



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de concentração: Desenvolvimento de
Processos Químicos

Cálculo do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido em Misturas binárias por meio de Técnicas de Minimização e Análise de Convexidade

ALUNA: Stella Alonso Rocha

ORIENTADOR: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - SP - Brasil
Março de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

R582c Rocha, Stella Alonso
Cálculo do equilíbrio de fases sólido-líquido em misturas binárias por meio de técnicas de minimização e análise de convexidade / Stella Alonso Rocha.-- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio sólido-líquido. 2. Gibbs, Energia livre de. 3. Diagramas de fases. 4. Otimização matemática. 5. Ácidos graxos. I. Guirardello, Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Solid-liquid phase equilibria calculation for binary mixtures through minimization methods and convexity analysis

Palavras-chave em Inglês: Solid-liquid phase equilibria, Gibbs free energy, Eutectic and peritectic points, Global minimization

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

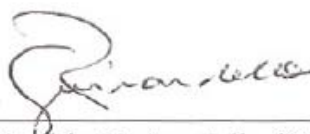
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Antônio José de Almeida Meireles, Maria Alvina Krähenbühl

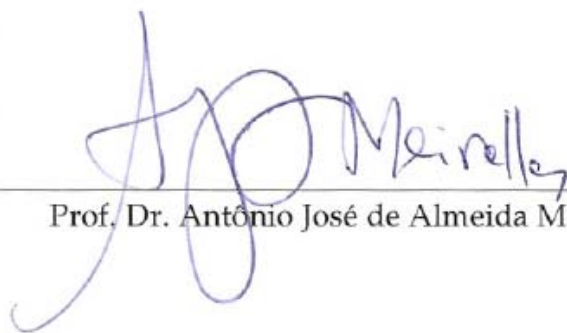
Data da defesa: 19/03/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

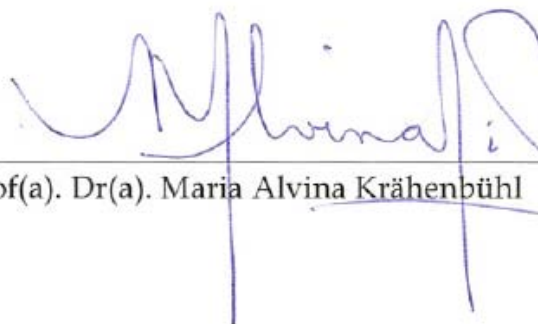
Dissertação de Mestrado defendida por Stella Alonso Rocha e aprovada em dezoito de março de dois mil e oito pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador)



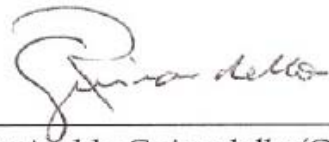
Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meireles



Prof(a). Dr(a). Maria Alvina Krähenbühl

Campinas - SP
Março/2008

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Reginaldo Guirardello". The signature is written in a cursive style with a large initial 'R'.

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador)

“O essencial é invisível para os olhos.”

(Antoine de Saint-Exupéry)

Aos meus queridos pais,
Marlene Alonso Rocha e Orlando Rocha,
com muito amor.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, primeiramente, por tornar tudo isso possível.
- Aos meus pais, Marlene e Orlando, pelo incentivo, apoio e principalmente pelo amor depositado, que me fez superar todas as dificuldades.
- A minha querida irmã, única, Fabiana, pela amizade que desde sempre cultivamos, principalmente nas horas mais difíceis.
- A uma pessoa muito mais que especial, Lincoln, por toda compreensão, carinho e respeito que sempre me impulsionaram no caminho acadêmico e na vida.
- Ao Professor Reginaldo Guirardello, pela excepcional e brilhante orientação, pela paciência e atenção dedicada no decorrer destes anos.
- A Tia Lucia, pelo acolhimento e apoio, sempre e incondicionais.
- A todas as amizades construídas aqui, em especial Marcela, Gabi e Ana Lê, pelos lanches da tarde, companhia e aprendizagem.
- Aos meus amigos, Karyna, Doug, Bean, Lizi, Vivis, Dani e Jana, que perduraram apesar da distância. E àquelas que a muito me acompanham, apesar de todo tempo, Popo, Nega, Vanessa, Fogo, Gá, Lisa e Pri.
- A todos do LSOPQ (Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos), que mais do que amigos, companheiros de trabalho, sempre me ajudaram: Consul, Fábio, Dani, Lorena e Dani Borghi.
- Ao LPT (Laboratório de Propriedades Termodinâmicas), em especial a Professora Maria Alvina e aos alunos Mariana e Laslo, que muito ajudaram e contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.
- A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior - pelo apoio financeiro.

RESUMO

Esse trabalho é de caráter teórico e computacional e tem como objetivo o estudo e aplicação de técnicas de otimização para cálculo do equilíbrio sólido-líquido de misturas graxas binárias de origem natural, utilizando dois métodos: um problema de Programação Não-linear, implementado no *software* GAMS e o outro, uma análise de equações fazendo uso das condições de Kuhn-Tucker. O cálculo do equilíbrio de fases baseia-se na minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Para a representação termodinâmica das misturas são utilizados modelos termodinâmicos capazes de representar as fases líquida e sólida.

As misturas estudadas são compostas por ácidos graxos e triglicerídeos, as quais foram divididas conforme as características dos compostos utilizados: ácidos graxos saturados, insaturados e triglicerídeos, com diferentes combinações de compostos.

A modelagem das fases foi desenvolvida gradativamente, inicialmente consideraram-se as fases ideais, posteriormente a fase líquida foi modelada pela equação de Margules 2-sufixos, com a fase sólida permanecendo ideal, e por fim a fase sólida foi descrita pela equação de SLAUGHTER & DOHERTY e a líquida continuou a ser modelada por Margules 2-sufixos.

Os modelos desenvolvidos nesse trabalho são classificados como modelos de programação não-linear convexa, o que garante a busca pelo mínimo global. Assim, quando aplicados à linguagem de programação GAMS, utilizando o *solver* CONOPT, ou quando utilizando as equações encontradas analiticamente, através de microcomputadores, os resultados obtidos garantem que a mínima energia livre de Gibbs foi encontrada e que a mistura está em equilíbrio.

Os resultados encontrados foram comparados com os dados medidos por ROLEMBERG (2002), pela técnica DSC, apresentando uma satisfatória proximidade entre eles.

Palavras Chaves: Equilíbrio Sólido-Líquido, Energia Livre de Gibbs, Minimização Global.

ABSTRACT

This work has a theoretical and computational character which objective is the study and application of optimization technique for the solid-liquid equilibria calculation of binary fat mixtures with natural origin. Two methods were used: One Nonlinear Program problem, an algorithm using the software GAMS and the other, analysis of equations that use the Kuhn-Tucker constraints applied in softwares which can execute conventional calculation, like Microsoft Excel. The calculation of phase equilibria is based on the minimization of Gibbs free energy of the system. The thermodynamic representation of mixtures use models which can represent liquid and solid phases.

The mixtures are composed for fat acids and triglycerides which are divided on three characteristics: saturated fatty acids, unsaturated fatty acids and triglycerides with different combinations among themselves.

The phases' modeling was developed starting for phases on ideal state. In the second step, the solid phase was considered ideal and the liquid phase was modeled using the Margules Model. At the end, it was used the Slaughter & Doherty equation to modeling the solid phase and the Margules Model continued to be used for the liquid phase.

The models developed in this work are nonlinear programming and convex equations, these characteristics are the proof that the optimal point found is the global optimum. So using the methods proposed in this work, the results, certainly are the minimum Gibbs free energy and the compounds are in equilibrium.

The results founded were compared with experimental data for ROLEMBERG (2002), that were obtained with DSC technique, with satisfactory proximity among them.

Key-words: Solid-Liquid Equilibria, Gibbs free energy, Global minimization.

Índice

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
Nomenclatura.....	xxi
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1- Contextualização.....	1
1.2 - Objetivo e Divisão do Trabalho.....	3
Capítulo 2 - REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 - Equilíbrio de Fases	5
2.2 - Equilíbrio sólido-líquido para substância pura	8
2.3 - Diagramas de Fases.....	9
2.4 - Modelos termodinâmicos para determinação do equilíbrio sólido-líquido.....	13
2.4.1 - Modelo para a fase líquida	13
2.4.2 - Modelo para fase Sólida	14
2.5 - Calorimetria exploratória diferencial - método <i>DSC</i>	15
2.6 - Misturas Binárias - ácidos graxos e triglicerídeos	16
Capítulo 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A OTIMIZAÇÃO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	20
3.1 - Modelagem Matemática	20
3.1.1 - Programação Não-linear	21
3.1.2 - Convexidade.....	22
3.2 - Otimização.....	24
3.2.1 - Método de busca <i>GRG</i> (Gradiente Reduzido Generalizado)	25
3.2.2 - <i>GAMS</i> (General Algebraic Model System)	26
Capítulo 4 - DESENVOLVIMENTO E METODOLOGIA.....	29
4.1 - Modelos Matemáticos na forma de Programação Não-linear	29
4.1.1 - Modelo 1 - Caso Ideal.....	32
4.1.2 - Modelo 2 - Ideal para Fase Sólida e Margules 2-sufixos para Fase Líquida	33
4.1.3 - Modelo 3 - Equilíbrio Sólido-Líquido com Reação Química.....	34

4.2 - Modelo na forma de Condições Necessárias e Suficientes.....	39
4.2.1 - Caso: Geral.....	40
4.2.2 - Caso: Dois Compostos e um Produto ($n_p^o = 0$).....	40
4.3 - Metodologia.....	49
4.3.1 - Modelo na forma de PNL.....	53
4.3.2 - Modelo na forma de condições de Kuhn-Tucker.....	54
Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1 - Estudo de caso 1: Misturas de ácidos graxos saturados	57
5.1.1 - Sistema: Ácido cáprico x Ácido láurico	58
5.1.2 - Sistema: Ácido cáprico x Ácido mirístico.....	60
5.1.3 - Sistema: Ácido mirístico x Ácido palmítico.....	63
5.1.4 - Sistema: Ácido cáprico x Ácido palmítico	65
5.1.5 - Sistema: Ácido cáprico x Ácido esteárico.....	66
5.2 - Estudo de caso 2: Misturas de ácidos graxos saturados e insaturados.....	69
5.2.1 - Sistema: Ácido oléico x Ácido cáprico.....	69
5.2.2 - Sistema: Ácido oléico x Ácido esteárico	71
5.3 - Estudo de caso 3: Misturas de ácidos graxos insaturados.....	74
5.3.1 - Sistema: Ácido linoléico x Ácido oléico.....	74
5.3.2 - Sistema: Ácido oléico x Ácido elaídico.....	76
5.4 - Estudo de caso 4: Misturas de ácidos graxos e triglicerídeos	78
5.4.1 - Sistema: Tricaprilina x Ácido mirístico	78
5.4.2 - Sistema: Ácido palmítico x Triestearina.....	80
5.4.3 - Sistema: Ácido linoléico x Triestearina.....	82
5.5 - Estudo de caso 5: Misturas de triglicerídeos	84
5.5.1 - Sistema: Tripalmitina x Triestearina.....	85
5.5.2 - Sistema: Trioleína x Tripalmitina	87
5.6 - Análise de sensibilidade paramétrica.....	89
5.7 - Cálculo da Média do Desvio Absoluto.....	92
Capítulo 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	94
REFERÊNCIAS.....	96

Apêndice 1 - Análise de convexidade e ótimo global.....	100
Apêndice 2 - Implementação em <i>GAMS</i>	105
Anexo 1 - Dados dos Diagramas de Fases - Aplicação da PNL	107
Apêndice 3 - Dados dos Diagramas de Fases - Aplicação das condições de KT ..	118

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de fases com ponto eutético, sem formação de composto (BOROS, 2005).....	12
Figura 2: Diagrama de fases com ponto peritético, com formação de composto (adaptado de BOROS, 2005).....	13
Figura 3: (a) Função convexa, (b) função não-convexa (EDGAR <i>et al.</i> , 2001).	23
Figura 4: (a) Região convexa, (b) Região não-convexa (EDGAR <i>et al.</i> , 2001).....	23
Figura 5: Aplicabilidade dos principais <i>solvers</i> disponíveis em GAMS.....	28
Figura 6: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido láurico (2) - PNL.....	59
Figura 7: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido láurico (2) - KT.....	60
Figura 8: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido mirístico (2) - PNL.....	61
Figura 9: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido mirístico (2) - KT.....	62
Figura 10: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido mirístico (1) com ácido palmítico (2) - PNL.....	63
Figura 11: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido mirístico (1) com ácido palmítico (2) - KT.....	64
Figura 12: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido palmítico (2) - PNL.....	65
Figura 13: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido palmítico (2) - KT.....	66
Figura 14: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido esteárico (2) - PNL.....	67
Figura 15: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido esteárico (2) - KT.....	68

Figura 16: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido cáprico (2) - PNL	70
Figura 17: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido cáprico (2) - KT	71
Figura 18: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido esteárico (2) - PNL.....	72
Figura 19: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido esteárico (2) - KT.....	73
Figura 20: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido linoleico (1) com ácido oléico (2) - PNL	74
Figura 21: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido linoleico (1) com ácido oléico (2) - KT	75
Figura 22: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido elaídico (2) - PNL	76
Figura 23: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido elaídico (2) - KT	77
Figura 24: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de Tricaprilina (1) com ácido mirístico (2) - PNL.....	79
Figura 25: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de Tricaprilina (1) com ácido mirístico (2) - KT.....	80
Figura 26: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido palmítico (1) com triestearina (2) - PNL	81
Figura 27: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido palmítico (1) com triestearina (2) - KT	82
Figura 28: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido linoléico (1) com triestearina (2) - PNL	83
Figura 29: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido linoléico (1) com triestearina (2) - KT	84
Figura 30: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de tripalmitina (1) com triestearina (2) - PNL.....	85

Figura 31: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de tripalmitina (1) com triestearina (2) - KT.....	86
Figura 32: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de trioleína (1) com tripalmitina (2) - PNL.....	87
Figura 33: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de trioleína (1) com tripalmitina (2) - PNL.....	88
Figura 34: Diagrama comparativo com variações de Δc_p para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido esteárico (2)	90
Figura 35: Diagrama comparativo com extrapolação das variações de Δc_p para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido esteárico (2).....	91

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Ácidos graxos utilizados e suas respectivas estruturas químicas	17
Tabela 2 – Triglicerídeos utilizados e suas respectivas estruturas químicas	18
Tabela 3: Dados do ponto de fusão para os compostos estudados	50
Tabela 4: Parâmetros de interação A_{12} e variação da energia livre de Gibbs da reação de formação do peritético, ΔG° , para sistemas com ácidos graxos saturados.	51
Tabela 5: parâmetros de Interação A_{12} para os demais sistemas graxos	52
Tabela 6: Média do Desvio Absoluto (MDA) deste trabalho e de ROLEMBERG (2002)	93
Tabela 7: Valores calculados para ácido cáprico e láurico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)	107
Tabela 8: Valores calculados para ácido cáprico e láurico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	107
Tabela 9: Dados Experimentais de ácido cáprico e láurico ROLEMBERG (2002)..	107
Tabela 10: Valores calculados para ácido cáprico e mirístico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)	108
Tabela 11: Valores calculados para ácido cáprico e mirístico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	108
Tabela 12: Dados Experimentais de ácido cáprico e mirístico ROLEMBERG (2002)	108
Tabela 13: Valores calculados para ácido mirístico e palmítico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)	109

Tabela 14: Valores calculados para ácido mirístico e palmítico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	109
Tabela 15: Dados Experimentais de ácido mirístico e palmítico ROLEMBERG (2002)	109
Tabela 16: Valores calculados para ácido cáprico e palmítico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)	110
Tabela 17: Valores calculados para ácido cáprico e palmítico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	110
Tabela 18: Dados Experimentais de ácido cáprico e palmítico ROLEMBERG (2002)	110
Tabela 19: Valores calculados para ácido cáprico e esteárico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)	111
Tabela 20: Valores calculados para ácido cáprico e esteárico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	111
Tabela 21: Dados Experimentais de ácido cáprico e esteárico ROLEMBERG (2002)	111
Tabela 22: Valores calculados para ácido oléico e cáprico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)	112
Tabela 23: Valores calculados para ácido oléico e cáprico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	112
Tabela 24: Dados Experimentais de ácido oléico e cáprico ROLEMBERG (2002)..	112

Tabela 25: Valores calculados para ácido oléico e esteárico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)	113
Tabela 26: Valores calculados para ácido oléico e esteárico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	113
Tabela 27: Dados Experimentais de ácido oléico e esteárico ROLEMBERG (2002)	113
Tabela 28: Valores calculados para ácido linoléico e oléico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	114
Tabela 29: Dados Experimentais de ácido linoléico e oléico ROLEMBERG (2002)	114
Tabela 30: Valores calculados para ácido oléico e elaídico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	114
Tabela 31: Dados Experimentais de ácido oléico e elaídico ROLEMBERG (2002).	114
Tabela 32: Valores calculados para tricaprilina e ácido mirístico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida).....	115
Tabela 33: Dados Experimentais de tricaprilina e ácido mirístico ROLEMBERG (2002)	115
Tabela 34: Valores calculados para ácido palmítico e triestearina determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida).....	115
Tabela 35: Dados Experimentais de ácido palmítico e triestearina ROLEMBERG (2002)	115
Tabela 36: Valores calculados para ácido linoléico e triestearina determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida).....	116
Tabela 37: Dados Experimentais de ácido linoléico e triestearina ROLEMBERG (2002)	116

Tabela 38: Valores calculados para tripalmitina e triestearina determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	116
Tabela 39: Dados Experimentais de tripalmitina e triestearina ROLEMBERG (2002)	116
Tabela 40: Valores calculados para trioleína e tripalmitina determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)	117
Tabela 41: Dados Experimentais de trioleína e tripalmitina ROLEMBERG (2002)	117
Tabela 42: Valores calculados para ácido cáprico e láurico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	118
Tabela 43: Valores calculados para ácido cáprico e mirístico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	120
Tabela 44: Valores calculados para ácido mirístico e palmítico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	122
Tabela 45: Valores calculados para ácido cáprico e palmítico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	124
Tabela 46: Valores calculados para ácido cáprico e esteárico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	126
Tabela 47: Valores calculados para ácido oléico e cáprico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	128
Tabela 48: Valores calculados para ácido oléico e esteárico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	130

Tabela 49: Valores calculados para ácido linoléico e oléico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	132
Tabela 50: Valores calculados para ácido oléico e elaídico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	134
Tabela 51: Valores calculados para tricaprilina e ácido mirístico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	136
Tabela 52: Valores calculados para ácido palmítico e triestearina com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	138
Tabela 53: Valores calculados para ácido linoléico e triestearina com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	140
Tabela 54: Valores calculados para tripalmitina e triestearina com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	142
Tabela 55: Valores calculados para trioleína e tripalmitina com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.	144

Nomenclatura

Letras Latinas

A	composto A
B_i	parâmetro do modelo
A_{ij} ou A_{12}	parâmetro de Margules
B	composto B
C	átomo de carbono
c_p	capacidade calorífica
delta	parâmetro da equação representado por um numero bem pequeno
e	ponto eutético
f	Fugacidade
$f(x)$	Função
G	energia livre de Gibbs
h	entalpia
H	átomo de hidrogênio
$h(x)$ e $g(x)$	Restrições
K	constante de equilíbrio; unidade de temperatura Kelvin
L	mistura líquida
n	número de mols do componente
NC	número de componentes
NF	número de fases
O	átomo de oxigênio
P	Pressão
p	ponto peritético
P	produto sólido intermediário
R	constante universal dos gases
S	entropia
T	temperatura
U	energia interna
u	multiplicador de Lagrange para restrições de desigualdade
x	fração molar
x^*	vetor
Z	função objetivo

Letras gregas

μ	potencial químico
γ	coeficiente de atividade
Δ	variação
ξ	grau de avanço
ν	coeficiente estequiométrico
λ	multiplicador de Lagrange para restrições de igualdade
ε	número positivo pequeno constante

Sobrescritos

ex	excesso
o	total
α, L, l	fase líquida
β, S, s	fase sólida
0	padrão

Subscritos

2	composto 2
1	composto 1
p	produto de referência P
R	reação
k	identificador de fase
e	eutético
t	ponto triplo
f	ponto de fusão
j	fase
i	componente

Siglas

CP	Cloud Point
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Differential Thermal Analysis
ESL	Equilíbrio sólido-líquido
GAMS	General Algebraic Model System
GRG	Gradiente reduzido generalizado
ICTAC	Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas
KT	Kuhn-Tucker
PMC	Programação Mista Complementar
PIMNL	Programação Inteira Mista Não-linear
PIM	Programação inteira mista
PL	Programação linear
PNL	Programação Não-Linear
SLP	Programação sucessiva linear
SQP	Programação sucessiva quadrática

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1.1- Contextualização

Sempre que houver interação entre fases diferentes, o estudo do equilíbrio de fases termodinâmico será um assunto de fundamental importância. Isso se verifica em várias ciências, com interesse especial em Engenharia Química. Muitos processos para produção de diversos produtos envolvem o contato entre fases diferentes: extração, adsorção, destilação, entre outros processos de separação que se baseiam em equilíbrio de fases (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

Cálculos de equilíbrio de fase são necessários para predição de fases e de suas composições em várias operações e processos químicos industriais (RANGAIAH, 2001). Assim deve-se ter uma maior atenção para o aprimoramento de modelos termodinâmicos, para que os mesmos possam prever satisfatoriamente o equilíbrio, já que se verifica uma grande dificuldade em representar o comportamento de fases líquidas e, principalmente, de fases sólidas (ROLEMBERG, 2002 e BOROS, 2005).

Os processos de separação que exploram o equilíbrio sólido-líquido já vêm sendo utilizados por muitos anos. Recentemente, com o desenvolvimento tecnológico e o advento de determinados produtos químicos, como por exemplo, novos fármacos e polímeros de alto desempenho, bem como novos contextos, como leis ambientais e o aumento de competição entre empresas, expandiram-se o interesse prático e teórico da separação sólido-líquido (SLAUGHTER & DOHERTY, 1995).

No presente trabalho, os sistemas de interesse a serem utilizados são misturas de ácidos graxos e triglicerídeos, constituintes básicos de óleos e gorduras de origem vegetal. Esses compostos têm destaque importante na elaboração de diversos produtos da indústria química, como detergentes e tintas, além de desempenharem um papel fundamental em vários setores da área farmacêutica, cosmética e alimentícia (ROLEMBERG, 2002). Além dessas utilidades, os óleos

vegetais e gorduras, atualmente, são matérias-primas para o biodiesel pelo método da transesterificação, que consiste em um número de reações que utilizam catalisadores alcalinos, onde os triglicerídeos são convertidos em ésteres graxos pela reação com o álcool (metanol ou etanol) produzindo glicerol como produto secundário (LOPES *et al*, 2007). Para o processamento do biodiesel é necessário conhecer o ponto em que se inicia a cristalização durante o processo de resfriamento, conhecido como *cloud point (CP)*, que pode ser predito através dos dados de equilíbrio sólido-líquido (IMAHARA *et al*, 2006).

E ainda, para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados dados experimentais para que fossem comparados aos calculados pelas técnicas propostas. Esses dados estão disponíveis em ROLEMBERG (2002) e foram obtidos utilizando o método de Calorimetria Exploratória Diferencial (*DSC*). *DSC* é uma técnica útil para determinar os limites de fase através das medidas dos efeitos térmicos durante o processo de mudança da fase (HUANG & CHEN, 2000).

Para a obtenção dos dados de equilíbrio sólido-líquido utilizando somente uma modelagem termodinâmica computacional, ainda se encontra pouco acervo literário, visto que para sistemas graxos, nos quais pode existir a formação de um composto sólido intermediário, caracterizado pelo ponto peritético, existem poucas abordagens e propostas de ferramentas específicas para esse tipo de busca, e alguns deles ainda com aplicabilidade limitada a sistemas somente com a presença de ponto eutético (BRUIN, 1999; HUANG & CHEN, 2000; BOROS, 2005).

Nesse contexto, o presente trabalho propõe o cálculo do equilíbrio de fases de sistemas graxos pela minimização da energia livre de Gibbs do sistema, utilizando duas novas ferramentas: desenvolvimento de equações na forma de PNL, com solução através de um algoritmo implementado em *GAMS*, que juntamente com análise da propriedade de convexidade, é capaz de determinar o mínimo global; e a outra, partindo das próprias equações da forma de PNL, um desenvolvimento analítico e explícito das equações de equilíbrio, basando-se na aplicação das condições de Kuhn-Tucker, sendo necessários aos cálculos somente

um *software* convencional, como *Microsoft Excel*; ambas utilizando microcomputadores.

Dessa maneira, esse trabalho vem contribuir com a inovação dos métodos de busca pelo equilíbrio sólido-líquido de forma computacional, com a apresentação destas duas novas ferramentas para o cálculo do equilíbrio de fases, sendo elas de aplicabilidade variada em misturas binárias, inclusive àquelas com formação de sólido intermediário (ponto peritético), e de maior rapidez em sua utilização comparadas às obtenções de diagramas de equilíbrio de forma experimental.

1.2 - Objetivo e Divisão do Trabalho

O objetivo é calcular o equilíbrio sólido-líquido (*ESL*) de misturas binárias empregando a técnica de minimização da energia livre de *Gibbs*. As misturas escolhidas como estudos de caso são compostas por ácidos graxos e triglicerídeos, atualmente de grande utilidade industrial.

Esse trabalho está dividido em 6 capítulos:

No segundo capítulo, uma revisão bibliográfica abrange os conceitos termodinâmicos para a caracterização do equilíbrio sólido-líquido, foco de estudo desse trabalho. Faz-se também uma breve exposição da técnica de Calorimetria Exploratória diferencial (*DSC*) e as complexas misturas vegetais, contendo ácidos graxos e triglicerídeos, apresentando os compostos das misturas que foram estudadas com suas respectivas particularidades e as propriedades estudadas nesse trabalho.

O capítulo três apresenta a importância da Modelagem e Otimização de um modo abrangente. São constituintes desse capítulo conceitos importantes no

desenvolvimento desse trabalho, como convexidade, o tipo de modelagem utilizada, bem como as características do software *GAMS*.

Seguindo ao quarto capítulo, um estudo sobre a modelagem do Equilíbrio sólido-líquido é apresentado, com os modelos utilizados para a representação de cada fase. Nesse capítulo também será apresentada as metodologias de obtenção dos diagramas de fases.

O capítulo cinco contém os resultados obtidos, em que são demonstrados os diagramas de fases de cada estudo de caso, com as respectivas comparações, sua análise e discussão.

As conclusões e sugestões para trabalhos futuros compõem o capítulo seis.

Capítulo 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Equilíbrio de Fases

O equilíbrio de fases apresenta-se como um importante aspecto de estudo na tecnologia de alimentos. A maioria dos alimentos apresenta por natureza uma dispersão e estrutura multifásica, mesmo os alimentos manufaturados. As estruturas dos alimentos produzidos industrialmente utilizam os procedimentos de congregação ou texturização, de emulsificação (utilizado em margarinas, sorvetes, molhos como maionese), de aeração (como *chantilly*) ou ainda de extrusão, processos a altas temperaturas entre outros (BRUIN, 1999) fazendo com que esses assumam diferentes formas, tornando a determinação do equilíbrio sólido-líquido ainda mais complexa.

Quando duas fases estão em contato, elas trocam seus componentes até cada fase atingir um valor constante. Quando esse estado é alcançado, pode-se dizer que as fases estão em equilíbrio (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

Para um sistema heterogêneo constituídos de NF fases e NC componentes, é necessário obedecer as seguintes condições para que o sistema seja considerado em equilíbrio de fase (PRAUSNITZ *et al.*, 1986):

$$\begin{aligned} T^1 &= T^2 = \dots = T^{NF} \\ P^1 &= P^2 = \dots = P^{NF} \\ \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^{NF} \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^{NF} \\ \dots &= \dots = \dots = \dots \\ \mu_{NC}^1 &= \mu_{NC}^2 = \dots = \mu_{NC}^{NF} \end{aligned} \tag{2.1}$$

Esses são critérios básicos para um sistema em equilíbrio mas, o que garante o estado de equilíbrio é a minimização da energia livre de *Gibbs*, condição considerada suficiente para o equilíbrio.

Para um sistema com T e P constante, o equilíbrio é atingido quando a energia livre de *Gibbs* é mínima com relação ao número de mols dos compostos, o que ocorre quando $dG = 0$ e $dG^2 > 0$ no ponto de equilíbrio, de tal forma, que para pontos nas vizinhanças da composição de equilíbrio, tem-se que o sistema prossegue de tal forma que:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2.2)$$

Isso ainda não é garantia de equilíbrio estável, pois também é satisfeito em condições metaestáveis (mínimos locais). Dessa forma, busca-se o mínimo global da energia livre de *Gibbs*.

Aplicada na vizinhança dos pontos (com relação ao número de mols), a equação (2.2) é a mais útil das possíveis condições de equilíbrio. Essa equação indica que todos os processos irreversíveis, ocorrendo a T e P constantes, prosseguem em uma direção que causa a diminuição da energia livre de *Gibbs* do sistema. Assim, o estado de equilíbrio de um sistema fechado, considerando fronteiras diatérmicas e flexíveis em contato com reservatório térmico e de pressão, é aquele em que se encontra a menor energia de *Gibbs* total em relação a todas possíveis modificações, para T e P constantes (SMITH *et al.*, 2000).

Segundo a definição da energia livre de *Gibbs*, em qualquer problema com interesse na distribuição de equilíbrio de algum componente i entre duas fases α e β , tem-se a relação:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.3)$$

Sendo que μ é o potencial químico. O potencial químico pode ser definido em função da energia interna, *U* e entropia, *S*, em que estabelece relações com pressão (P), temperatura (T) em função das composições (x_1, x_2, \dots) através de outras duas funções auxiliares: a fugacidade e a atividade (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

A fugacidade se relaciona com o potencial químico através da equação (SMITH *et al.*, 2000):

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_{i0}} \right) \quad (2.4)$$

em que $\mu_i^0(T)$ é o potencial químico do composto i em um estado padrão, tal que f_{i0} deve estar definido no mesmo estado. Dessa forma, no equilíbrio pode-se considerar:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (2.5)$$

Para o equilíbrio sólido-líquido, α representa a fase sólida e β , a fase líquida.

Essa igualdade de equilíbrio também pode ser representada, mantendo T e P constantes, pela definição do coeficiente de atividade.

$$x_i^L \gamma_i^L f_i^L = x_i^S \gamma_i^S f_i^S \quad (2.6)$$

de tal forma que a equação (2.6) pode ser rearranjada como:

$$\frac{f_i^L}{f_i^S} = \frac{x_i^S \gamma_i^S}{x_i^L \gamma_i^L} \quad (2.7)$$

Em que x_i^L e x_i^S são, respectivamente, as frações molares da espécie i nas soluções líquida e sólida. A partir dessas equações, é possível obter todas as outras necessárias para descrever as características do equilíbrio sólido-líquido (SMITH *et al.*, 2000).

Dessa forma, o cálculo do equilíbrio termodinâmico corresponde à obtenção do mínimo global da energia livre de *Gibbs*, que em um sistema

multifásico e multicomponente é formulado como a minimização da função de *Gibbs* (RAINGAIAH, 2001):

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \mu_{ij} \quad (2.8)$$

onde n_{ij} é o número de mols do componente i presente na fase j , μ_{ij} é o potencial químico do componente i na fase j , NC é o número de componentes e NF é o número de fases.

Na minimização da equação (2.8), as seguintes restrições devem ser respeitadas:

(a) não negatividade do número de mols:

$$n_{ij} \geq 0, \quad i = 1, \dots, NC; \quad j = 1, \dots, NF \quad (2.9)$$

(b) conservação de massa sem reações químicas:

$$\sum_{j=1}^{NF} n_{ij} = n_i, \quad i = 1, \dots, NC \quad (2.10)$$

onde n_i é o número total de mols do componente i .

2.2 - Equilíbrio sólido-líquido para substância pura

A razão entre duas fugacidades, no caso, sólida e líquida, pode ser calculada por um caminho termodinâmico, que passa pelo ponto triplo, e relaciona-se com a energia livre de *Gibbs*, resultando em (PRAUSNITZ *et al.*, 1986):

$$\ln \frac{f_i^{l,\circ}}{f_i^{s,\circ}} = \frac{\Delta h_f}{R \cdot T_t} \cdot \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \ln \frac{T_t}{T} \quad (2.11)$$

em que as fugacidades são determinadas por propriedades termodinâmicas mensuráveis dos compostos, sendo Δh_f a entalpia molar de fusão do composto i , T_t a temperatura do ponto triplo do composto i , Δc_p a diferença entre a capacidade calorífica do composto i nas fases líquida e sólida, T a temperatura de operação, R a constante universal dos gases.

Normalmente são feitas duas simplificações na equação (2.11), a primeira é a utilização da temperatura de fusão ao invés da temperatura de ponto triplo, que para a maioria das substâncias apresenta uma pequena diferença, também a diferença entre as entalpias dessas duas temperaturas é desprezível. A segunda simplificação vem da diferença de importância entre os três termos apresentados do lado direito da igualdade, sendo que o primeiro deles é predominante entre os demais. Assim, na prática, é possível considerar somente os termos que contêm Δh_f , sendo que os outros podem ser desconsiderados. Essas simplificações acarretam somente erros desprezíveis.

Substituindo a equação (2.7) em (2.11) e assumindo as simplificações propostas acima:

$$\ln \frac{(x_i^S \gamma_i^S)}{(x_i^L \gamma_i^L)} = \frac{\Delta h_f}{R \cdot T_f} \cdot \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \quad (2.12)$$

O equilíbrio de fases para ácidos graxos, pode ocorrer com a imiscibilidade dos componentes da mistura na fase sólida, ou seja, ocorre a formação de sólidos puros, e a atividade do componente i na fase sólida, no equilíbrio, pode assumir a atividade do componente sólido puro, em que $x_i^S \gamma_i^S = 1$, fazendo com que a equação (2.12) resulte em:

$$\ln \frac{1}{(x_i^L \gamma_i^L)} = \frac{\Delta h_f}{R \cdot T_f} \cdot \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \quad (2.13)$$

O equilíbrio sólido-líquido pode ser representado pela equação (2.13), mas na ocorrência de miscibilidade dos sólidos ou de transições das formações cristalinas essas simplificações podem acarretar desvios significativos. (BOROS, 2005).

2.3 - Diagramas de Fases

Diagramas de fases binários são mapas do comportamento dos compostos do tipo temperatura ou pressão *versus* composição, que indicam as fases em equilíbrio. O equilíbrio é determinado a partir da influência da temperatura e composição na energia livre de Gibbs (*G*).

NYVLT (1977) propôs um tipo de classificação para os sistemas sólido-líquido em equilíbrio e seus diagramas de fases. Essa classificação depende do número de compostos, suas propriedades e miscibilidade. As possíveis combinações aumentam com o número de compostos e para sistemas binários segue a classificação:

Classe I: Componentes imiscíveis na fase sólida

Grupo A: Componentes que não formam compostos estequiométricos

Subgrupo A1: Componentes completamente miscíveis na fase líquida

Subgrupo A2: Componentes parcialmente miscíveis na fase líquida

Subgrupo A3: Componentes imiscíveis na fase líquida

Grupo B: Componentes que formam compostos estequiométricos

Subgrupo B1: Compostos estáveis acima do ponto de fusão

Subgrupo B2: Compostos instáveis no ponto de fusão

Classe II: Componentes completamente miscíveis na fase sólida

Grupo A: Componentes que não formam composto sólido intermediário

Subgrupo A1: A curva do ponto de fusão não possui máximo ou mínimo

Subgrupo A2: A curva do ponto de fusão possui máximo ou mínimo

Grupo B: Componentes que formam um composto sólido intermediário

Classe III: Componentes parcialmente miscíveis na fase sólida

Grupo A: Pontos de fusão dos componentes próximos

Grupo B: Pontos de fusão dos componentes distantes

Algumas das misturas de ácidos graxos e triglicerídeos estudadas por ROLEMBERG (2002) e COSTA (2004), as quais também são as fontes de estudo do presente trabalho, segundo a classificação de NYVLT (1977), apresentam a formação do ponto eutético, enquadrando-se na categoria I - A1. Outras apresentam a formação do ponto peritético, enquadrando-se na categoria I - B2 e outras ainda se enquadram na classe III, porém essa última com menos incidência devido à dificuldade de se observar a miscibilidade parcial dos componentes pela técnica DSC (BOROS, 2005).

Na Figura 1, um diagrama de fases é representado para sistemas onde não há formação de compostos na fase sólida, as curvas de equilíbrio e o ponto eutético (e) delimitam as transições de fases. O ponto eutético é definido, segundo SMITH *et al.* (2000), como um estado particular de equilíbrio no qual um líquido com composição x_e coexiste com os sólidos puros 1 e 2, ambos saturados, é considerado um estado de equilíbrio sólido/sólido/líquido. Abaixo da temperatura T_e tem-se a presença dos dois sólidos puros imiscíveis.

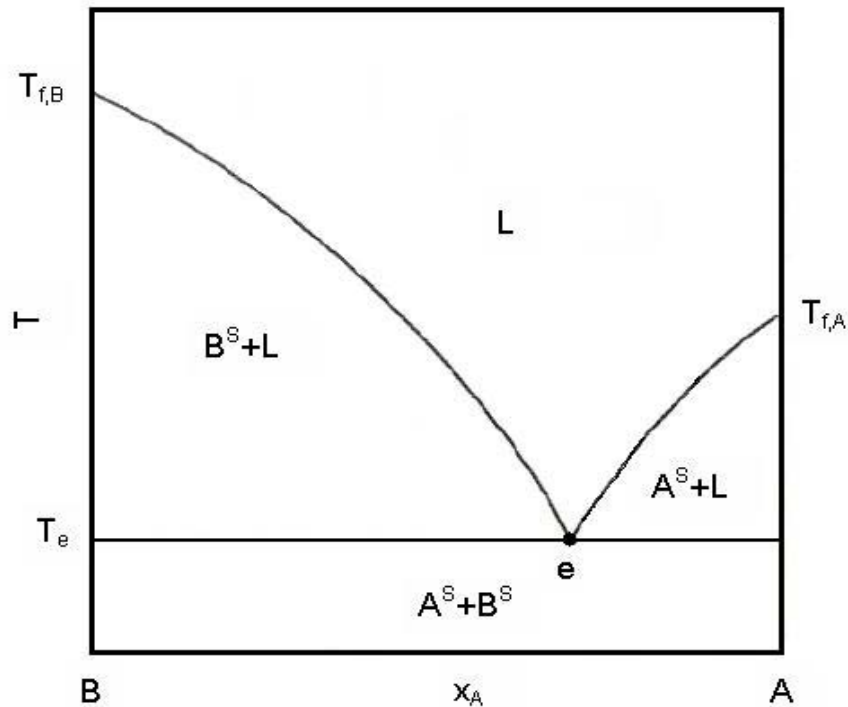


Figura 1: Diagrama de fases com ponto eutético, sem formação de composto (BOROS, 2005).

A Figura 2 representa um diagrama de fases com formação de compostos sólidos, em que as curvas de equilíbrio, o ponto peritético (p) e o ponto eutético (e) delimitam as transições de fases. O ponto peritético pode ser definido como uma interação da fase líquida com a fase sólida, podendo essa ser considerada uma reação química ($A + B \leftrightarrow P$) ou mesmo uma associação física para a formação de uma outra fase sólida, neste ponto as fases estão em equilíbrio (SLAUGHTER & DOHERTY, 1995). À esquerda e acima da temperatura do ponto peritético ($B^S + L$) e a direita do ponto eutético ($A^S + L$), são verificadas as características de equilíbrio contendo um dos componentes puro na fase sólida com uma mistura na fase líquida. Para os pontos abaixo e a direita da temperatura do ponto peritético e a esquerda do ponto eutético, verifica-se um equilíbrio do produto formado P somente com uma mistura líquida ($P + L$). Abaixo e a esquerda da temperatura do ponto peritético ($B^S + P$), até atingir a composição x_p , que está relacionada com a estequiometria do ponto peritético, existe somente uma mistura de sólidos, bem como abaixo da temperatura do ponto eutético ($A^S + P$).

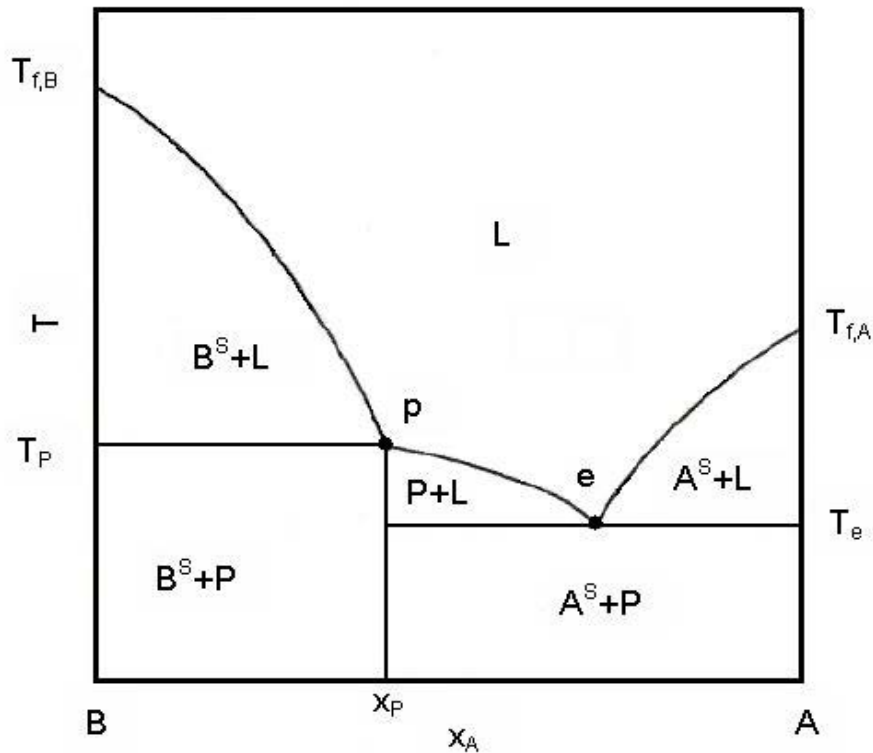


Figura 2: Diagrama de fases com ponto peritético, com formação de composto (adaptado de BOROS, 2005).

2.4 - Modelos termodinâmicos para determinação do equilíbrio sólido-líquido

Os modelos termodinâmicos abaixo descritos são exemplos para o cálculo dos coeficientes de atividade. Esses coeficientes representam o desvio do comportamento das fases em relação ao comportamento ideal dos componentes de uma mistura, sendo que eles estão diretamente relacionados com a Energia livre de *Gibbs*.

2.4.1 - Modelo para a fase líquida

Neste trabalho optou-se pelo modelo de *Margules* 2-sufixos para a representação da fase líquida, que para uma mistura multicomponente, apresenta a seguinte equação:

$$RT \ln \gamma_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} (A_{ik} + A_{jk} - A_{ij}) x_i x_j \quad (2.14)$$

Esse modelo representa bem o desvio da idealidade de misturas líquidas simples, isto é, misturas de moléculas de tamanhos, formas e naturezas químicas similares (SLAUGHTER & DOHERTY, 1995).

2.4.2 – Modelo para fase Sólida

Neste trabalho optou-se por uma modificação do modelo de SLAUGHTER E DOHERTY (1995) para a representação da fase sólida, como será apresentado em maiores detalhes no capítulo 4, no item 4.1.3.

O comportamento das fases de sistemas sólido-líquido, experimentalmente, pode ser visto de maneira mais simplificada, com a presença do ponto eutético, até de forma mais elaborada com a presença do ponto peritético, com formação de novos compostos que podem ser descritos como produtos de uma reação química, ou mesmo uma associação física, gerando uma nova fase no sistema (SLAUGHTER & DOHERTY 1995). Misturas de componentes que apresentam ponto peritético normalmente não são bem representadas por modelos tradicionais que conseguem representar com facilidade o comportamento de outras fases. Buscando a representação desse ponto, no diagrama de equilíbrio, SLAUGHTER & DOHERTY (1995), baseando-se em trabalhos de equilíbrio líquido-vapor (UNG & DOHERTY, 1995; BARBOSA & DOHERTY, 1988 apud SLAUGHTER e DOHERTY, 1995) estendem esse método para o equilíbrio sólido-líquido. A constante de equilíbrio, que representa essa suposta reação, é dada por:

$$K = \prod_{i=1}^{NC} (x_i^s \gamma_i^s)^{\nu_i} \quad (2.15)$$

Em que v_i é o coeficiente estequiométrico para o componente i . A constante de equilíbrio está relacionada com a energia livre de *Gibbs* da reação de formação por:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (2.16)$$

Se for considerado que as fases sólidas são imiscíveis, conseqüentemente, $x_i^s \gamma_i^s \equiv 1$, a constante de equilíbrio K assume o valor 1, o que seria inconsistente, com $-\frac{\Delta G^0}{RT}$ igualando-se a 0. Para que essa inconsistência fosse contornada, os autores apresentam uma simples equação para o coeficiente de atividade da fase sólida (γ_i^s), na forma:

$$\gamma_i^s = \frac{1}{x_i^s + \varepsilon} \quad (2.17)$$

sendo, ε é um número positivo pequeno e constante (0,0001).

