).

O etanol figura como produzido em maior escala, mas o biodiesel e a biomassa vêm ganhando forças com o financiamento de pesquisas. Os ácidos graxos se inserem neste contexto pois são a base da produção de biodiesel. Estes ácidos são compostos de cadeias carboxílicas que compreendem entre 4 e 22 carbonos com um grupo carboxila na extremidade (<https://portal.mec.gov.br/cartilhadobiodiesel>).

Como o nome sugere, estes ácidos são a base de óleos e gorduras e estão sendo pesquisados desde o início do século passado. Não obstante seu uso na indústria energética, eles são utilizados nas indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias também (www.edisciplinas.usp.br).

Tendo em vista sua visibilidade mundial, as pesquisas voltadas para os sistemas binários destes ácidos são importantes para a produção de energia limpa. Neste trabalho serão apresentados diferentes compostos binários de ácidos graxos junto com suas respectivas curvas de solubilidade a fim de se realizar a modelagem para estudar e compreender o equilíbrio termodinâmico entre eles.

Primeiramente foi realizada uma revisão da literatura (Rolemberg, 2002; Fernandes, 2006; Haase e Shonert, 1969; Carareto *et al.*, 2011) para compreensão dos sistemas bem como para o entendimento de que existe uma necessidade de estudos teóricos nesse campo. Uma vez conhecidas as propriedades dos ácidos que se desejava explorar, bem como seus diagramas binários de equilíbrio (Costa *et al.*, 2009abc), procedeu-se em testar modelos de coeficientes de atividades (Prausnitz *et al.*, 1986) que melhor representassem os dados experimentais e permitissem construir as relações da temperatura com a fração molar dos componentes. Dessa forma era necessário a predição de dados através de um modelo que justificasse a não-idealidade de uma mistura, o que foi objeto de estudo. Foram realizados diversos cálculos para as mesmas misturas binárias a fim de verificar o modelo mais apropriado para a predição

dos dados experimentais do equilíbrio dos compostos graxos empregando-se um mínimo de informação experimental.

2.Revisão Bibliográfica

2.1Ácidos Graxos

Estes ácidos são amplamente usados nas indústrias de cosméticos, alimentícias e energética como agentes de emulsificação. São encontrados em óleos e gorduras e são extraídos a partir de trigliceróis.

São ácidos monocarboxílicos alifáticos, formados a partir da hidrólise de glicerídeos. Na natureza apresentam-se na forma de ésteres de glicerol ou álcoois alifáticos. Podem apresentar cadeia curta ou longa e a existência ou não de insaturação.

A temperatura de fusão é influenciada pela existência da insaturação. A presença de insaturação altera a disposição da molécula no espaço, pois a dupla ligação entre dois carbonos tem uma configuração -cis, o que dificulta a agregação das moléculas (MCMURRY, 1986). Ácidos graxos saturados são sólidos à temperatura ambiente com alto ponto de fusão ao mesmo tempo que ácidos graxos insaturados são líquidos e possuem baixa temperatura de fusão. O ponto de fusão também aumenta com o tamanho da molécula, uma vez que cadeias longas e mais densas demandam mais energia para mudar de estado físico.

O conhecimento de tais propriedades dos ácidos graxos permite estudá-los em mistura e emulsões para fabricação de cosméticos, remédios e alimentos. As dificuldades em relação à decomposição térmica no isolamento dos ácidos graxos a partir de óleos e gorduras podem ser amenizadas uma vez conhecidas suas condições de equilíbrio.

No caso deste trabalho de conclusão de curso (TCC), os sistemas binários de ácidos graxos escolhidos para a estimativa do diagrama de fases sólido-líquido foram: ácido cáprico- ácido láurico; ácido caprílico- ácido cáprico; ácido láurico – ácido palmítico e ácido láurico - ácido mirístico.

Tabela 1: Fórmula molecular dos ácidos trabalhados

Ácido Cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$
Ácido Caprílico	$C_8H_{16}O_2$
Ácido Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$
Ácido Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$

Como pode ser visto na Tabela 1, neste trabalho os ácidos utilizados apresentam entre 8 e 16 carbonos na cadeia e todos eles são ácidos graxos saturados com número par de átomos de carbono. Observa-se que todos os ácidos são saturados e possuem cadeia longa, o que os torna insolúveis em água e adequados para produção do biodiesel.

Foram escolhidos binários em vez de ternários pois em várias pesquisas se não observou resultados confiáveis para correlacionar os pontos de fusão de três ácidos graxos. Isso se dá em função dos ácidos graxos apresentarem o fenômeno do polimorfismo.

2.1.1 Polimorfismo (GBABODE *et al.*, 2009; MORENO *et al.*, 2007)

O polimorfismo é a capacidade de uma substância ou mistura apresentar diferentes estruturas cristalinas quando solidificada. No caso dos ácidos graxos, essas diferenças estão no empacotamento de cadeias carbônicas, ou seja, nos seus ângulos de inclinação, na forma como as moléculas se arranjam no espaço e os planos nos quais os grupos metila e carboxila se encontram. Este fenômeno impede de se terem dados de equilíbrio precisos para os mesmos, pois diferentes estruturas cristalinas significam diferentes pontos de fusão.

Caso não se tenha o valor tabelado, a literatura pode fornecer relações que correlacionam a entalpia e a temperatura de fusão com as características estruturais dos compostos (WESDORP, 1990)

Embora não seja motivo de estudo do trabalho, há alguns métodos que permitem determinar o polimorfismo de um ácido, como por exemplo a espectroscopia de infravermelho e a difratometria de raio-X.

2.2 Biodiesel (<https://portal.mec.gov.br/cartilhadobiodiesel>).

Os primeiros relatos da possibilidade de se fazer combustível limpo a partir de óleos vegetais data de 1895 quando Rudolf Diesel e Henry Ford descobriram a capacidade de energia que esses óleos poderiam fornecer. No Brasil as primeiras pesquisas sobre o tema começaram em 1982, com vários combustíveis testados, valendo ressaltar o éster etílico de soja puro. A produção em massa não era possível pois era uma tecnologia cara na época, mas com o preço do petróleo subindo cada vez mais o biodiesel passou a ser uma realidade financeira.

O biodiesel a princípio foi adicionado em óleo diesel a uma concentração de 1% com o intuito de dar uma maior lubricidade ao óleo. Atualmente ele pode ser adicionado em uma concentração de até 20% sem que haja uma mudança no motor.

Desde 2000 a produção de biocombustíveis no mundo cresceu a um ritmo anual de 10%, totalizando 90,187 bilhões de litros em 2009. Desse total, 82% corresponde a etanol e 18% a biodiesel. (ONU). No Brasil, o óleo de soja corresponde O óleo de soja corresponde a 82% do biodiesel nacional.