2.5 - Calorimetria exploratória diferencial - método DSC

Diagramas de fases do equilíbrio sólido-líquido para um extenso número de misturas binárias têm sido construídos pelo método *DSC*. A construção de curvas de equilíbrio sólido-líquido por esse método não mostra se as misturas são imiscíveis na fase sólida. Os dados de equilíbrio obtidos pelo *DSC* podem ser usados para o cálculo do coeficiente de atividade de ácidos graxos (GOFF *et al.*, 2005).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*) é uma técnica relativamente recente e derivada da Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis - DTA*), sendo que a evolução de uma

técnica para a outra está na quantificação dos eventos térmicos, e não só na qualificação.

Algumas definições foram obtidas para a descrição desse método calorimétrico. Segundo ROLEMBERG (2002), os experimentos calorimétricos são baseados na medida indireta da troca de calor entre os corpos. Esta troca é ocasionada pela diferença de temperatura entre os mesmos, sendo essa a variável empregada no cálculo do fluxo de calor. A Confederação Internacional de Calorimetria e Análises Térmicas (ICTAC) define Calorimetria Exploratória Diferencial como “uma técnica na qual a taxa de fluxo de calor (energia) para uma amostra é monitorada *versus* o tempo ou temperatura enquanto a temperatura da amostra, em um ambiente específico, é programada” (COSTA, 2004).


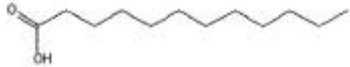


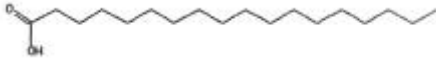



Os dados experimentais que foram utilizados neste trabalho, para comparar aos calculados computacionalmente no cálculo do equilíbrio sólido-líquido, foram obtidos por ROLEMBERG (2002), utilizando DSC. A técnica consiste em aquecer simultaneamente dois cadinhos, um contendo a amostra que será analisada e um outro vazio, utilizado como referência, em um forno a uma taxa de constante. Durante a amostragem, a temperatura nos cadinhos é constantemente monitorada. Assim, quando ocorre algum evento térmico na amostra, o equipamento é capaz de detectar a diferença de temperatura entre eles, e com base na variação de temperatura detectada, é possível calcular a quantidade de calor absorvida ou liberada pela amostra. A partir desses dados, determina-se o evento térmico observado. Dentre eles, pode-se verificar uma fusão, cristalização ou uma mudança de estrutura cristalina (polimorfismo) (BOROS, 2005).

2.6 - Misturas Binárias - ácidos graxos e triglicerídeos

A maioria dos constituintes de óleos e gorduras são os ácidos graxos e triglicerídeos. Ácidos graxos são constituídos por cadeias retilíneas de grupos alquilas contendo de 8 a 22 átomos de carbono, como: Mirístico (C₁₄) Palmítico (C₁₆) esteárico (C₁₈) que são exemplos típicos de ácidos graxos saturados, os

tipicamente insaturados contêm em média 18 átomos de carbono e dupla ligação (WON, 1993). A Tabela 1 apresenta a composição e as estruturas químicas dos compostos em estudo neste trabalho.

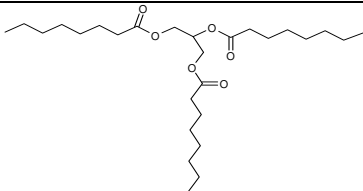
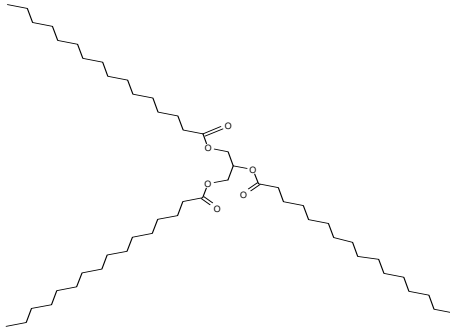
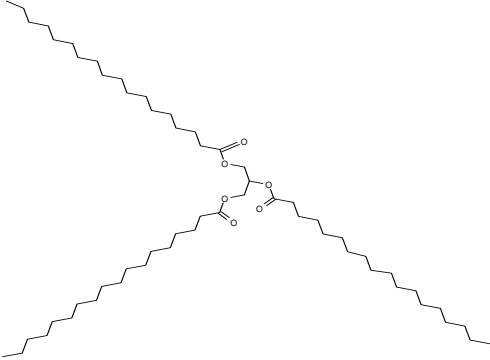
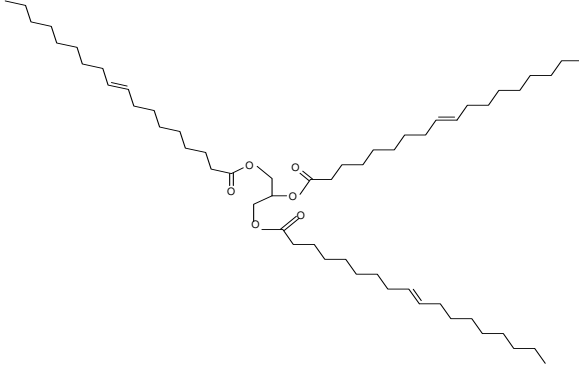
Tabela 1 -Ácidos graxos utilizados e suas respectivas estruturas químicas

<i>Nome do composto</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Estrutura química</i>
Ácidos graxos saturados		
Ácido Cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	
Ácido Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	
Ácido Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	
Ácidos graxos insaturados		
Ácido Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Ácido Elaídico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Ácido Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	

Os triglicerídeos são o produto da esterificação de glicerol juntamente com três moléculas de ácidos graxos, podendo estas ser idênticas ou não. A Tabela 2

apresenta a composição e as estruturas químicas dos compostos em estudo neste trabalho.

Tabela 2 - Triglicerídeos utilizados e suas respectivas estruturas químicas

<i>Nome do composto</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Estrutura química</i>
Tricaprilina	$C_{27}H_{50}O_6$	
Tripalmitina	$C_{51}H_{98}O_6$	
Triestearina	$C_{57}H_{110}O_6$	
Trioleína	$C_{57}H_{104}O_6$	

Esses compostos, quando puros, podem ser cristalizados de três diferentes formas e em três temperaturas diferentes: A forma menos estável α -cristalina (cadeia com agrupamento hexagonal); a β' -modificada, considerada metaestável (ortogonal) e a com maior estabilidade, β -modificada (tricíclica). O polimorfismo dos triglicerídeos é o que torna os estudos de transições de fase bastante complexos. Temperaturas de fusão ou de solidificação de óleos e gorduras são normalmente reportadas sem a correta identificação da formação do estado sólido (WON, 1993).

Outros fatores, não existentes em formas moleculares mais simples e menores, ainda contribuem para as dificuldades no estudo dos ácidos graxos e triglicerídeos:

i) Escassez de dados precisos de temperaturas e entalpias de transição dos compostos puros.

ii) Falta de dados precisos de composição de óleos e gorduras naturais

Esses últimos ocorrem devido a possíveis modificações na composição dos ácidos graxos e triglicerídeos estudados, pois amostras diferentes são estudadas por autores diferentes em diferentes localizações, resultando em dados com algumas divergências.

Apesar das dificuldades na obtenção de dados experimentais, os já existentes indicam que as temperaturas de transição das fases podem ser preditas por modelos termodinâmicos, sendo útil na separação e formulação de óleos e gorduras com características de transição de fases desejáveis (WON, 1993).

Dessa forma, faz-se necessário o uso de métodos rigorosos para o cálculo do equilíbrio de fases dessas misturas. Nesse trabalho, as técnicas de minimização global serão utilizadas para o estudo do equilíbrio de fases em sistemas graxos.

Capítulo 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A OTIMIZAÇÃO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Nesse capítulo, o tipo de modelagem matemática utilizada nesse trabalho será descrito juntamente com as técnicas de otimização.

3.1 - Modelagem Matemática

O desenvolvimento de modelos matemáticos tem sido uma área ativa por mais de um século, na maior parte, devido à necessidade de representações exatas e predições de propriedades físicas aplicadas no desenvolvimento de processos industriais. (BEHZADI *et al.*, 2005).

A modelagem matemática é de fundamental importância para qualquer processo de otimização, e deve ser composta de equações e inequações, bem como restrições, que são condições lógicas para a representação física e real desejada.

Um modelo a ser otimizado deve conter ou ser dividido em quatro partes básicas (GUIRARDELLO, 2006):

- Função objetivo
- Restrições
- Variáveis
- Parâmetros

A função objetivo é a quantidade que se deseja otimizar, pode ser um máximo, um mínimo ou pode ser zerada, e, portanto, é o critério para se julgar qual é a melhor solução. No caso de problemas de engenharia, pode ser o lucro, o custo, o rendimento, o consumo de energia, etc.

As restrições são relações matemáticas entre as quantidades do modelo e que limitam a escolha dos valores para a função objetivo. Podem ser as equações do modelo do processo, balanços de massa e energia, restrições operacionais, restrições ambientais, demandas, etc.

As variáveis são as quantidades que podem ter seus valores mudados em um determinado problema de otimização para se encontrar o máximo ou mínimo da função objetivo. Exemplos de variáveis em processos: vazões, fluxo de energia, número de trocadores de calor, etc.

Os parâmetros são as quantidades que devem permanecer com valores fixos em um determinado problema de otimização. Exemplos de parâmetros: custos unitários, propriedades físicas, certas condições de operação, etc.

Existem modelos matemáticos para otimização, que independente da aplicabilidade, já são padronizados. Entre os mais comuns estão a programação linear, programação não-linear, programação inteira e programação mista. Esses modelos também são classificados quanto à convexidade, podendo ser convexos ou não-convexos. Os modelos termodinâmicos escolhidos estão enquadrados no modelo de programação não-linear convexa, essas características serão abordadas nos subitens a seguir.

3.1.1 - Programação Não-linear

Problemas de programação não-linear aparecem em várias áreas como engenharia, economia, administração, física e matemática, ou em qualquer outra área em que decisões devem ser tomadas em situações complexas e essas podem ser representadas por um modelo matemático.

A solução de um problema de programação não-linear consiste na busca da solução ótima de um vetor x^* e não em todas as soluções ótimas que podem existir. Deve-se verificar se o vetor x^* é um candidato para a solução global, devendo assim satisfazer certas condições necessárias, porém vários desses vetores podem satisfazer essas mesmas condições. Conseqüentemente, as condições necessárias são primeiramente aplicadas com caráter eliminatório: se o vetor x^* não as satisfizer, ele não será a solução ótima. Assim, para confirmar a solução ótima, deve-se buscar pelas condições suficientes, caso essa solução satisfaça juntamente as condições necessárias, a solução ótima foi encontrada, pois em geral, na

programação não-linear, os vetores satisfazem a algumas condições e não a outras. (AVRIEL, 1976).

Segundo EDGAR *et al.* (2001), uma programação não-linear tem a forma geral:

$$\begin{array}{lll} \text{Minimização:} & f(x) & x = (x_1, \dots, x_N) \\ \text{sujeita às condições:} & h_i(x) = b_i & (i = 1, \dots, M) \\ & g_j(x) \leq c_j & (j = 1, \dots, r) \end{array} \quad (3.1)$$

onde x são variáveis contínuas (números reais), b_i e c_j são parâmetros do modelo.

Uma programação não-linear pode não ter nenhuma restrição e ainda assim, não ser um problema trivial de ser resolvido. O principal motivo deve-se ao conceito de convexidade e não-convexidade e à possibilidade de existência de múltiplos mínimos locais. Como o objetivo é a determinação do ótimo global, isso muitas vezes pode tornar o problema muito difícil de resolver.

3.1.2 - Convexidade

Um conceito de extrema importância em otimização é o de convexidade. (EDGAR *et al.*, 2001). Considerando uma busca pelo ponto mínimo de uma função objetivo, a convexidade dessa função garante que o mínimo local encontrado seja também o mínimo global (AVRIEL, 1976 e EDGAR *et al.*, 2001). Uma função objetivo não-convexa terá mais de um ponto de mínimo local, de tal forma que para se encontrar o mínimo global é preciso muito cuidado. Na Figura 3, a diferença de convexidade e não-convexidade se apresenta bastante evidente.

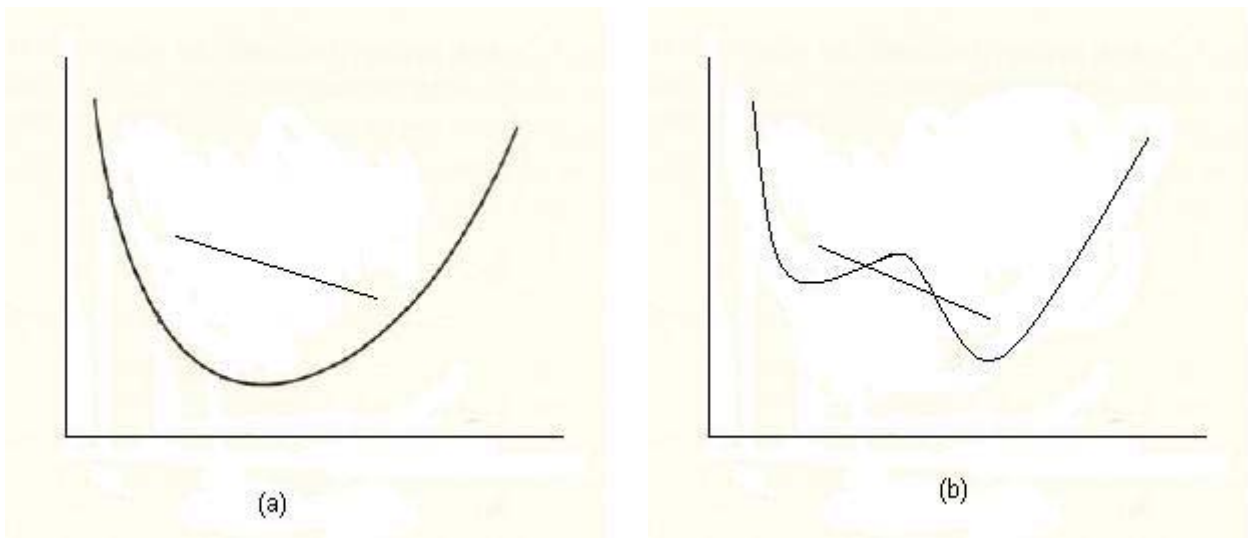


Figura 3: (a) Função convexa, (b) função não-convexa (EDGAR *et al.*, 2001).

As restrições em um problema de otimização também podem ser classificadas quanto à convexidade. Uma região formada pelas soluções factíveis ou viáveis (pontos x_1 a x_N que satisfazem as restrições) é dita convexa se um seguimento de reta que une dois pontos quaisquer de uma região pertencer a ela (EDGAR *et al.*, 2001). Na Figura 4, em (a), apresenta-se uma região convexa e em (b) uma não-convexa.

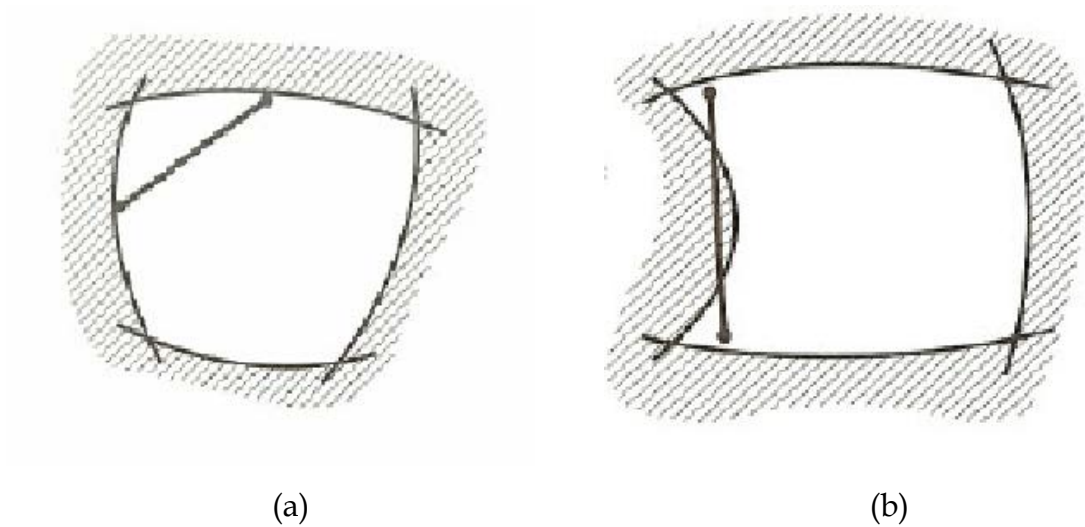


Figura 4: (a) Região convexa, (b) Região não-convexa (EDGAR *et al.*, 2001).

Matematicamente, a definição formal de um conjunto convexo é aquele em que, quaisquer dois pontos que sejam escolhidos, o segmento de reta que une esses dois pontos sempre estará contido dentro do próprio conjunto. Caso algum ponto desse segmento de reta esteja fora do conjunto, ele será não-convexo.

A função objetivo é definida de acordo com a região formada pelo conjunto de pontos que, em um problema de minimização por exemplo, estão acima dessa função (todos os pontos x e y tais que $y \geq f(x)$). Se essa região for convexa, a função é convexa. Caso contrário, a função é não-convexa.

Para as restrições, define-se a região formada pelo conjunto dos pontos que satisfazem todas elas (região factível ou viável). Caso não exista nenhum ponto que satisfaça todas as restrições, esse conjunto é vazio e o problema não é factível (não tem solução). Se essa região é convexa, então as restrições são convexas. Se pelo menos uma das restrições for não-convexa, a região será não-convexa (GUIRARDELLO, 2006).

As equações para a determinação do equilíbrio sólido-líquido utilizando o modelo de Margules 2-sufixos ou juntamente com a metodologia de Slaughter & Doherty, são convexas dependendo da condição do parâmetro de interação A_{ij} , do modelo de Margules, $\frac{A_{12}}{R \cdot T} \leq 2$ (ver apêndice 1), garantindo que o mínimo encontrado, refere-se ao mínimo global.

3.2 - Otimização

A otimização é o processo de encontrar a melhor solução (ou solução ótima) de um conjunto de soluções para um problema. Existe um conjunto particular de problemas nos quais é decisiva a aplicação de um procedimento de otimização. Muitos processos podem se beneficiar de uma alocação otimizada de recursos, dentre os quais se podem citar: capital, equipamentos, tempo, quantidade entre outros recursos em um processo industrial. São problemas complexos, muitas vezes de difícil solução, e que envolvem significativas reduções de custos,

melhorias de tempos de processos, ou uma melhor alocação de recursos em atividades (PARKER & RARDIN, 1988 apud DRUMMOND, 2004).

Técnicas de otimização normalmente são utilizadas quando a solução das equações é extremamente complexa, não existindo uma solução simplificada, como é o caso dos modelos termodinâmicos para a busca do equilíbrio de fases sólido-líquido. Desde que os modelos começaram a ser altamente não-linear, principalmente com relação às equações que descrevem os parâmetros, técnicas de otimização mais eficientes começaram a ser usadas. Assim, diferentes métodos de otimização não-linear vêm sendo desenvolvidos, normalmente baseados na minimização de algum tipo de raiz ou na maximização de algum critério (BEHZADI *et al.*, 2005).

Nos subitens abaixo serão descritas algumas características da técnica de otimização utilizada nesse trabalho, bem como o tipo de busca de resultados, entre outras considerações.

3.2.1 – Método de busca *GRG* (Gradiente Reduzido Generalizado)

Um breve detalhamento para compreensão do método de busca *GRG* é importante, pois é ele que conduz o *solver CONOPT*. Este *solver* é uma das ferramentas disponíveis do *software GAMS* para resolução de problemas e foi escolhido pela capacidade de solucionar problemas não-lineares.

O método *GRG* é uma opção bastante difundida devido, de modo geral, à sua vasta aplicabilidade em vários tipos de problemas que apresentam programação não-linear e, por isso, sua utilização em *softwares* comerciais é considerada vantajosa (KOKSOY, 2007).

Esse método de busca é um dos primeiros e mais robustos métodos disponíveis para resolução de problemas não-lineares. Ele trabalha diretamente com o problema original pela busca da solução ótima através da região factível. Cada ponto desse processo é factível, isto é, satisfaz as condições, e o valor da função objetivo decresce constantemente a cada iteração. Esse método ainda tem habilidade para solucionar uma ampla variedade de problemas; o método *GRG*,

juntamente com os métodos de programação sucessiva e linear quadrática (*SLP* e *SQP*), é considerado o de melhor desempenho em estudos comparativos para solução de problemas industriais. Além de robusto, esse método é bastante versátil, sendo capaz de empregar processos existentes em simuladores utilizando, por exemplo, o método de Newton-Raphson. Porém é o de maior dificuldade de implementação e é necessário que as condições de igualdade sejam satisfeitas a cada passo do algoritmo.

Segundo LUENBERGER (1989) apud KOKSOY (2007), os métodos nomeados por Direção Factível (*Feasible Direction Methods*), em que o *GRG* está incluído, apresentam três vantagens significativas: 1) se o processo é finalizado antes da confirmação do ótimo, o ponto encontrado é factível devido ao fato de que cada ponto gerado no processo de busca é factível. Assim, a solução gerada é factível e provavelmente próxima do ótimo; 2) se o método gera uma seqüência convergente, pode-se garantir que o ponto limite da seqüência deve ser o menor ótimo (mínimo ou máximo) local; 3) a maioria desses métodos é bastante comum e realmente não apresentam problemas especiais de estrutura, ou mesmo de convexidade.

3.2.2 - *GAMS* (General Algebraic Model System)

Para o desenvolvimento, implementação e resolução dos modelos matemáticos, fez-se necessária a escolha de um *software* com um alto desempenho e que, ao mesmo tempo, seja didaticamente diferenciado. Essas características são encontradas no *GAMS*, um *software* comercial, o qual foi escolhido para o desenvolvimento desse trabalho.

O *GAMS* foi desenvolvido para atender a sistemas de equações de alto nível para programação matemática e otimização. O *software* é constituído por uma linguagem própria de compilação e um método de resolução de problemas integrados de alto desempenho extremamente estável. O *GAMS* foi construído para resolver modelos com aplicações complexas e em larga escala, permite a

construção, manutenção e modificações nos modelos, que podem ser adaptados rapidamente a novas situações.

Uma das facilidades é que o *GAMS* faz com que o usuário se concentre somente no modelo, deixando que o próprio sistema avalie o tempo consumido e os supostos erros, diferentemente de uma linguagem de programação regular. O usuário pode efetuar mudanças na formulação do modelo, no algebrismo, substituir o *solver* escolhido prioritariamente, entre outras alterações. Esse software ainda aumenta o tempo disponível para idealização e desenvolvimento do modelo e análise dos resultados. Pode ser instalado em computadores pessoais, estações de trabalho ou supercomputadores e é especialmente útil quando são necessárias grandes manipulações e ainda àqueles problemas que requerem muitas revisões para se estabelecer o modelo mais adequado.

O *GAMS*, além da formulação de modelos de Programação Não-Linear (*PNL*), possibilita a formulação dos modelos em outras diferentes classes: Programação Linear (*PL*), Inteira Mista Linear (*PIM*), Inteira Mista Não-Linear (*PIMNL*), Mista Complementar (*PMC*), entre outros.

Como característica do sistema, pode-se destacar a modelagem bastante consistente, com suporte em diferentes programas matemáticos, tipos de modelos e *solvers* para esses modelos. Os modelos são formulados independentemente da aproximação da solução, do *solver* utilizado e dos dados para exemplificação de modelos particulares.

A extensa lista de *solvers* do *GAMS* possui aparato para solucionar as diferentes classes de modelos já citadas. A Figura 5 apresenta o tipo de modelo e o respectivo *solver* que pode ser utilizado. (<http://www.gams.com>)

	<i>PL</i>	<i>PIM</i>	<i>PNL</i>	<i>PIMNL</i>	<i>PMC</i>
<i>BDMLP</i>	X	X			
<i>CONOPT</i>	X		X		
<i>CPLEX</i>	X	X			
<i>DECIS</i>	X				
<i>DICOPT</i>				X	
<i>MILES</i>					X
<i>MINOS</i>	X		X		
<i>OSL/SE</i>	X	X	X		
<i>PATH</i>					X
<i>SBB</i>		X		X	
<i>SNOPT</i>	X		X		
<i>XA</i>	X	X			
<i>XPRESS</i>	X	X			

Figura 5: Aplicabilidade dos principais *solvers* disponíveis em GAMS

Como já citado, o *solver* utilizado para a resolução do problema foi o *CONOPT*. A escolha deste *solver* é devido à sua excelente aplicabilidade em programação não-linear, sendo a melhor das opções dentre os *solvers* oferecidos pelo *software* GAMS tendo em vista as características apresentadas do modelo a ser otimizado neste trabalho.

Capítulo 4 - DESENVOLVIMENTO E METODOLOGIA

Abaixo serão descritas as metodologias para a obtenção dos pontos que posteriormente formarão os diagramas de fases e o desenvolvimento matemático utilizados tanto para a forma de programação não-linear quanto para a forma das condições necessárias e suficientes, com a aplicação das condições de Kuhn-Tucker, desde as mais simplificadas das equações até a obtenção do modelo mais específico utilizado nesse trabalho.

A apresentação dessas duas novas metodologias vem enriquecer, nos acervos literários, as possibilidades para se calcular o equilíbrio sólido-líquido através de modelos termodinâmicos, ressaltando que essas são capazes de prever a formação do peritético, visto que, na literatura são poucas modelagens que apresentam essa abordagem.

4.1 - Modelos Matemáticos na forma de Programação Não-linear

As equações utilizadas têm seu desenvolvimento matemático e as considerações termodinâmicas descritas a seguir, utilizando as definições iniciais, passando pelo modelo ideal em ambas as fases, posteriormente considerando a fase sólida ideal e a fase líquida modelada por *Margules 2-sufixos*, até a obtenção do modelo termodinâmico que utiliza a equação de *Margules 2-sufixos* para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida e a equação de *SLAUGHTER & DOHERTY (1995)* para o cálculo do coeficiente de atividade para a fase sólida.

Assim, da definição de fugacidade dada por:

$$d\mu_i(T, P) = d\bar{G}_i = R \cdot T \cdot d \ln \hat{f}_i \quad T = \text{cte} \quad (4.1)$$

Integrando a partir de um estado de referência, tem-se:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (4.2)$$

O estado de referência pode mudar de acordo com a situação em estudo. Por exemplo, se o estado de referência for gás ideal a 1 atm, tem-se que $f_i^0 = 1$. Se o estado de referência for o composto puro na fase líquida, tem-se que $f_i^0 = f_i^{l, \circ}$.

A energia livre de *Gibbs* total do sistema, contendo NF fases e NC componentes, é dada por:

$$G = \sum_{k=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \cdot \mu_i^k \quad (4.3)$$

Para um sistema fechado sem reação química, tem-se que:

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i^o \quad (4.4)$$

Substituindo-se a equação (4.2) na equação (4.3) obtém-se:

$$G = \sum_{k=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \cdot \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \sum_{k=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \quad (4.5)$$

Substituindo-se a equação (4.4) na equação (4.5) obtém-se:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^o \cdot \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \sum_{k=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \quad (4.6)$$

Ao se fazer a minimização de G em relação à n_i^k , para T e P fixos, satisfazendo-se a restrição (4.4), sendo n_i^o fixo (sistema fechado), tem-se que o

primeiro termo do lado direito da equação (4.6) é constante. Como T e P são fixos, o problema então equivale a minimizar G , satisfazendo a restrição (4.4):

$$G = \sum_{k=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \cdot \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \quad (4.7)$$

A fugacidade do componente i na fase k pode ser escrita como:

$$\hat{f}_i^k = f_i^\circ \cdot x_i^k \cdot \gamma_i^k \quad (4.8)$$

onde f_i° é a fugacidade do componente i em um estado de referência (T, P, composto puro, no estado físico da fase k).

Como o sistema pode ter várias fases diferentes, é preciso uniformizar o estado de referência. Para o caso específico, o estado de referência é o composto puro na fase sólida. Ou seja, $f_i^0 = f_i^{s,\circ}$.

Novamente a equação para o equilíbrio de fases sólido-líquido é apresentada para facilitar o desenvolvimento das demais:

$$\ln \frac{f_i^{l,\circ}}{f_i^{s,\circ}} = \frac{\Delta h_f}{R \cdot T_f} \cdot \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \ln \frac{T_f}{T} \quad (4.9)$$

Para facilitar a demonstração, definiu-se o lado direito da equação (4.9) como B_i . Para a determinação do mínimo de G , o termo B_i é um parâmetro do modelo, pois não depende da composição. Substituindo-se a equação (4.8) na equação (4.7), para o caso do equilíbrio sólido-líquido, sem reação química (equação (4.4)), obtém-se:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_i^s \cdot (\ln x_i^s + \ln \gamma_i^s) + n_i^l \cdot \left(\ln \frac{f_i^{l,\circ}}{f_i^{s,\circ}} + \ln x_i^l + \ln \gamma_i^l \right) \right] \quad (4.10)$$

$$n_i^s + n_i^l = n_i^o \quad (4.11)$$

Substituindo-se a equação (4.9) na equação (4.10) e usando-se a equação (4.11), tem-se:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_i^s \cdot (\ln x_i^s + \ln \gamma_i^s) + n_i^l \cdot (B_i + \ln x_i^l + \ln \gamma_i^l) \right] \quad (4.12)$$

sendo que os x_i^s 's e γ_i^s 's dependem dos n_i^s 's, o que caracteriza a equação como não-linear.

O problema pode ser formulado como a determinação do mínimo de G em relação à n_i^k , satisfazendo a restrição dada pela equação (4.11).

4.1.1 - Modelo 1 - Caso Ideal

Considerar que o composto j está puro na fase sólida, de tal forma que:

$$x_j^s = 1 \quad (4.13)$$

$$x_i^s = 0 \quad i \neq j \quad (4.14)$$

$$\gamma_j^s = 1 \quad (4.15)$$

$$n_i^s = 0 \quad i \neq j \quad (4.16)$$

Considerar ainda que a mistura na fase líquida segue a regra de *Lewis-Randall*:

$$\gamma_i^l = 1 \quad (4.17)$$

A equação (4.12) resulta em:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_i^l \cdot (B_i + \ln x_i^l) \right] \quad (4.18)$$

O número de mols de i na fase sólida só aparece na restrição (4.11) e na restrição de não-negatividade de número de mols.

4.1.2 - Modelo 2 – Ideal para Fase Sólida e Margules 2-sufixos para Fase Líquida

Considerar que o composto j está puro na fase sólida, de tal forma que continuam valendo as equações (4.13) – (4.16). Para a fase líquida, usa-se o modelo de *Margules 2-sufixos*:

$$\underline{G}^{\text{ex}} = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot \ln \gamma_i = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} A_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (4.19)$$

A equação (4.12) resulta em:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_i^l \cdot (B_i + \ln x_i^l) \right] + n_i^l \cdot \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \frac{A_{ij}}{R \cdot T} \cdot x_i^l \cdot x_j^l \quad (4.20)$$

Para facilitar a implementação em *GAMS*, a equação (4.20) pode ser rearranjada para:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_i^l \cdot \left(B_i + \ln n_i^l - \ln \sum_{j=1}^{NC} n_j^l + \frac{\sum_{j=1}^{NC} A_{ij} \cdot n_j^l}{2 \cdot R \cdot T \sum_{i=1}^{NC} n_j^l} \right) \right] \quad (4.21)$$

Considerando-se que no modelo de *Margules 2-sufixos* $A_{ii} = 0$ e $A_{ij} = A_{ji}$, a equação (4.21) pode ser colocada na seguinte forma:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \left[n_i^l \cdot \left(B_i + \ln n_i^l - \ln \sum_{j=1}^{NC} n_j^l \right) \right] + \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{\sum_{i < j} A_{ij} \cdot n_i^l \cdot n_j^l}{\sum_{j=1}^{NC} n_j^l} \quad (4.22)$$

O número de mols de i na fase sólida só aparece na restrição (4.11) e na restrição de não-negatividade de número de mols.

4.1.3 - Modelo 3 – Equilíbrio Sólido-Líquido com Reação Química

Para o desenvolvimento desse modelo, utilizou-se para a fase líquida *Margules 2-sufixos* e para fase sólida considerou-se uma modificação do modelo apresentado por SLAUGHTER & DOHERTY (1995).

Embora o modelo de SLAUGHTER & DOHERTY (1995), apresentado no capítulo 2 (equação 2.17), não obedeça exatamente à equação de *Gibbs-Duhem*, como descrito pelos autores, ele mantém a fase sólida perto da imiscibilidade.

Se a equação (2.17) for substituída na expressão da energia livre de *Gibbs* para a fase sólida, tem-se a seguinte equação:

$$R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \cdot (\ln x_i^s + \ln \gamma_i^s) = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \cdot \ln \frac{n_i^s}{n_i^s + \varepsilon \cdot \sum_{j=1}^{NC} n_j^s} \quad (4.23)$$

Deve-se observar na equação (4.23) que, tomando o limite de $\varepsilon \rightarrow 0$, o lado direito da equação tende a zero; ainda, se $n_i^s \rightarrow 0$, para algum i (mas não para todo i), no lado direito da equação, tem-se novamente o limite tendendo a zero e se $n_i^s = 0$, para todos os i , a fase sólida deixa de existir.

Considerando a energia livre de *Gibbs* em excesso e a relação com o coeficiente de atividade:

$$G_{\text{ex}}^k = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \cdot \ln \gamma_i^k \quad (4.24)$$

$$\ln \gamma_i^k = \frac{\partial}{\partial n_i^k} \left[\frac{G_{\text{ex}}^k}{R \cdot T} \right]_{T, P, n_j^k} \quad (4.25)$$

o resultado para o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i^k = -\ln(x_i^s + \varepsilon) + \varepsilon \cdot \left[\frac{1}{x_i^s + \varepsilon} - \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j^s}{x_j^s + \varepsilon} \right] \quad (4.26)$$

$$\gamma_i^s = \frac{1}{x_i^s + \varepsilon} \cdot \exp \left[\varepsilon \cdot \left(\frac{1}{x_i^s + \varepsilon} - \sum_{j=1}^{NC} \frac{x_j^s}{x_j^s + \varepsilon} \right) \right] \quad (4.27)$$

A equação (4.27) é bastante similar à equação (2.17) pela dependência e forma como o parâmetro ε (exceto para $x_i^s \ll \varepsilon$). Ela obedece a equação de Gibbs-Duhem e mantém a fase sólida próxima à imiscibilidade. Entretanto, fazendo o limite quando $x_i^s \rightarrow 1$ tem-se que $\gamma_i^s \rightarrow 1/(1 + \varepsilon)$ ao invés de 1, mas tomando o limite para $\varepsilon \rightarrow 0$ o resultado é $\gamma_i^s \rightarrow 1$.

O parâmetro ε foi usado por SLAUGHTER & DOHERTY (1995) para evitar alguns problemas numéricos no cálculo da constante de equilíbrio. Entretanto, uma vez que neste trabalho utiliza-se uma abordagem diferente para o cálculo do equilíbrio, é possível utilizar o limite $\varepsilon \rightarrow 0$ para o cálculo da energia livre de Gibbs.

O modelo da fase sólida para este trabalho considera uma modificação do modelo proposto por SLAUGHTER & DOHERTY (1995), que obedeça a equação de Gibbs-Duhem, e que apresente as seguintes propriedades:

$$\gamma_i^s \cdot x_i^s = 1 \quad \text{para} \quad 0 < x_i^s \leq 1 \quad (4.28)$$

$$\gamma_i^s \cdot x_i^s = 0 \quad \text{para} \quad x_i^s = 0 \quad (4.29)$$

$$\lim_{x_i^s \rightarrow 0} (x_i^s \cdot \ln(\gamma_i^s \cdot x_i^s)) = 0 \quad (4.30)$$

Como resultado da aplicação destas condições, tem-se:

$$R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \cdot (\ln x_i^s + \ln \gamma_i^s) = 0 \quad (4.31)$$

É importante salientar que esse modelo não considera uma mistura ideal para a fase sólida, mas sim uma energia livre de Gibbs em excesso dada por:

$$G_{ex}^s = -R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \cdot \ln x_i^s \quad (4.32)$$

de tal forma que $G_{ex}^s = -\Delta G_{ideal\ da\ mistura}^s$.

Desde que os resultados deste modelo sejam totalmente imiscíveis para os componentes da fase sólida, se mais de um componente i solidificar-se, então cada n_i^s pode se considerado como uma fase sólida diferente.

Para que se tenha a representação do ponto peritético no modelo, foi considerado a formação do composto intermediário na fase sólida, em uma determinada proporção estequiométrica (SLAUGHTER & DOHERTY, 1995) nesse caso, é necessário usar o modelo completo dado pela equação (4.5). O balanço molar é dado por:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \cdot \xi \quad i = 1, \dots, NC \quad (4.33)$$

Para reagentes $\nu_i < 0$, para produtos $\nu_i > 0$ e para inertes $\nu_i = 0$. Para um determinado produto de referência P tem-se $\nu_p = 1$, de tal forma que:

$$n_p = n_p^0 + \xi \quad (4.34)$$

O estado considerado como de referência é o composto puro na fase sólida, $\mu_i^0 = \mu_i^{s,0}$. Assim, o primeiro termo da equação (4.5) pode ser escrito como:

$$\sum_{i=1}^{NC} (n_i^l + n_i^s) \cdot \mu_i^{s,\circ} = \sum_{i=1}^{NC} n_i \cdot \mu_i^{s,\circ} \quad (4.35)$$

Substituindo-se a equação (4.33) na equação (4.35), tem-se:

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i \cdot \mu_i^{s,\circ} = \sum_{i=1}^{NC} (n_i^o + \nu_i \cdot \xi) \cdot \mu_i^{s,\circ} \quad (4.36)$$

Substituindo-se a equação (4.34) na equação (4.36):

$$\sum_{i=1}^{NC} (n_i^o + \nu_i \cdot \xi) \cdot \mu_i^{s,\circ} = \sum_{i=1}^{NC} n_i^o \cdot \mu_i^{s,\circ} + (n_p - n_p^o) \cdot \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \cdot \mu_i^{s,\circ} \quad (4.37)$$

A variação da energia livre de *Gibbs* da reação é dada por:

$$\Delta G_R^0 = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \cdot \mu_i^{s,\circ} \quad (4.38)$$

Além disso, no caso específico considera-se que a reação ocorre apenas na fase sólida, fazendo com que ele não exista na fase líquida, de tal forma que:

$$n_p^l = 0 \quad (4.39)$$

$$n_p = n_p^s \quad (4.40)$$

Dessa forma, o primeiro termo da equação (4.5) pode ser colocado como:

$$\sum_{k=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \cdot \mu_i^{s,\circ} = \sum_{i=1}^{NC} n_i^o \cdot \mu_i^{s,\circ} - n_p^o \cdot \Delta G_R^0 + n_p^s \cdot \Delta G_R^0 \quad (4.41)$$

Assim, utilizando os modelos termodinâmicos apresentados anteriormente, a energia livre de *Gibbs* pode escrita por:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 \cdot \mu_i^{s,\circ} - n_p^0 \cdot \Delta G_R^\circ + n_p^s \cdot \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \left[B_i + \ln n_i^l - \ln \sum_{j=1}^{NC} n_j^l \right] + \frac{\sum_{i < j}^{NC} A_{ij} \cdot n_i^l \cdot n_j^l}{\sum_{j=1}^{NC} n_j^l} \quad (4.42)$$

e satisfazendo as restrições:

$$n_i^s + n_i^l = n_i^0 + \nu_i \cdot (n_p^s - n_p^0) \quad i = 1, \dots, NC \quad i \neq p \quad (4.43)$$

$$n_i^s \geq 0 \quad i = 1, \dots, NC \quad (4.44)$$

$$n_i^l \geq 0 \quad i = 1, \dots, NC \quad i \neq p \quad (4.45)$$

$$n_p^l = 0 \quad (4.46)$$

A composição de equilíbrio pode então ser calculada pela minimização da energia livre de *Gibbs* (G), dada pela equação (4.42), com as respectivas variáveis n_i^l e n_i^s , satisfazendo as restrições (4.43) - (4.46), a T e P constantes. Durante a minimização, as quantidades n_i^0 , ν_i , B_i , A_{ij} , ΔG_R° e $\mu_i^{s,\circ}$ também são constantes.

Lembrando que essas equações obtidas representam um modelo de programação não-linear e, juntamente com todas as restrições demonstradas, apresentam a propriedade de convexidade (Apêndice 1), garantindo assim que o valor mínimo da energia livre de *Gibbs* encontrado representa o mínimo global.

Realizado todo o desenvolvimento dessas equações, foi possível implementar esses modelos em *GAMS*, a implementação está disponível no Apêndice 2.

4.2 - Modelo na forma de Condições Necessárias e Suficientes

Pode-se demonstrar que o modelo de Margules, aplicado à fase líquida e a modificação do modelo de Slaughter & Doherty, aplicado a fase sólida, é convexo para $\frac{A_{12}}{R \cdot T} < 2$, de tal forma que aplicadas as condições de Kuhn-Tucker os pontos obtidos serão de fato o mínimo global de G (ver Apêndice 1).

O desenvolvimento das equações aplicadas às condições de Kuhn-Tucker, baseia-se nos modelos desenvolvidos para a aplicação ao GAMS (modelos de PNL), considerando como *Caso: Geral* uma generalização da aplicação dos modelos termodinâmicos escolhidos para misturas quaisquer; e como *Caso: Dois compostos e um Produto* novamente utiliza a equação obtida no Modelo 3 (seção 4.1.3), com aplicação específica para as misturas em questão, considerando a existência de formação de sólido intermediário. O desenvolvimento efetivo das equações, fazendo todas as análises e submissões às condições de Kuhn-Tucker, foram aplicados somente ao *Caso: Dois compostos e um Produto*.

Para o segundo caso, *Caso: Dois compostos e um Produto*, dividiu-se o intervalo de composições de mistura em 3 partes: a região 1, que representa o intervalo desde a composição inicial ($x_1 = 0$, ou ponto em que existe a presença do composto 2 puro) até o ponto onde se tem o início da formação do sólido intermediário, ou seja até o ponto peritético; a região 2, que representa o intervalo desde a composição do ponto eutético até a composição final ($x_1=1$, ou ponto em que existe a presença do composto 1 puro) e a região 3, intervalo de composições entre o ponto peritético e eutético, onde se verifica a formação do produto P ; o desenvolvimento das mesmas foi feito separadamente de forma que as próprias condições avaliam os intervalos de composições de misturas, não sendo necessário previamente defini-las.

4.2.1 - Caso: Geral

A formulação geral considerada aqui faz utilização do modelo de Margules para a fase líquida e o modelo com reação química para a fase sólida. O equilíbrio é determinado pela minimização de G em relação a n_i^k , para T e P fixos:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 \cdot \mu_i^{s,\circ} - n_p^o \cdot \Delta G_R^0 + n_p^s \cdot \Delta G_R^0 + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} \left[n_i^l \cdot \left(B_i + \ln n_i^l - \ln \sum_{j=1}^{NC} n_j^l \right) \right] + \frac{\sum_{i < j} A_{ij} \cdot n_i^l \cdot n_j^l}{\sum_{j=1}^{NC} n_j^l} \quad (4.47)$$

$$B_i = \frac{\Delta h_f}{R \cdot T_i} \cdot \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \ln \frac{T_i}{T} \quad (4.48)$$

Satisfazendo-se as seguintes restrições:

$$n_i^s + n_i^l = n_i^o + \nu_i \cdot (n_p^s - n_p^o) \quad i \neq p \quad (4.49)$$

$$n_p^l = 0 \quad (4.50)$$

$$n_i^l \geq 0 \quad (4.51)$$

$$n_i^s \geq 0 \quad (4.52)$$

4.2.2 - Caso: Dois Compostos e um Produto ($n_p^o = 0$)

O equilíbrio é determinado pela minimização de G em relação a n_i^k , para T e P fixos:

$$G = (n_1^0 \cdot \mu_1^{s,\circ} + n_2^0 \cdot \mu_2^{s,\circ}) - n_p^o \cdot \Delta G_R^o + n_p^s \cdot \Delta G_R^o + R \cdot T \cdot \left[n_1^l \cdot (B_1 + \ln n_1^l - \ln(n_1^l + n_2^l)) + n_2^l \cdot (B_2 + \ln n_2^l - \ln(n_1^l + n_2^l)) \right] + \frac{A_{12} \cdot n_1^l \cdot n_2^l}{(n_1^l + n_2^l)} \quad (4.53)$$

$$B_1 = \frac{\Delta h_{f1}}{R \cdot T_{t1}} \cdot \left(\frac{T_{t1}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_{p1}}{R} \cdot \left(\frac{T_{t1}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_{p1}}{R} \cdot \ln \frac{T_{t1}}{T} \quad (4.54)$$

$$B_2 = \frac{\Delta h_{f2}}{R \cdot T_{t2}} \cdot \left(\frac{T_{t2}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_{p2}}{R} \cdot \left(\frac{T_{t2}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_{p2}}{R} \cdot \ln \frac{T_{t2}}{T} \quad (4.55)$$

Satisfazendo-se as seguintes restrições:

$$n_1^s + n_1^l - v_1 \cdot n_p^s = n_1^0 \quad (4.56)$$

$$n_2^s + n_2^l - v_2 \cdot n_p^s = n_2^0 \quad (4.57)$$

$$-n_1^l \leq 0 \quad (4.58)$$

$$-n_2^l \leq 0 \quad (4.59)$$

$$-n_1^s \leq 0 \quad (4.60)$$

$$-n_2^s \leq 0 \quad (4.61)$$

$$-n_p^s \leq 0 \quad (4.62)$$

Condições de Kuhn-Tucker

Para o problema em questão, considerando a minimização da equação 4.48, sujeito as restrições (4.56) – (4.62) as condições de Kuhn-Tucker são dadas por (EDGAR *et al.*, 2001; BAZARRA *et al.*, 1993):

-Condições estacionárias:

$$R \cdot T \cdot [B_1 + \ln n_1^l - \ln(n_1^l + n_2^l)] + A_{12} \cdot \left(\frac{n_2^l}{n_1^l + n_2^l} \right)^2 + \omega_1 - u_1 = 0 \quad (4.63)$$

$$R \cdot T \cdot [B_2 + \ln n_2^l - \ln(n_1^l + n_2^l)] + A_{12} \cdot \left(\frac{n_1^l}{n_1^l + n_2^l} \right)^2 + \omega_2 - u_2 = 0 \quad (4.64)$$

$$\omega_1 - u_3 = 0 \quad (4.65)$$

$$\omega_2 - u_4 = 0 \quad (4.66)$$

$$\Delta G_R^\circ - v_1 \cdot \omega_1 - v_2 \cdot \omega_2 - u_5 = 0 \quad (4.67)$$

- Restrições originais:

$$n_1^s + n_1^l - v_1 \cdot n_p^s = n_1^0 \quad (4.68)$$

$$n_2^s + n_2^l - v_2 \cdot n_p^s = n_2^0 \quad (4.69)$$

$$-n_1^l \leq 0 \quad (4.70)$$

$$-n_2^l \leq 0 \quad (4.71)$$

$$-n_1^s \leq 0 \quad (4.72)$$

$$-n_2^s \leq 0 \quad (4.73)$$

$$-n_p^s \leq 0 \quad (4.74)$$

- Condições de complementaridade:

$$u_1 \cdot n_1^l = 0 \quad (4.75)$$

$$u_2 \cdot n_2^l = 0 \quad (4.76)$$

$$u_3 \cdot n_1^s = 0 \quad (4.77)$$

$$u_4 \cdot n_2^s = 0 \quad (4.78)$$

$$u_5 \cdot n_p^s = 0 \quad (4.79)$$

- Restrições dos multiplicadores de Lagrange:

$$u_1 \geq 0 \quad (4.80)$$

$$u_2 \geq 0 \quad (4.81)$$

$$u_3 \geq 0 \quad (4.82)$$

$$u_4 \geq 0 \quad (4.83)$$

$$u_5 \geq 0 \quad (4.84)$$

em que $\omega_1, \omega_2, u_1, u_2, u_3, u_4$, e u_5 são multiplicadores de Lagrange associados às restrições: (4.68), (4.69), (4.70), (4.71), (4.72), (4.73) e (4.74), respectivamente.

Para o equilíbrio sólido-líquido, essas condições admitem três possíveis regiões:

$$\text{Região I -} \quad n_1^l > 0 \quad n_2^l > 0 \quad n_2^s > 0$$

$$\text{Restrições ativas: } n_1^s = 0 \quad \Rightarrow \quad u_3 \geq 0 \quad (4.85)$$

$$n_p^s = 0 \quad \Rightarrow \quad u_5 \geq 0 \quad (4.86)$$

$$\text{Restrições inativas: } n_1^l > 0 \quad \Rightarrow \quad u_1 = 0 \quad (4.87)$$

$$n_2^l > 0 \quad \Rightarrow \quad u_2 = 0 \quad (4.88)$$

$$n_2^s > 0 \quad \Rightarrow \quad u_4 = 0 \quad (4.89)$$

Como consequência das condições (4.85) - (4.89), as condições de Kuhn-Tucker conduzem aos seguintes resultados:

$$R \cdot T \cdot [B_1 + \ln n_1^l - \ln(n_1^l + n_2^l)] + A_{12} \cdot \left(\frac{n_2^l}{n_1^l + n_2^l} \right)^2 + \omega_1 = 0 \quad (4.90)$$

$$R \cdot T \cdot [B_2 + \ln n_2^l - \ln(n_1^l + n_2^l)] + A_{12} \cdot \left(\frac{n_1^l}{n_1^l + n_2^l} \right)^2 + \omega_2 = 0 \quad (4.91)$$

$$\omega_1 = u_3 \geq 0 \quad (4.92)$$

$$\omega_2 = 0 \quad (4.93)$$

$$u_5 = \Delta G_R^\circ - \nu_1 \cdot \omega_1 \geq 0 \quad (4.94)$$

$$n_1^l = n_1^0 \quad (4.95)$$

$$n_2^s + n_2^l = n_2^0 \quad (4.96)$$

Definindo as frações molares para a fase líquida:

$$x_1 = \frac{n_1^l}{n_1^l + n_2^l} \quad (4.97)$$

$$x_2 = \frac{n_2^l}{n_1^l + n_2^l} \quad (4.98)$$

as restrições podem ser rearranjadas para:

$$\omega_1 = -R \cdot T \cdot [B_1 + \ln x_1] - A_{12} \cdot (1 - x_1)^2 \quad (4.99)$$

$$R \cdot T \cdot [B_2 + \ln(1 - x_1)] + A_{12} \cdot x_1^2 = 0 \quad (4.100)$$

$$u_3 = \omega_1 \geq 0 \quad (4.101)$$

$$u_5 = \Delta G_R^\circ - \nu_1 \cdot \omega_1 \geq 0 \quad (4.102)$$

$$n_1^l = n_1^0 \quad (4.103)$$

$$n_2^l = \frac{(1-x_1)}{x_1} \cdot n_1^0 \quad (4.104)$$

$$n_2^s = n_2^0 - n_2^l \geq 0 \quad (4.105)$$

A equação (4.100) pode ser usada para encontrar a equação explícita para T x x_1 para a região I, se a seguinte aproximação for considerada:

$$B_2 = \frac{\Delta h_{f2}}{R \cdot T_{f2}} \cdot \left(\frac{T_{f2}}{T} - 1 \right) \quad (4.106)$$

Assim, equação resultante para a região I é dada por:

$$T = \frac{\Delta h_{f2} + A_{12} \cdot x_1^2}{\frac{\Delta h_{f2}}{T_{f2}} - R \cdot \ln(1-x_1)} \quad (4.107)$$

Esta equação é válida para pontos (x_1, T) que não violem a restrição (4.101) ($u_3 \geq 0$) ou a restrição (4.102) ($u_5 \geq 0$):

$$\omega_1 \geq 0 \quad (4.108)$$

$$\omega_1 \geq \frac{1}{\nu_1} \cdot \Delta G_R^\circ \quad (\nu_1 < 0) \quad (4.109)$$

Então, a região I é restrita por:

$$-R \cdot T \cdot [B_1 + \ln x_1] - A_{12} \cdot (1-x_1)^2 \geq \max \left\{ 0, \frac{1}{\nu_1} \cdot \Delta G_R^\circ \right\} \quad (4.110)$$

Região II -	$n_1^l > 0$	$n_2^l > 0$	$n_1^s > 0$
Restrições ativas:	$n_2^s = 0$	\Rightarrow	$u_4 \geq 0$ (4.111)

$$n_p^s = 0 \quad \Rightarrow \quad u_5 \geq 0 \quad (4.112)$$

$$\text{Restrições inativas: } n_1^l > 0 \quad \Rightarrow \quad u_1 = 0 \quad (4.113)$$

$$n_2^l > 0 \quad \Rightarrow \quad u_2 = 0 \quad (4.114)$$

$$n_1^s > 0 \quad \Rightarrow \quad u_3 = 0 \quad (4.115)$$

Como consequência das condições (4.111) - (4.115), as condições de Kuhn-Tucker conduzem aos seguintes resultados:

$$R \cdot T \cdot [B_1 + \ln n_1^l - \ln(n_1^l + n_2^l)] + A_{12} \cdot \left(\frac{n_2^l}{n_1^l + n_2^l} \right)^2 + \omega_1 = 0 \quad (4.116)$$

$$R \cdot T \cdot [B_2 + \ln n_2^l - \ln(n_1^l + n_2^l)] + A_{12} \cdot \left(\frac{n_1^l}{n_1^l + n_2^l} \right)^2 + \omega_2 = 0 \quad (4.117)$$

$$\omega_1 = 0 \quad (4.118)$$

$$\omega_2 = u_4 \geq 0 \quad (4.119)$$

$$u_5 = \Delta G_R^\circ - \nu_2 \cdot \omega_2 \geq 0 \quad (4.120)$$

$$n_1^s + n_1^l = n_1^0 \quad (4.121)$$

$$n_2^l = n_2^0 \quad (4.122)$$

Utilizando as frações molares da fase líquida, as restrições podem ser reescritas como:

$$\omega_2 = -R \cdot T \cdot [B_2 + \ln(1 - x_1)] - A_{12} \cdot x_1^2 \quad (4.123)$$

$$R \cdot T \cdot [B_1 + \ln x_1] + A_{12} \cdot (1 - x_1)^2 = 0 \quad (4.124)$$

$$u_4 = \omega_2 \geq 0 \quad (4.125)$$

$$u_5 = \Delta G_R^\circ - \nu_2 \cdot \omega_2 \geq 0 \quad (4.126)$$

$$n_2^l = n_2^0 \quad (4.127)$$

$$n_1^l = \frac{x_1}{(1 - x_1)} \cdot n_2^0 \quad (4.128)$$

$$n_1^s = n_1^0 - n_1^l \geq 0 \quad (4.129)$$

A equação (4.124) pode ser usada para encontrar a equação explícita para T x x_1 para a região II, se a seguinte aproximação for considerada:

$$B_1 = \frac{\Delta h_{f1}}{R \cdot T_{f1}} \cdot \left(\frac{T_{f1}}{T} - 1 \right) \quad (4.130)$$

Resultando na equação que descreve a região II:

$$T = \frac{\Delta h_{f1} + A_{12} \cdot (1 - x_1)^2}{\frac{\Delta h_{f1}}{T_{f1}} - R \cdot \ln x_1} \quad (4.131)$$

Esta equação é válida para pontos (x_1, T) que não violem a restrição (4.125) ($u_4 \geq 0$) ou a restrição (4.126) ($u_5 \geq 0$):

$$\omega_2 \geq 0 \quad (4.132)$$

$$\omega_2 \geq \frac{1}{\nu_2} \cdot \Delta G_R^\circ \quad (\nu_2 < 0) \quad (4.133)$$

Então, a região II é restrita por:

$$-R \cdot T \cdot [B_2 + \ln(1 - x_1)] - A_{12} \cdot x_1^2 \geq \max \left\{ 0, \frac{1}{\nu_2} \cdot \Delta G_R^\circ \right\} \quad (4.134)$$

Região III -

$$n_1^l > 0 \quad n_2^l > 0 \quad n_p^s > 0$$

$$\text{Restrições ativas:} \quad n_1^s = 0 \quad \Rightarrow \quad u_3 \geq 0 \quad (4.135)$$

$$n_2^s = 0 \quad \Rightarrow \quad u_4 \geq 0 \quad (4.136)$$

$$\text{Restrições inativas:} \quad n_1^l > 0 \quad \Rightarrow \quad u_1 = 0 \quad (4.137)$$

$$n_2^l > 0 \quad \Rightarrow \quad u_2 = 0 \quad (4.138)$$

$$n_p^s > 0 \quad \Rightarrow \quad u_5 = 0 \quad (4.139)$$

Como conseqüência das condições (4.135) - (4.139), as condições de Kunh-Tucker conduzem aos seguintes resultados:

$$R \cdot T \cdot [B_1 + \ln n_1^l - \ln(n_1^l + n_2^l)] + A_{12} \cdot \left(\frac{n_2^l}{n_1^l + n_2^l} \right)^2 + \omega_1 = 0 \quad (4.140)$$

$$R \cdot T \cdot [B_2 + \ln n_2^l - \ln(n_1^l + n_2^l)] + A_{12} \cdot \left(\frac{n_1^l}{n_1^l + n_2^l} \right)^2 + \omega_2 = 0 \quad (4.141)$$

$$\omega_1 = u_3 \geq 0 \quad (4.142)$$

$$\omega_2 = u_4 \geq 0 \quad (4.143)$$

$$\Delta G_R^\circ - \nu_1 \cdot \omega_1 - \nu_2 \cdot \omega_2 = 0 \quad (4.144)$$

$$n_1^l - \nu_1 \cdot n_p^s = n_1^0 \quad (4.145)$$

$$n_2^l - \nu_2 \cdot n_p^s = n_2^0 \quad (4.146)$$

Utilizando as frações molares da fase líquida, as restrições podem ser reescritas como:

$$\omega_1 = -R \cdot T \cdot [B_1 + \ln x_1] - A_{12} \cdot (1 - x_1)^2 \geq 0 \quad (4.147)$$

$$\omega_2 = -R \cdot T \cdot [B_2 + \ln(1 - x_1)] - A_{12} \cdot x_1^2 \geq 0 \quad (4.148)$$

$$u_3 = \omega_1 \geq 0 \quad (4.149)$$

$$u_4 = \omega_2 \geq 0 \quad (4.150)$$

$$\nu_1 \cdot [R \cdot T \cdot [B_1 + \ln x_1] + A_{12} \cdot (1 - x_1)^2] + \nu_2 \cdot [R \cdot T \cdot [B_2 + \ln(1 - x_1)] + A_{12} \cdot x_1^2] + \Delta G_R^\circ = 0 \quad (4.151)$$

$$n_1^l = \frac{(n_1^0 \cdot \nu_2 - n_2^0 \cdot \nu_1) \cdot x_1}{(\nu_1 + \nu_2) \cdot x_1 - \nu_1} \geq 0 \quad (4.152)$$

$$n_2^l = \frac{(n_1^0 \cdot \nu_2 - n_2^0 \cdot \nu_1) \cdot (1 - x_1)}{(\nu_1 + \nu_2) \cdot x_1 - \nu_1} \geq 0 \quad (4.153)$$

$$n_p^s = \frac{n_1^0 - (n_1^0 + n_2^0) \cdot x_1}{(\nu_1 + \nu_2) \cdot x_1 - \nu_1} \geq 0 \quad (4.154)$$

A equação (4.151) pode ser usada para encontrar a equação explícita para $T \times x_1$ para a região III, se as aproximações dadas pelas equações (4.106) e (4.130) forem consideradas:

$$T = \frac{\nu_1 \cdot \Delta h_{f1} + \nu_2 \cdot \Delta h_{f2} + \nu_1 \cdot A_{12} \cdot (1 - x_1)^2 + \nu_2 \cdot A_{12} \cdot x_1^2 + \Delta G_R^\circ}{\nu_1 \cdot \frac{\Delta h_{f1}}{T_{f1}} + \nu_2 \cdot \frac{\Delta h_{f2}}{T_{f2}} - \nu_1 \cdot R \cdot \ln x_1 - \nu_2 \cdot R \cdot \ln(1 - x_1)} \quad (4.155)$$

Esta equação é válida para pontos (x_1, T) que não violem a restrição (4.149) ($u_3 \geq 0$) ou a restrição (4.150) ($u_4 \geq 0$). Além destas, também existe a restrição (4.144), então, quando $\omega_1 = 0$, $\omega_2 = \Delta G_R^\circ / \nu_2$, e quando $\omega_2 = 0$, $\omega_1 = \Delta G_R^\circ / \nu_1$.

Assim, a região III é restrita por:

$$0 \leq -R \cdot T \cdot [B_1 + \ln x_1] - A_{12} \cdot (1 - x_1)^2 \leq \max \left\{ 0, \frac{1}{\nu_1} \cdot \Delta G_R^\circ \right\} \quad (4.156)$$

$$0 \leq -R \cdot T \cdot [B_2 + \ln(1 - x_1)] - A_{12} \cdot x_1^2 \leq \max \left\{ 0, \frac{1}{\nu_2} \cdot \Delta G_R^\circ \right\} \quad (4.157)$$

observe que se $\Delta G_R^\circ \geq 0$, a região III não existe.

* * *

Segundo WALAS (1985), a temperatura na qual uma mistura multicomponente começa a cristalização em uma dada composição x_i é o máximo valor das temperaturas dos componentes puros, T_i , dada por:

$$T_i = \frac{T_{fi}}{\left[1 - \frac{R \cdot T_{fi}}{\Delta h_{fi}} \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \right]} \quad (4.158)$$

então:

$$T = \max_i \{T_i\} \quad (4.159)$$

Se o modelo de Margules para o coeficiente de atividade na fase líquida é substituído na equação (4.158), após um rearranjo, para uma mistura binária, os resultados são as equações (4.107) e (4.131), para cada região correspondente.

Através da inspeção dos limites das restrições (4.110), (4.134), (4.156) e (4.157), é possível notar que a temperatura de cristalização para misturas binárias em uma dada composição x_1 é a temperatura máxima que as equações (4.107), (4.131) e (4.155) podem fornecer, assim:

$$T = \max \{T_I, T_{II}, T_{III}\} \quad (4.160)$$

4.3 - Metodologia

O presente projeto possui um caráter teórico e computacional. O algoritmo para o método de otimização desenvolvido em programação não-linear está disponível em *GAMS* e as equações obtidas através das condições de Kuhn-Tucker foram aplicadas no *Microsoft Excel*, utilizando microcomputadores para obtenção de dados para a construção das curvas de equilíbrio, para isso foram utilizados os parâmetros ajustados por ROLEMBERG (2002) tanto para o parâmetro de interação entre os compostos do modelo de *Margules* (A_{12}) quanto para a variação da energia livre de *Gibbs* da reação de formação do peritético (ΔG^0).

Propõe-se como metodologia o cálculo do diagrama do equilíbrio de fases de sistemas líquidos com a presença de compostos sólidos, com o método de minimização da energia livre de *Gibbs*, utilizando técnicas de minimização global, a partir dos modelos descritos no item 4.1 e 4.2.

Esse trabalho faz uso de dados experimentais já obtidos por outro autor ROLEMBERG (2002), com os experimentos realizados no Laboratório de Separação Física da FEA-UNICAMP, utilizando a técnica DSC.

Esses dados foram utilizados para comparação com os cálculos de equilíbrio de fases sólido-líquido desenvolvidos neste trabalho.

Os sistemas que foram utilizados são misturas de ácidos graxos e triglicerídeos disponíveis nas Tabelas 1 e 2, na seção 2.6, lembrando-os novamente, os ácidos graxos utilizados são: cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico e elaídico; os triglicerídeos: tricaprilina, triestearina, tripalmitina, trioleína.

Para a determinação do equilíbrio de fases através de ferramentas computacionais para misturas binárias de ácidos graxos e triglicerídeos, é necessário o conhecimento de certas propriedades físicas dos componentes puros, como temperatura de Fusão (T_f), a variação da entalpia no ponto de fusão (Δh_f) (WON, 1993), que podem ser obtidas na literatura. As utilizadas nesse trabalho foram determinadas por ROLEMBERG (2002).

Tabela 3: Dados do ponto de fusão para os compostos estudados

<i>Composto</i>	T_f (K)	Δh_f (kcal/mol)
Ácido cáprico	303,98	6,690
Ácido láurico	316,65	8,760
Ácido mirístico	327,07	10,8
Ácido palmítico	335,02	13,10
Ácido esteárico	342,25	14,63
Ácido oléico	286,59	9,46
Ácido elaídico	316,97	9,32
Ácido linoléico	267,83	11,40
Tricaprilina	282,75	22,69
Tripalmitina	338,79	42,870
Triestearina	345,27	48,580
Trioleína	278,43	23,885

Mesmo com as propriedades dos componentes puros, ainda são necessários os parâmetros de interação entre os compostos (A_{12}) utilizados no modelo de *Margules* e a variação da energia livre de *Gibbs* da reação de formação do peritético (ΔG^0).

Para sistemas em que ocorre a formação do composto P (produto), para as misturas de ácidos graxos saturados os valores de A_{12} e ΔG^0 estão disponíveis na Tabela 5 (ROLEMBERG, 2002), esses dados foram obtidos pelo autor por um algoritmo interativo, que juntamente com os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente, faz uso da equação geral do equilíbrio (equação 2.12), a equação de Margules 2-sufixos (equação 2.14), as equações da constante de equilíbrio da reação (equação 2.15 e 2.16) e a equação do coeficiente de atividade proposto por SLAUGHTER & DOHERTY (1995) (equação 2.17); todas essas informações foram usadas pelo autor para o ajuste dos parâmetros em questão. Eles estão representados de acordo com as características obtidas nos diagramas e nas possibilidades das proporções em que esses compostos podem ser associados no ponto peritético (1:1 ou 2:1).

Tabela 4: Parâmetros de interação A_{12} e variação da energia livre de Gibbs da reação de formação do peritético, ΔG^0 , para sistemas com ácidos graxos saturados.

<i>Sistema</i>	<i>Comportamento da fase sólida</i>	A_{12} (cal/mol)	ΔG^0 (cal/mol)
Ácido Cáprico + Ácido Láurico	peritético 1:1 eutético	-284,4227 -112,1043	-256,6449 2079,8302
Ácido Cáprico + Ácido Mirístico	peritético 1:1 peritético 2:1 eutético	-317,6383 -318,062 -317,9828	-153,5736 -6,0442 2917,2858
Ácido Cáprico + Ácido Palmítico	peritético 1:1 peritético 2:1 eutético	-309,7747 -309,7656 -309,8124	28,2234 195,1172 3286,0746
Ácido Cáprico + Ácido Estearico	eutético	-93,2254	19030,8712
Ácido Mirístico + Ácido Palmítico	peritético 1:1 eutético	-297,2904 -92,1875	-308,0957 3070,3125

Para as demais misturas, incluindo ácidos graxos insaturados e triglicerídeos, em que não se verifica a formação de composto na fase sólida (P, produto), na Tabela 6 apresenta-se os valores de A_{12} utilizados, obtidos por ROLEMBERG (2002) da mesma forma, sendo que para essas misturas, no modelo em que ocorre reação (modelo 3, seção 4.1.3), foram utilizados valores da ordem de 10^3 para o ΔG^0 , podendo assumir qualquer outro valor positivo nesse caso, como $10, 10^2$, que também foram testados apresentando os mesmos resultados.

Tabela 5: parâmetros de Interação A_{12} para os demais sistemas graxos

<i>Composto 1</i>	<i>Composto 2</i>	<i>A_{12} (cal/mol)</i>
Ácido Oléico	Ácido Cáprico	-648,5496
Ácido Oléico	Ácido Esteárico	-98,5937
Ácido Oléico	Ácido Elaídico	382,4158
Ácido Linoléico	Ácido Oléico	-95,8218
Ácido Linoléico	Triestearina	-0,001
Tricaprilina	Ácido Mirístico	355,3381
Ácido Palmítico	Triestearina	44,8203
Tricaprilina	Triestearina	-1112,5
Trioleína	Tripalmitina	-132,8125

As propriedades do ponto de fusão, os parâmetros de *Margules* (A_{12}) bem como a variação da energia livre de *Gibbs* da reação de formação (ΔG^0) foram inseridos como dados iniciais, considerando também pressão atmosférica, $P = 1,00$ atm e constante dos gases, $R = 1,9872$ cal/mol.K. Para todas as misturas que apresentam dados de ΔG^0 , o valor utilizado foi o da possibilidade de formação 1:1 com seu respectivo A_{12} .

A partir desse ponto, a metodologia utilizada para as buscas dos resultados é divergente entre um método e outro, até mesmo por que as formas de cálculos são diferentes, dessa forma elas serão separadas nos subitens a seguir.

4.3.1 - Modelo na forma de PNL

Para as buscas utilizando o *GAMS*, ainda é necessário mais uma especificação, pois os modelos mais específicos, descritos na seção 4.1.2 (Modelo 2) e na seção 4.1.3 (Modelo 3), apresentam em suas elaborações termos com logaritmos neperianos (\ln), como por exemplo $n_i \times \ln(n_i)$, que por sua vez, não apresentam solução, quando aplicados à zero. Assim optou-se por inserir um parâmetro *delta*, que assume um valor de 1×10^{-8} , para evitar problemas numéricos na resolução do modelo, fazendo com que o termo da equação passe a ser $n_i \times \ln(n_i + \text{delta})$, pois para n_i igual à zero ainda obtém-se um valor correto, e como $n_i \gg \text{delta}$ a diferença para $n_i \neq 0$ é insignificante. Ressaltando que diferentes valores de *delta* foram testados, 1×10^{-10} , 1×10^{-12} , 1×10^{-9} , 1×10^{-7} obtendo a mesma resposta final.

Após essa última e as especificações anteriores, inicia-se a busca pelos pontos de transições de fase. Como os diagramas de fases são formados por gráficos que representam a temperatura em função de diferentes composições da mistura com variação de 0 a 1, na maioria dos casos a composição das misturas foram fracionadas em intervalos de 0,1 mol.

Com a composição de mistura especificada inúmeros testes variando-se a temperatura foram efetuados, fazendo uma varredura desta variável, até a obtenção de pontos de mudança de fase. Iniciando as tentativas a baixas temperaturas, para uma mesma composição, é determinado o primeiro ponto de transição, ou seja, os testes eram iniciados com os componentes na fase sólida, com a elevação da temperatura, ocorria a primeira transição de fase em uma temperatura específica (nomeado ponto de transição), com uma boa precisão, onde a primeira porção de líquido é obtida, passando então a coexistência de uma mistura sólido-líquido.

Posteriormente, a temperatura é elevada novamente, nesse procedimento a cada incremento da variável temperatura, observa-se um aumento da fusão do sólido, até que é alcançado o ponto em que a última fração de sólido era

consumida, e a partir dessa temperatura específica o sistema se encontra totalmente fundido, apresentando uma mistura com a presença somente de líquidos (nomeado ponto de fusão).

Vale ressaltar que a busca pelos pontos de transição (surgimento da primeira fração de líquido) e pelos pontos de fusão (desaparecimento da última porção de sólido) foram guiados pelos valores experimentais, pois, se não por estes, seria necessário, a cada composição de mistura, uma busca pelas temperaturas de mudança da fase no vasto conjunto dos números reais.

Variando as composições da mistura, no decorrer das buscas pelos pontos de transição, são verificadas algumas modificações em relação à primeira fração de líquido formada, que inicialmente era por um dos compostos e a partir da próxima composição, o outro composto se liquefazia primeiramente. Essa evidência relata a presença do ponto eutético entre essas composições. Notada essa transição, estreitava-se o intervalo entre as composições de mistura, até se obter o ponto exato de ocorrência da transição direta dos componentes da fase sólida para líquida, característica do ponto eutético.

Para misturas específicas, onde os resultados experimentais denotavam a presença do ponto peritético, o intervalo das composições de mistura, nas proximidades deste ponto onde se percebia uma alteração característica no diagrama de fases, eram estreitados de 0,1 para 0,05, para uma maior verificação da formação desse composto, nomeado *P*, já citado na seção 2.2.1.

Com a determinação dos pontos de transição e fusão para cada fração de mistura, o diagrama de fases foi construído para os sistemas graxos em estudo neste trabalho para este método em questão.

4.3.2 – Modelo na forma de condições de Kuhn-Tucker

Para a obtenção dos resultados, as equações obtidas foram utilizadas de forma separada para cada região. As equações em questão são aquelas que explicitam a Temperatura (*T*) em função da composição de mistura (x_1), equação

4.107 para a região 1, equação 4.131 para a região 2 e equação 4.155 para a região 3, os outros termos da equação são as especificações já citadas anteriormente.

Desta maneira, foram calculadas, para cada região separadamente, as temperaturas correspondentes a cada composição de mistura em um intervalo de 0 a 1, com variação de 0,1. Porém, como mostrado no desenvolvimento, as temperaturas obtidas devem ser submetidas às restrições que a elas foram impostas, respectivamente, região 1, restrição 4.110; região 2, restrição 4.134 e para região 3, restrições 4.156 e 4.157.

Assim, utilizando as ferramentas disponíveis no *Microsoft Excel*, foi possível avaliar se os resultados foram compatíveis com as suas respectivas restrições por um simples teste lógico. O resultado desses testes, unindo os resultados das três regiões, forma o diagrama de fases, com os pares ordenados (x_1 , T) conforme as restrições citadas.

Para a obtenção de uma curva de equilíbrio com pontos melhores definidos, o intervalo das composições de misturas foi estreitado inicialmente para 0,05, ainda não suficiente, passou-se para um intervalo de 0,02, e este sim foi capaz de apresentar os diagramas de fases com clareza e bastante proximidade entre as regiões, para todas as misturas estudadas nesse trabalho, como se verá a seguir nos resultados.

Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo inicial desse trabalho foi determinar o equilíbrio de fases sólido-líquido para sistemas graxos binários através da minimização da energia livre de *Gibbs*. Para isso, os modelos apresentados na Secção 4.1 foram desenvolvidos, resultando em uma programação não-linear convexa. Como primeira metodologia apresentada, os modelos com aplicabilidade no *GAMS*, inserido a esse a escolha do solver *CONOPT*, que utiliza o método de busca *GRG*, conceitos esses descritos nas seções anteriores. E como segunda ferramenta apresentada, as equações analíticas para o cálculo das temperaturas de equilíbrio fazendo uso das condições de Kuhn-Tucker, sujeitas às suas respectivas restrições. No decorrer desse capítulo será evidente que as equações e os modelos desenvolvidos cumprem o objetivo inicial, visto que a solução do problema é satisfatória baseada na comparação com os dados experimentais.

Foram utilizados como estudos de caso, oito ácidos graxos saturados e insaturados e quatro triglicerídeos, que com diferentes combinações entre eles, totalizam quatorze misturas binárias, conseqüentemente esse mesmo número de diagramas de fases foram determinados para cada metodologia. Ressalta-se que além dos diagramas de fase, com a metodologia aplicada ao *GAMS*, foi possível detectar a exata composição da mistura nas fases inclusive do composto intermediário, mesmo quando estão no intervalo de temperatura em que sólido e líquido coexistem, pois com o *GAMS*, os resultados são especificados separadamente, para cada composto na sua respectiva fase.

Para a metodologia aplicada em *GAMS*, inicialmente, algumas misturas de ácidos graxos saturados foram testadas com o modelo ideal (modelo 1, seção 4.1.1), apresentando alguns resultados que, a princípio, não serão demonstrados, pois os mesmos serviram somente como base para o desenvolvimento dos modelos mais específicos, com uma maior representatividade do equilíbrio sólido-líquido. Na seqüência, a fase líquida foi modelada pela equação de *Margules* 2-sufixos e continuou-se a considerar a fase sólida como ideal (modelo 2, seção 4.1.2),

apresentando bons resultados, caracterizando o ponto eutético, porém ainda não representando o ponto peritético, com a presença de formação do composto. Esse modelo foi testado para misturas de ácidos graxos saturados e de saturados com insaturados. Até que a mais específica das modelagens desse trabalho foi desenvolvida, deixando de considerar a fase sólida como ideal, representando-a com o modelo apresentado por SLAUGHTER & DOHERTY (1995), a fase líquida ainda modelada por *Margules* 2-sufixos (modelo 3, seção 4.1.3). Esse novo modelo foi testado para os quatorze sistemas em questão, apresentando resultados bastante satisfatórios tanto com a presença do ponto eutético como com a representação do peritético, sendo possível detectar as frações de formação do composto intermediário *P* (produto), quando presente.

Para a metodologia analítica, todas as possíveis combinações entre os ácidos graxos saturados, insaturados e triglicerídeos, foram aplicadas as mesmas equações com suas respectivas restrições divididas em três regiões, independente da ocorrência de formação de sólidos intermediários, sendo que com a ausência do ponto peritético, o próprio teste lógico consegue eliminar a presença da terceira região, responsável por representar o intervalo de formação do composto intermediário.

Como os resultados foram obtidos em diferentes estágios com diferentes modelagens, para facilitar a interpretação dos mesmos, os sistemas binários estudados foram agrupados de acordo com seus constituintes, ou seja, misturas contendo ácidos graxos saturados, misturas de ácidos graxos saturados e insaturados, misturas de ácidos graxos insaturados, misturas de ácidos graxos e triglicerídeos e misturas de triglicerídeos. Esses grupamentos foram nomeados como estudos de caso, e são as subdivisões desse capítulo.

5.1 – Estudo de caso 1: Misturas de ácidos graxos saturados

O equilíbrio sólido-líquido para misturas de ácidos graxos saturados apresenta como característica a presença do ponto eutético bastante evidente e, em

alguns casos, a existência do ponto peritético que, segundo ROLEMBERG (2002), é acentuada de acordo com as diferenças entre os números de átomos de carbono dos compostos puros.

De acordo com BOROS (2005), COSTA (2004) e ROLEMBERG (2002), a formação do composto intermediário se deve à diferença entre o tamanho das cadeias de carbono. Se essa diferença for inferior a seis átomos, existe a presença do ponto peritético.

Foram testados e determinados cinco sistemas binários de ácidos graxos saturados. Os mesmos foram determinados experimentalmente por ROLEMBERG (2002). Para esses sistemas, foram feitos testes com os modelos 1, 2 e 3, com aplicabilidade em *GAMS* e também foram testados com as equações obtidas pela aplicação das condições de Kuhn-Tucker. A seguir seguem os resultados separadamente para as duas metodologias a cada sistema binário estudado.

5.1.1 – Sistema: Ácido cáprico x Ácido láurico

Aplicação do modelo de PNL

Os resultados obtidos para os testes com os modelos 2 e 3, juntamente com os dados obtidos experimentalmente são apresentados na Figura 6.

Para a mistura de ácido cáprico e ácido láurico (Figura 6), verifica-se evidentemente a presença do ponto peritético, que se encontra próximo à composição equimolar da mistura. No intervalo de 0,5 a 0,7, em que é perceptível a alteração na inclinação tanto na curva de fusão quanto na de transição descrita pelo modelo 3, tem-se a presença do composto sólido intermediário P juntamente com uma mistura líquida entre a temperatura de transição e a de fusão, caracterizado como ponto peritético, até onde novamente a curva muda de inclinação, marcada pelo ponto eutético.

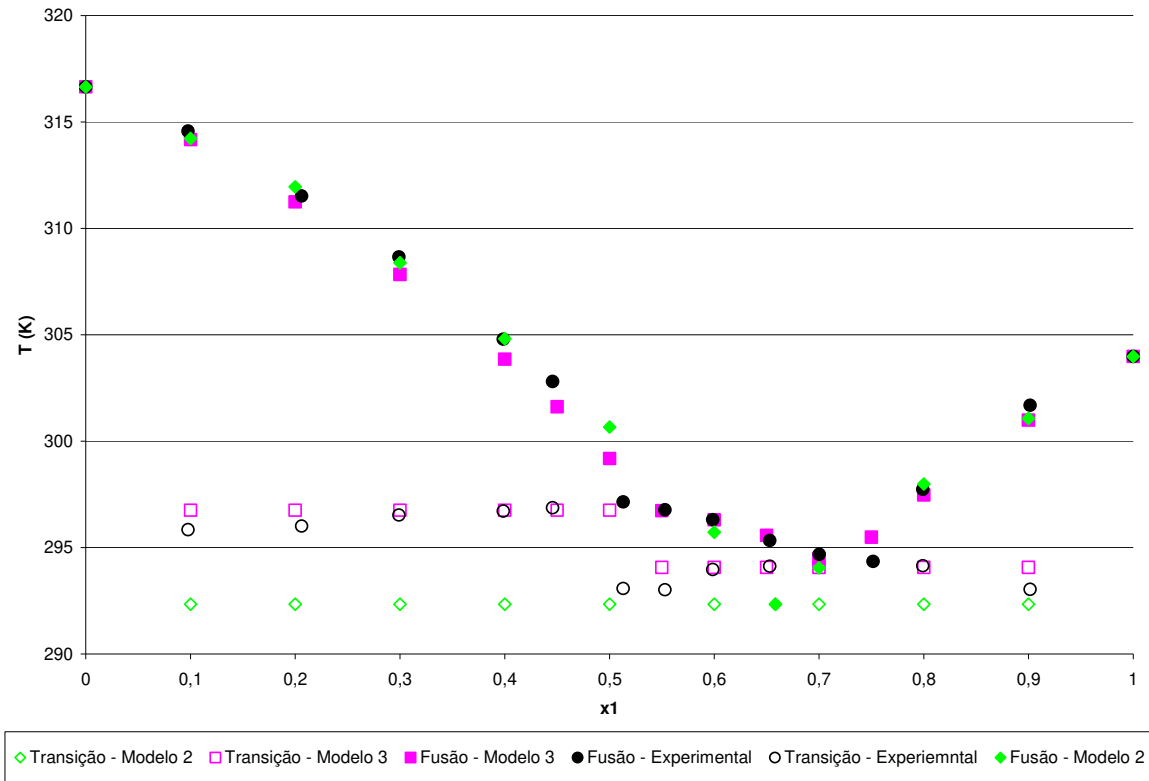


Figura 6: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido láurico (2) - PNL

Os pontos determinados computacionalmente pelo modelo 3 apresentam-se bem próximos dos dados experimentais.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Os resultados obtidos com a aplicação das equações às condições de Kuhn-Tucker, comparativamente apresentados com os dados obtidos experimentalmente e a resolução do GAMS (modelo 3) é apresentado na Figura 7.

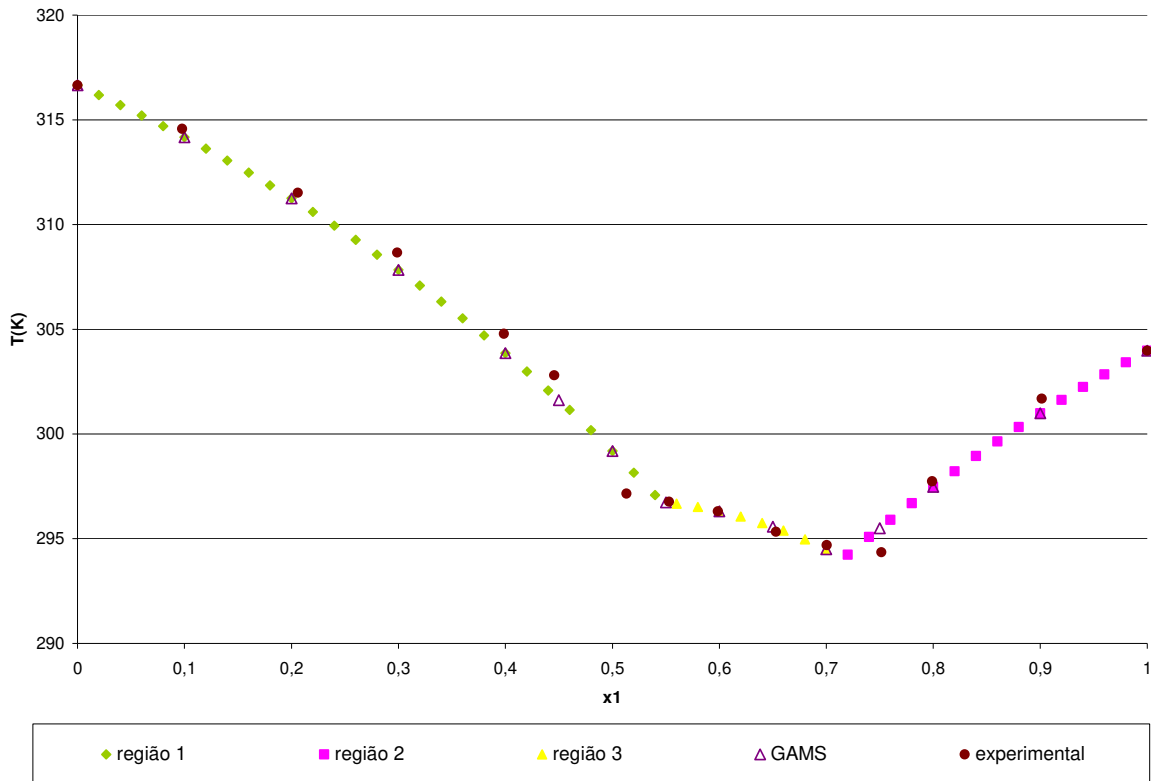


Figura 7: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido láurico (2) - KT

Ao visualizar a Figura 7, pode-se observar a proximidade dos dados obtidos com a metodologia aplicada em GAMS e a desses com os dados experimentais, verificando somente pequenos desvios nas proximidades de frações de mistura 0,75 e no intervalo de 0,3 a 0,45.

5.1.2 – Sistema: Ácido cáprico x Ácido mirístico

Aplicação do modelo de PNL

Na Figura 8, verificam-se os diagrama de fases obtidos para os testes com os modelos 2 e 3 aplicados ao GAMS, juntamente com os dados obtidos experimentalmente.

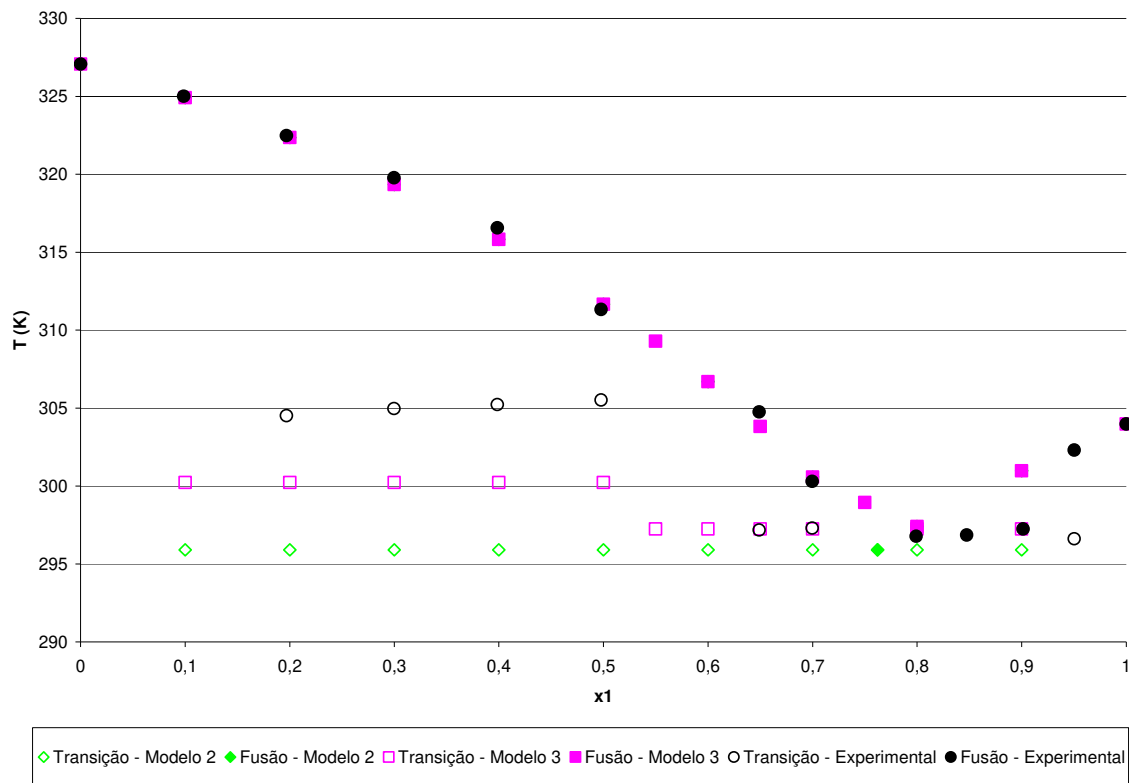


Figura 8: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido mirístico (2) - PNL

No sistema composto por ácido cáprico e ácido mirístico (Figura 8), é evidente a presença de formação do sólido intermediário P no intervalo de fração molar de 0,7 a 0,8 de ácido cáprico. Devido à diferença de quatro carbonos entre os componentes da mistura esse intervalo estreitou-se quando comparado à Figura 6, em que a diferença de números de carbono entre os compostos é de 2. O ponto peritético se encontra próximo à fração molar de 0,7 de ácido cáprico.