O Brasil, por ser tão diversificado, detém diversas matérias-primas para o fornecimento do óleo vegetal, tais como girassol, pinhão-mansão, soja, amendoim, algodão, dendê, dentre tantas outras. Segundo o MEC, o Brasil tem grande potencial para ser líder mundial na produção de biodiesel, pois nenhum outro lugar é tão apropriado para diferentes culturas de oleaginosas como o nosso país. O clima favorável, a vocação agrícola e a disponibilidade de hectares virgens de terras boas para o credenciam a ser o maior fornecedor mundial do combustível mais sustentável (IBGE).

Comparando com o petróleo, o biodiesel emite 98% menos CO_2 , libera menos partículas de enxofre, não é tóxico e é cem vezes mais biodegradável, além de não produzir fumaça preta nem odores desagradáveis (RANGANATHAN *et al*, 2008). Pode muito bem ser uma das soluções frente ao aquecimento global que o planeta enfrenta, mas deve-se atentar ao desmatamento desenfreado para produção de oleaginosas, como o desmatamento da floresta amazônica e de terras do Mato Grosso para produção de soja.

2.2.1 Síntese do Biodiesel

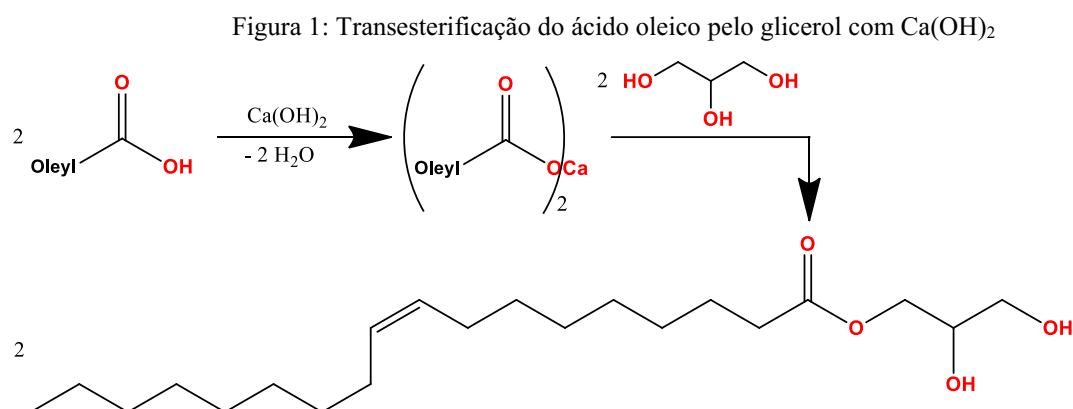
A reação para obtenção do biodiesel é chamada de transesterificação. Os ésteres de ácidos graxos reagem com um álcool para formação do biodiesel. O metanol geralmente é o mais

utilizado por ser mais barato. Opera a 60°C em um reator encamisado, na presença de um catalisador, pois o álcool e os ácidos não têm afinidade polar entre si. Uma coluna de destilação é acoplada para fracionar a água do ácido graxo. Os produtos formados são a glicerina e um ou mais éster dependendo da seletividade. Após um período de decantação, os produtos são colocados em uma centrífuga para fazer a separação dos mesmos. A glicerina, subproduto, pode ser aproveitada pelo fabricante ou vendida para outras indústrias para que possa ser usada na produção de produtos de limpeza e cosméticos.

O surgimento de sabões é comum e indesejável na produção de biodiesel. A espuma surge pela neutralização dos ácidos graxos livres e pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados. Isso acaba consumindo muito o catalisador e dificulta a separação posterior da glicerina do biodiesel.

A catálise mais encontrada na literatura é a heterogênea, havendo poucos estudos com catálise homogênea para produção de biodiesel. A catálise enzimática é o segundo tipo mais comum para produção do mesmo.

Um exemplo de reação de transesterificação (GARCIA, 2006) é a do ácido oleico pelo glicerol. O glicerol é esterificado 3 vezes pelo ácido oleico. Há mais de um produto podendo ser mono, di ou um triéster. Hidróxido de cálcio é utilizado como catalisador. Empregado também na indústria automobilística como agente de fricção, sua reação está ilustrada na Fig. 1 a seguir:



Entretanto, os ácidos geralmente não aparecem em espécies isoladas na natureza. Por exemplo, em um mesmo óleo vegetal, como o óleo de côco na Tabela 2, encontram-se diversos ácidos graxos, ou seja, o biodiesel não tem uma fórmula específica, sendo a mistura de diversos ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Embora possa haver diferentes de formulações para biodiesel, todos apresentam uma boa qualidade como óleo aditivo, o que faz

com que as empresas trabalhem com o óleo que tenha menor custo de aquisição e que apresente boa qualidade.

Tabela 2: Concentração de ácidos graxos no óleo de côco

Ácido Graxo	Fração no óleo (%)
Cáprico	6.7
Caproico	0.5
Caprílico	7.8
Láurico	47.5
Esteárico	2.6
Mirístico	18.1
Palmítico	8.8
Araquidônico	0.1
Linoleico	1.6
Oleico	6.2

2.3 Equilíbrio de Fases

A transformação de matérias-primas em produtos finais de maior valor impulsiona o engenheiro químico em sintetizar novas reações químicas. O objetivo de se estudar e avaliar o estado de equilíbrio nestas reações é determinar o favorecimento de produtos em uma dada reação dados a composição dos componentes, a temperatura e a pressão do sistema. No equilíbrio, as propriedades do sistema não variam com o tempo, o que facilita mensurar e manipular mais facilmente tais propriedades.

Para um sistema mono ou multicomponente se encontrar em equilíbrio precisa existir a uniformidade de temperatura (T), pressão (P) e energia livre de Gibbs (G) em todas as fases presentes. (FERNANDES *et al.*, 2006).

A energia de Gibbs (G) é explicitada pela equação (1) a seguir:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Em que H é a entalpia e S a entropia do sistema.

No estado de equilíbrio termodinâmico a entropia será a máxima possível e a energia livre de Gibbs a mínima possível.

Os critérios de equilíbrio nem sempre são os mesmos para diferentes sistemas. Smith & Van Ness, 1980 abordaram diferentes sistemas com propriedades constantes e para cada um tem-se seu critério de estabilidade mostrados na Tabela 3:

Tabela 3: Critérios de estabilidade para diferentes sistemas

Propriedades constantes de um sistema	Critério de equilíbrio	Critério de estabilidade
U, V, n	$dS=0$	$d^2S \leq 0$
T, P, n	$dG=0$	$d^2G \geq 0$
T, V, n	$dA=0$	$d^2A \geq 0$
S, P, n	$dH=0$	$d^2H \geq 0$
S, V, n	$dU=0$	$d^2U \geq 0$

Em que V é o volume total das fases, n o número total de moles e A a energia livre de Helmholtz.

Portanto, o critério de equilíbrio em sistemas binários é dado pelas equações (1.1) –(1.3) que se seguem:

$$T^I = T^{II} \quad (1.1)$$

$$P^I = P^{II} \quad (1.2)$$

$$G_i^I = G_i^{II}, i = 1, C \quad (1.3)$$

Nas equações anteriores os sobrescritos representam as diferentes fases e o subscrito “i” os C-ésimos componentes.