Com a utilização do modelo 3, é perceptível a grande proximidade dos pontos da curva de fusão, já para a curva de transição, para os pontos anteriores à fração equimolar, percebe-se uma diferença de aproximadamente 5 K, posterior a esse, verifica-se novamente uma maior proximidade dos resultados.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Utilizando essa aplicação, a Figura 9 representa o diagrama de fases obtido com esta metodologia, os resultados são comparados com dados experimentais e com os resultados obtidos com a aplicação em GAMS.

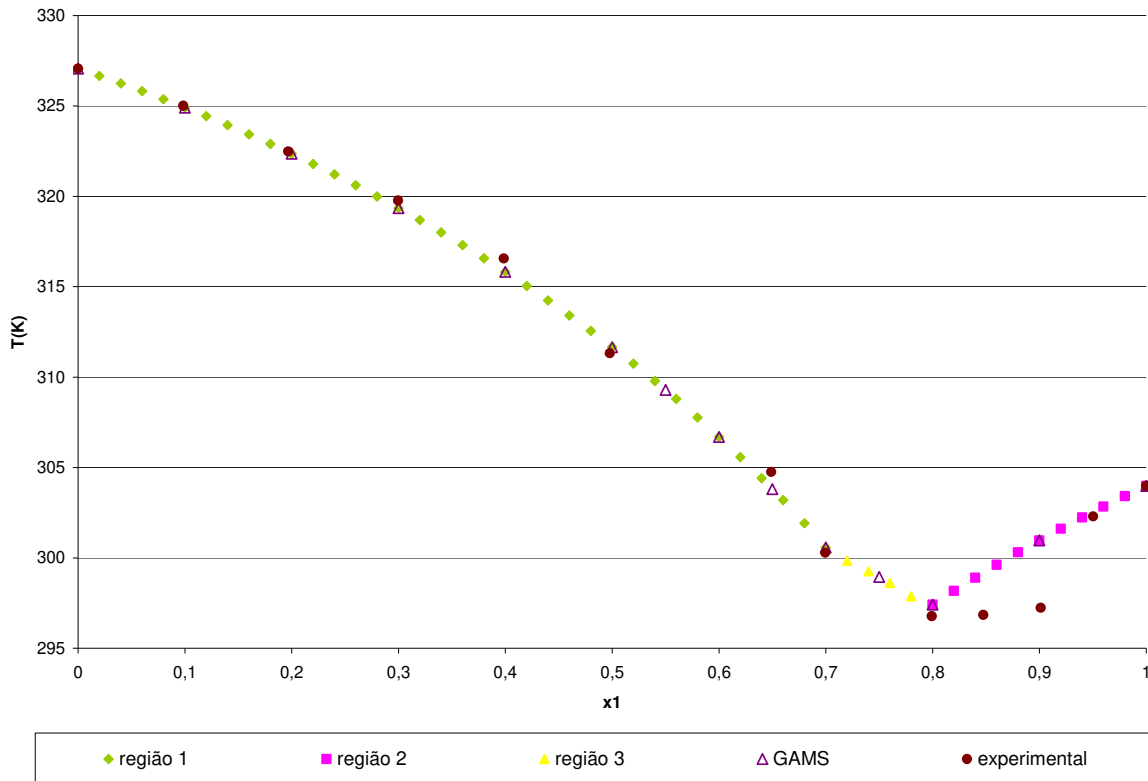


Figura 9: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido mirístico (2) - KT

Novamente, na Figura 9, verifica-se praticamente a sobreposição entre as duas metodologias descritas, já que as equações analíticas são baseadas no modelo 3 aplicado ao GAMS. A proximidade com os dados experimentais também é bastante evidente, salvo os pontos obtidos próximos às frações molares de ácido cáprico de 0,85 e 0,9.

5.1.3 – Sistema: Ácido mirístico x Ácido palmítico

Aplicação do modelo de PNL

Na Figura 10, verificam-se os resultados obtidos com os testes dos modelos 2 e 3 aplicados ao GAMS, juntamente com os dados obtidos experimentalmente.

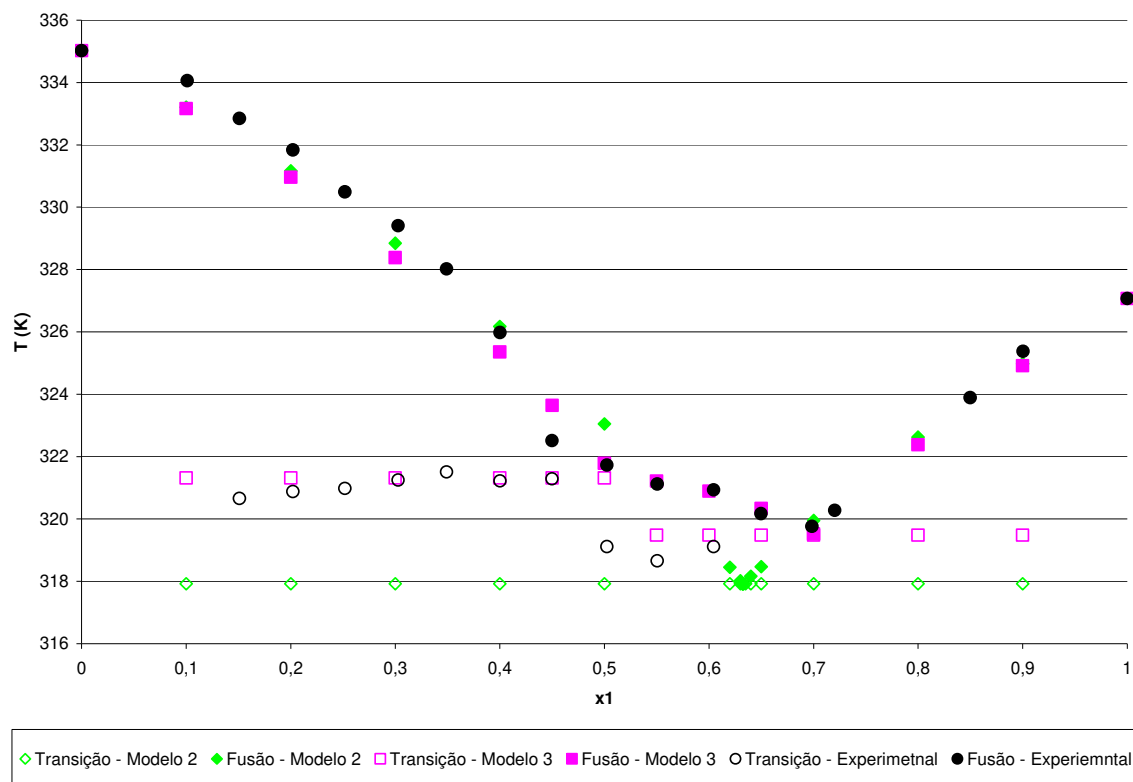


Figura 10: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido mirístico (1) com ácido palmítico (2) – PNL

O diagrama de fases, construído para a mistura de ácido mirístico e ácido palmítico (Figura 10), apresenta uma pequena diferença entre os pontos determinados pelo modelo 3 comparados aos dados experimentais na curva de fusão, antes do ponto peritético. No intervalo de fração molar de 0,5 a 0,7, em que se verifica a formação do composto sólido intermediário P, os pontos determinados neste trabalho comparados aos pontos experimentais voltam a se aproximar e assim permanecem até a presença de ácido mirístico puro.

Novamente verifica-se a presença evidente do ponto peritético, sendo que como na mistura demonstrada na Figura 6 (ácido cáprico e ácido láurico) há

diferença de dois carbonos entre os componentes, devido a essa semelhança, a presença de P em coexistência com o líquido apresenta o mesmo intervalo.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Os resultados obtidos para a mistura de ácido mirístico e ácidos palmíticos, aplicados às condições de Kuhn-Tucker, estão demonstrados na Figura 11, que comparativamente apresenta os resultados experimentais e os obtidos com o GAMS.

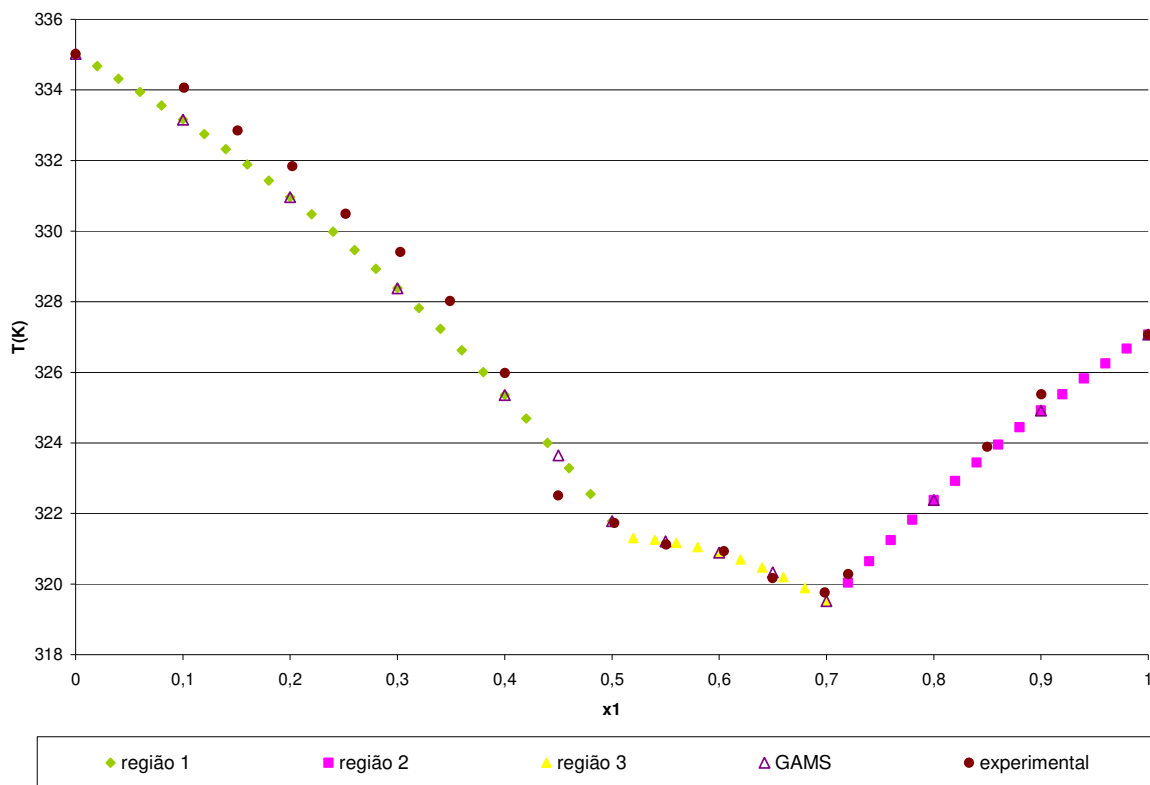


Figura 11: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido mirístico (1) com ácido palmítico (2) - KT

A Figura 11 mostra a existência de um desvio positivo no intervalo de 0,1 a 0,4 de aproximadamente 1 K entre os dados experimentais e os obtidos pelos resultados analíticos. Na fração molar de 0,45 de ácido mirístico, observa-se um leve desvio negativo. Os resultados do GAMS se sobrepõem aos resultados analíticos.

5.1.4 – Sistema: Ácido cáprico x Ácido palmítico

Aplicação do modelo de PNL

O diagrama de fases obtido para os testes com os modelos 2 e 3, juntamente com os dados obtidos experimentalmente estão apresentados na Figura 12.

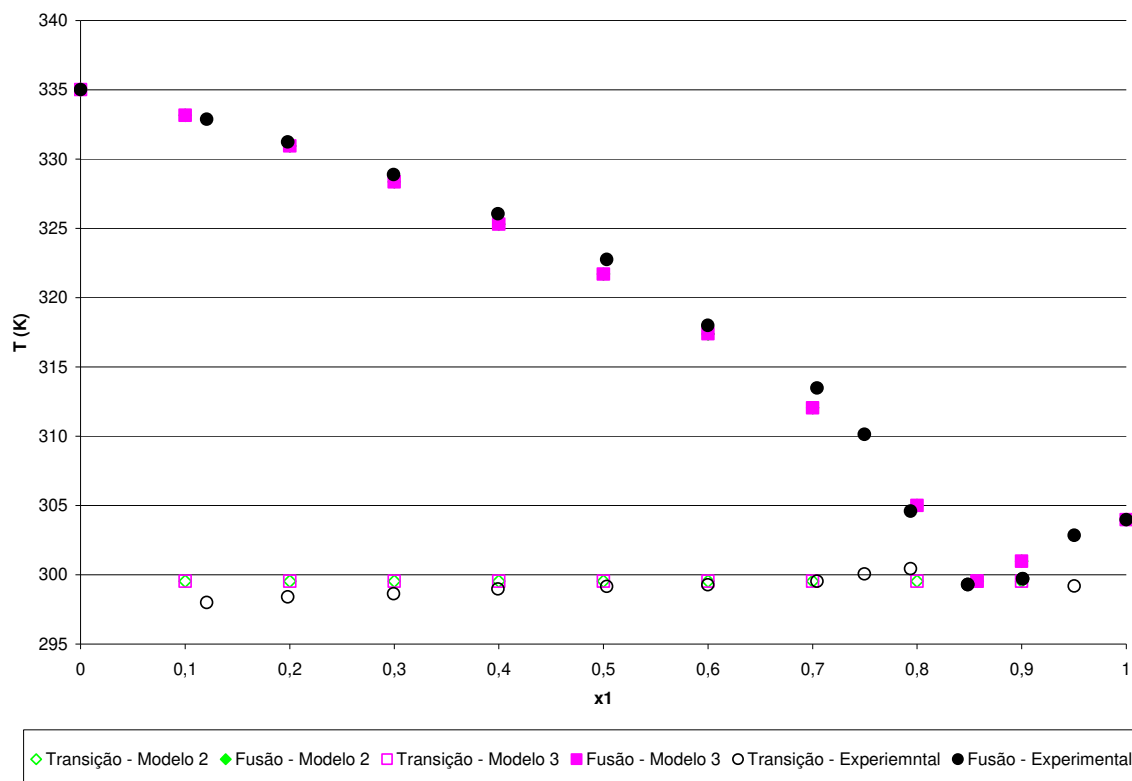


Figura 12: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido palmítico (2) - PNL

Na mistura de ácido cáprico e ácido palmítico (Figura 12) pode-se verificar somente a presença do ponto eutético. A utilização dos modelos 2 e 3 não apresentam qualquer diferença para essa mistura, comprovando a ausência do ponto peritético, lembrando que entre os compostos existe uma diferença de 6 carbonos, mais uma sugestão da não formação do composto intermediário *P*. Os pontos determinados pelos modelos desenvolvidos neste trabalho apresentam uma grande proximidade aos obtidos experimentalmente.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Para a solução aplicada as condições de Kuhn-Tucker, a Figura 13 vem apresentar o diagrama de fases da mistura de ácido cáprico e ácido palmítico.

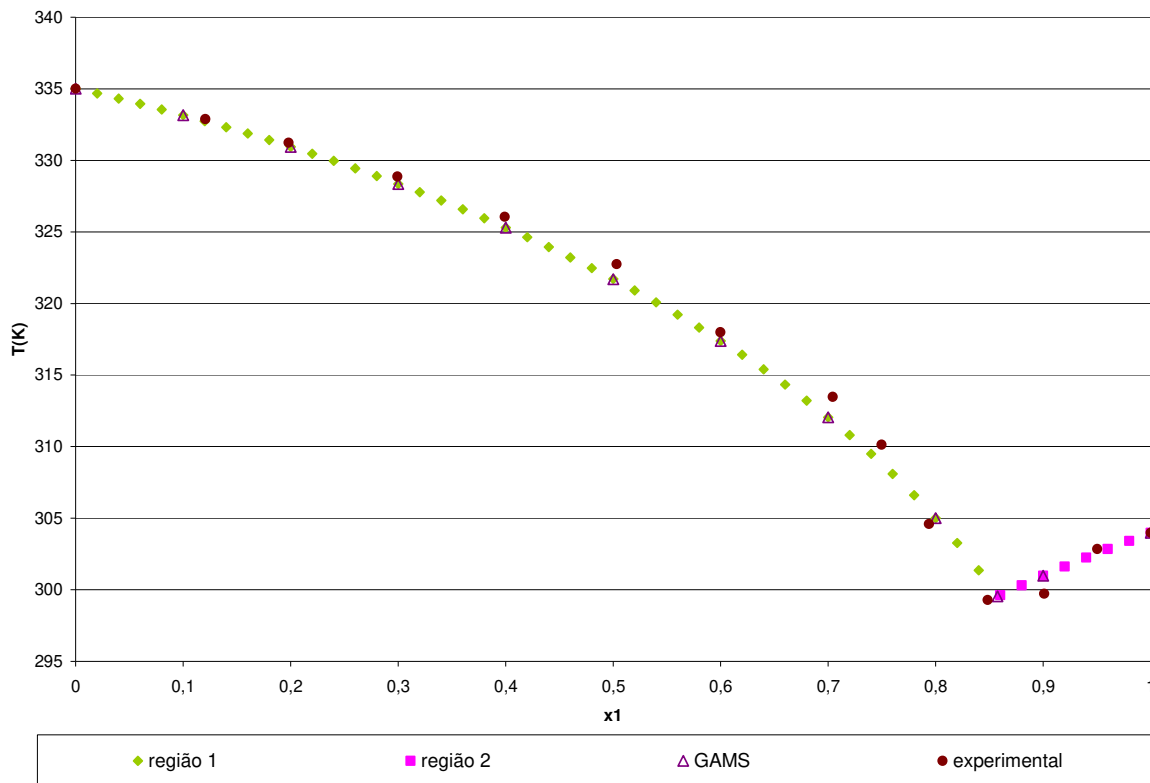


Figura 13: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido palmítico (2) - KT

Para esta mistura, os pontos experimentais estão bastante próximos dos pontos obtidos com a aplicação das condições de Kuhn-Tucker e dos obtidos em GAMS. Neste gráfico, verifica-se somente a existência das regiões 1 e 2, a ausência da região 3 se explica por não ocorrer o ponto peritético nesta mistura.

5.1.5 – Sistema: Ácido cáprico x Ácido esteárico

Aplicação do modelo de PNL

Na Figura 10, os pontos que formam o diagrama de fases da mistura de ácido cáprico com ácido esteárico obtidos com os modelos 2 e 3 apresentam exatamente o mesmo resultado, além da grande proximidade com os dados

experimentais. Para essa mistura, não se verifica a formação do composto intermediário sólido P , visto que existe uma diferença de oito átomos de carbono entre os compostos.

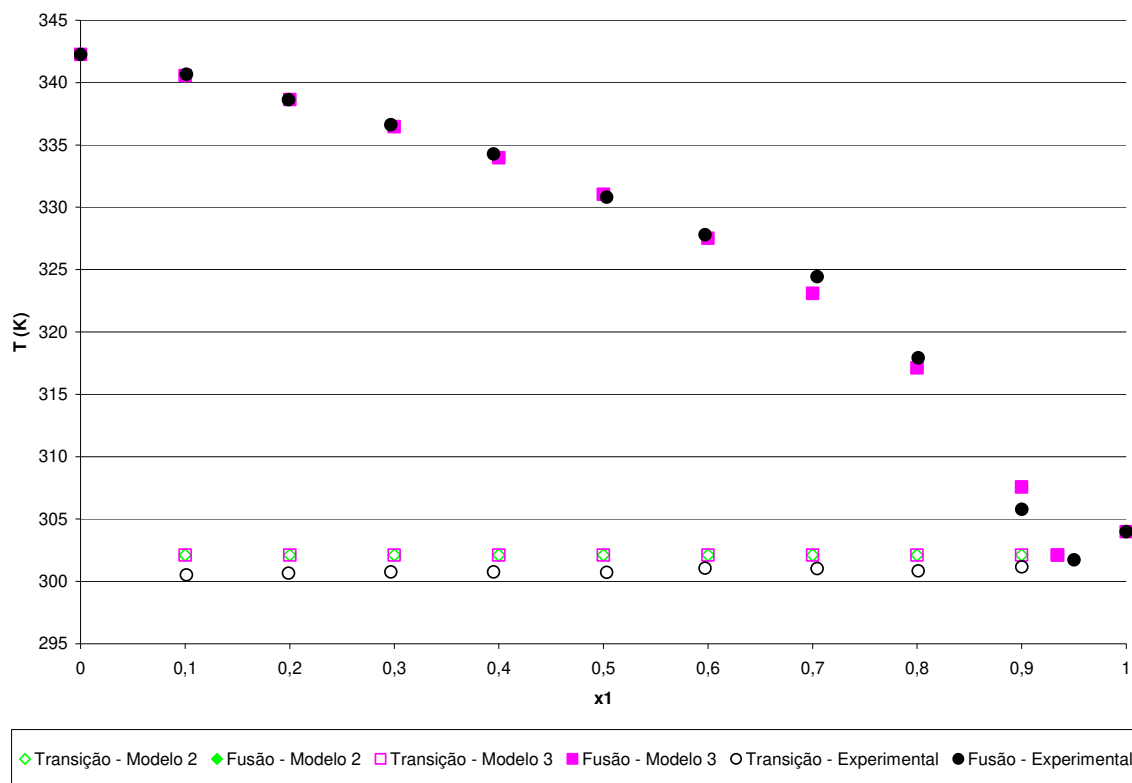


Figura 14: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido esteárico (2) - PNL

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

A Figura 15 apresenta o diagrama de fases obtido através das condições de Kuhn-Tucker. Devido à presença somente de ponto eutético, a região 3 não existe, como pôde-se verificar somente a presença das regiões 1 e 2 nesta Figura. A proximidade entre os pontos obtidos por esta resolução pelo GAMS, comparados aos dados experimentais, é bastante evidente.

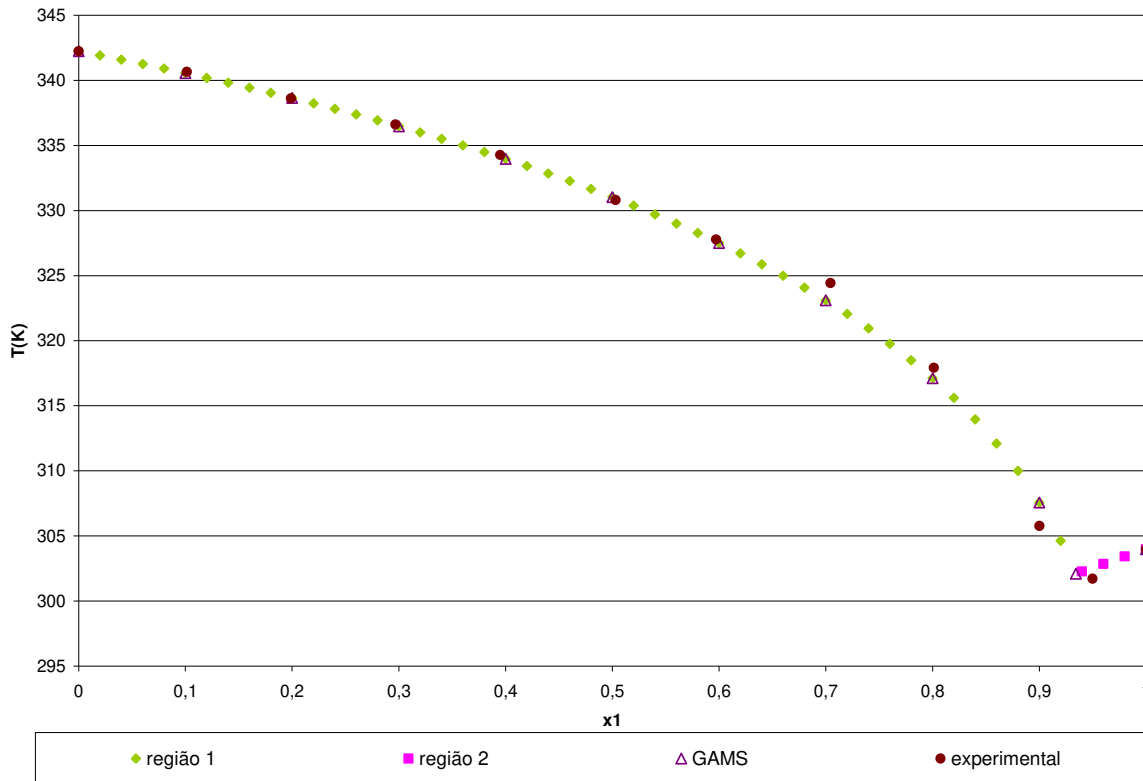


Figura 15: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido esteárico (2) - KT

Assim, de uma forma geral, os gráficos obtidos para as misturas de ácidos graxos saturados possuem características bastante acentuadas, pois quando comparados aos gráficos característicos de diagrama de fases da seção 2.2.1, é possível verificar em quais misturas ocorre formação de composto, ou seja, quando se tem a presença do ponto peritético diferentemente dos que apresentam somente o ponto eutético. Os dados que deram origem a estas curvas estão disponíveis nos apêndices e anexo.

O modelo 3, aplicado em *GAMS*, consegue representar satisfatoriamente esses dois fenômenos, enquanto que o modelo 2 não apresenta qualquer sinal de representatividade quando existe a presença do composto intermediário P (produto), porém, é capaz de representar, igualmente ao modelo 3, as misturas que somente apresentam o ponto eutético.

A aplicação das equações às condições de Kuhn-Tucker também é capaz de prever a presença do ponto peritético, perceptível quando a região 3, que

representa este ponto, é automaticamente excluída na presença somente do ponto eutético. De forma que essa resolução pode se adequar tanto a misturas com quanto às sem formação de sólido intermediário.

5.2 – Estudo de caso 2: Misturas de ácidos graxos saturados e insaturados

O equilíbrio sólido líquido de ácidos graxos saturados e insaturados foram determinados para 2 sistemas binários, os mesmos sistemas que ROLEMBERG (2002) estudou. Para esses sistemas as duas metodologias propostas neste trabalho foram aplicadas, uma utilizando as condições de Kuhn-Tucker e a outra utilizando o modelo de Programação Não-linear, aplicado em GAMS, em que para essa última, foram aplicados os modelos 2 e 3. Os resultados obtidos pelos modelos e equações serão apresentados a seguir e os dados que deram origem a estas curvas estão disponíveis nos apêndices e anexo.

5.2.1 – Sistema: Ácido oléico x Ácido cáprico

Aplicação do modelo de PNL

Os resultados obtidos com essa metodologia juntamente com os dados experimentais da mistura de ácido oléico com ácido cáprico se encontram na Figura 16. Ao analisar esta figura, é possível verificar a excelente representação dos pontos de fusão para as composições estudadas na mistura de ácido oléico e ácido cáprico comparados aos pontos experimentais. Para os pontos de transição, é possível visualizar uma diferença de aproximadamente 4 K entre os pontos determinados e os experimentais.

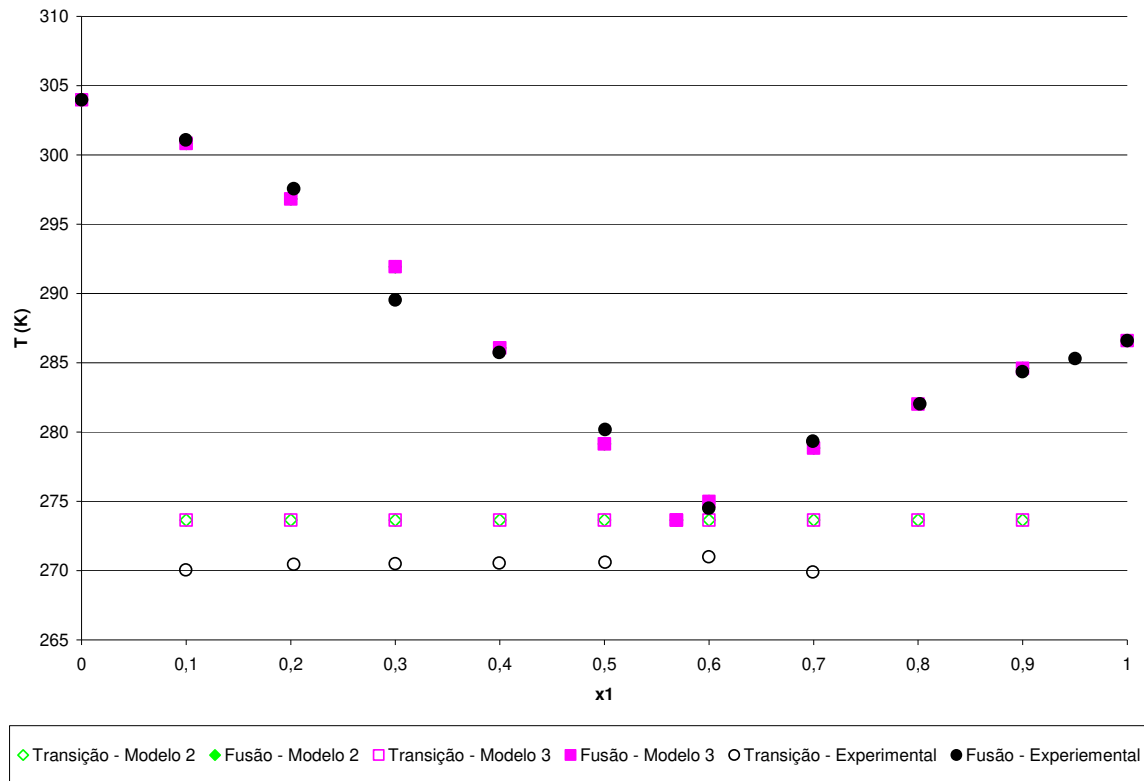


Figura 16: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido cáprico (2) - PNL

Essa mistura apresenta somente o ponto eutético, o qual foi satisfatoriamente representado tanto pelo modelo 3 quanto pelo modelo 2. Para essa mistura, os modelos desenvolvidos apresentam exatamente os mesmos resultados.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Utilizando as condições de Kuhn-Tucker, a Figura 17 representa os resultados obtidos com esta metodologia, eles estão comparados com dados experimentais e com os resultados obtidos com a aplicação em GAMS.

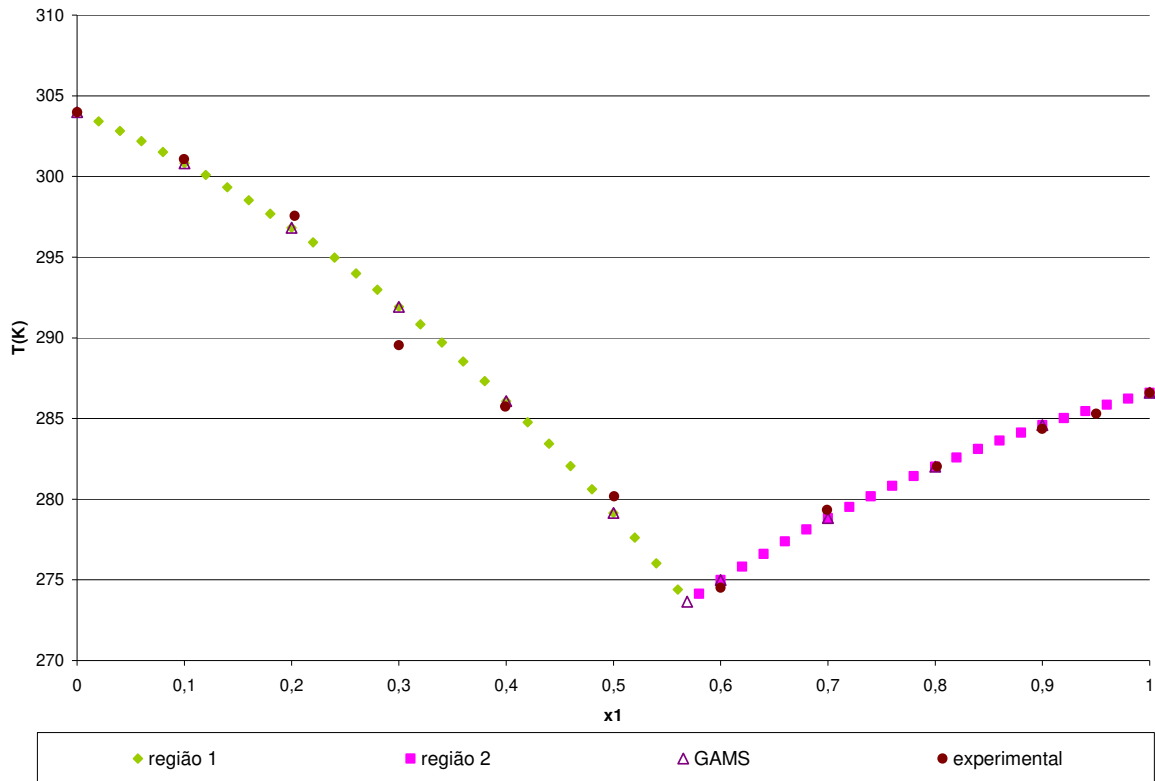


Figura 17: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido cáprico (2) - KT

O diagrama obtido com a resolução analítica coincide com aquele obtido pelo *GAMS*, ambos com resultados bastante próximos aos pontos experimentais, com um pequeno desvio na fração 0,3. Verifica-se que a região 3 não existe devido somente à presença de ponto eutético.

5.2.2 – Sistema: Ácido oléico x Ácido esteárico

Aplicação do modelo de PNL

Na figura 18 estão disponíveis os resultados obtidos pela metodologia utilizando o *GAMS* em comparação aos dados experimentais.

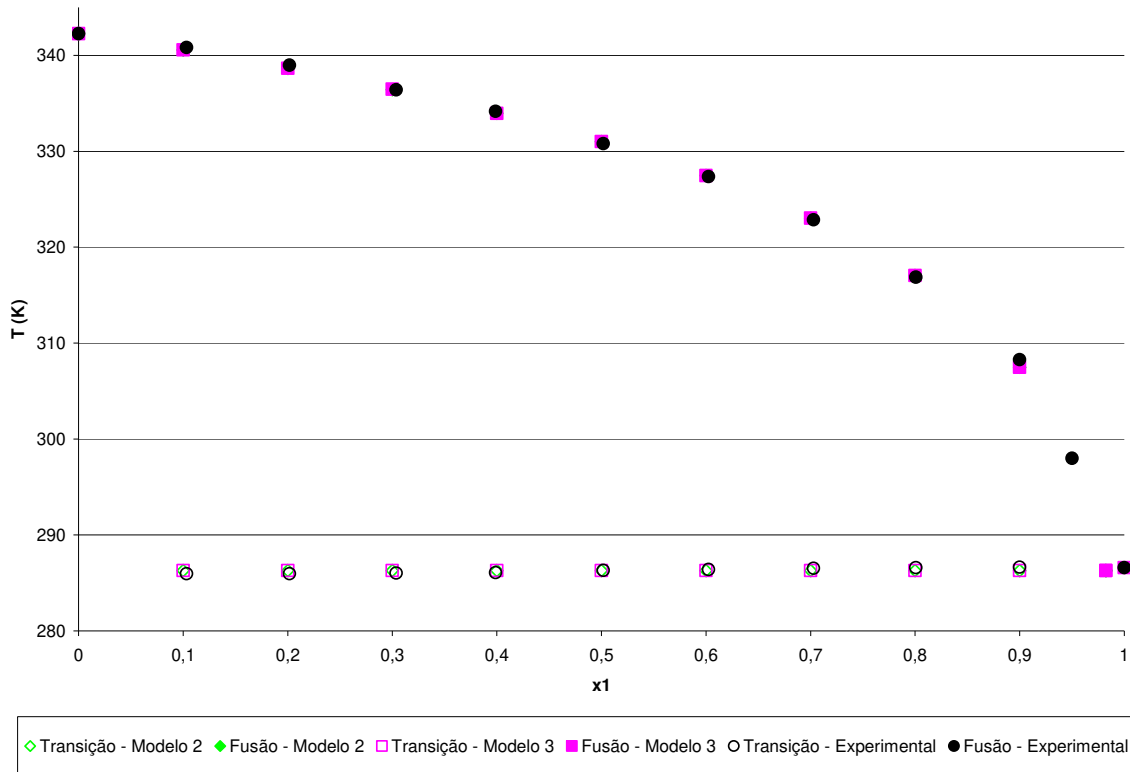


Figura 18: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido esteárico (2) - PNL

A Figura 18 apresenta o diagrama do equilíbrio sólido-líquido da mistura de ácido oléico e ácido esteárico, os pontos obtidos como resultado dos modelos 2 e 3 desenvolvidos nesse trabalho se apresentam bem próximos aos dados obtidos experimentalmente. Verifica-se somente a presença do ponto eutético, e mesmo assim, pouco visível, pois esse fenômeno acontece em uma composição de mistura muito próxima a 1.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Ainda para a mistura de ácido oléico e esteárico, apresenta-se a Figura 19 com os resultados da aplicação das condições de Kuhn-Tucker fazendo uma comparação aos obtidos com o GAMS e ainda aos obtidos experimentalmente.

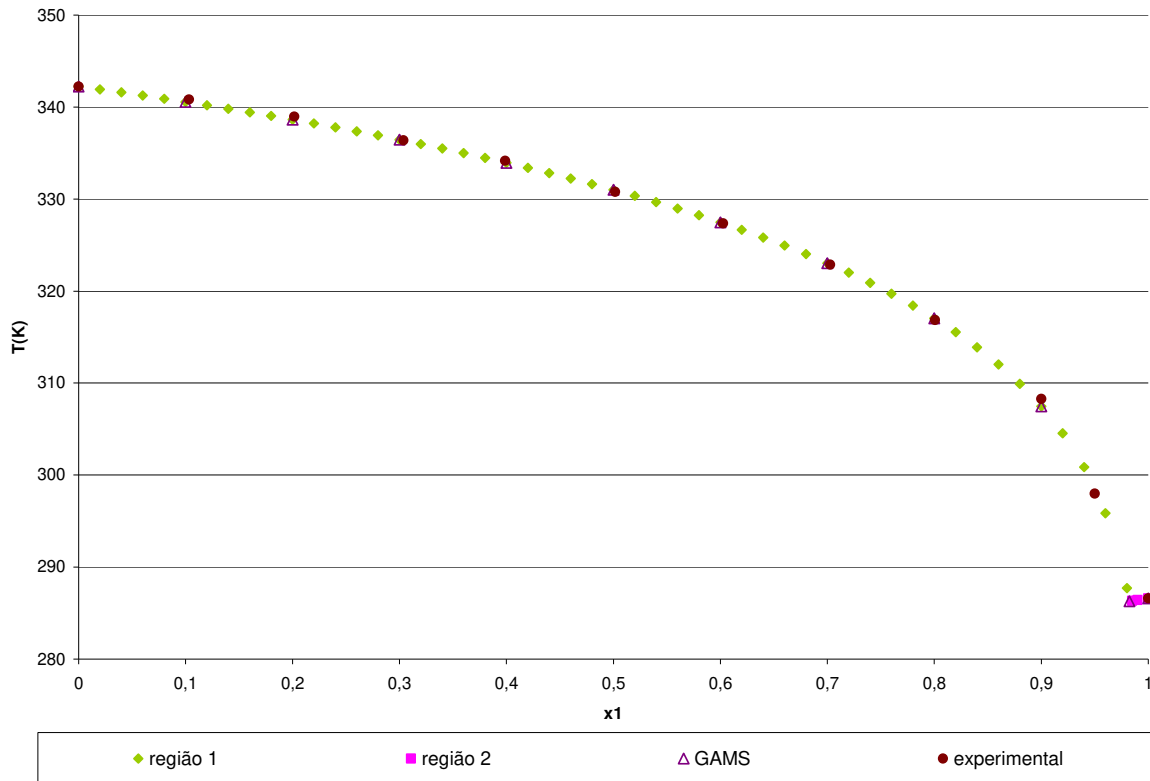


Figura 19: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido esteárico (2) - KT

Verifica-se na Figura 19 a sobreposição dos resultados independente da formas de obtenção, inclusive aos obtidos experimentalmente. A região 1 representa quase toda composição de mistura, já que a região 2 representa somente um pequeno intervalo próximo a composição do ácido oléico puro. O ponto eutético está representado na junção das duas regiões.

De forma geral, para os sistemas binários de ácidos graxos saturados com insaturados, não se observou a presença de formação de composto intermediário, não havendo o ponto peritético, apresentando somente o ponto eutético.

Com a metodologia utilizando a PNL, ao comparar os resultados dos modelos 2 e 3 aplicados a estes sistemas, percebe-se que não há diferença entre os diagramas de fases formados.

5.3 – Estudo de caso 3: Misturas de ácidos graxos insaturados

Para as misturas de ácido linoléico com ácido oléico e ácido oléico com ácido elaídico, para a aplicação da metodologia de PNL, somente o modelo 3 foi utilizado. As mesmas misturas também foram testadas com a metodologia das condições de Kuhn-Tucker. Estes sistemas de ácidos graxos insaturados foram determinados experimentalmente por ROLEMBERG (2002). Os dados que deram origem a estas curvas estão disponíveis nos apêndices e anexo.

5.3.1 – Sistema: Ácido linoléico x Ácido oléico

Aplicação do modelo de PNL

Os resultados obtidos com esse método para o sistema em questão, juntamente com a comparação aos dados experimentais, estão disponíveis na Figura 20.

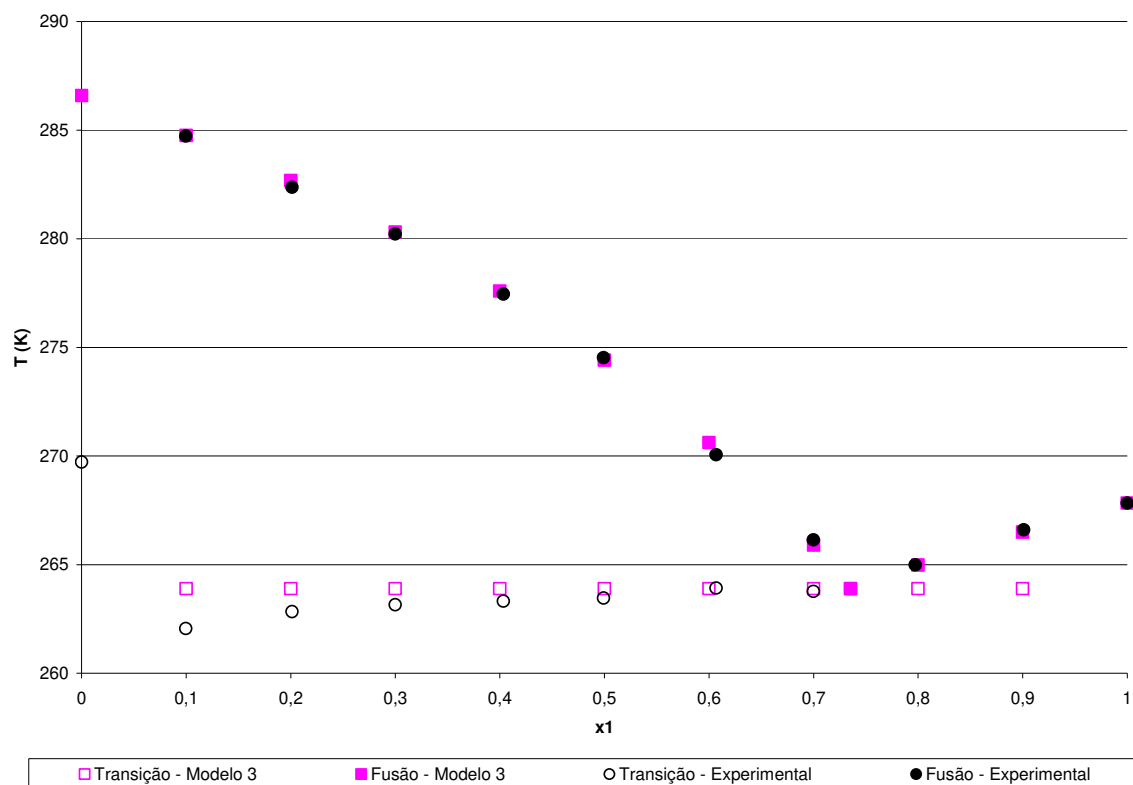


Figura 20: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido linoleico (1) com ácido oléico (2) - PNL

Na Figura 20, pode-se visualizar a proximidade dos dados obtidos pela técnica desenvolvida nesse trabalho com os dados obtidos experimentalmente, tanto nos pontos de fusão quanto nos pontos de transição. Como característica desta mistura, verifica-se somente a presença do ponto eutético no diagrama de equilíbrio.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Para a mistura de ácido linoléico e oléico, o diagrama de fases obtido com o uso das condições de Kuhn-Tucker comparativamente com os dados experimentais e ainda com os obtidos com a *PNL* estão disponíveis na Figura 21.

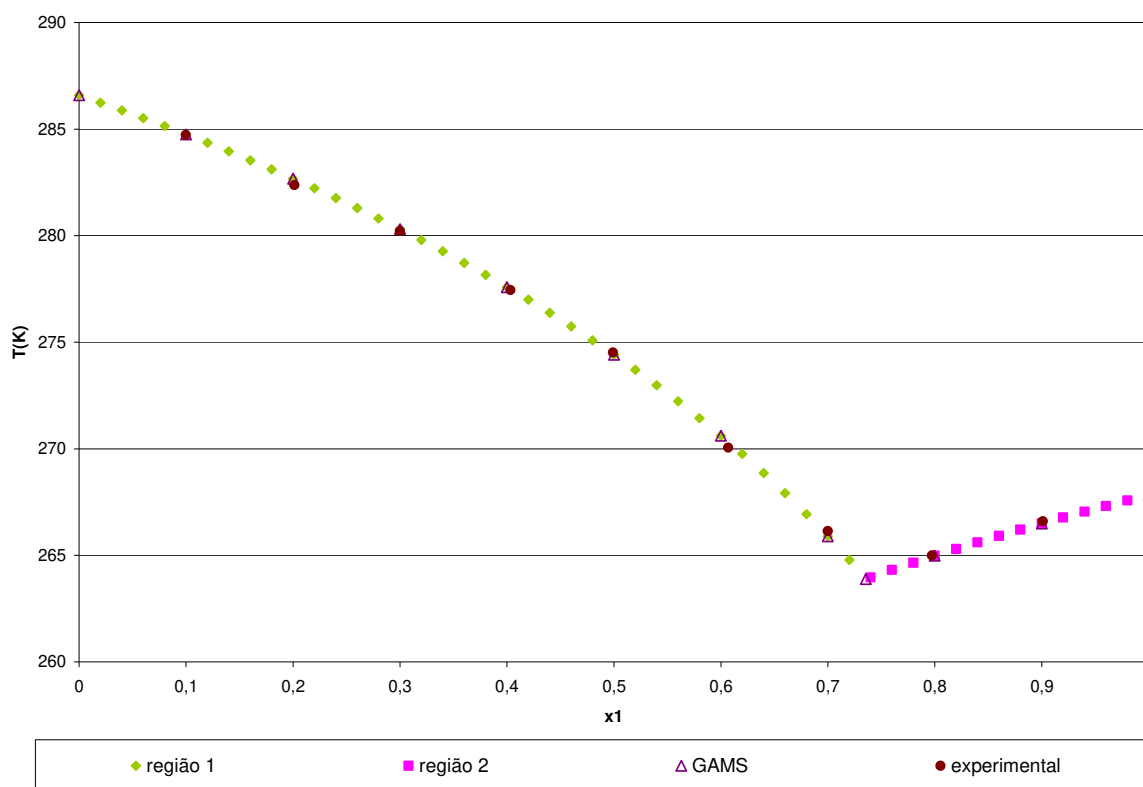


Figura 21: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido linoleico (1) com ácido oléico (2) - KT

Para essa mistura verifica-se, através da Figura 21, somente a presença do ponto eutético, pela ausência da região 3. Tanto os pontos obtidos com as

metodologias deste trabalho quanto os obtidos experimentalmente apresentam-se bastante próximos.

5.3.2 – Sistema: Ácido oléico x Ácido elaídico

Aplicação do modelo de PNL

A Figura 22 vem apresentar os resultados obtidos para a mistura entre o ácido oléico e elaídico. Comparativamente a eles, estão presentes os dados experimentais obtidos por ROLEMBERG (2002).

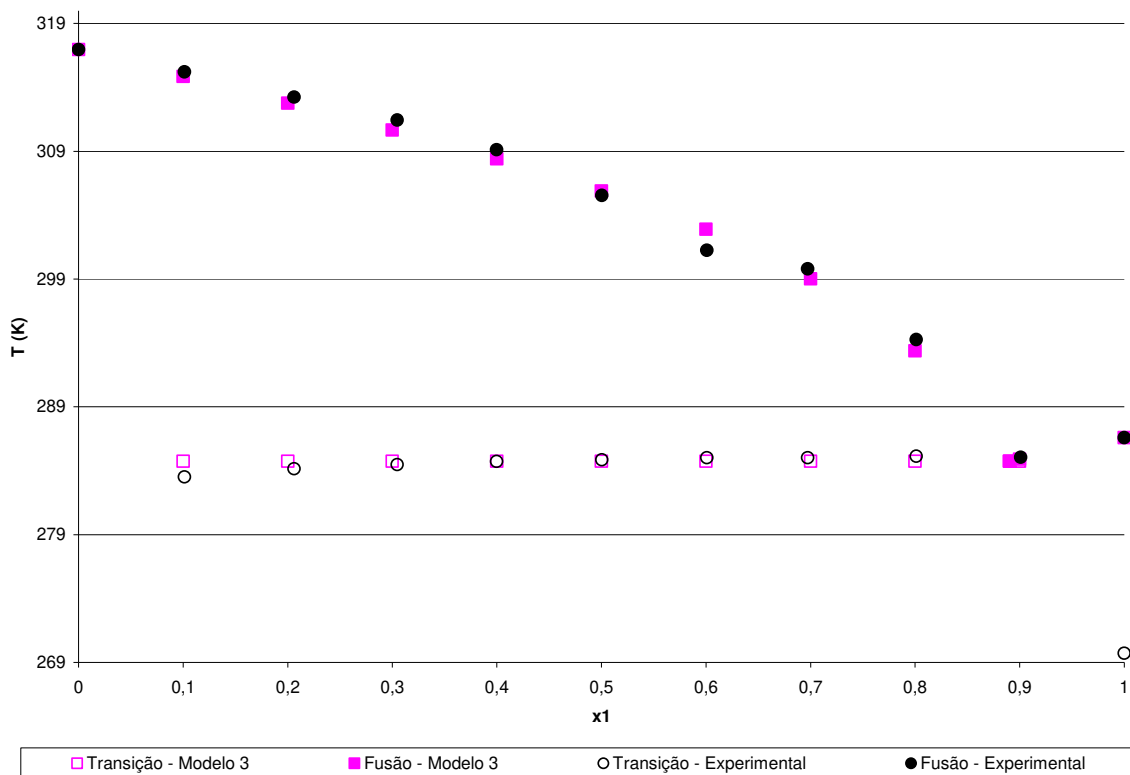


Figura 22: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido elaídico (2) - PNL

A Figura 22 apresenta um diagrama de fases bem definido, com a presença evidente do ponto eutético. Com a utilização do modelo 3, pode-se observar a proximidade dos dados obtidos por este quando comparados aos dados obtidos experimentalmente.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Ainda para o mesmo sistema, utilizando as condições de Kuhn-Tucker, o diagrama de fases formado está demonstrado na Figura 23.

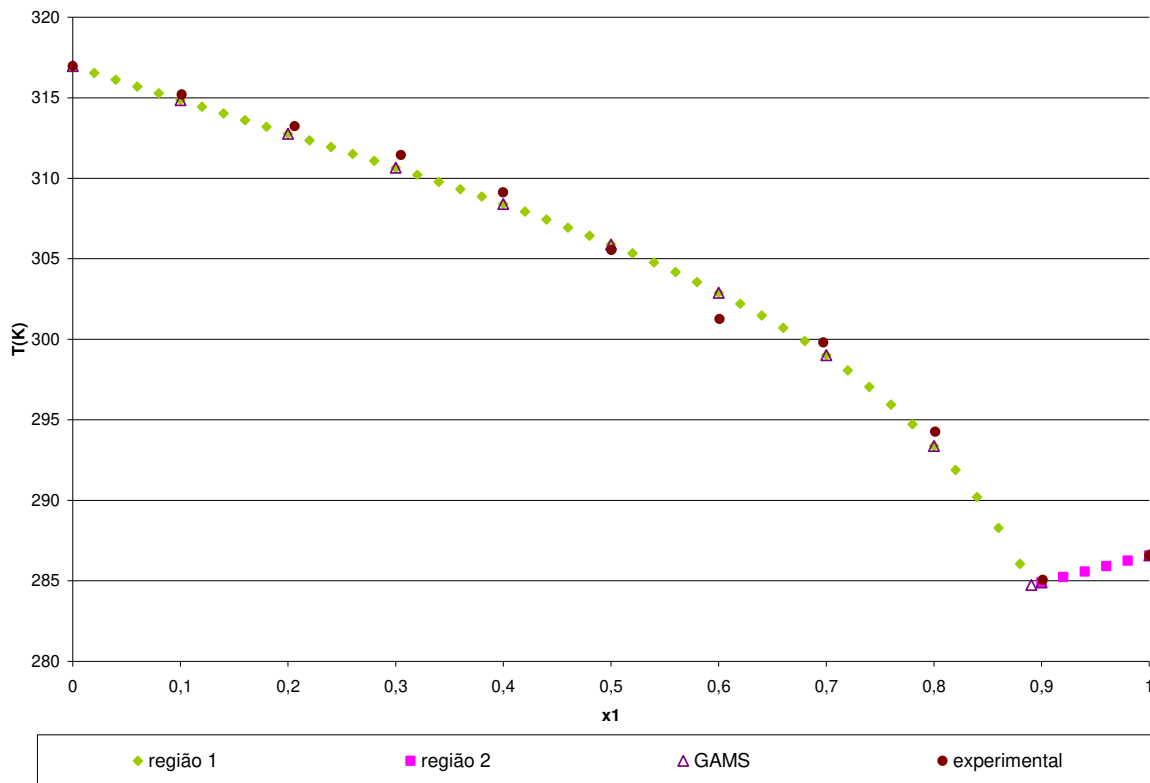


Figura 23: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido oléico (1) com ácido eláidico (2) - KT

Ao visualizar a Figura 23, a proximidade entre os dados experimentais e os obtidos com a resolução analítica é bastante grande, é perceptível somente um pequeno desvio na fração de 0,6 de ácido oléico. Os resultados obtidos com o GAMS se sobrepõem aos obtidos com o método analítico, ambos apresentam o ponto eutético bem definido.

Para as misturas de ácidos graxos insaturados fica claro que novamente, só existe a presença do ponto eutético e que o modelo 3, aplicado ao GAMS, ou a metodologia analítica, são capaz de representá-lo satisfatoriamente.

5.4 - Estudo de caso 4: Misturas de ácidos graxos e triglicerídeos

As misturas de tricaprilina com ácido mirístico, ácido palmítico com triestearina e ácido linoléico com triestearina foram consideradas utilizando o modelo 3, para a metodologia utilizando a Programação Não-linear e também passaram por testes como o modelo na forma de condições de Kuhn-Tucker. Para comparação da qualidade desse modelo para esses sistemas, foram utilizados os dados experimentais de ROLEMBERG (2002). Os dados que deram origem a essas curvas estão disponíveis nos apêndices e anexo.

5.4.1 - Sistema: Tricaprilina x Ácido mirístico

Aplicação do modelo de PNL

O diagrama de fases formado para a mistura de tricaprilina e ácido mirístico, fazendo uso da metodologia aplicada à *PNL*, pode ser visualizado na Figura 24, onde é possível comparar os dados obtidos com essa técnica aos dados experimentais.

O sistema apresentado pela Figura 24 mostra somente a presença do ponto eutético, e como se pode visualizar se encontra deslocado à direita, nas proximidades da presença de tripalmitina pura, apresentando uma leve inclinação posterior a esse ponto. As curvas de fusão e de transição apresentam satisfatoriamente uma proximidade dos dados experimentais.

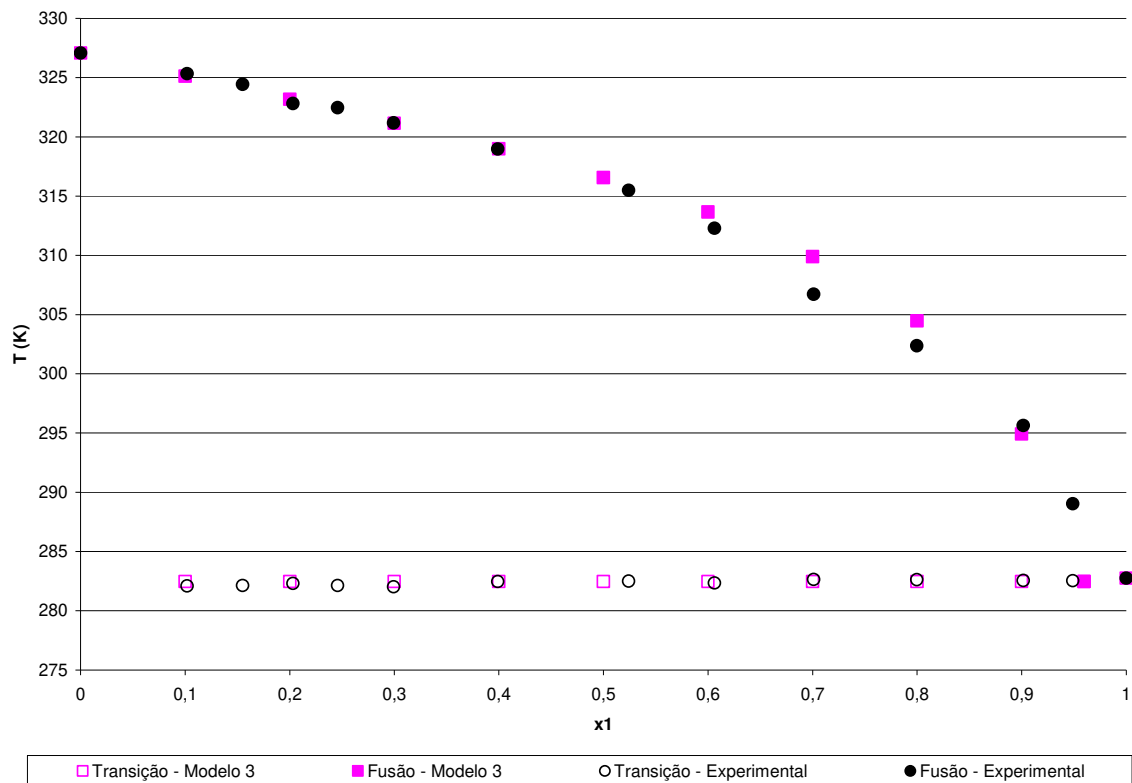


Figura 24: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de Tricaprilina (1) com ácido mirístico (2) - PNL

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Na Figura 25 estão apresentados os resultados obtidos com as condições de Kuhn-Tucker para o sistema em questão. Ao visualizá-la, verifica-se a proximidade entre os pontos dessa e da aplicação da *PNL* que, por sua vez, também se apresentam próximos aos dados experimentais, com um pequeno desvio no intervalo de fração molar de 0,6 a 0,8 de tricaprilina.

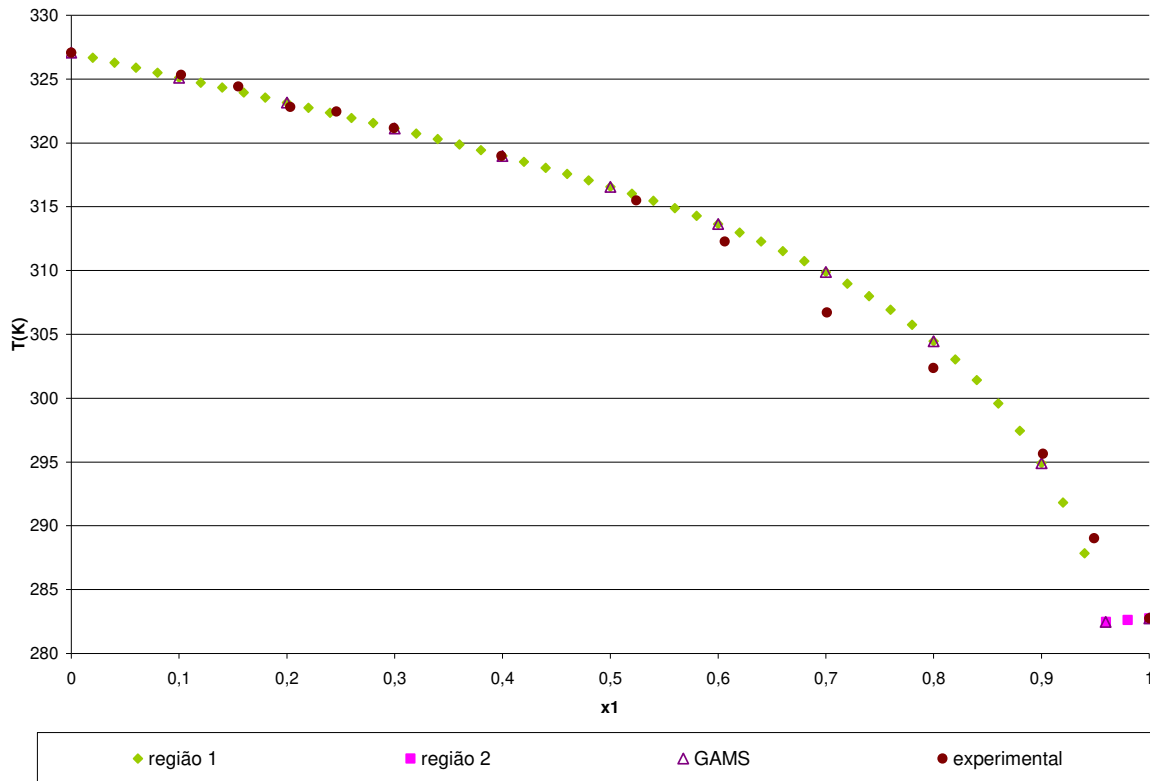


Figura 25: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de Tricaprilina (1) com ácido mirístico (2) - KT

O ponto eutético apresenta-se bastante evidente mesmo estando próximo à fração de tricaprilina pura.

5.4.2 – Sistema: Ácido palmítico x Triestearina

Aplicação do modelo de PNL

Utilizando essa metodologia, a Figura 26 apresenta os resultados obtidos comparados aos dados experimentais.

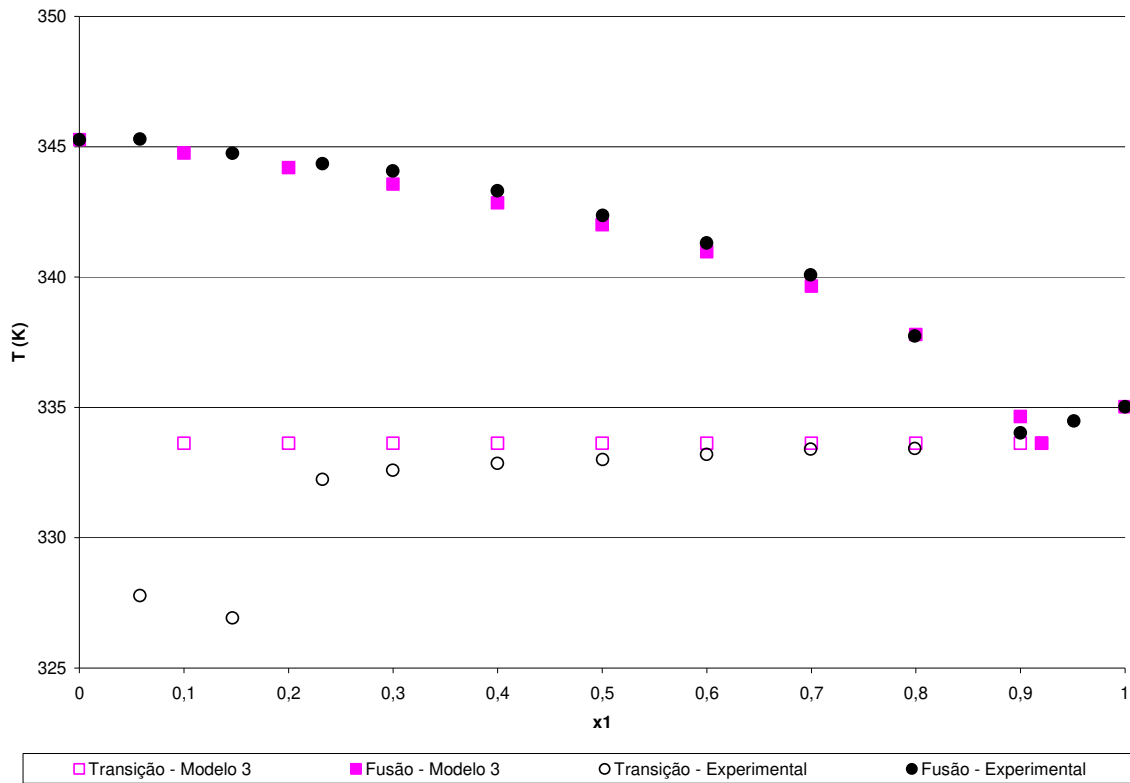


Figura 26: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido palmítico (1) com triestearina (2) - PNL

A mistura de ácido palmítico e triestearina, com o diagrama de fases disponível na Figura 26, apresenta o ponto eutético claramente definido. Os pontos obtidos para composição da curva de fusão são bastante próximos aos dados obtidos experimentalmente; o mesmo acontece para pontos que compõem a curva de transição, salvo os dois primeiros que apresentam uma diferença próxima a 8 K dos valores experimentais, provavelmente devido a alguma falha experimental.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Os resultados obtidos aplicando a esta metodologia para o sistema com ácido palmítico e triestearina estão disponíveis na Figura 27. Como essa metodologia obtém somente os pontos de total transição para a fase líquida, para eles, esta metodologia apresenta grande proximidade aos dados experimentais juntamente com os resultados obtidos com a metodologia utilizando a PNL. A presença somente das regiões 1 e 2 denotam a presença do ponto eutético.

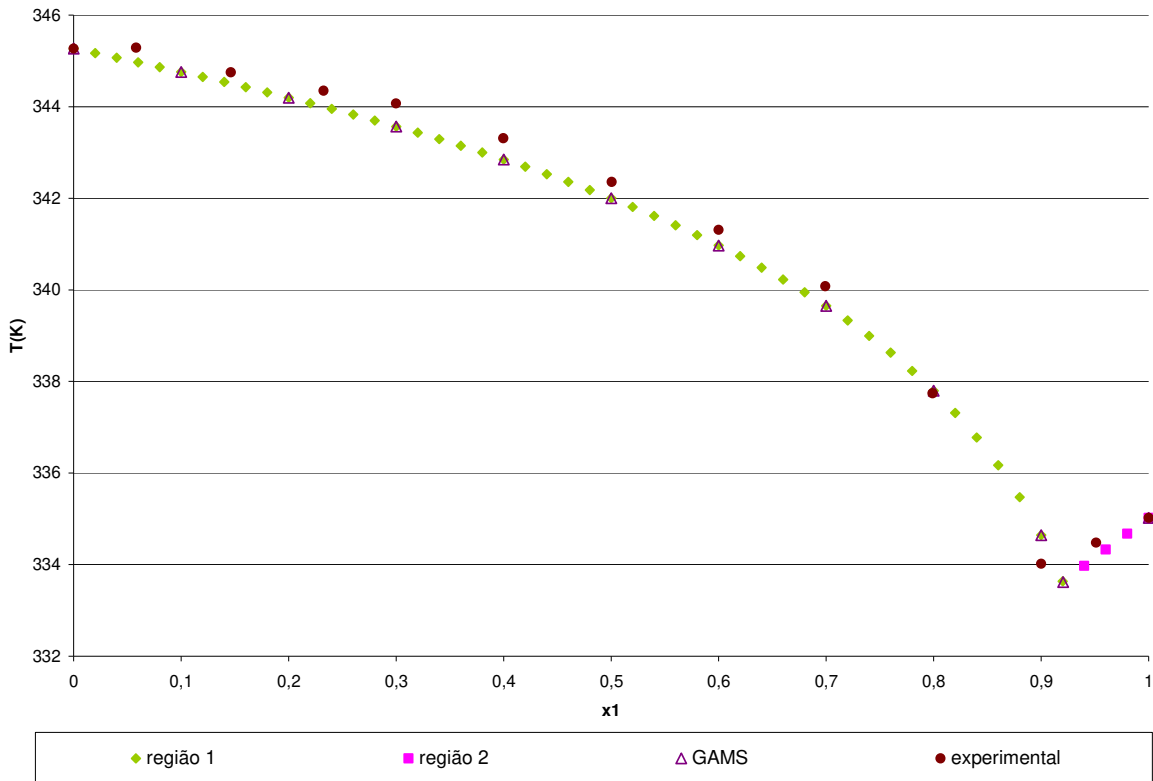


Figura 27: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido palmítico (1) com triestearina (2) - KT

5.4.3 – Sistema: Ácido linoléico x Triestearina

Aplicação do modelo de PNL

Com a aplicação da metodologia utilizando a *PNL* aplicada ao *GAMS*, foi possível obter o diagrama de fases do sistema em questão, esses estão apresentados juntamente com os dados obtidos experimentalmente (Figura 28).

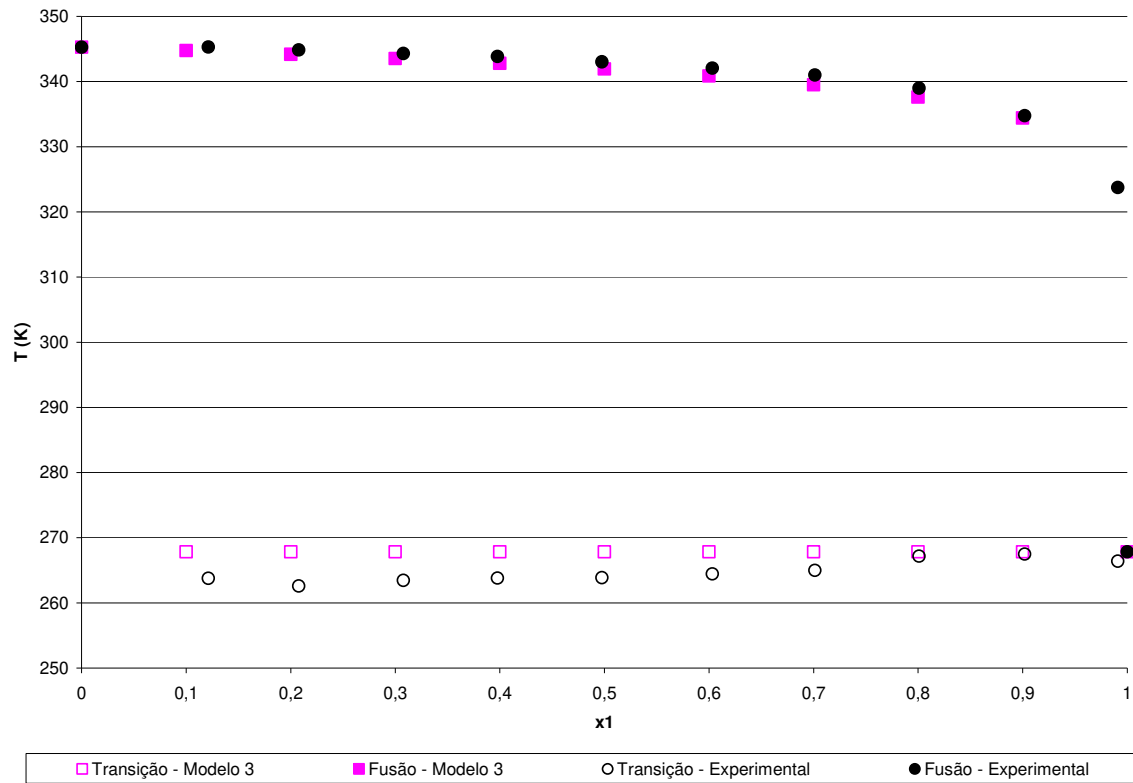


Figura 28: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido linoléico (1) com triestearina (2) - PNL

A Figura 28 representa o diagrama de fases formado pela mistura de ácido linoléico e triestearina. Neste diagrama, a transição de fase dos componentes sólidos diretamente para a fase líquida, característica que do ponto eutético, só é verificada na temperatura de fusão do componente 2 puro. Os dados obtidos pela aplicação do modelo 3 se mostram bastantes próximos aos dados obtidos experimentalmente.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Na Figura 29 é possível verificar os resultados obtidos ao aplicar as condições de Kuhn-Tucker ao sistema formado por ácido linoléico e triestearina. Nessa mesma figura estão disponíveis os dados experimentais (ROLEMBERG, 2002) juntamente com os dados obtidos com a aplicação em GAMS, que ao serem comparados, mostram grande proximidade entre eles. O ponto eutético se apresenta extremamente próximo à fração do componente 1 puro.

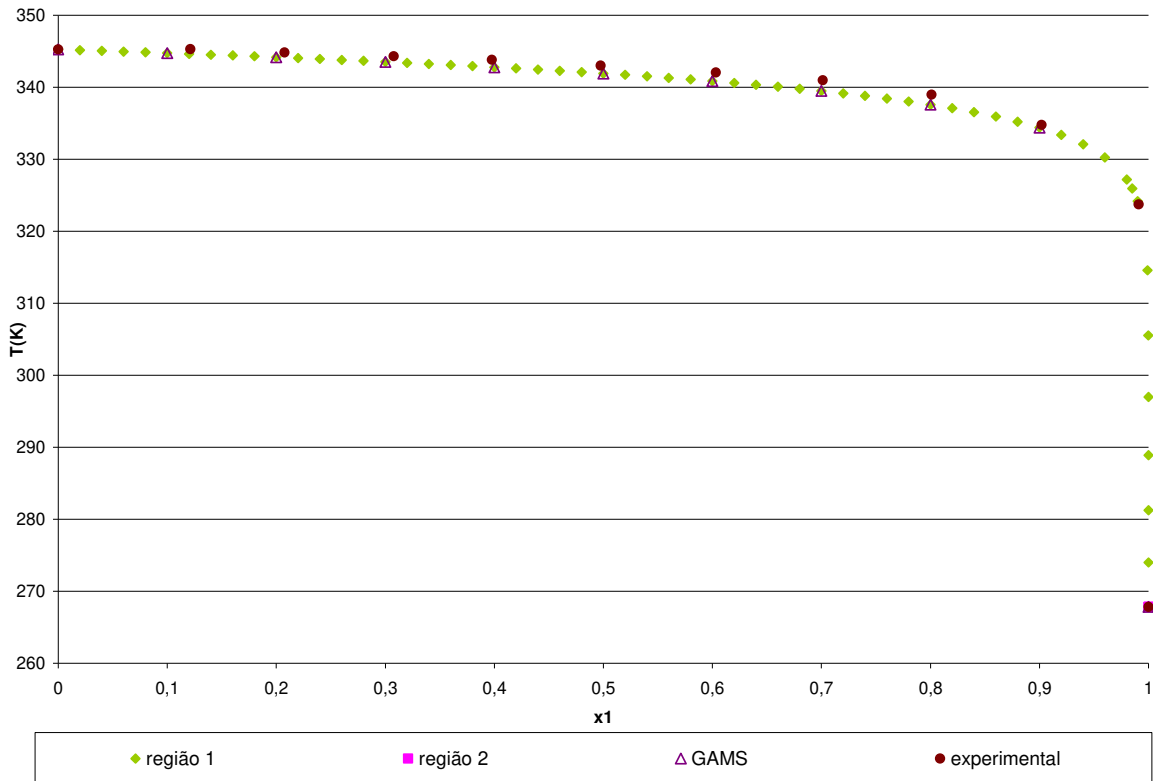


Figura 29: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de ácido linoléico (1) com triestearina (2) - KT

Para o estudo de caso com as misturas de ácidos graxos e triglicerídeos, novamente verifica-se a representatividade dos diagramas de fases determinados pelo modelo 3, aplicado a GAMS e também daqueles formados com a utilização dos modelos na fora das condições de Kuhn-Tucker, com bastante proximidade aos dados experimentais. Fica evidente a presença somente do ponto eutético.

5.5 - Estudo de caso 5: Misturas de triglicerídeos

ROLEMBERG (2002) determinou experimentalmente os diagramas de fase dos sistemas tripalmitina com triestearina e trioléina com tripalmitina, onde não houve a formação de compostos na fase sólida. Neste trabalho, os mesmos sistemas foram determinados novamente utilizando o modelo 3 para a metodologia com a programação não-linear e também para a aplicação do modelo às condições de

Kuhn-Tucker. Os dados que deram origem a estas curvas estão disponíveis nos apêndices e anexo.

5.5.1 – Sistema: Tripalmitina x Triestearina

Aplicação do modelo de PNL

A Figura 30 apresenta os resultados obtidos com a aplicação do modelo 3 em GAMS.

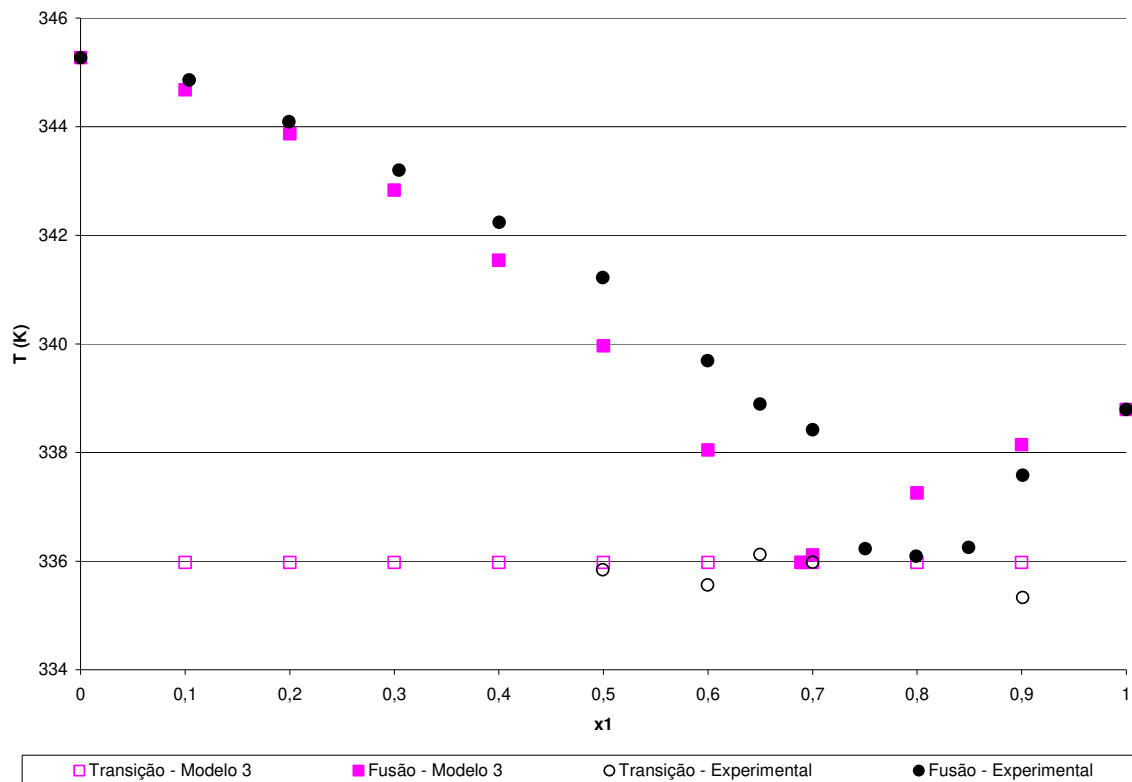


Figura 30: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de tripalmitina (1) com triestearina (2) - PNL

No diagrama formado pela mistura de tripalmitina e triestearina (Figura 18), é perceptível que o ponto eutético é deslocado para a esquerda, com uma diferença de aproximadamente 0,1 na fração de mistura ao comparar os dados obtidos pelo modelo 3 com os dados experimentais. Os pontos referentes à curva de transição também apresentam algumas diferenças, pois os obtidos experimentalmente só se encontram disponíveis a partir da fração 0,5, enquanto

que os determinados nesse trabalho iniciam-se desde a fração 0,1 e permanecem constantes na extensão das frações de mistura.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Para o sistema de tripalmitina e triestearina, os resultados obtidos com a aplicação desta metodologia apresentam os mesmos desvios encontrados com a metodologia que faz uso do GAMS.

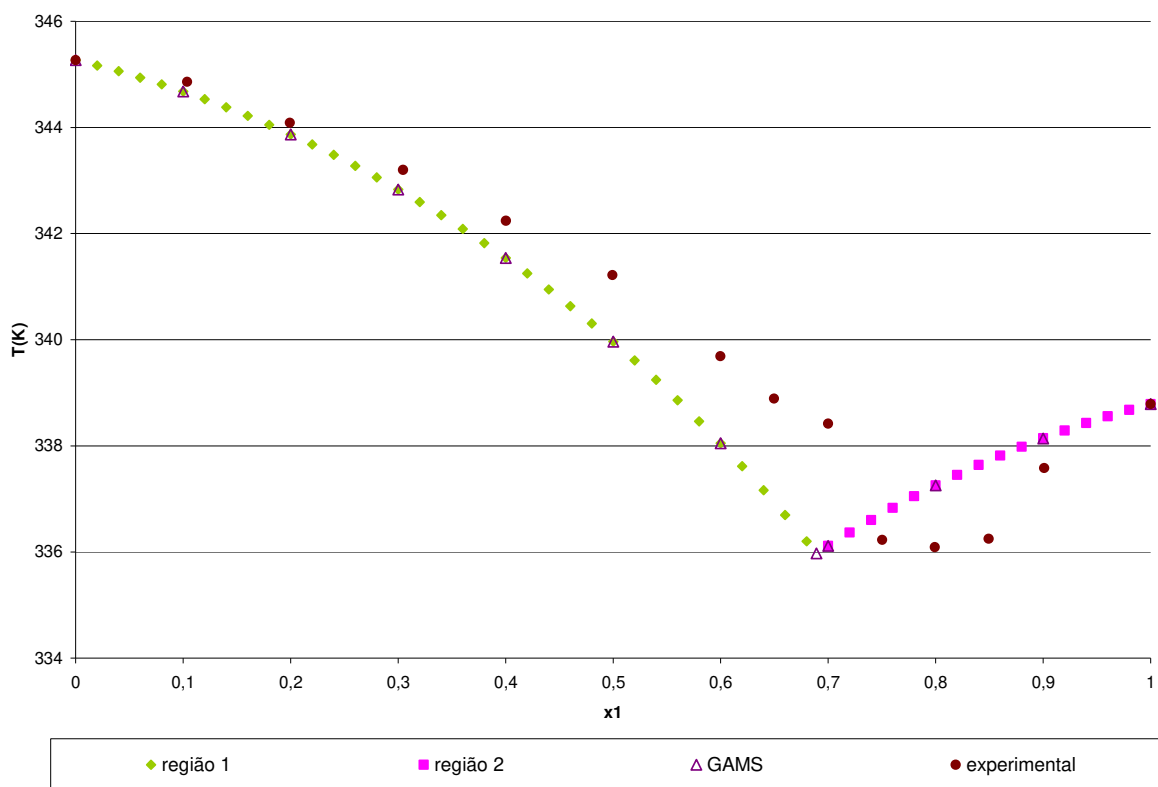


Figura 31: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de tripalmitina (1) com triestearina (2) - KT

Dessa forma, na Figura 31, pode-se verificar um deslocamento do ponto eutético para frações menores comparado aos resultados experimentais. Os resultados obtidos com as metodologias descritas nesse trabalho se sobrepõem.

5.5.2 – Sistema: Trioleína x Tripalmitina

Aplicação do modelo de PNL

A Figura 32 contém o diagrama de fases da mistura de trioleína e tripalmitina. Junto aos dados obtidos per esse método estão os dados experimentais para possibilidade de compará-los.

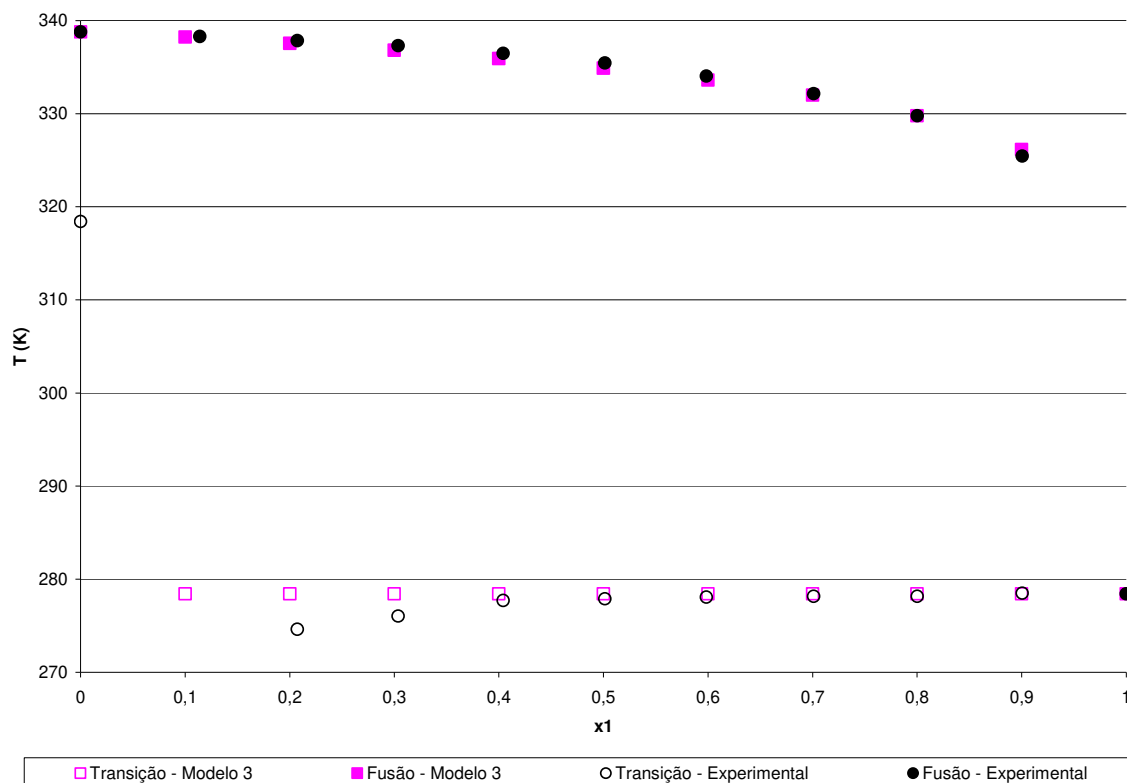


Figura 32: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de trioleína (1) com tripalmitina (2) - PNL

Esse diagrama pode ser comparado ao diagrama obtido da mistura de ácido linoléico e triestearina (Figura 29) mesmo que agora a mistura seja formada apenas por triglicerídeos. A característica em comum é a passagem direta dos compostos na fase sólida para a fase líquida somente quando se tem a presença do composto 1 puro, pois os pontos que compõem a curva de transição apresentam o mesmo valor do ponto de fusão do composto 1. A proximidade entre os dados determinados pela aplicação do modelo 3 e os obtidos experimentalmente é satisfatória, salvo o primeiro ponto de transição.

Aplicação das condições de Kuhn-Tucker

Ao aplicar as condições de Kuhn-Tucker para a mistura de trioleína e tripalmitina, obtiveram-se os resultados demonstrados na Figura 33. Eles estão acompanhados dos resultados obtidos experimentalmente e daqueles obtidos ao aplicar o modelo 3 ao GAMS para as possíveis comparações. Ao analisar a figura é nítida a proximidade entre as diferentes metodologias e destas aos pontos experimentais. O ponto eutético ocorre estritamente próximo à fração molar do componente 1 puro.