2.4 Equilíbrio Sólido-Líquido

O homem sempre procurou estabilidade quando começou a usar compostos químicos desde a revolução industrial. Seja para simular e modelar, a estabilidade faz com que seja mais fácil manipular e prever o comportamento de sistemas. Quando dois componentes encontram-se em fases distintas, sendo um sólido e outro líquido, haverá uma troca de massa e energia até que a fração dos componentes se mantenha constante.

Sendo a temperatura a variável mais viável de manipular para se determinar as composições das fases em equilíbrio, estabelece-se a pressão e composição do sólido para determinar a composição do líquido.

Como a fugacidade é proporcional à energia livre de Gibbs, consequentemente o equilíbrio será caracterizado pela igualdade das fugacidades dos componentes das misturas nas várias fases do sistema, como será apresentada pela equação (2),

$$f_i^l(T, P) = f_i^H(T, P) \quad (2)$$

em que f é representada pela fugacidade, os superescritos representam as fases e os subscritos o componente.

Ainda que solutos e solventes possuam grande afinidade entre si do ponto de vista químico, por se tratar de espécies químicas semelhantes, sua solubilidade não depende unicamente do coeficiente de atividade do soluto, mas também da fugacidade do estado padrão ao qual o coeficiente de atividade se refere e da fugacidade do sólido puro (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

O coeficiente de atividade é uma quantidade adimensional que determina a proporcionalidade entre a atividade e a concentração de uma substância i . Para soluções ideais tem o valor de 1.

Representado pela letra grega γ , o coeficiente de atividade é um parâmetro para determinar a condição de equilíbrio. Este é relacionado com a fugacidade pela equação (3),

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (3)$$

em que f_i^0 é a fugacidade de referência usada para calcular o desvio da idealidade de uma solução e x é a fração molar do componente. A fugacidade de referência é um valor arbitrário, sendo a única condição é que o estado dessa fugacidade esteja na mesma temperatura da solução.

Rearranjando a equação (3) tem-se o coeficiente de atividade em função da fugacidade e fração molar:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (4)$$

A energia livre de Gibbs em excesso (G_e) também se relaciona com o coeficiente de atividade como mostra a equação (5):

$$l \, \eta_i = \frac{\bar{G}_e}{RT} \quad (5)$$

A fugacidade é dada por:

$$dl \, nf = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{\Delta V}{RT} dP \quad (6)$$

em que R representa a constante universal dos gases.

Escrevendo a equação (6) para a fase líquida em equilíbrio com a sólida e subtraindo uma da outra obtém-se:

$$dl \, n_{fs}^{f_l} = \frac{H_l - H_s}{RT^2} dT - \frac{V_l - V_s}{RT} dP \quad (7)$$

em que os subscritos “l” referem-se ao estado líquido e “s” ao estado sólido.

Integrando a equação (7) com um dos limites de integração sendo o ponto triplo (PRAUSNITZ *et al.*, 1986), sabendo que os volumes das fases líquida e sólida independem da pressão, vem que,

$$l \, n_{fs}^{f_l} = \frac{\Delta H_{pt}}{R} \left(\frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta cp}{R} \left(l \, n_{T}^{T_{pt}} - \frac{T_{pt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_{pt}) \quad (8)$$

onde o subscrito pt significa o ponto triplo e cp a capacidade calorífica da mistura.

Logo:

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \exp \left[\frac{\Delta H_{pt}}{R} \left(\frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta cp}{R} \left(l \, n_{T}^{T_{pt}} - \frac{T_{pt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta V}{RT} (P - P_{pt}) \right] \quad (9)$$

Pode-se negligenciar as duas últimas parcelas da exponencial, pois são muito pequenas se comparadas a primeira para obter a fração molar em função da entalpia e temperatura:

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \exp \left[\frac{\Delta H_{pt}}{R} \left(\frac{1}{T_{pt}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (10)$$

Ou para se ter a fração molar em função da entropia:

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \exp \left[\frac{\Delta S_{pt}}{R} \left(1 - \frac{T_{pt}}{T} \right) \right] \quad (11)$$

A equação (10) foi utilizada para os cálculos das composições em função da temperatura para o esboço dos diagramas de fases.

Vale ressaltar que o limite de integração pode ser substituído pelo ponto de fusão quando o ponto triplo não for claramente explicitado pela literatura.

2.4.1 Tipos de ESL (Equilíbrio Sólido-Líquido). (Robustillo *et al.*, 2013-2014; Maximo *et al.*, 2014)

Solution equilibria: O equilíbrio se dá entre líquidos e sólidos de diferentes espécies químicas. Será o abordado neste trabalho, visto que são diferentes binários de ácidos.

Melt equilibria: Acontece o equilíbrio entre as mesmas espécies químicas. Este é conhecido como o ponto de congelamento.

2.4.2 Modelos Empíricos para Determinação do Coeficiente de Atividade

Alguns sistemas são complexos e não podem ser representados pela equação que representam uma solução ideal. Nesse contexto, foram buscados alguns dos diversos métodos de obtenção do coeficiente de atividade de um composto numa mistura para se empregar no modelo de equilíbrio e, finalmente, se fazer a determinação da solubilidade.

Ressalta-se que a determinação precisa do coeficiente de atividade é bem complicada. Ao longo da história vários pesquisadores elaboraram teorias para se obter o coeficiente de atividade, inclusive usando as práticas, e às vezes onerosas, medidas experimentais (SMITH & VAN NESS, 1980).

2.4.2.1 Modelo de Flory-Huggins

Esse modelo termodinâmico de soluções poliméricas diz que há uma grande disparidade no tamanho das moléculas de solvente e polímero, em que estas são maiores que aquelas. Isso afeta a entropia que consequentemente afeta a energia livre de Gibbs. O parâmetro de Flory-Huggins foi obtido através de coeficientes de atividade a diluição infinita estimados por modelo teórico da literatura. (TIEGS *et al.*, 1986).

A determinação dos coeficientes de atividade do composto i numa fase é dada pela equação (12),

$$\ln \gamma_i = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_j \right] + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_j + \chi \phi_j^2 \quad (12)$$

em que ϕ_j e r são os parâmetros do modelo, e ϕ_j é calculado por:

$$\phi_j = \frac{x_j}{x_j + \left(\frac{V_j}{V_i} \right) x_i} \quad (13)$$

em que V é o volume molar dos dois componentes puros na fase líquida.

O parâmetro r é dado por:

$$r = \frac{v_j}{v_i} \quad (14)$$

A única incógnita restante para determinar o valor de γ é o χ . Este será considerado com sendo uma função da fração molar da fase desejada, como se nota pela equação (15),

$$\chi = a + bx_i \quad (15)$$

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

Para encontrar o valor do γ_j para o componente “j”, basta trocar os subscritos i por j .

2.4.2.2 Modelo de Wilson

Introduzido por G.M. Wilson em 1964, este foi o primeiro modelo a introduzir o conceito de composição local em sistemas homogêneos. Este conceito baseia-se na hipótese que as moléculas da fase líquida apenas interagem com as espécies químicas próximas. Assim sendo, as moléculas de líquido podem se diferenciar da composição global.