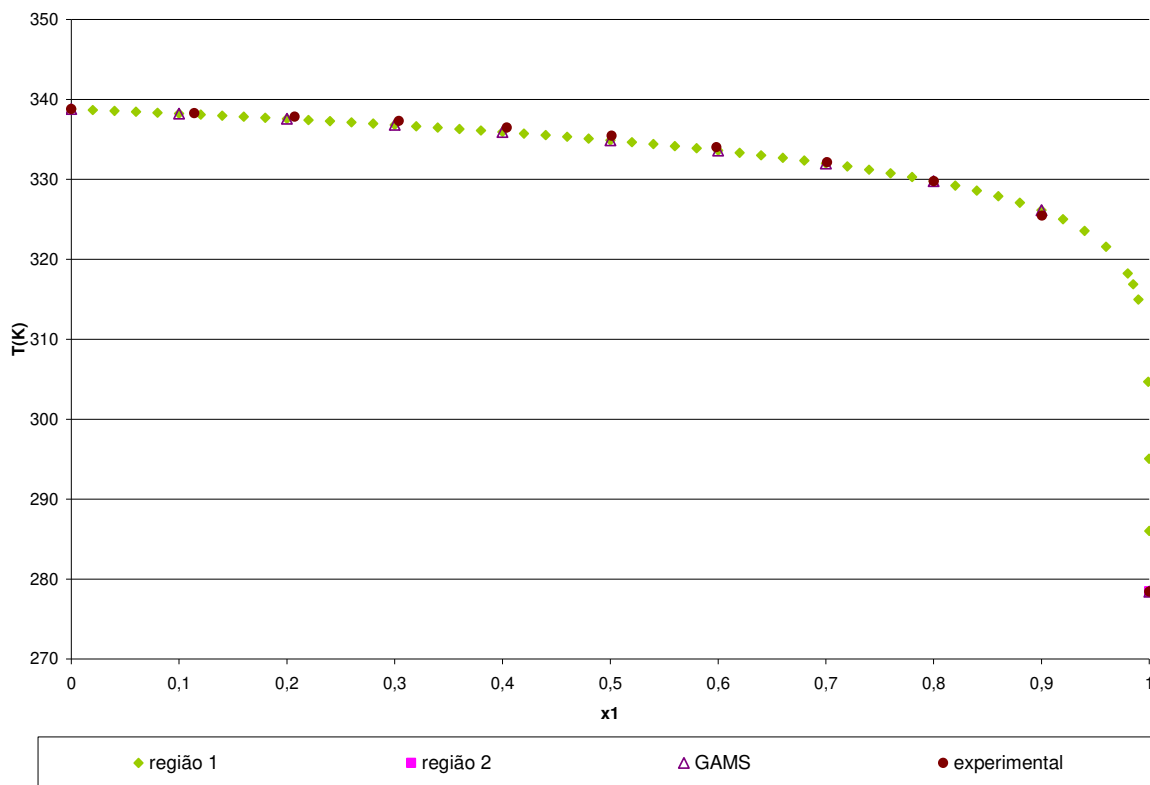


Figura 33: Diagrama do equilíbrio sólido-líquido para a mistura de trioleína (1) com tripalmitina (2) - PNL

Assim nos sistemas de triglicerídeos, como nos sistemas anteriores, houve uma boa concordância com os valores experimentais. Os pontos obtidos com o modelo 3, aplicado ao GAMS e os obtidos com a aplicação das condições de Kuhn-Tucker, juntamente pelas características das curvas experimentais, se confirma a não formação de compostos na fase sólida verificando-se somente o ponto eutético.

5.6 - Análise de sensibilidade paramétrica

A análise de sensibilidade paramétrica é o que permite avaliar a relevância dos parâmetros presentes em um modelo. Desta forma, ainda como parte dos resultados deste trabalho, foram realizadas análises para avaliação da equação geral que descreve o equilíbrio de fases (equação 2.10), com interesse em verificar a sensibilidade da variação da capacidade calorífica, o parâmetro Δc_p , já que segundo PRAUSNITZ (1986) esse termo pode ser desconsiderado.

A proposta dessa análise foi buscar um melhor aperfeiçoamento para o modelo 3, com aplicação em *GAMS*, para obtenção de resultados ainda mais satisfatórios.

Dessa forma o modelo 3:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 \cdot \mu_i^{s,\circ} - n_p^0 \cdot \Delta G_R^\circ + n_p^s \cdot \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot \left[B_i + \ln n_i^l - \ln \sum_{j=1}^{NC} n_j^l \right] + \frac{\sum_{i < j}^{NC} A_{ij} \cdot n_i^l \cdot n_j^l}{\sum_{j=1}^{NC} n_j^l},$$

passa a assumir um B_i igual a $B_i = \frac{\Delta h_f}{R \cdot T_t} \cdot \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta c_p}{R} \cdot \ln \frac{T_t}{T}$, que é a forma completa da equação e não mais aquela utilizada truncando-a no primeiro termo, desconsiderando os termos com a presença do Δc_p .

Para essa análise, foi escolhido apenas um sistema binário, a mistura de ácido cáprico e ácido esteárico, e a ele foram aplicadas diferentes variações de c_p 's para verificar a sensibilidade deste parâmetro.

Pela ausência de dados de Δc_p na literatura (ATKINS, 1994; MOORE, 1976; SILBEY *et al*, 2005; CASTELLAN, 1975) para os compostos em questão, optou-se por considerar variações de 10 em 10 J/mol.K para mais e para menos, sendo que os valores escolhidos foram:

$$\Delta c_p = \begin{cases} -30 & 30 \\ -20 & \text{e} & 20 \text{ J/mol.K} \\ -10 & 10 \end{cases}$$

Todos os resultados obtidos para as seis variações propostas de Δc_p , também aqueles obtidos ao desconsiderar esse parâmetro, estão apresentados na Figura 34, os dados obtidos experimentalmente também estão demonstrados.

Ao analisar a Figura 34, verifica-se uma grande proximidade entre todas as linhas de tendências dos resultados obtidos, mesmo com as maiores variações, com algumas até imperceptíveis, sobrepostas a outras, não havendo diferenças significativas entre elas.

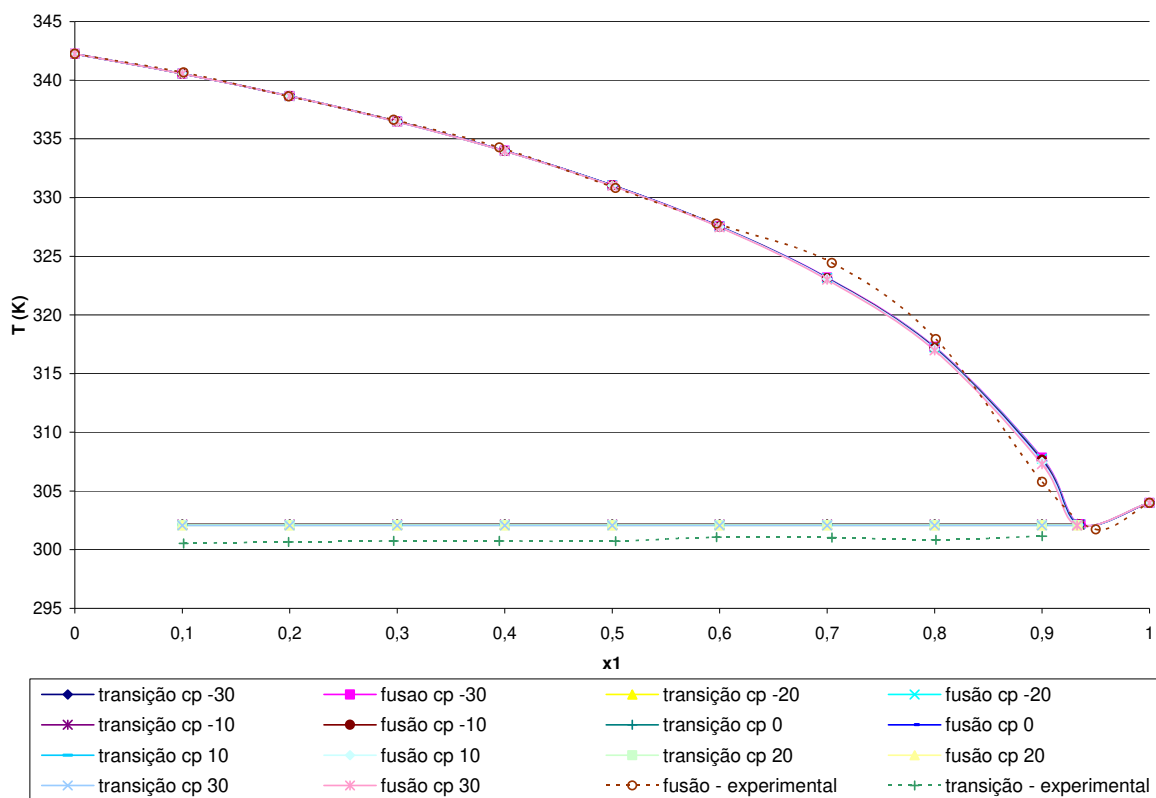


Figura 34: Diagrama comparativo com variações de Δc_p para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido esteárico (2)

Mesmo com os resultados obtidos, ainda foram realizados testes extrapolando os valores de Δc_p para -100 e 100 cal/mol.K (aproximadamente 419 J/mol.K). Os resultados obtidos estão disponíveis na Figura 35. Ao analisar esta figura, o que se pode verificar é que mesmo com valores absurdamente altos para a variação da capacidade calorífica, ainda assim o desvio entre os resultados é pequeno. Com essas linhas de tendência, ainda podemos salientar que a maior

proximidade dos dados experimentais, para essa variação de Δc_p , ainda ocorre quando esse parâmetro é desconsiderado.

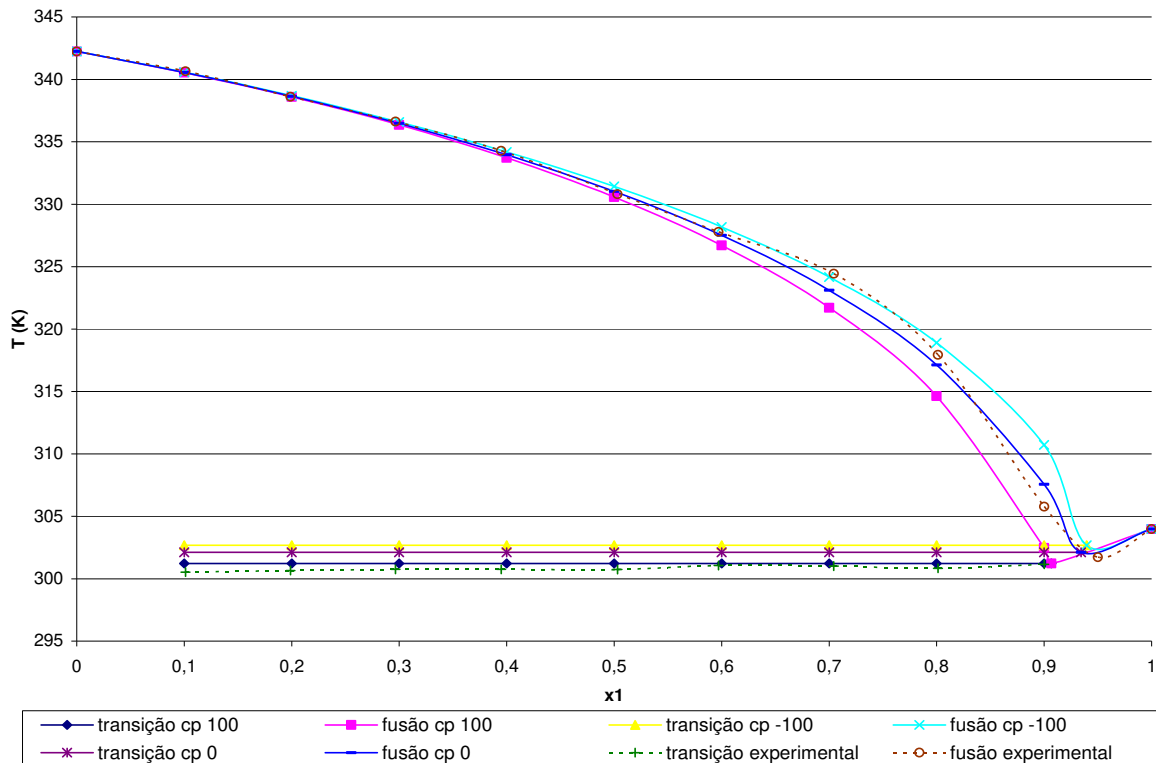


Figura 35: Diagrama comparativo com extrapolação das variações de Δc_p para a mistura de ácido cáprico (1) com ácido esteárico (2)

Assim, com os resultados obtidos nas Figuras 34 e 35, pode-se afirmar que o parâmetro Δc_p não interfere nos diagramas de fases determinados nesse trabalho, de forma que a aproximação com o truncamento da equação já no primeiro termo, desconsiderando os termos com Δc_p é bastante satisfatória, de acordo com PRAUSNITZ (1986). Dessa maneira, essa aproximação é válida e leva a resultados precisos. Isso justifica sua utilização no item 4.2 na aplicação das condições de Kuhn-Tucker.

5.7 - Cálculo da Média do Desvio Absoluto

Os resultados numéricos obtidos para a temperatura de fusão para cada estudo de caso, com a aplicação, tanto da metodologia de PNL, quanto com as condições de KT, também foram comparados com os resultados experimentais obtidos por ROLEMBERG (2002) através do cálculo da Média do Desvio Absoluto (MDA), definida por:

$$MDA = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|T_{i,exp} - T_{i,calc}|}{T_{i,exp}} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

A tabela 6 apresenta os valores de MDA para todos os estudos de caso apresentados neste trabalho, para as duas metodologias propostas e também para os próprios valores calculados por ROLEMBERG (2002), que embora com outra metodologia, também utiliza a aproximação descrita por SLAUGHTER e DOHERTY (1995).

Ao verificar a Tabela 6, nota-se que o desvio obtido para cada mistura nas diferentes comparações, são, muitas vezes, extremamente próximos; o que denota as metodologias apresentam praticamente os mesmos resultados e que estes estão próximos aos dados experimentais. Assim, agora numericamente, pode-se afirmar que os diagramas de fases formados apresentam uma grande proximidade entre si.

Tabela 6: Média do Desvio Absoluto (MDA) deste trabalho e de ROLEMBERG (2002)

<i>Mistura</i>	MDA - PNL (%)	MDA - KT (%)	MDA - ROLEMBERG (%)
Ácido Cáprico + Ácido Láurico	0,166	0,164	0,154
Ácido Cáprico + Ácido Mirístico	0,248	0,250	0,291
Ácido Mirístico + Ácido Palmítico	0,152	0,149	0,142
Ácido Cáprico + Ácido Palmítico	0,237	0,231	0,260
Ácido Cáprico + Ácido Esteárico	0,154	0,152	0,173
Ácido Oléico + Ácido Cáprico	0,190	0,192	0,219
Ácido Oléico + Ácido Esteárico	0,068	0,069	0,077
Ácido Linoléico + Ácido Oléico	0,038	0,039	0,050
Ácido Oléico + Ácido Elaídico	0,190	0,188	0,197
Tricaprilina + Ácido Mirístico	0,291	0,291	0,266
Ácido Palmítico + Triestearina	0,091	0,090	0,105
Ácido Linoléico + Triestearina	0,218	0,217	0,253
Tripalmitina + Triestearina	0,215	0,215	0,211
Trioleína + Tripalmitina	0,088	0,093	0,122

Capítulo 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Como objetivo desse trabalho, os diagramas de fases para misturas graxas binárias de ácidos graxos e triglicérides foram determinados pela minimização da energia livre de *Gibbs*, sendo que todos os diagramas de fases determinados pelas metodologias apresentadas demonstraram uma grande proximidade aos dados experimentais obtidos por ROLEMBERG (2002).

Com a aplicação da metodologia desenvolvida na forma de Programação Não-linear, aplicada em *GAMS*, nas misturas que apresentam a formação de composto na fase sólida, ou seja, que apresentam a formação de peritérico, o modelo 3, apresentado na seção 4.1.3, foi capaz de representar satisfatoriamente este fenômeno, mesmo em casos onde se apresenta grande dificuldade de se prever esse ponto pelos modelos usualmente encontrados na literatura.

Ainda com essa mesma metodologia, nas misturas em que não ocorre reação, em que não se detecta a formação do composto sólido intermediário, a fase sólida pode ser considerada ideal, visto que o modelo 2, disponibilizado na seção 4.1.2, apresenta exatamente os mesmos resultados encontrados com o modelo 3. Por outro lado, com essa evidência pode-se afirmar ainda com maior convicção a boa representatividade e robustez do modelo 3, pois esse é capaz de detectar ou não a presença de formação de sólidos intermediários.

Deve-se ressaltar que opção por utilizar o *GAMS* foi bastante recompensadora, visto que juntamente com a escolha do solver *CONOPT*, os resultados obtidos são bastante significativos, além das facilidades que a utilização dessa linguagem de programação apresenta, comparada a outros tipos de linguagem. Outra evidência de superioridade dessa linguagem de programação é que, com a aplicação do modelo utilizado, é possível obter as composições da mistura nas respectivas fases, devido ao tipo de disposição das variáveis, pois esse método é capaz de detectar a composição do composto intermediário, composto *P* (produto), caracterizado pelo ponto peritérico, em qualquer temperatura em que ele existir.

Ao verificar a metodologia com a aplicação das condições de Kunh-Tucker, foi possível constatar que esta também tem uma aplicabilidade confiável, tanto para as misturas com presença do ponto peritético quanto àquelas somente com a presença do ponto eutético, visto que com a aplicação das restrições para cada região, automaticamente os resultados denotam ou não a presença do sólido intermediário.

Como vantagem, pode-se ressaltar que a metodologia desenvolvia em PNL é mais generalizada, podendo ser aplicada a qualquer outro tipo de linguagem programação, não só ao GAMS e mais que isso, qualquer função em T pode ser calculada, já que esse é um parâmetro na forma de PNL. Por outro lado, a metodologia com a utilização das condições de KT, apresenta uma maior facilidade de resolução e aplicação, devido à utilização da aproximação sugerida por PRAUSNITZ (1986), que considera a variação da capacidade calorífica nula, comprovada nesse trabalho através da análise de sensibilidade paramétrica (seção 5.6).

Como seqüência desse trabalho, pretende-se desenvolver um método de ajuste de parâmetros, para que seja possível obter todos os parâmetros utilizados como dados iniciais e não mais utilizar parâmetros obtidos por outros autores. Ainda, será verificado a possibilidade de testar outros modelos capazes de representar a fase sólida.

Pretende-se também testar as metodologias desenvolvidas para outras misturas graxas binárias. Será feita a busca por outros dados experimentais, caso seja encontrado, até de outros autores, para que esses possam ser comparados com os resultados que serão obtidos pelo modelo proposto, para que sua capacidade de determinação de diagrama de fases, mais uma vez, seja comprovada.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W., *Physical Chemistry*, Fifth Edition, Oxford University Press, New York, 1994.

AVRIEL, M., *Nonlinear Programming – Analysis and Methods*, Prentice-hall, inc., New Jersey, 1976.

BAZARRA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M.; *Nonlinear Programming – Theory and Algorithms*, John Wiley & Sons, Second Edition, 1993.

BEHZADI, B.; GHOTBI C.; GALINDO, A., *Application of the simplex simulated annealing technique to nonlinear parameter optimization for the SAFT-VR equation of state*, Chemical Engineering Science, vol. 60, pp. 6607 – 6621, 2005.

BOROS, L. A. D., *Modelagem Matemática e Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Sistemas Graxos*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – FEQ – Unicamp (2005).

BROOKE, A.; KENDRICK, D.; MEERAUS, A.; RAMAN, R., *GAMS: a user's guide*, GAMS Development Corporation, Washington, 1998.

BRUIN, S., *Phase equilibria for food product and process desing*, Fluid Phase Equilibria, vol. 158-160, pp. 657-671, 1999.

CASTELLAN, G. W., *Físico-Química*, Volume 1, Editora LTC S.A., Rio de Janeiro, 1975

COSTA, M. C., *Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Sólido-Líquido de Misturas Binárias de Ácidos Graxos Saturados usando Calorimetria*

Exploratória Diferencial, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - FEQ - Unicamp (2004).

DRUMMOND, D. M. D., *Otimização para o posicionamento dos equipamentos do circuito de massa na fabricação de papel Tissue*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - FEQ - Unicamp (2004).

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON L. S., *Optimization of chemical processes*, McGraw-Hill, 2nd edition, New York, 2001

FLOUDAS, C. A.; *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization - Fundamentals and Applications*, Oxford University Press, New York, 1995.

GOFF, M. J.; SUPPES, G. J.; DASARI, M. A., *Interpreting freezing point depression of stearic acid and methyl stearate*, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 238, pp. 149-156, 2005.

GUIRARDELLO, R., *Otimização Aplicada à Indústria*, Apostila, 2006.

HUANG, C. C.; CHEN, Y. P., *Measurements and model prediction of the solid}liquid equilibria of organic binary mixtures*, *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp. 3175-3185, 2000.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; SAKA, S., *Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition*, *Fuel*, vol. 85, pp. 1666-1670, 2006.

KOKSOY, O., *A nonlinear programming solution to robust multi-response quality problem*, *Appl. Mathematics and Computation*. (2007), doi:10.1016/j.amc.2007.06.023.

LOPES, J. C. A.; BOROS, L.; KRÄHENBÜHL, M. A.; MEIRELLES, A. J. A.; DARIDON, J. L.; PAULY J.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P.; *Prediction of Cloud Points of Biodiesel*, Energy & Fuels, 2007.

MOORE, W. J., *Físico Química*, Volumes 1 e 2, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1976.

NYVLT, J., *Solid-Liquid Phase Equilibria*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, Second Edition, Prentice-Hall PTR, 1986.

PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E.; *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, Fifth Edition, McGraw-Hill, New York, 2003.

RANGAIAH, G.P., *Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems*, Fluid Phase Equilibria, vol. 187-188, pp. 83-109, 2001.

ROLEMBERG, M. P., *Equilíbrio Sólido-Líquido de Ácidos Graxos e Triglicerídios: Determinação Experimental e Modelagem* Tese de Doutorado em Engenharia Química - FEQ - Unicamp (2002).

SILBEY, R. J.; ALBERTY, R. A.; BAWENDI, M. G., *Physical Chemistry*, Fourth Edition, Ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.

SLAUGHTER, D. W.; DOHERTY, M. F., *Calculation of Solid-liquid Equilibrium and Crystallization Paths for Melt Crystallization Processes*, Chemical Engineering Science, Vol 50, N° 11, pp 1679-1694, 1995.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, Quinta Edição, Editora LTC, 2000.

WALAS S. M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston - USA, 1985.

WILSON, G. M., *Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*, J. Am. Chem. Soc., vol. 86, pp. 127-130, 1964.

WON, K. W. *Thermodynamic model of liquid-solid equilibria for natural fats and oils*. Fluid Phase Equilibria, Vol. 82, pp. 261-273, 1993.

www.gams.com

Apêndice 1 – Análise de convexidade e ótimo global

1 - Condições de Kuhn-Tucker (Condições Necessárias para o Ótimo Global)

As condições de Kuhn-Tucker podem ser utilizadas para encontrar o ótimo global. São consideradas condições necessárias para obtenção deste ponto (EDGAR *et al.*, 2001), porém não são suficientes. Essa série de condições necessárias para otimização de problemas de programação não linear são baseadas no conceito de que mudanças não permitidas nas variáveis do problema podem melhorar a função objetivo para obtenção do ótimo local (PETERS *et al.*, 2003).

Para problemas que contém, juntamente com a função objetivo, equações e inequações como restrição, as condições de Kuhn-Tucker são declaradas como segue (EDGAR *et al.*, 2001):

Tomando o problema:

$$\begin{aligned} \text{Minimização:} & \quad f(\mathbf{x}) \\ \text{sujeita as condições:} & \quad h_i(\mathbf{x}) = b_i \quad (i = 1, \dots, m) \\ & \quad g_j(\mathbf{x}) \leq c_j \quad (j = 1, \dots, r) \end{aligned} \quad (\text{A01})$$

Os multiplicadores de Lagrange são definidos como λ_i , associado com as igualdades, e u_j para as desigualdades, e da função Lagrangiana, tem-se:

$$L(\mathbf{x}, \lambda, u) = f(\mathbf{x}) + \sum_{i=1}^m \lambda_i [h_i(\mathbf{x}) - b_i] + \sum_{j=1}^r u_j [g_j(\mathbf{x}) - c_j] \quad (\text{A02})$$

Então, se x^* é um mínimo local do problema definido, existe os vetores dos multiplicadores de Lagrange λ^* e u^* , tal que x^* é um ponto estacionário da função $L(\mathbf{x}, \lambda^*, u^*)$, que é:

$$\nabla_x L(x^*, \lambda^*, u^*) = \nabla f(x^*) + \sum_i^m \lambda_i^* \nabla h_i(x^*) + \sum_{j=1}^r u_j^* \nabla g_j(x^*) = 0 \quad (\text{A03})$$

E como uma influência complementar as desigualdades:

$$\begin{aligned} u_j^* &\geq 0 \\ u_j^* \cdot [g_j(x^*) - c_j] &= 0 \quad (j = 1, \dots, r) \end{aligned} \quad (\text{A04})$$

Conceitualmente, as condições de Kuhn-Tucher, primeiramente, significam que todo movimento ou tendência de mudança da função objetivo são equilibradas para o ótimo. Além disso, a solução ótima de um problema de programação não linear deve satisfazer todas as restrições do problema. E ainda, em caso de igualdade, o ponto ótimo deve existir na restrição de igualdade; e em caso de desigualdade, a influência das restrições de desigualdade é unidirecional. E, por fim, restrições adicionais são muitas vezes necessárias, um uso comum desse tipo é que as restrições do gradientes tem que ser linearmente dependentes (PETERS *et al*, 2003).

2 - Análise de Convexidade (Condições Suficientes para o Ótimo Global)

Para um problema de otimização na forma:

$$\min f(\mathbf{z}) \quad (\text{A05})$$

sujeito às condições:

$$h_j(\mathbf{z}) = 0 \quad j = 1, \dots, m \quad (\text{A06})$$

$$g_j(\mathbf{z}) \leq 0 \quad j = m + 1, \dots, n \quad (\text{A07})$$

onde $f(\mathbf{z})$ é convexo, $h_j(\mathbf{z})$ são lineares, e $g_j(\mathbf{z})$ são convexas, pode-se afirmar que o mínimo local é também o mínimo global (EDGAR *et al.*, 2001; BAZARRA *et al.*,

1993). Considerando estas condições, ainda, se as condições de Kuhn-Tucker forem satisfeitas no ponto $\bar{\mathbf{z}}$, essa solução $\bar{\mathbf{z}}$ é o mínimo global (BAZARRA *et al*, 1993).

Para misturas binárias de componentes 1 e 2 (com composição inicial n_1^0 e n_2^0 , respectivamente), nas quais podem ser formadas o composto intermediário P, composto este existente somente na fase sólida (com $n_p^0 = 0$); o modelo termodinamico apresentado na secção 4.2.2 é dado por:

$$G = (n_1^0 \cdot \mu_1^{s,\circ} + n_2^0 \cdot \mu_2^{s,\circ}) - n_p^0 \cdot \Delta G_R^\circ + n_p^s \cdot \Delta G_R^\circ + R \cdot T \cdot \left[n_1^l \cdot (B_1 + \ln n_1^l - \ln(n_1^l + n_2^l)) + n_2^l \cdot (B_2 + \ln n_2^l - \ln(n_1^l + n_2^l)) \right] + \frac{A_{12} \cdot n_1^l \cdot n_2^l}{(n_1^l + n_2^l)} \quad (\text{A08})$$

sujeito às condições:

$$n_1^s + n_1^l - \nu_1 \cdot n_p^s = n_1^0 \quad (\text{A09})$$

$$n_2^s + n_2^l - \nu_2 \cdot n_p^s = n_2^0 \quad (\text{A10})$$

$$-n_1^l \leq 0 \quad (\text{A11})$$

$$-n_2^l \leq 0 \quad (\text{A12})$$

$$-n_1^s \leq 0 \quad (\text{A13})$$

$$-n_2^s \leq 0 \quad (\text{A14})$$

$$-n_p^s \leq 0 \quad (\text{A15})$$

O vetor \mathbf{z} é dado por:

$$\mathbf{z}^t = (n_1^l, n_2^l, n_1^s, n_2^s, n_p^s) \quad (\text{A16})$$

As restrições (A05) - (A11) são lineares e também convexas. Para verificar a convexidade de G , considera-se que:

$$f(\mathbf{z}) = f_1(\mathbf{z}) + f_2(\mathbf{z}) \quad (\text{A17})$$

Se ambos, $f_1(\mathbf{z})$ and $f_2(\mathbf{z})$ são convexas, então $f(\mathbf{z})$ é convexo (porém o inverso pode não ser verdadeiro), considerando então:

$$f_1(\mathbf{z}) = (n_1^0 \cdot \mu_1^{s,\circ} + n_2^0 \cdot \mu_2^{s,\circ}) - n_p^0 \cdot \Delta G_R^\circ + n_p^s \cdot \Delta G_R^\circ \quad (\text{A18})$$

$$f_2(\mathbf{z}) = R \cdot T \cdot \left[n_1^l \cdot (B_1 + \ln n_1^l - \ln(n_1^l + n_2^l)) + n_2^l \cdot (B_2 + \ln n_2^l - \ln(n_1^l + n_2^l)) \right] + \frac{A_{12} \cdot n_1^l \cdot n_2^l}{(n_1^l + n_2^l)} \quad (\text{A19})$$

Nota-se que $f_1(\mathbf{z})$ é convexa, desde que $f_1(\mathbf{z})$ seja uma função linear em n_p^s .

A convexidade de $f_2(\mathbf{z})$ pode ser analisada por uma matriz Hessiana, dada por:

$$\mathbf{H}_{f_2} = \begin{bmatrix} \frac{R \cdot T}{n_1^l} - \frac{R \cdot T}{(n_1^l + n_2^l)} - 2 \cdot \frac{A_{12} \cdot (n_2^l)^2}{(n_1^l + n_2^l)^3} & -\frac{R \cdot T}{(n_1^l + n_2^l)} + 2 \cdot \frac{A_{12} \cdot n_1^l \cdot n_2^l}{(n_1^l + n_2^l)^3} \\ -\frac{R \cdot T}{(n_1^l + n_2^l)} + 2 \cdot \frac{A_{12} \cdot n_1^l \cdot n_2^l}{(n_1^l + n_2^l)^3} & \frac{R \cdot T}{n_2^l} - \frac{R \cdot T}{(n_1^l + n_2^l)} - 2 \cdot \frac{A_{12} \cdot (n_1^l)^2}{(n_1^l + n_2^l)^3} \end{bmatrix} \quad (\text{A20})$$

desde que a matriz dependa somente de n_1^l e n_2^l (exatamente, a matriz é de ordem 5x5, mas todos os outros elementos são nulos).

A função é convexa se, e somente se, a matriz Hessiana for positiva definida (BAZARRA *et al*, 1993), e a matriz Hessiana é positiva definida se, e somente se, os auto-valores forem não negativos (BAZARRA *et al*, 1993). A matriz descrita em (A20) tem os auto-valores:

$$\lambda_1 = 0 \quad (\text{A21})$$

$$\lambda_2 = \frac{(n_1^l)^2 + (n_2^l)^2}{(n_1^l + n_2^l)^2} \cdot \left[\frac{(n_1^l + n_2^l)^2}{n_1^l \cdot n_2^l} - 2 \cdot \frac{A_{12}}{R \cdot T} \right] \quad (\text{A22})$$

Para qualquer combinação entre $n_1^l > 0$ e $n_2^l > 0$, tem-se:

$$\frac{(n_1^l + n_2^l)^2}{n_1^l \cdot n_2^l} \geq 4 \quad (\text{A23})$$

Portanto, o valor do auto-valor λ_2 será não negativo ($\lambda_2 \geq 0$) para qualquer valor de $n_1' > 0$ e $n_2' > 0$, se:

$$\frac{A_{12}}{R \cdot T} \leq 2 \quad (\text{A24})$$

É possível modelar o equilíbrio líquido-líquido com o modelo de Margules caso A_{12} viole a restrição (A24) (WALAS, 1985). Entretanto, esse tipo de equilíbrio não é o foco deste trabalho.

Portanto, se a restrição (A24) for satisfeita, o problema é considerado convexo e desta forma, as condições de Kuhn-Tucker são necessárias e suficientes para encontrar o mínimo global e o ponto de equilíbrio (EDGAR *et al.*, 2001; BAZARRA *et al.*, 1993).

Apêndice 2 - Implementação em GAMS

\$offlisting

\$include compostos

\$include inicial → i.e. parameters
 ni(i) numero de moles inicial de i
 /ac_oleico 5.00
 ac_elaidico 5.00
 produto 0.00 /;

\$include dados

\$include Tfusao → i.e. parameters
 Tf(i) Temperatura de fusao (K)
 /ac_oleico 327.07
 ac_elaidico 335.02/;

\$include Hfusao

\$include Gibbs

\$include parametros

parameter A(i) fugacidades para o equilibrio solliq sem reacao quimica;

$$A(i)k(i) = (DH(i)/(R*Tf(i)))*((Tf(i)/T)-1);$$

variables

ns(i) numero de moles de i na fase solida i
nl(i) numero de moles da fase liquida
nlt numero total de moles na fase liquida
nst numero total de moles na fase solida
B(i) variavel auxiliar
z energia livre de gibbs;

positive variables ns,nl;

equations

gibbs define a funcao objetivo
bl numero de moles da fase liquida
bs numero de moles da fase solida
bc(i) numero de moles de cada componente
aux(i) equacao auxiliar para insercao dos parametros de margules;

gibbs.. z =e= (ns('produto')*DG/(R*T)) +

```
sum(i$k(i),nl(i)*A(i)+nl(i)*log(nl(i)+delta)+nl(i)*(B(i)/(nlt+delta)))-  
nlt*log(nlt+delta) ;
```

```
bl ..          nlt =e= sum(i,nl(i)) ;
```

```
bs ..          nst =e= sum(i,ns(i)) ;
```

```
bc(i) ..      ni(i) =e= ns(i)$k(i) + nl(i) + ns('produto')$k(i) ;
```

```
aux(i)$k(i) ..      B(i) =e= sum(j,AM(i,j)*nl(j))/(2*R*T) ;
```

```
model MG /all/;
```

```
$include estimativa
```

```
option solprint = off;
```

```
option limcol = 0;
```

```
option limrow = 0;
```

```
option decimals = 5;
```

```
solve MG using NLP minimizing z;
```

```
display a;
```

```
display AM;
```

```
display B.l;
```

```
display ns.l, nl.l, nst.l, nlt.l;
```


Anexo 1 – Diagramas de Fases – Aplicação da PNL

- Para mistura binária: Ácido Cáprico e Ácido Láurico

Tabela 7: Valores calculados para ácido cáprico e láurico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	316,65
0,1	292,347	314,23
0,2	292,347	311,949
0,3	292,347	308,383
0,4	292,347	304,816
0,5	292,347	300,666
0,6	292,347	295,726
0,6583	292,347	292,347
0,7	292,347	294,05
0,8	292,347	297,995
0,9	292,347	301,064
1	-	303,98

Tabela 8: Valores calculados para ácido cáprico e láurico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	316,65
0,1	296,758	314,169
0,2	296,758	311,249
0,3	296,758	307,837
0,4	296,758	303,855
0,45	296,758	301,615
0,5	296,758	299,182
0,55	294,067	296,735
0,6	294,067	296,308
0,65	294,067	295,574
0,7	294,067	294,495
0,75	294,067	295,495
0,8	294,067	297,468
0,9	294,067	300,986
1	-	303,98

Tabela 9: Dados Experimentais de ácido cáprico e láurico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	316,65
0,0977	295,84	314,57
0,206	296,01	311,52
0,2989	296,53	308,66
0,3986	296,72	304,79
0,4457	296,87	302,8
0,5131	293,08	297,15
0,553	293,02	296,77
0,5986	293,97	296,31
0,6529	294,13	295,33
0,7003	-	294,69
0,7516	-	294,35
0,799	294,15	297,74
0,9015	293,04	301,69
1	-	303,98

- Para mistura binária: Ácido Cáprico e Ácido Mirístico

Tabela 10: Valores calculados para ácido cáprico e mirístico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	327,07
0,1	295,905	324,913
0,2	295,905	322,355
0,3	295,905	319,348
0,4	295,905	315,819
0,5	295,905	311,661
0,6	295,905	306,69
0,7	295,905	300,572
0,7621	295,905	295,905
0,8	295,905	297,409
0,9	295,905	300,971
1	-	303,98

Tabela 11: Valores calculados para ácido cáprico e mirístico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	327,07
0,1	300,228	324,913
0,2	300,228	322,355
0,3	300,228	319,349
0,4	300,228	315,821
0,5	300,228	311,663
0,55	297,238	309,296
0,6	297,238	306,694
0,65	297,238	303,81
0,7	297,238	300,577
0,75	297,238	298,946
0,8	297,238	297,409
0,9	297,238	300,971
1	-	303,98

Tabela 12: Dados Experimentais de ácido cáprico e mirístico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	327,07
0,0986	-	325,01
0,1968	304,51	322,48
0,2997	304,97	319,77
0,3985	305,22	316,56
0,4979	305,51	311,32
0,649	297,18	304,75
0,6996	297,29	300,29
0,7992	-	296,78
0,8475	-	296,85
0,9013	-	297,24
0,9503	296,61	302,3
1	-	303,98

- Para mistura binária: Ácido Mirístico e Ácido Palmítico

Tabela 13: Valores calculados para ácido mirístico e palmítico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	335,02
0,1	295,905	333,211
0,2	295,905	331,169
0,3	295,905	328,846
0,4	295,905	326,174
0,5	295,905	323,05
0,62	295,905	318,453
0,63	295,905	318,015
0,6322	295,905	317,919
0,64	295,905	318,162
0,65	295,905	318,471
0,7	295,905	319,95
0,8	295,905	322,625
0,9	295,905	324,981
1	-	327,07

Tabela 14: Valores calculados para ácido mirístico e palmítico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	335,02
0,1	321,312	333,159
0,2	321,312	330,962
0,3	321,312	328,382
0,4	321,312	325,356
0,45	321,312	323,646
0,5	321,312	321,783
0,55	319,478	321,212
0,6	319,478	320,89
0,65	319,478	320,337
0,7	319,478	319,521
0,8	319,478	322,38
0,9	319,478	324,919
1	-	327,07

Tabela 15: Dados Experimentais de ácido mirístico e palmítico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	335,02
0,101	-	334,06
0,151	320,66	332,85
0,202	320,88	331,84
0,2517	320,98	330,49
0,3027	321,25	329,41
0,3491	321,51	328,02
0,4002	321,22	325,98
0,4499	321,29	322,51
0,5023	319,11	321,73
0,5505	318,66	321,12
0,6044	319,11	320,93
0,6498	-	320,17
0,6984	-	319,76
0,7203	-	320,28
0,8499	-	323,89
0,9004	-	325,38
1	-	327,07

- Para mistura binária: Ácido Cáprico e Ácido Palmítico

Tabela 16: Valores calculados para ácido cáprico e palmítico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	335,02
0,1	299,536	333,156
0,2	299,536	330,949
0,3	299,536	328,354
0,4	299,536	325,306
0,5	299,536	321,706
0,6	299,536	317,387
0,7	299,536	312,044
0,8	299,536	305,001
0,8575	299,536	299,536
0,9	299,536	300,975
1	-	303,98

Tabela 17: Valores calculados para ácido cáprico e palmítico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	335,02
0,1	299,536	333,156
0,2	299,536	330,949
0,3	299,536	328,354
0,4	299,536	325,306
0,5	299,536	321,706
0,6	299,536	317,388
0,7	299,536	312,044
0,8	299,536	305,002
0,8575	299,536	299,536
0,9	299,536	300,975
1	-	303,98

Tabela 18: Dados Experimentais de ácido cáprico e palmítico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	335,02
0,1207	298	332,88
0,1981	298,41	331,23
0,2993	298,63	328,88
0,3991	298,98	326,06
0,5032	299,16	322,75
0,5998	299,28	317,99
0,7043	299,53	313,48
0,7496	300,06	310,13
0,7937	300,44	304,6
0,8484	299,29	299,29
0,9009	299,72	299,72
0,9502	299,19	302,84
1	-	303,98

- Para mistura binária: Ácido Cáprico e Ácido Esteárico

Tabela 19: Valores calculados para ácido cáprico e esteárico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	342,25
0,1	302,108	340,559
0,2	302,108	338,649
0,3	302,108	336,474
0,4	302,108	333,969
0,5	302,108	331,037
0,6	302,108	327,513
0,7	302,108	323,097
0,8	302,108	317,126
0,9	302,108	307,561
0,9343	302,108	302,108
1	-	303,98

Tabela 20: Valores calculados para ácido cáprico e esteárico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	342,25
0,1	302,108	340,559
0,2	302,108	338,649
0,3	302,108	336,474
0,4	302,108	333,969
0,5	302,108	331,037
0,6	302,108	327,513
0,7	302,108	323,097
0,8	302,108	317,126
0,9	302,108	307,561
0,9343	302,108	302,108
1	-	303,98

Tabela 21: Dados Experimentais de ácido cáprico e esteárico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	342,25
0,1013	300,53	340,66
0,1989	300,65	338,62
0,2967	300,75	336,62
0,395	300,75	334,28
0,5032	300,73	330,81
0,5972	301,06	327,79
0,7044	301,02	324,43
0,8012	300,84	317,93
0,9002	301,16	305,78
0,95	-	301,72
1	-	303,98

- Para mistura binária: Ácido Oléico e Ácido Cáprico

Tabela 22: Valores calculados para ácido oléico e cáprico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	303,98
0,1	273,648	300,822
0,2	273,648	296,82
0,3	273,648	291,925
0,4	273,648	286,069
0,5	273,648	279,141
0,5689	273,648	273,648
0,6	273,648	274,989
0,7	273,648	278,834
0,8	273,649	282,015
0,9	273,649	284,588
1	-	286,59

Tabela 23: Valores calculados para ácido oléico e cáprico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	303,98
0,1	273,648	300,822
0,2	273,648	296,82
0,3	273,648	291,925
0,4	273,648	286,069
0,5	273,648	279,141
0,5689	273,648	273,648
0,6	273,648	274,989
0,7	273,648	278,834
0,8	273,649	282,015
0,9	273,648	284,588
1	-	286,59

Tabela 24: Dados Experimentais de ácido oléico e cáprico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	303,98
0,0997	270,05	301,08
0,2029	270,45	297,56
0,2999	270,49	289,54
0,3993	270,54	285,74
0,5006	270,6	280,18
0,5999	270,99	274,51
0,6993	269,9	279,34
0,8017	-	282,03
0,8998	-	284,35
0,9501	-	285,3
1	-	286,59

- Para mistura binária: Ácido Oléico e Ácido Esteárico

Tabela 25: Valores calculados para ácido oléico e esteárico determinados com o Modelo 2 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e ideal para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	342,25
0,1	286,283	340,558
0,2	286,283	338,644
0,3	286,283	336,436
0,4	286,283	333,95
0,5	286,283	331,007
0,6	286,283	327,47
0,7	286,283	323,038
0,8	286,283	317,051
0,9	286,283	307,469
0,9824	286,283	286,283
1	-	286,59

Tabela 26: Valores calculados para ácido oléico e esteárico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	342,25
0,1	286,283	340,558
0,2	286,283	338,644
0,3	286,283	336,463
0,4	286,283	333,95
0,5	286,283	331,007
0,6	286,283	327,47
0,7	286,283	323,038
0,8	286,283	317,051
0,9	286,283	307,469
0,9824	286,283	286,283
1	-	286,59

Tabela 27: Dados Experimentais de ácido oléico e esteárico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	342,25
0,1032	285,95	340,83
0,2017	285,95	338,98
0,3038	286,03	336,4
0,3987	286,07	334,16
0,5017	286,3	330,79
0,6025	286,39	327,36
0,7028	286,52	322,86
0,8008	286,59	316,87
0,9	286,63	308,29
0,9501	-	297,98
1	-	286,59

- Para mistura binária: Ácido Linoléico e Ácido Oléico

Tabela 28: Valores calculados para ácido linoléico e oléico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	286,59
0,1	263,889	284,754
0,2	263,889	282,676
0,3	263,889	280,309
0,4	263,889	277,588
0,5	263,889	274,412
0,6	263,889	270,616
0,7	263,889	265,894
0,7355	263,889	263,889
0,8	263,889	264,979
0,9	263,889	266,496
1	-	267,83