A equação (16) apresenta a relação da energia de excesso proposta por Wilson, assim,

$$\frac{G^E}{RT} = -x_i \ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) - x_j \ln(x_j + \Lambda_{ji} x_i) \quad (16)$$

em que Λ é um parâmetro ajustável e é dado pela equação (17) e (18), respectivamente,

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{\frac{[\lambda_{ij} - \lambda_{ii}]}{RT}} \quad (17)$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{v_i}{v_j} e^{\frac{[\lambda_{ij} - \lambda_{jj}]}{RT}} \quad (18)$$

em que V é o volume molar dos componentes líquidos puros e λ é a energia de interação entre as moléculas.

Substituindo as equações (16)-(18) na equação (5) obtém-se a equação de Wilson (Eq. (19)) para um sistema binário,

$$l \, \eta_i = -\ln(x_i + \Lambda_{ij} x_j) + x_j \left[\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + \Lambda_{ij} x_j} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + \Lambda_{ji} x_i} \right] \quad (19)$$

Para encontrar a equação do outro componente na fase troca-se o subscrito i por j .

2.4.2.3 Modelo de Van Laar

Outro modelo bastante simples para expressar a energia livre de Gibbs em excesso, para um binário, foi proposto há mais de meio século. Aplicado geralmente a líquidos apolares, Whol propôs um sistema binário através de uma série e a fração volumétrica efetiva de ambos os componentes. A expressão resultante está expressa pela equação (16),

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{2a_i x_i x_j q_i q_j}{x_i q_i + x_j q_j} \quad (16)$$

Novamante, substituindo a equação (16) na equação (5) tem-se a equação de Van Laar para um sistema binário:

$$l \, \eta_i = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A' x_i}{B' x_j}\right]^2} \quad (17)$$

$$l \, \eta_j = \frac{B'}{\left[1 + \frac{B' x_j}{A' x_i}\right]^2} \quad (18)$$

em que $A' = 2q_i a_{ij}$ e $B' = 2q_j a_{ij}$

Os parâmetros a serem determinados são a e q . É importante esclarecer que o parâmetro “ q ” é o volume efetivo das moléculas, já o parâmetro “ a ” se refere à energia de interação entre as espécies i e j .

2.5 Diagrama de Fases

Os diagramas de fases são representações gráficas que indicam as microestruturas existentes a temperaturas e composições diferentes. A partir de sua leitura, pode-se obter as fases presentes, as composições da mistura, os pontos de fusão e as regiões de transformações de fases.

Conhecidos também como diagramas de equilíbrio, esses gráficos têm como finalidade mostrar alterações de estado físico que sofrem as misturas, indicando sempre a composição da mesma mistura que não varia com o tempo.

Visando o desenvolvimento dos sistemas biocombustíveis, foram feitas algumas estimativas no sentido de obter os diagramas de sistemas binários contendo ácidos de cadeia longa. Sua construção auxilia o engenheiro ou o pesquisador a economizar tempo e recursos em laboratório.

As curvas traçadas nesses diagramas são chamadas curvas de solubilidade e elas buscam representar os pontos de equilíbrio entre as fases que compõem o sistema global. A Figura 2 a seguir apresenta um diagrama de um único componente, evidenciando as zonas de equilíbrio entre as fases. O ponto crítico mostrado é o ponto em que sob determinadas condições de temperatura, pressão e composição não existem limites de fase. Ocorre também em sistemas multicomponentes.

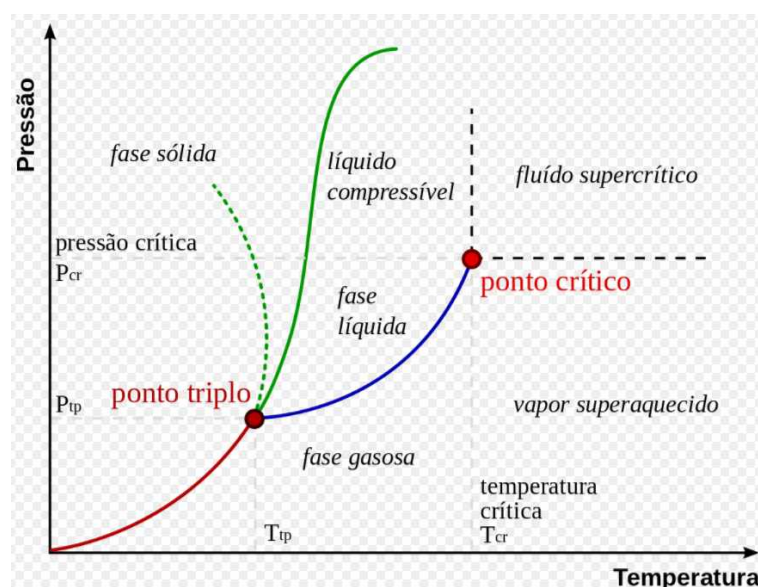


Figura 2: Diagrama de fases para um sistema com um componente (Extraído de wikipedia.com)

A Figura 3 apresenta um outro diagrama considerado um dos mais utilizados da indústria siderúrgica, que é o do ferro-carbono. O aço apresenta variadas transformações no estado

sólido. No mesmo estado de solidez ele pode apresentar diferentes fases como a austenita e ferrita e a existência de um diagrama apresentando temperatura, composições e fases permite o homem fabricar o aço de sua escolha.

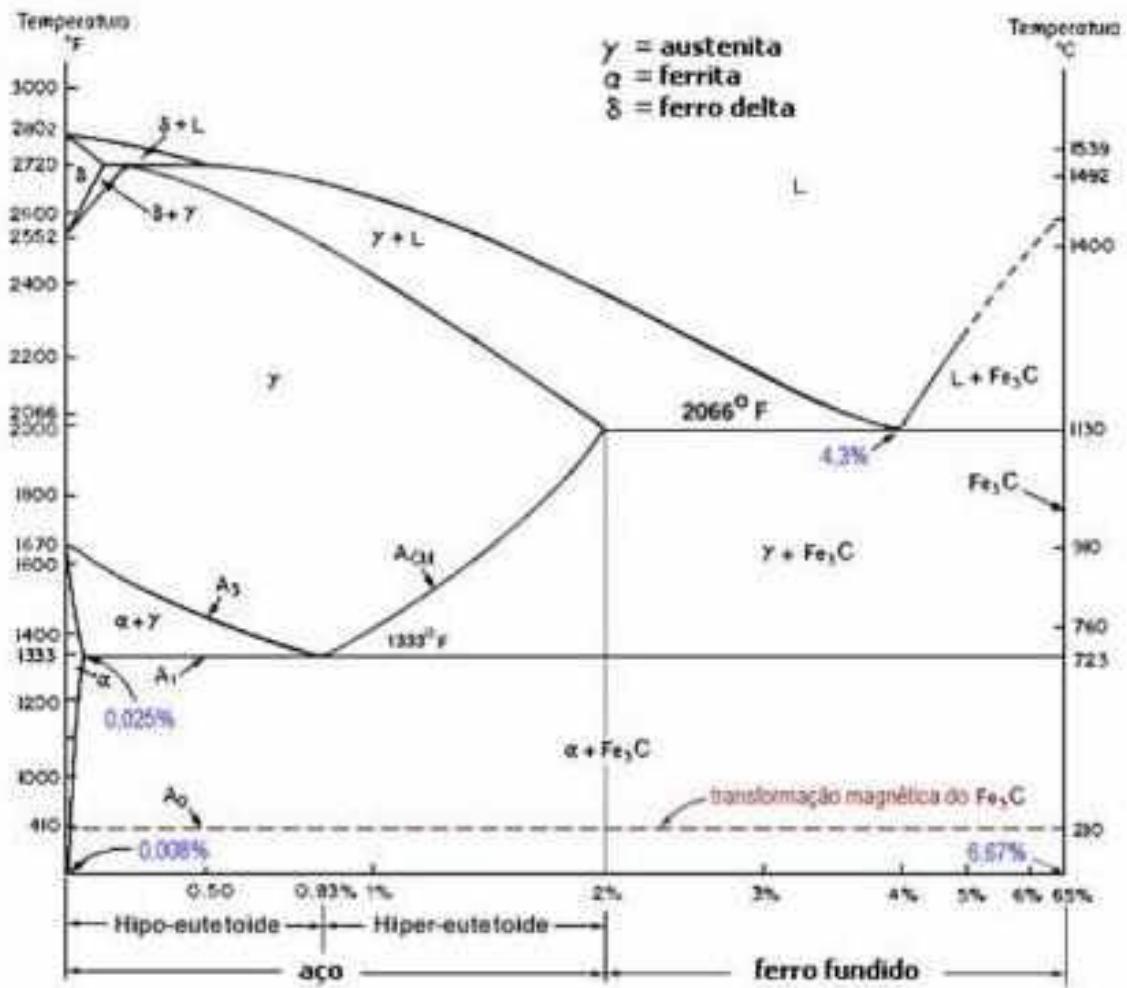


Figura 3: Diagrama de fases do aço-ferro (Extraído de durferrit.com.br)

Há no diagrama alguns pontos de interesse e amplamente utilizados por causa de suas unicidades. A Figura 4(a) ilustra a presença do ponto eutético. Nele o ponto de fusão da mistura é o menor possível, até mesmo que dos seus componentes isolados. Neste trabalho usaram-se alguns pontos eutéticos dos ácidos binários para obter o coeficiente de atividade a infinita diluição.

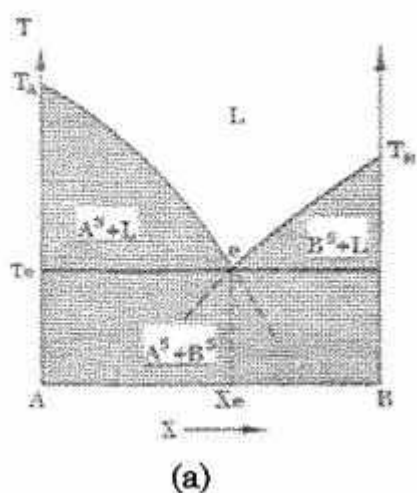


Figura 4.a Diagrama de fases com ponto eutético em E.
Fonte:(ROLEMBERG, 2002)

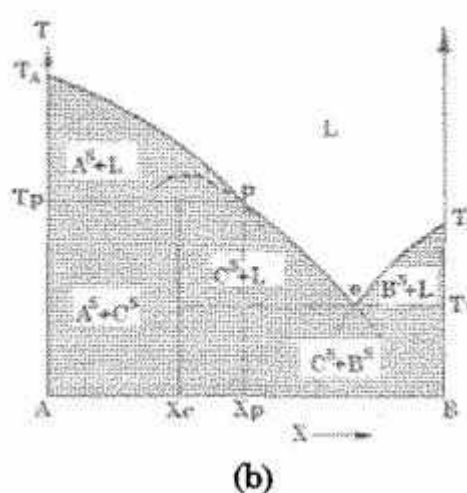


Figura 4.b Diagrama de fases com ponto peritético em E

Há também o ponto peritético mostrado na Figura 4(b) que é característico de sistemas em que dois componentes formam um intermediário composto novo seguindo as proporções estequiométricas. Quando esse composto formado é estável na sua temperatura de fusão, ou seja, o material fundido possui a mesma composição deste novo composto, surge um ponto congruente. No caso desse composto ser instável na região perto de seu ponto de fusão, tem-se um ponto incongruente ou ponto peritético.

2.5.1 Determinação Experimental

As curvas de equilíbrio vem sendo aprimoradas ao longo dos anos pois os métodos de obtenção das mesmas ficam mais precisos. Apesar dos avanços tecnológicos, as análises das composições continuam da mesma maneira. Há duas análises principais:

- a primeira é a análise dinâmica, em que uma amostra líquida de composição conhecida é preparada. Esta amostra então é resfriada ou aquecida lentamente até que o equilíbrio termodinâmico possa ser reparado a olho nú ou através do acompanhamento das curvas de resfriamento e aquecimento.
- o segundo caso é o método estático, em que o sistema é mantido perto das condições de equilíbrio até que sejam coletadas amostras da fase líquida (em casos de sistemas orgânicos) para determinar as composições das fases.

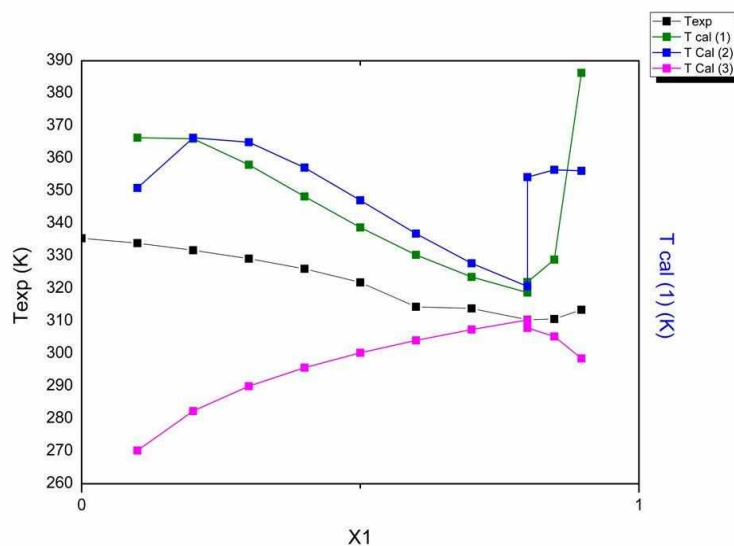
Ambos os métodos fornecem resultados precisos, porém o o método estático provê melhores resultados por causa da condição trabalhada ser a de equilíbrio. Entretanto é um método demorado justamente pela dificuldade em alguns casos do tempo que demora para um sistema

atingir o equilíbrio. Já no método dinâmico é muito difícil estabelecer o equilíbrio completamente, tornando-o menos efetivo.