Tabela 29: Dados Experimentais de ácido linoléico e oléico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	269,72	-
0,0997	262,06	284,73
0,2013	262,83	282,37
0,3	263,15	280,22
0,4033	263,31	277,45
0,4992	263,46	274,52
0,6069	263,92	270,06
0,6999	263,77	266,14
0,7973	-	264,99
0,901	-	266,6
1	-	267,83

- Para mistura binária: Ácido Oléico e Ácido Elaídico

Tabela 30: Valores calculados para ácido oléico e elaídico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	316,97
0,1	284,739	314,857
0,2	284,739	312,772
0,3	284,739	310,651
0,4	284,739	308,403
0,5	284,739	305,891
0,6	284,739	302,894
0,7	284,739	299,012
0,8	284,739	293,381
0,8904	284,739	284,739
0,9	284,739	284,898
1	-	286,59

Tabela 31: Dados Experimentais de ácido oléico e elaídico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	316,97
0,1012	283,51	315,21
0,2061	284,15	313,24
0,3048	284,48	311,45
0,3998	284,73	309,13
0,5004	284,86	305,55
0,6008	285,02	301,26
0,6973	285,02	299,8
0,8012	285,13	294,26
0,901	-	285,05
1	269,72	286,59

- Para mistura binária: Tricaprilina e Ácido Mirístico

Tabela 32: Valores calculados para tricapriline e ácido mirístico determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	327,07
0,1	282,468	325,115
0,2	282,468	323,16
0,3	282,468	321,144
0,4	282,468	318,985
0,5	282,468	316,555
0,6	282,468	313,648
0,7	282,468	309,889
0,8	282,468	304,466
0,9	282,468	294,918
0,9596	282,469	282,469
1	-	282,75

Tabela 33: Dados Experimentais de tricapriline e ácido mirístico ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	327,07
0,1019	282,1	325,34
0,1549	282,14	324,43
0,2031	282,31	322,82
0,2459	282,13	322,46
0,2993	282,03	321,17
0,3989	282,46	318,98
0,5241	282,51	315,49
0,6063	282,35	312,28
0,701	282,65	306,72
0,7997	282,63	302,37
0,9015	282,56	295,64
0,9488	282,53	289,03
1	-	282,75

- Para mistura binária: Ácido Palmítico e Triestearina

Tabela 34: Valores calculados para ácido palmítico e triestearina determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	345,27
0,1	333,62	344,76
0,2	333,62	344,197
0,3	333,62	343,567
0,4	333,62	342,847
0,5	333,62	342,001
0,6	333,62	340,971
0,7	333,62	339,65
0,8	333,62	337,795
0,9	333,62	334,645
0,9203	333,62	333,62
1	-	335,02

Tabela 35: Dados Experimentais de ácido palmítico e triestearina ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	345,27
0,058	327,78	345,29
0,1463	326,92	344,75
0,2325	332,24	344,35
0,2998	332,59	344,07
0,3997	332,85	343,31
0,5004	333	342,36
0,5999	333,2	341,31
0,6992	333,4	340,08
0,7989	333,42	337,74
0,8999	-	334,02
0,951	-	334,48
1	-	335,02

- Para mistura binária: Ácido Linoléico e Triestearina

Tabela 36: Valores calculados para ácido linoléico e triestearina determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	345,27
0,1	267,83	344,756
0,2	267,83	344,185
0,3	267,83	343,539
0,4	267,83	342,796
0,5	267,83	341,922
0,6	267,83	340,858
0,7	267,83	339,496
0,8	267,83	337,596
0,9	267,83	334,395
1	-	267,83

Tabela 37: Dados Experimentais de ácido linoléico e triestearina ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	345,27
0,1213	263,76	345,29
0,2076	262,57	344,84
0,3078	263,44	344,31
0,3977	263,81	343,84
0,4976	263,86	343,01
0,6032	264,45	342,06
0,7013	264,98	341,00
0,801	267,15	338,98
0,9019	267,49	334,77
0,991	266,39	323,73
1	-	267,83

- Para mistura binária: Tripalmitina e Triestearina

Tabela 38: Valores calculados para tripalmitina e triestearina determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	345,27
0,1	335,975	344,677
0,2	335,975	343,869
0,3	335,975	342,831
0,4	335,975	341,54
0,5	335,975	339,965
0,6	335,975	338,048
0,689	335,975	335,975
0,7	335,975	336,115
0,8	335,975	337,256
0,9	335,975	338,142
1	-	338,79

Tabela 39: Dados Experimentais de tripalmitina e triestearina ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	345,27
0,1038	-	344,86
0,1992	-	344,09
0,3045	-	343,2
0,4003	-	342,24
0,4994	335,84	341,22
0,5997	335,56	339,69
0,6497	336,12	338,89
0,7	335,98	338,42
0,7503	-	336,23
0,7992	-	336,09
0,8492	-	336,25
0,901	335,33	337,58
1	-	338,79

- Para mistura binária: Trioleína e Tripalmitina

Tabela 40: Valores calculados para trioleína e tripalmitina determinados com o Modelo 3 (modelo de Margules 2-sufixos para a fase líquida e Slaughter e Doherty para a fase sólida)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	-	338,79
0,1	278,43	338,219
0,2	278,43	337,564
0,3	278,43	336,808
0,4	278,43	335,927
0,5	278,43	334,882
0,6	278,43	333,611
0,7	278,43	331,998
0,8	278,43	329,782
0,9	278,43	326,146
1	-	278,43

Tabela 41: Dados Experimentais de trioleína e tripalmitina ROLEMBERG (2002)

x_1	Temperatura de Transição (K)	Temperatura de Fusão (K)
0	318,41	338,79
0,1141	-	338,29
0,2072	274,61	337,84
0,3038	276,02	337,31
0,4041	277,72	336,47
0,5013	277,89	335,45
0,5985	278,06	334,03
0,7011	278,15	332,15
0,8002	278,15	329,78
0,9005	278,5	325,46
1	-	278,43

Apêndice 3 - Diagramas de Fases - Aplicação das condições de KT

- Para mistura binária: Ácido Cáprico e Ácido Láurico

Tabela 42: Valores calculados para ácido cáprico e láurico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	316,650
0,02	2999,842	316,187	-2790,608	FALSO	1578,682	FALSO	-1322,037	FALSO	316,187
0,04	2539,670	315,708	-2480,763	FALSO	1384,764	FALSO	-1128,119	FALSO	315,708
0,06	2260,800	315,212	-2276,261	FALSO	1262,137	FALSO	-1005,492	FALSO	315,212
0,08	2056,163	314,699	-2117,265	FALSO	1169,577	FALSO	-912,932	FALSO	314,699
0,1	1892,177	314,169	-1984,015	FALSO	1093,786	FALSO	-837,141	FALSO	314,169
0,12	1753,872	313,622	-1867,395	FALSO	1028,727	FALSO	-772,082	FALSO	313,622
0,14	1633,255	313,057	-1762,405	FALSO	971,129	FALSO	-714,484	FALSO	313,057
0,16	1525,547	312,473	-1665,991	FALSO	919,015	FALSO	-662,370	FALSO	312,473
0,18	1427,661	311,871	-1576,142	FALSO	871,095	FALSO	-614,450	FALSO	311,871
0,2	1337,487	311,250	-1491,458	FALSO	826,479	FALSO	-569,834	FALSO	311,250
0,22	1253,513	310,609	-1410,921	FALSO	784,525	FALSO	-527,880	FALSO	310,609
0,24	1174,621	309,948	-1333,765	FALSO	744,753	FALSO	-488,108	FALSO	309,948
0,26	1099,958	309,266	-1259,395	FALSO	706,795	FALSO	-450,150	FALSO	309,266
0,28	1028,855	308,563	-1187,338	FALSO	670,361	FALSO	-413,716	FALSO	308,563
0,3	960,780	307,838	-1117,212	FALSO	635,216	FALSO	-378,571	FALSO	307,838
0,32	895,300	307,090	-1048,696	FALSO	601,170	FALSO	-344,525	FALSO	307,090
0,34	832,055	306,319	-981,520	FALSO	568,061	FALSO	-311,416	FALSO	306,319
0,36	770,744	305,523	-915,452	FALSO	535,754	FALSO	-279,109	FALSO	305,523
0,38	711,109	304,702	-850,288	FALSO	504,132	FALSO	-247,487	FALSO	304,702
0,4	652,928	303,855	-785,845	FALSO	473,091	FALSO	-216,446	FALSO	303,855
0,42	596,005	302,981	-721,957	FALSO	442,541	FALSO	-185,896	FALSO	302,981
0,44	540,166	302,078	-658,470	FALSO	412,397	FALSO	-155,752	FALSO	302,078

Continuação da Tabela 42

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,46	485,254	301,145	-595,239	FALSO	382,585	FALSO	-125,940	FALSO	301,145
0,48	431,124	300,181	-532,124	FALSO	353,032	FALSO	-96,387	FALSO	300,181
0,5	377,643	299,183	-468,989	FALSO	323,672	FALSO	-67,027	FALSO	299,183
0,52	324,683	298,151	-405,697	FALSO	294,437	FALSO	-37,793	FALSO	298,151
0,54	272,122	297,081	-342,109	FALSO	265,265	FALSO	-8,620	FALSO	297,081
0,56	219,839	FALSO	-278,081	FALSO	236,089	296,673	20,555	296,673	296,673
0,58	167,715	FALSO	-213,460	FALSO	206,844	296,515	49,801	296,515	296,515
0,6	115,628	FALSO	-148,084	FALSO	177,459	296,308	79,186	296,308	296,308
0,62	63,451	FALSO	-81,773	FALSO	147,861	296,053	108,784	296,053	296,053
0,64	11,049	FALSO	-14,330	FALSO	117,969	295,748	138,676	295,748	295,748
0,66	-41,723	FALSO	54,468	FALSO	87,695	295,388	168,950	295,388	295,388
0,68	-95,025	FALSO	124,877	FALSO	56,940	294,972	199,705	294,972	294,972
0,7	-149,037	FALSO	197,194	FALSO	25,591	294,495	231,054	294,495	294,495
0,72	-203,966	FALSO	271,773	294,239	-6,486	FALSO	263,131	FALSO	294,239
0,74	-260,053	FALSO	349,035	295,084	-39,446	FALSO	296,091	FALSO	295,084
0,76	-317,589	FALSO	429,498	295,903	-73,481	FALSO	330,125	FALSO	295,903
0,78	-376,927	FALSO	513,811	296,698	-108,823	FALSO	365,468	FALSO	296,698
0,8	-438,510	FALSO	602,798	297,469	-145,770	FALSO	402,415	FALSO	297,469
0,82	-502,909	FALSO	697,538	298,218	-184,706	FALSO	441,351	FALSO	298,218
0,84	-570,881	FALSO	799,490	298,943	-226,143	FALSO	482,788	FALSO	298,943
0,86	-643,466	FALSO	910,684	299,646	-270,792	FALSO	527,437	FALSO	299,646
0,88	-722,160	FALSO	1034,092	300,327	-319,682	FALSO	576,326	FALSO	300,327
0,9	-809,237	FALSO	1174,308	300,987	-374,384	FALSO	631,029	FALSO	300,987
0,92	-908,431	FALSO	1339,014	301,626	-437,500	FALSO	694,145	FALSO	301,626
0,94	-1026,574	FALSO	1542,596	302,245	-513,833	FALSO	770,478	FALSO	302,245
0,96	-1178,552	FALSO	1817,311	302,843	-613,955	FALSO	870,600	FALSO	302,843
0,98	-1409,785	FALSO	2265,983	303,421	-770,651	FALSO	1027,296	FALSO	303,421
1	-	-	-	-	-	-	-	-	303,98

- Para mistura binária: Ácido Cáprico e Ácido Mirístico

Tabela 43: Valores calculados para ácido cáprico e mirístico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	327,070
0,02	3343,915	326,669	-3712,036	FALSO	1831,967	FALSO	-1678,393	FALSO	326,669
0,04	2869,817	326,253	-3344,371	FALSO	1615,410	FALSO	-1461,836	FALSO	326,253
0,06	2582,976	325,822	-3101,893	FALSO	1479,153	FALSO	-1325,580	FALSO	325,822
0,08	2372,829	325,376	-2913,553	FALSO	1376,701	FALSO	-1223,127	FALSO	325,376
0,1	2204,701	324,914	-2755,891	FALSO	1293,092	FALSO	-1139,518	FALSO	324,914
0,12	2063,138	324,436	-2618,084	FALSO	1221,543	FALSO	-1067,969	FALSO	324,436
0,14	1939,888	323,941	-2494,200	FALSO	1158,386	FALSO	-1004,812	FALSO	323,941
0,16	1830,021	323,430	-2380,616	FALSO	1101,406	FALSO	-947,832	FALSO	323,430
0,18	1730,350	322,902	-2274,948	FALSO	1049,159	FALSO	-895,585	FALSO	322,902
0,2	1638,699	322,356	-2175,537	FALSO	1000,649	FALSO	-847,075	FALSO	322,356
0,22	1553,509	321,793	-2081,178	FALSO	955,160	FALSO	-801,586	FALSO	321,793
0,24	1473,628	321,211	-1990,965	FALSO	912,157	FALSO	-758,583	FALSO	321,211
0,26	1398,175	320,610	-1904,198	FALSO	871,230	FALSO	-717,656	FALSO	320,610
0,28	1326,465	319,990	-1820,319	FALSO	832,056	FALSO	-678,482	FALSO	319,990
0,3	1257,948	319,349	-1738,879	FALSO	794,376	FALSO	-640,802	FALSO	319,349
0,32	1192,179	318,688	-1659,503	FALSO	757,978	FALSO	-604,404	FALSO	318,688
0,34	1128,790	318,006	-1581,876	FALSO	722,685	FALSO	-569,112	FALSO	318,006
0,36	1067,472	317,301	-1505,730	FALSO	688,349	FALSO	-534,775	FALSO	317,301
0,38	1007,962	316,574	-1430,828	FALSO	654,840	FALSO	-501,266	FALSO	316,574
0,4	950,032	315,822	-1356,962	FALSO	622,046	FALSO	-468,473	FALSO	315,822
0,42	893,484	315,045	-1283,942	FALSO	589,869	FALSO	-436,296	FALSO	315,045
0,44	838,141	314,243	-1211,596	FALSO	558,220	FALSO	-404,646	FALSO	314,243
0,46	783,844	313,412	-1139,761	FALSO	527,017	FALSO	-373,443	FALSO	313,412
0,48	730,448	312,553	-1068,282	FALSO	496,185	FALSO	-342,611	FALSO	312,553
0,5	677,819	311,664	-997,011	FALSO	465,652	FALSO	-312,079	FALSO	311,664

Continuação da Tabela 43

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	625,832	310,743	-925,798	FALSO	435,352	FALSO	-281,778	FALSO	310,743
0,54	574,363	309,788	-854,494	FALSO	405,217	FALSO	-251,643	FALSO	309,788
0,56	523,297	308,797	-782,947	FALSO	375,181	FALSO	-221,608	FALSO	308,797
0,58	472,516	307,766	-710,996	FALSO	345,178	FALSO	-191,605	FALSO	307,766
0,6	421,901	306,695	-638,470	FALSO	315,139	FALSO	-161,565	FALSO	306,695
0,62	371,330	305,578	-565,184	FALSO	284,989	FALSO	-131,416	FALSO	305,578
0,64	320,676	304,413	-490,935	FALSO	254,652	FALSO	-101,079	FALSO	304,413
0,66	269,799	303,195	-415,495	FALSO	224,041	FALSO	-70,468	FALSO	303,195
0,68	218,549	301,919	-338,601	FALSO	193,062	FALSO	-39,488	FALSO	301,919
0,7	166,756	300,578	-259,954	FALSO	161,604	FALSO	-8,031	FALSO	300,578
0,72	114,226	FALSO	-179,196	FALSO	129,543	299,841	24,030	299,841	299,841
0,74	60,732	FALSO	-95,901	FALSO	96,730	299,263	56,843	299,263	299,263
0,76	6,006	FALSO	-9,548	FALSO	62,985	298,611	90,588	298,611	298,611
0,78	-50,284	FALSO	80,513	FALSO	28,087	297,875	125,486	297,875	297,875
0,8	-108,549	FALSO	175,111	297,410	-8,242	FALSO	161,815	FALSO	297,410
0,82	-169,320	FALSO	275,328	298,169	-46,364	FALSO	199,937	FALSO	298,169
0,84	-233,301	FALSO	382,622	298,905	-86,760	FALSO	240,333	FALSO	298,905
0,86	-301,461	FALSO	499,029	299,617	-130,097	FALSO	283,671	FALSO	299,617
0,88	-375,193	FALSO	627,520	300,306	-177,340	FALSO	330,914	FALSO	300,306
0,9	-456,620	FALSO	772,690	300,972	-229,967	FALSO	383,541	FALSO	300,972
0,92	-549,235	FALSO	942,226	301,617	-290,423	FALSO	443,997	FALSO	301,617
0,94	-659,444	FALSO	1150,512	302,239	-363,227	FALSO	516,801	FALSO	302,239
0,96	-801,258	FALSO	1429,806	302,841	-458,343	FALSO	611,916	FALSO	302,841
0,98	-1017,670	FALSO	1882,934	303,421	-606,742	FALSO	760,316	FALSO	303,421
1	-	-	-	-	-	-	-	-	303,980

- Para mistura binária: Ácido Mirístico e Ácido Palmítico

Tabela 44: Valores calculados para ácido mirístico e palmítico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	335,020
0,02	3138,325	334,673	-3011,226	FALSO	1694,014	FALSO	-1385,818	FALSO	334,673
0,04	2651,650	334,314	-2635,926	FALSO	1476,438	FALSO	-1168,243	FALSO	334,314
0,06	2356,629	333,943	-2394,094	FALSO	1340,490	FALSO	-1032,294	FALSO	333,943
0,08	2140,029	333,558	-2209,128	FALSO	1238,664	FALSO	-930,469	FALSO	333,558
0,1	1966,341	333,160	-2056,058	FALSO	1155,760	FALSO	-847,565	FALSO	333,160
0,12	1819,737	332,749	-1923,463	FALSO	1084,909	FALSO	-776,714	FALSO	332,749
0,14	1691,766	332,324	-1805,123	FALSO	1022,406	FALSO	-714,210	FALSO	332,324
0,16	1577,375	331,885	-1697,261	FALSO	966,018	FALSO	-657,822	FALSO	331,885
0,18	1473,302	331,431	-1597,401	FALSO	914,292	FALSO	-606,096	FALSO	331,431
0,2	1377,313	330,963	-1503,825	FALSO	866,227	FALSO	-558,031	FALSO	330,963
0,22	1287,810	330,479	-1415,291	FALSO	821,103	FALSO	-512,907	FALSO	330,479
0,24	1203,610	329,980	-1330,867	FALSO	778,382	FALSO	-470,187	FALSO	329,980
0,26	1123,807	329,464	-1249,832	FALSO	737,653	FALSO	-429,458	FALSO	329,464
0,28	1047,695	328,932	-1171,616	FALSO	698,591	FALSO	-390,395	FALSO	328,932
0,3	974,707	328,383	-1095,755	FALSO	660,935	FALSO	-352,739	FALSO	328,383
0,32	904,382	327,816	-1021,869	FALSO	624,470	FALSO	-316,275	FALSO	327,816
0,34	836,338	327,231	-949,634	FALSO	589,019	FALSO	-280,823	FALSO	327,231
0,36	770,253	326,627	-878,775	FALSO	554,428	FALSO	-246,233	FALSO	326,627
0,38	705,851	326,002	-809,049	FALSO	520,568	FALSO	-212,372	FALSO	326,002
0,4	642,891	325,357	-740,242	FALSO	487,322	FALSO	-179,126	FALSO	325,357
0,42	581,162	324,690	-672,161	FALSO	454,589	FALSO	-146,393	FALSO	324,690
0,44	520,476	324,001	-604,626	FALSO	422,274	FALSO	-114,079	FALSO	324,001
0,46	460,660	323,287	-537,469	FALSO	390,294	FALSO	-82,098	FALSO	323,287
0,48	401,554	322,549	-470,531	FALSO	358,567	FALSO	-50,371	FALSO	322,549
0,5	343,010	321,784	-403,655	FALSO	327,017	FALSO	-18,821	FALSO	321,784

Continuação da Tabela 44

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	284,884	FALSO	-336,688	FALSO	295,569	321,302	12,627	321,302	321,302
0,54	227,039	FALSO	-269,472	FALSO	264,149	321,252	44,046	321,252	321,252
0,56	169,336	FALSO	-201,847	FALSO	232,684	321,167	75,511	321,167	321,167
0,58	111,636	FALSO	-133,644	FALSO	201,097	321,047	107,098	321,047	321,047
0,6	53,796	FALSO	-64,682	FALSO	169,308	320,892	138,887	320,892	320,892
0,62	-4,334	FALSO	5,234	FALSO	137,232	320,700	170,964	320,700	320,700
0,64	-62,915	FALSO	76,321	FALSO	104,774	320,469	203,421	320,469	320,469
0,66	-122,123	FALSO	148,823	FALSO	71,834	320,198	236,362	320,198	320,198
0,68	-182,154	FALSO	223,017	FALSO	38,294	319,883	269,902	319,883	319,883
0,7	-243,228	FALSO	299,226	FALSO	4,022	319,523	304,174	319,523	319,523
0,72	-305,603	FALSO	377,831	320,037	-31,138	FALSO	339,333	FALSO	320,037
0,74	-369,580	FALSO	459,287	320,651	-67,370	FALSO	375,565	FALSO	320,651
0,76	-435,523	FALSO	544,155	321,246	-104,897	FALSO	413,093	FALSO	321,246
0,78	-503,879	FALSO	633,130	321,822	-143,998	FALSO	452,194	FALSO	321,822
0,8	-575,210	FALSO	727,101	322,381	-185,024	FALSO	493,220	FALSO	322,381
0,82	-650,244	FALSO	827,230	322,922	-228,430	FALSO	536,625	FALSO	322,922
0,84	-729,948	FALSO	935,082	323,446	-274,827	FALSO	583,022	FALSO	323,446
0,86	-815,659	FALSO	1052,842	323,953	-325,061	FALSO	633,257	FALSO	323,953
0,88	-909,306	FALSO	1183,701	324,444	-380,363	FALSO	688,559	FALSO	324,444
0,9	-1013,832	FALSO	1332,598	324,920	-442,618	FALSO	750,814	FALSO	324,920
0,92	-1134,095	FALSO	1507,790	325,380	-514,956	FALSO	823,151	FALSO	325,380
0,94	-1279,031	FALSO	1724,736	325,824	-603,176	FALSO	911,371	FALSO	325,824
0,96	-1468,237	FALSO	2018,117	326,254	-720,113	FALSO	1028,309	FALSO	326,254
0,98	-1762,134	FALSO	2498,502	326,669	-905,877	FALSO	1214,073	FALSO	326,669
1	-	-	-	-	-	-	-	-	327,070

- Para mistura binária: Ácido Cáprico e Ácido Palmítico

Tabela 45: Valores calculados para ácido cáprico e palmítico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	335,020
0,02	3574,745	334,673	-4698,264	FALSO	2017,912	FALSO	-2046,135	FALSO	334,673
0,04	3091,529	334,314	-4264,672	FALSO	1780,417	FALSO	-1808,640	FALSO	334,314
0,06	2800,111	333,941	-3979,683	FALSO	1631,985	FALSO	-1660,209	FALSO	333,941
0,08	2587,259	333,556	-3759,037	FALSO	1520,979	FALSO	-1549,202	FALSO	333,556
0,1	2417,468	333,157	-3574,907	FALSO	1430,817	FALSO	-1459,041	FALSO	333,157
0,12	2274,914	332,744	-3414,457	FALSO	1353,997	FALSO	-1382,220	FALSO	332,744
0,14	2151,147	332,318	-3270,650	FALSO	1286,462	FALSO	-1314,686	FALSO	332,318
0,16	2041,121	331,877	-3139,190	FALSO	1225,768	FALSO	-1253,991	FALSO	331,877
0,18	1941,576	331,421	-3017,250	FALSO	1170,322	FALSO	-1198,545	FALSO	331,421
0,2	1850,282	330,950	-2902,864	FALSO	1119,027	FALSO	-1147,250	FALSO	330,950
0,22	1765,647	330,464	-2794,605	FALSO	1071,093	FALSO	-1099,316	FALSO	330,464
0,24	1686,491	329,962	-2691,402	FALSO	1025,934	FALSO	-1054,157	FALSO	329,962
0,26	1611,915	329,443	-2592,425	FALSO	983,097	FALSO	-1011,321	FALSO	329,443
0,28	1541,217	328,908	-2497,019	FALSO	942,231	FALSO	-970,454	FALSO	328,908
0,3	1473,838	328,355	-2404,652	FALSO	903,050	FALSO	-931,273	FALSO	328,355
0,32	1409,322	327,784	-2314,885	FALSO	865,323	FALSO	-893,547	FALSO	327,784
0,34	1347,296	327,195	-2227,351	FALSO	828,858	FALSO	-857,082	FALSO	327,195
0,36	1287,443	326,586	-2141,735	FALSO	793,492	FALSO	-821,715	FALSO	326,586
0,38	1229,497	325,957	-2057,763	FALSO	759,086	FALSO	-787,309	FALSO	325,957
0,4	1173,227	325,307	-1975,194	FALSO	725,519	FALSO	-753,742	FALSO	325,307
0,42	1118,433	324,635	-1893,813	FALSO	692,685	FALSO	-720,908	FALSO	324,635
0,44	1064,936	323,941	-1813,421	FALSO	660,488	FALSO	-688,712	FALSO	323,941
0,46	1012,577	323,222	-1733,836	FALSO	628,844	FALSO	-657,067	FALSO	323,222
0,48	961,211	322,478	-1654,886	FALSO	597,671	FALSO	-625,895	FALSO	322,478
0,5	910,704	321,707	-1576,404	FALSO	566,897	FALSO	-595,121	FALSO	321,707

Continuação da Tabela 45

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	860,932	320,908	-1498,228	FALSO	536,451	FALSO	-564,674	FALSO	320,908
0,54	811,773	320,078	-1420,197	FALSO	506,264	FALSO	-534,488	FALSO	320,078
0,56	763,115	319,217	-1342,145	FALSO	476,270	FALSO	-504,494	FALSO	319,217
0,58	714,841	318,321	-1263,902	FALSO	446,402	FALSO	-474,625	FALSO	318,321
0,6	666,840	317,388	-1185,289	FALSO	416,589	FALSO	-444,813	FALSO	317,388
0,62	618,992	316,416	-1106,112	FALSO	386,762	FALSO	-414,985	FALSO	316,416
0,64	571,176	315,399	-1026,161	FALSO	356,843	FALSO	-385,066	FALSO	315,399
0,66	523,262	314,335	-945,199	FALSO	326,749	FALSO	-354,973	FALSO	314,335
0,68	475,106	313,219	-862,961	FALSO	296,389	FALSO	-324,613	FALSO	313,219
0,7	426,549	312,045	-779,137	FALSO	265,659	FALSO	-293,883	FALSO	312,045
0,72	377,411	310,806	-693,369	FALSO	234,440	FALSO	-262,663	FALSO	310,806
0,74	327,482	309,494	-605,222	FALSO	202,590	FALSO	-230,814	FALSO	309,494
0,76	276,511	308,099	-514,173	FALSO	169,942	FALSO	-198,165	FALSO	308,099
0,78	224,193	306,607	-419,567	FALSO	136,288	FALSO	-164,511	FALSO	306,607
0,8	170,148	305,003	-320,572	FALSO	101,366	FALSO	-129,590	FALSO	305,003
0,82	113,884	303,264	-216,102	FALSO	64,840	FALSO	-93,064	FALSO	303,264
0,84	54,754	301,363	-104,695	FALSO	26,260	FALSO	-54,484	FALSO	301,363
0,86	-8,136	FALSO	15,686	299,624	-14,996	FALSO	-13,227	FALSO	299,624
0,88	-76,074	FALSO	148,017	300,311	-59,830	FALSO	31,606	FALSO	300,311
0,9	-151,021	FALSO	296,896	300,976	-109,618	FALSO	81,395	FALSO	300,976
0,92	-236,210	FALSO	470,010	301,619	-166,644	FALSO	138,421	FALSO	301,619
0,94	-337,586	FALSO	681,747	302,241	-235,130	FALSO	206,907	FALSO	302,241
0,96	-468,191	FALSO	964,368	302,841	-324,400	FALSO	296,177	FALSO	302,841
0,98	-668,226	FALSO	1420,699	303,421	-463,496	FALSO	435,272	FALSO	303,421
1	-	-	-	-	-	-	-	-	303,980

- Para mistura binária: Ácido Cáprico e Ácido Esteárico

Tabela 46: Valores calculados para ácido cáprico e esteárico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	342,250
0,02	3582,833	341,928	-5147,321	FALSO	-5697,773	FALSO	-13333,098	FALSO	341,928
0,04	3098,870	341,598	-4672,393	FALSO	-5725,590	FALSO	-13305,282	FALSO	341,598
0,06	2810,767	341,261	-4365,987	FALSO	-5743,485	FALSO	-13287,387	FALSO	341,261
0,08	2602,857	340,915	-4132,673	FALSO	-5757,213	FALSO	-13273,658	FALSO	340,915
0,1	2438,869	340,560	-3940,901	FALSO	-5768,619	FALSO	-13262,252	FALSO	340,560
0,12	2302,638	340,197	-3776,101	FALSO	-5778,536	FALSO	-13252,336	FALSO	340,197
0,14	2185,533	339,825	-3630,279	FALSO	-5787,413	FALSO	-13243,459	FALSO	339,825
0,16	2082,399	339,443	-3498,548	FALSO	-5795,520	FALSO	-13235,351	FALSO	339,443
0,18	1989,905	339,051	-3377,689	FALSO	-5803,035	FALSO	-13227,836	FALSO	339,051
0,2	1905,773	338,650	-3265,463	FALSO	-5810,078	FALSO	-13220,793	FALSO	338,650
0,22	1828,376	338,238	-3160,243	FALSO	-5816,736	FALSO	-13214,135	FALSO	338,238
0,24	1756,509	337,815	-3060,804	FALSO	-5823,073	FALSO	-13207,798	FALSO	337,815
0,26	1689,253	337,380	-2966,201	FALSO	-5829,139	FALSO	-13201,732	FALSO	337,380
0,28	1625,890	336,934	-2875,683	FALSO	-5834,973	FALSO	-13195,898	FALSO	336,934
0,3	1565,850	336,475	-2788,644	FALSO	-5840,606	FALSO	-13190,265	FALSO	336,475
0,32	1508,667	336,003	-2704,584	FALSO	-5846,063	FALSO	-13184,808	FALSO	336,003
0,34	1453,958	335,517	-2623,081	FALSO	-5851,365	FALSO	-13179,507	FALSO	335,517
0,36	1401,403	335,017	-2543,777	FALSO	-5856,529	FALSO	-13174,342	FALSO	335,017
0,38	1350,727	334,501	-2466,361	FALSO	-5861,570	FALSO	-13169,301	FALSO	334,501
0,4	1301,696	333,970	-2390,560	FALSO	-5866,502	FALSO	-13164,369	FALSO	333,970
0,42	1254,106	333,422	-2316,129	FALSO	-5871,336	FALSO	-13159,535	FALSO	333,422
0,44	1207,773	332,856	-2242,846	FALSO	-5876,082	FALSO	-13154,789	FALSO	332,856
0,46	1162,536	332,271	-2170,506	FALSO	-5880,749	FALSO	-13150,122	FALSO	332,271
0,48	1118,248	331,665	-2098,917	FALSO	-5885,346	FALSO	-13145,525	FALSO	331,665
0,5	1074,773	331,038	-2027,894	FALSO	-5889,880	FALSO	-13140,992	FALSO	331,038

Continuação da Tabela 46

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	1031,983	330,387	-1957,260	FALSO	-5894,358	FALSO	-13136,513	FALSO	330,387
0,54	989,758	329,712	-1886,839	FALSO	-5898,788	FALSO	-13132,083	FALSO	329,712
0,56	947,981	329,009	-1816,453	FALSO	-5903,177	FALSO	-13127,694	FALSO	329,009
0,58	906,539	328,277	-1745,919	FALSO	-5907,531	FALSO	-13123,340	FALSO	328,277
0,6	865,315	327,514	-1675,046	FALSO	-5911,858	FALSO	-13119,013	FALSO	327,514
0,62	824,193	326,716	-1603,632	FALSO	-5916,165	FALSO	-13114,706	FALSO	326,716
0,64	783,051	325,879	-1531,454	FALSO	-5920,459	FALSO	-13110,412	FALSO	325,879
0,66	741,757	325,001	-1458,269	FALSO	-5924,749	FALSO	-13106,122	FALSO	325,001
0,68	700,171	324,075	-1383,802	FALSO	-5929,045	FALSO	-13101,826	FALSO	324,075
0,7	658,135	323,098	-1307,737	FALSO	-5933,356	FALSO	-13097,515	FALSO	323,098
0,72	615,471	322,061	-1229,705	FALSO	-5937,695	FALSO	-13093,176	FALSO	322,061
0,74	571,969	320,957	-1149,268	FALSO	-5942,076	FALSO	-13088,795	FALSO	320,957
0,76	527,384	319,775	-1065,893	FALSO	-5946,516	FALSO	-13084,355	FALSO	319,775
0,78	481,417	318,504	-978,919	FALSO	-5951,035	FALSO	-13079,836	FALSO	318,504
0,8	433,691	317,127	-887,508	FALSO	-5955,661	FALSO	-13075,210	FALSO	317,127
0,82	383,727	315,623	-790,568	FALSO	-5960,426	FALSO	-13070,445	FALSO	315,623
0,84	330,888	313,964	-686,631	FALSO	-5965,377	FALSO	-13065,494	FALSO	313,964
0,86	274,296	312,110	-573,652	FALSO	-5970,576	FALSO	-13060,295	FALSO	312,110
0,88	212,690	310,005	-448,652	FALSO	-5976,114	FALSO	-13054,757	FALSO	310,005
0,9	144,145	307,561	-307,024	FALSO	-5982,131	FALSO	-13048,740	FALSO	307,561
0,92	65,490	304,635	-141,076	FALSO	-5988,859	FALSO	-13042,012	FALSO	304,635
0,94	-29,114	FALSO	63,589	302,276	-5996,726	FALSO	-13034,146	FALSO	302,276
0,96	-152,483	FALSO	339,237	302,857	-6006,680	FALSO	-13024,191	FALSO	302,857
0,98	-344,208	FALSO	788,707	303,425	-6021,682	FALSO	-13009,189	FALSO	303,425
1	-	-	-	-	-	-	-	-	303,980

- Para mistura binária: Ácido Oléico e Ácido Cáprico

Tabela 47: Valores calculados para ácido oléico e cáprico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	303,980
0,02	3536,969	303,415	-1912,172	FALSO	592,079	FALSO	-1592,079	FALSO	303,415
0,04	3070,309	302,817	-1721,098	FALSO	462,076	FALSO	-1462,076	FALSO	302,817
0,06	2777,313	302,186	-1592,364	FALSO	376,499	FALSO	-1376,499	FALSO	302,186
0,08	2555,170	301,521	-1489,894	FALSO	309,455	FALSO	-1309,455	FALSO	301,521
0,1	2371,631	300,823	-1401,946	FALSO	252,617	FALSO	-1252,617	FALSO	300,823
0,12	2212,319	300,092	-1323,155	FALSO	202,214	FALSO	-1202,214	FALSO	300,092
0,14	2069,554	299,326	-1250,602	FALSO	156,208	FALSO	-1156,208	FALSO	299,326
0,16	1938,749	298,526	-1182,514	FALSO	113,367	FALSO	-1113,367	FALSO	298,526
0,18	1816,938	297,691	-1117,729	FALSO	72,889	FALSO	-1072,889	FALSO	297,691
0,2	1702,090	296,821	-1055,440	FALSO	34,220	FALSO	-1034,220	FALSO	296,821
0,22	1592,755	295,915	-995,061	FALSO	-3,040	FALSO	-996,960	FALSO	295,915
0,24	1487,853	294,973	-936,151	FALSO	-39,191	FALSO	-960,809	FALSO	294,973
0,26	1386,564	293,995	-878,368	FALSO	-74,462	FALSO	-925,538	FALSO	293,995
0,28	1288,242	292,979	-821,438	FALSO	-109,036	FALSO	-890,964	FALSO	292,979
0,3	1192,372	291,926	-765,137	FALSO	-143,062	FALSO	-856,938	FALSO	291,926
0,32	1098,532	290,835	-709,277	FALSO	-176,660	FALSO	-823,340	FALSO	290,835
0,34	1006,371	289,704	-653,698	FALSO	-209,936	FALSO	-790,064	FALSO	289,704
0,36	915,595	288,534	-598,260	FALSO	-242,977	FALSO	-757,023	FALSO	288,534
0,38	825,948	287,323	-542,835	FALSO	-275,861	FALSO	-724,139	FALSO	287,323
0,4	737,209	286,070	-487,310	FALSO	-308,660	FALSO	-691,340	FALSO	286,070
0,42	649,178	284,775	-431,577	FALSO	-341,435	FALSO	-658,565	FALSO	284,775
0,44	561,679	283,436	-375,535	FALSO	-374,247	FALSO	-625,753	FALSO	283,436
0,46	474,548	282,052	-319,083	FALSO	-407,151	FALSO	-592,849	FALSO	282,052
0,48	387,632	280,621	-262,125	FALSO	-440,202	FALSO	-559,798	FALSO	280,621
0,5	300,786	279,142	-204,559	FALSO	-473,454	FALSO	-526,546	FALSO	279,142

Continuação da Tabela 47

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Fusão (K)	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	Fusão (K)
0,52	213,869	277,613	-146,285	FALSO	-506,960	FALSO	-493,040	FALSO	277,613
0,54	126,742	276,033	-87,194	FALSO	-540,775	FALSO	-459,225	FALSO	276,033
0,56	39,265	274,398	-27,172	FALSO	-574,957	FALSO	-425,043	FALSO	274,398
0,58	-48,706	FALSO	33,905	274,134	-609,568	FALSO	-390,432	FALSO	274,134
0,6	-137,321	FALSO	96,174	274,990	-644,673	FALSO	-355,327	FALSO	274,990
0,62	-226,741	FALSO	159,785	275,815	-680,345	FALSO	-319,655	FALSO	275,815
0,64	-317,140	FALSO	224,910	276,612	-716,664	FALSO	-283,336	FALSO	276,612
0,66	-408,711	FALSO	291,747	277,380	-753,723	FALSO	-246,277	FALSO	277,380
0,68	-501,672	FALSO	360,523	278,121	-791,626	FALSO	-208,374	FALSO	278,121
0,7	-596,270	FALSO	431,505	278,834	-830,497	FALSO	-169,503	FALSO	278,834
0,72	-692,798	FALSO	505,016	279,522	-870,479	FALSO	-129,521	FALSO	279,522
0,74	-791,601	FALSO	581,441	280,183	-911,749	FALSO	-88,251	FALSO	280,183
0,76	-893,095	FALSO	661,260	280,819	-954,520	FALSO	-45,480	FALSO	280,819
0,78	-997,797	FALSO	745,071	281,429	-999,058	FALSO	-0,942	FALSO	281,429
0,8	-1106,358	FALSO	833,641	282,016	-1045,703	FALSO	45,703	FALSO	282,016
0,82	-1219,621	FALSO	927,980	282,577	-1094,899	FALSO	94,899	FALSO	282,577
0,84	-1338,711	FALSO	1029,449	283,115	-1147,239	FALSO	147,239	FALSO	283,115
0,86	-1465,176	FALSO	1139,953	283,630	-1203,552	FALSO	203,552	FALSO	283,630
0,88	-1601,249	FALSO	1262,279	284,121	-1265,038	FALSO	265,038	FALSO	284,121
0,9	-1750,327	FALSO	1400,745	284,588	-1333,543	FALSO	333,543	FALSO	284,588
0,92	-1917,986	FALSO	1562,576	285,033	-1412,124	FALSO	412,124	FALSO	285,033
0,94	-2114,414	FALSO	1761,310	285,456	-1506,442	FALSO	506,442	FALSO	285,456
0,96	-2361,733	FALSO	2027,324	285,856	-1628,990	FALSO	628,990	FALSO	285,856
0,98	-2727,065	FALSO	2457,488	286,234	-1818,632	FALSO	818,632	FALSO	286,234
1	-	-	-	-	-	-	-	-	286,590

- Para mistura binária: Ácido Oléico e Ácido Esteárico

Tabela 48: Valores calculados para ácido oléico e esteárico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	342,250
0,02	4579,468	341,928	-4804,482	FALSO	1856,628	FALSO	-2856,628	FALSO	341,928
0,04	4091,664	341,598	-4447,017	FALSO	1651,781	FALSO	-2651,781	FALSO	341,598
0,06	3799,633	341,260	-4219,944	FALSO	1525,592	FALSO	-2525,592	FALSO	341,260
0,08	3587,704	340,914	-4048,505	FALSO	1432,272	FALSO	-2432,272	FALSO	340,914
0,1	3419,605	340,559	-3908,316	FALSO	1357,178	FALSO	-2357,178	FALSO	340,559
0,12	3279,166	340,195	-3788,222	FALSO	1293,695	FALSO	-2293,695	FALSO	340,195
0,14	3157,756	339,822	-3682,142	FALSO	1238,257	FALSO	-2238,257	FALSO	339,822
0,16	3050,213	339,440	-3586,383	FALSO	1188,715	FALSO	-2188,715	FALSO	339,440
0,18	2953,204	339,047	-3498,523	FALSO	1143,670	FALSO	-2143,670	FALSO	339,047
0,2	2864,448	338,645	-3416,881	FALSO	1102,160	FALSO	-2102,160	FALSO	338,645
0,22	2782,311	338,232	-3340,243	FALSO	1063,491	FALSO	-2063,491	FALSO	338,232
0,24	2705,584	337,807	-3267,695	FALSO	1027,148	FALSO	-2027,148	FALSO	337,807
0,26	2633,344	337,372	-3198,533	FALSO	992,732	FALSO	-1992,732	FALSO	337,372
0,28	2564,867	336,924	-3132,199	FALSO	959,934	FALSO	-1959,934	FALSO	336,924
0,3	2499,577	336,463	-3068,240	FALSO	928,501	FALSO	-1928,501	FALSO	336,463
0,32	2437,001	335,990	-3006,285	FALSO	898,229	FALSO	-1898,229	FALSO	335,990
0,34	2376,751	335,503	-2946,019	FALSO	868,947	FALSO	-1868,947	FALSO	335,503
0,36	2318,496	335,001	-2887,174	FALSO	840,507	FALSO	-1840,507	FALSO	335,001
0,38	2261,955	334,484	-2829,514	FALSO	812,787	FALSO	-1812,787	FALSO	334,484
0,4	2206,885	333,951	-2772,834	FALSO	785,675	FALSO	-1785,675	FALSO	333,951
0,42	2153,070	333,400	-2716,945	FALSO	759,074	FALSO	-1759,074	FALSO	333,400
0,44	2100,317	332,832	-2661,678	FALSO	732,897	FALSO	-1732,897	FALSO	332,832
0,46	2048,451	332,245	-2606,872	FALSO	707,061	FALSO	-1707,061	FALSO	332,245
0,48	1997,313	331,637	-2552,375	FALSO	681,493	FALSO	-1681,493	FALSO	331,637
0,5	1946,749	331,007	-2498,041	FALSO	656,119	FALSO	-1656,119	FALSO	331,007