3. Modelagem do ESL dos Ácidos Graxos

Diversos modelos empíricos e semi-empíricos são utilizados para representar o comportamento termodinâmico em ESL de um sistema fechado. Dentre o mais amplamente conhecido e empregado tem-se aquele já explicitado nas seções anteriores. No caso dos ácidos graxos, este modelo foi empregado e programado no Laboratório de Engenharia Termo-Ambiental da UFU. A Figura (5) a seguir permite a comparação de resultados do modelo quando distintos modelos de coeficiente de atividade triviais são empregados e os resultados comparados com os dados da literatura.

Figura 5: Diagrama de ESL para três modelos distintos de coeficientes de atividade. (Extraído de Gomes et al., 2017)



Na Figura (5) tem-se que : $T_{cal}(1)$ foi determinado usando-se o modelo de Van Laar, $T_{cal}(2)$ empregando-se o modelo Flory-Huggins (F-H) e , por fim $T_{cal}(3)$ o modelo Wilson.

Todos esses modelos testados fazem a predição dos valores de coeficiente de atividade através dos dados experimentais. Eles foram então comparados com os dados de solubilidade obtidos pelo modelo termodinâmico de um sistema ideal e percebeu-se que o modelo de Flory-

Huggins é o que mais se assemelha com o medido experimentalmente, portanto o modelo escolhido para os cálculos do coeficiente de atividade.

O ponto de fusão, representado pela letra f , na Tabela 4, foi o escolhido para determinação do coeficiente de atividade e frações molares. Abaixo os dados de cada um dos ácidos.

Tabela 4: Valores da entalpia e da temperatura de fusão e volume molar na fase líquida (a 25° C) para os ácidos (DOMALSKI e HEARING, 1996; PRAUSNITZ *et al.*, 1986)

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

O modelo foi programado empregando-se o software Maple. Os dados da Tabela 4 forma alimentados ao programa juntamente com a equação de F-H (Flory-Huggins). Paralelamente, foi calculado o valor do parâmetro ajustável a fim de se obter a curva de χ em função da composição de um dos componentes. Dessa forma o modelo de ESL pode ser executado de maneira a se encontrar as curvas ajustadas para os sistemas deste trabalho.

Tabela 5: Resultados do ajuste das curvas de $\chi(x_1)$ dos sistemas pelo uso de dois pontos experimentais. (Gomes et al., 2017)

Sistema	$(x_{e,1}, T_e)$	$(x_1 = 10^{-3}, T_f^{(2)})$	Curva ajustada
Ac. Cáprico - Ac. Láurico	0,7516; 293,4	318,02	$\chi = 7,437 - 11,95 \cdot x_1$
Ac. Caprílico - Ac. Cáprico	0,75; 277,13	304,42	$\chi = 7,380 - 13,56 \cdot x_1$
Ac. Láurico - Ac. Mirístico	0,70; 308,0	327,0	$\chi = 7,322 - 11,60 \cdot x_1$
Ac. Láurico- Ac. Palmitico	0,799; 310,4	335,44	$\chi = 7,670 - 11,88 \cdot x_1$

O sobrescrito “e” da Tabela 5 refere-se ao ponto eutético. Nota-se que os valores dos parâmetros da reta que representam o χ de todos os sistemas possuem uma diferença muito pequena na equação de suas respectivas retas.

4. Resultados e Discussões

As Tabelas 6-9 a seguir apresentam os resultados da modelagem do equilíbrio sólido-líquido onde a temperatura foi calculada a partir da variação das frações molares. Comparações com as temperaturas experimentais, bem como o desvio absoluto das temperaturas foram realizados.

Tabela 6 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Cáprico- Ac. Láurico utilizando o modelo de Flory-Huggins. (Gomes et al., 2017)

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

Tabela 7 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Caprilico- Ac. Cáprico utilizando o modelo de Flory-Huggins. (Gomes et al., 2017)

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

Tabela 8 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Laurico - Ac. Mirístico utilizando o modelo de Flory-Huggins.(Gomes et al., 2017)

$X_{(1)}^{\text{exp}}$	T^{exp}	T^{cal}	$(T^{\text{exp}} - T^{\text{cal}})$
0,0000	328,88	327,16	1,72
0,1004	325,72	419,06	117,17
0,1997	323,24	355,08	56,54
0,3002	319,08	314,44	19,46
0,4001	314,79	291,18	0,03
0,5002	310,96	279,15	7,69
0,6002	310,42	274,68	5,95
0,6400	309,7	275,39	2,97
0,7001	308,66	281,91	2,47
0,7996	310,61	284,90	1,06
0,8996	314,93	314,68	0,25
1,0000	318,07	318,05	0,02
		Média	12,63

Tabela 9 - Equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ac. Láurico - Ac. Palmítico utilizando o modelo de Flory-Huggins. (* resultado usando a equação para o sistema Laurico-Mirístico; ** resultado usando a equação ajustada para este sistema) (Gomes et al., 2017)

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

Os sistemas apresentam diferentes resultados. Nota-se que a menor média geral dos desvios da temperatura experimental para a calculada foi obtida para os binários Ac. Cáprico- Ac. Láurico com 6,65 e a maior de 19,40 para o sistema Ac. Caprílico- Ac. Cáprico. São valores aceitáveis, pois alguns pontos específicos divergem bastante, enquanto que são compensados pela maioria dos outros pontos.

Esse desvio acontece por diferentes razões: a aproximação da equação (10) retirando termos relativamente desprezíveis; a dificuldade de estimar um valor preciso para o ponto de fusão de ácidos monocarboxílicos que apresentam polimorfismo; o modelo de Flory-Huggins, embora pareça ser o mais adequado, ainda está aquém do que seria perfeito.

Quando foram calculados os parâmetros χ e notou-se suas proximidades, percebeu-se que pode encontrar uma equação geral para o parâmetro do modelo de Flory-Huggins, evidenciado na Tabela 5, facilitando o seu uso.

Figura 6: Comparação entre a curva experimental e a obtida do modelo de ESL para o sistema Ac. cáprico-láurico

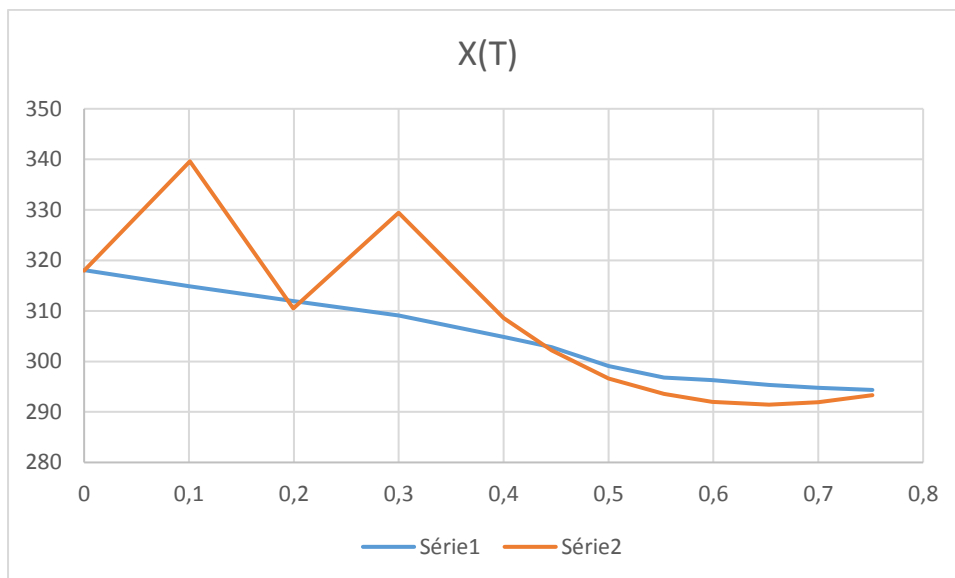


Figura 7: Comparação entre as curvas de solubilidade para o sistema Ác. Caprílico-cáprico

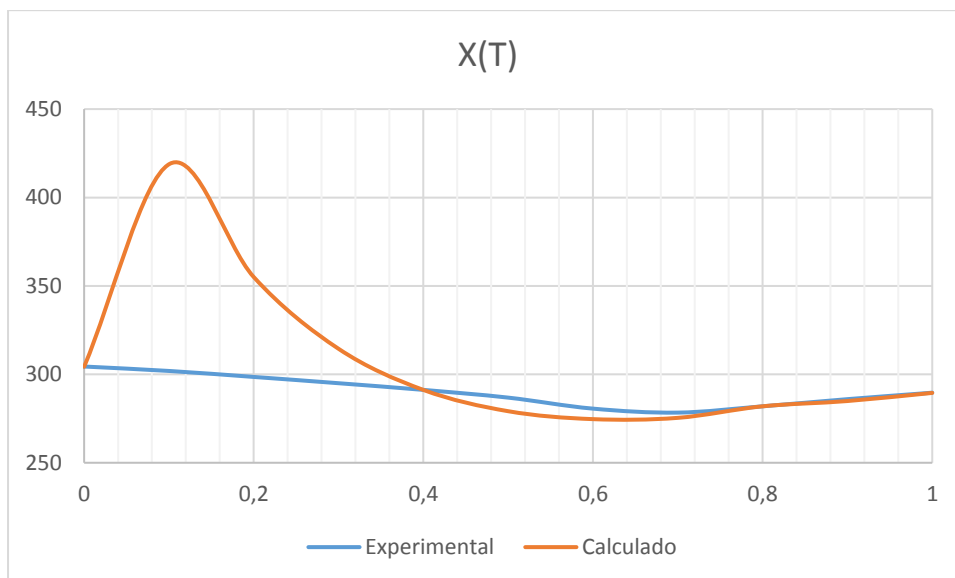


Figura 8: Comparação entre as curvas de solubilidade para o sistema Ác. Láurico – Mirístico

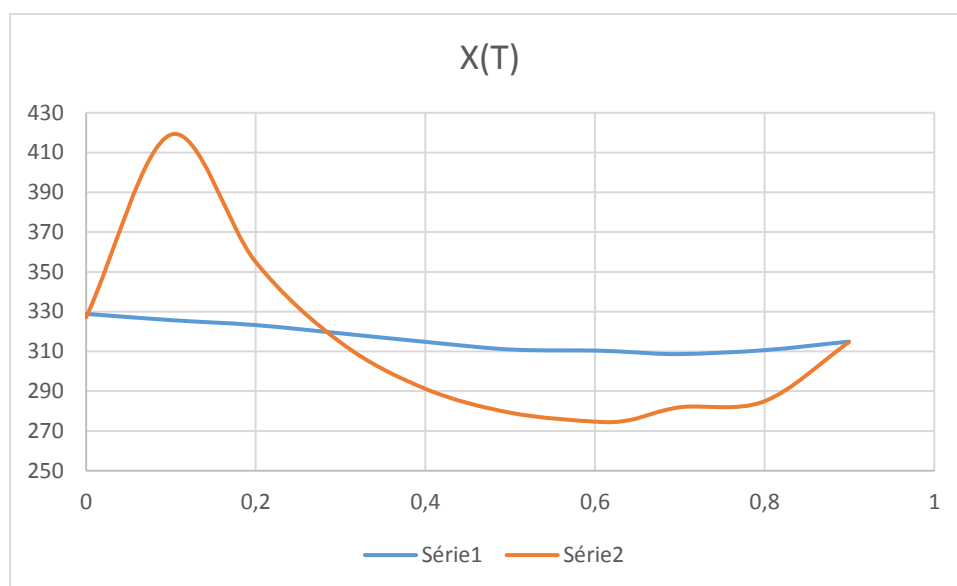
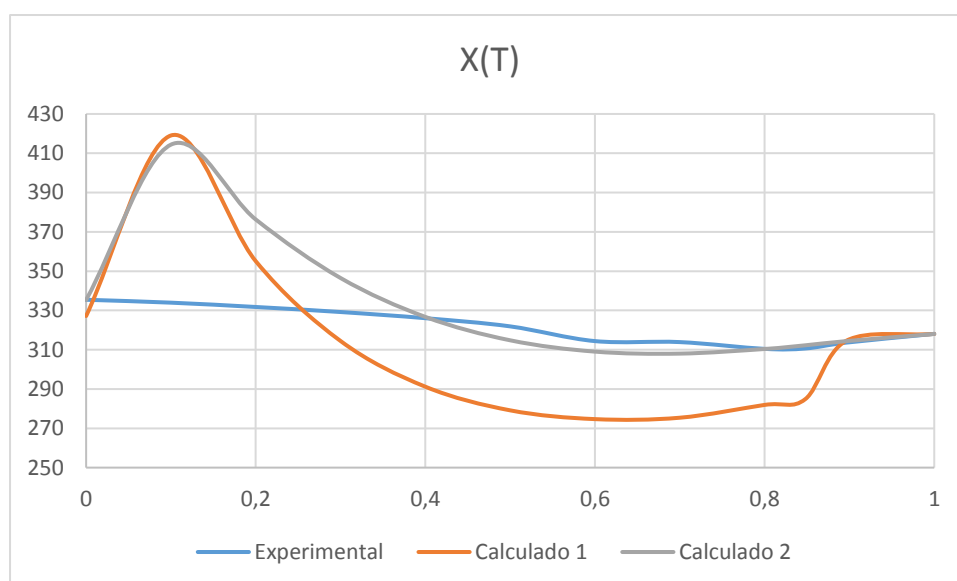


Figura 9: Comparação entre as curvas de solubilidade para o sistema Ac. Láurico - Palmítico



Comparando os quatro sistemas pelas curvas de equilíbrio construídas, percebe-se que existe a necessidade de melhoria do ajuste do modelo quando o sistema está mais diluído no componente (1). Uma opção seria dividir a modelagem por setor, o que aumentaria o número de parâmetros. Outra opção seria excluir pontos que estão muito fora da curva, mas isso não daria credibilidade para o modelo.

5. Conclusão

Tendo em vista todas as questões discutidas nesse trabalho, conclui-se que o motivo de pesquisa e investimento do combustível biodiesel é pertinente. A análise histórica e econômica diz que embora seja um estudo relativamente novo (século XX) e mais caro que os fósseis, o biodiesel possui uma perspectiva positiva para ser o seu principal substituto. Em relação a matéria-prima, foi percebido que a maioria das oleaginosas fornecem a qualidade para produção do biodiesel, cabendo ao produtor analisar a oleaginosa mais apropriada para cultivo na sua região para apresentar um bom retorno financeiro.

Após estudo detalhado sobre os equilíbrios físico, químico e termodinâmico, observou-se que na maioria dos casos o equilíbrio é a condição de operação ideal dos processos químicos e a construção de diagramas de fases se torna prioridade quando se trabalha com misturas mais específicas.

Ao nível de pesquisa foi percebido uma escassez de dados experimentais, na literatura referente ao equilíbrio sólido-líquido envolvendo os compostos graxos. Acredita-se que essa falta se dá pela dificuldade experimental para estimar dados para essas substâncias que não possuem temperaturas de mudanças de fases fixa.

A utilização do modelo de Flory-Huggins para determinação da não-idealidade da fase líquida para os sistemas contendo esses ácidos graxos se mostrou adequada pois forneceu dados razoavelmente compatíveis com aqueles da literatura, entretanto atenção especial deve ser dada visando melhoria na predição na região em que o componente 1 está diluído. Conclui-se que para determinar os parâmetros há a necessidade de testar e comparar os outros modelos com a literatura para verificação do mais apropriado.

Por fim, a nível escolar, a realização deste trabalho foi importante para meu desenvolvimento acadêmico, pois este abrangeu vários assuntos aprendidos durante a faculdade: termodinâmica, química, processos da indústria química, modelagem e simulação de processos e ciência dos materiais.

Referência Bibliográfica

Ácidos graxos de cadeia longa na saúde e nutrição. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4088640/mod_resource/content/1/acidosgraxoscadei_alonga.pdf>. Acesso em: Outubro 2017

CARARETO, N; COSTA, M; ROLEMBERG, P; KHAHNENBUHL MA; MEIRELLES, A. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty alcohols. 2011

Cartilha do Biodiesel. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf > Acesso em: Novembro 2017.

COSTA, M ; SARDO, M ; ROLEMBERG, M ; COUTINHO, J ; Meirelles, A ; RIBEIRO-CLARO, P ; KRAHNENBUHL M. A. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive even saturated fatty acids. 2009a.

COSTA, M ; SARDO, M ; ROLEMBERG, M ; COUTINHO, J ; Meirelles, A ; RIBEIRO-CLARO, P ;KRAHNENBUHL M. A. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms. 2009b.

COSTA, M ; ROLEMBERG, M ; COUTINHO, J ; Meirelles, A ; ;KRAHNENBUHL M. A. The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms. 2009c

DABDOUB, M; BRONZEL, J; RAMPIM, M. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. Química Nova, v.32, n.3, p.776-792, 2009

Diagrama ferro-carbono. Disponível em: <http://www.durferfrit.com.br/downloads/13_Diagrama%20Ferro-Carbono.pdf > Acesso em: Novembro 2017.

DOMALSKI, E; HEARING, . Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996, 25, 1, 1.

FERNANDES, F; PIZZO, S; MORAES, D. Termodinâmica química. 1ª ed. Universidade Federal do Ceará. 2006. 184p.

GARCIA, M. Transesterificação de óleos vegetais. Universidade de Campinas, São Paulo. 2006. 120p.

GBABODE, G; NEGRIER, P; MONDIEIG, D; MORENO, E; CALVET, T; CUEVAS-DIARTE, M.A. Fatty acids polymorphism and solid-state miscibility. Journal of Alloys and Compounds. 2009, 469, 1-2, 539-551

GOMES, M. G.; FRANCO JUNIOR, M. R.; ROCHA, N. R. A. F. ; MERLO, N. P.; PEREIRA, W. A.. Modelagem De Misturas Binárias De Ácidos Graxos Em Equilíbrio Sólido-Líquido. II Encontro Acadêmico das Engenharias da UniRV – Anais do II ENAE – 1-9, 2017.

IBGE – <http://www.ibge.gov.br>

HAASE, R; SCHONERT, H. Solid-liquid equilibrium. 1st ed. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1969. 260p.

JOHNSON, R; FRITZ, E. Fatty Acids in Industry: Processes, Properties, Derivatives, Applications, Marcel Dekker, Nova York. 1989.

MAXIMO, G; CARARETO, N; COSTA, M; SANTOS, O; CARDOSO, L; KRAHNENBUHL, M; MEIRELLES, A. On the solid-liquid equilibrium of binary mixtures of fatty alcohols and fatty acids. 2014.

MORENO, E; CORDOBILLA, R; Calvet, T; CUEVAS-DIARTE, M.A. GBABODE, G; NEGRIER, P; MONDIEIG, P; OONK, H A J. Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid, New J. Chem. 2007.

MCMURRAY, J. Fundamentals of organic chemistry. Third edition. Nova York. 1986.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N; DE AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Second Edition, Prentice-Hall Inc, Englewood USA, 1986. 860p.

RANGANATHAN, N ; NARASHIMAN; MUTHUKUMAR, H. An overview of enzymatic production of biodiesel. 2008.

ROBUSTILLO, M; BARBOSA, D; MEIRELLES, A; PESSOA, P. Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl stearate. 2013.

ROBUSTILLO, M; BARBOSA, D; MEIRELLES, A; PESSOA, P. Solid-liquid equilibrium in ternary mixtures of ethyl laurate, ethyl palmitate and ethyl myristate. 2014.

ROBUSTILLO, M; BARBOSA, D; MEIRELLES, A; PESSOA, P. Solid-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing ethyl oleate, ethyl myristate and ethyl stearate. 2014.

ROLEMBERG, M. Equilíbrio Sólido-Líquido de Ácidos Graxos e Triglicerídeos: Determinação Experimental e Modelagem. Universidade de Campinas, São Paulo. 2002. 171p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. Introdução à termodinâmica da engenharia química. Terceira edição, trad. Horário Macedo, Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, Brasil, 1980.

TADIE, M ; BAHADUR, I ; REDDY, P ; NGEMA, P ; NAIDOO, P ; DEENADAYALU, N ; RAMJUGERNATH, D. Solid-liquid equilibria measurements for binary systems comprising (butyric acid + propionic or pentanoic acid) and (heptanoic acid + propionic or butyric or pentanoic or hexanoic acid). 2013.

TIEGS; D; GMEHLING, J; MEDINA, A; SOARES, M; BASTOS, J; ALESSI, P; KIKIC, I. Activity Coefficients at Infinite Dilution. Dechema, Frankfurt, Germany. 1986, Vol IX – Part 1 -2.

WESDORP, L. H., Liquid-multiple solid phase equilibria in fats, theory and experiments. Delft University of Technology. 1990.