Continuação da Tabela 48

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	1896,617	330,354	-2443,726	FALSO	630,871	FALSO	-1630,871	FALSO	330,354
0,54	1846,776	329,676	-2389,283	FALSO	605,680	FALSO	-1605,680	FALSO	329,676
0,56	1797,089	328,971	-2334,566	FALSO	580,478	FALSO	-1580,478	FALSO	328,971
0,58	1747,416	328,237	-2279,418	FALSO	555,194	FALSO	-1555,194	FALSO	328,237
0,6	1697,614	327,471	-2223,676	FALSO	529,757	FALSO	-1529,757	FALSO	327,471
0,62	1647,534	326,669	-2167,162	FALSO	504,087	FALSO	-1504,087	FALSO	326,669
0,64	1597,015	325,830	-2109,682	FALSO	478,102	FALSO	-1478,102	FALSO	325,830
0,66	1545,883	324,949	-2051,017	FALSO	451,708	FALSO	-1451,708	FALSO	324,949
0,68	1493,946	324,020	-1990,920	FALSO	424,803	FALSO	-1424,803	FALSO	324,020
0,7	1440,985	323,039	-1929,102	FALSO	397,266	FALSO	-1397,266	FALSO	323,039
0,72	1386,748	321,999	-1865,228	FALSO	368,961	FALSO	-1368,961	FALSO	321,999
0,74	1330,936	320,892	-1798,892	FALSO	339,723	FALSO	-1339,723	FALSO	320,892
0,76	1273,195	319,707	-1729,602	FALSO	309,354	FALSO	-1309,354	FALSO	319,707
0,78	1213,085	318,433	-1656,744	FALSO	277,608	FALSO	-1277,608	FALSO	318,433
0,8	1150,055	317,052	-1579,536	FALSO	244,175	FALSO	-1244,175	FALSO	317,052
0,82	1083,393	315,545	-1496,957	FALSO	208,654	FALSO	-1208,654	FALSO	315,545
0,84	1012,153	313,882	-1407,632	FALSO	170,505	FALSO	-1170,505	FALSO	313,882
0,86	935,026	312,025	-1309,644	FALSO	128,983	FALSO	-1128,983	FALSO	312,025
0,88	850,125	309,916	-1200,192	FALSO	83,006	FALSO	-1083,006	FALSO	309,916
0,9	754,568	307,469	-1074,947	FALSO	30,911	FALSO	-1030,911	FALSO	307,469
0,92	643,598	304,540	-926,672	FALSO	-30,055	FALSO	-969,945	FALSO	304,540
0,94	508,460	300,862	-741,813	FALSO	-104,999	FALSO	-895,001	FALSO	300,862
0,96	329,924	295,853	-489,982	FALSO	-205,227	FALSO	-794,773	FALSO	295,853
0,98	48,597	287,711	-74,288	FALSO	-366,088	FALSO	-633,912	FALSO	287,711
0,985	-61,317	FALSO	94,822	286,329	-429,944	FALSO	-570,056	FALSO	286,329
0,99	-210,685	FALSO	331,049	286,416	-517,657	FALSO	-482,343	FALSO	286,416
1	-	-	-	-	-	-	-	-	286,590

- Para mistura binária: Ácido Linoléico e Ácido Oléico

Tabela 49: Valores calculados para ácido linoléico e oléico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	286,590
0,02	3100,893	286,241	-2035,853	FALSO	625,312	FALSO	-1625,312	FALSO	286,241
0,04	2685,377	285,883	-1814,898	FALSO	486,261	FALSO	-1486,261	FALSO	285,883
0,06	2433,726	285,516	-1674,457	FALSO	399,555	FALSO	-1399,555	FALSO	285,516
0,08	2249,050	285,140	-1568,007	FALSO	334,676	FALSO	-1334,676	FALSO	285,140
0,1	2100,960	284,755	-1480,485	FALSO	281,864	FALSO	-1281,864	FALSO	284,755
0,12	1975,903	284,360	-1405,032	FALSO	236,711	FALSO	-1236,711	FALSO	284,360
0,14	1866,641	283,955	-1337,922	FALSO	196,838	FALSO	-1196,838	FALSO	283,955
0,16	1768,845	283,540	-1276,898	FALSO	160,811	FALSO	-1160,811	FALSO	283,540
0,18	1679,715	283,114	-1220,480	FALSO	127,696	FALSO	-1127,696	FALSO	283,114
0,2	1597,334	282,676	-1167,644	FALSO	96,848	FALSO	-1096,848	FALSO	282,676
0,22	1520,326	282,228	-1117,649	FALSO	67,804	FALSO	-1067,804	FALSO	282,228
0,24	1447,671	281,768	-1069,937	FALSO	40,215	FALSO	-1040,215	FALSO	281,768
0,26	1378,586	281,295	-1024,075	FALSO	13,814	FALSO	-1013,814	FALSO	281,295
0,28	1312,459	280,809	-979,722	FALSO	-11,611	FALSO	-988,389	FALSO	280,809
0,3	1248,796	280,310	-936,597	FALSO	-36,231	FALSO	-963,769	FALSO	280,310
0,32	1187,193	279,797	-894,467	FALSO	-60,187	FALSO	-939,813	FALSO	279,797
0,34	1127,313	279,269	-853,136	FALSO	-83,598	FALSO	-916,402	FALSO	279,269
0,36	1068,868	278,725	-812,432	FALSO	-106,567	FALSO	-893,433	FALSO	278,725
0,38	1011,612	278,166	-772,204	FALSO	-129,184	FALSO	-870,816	FALSO	278,166
0,4	955,326	277,589	-732,315	FALSO	-151,529	FALSO	-848,471	FALSO	277,589
0,42	899,814	276,994	-692,641	FALSO	-173,672	FALSO	-826,328	FALSO	276,994
0,44	844,901	276,381	-653,065	FALSO	-195,683	FALSO	-804,317	FALSO	276,381
0,46	790,422	275,747	-613,474	FALSO	-217,622	FALSO	-782,378	FALSO	275,747
0,48	736,221	275,091	-573,759	FALSO	-239,551	FALSO	-760,449	FALSO	275,091
0,5	682,152	274,413	-533,813	FALSO	-261,529	FALSO	-738,471	FALSO	274,413

Continuação da Tabela 49

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (T)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	628,069	273,711	-493,525	FALSO	-283,615	FALSO	-716,385	FALSO	273,711
0,54	573,828	272,982	-452,784	FALSO	-305,868	FALSO	-694,132	FALSO	272,982
0,56	519,283	272,225	-411,472	FALSO	-328,350	FALSO	-671,650	FALSO	272,225
0,58	464,282	271,438	-369,461	FALSO	-351,125	FALSO	-648,875	FALSO	271,438
0,6	408,665	270,617	-326,615	FALSO	-374,264	FALSO	-625,736	FALSO	270,617
0,62	352,263	269,760	-282,784	FALSO	-397,843	FALSO	-602,157	FALSO	269,760
0,64	294,889	268,864	-237,799	FALSO	-421,945	FALSO	-578,055	FALSO	268,864
0,66	236,336	267,925	-191,469	FALSO	-446,664	FALSO	-553,336	FALSO	267,925
0,68	176,372	266,937	-143,574	FALSO	-472,109	FALSO	-527,891	FALSO	266,937
0,7	114,727	265,895	-93,857	FALSO	-498,403	FALSO	-501,597	FALSO	265,895
0,72	51,089	264,793	-42,012	FALSO	-525,696	FALSO	-474,304	FALSO	264,793
0,74	-14,913	FALSO	12,330	263,967	-554,163	FALSO	-445,837	FALSO	263,967
0,76	-83,730	FALSO	69,619	264,314	-584,019	FALSO	-415,981	FALSO	264,314
0,78	-155,917	FALSO	130,423	264,651	-615,534	FALSO	-384,466	FALSO	264,651
0,8	-232,176	FALSO	195,463	264,979	-649,047	FALSO	-350,953	FALSO	264,979
0,82	-313,417	FALSO	265,687	265,299	-685,003	FALSO	-314,997	FALSO	265,299
0,84	-400,851	FALSO	342,371	265,610	-723,997	FALSO	-276,003	FALSO	265,610
0,86	-496,151	FALSO	427,301	265,913	-766,858	FALSO	-233,142	FALSO	265,913
0,88	-601,729	FALSO	523,086	266,209	-814,787	FALSO	-185,213	FALSO	266,209
0,9	-721,265	FALSO	633,764	266,497	-869,632	FALSO	-130,368	FALSO	266,497
0,92	-860,815	FALSO	766,090	266,777	-934,460	FALSO	-65,540	FALSO	266,777
0,94	-1031,492	FALSO	932,719	267,050	-1014,954	FALSO	14,954	FALSO	267,050
0,96	-1257,581	FALSO	1162,034	267,317	-1123,705	FALSO	123,705	FALSO	267,317
0,98	-1613,546	FALSO	1544,555	267,577	-1300,071	FALSO	300,071	FALSO	267,577
1	-	-	-	-	-	-	-	-	267,830

- Para mistura binária: Ácido Oléico e Ácido Elaídico

Tabela 50: Valores calculados para ácido oléico e elaídico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	316,970
0,02	3082,238	316,543	-2225,253	FALSO	711,546	FALSO	-1711,546	FALSO	316,543
0,04	2644,341	316,119	-1978,592	FALSO	559,760	FALSO	-1559,760	FALSO	316,119
0,06	2387,874	315,697	-1826,578	FALSO	468,332	FALSO	-1468,332	FALSO	315,697
0,08	2205,647	315,277	-1715,028	FALSO	402,252	FALSO	-1402,252	FALSO	315,277
0,1	2064,034	314,858	-1626,249	FALSO	350,271	FALSO	-1350,271	FALSO	314,858
0,12	1948,036	314,441	-1552,131	FALSO	307,291	FALSO	-1307,291	FALSO	314,441
0,14	1849,640	314,024	-1488,251	FALSO	270,556	FALSO	-1270,556	FALSO	314,024
0,16	1764,052	313,608	-1431,912	FALSO	238,399	FALSO	-1238,399	FALSO	313,608
0,18	1688,170	313,191	-1381,345	FALSO	209,732	FALSO	-1209,732	FALSO	313,191
0,2	1619,870	312,773	-1335,318	FALSO	183,803	FALSO	-1183,803	FALSO	312,773
0,22	1557,627	312,354	-1292,937	FALSO	160,069	FALSO	-1160,069	FALSO	312,354
0,24	1500,310	311,934	-1253,528	FALSO	138,124	FALSO	-1138,124	FALSO	311,934
0,26	1447,052	311,510	-1216,568	FALSO	117,654	FALSO	-1117,654	FALSO	311,510
0,28	1397,172	311,083	-1181,641	FALSO	98,411	FALSO	-1098,411	FALSO	311,083
0,3	1350,124	310,652	-1148,408	FALSO	80,195	FALSO	-1080,195	FALSO	310,652
0,32	1305,459	310,216	-1116,586	FALSO	62,839	FALSO	-1062,839	FALSO	310,216
0,34	1262,805	309,774	-1085,935	FALSO	46,203	FALSO	-1046,203	FALSO	309,774
0,36	1221,843	309,326	-1056,249	FALSO	30,169	FALSO	-1030,169	FALSO	309,326
0,38	1182,299	308,869	-1027,343	FALSO	14,630	FALSO	-1014,630	FALSO	308,869
0,4	1143,933	308,404	-999,055	FALSO	-0,504	FALSO	-999,496	FALSO	308,404
0,42	1106,531	307,928	-971,233	FALSO	-15,320	FALSO	-984,680	FALSO	307,928
0,44	1069,897	307,440	-943,739	FALSO	-29,893	FALSO	-970,107	FALSO	307,440
0,46	1033,853	306,940	-916,439	FALSO	-44,296	FALSO	-955,704	FALSO	306,940
0,48	998,229	306,424	-889,204	FALSO	-58,598	FALSO	-941,402	FALSO	306,424
0,5	962,867	305,892	-861,910	FALSO	-72,865	FALSO	-927,135	FALSO	305,892

Continuação da Tabela 50

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	927,608	305,340	-834,427	FALSO	-87,164	FALSO	-912,836	FALSO	305,340
0,54	892,299	304,768	-806,628	FALSO	-101,561	FALSO	-898,439	FALSO	304,768
0,56	856,784	304,172	-778,377	FALSO	-116,125	FALSO	-883,875	FALSO	304,172
0,58	820,904	303,548	-749,532	FALSO	-130,926	FALSO	-869,074	FALSO	303,548
0,6	784,490	302,895	-719,938	FALSO	-146,039	FALSO	-853,961	FALSO	302,895
0,62	747,366	302,207	-689,428	FALSO	-161,548	FALSO	-838,452	FALSO	302,207
0,64	709,337	301,481	-657,814	FALSO	-177,541	FALSO	-822,459	FALSO	301,481
0,66	670,193	300,710	-624,886	FALSO	-194,119	FALSO	-805,881	FALSO	300,710
0,68	629,694	299,890	-590,402	FALSO	-211,394	FALSO	-788,606	FALSO	299,890
0,7	587,568	299,012	-554,081	FALSO	-229,500	FALSO	-770,500	FALSO	299,012
0,72	543,499	298,069	-515,589	FALSO	-248,588	FALSO	-751,412	FALSO	298,069
0,74	497,113	297,049	-474,528	FALSO	-268,843	FALSO	-731,157	FALSO	297,049
0,76	447,959	295,939	-430,406	FALSO	-290,488	FALSO	-709,512	FALSO	295,939
0,78	395,485	294,723	-382,614	FALSO	-313,799	FALSO	-686,201	FALSO	294,723
0,8	338,991	293,382	-330,372	FALSO	-339,125	FALSO	-660,875	FALSO	293,382
0,82	277,581	291,887	-272,660	FALSO	-366,922	FALSO	-633,078	FALSO	291,887
0,84	210,059	290,204	-208,106	FALSO	-397,797	FALSO	-602,203	FALSO	290,204
0,86	134,783	288,283	-134,791	FALSO	-432,592	FALSO	-567,408	FALSO	288,283
0,88	49,390	286,052	-49,916	FALSO	-472,528	FALSO	-527,472	FALSO	286,052
0,9	-49,711	FALSO	50,850	284,899	-519,475	FALSO	-480,525	FALSO	284,899
0,92	-168,410	FALSO	174,746	285,232	-576,528	FALSO	-423,472	FALSO	285,232
0,94	-317,480	FALSO	335,326	285,568	-649,411	FALSO	-350,589	FALSO	285,568
0,96	-520,369	FALSO	562,987	285,906	-750,751	FALSO	-249,249	FALSO	285,906
0,98	-848,617	FALSO	954,624	286,246	-919,859	FALSO	-80,141	FALSO	286,246
1	-	-	-	-	-	-	-	-	286,590

- Para mistura binária: Tricaprilina e Ácido Mirístico

Tabela 51: Valores calculados para tricaprilina e ácido mirístico com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	327,070
0,02	5723,357	326,677	-2149,674	FALSO	835,764	FALSO	-1835,764	FALSO	326,677
0,04	5253,251	326,286	-2006,956	FALSO	728,601	FALSO	-1728,601	FALSO	326,286
0,06	4970,339	325,895	-1919,118	FALSO	663,090	FALSO	-1663,090	FALSO	325,895
0,08	4764,020	325,505	-1854,176	FALSO	614,867	FALSO	-1614,867	FALSO	325,505
0,1	4599,590	325,116	-1801,906	FALSO	576,184	FALSO	-1576,184	FALSO	325,116
0,12	4461,562	324,727	-1757,690	FALSO	543,551	FALSO	-1543,551	FALSO	324,727
0,14	4341,654	324,337	-1719,034	FALSO	515,089	FALSO	-1515,089	FALSO	324,337
0,16	4234,902	323,946	-1684,431	FALSO	489,666	FALSO	-1489,666	FALSO	323,946
0,18	4138,089	323,554	-1652,897	FALSO	466,544	FALSO	-1466,544	FALSO	323,554
0,2	4049,003	323,161	-1623,752	FALSO	445,211	FALSO	-1445,211	FALSO	323,161
0,22	3966,050	322,765	-1596,501	FALSO	425,300	FALSO	-1425,300	FALSO	322,765
0,24	3888,038	322,366	-1570,771	FALSO	406,532	FALSO	-1406,532	FALSO	322,366
0,26	3814,048	321,963	-1546,272	FALSO	388,691	FALSO	-1388,691	FALSO	321,963
0,28	3743,350	321,557	-1522,772	FALSO	371,605	FALSO	-1371,605	FALSO	321,557
0,3	3675,350	321,145	-1500,080	FALSO	355,134	FALSO	-1355,134	FALSO	321,145
0,32	3609,553	320,728	-1478,035	FALSO	339,157	FALSO	-1339,157	FALSO	320,728
0,34	3545,538	320,304	-1456,498	FALSO	323,574	FALSO	-1323,574	FALSO	320,304
0,36	3482,939	319,873	-1435,346	FALSO	308,295	FALSO	-1308,295	FALSO	319,873
0,38	3421,431	319,434	-1414,469	FALSO	293,239	FALSO	-1293,239	FALSO	319,434
0,4	3360,719	318,986	-1393,764	FALSO	278,333	FALSO	-1278,333	FALSO	318,986
0,42	3300,531	318,526	-1373,134	FALSO	263,506	FALSO	-1263,506	FALSO	318,526
0,44	3240,610	318,055	-1352,487	FALSO	248,693	FALSO	-1248,693	FALSO	318,055
0,46	3180,709	317,571	-1331,731	FALSO	233,829	FALSO	-1233,829	FALSO	317,571
0,48	3120,587	317,071	-1310,775	FALSO	218,849	FALSO	-1218,849	FALSO	317,071
0,5	3059,999	316,555	-1289,525	FALSO	203,688	FALSO	-1203,688	FALSO	316,555

Continuação da Tabela 51

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	2998,701	316,021	-1267,884	FALSO	188,278	FALSO	-1188,278	FALSO	316,021
0,54	2936,437	315,466	-1245,749	FALSO	172,548	FALSO	-1172,548	FALSO	315,466
0,56	2872,938	314,887	-1223,010	FALSO	156,422	FALSO	-1156,422	FALSO	314,887
0,58	2807,916	314,282	-1199,547	FALSO	139,817	FALSO	-1139,817	FALSO	314,282
0,6	2741,059	313,648	-1175,227	FALSO	122,644	FALSO	-1122,644	FALSO	313,648
0,62	2672,023	312,982	-1149,901	FALSO	104,801	FALSO	-1104,801	FALSO	312,982
0,64	2600,423	312,278	-1123,402	FALSO	86,174	FALSO	-1086,174	FALSO	312,278
0,66	2525,825	311,532	-1095,537	FALSO	66,635	FALSO	-1066,635	FALSO	311,532
0,68	2447,727	310,738	-1066,081	FALSO	46,032	FALSO	-1046,032	FALSO	310,738
0,7	2365,548	309,890	-1034,769	FALSO	24,188	FALSO	-1024,188	FALSO	309,890
0,72	2278,602	308,978	-1001,287	FALSO	0,894	FALSO	-1000,894	FALSO	308,978
0,74	2186,063	307,994	-965,252	FALSO	-24,105	FALSO	-975,895	FALSO	307,994
0,76	2086,929	306,925	-926,192	FALSO	-51,120	FALSO	-948,880	FALSO	306,925
0,78	1979,951	305,756	-883,517	FALSO	-80,542	FALSO	-919,458	FALSO	305,756
0,8	1863,552	304,467	-836,469	FALSO	-112,869	FALSO	-887,131	FALSO	304,467
0,82	1735,680	303,033	-784,053	FALSO	-148,752	FALSO	-851,248	FALSO	303,033
0,84	1593,600	301,420	-724,927	FALSO	-189,067	FALSO	-810,933	FALSO	301,420
0,86	1433,529	299,582	-657,212	FALSO	-235,034	FALSO	-764,966	FALSO	299,582
0,88	1250,014	297,449	-578,160	FALSO	-288,433	FALSO	-711,567	FALSO	297,449
0,9	1034,737	294,919	-483,515	FALSO	-352,001	FALSO	-647,999	FALSO	294,919
0,92	774,025	291,821	-366,153	FALSO	-430,295	FALSO	-569,705	FALSO	291,821
0,94	442,803	287,843	-212,730	FALSO	-531,790	FALSO	-468,210	FALSO	287,843
0,96	-13,659	FALSO	6,702	282,472	-675,323	FALSO	-324,677	FALSO	282,472
0,98	-762,959	FALSO	387,662	282,610	-920,137	FALSO	-79,863	FALSO	282,610
1	-	-	-	-	-	-	-	-	282,750

- Para mistura binária: Ácido Palmítico e Triestearina

Tabela 52: Valores calculados para ácido palmítico e triestearina com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	345,270
0,02	3037,260	345,172	-9119,120	FALSO	2028,554	FALSO	-3028,554	FALSO	345,172
0,04	2558,999	345,072	-7918,084	FALSO	1689,723	FALSO	-2689,723	FALSO	345,072
0,06	2278,110	344,970	-7178,170	FALSO	1488,382	FALSO	-2488,382	FALSO	344,970
0,08	2077,986	344,866	-6634,443	FALSO	1343,861	FALSO	-2343,861	FALSO	344,866
0,1	1922,075	344,760	-6200,884	FALSO	1230,646	FALSO	-2230,646	FALSO	344,760
0,12	1794,090	344,652	-5838,249	FALSO	1137,299	FALSO	-2137,299	FALSO	344,652
0,14	1685,341	344,542	-5525,216	FALSO	1057,690	FALSO	-2057,690	FALSO	344,542
0,16	1590,639	344,430	-5248,857	FALSO	988,143	FALSO	-1988,143	FALSO	344,430
0,18	1506,633	344,315	-5000,721	FALSO	926,278	FALSO	-1926,278	FALSO	344,315
0,2	1431,033	344,198	-4774,966	FALSO	870,465	FALSO	-1870,465	FALSO	344,198
0,22	1362,206	344,078	-4567,379	FALSO	819,535	FALSO	-1819,535	FALSO	344,078
0,24	1298,941	343,955	-4374,812	FALSO	772,625	FALSO	-1772,625	FALSO	343,955
0,26	1240,319	343,829	-4194,851	FALSO	729,073	FALSO	-1729,073	FALSO	343,829
0,28	1185,622	343,700	-4025,596	FALSO	688,364	FALSO	-1688,364	FALSO	343,700
0,3	1134,279	343,568	-3865,525	FALSO	650,087	FALSO	-1650,087	FALSO	343,568
0,32	1085,829	343,432	-3713,395	FALSO	613,908	FALSO	-1613,908	FALSO	343,432
0,34	1039,890	343,292	-3568,175	FALSO	579,554	FALSO	-1579,554	FALSO	343,292
0,36	996,147	343,148	-3428,997	FALSO	546,793	FALSO	-1546,793	FALSO	343,148
0,38	954,330	343,000	-3295,122	FALSO	515,432	FALSO	-1515,432	FALSO	343,000
0,4	914,209	342,847	-3165,912	FALSO	485,303	FALSO	-1485,303	FALSO	342,847
0,42	875,587	342,690	-3040,808	FALSO	456,263	FALSO	-1456,263	FALSO	342,690
0,44	838,288	342,527	-2919,317	FALSO	428,183	FALSO	-1428,183	FALSO	342,527
0,46	802,159	342,358	-2800,996	FALSO	400,950	FALSO	-1400,950	FALSO	342,358
0,48	767,061	342,183	-2685,444	FALSO	374,464	FALSO	-1374,464	FALSO	342,183
0,5	732,869	342,002	-2572,291	FALSO	348,632	FALSO	-1348,632	FALSO	342,002

Continuação da Tabela 52

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	699,467	341,813	-2461,195	FALSO	323,368	FALSO	-1323,368	FALSO	341,813
0,54	666,749	341,616	-2351,830	FALSO	298,594	FALSO	-1298,594	FALSO	341,616
0,56	634,611	341,411	-2243,883	FALSO	274,234	FALSO	-1274,234	FALSO	341,411
0,58	602,958	341,197	-2137,048	FALSO	250,215	FALSO	-1250,215	FALSO	341,197
0,6	571,693	340,972	-2031,020	FALSO	226,466	FALSO	-1226,466	FALSO	340,972
0,62	540,721	340,736	-1925,491	FALSO	202,915	FALSO	-1202,915	FALSO	340,736
0,64	509,947	340,487	-1820,139	FALSO	179,490	FALSO	-1179,490	FALSO	340,487
0,66	479,269	340,225	-1714,626	FALSO	156,114	FALSO	-1156,114	FALSO	340,225
0,68	448,582	339,947	-1608,584	FALSO	132,707	FALSO	-1132,707	FALSO	339,947
0,7	417,770	339,651	-1501,607	FALSO	109,179	FALSO	-1109,179	FALSO	339,651
0,72	386,704	339,334	-1393,237	FALSO	85,433	FALSO	-1085,433	FALSO	339,334
0,74	355,238	338,995	-1282,941	FALSO	61,355	FALSO	-1061,355	FALSO	338,995
0,76	323,198	338,629	-1170,087	FALSO	36,813	FALSO	-1036,813	FALSO	338,629
0,78	290,379	338,231	-1053,909	FALSO	11,645	FALSO	-1011,645	FALSO	338,231
0,8	256,523	337,795	-933,444	FALSO	-14,348	FALSO	-985,652	FALSO	337,795
0,82	221,302	337,315	-807,456	FALSO	-41,419	FALSO	-958,581	FALSO	337,315
0,84	184,284	336,778	-674,297	FALSO	-69,908	FALSO	-930,092	FALSO	336,778
0,86	144,871	336,171	-531,688	FALSO	-100,279	FALSO	-899,721	FALSO	336,171
0,88	102,202	335,471	-376,323	FALSO	-133,204	FALSO	-866,796	FALSO	335,471
0,9	54,960	334,645	-203,108	FALSO	-169,713	FALSO	-830,287	FALSO	334,645
0,92	0,957	333,638	-3,553	FALSO	-211,518	FALSO	-788,482	FALSO	333,638
0,94	-63,870	FALSO	238,207	333,974	-261,802	FALSO	-738,198	FALSO	333,974
0,96	-148,562	FALSO	557,718	334,328	-327,658	FALSO	-672,342	FALSO	334,328
0,98	-281,621	FALSO	1068,250	334,677	-431,495	FALSO	-568,505	FALSO	334,677
1	-	-	-	-	-	-	-	-	335,020

- Para mistura binária: Ácido Linoléico e Triestearina

Tabela 53: Valores calculados para ácido linoléico e triestearina com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	345,270
0,02	5975,343	345,172	-16706,558	FALSO	4137,752	FALSO	-5137,752	FALSO	345,172
0,04	5494,977	345,071	-15800,318	FALSO	3819,032	FALSO	-4819,032	FALSO	345,071
0,06	5212,003	344,969	-15241,938	FALSO	3629,082	FALSO	-4629,082	FALSO	344,969
0,08	5009,811	344,864	-14831,165	FALSO	3492,344	FALSO	-4492,344	FALSO	344,864
0,1	4851,848	344,757	-14503,138	FALSO	3384,925	FALSO	-4384,925	FALSO	344,757
0,12	4721,830	344,648	-14228,318	FALSO	3296,115	FALSO	-4296,115	FALSO	344,648
0,14	4611,066	344,536	-13990,673	FALSO	3220,175	FALSO	-4220,175	FALSO	344,536
0,16	4514,364	344,422	-13780,495	FALSO	3153,662	FALSO	-4153,662	FALSO	344,422
0,18	4428,375	344,305	-13591,444	FALSO	3094,351	FALSO	-4094,351	FALSO	344,305
0,2	4350,810	344,185	-13419,141	FALSO	3040,713	FALSO	-4040,713	FALSO	344,185
0,22	4280,032	344,063	-13260,429	FALSO	2991,656	FALSO	-3991,656	FALSO	344,063
0,24	4214,832	343,937	-13112,951	FALSO	2946,369	FALSO	-3946,369	FALSO	343,937
0,26	4154,289	343,808	-12974,901	FALSO	2904,235	FALSO	-3904,235	FALSO	343,808
0,28	4097,685	343,675	-12844,857	FALSO	2864,771	FALSO	-3864,771	FALSO	343,675
0,3	4044,450	343,539	-12721,682	FALSO	2827,590	FALSO	-3827,590	FALSO	343,539
0,32	3994,120	343,400	-12604,445	FALSO	2792,383	FALSO	-3792,383	FALSO	343,400
0,34	3946,314	343,256	-12492,377	FALSO	2758,889	FALSO	-3758,889	FALSO	343,256
0,36	3900,714	343,107	-12384,827	FALSO	2726,895	FALSO	-3726,895	FALSO	343,107
0,38	3857,051	342,955	-12281,243	FALSO	2696,216	FALSO	-3696,216	FALSO	342,955
0,4	3815,095	342,797	-12181,148	FALSO	2666,697	FALSO	-3666,697	FALSO	342,797
0,42	3774,645	342,634	-12084,122	FALSO	2638,202	FALSO	-3638,202	FALSO	342,634
0,44	3735,526	342,466	-11989,796	FALSO	2610,609	FALSO	-3610,609	FALSO	342,466
0,46	3697,583	342,291	-11897,837	FALSO	2583,814	FALSO	-3583,814	FALSO	342,291
0,48	3660,675	342,110	-11807,944	FALSO	2557,719	FALSO	-3557,719	FALSO	342,110
0,5	3624,676	341,923	-11719,838	FALSO	2532,237	FALSO	-3532,237	FALSO	341,923
0,52	3589,469	341,728	-11633,260	FALSO	2507,287	FALSO	-3507,287	FALSO	341,728
0,54	3554,943	341,524	-11547,963	FALSO	2482,794	FALSO	-3482,794	FALSO	341,524

Continuação da Tabela 53

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,56	3520,995	341,312	-11463,708	FALSO	2458,685	FALSO	-3458,685	FALSO	341,312
0,58	3487,525	341,091	-11380,263	FALSO	2434,890	FALSO	-3434,890	FALSO	341,091
0,6	3454,433	340,859	-11297,393	FALSO	2411,339	FALSO	-3411,339	FALSO	340,859
0,62	3421,623	340,615	-11214,861	FALSO	2387,964	FALSO	-3387,964	FALSO	340,615
0,64	3388,992	340,359	-11132,418	FALSO	2364,694	FALSO	-3364,694	FALSO	340,359
0,66	3356,436	340,088	-11049,800	FALSO	2341,452	FALSO	-3341,452	FALSO	340,088
0,68	3323,843	339,802	-10966,722	FALSO	2318,160	FALSO	-3318,160	FALSO	339,802
0,7	3291,090	339,497	-10882,866	FALSO	2294,730	FALSO	-3294,730	FALSO	339,497
0,72	3258,040	339,172	-10797,869	FALSO	2271,063	FALSO	-3271,063	FALSO	339,172
0,74	3224,537	338,824	-10711,313	FALSO	2247,045	FALSO	-3247,045	FALSO	338,824
0,76	3190,394	338,448	-10622,699	FALSO	2222,544	FALSO	-3222,544	FALSO	338,448
0,78	3155,390	338,041	-10531,416	FALSO	2197,396	FALSO	-3197,396	FALSO	338,041
0,8	3119,248	337,596	-10436,701	FALSO	2171,402	FALSO	-3171,402	FALSO	337,596
0,82	3081,612	337,106	-10337,571	FALSO	2144,301	FALSO	-3144,301	FALSO	337,106
0,84	3042,012	336,559	-10232,712	FALSO	2115,752	FALSO	-3115,752	FALSO	336,559
0,86	2999,803	335,941	-10120,307	FALSO	2085,282	FALSO	-3085,282	FALSO	335,941
0,88	2954,049	335,231	-9997,715	FALSO	2052,206	FALSO	-3052,206	FALSO	335,231
0,9	2903,318	334,395	-9860,871	FALSO	2015,477	FALSO	-3015,477	FALSO	334,395
0,92	2845,232	333,378	-9702,991	FALSO	1973,349	FALSO	-2973,349	FALSO	333,378
0,94	2775,372	332,075	-9511,396	FALSO	1922,580	FALSO	-2922,580	FALSO	332,075
0,96	2683,908	330,256	-9257,676	FALSO	1855,938	FALSO	-2855,938	FALSO	330,256
0,98	2539,844	327,192	-8851,291	FALSO	1750,577	FALSO	-2750,577	FALSO	327,192
0,985	2483,080	325,937	-8688,853	FALSO	1708,929	FALSO	-2708,929	FALSO	325,937
0,999	1990,468	314,579	-7221,327	FALSO	1344,293	FALSO	-2344,293	FALSO	314,579
0,9999	1604,581	305,526	-5994,085	FALSO	1054,582	FALSO	-2054,582	FALSO	305,526
0,99999	1240,761	296,980	-4768,397	FALSO	778,092	FALSO	-1778,092	FALSO	296,980
0,999999	896,787	288,899	-3542,870	FALSO	513,646	FALSO	-1513,646	FALSO	288,899
0,9999999	571,042	281,246	-2317,359	FALSO	260,444	FALSO	-1260,444	FALSO	281,246
0,99999999	262,109	273,988	-1091,850	FALSO	17,781	FALSO	-1017,781	FALSO	273,988
0,999999999	-31,279	FALSO	133,659	267,830	-214,988	FALSO	-785,012	FALSO	267,830
1	-	-	-	-	-	-	-	-	267,830

- Para mistura binária: Tripalmitina e Triestearina

Tabela 54: Valores calculados para tripalmitina e triestearina com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	345,270
0,02	4558,881	345,168	-4777,100	FALSO	1844,407	FALSO	-2844,407	FALSO	345,168
0,04	4025,658	345,058	-4263,303	FALSO	1584,872	FALSO	-2584,872	FALSO	345,058
0,06	3689,723	344,940	-3932,534	FALSO	1419,558	FALSO	-2419,558	FALSO	344,940
0,08	3434,466	344,813	-3677,501	FALSO	1293,002	FALSO	-2293,002	FALSO	344,813
0,1	3223,330	344,678	-3464,171	FALSO	1187,714	FALSO	-2187,714	FALSO	344,678
0,12	3040,026	344,534	-3277,262	FALSO	1095,871	FALSO	-2095,871	FALSO	344,534
0,14	2875,857	344,381	-3108,569	FALSO	1013,287	FALSO	-2013,287	FALSO	344,381
0,16	2725,626	344,220	-2953,166	FALSO	937,453	FALSO	-1937,453	FALSO	344,220
0,18	2585,975	344,050	-2807,857	FALSO	866,744	FALSO	-1866,744	FALSO	344,050
0,2	2454,606	343,870	-2670,446	FALSO	800,048	FALSO	-1800,048	FALSO	343,870
0,22	2329,875	343,681	-2539,357	FALSO	736,566	FALSO	-1736,566	FALSO	343,681
0,24	2210,560	343,483	-2413,417	FALSO	675,705	FALSO	-1675,705	FALSO	343,483
0,26	2095,731	343,276	-2291,726	FALSO	617,011	FALSO	-1617,011	FALSO	343,276
0,28	1984,656	343,058	-2173,576	FALSO	560,129	FALSO	-1560,129	FALSO	343,058
0,3	1876,750	342,831	-2058,400	FALSO	504,772	FALSO	-1504,772	FALSO	342,831
0,32	1771,536	342,594	-1945,729	FALSO	450,706	FALSO	-1450,706	FALSO	342,594
0,34	1668,616	342,347	-1835,174	FALSO	397,737	FALSO	-1397,737	FALSO	342,347
0,36	1567,654	342,089	-1726,403	FALSO	345,698	FALSO	-1345,698	FALSO	342,089
0,38	1468,359	341,820	-1619,126	FALSO	294,447	FALSO	-1294,447	FALSO	341,820
0,4	1370,479	341,541	-1513,092	FALSO	243,858	FALSO	-1243,858	FALSO	341,541
0,42	1273,790	341,250	-1408,074	FALSO	193,820	FALSO	-1193,820	FALSO	341,250
0,44	1178,088	340,947	-1303,863	FALSO	144,232	FALSO	-1144,232	FALSO	340,947
0,46	1083,187	340,632	-1200,268	FALSO	95,000	FALSO	-1095,000	FALSO	340,632
0,48	988,914	340,305	-1097,108	FALSO	46,036	FALSO	-1046,036	FALSO	340,305
0,5	895,102	339,965	-994,208	FALSO	-2,744	FALSO	-997,256	FALSO	339,965

Continuação da Tabela 54

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,52	801,592	339,612	-891,396	FALSO	-51,422	FALSO	-948,578	FALSO	339,612
0,54	708,225	339,244	-788,500	FALSO	-100,078	FALSO	-899,922	FALSO	339,244
0,56	614,841	338,861	-685,344	FALSO	-148,797	FALSO	-851,203	FALSO	338,861
0,58	521,278	338,463	-581,747	FALSO	-197,662	FALSO	-802,338	FALSO	338,463
0,6	427,364	338,049	-477,516	FALSO	-246,763	FALSO	-753,237	FALSO	338,049
0,62	332,917	337,617	-372,442	FALSO	-296,197	FALSO	-703,803	FALSO	337,617
0,64	237,738	337,166	-266,295	FALSO	-346,068	FALSO	-653,932	FALSO	337,166
0,66	141,609	336,696	-158,821	FALSO	-396,493	FALSO	-603,507	FALSO	336,696
0,68	44,281	336,203	-49,729	FALSO	-447,604	FALSO	-552,396	FALSO	336,203
0,7	-54,528	FALSO	61,319	336,116	-499,554	FALSO	-500,446	FALSO	336,116
0,72	-155,152	FALSO	174,718	336,365	-552,520	FALSO	-447,480	FALSO	336,365
0,74	-257,985	FALSO	290,942	336,604	-606,718	FALSO	-393,282	FALSO	336,604
0,76	-363,508	FALSO	410,571	336,832	-662,405	FALSO	-337,595	FALSO	336,832
0,78	-472,315	FALSO	534,325	337,049	-719,905	FALSO	-280,095	FALSO	337,049
0,8	-585,163	FALSO	663,124	337,256	-779,627	FALSO	-220,373	FALSO	337,256
0,82	-703,036	FALSO	798,169	337,453	-842,109	FALSO	-157,891	FALSO	337,453
0,84	-827,254	FALSO	941,076	337,640	-908,068	FALSO	-91,932	FALSO	337,640
0,86	-959,656	FALSO	1094,106	337,818	-978,508	FALSO	-21,492	FALSO	337,818
0,88	-1102,916	FALSO	1260,554	337,985	-1054,890	FALSO	54,890	FALSO	337,985
0,9	-1261,157	FALSO	1445,525	338,143	-1139,473	FALSO	139,473	FALSO	338,143
0,92	-1441,246	FALSO	1657,555	338,291	-1236,023	FALSO	236,023	FALSO	338,291
0,94	-1655,977	FALSO	1912,631	338,429	-1351,577	FALSO	351,577	FALSO	338,429
0,96	-1933,860	FALSO	2246,626	338,559	-1501,864	FALSO	501,864	FALSO	338,559
0,98	-2364,870	FALSO	2773,967	338,679	-1736,763	FALSO	736,763	FALSO	338,679
1	-	-	-	-	-	-	-	-	338,790

- Para mistura binária: Trioleína e Tripalmitina

Tabela 55: Valores calculados para trioleína e tripalmitina com KT, para cada região, com intervalo de 0,02 com seus respectivos testes lógicos para aplicação das restrições que delimitam as regiões.

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0	-	-	-	-	-	-	-	-	338,790
0,02	7929,162	338,682	-10727,647	FALSO	4134,259	FALSO	-5134,259	FALSO	338,682
0,04	7447,281	338,571	-10229,561	FALSO	3888,428	FALSO	-4888,428	FALSO	338,571
0,06	7159,024	338,457	-9923,600	FALSO	3739,722	FALSO	-4739,722	FALSO	338,457
0,08	6949,960	338,340	-9697,727	FALSO	3631,066	FALSO	-4631,066	FALSO	338,340
0,1	6784,220	338,220	-9516,193	FALSO	3544,433	FALSO	-4544,433	FALSO	338,220
0,12	6645,815	338,096	-9362,880	FALSO	3471,748	FALSO	-4471,748	FALSO	338,096
0,14	6526,214	337,969	-9229,108	FALSO	3408,684	FALSO	-4408,684	FALSO	337,969
0,16	6420,318	337,838	-9109,652	FALSO	3352,649	FALSO	-4352,649	FALSO	337,838
0,18	6324,832	337,704	-9001,115	FALSO	3301,963	FALSO	-4301,963	FALSO	337,704
0,2	6237,504	337,565	-8901,161	FALSO	3255,474	FALSO	-4255,474	FALSO	337,565
0,22	6156,721	337,423	-8808,110	FALSO	3212,355	FALSO	-4212,355	FALSO	337,423
0,24	6081,289	337,276	-8720,711	FALSO	3171,995	FALSO	-4171,995	FALSO	337,276
0,26	6010,297	337,125	-8638,004	FALSO	3133,925	FALSO	-4133,925	FALSO	337,125
0,28	5943,030	336,969	-8559,235	FALSO	3097,776	FALSO	-4097,776	FALSO	336,969
0,3	5878,920	336,809	-8483,799	FALSO	3063,254	FALSO	-4063,254	FALSO	336,809
0,32	5817,500	336,644	-8411,200	FALSO	3030,119	FALSO	-4030,119	FALSO	336,644
0,34	5758,386	336,473	-8341,023	FALSO	2998,172	FALSO	-3998,172	FALSO	336,473
0,36	5701,254	336,297	-8272,919	FALSO	2967,242	FALSO	-3967,242	FALSO	336,297
0,38	5645,826	336,115	-8206,586	FALSO	2937,187	FALSO	-3937,187	FALSO	336,115
0,4	5591,860	335,927	-8141,759	FALSO	2907,880	FALSO	-3907,880	FALSO	335,927
0,42	5539,144	335,733	-8078,205	FALSO	2879,209	FALSO	-3879,209	FALSO	335,733
0,44	5487,488	335,532	-8015,711	FALSO	2851,075	FALSO	-3851,075	FALSO	335,532
0,46	5436,719	335,323	-7954,083	FALSO	2823,385	FALSO	-3823,385	FALSO	335,323
0,48	5386,677	335,107	-7893,141	FALSO	2796,057	FALSO	-3796,057	FALSO	335,107
0,5	5337,212	334,882	-7832,711	FALSO	2769,009	FALSO	-3769,009	FALSO	334,882
0,52	5288,183	334,649	-7772,629	FALSO	2742,165	FALSO	-3742,165	FALSO	334,649
0,54	5239,448	334,406	-7712,729	FALSO	2715,451	FALSO	-3715,451	FALSO	334,406

Continuação da Tabela 55

x_1	Região 1		Região 2		Região 3				Temperatura de Fusão (K)
	Restrição	Teste Lógico	Restrição	Teste Lógico	1ª Restrição	Teste Lógico	2ª Restrição	Teste Lógico	
0,56	5190,872	334,153	-7652,849	FALSO	2688,791	FALSO	-3688,791	FALSO	334,153
0,58	5142,314	333,888	-7592,819	FALSO	2662,112	FALSO	-3662,112	FALSO	333,888
0,6	5093,632	333,612	-7532,465	FALSO	2635,333	FALSO	-3635,333	FALSO	333,612
0,62	5044,674	333,322	-7471,599	FALSO	2608,373	FALSO	-3608,373	FALSO	333,322
0,64	4995,280	333,017	-7410,021	FALSO	2581,143	FALSO	-3581,143	FALSO	333,017
0,66	4945,274	332,696	-7347,506	FALSO	2553,544	FALSO	-3553,544	FALSO	332,696
0,68	4894,459	332,357	-7283,805	FALSO	2525,469	FALSO	-3525,469	FALSO	332,357
0,7	4842,613	331,998	-7218,629	FALSO	2496,792	FALSO	-3496,792	FALSO	331,998
0,72	4789,478	331,617	-7151,643	FALSO	2467,369	FALSO	-3467,369	FALSO	331,617
0,74	4734,747	331,209	-7082,447	FALSO	2437,029	FALSO	-3437,029	FALSO	331,209
0,76	4678,053	330,771	-7010,557	FALSO	2405,565	FALSO	-3405,565	FALSO	330,771
0,78	4618,943	330,298	-6935,372	FALSO	2372,719	FALSO	-3372,719	FALSO	330,298
0,8	4556,841	329,783	-6856,127	FALSO	2338,168	FALSO	-3338,168	FALSO	329,783
0,82	4491,004	329,219	-6771,829	FALSO	2301,491	FALSO	-3301,491	FALSO	329,219
0,84	4420,436	328,593	-6681,139	FALSO	2262,122	FALSO	-3262,122	FALSO	328,593
0,86	4343,753	327,890	-6582,195	FALSO	2219,274	FALSO	-3219,274	FALSO	327,890
0,88	4258,948	327,086	-6472,278	FALSO	2171,807	FALSO	-3171,807	FALSO	327,086
0,9	4162,931	326,146	-6347,186	FALSO	2117,956	FALSO	-3117,956	FALSO	326,146
0,92	4050,563	325,010	-6199,895	FALSO	2054,787	FALSO	-3054,787	FALSO	325,010
0,94	3912,284	323,567	-6017,256	FALSO	1976,822	FALSO	-2976,822	FALSO	323,567
0,96	3726,823	321,567	-5769,773	FALSO	1871,839	FALSO	-2871,839	FALSO	321,567
0,98	3427,163	318,231	-5363,384	FALSO	1701,149	FALSO	-2701,149	FALSO	318,231
0,985	3307,348	316,873	-5198,520	FALSO	1632,516	FALSO	-2632,516	FALSO	316,873
0,999	2253,254	304,689	-3684,192	FALSO	1018,648	FALSO	-2018,648	FALSO	304,689
0,99999	651,642	286,026	-1135,011	FALSO	49,242	FALSO	-1049,242	FALSO	286,026
0,999999	-77,439	FALSO	139,012	278,430	-407,502	FALSO	-592,498	FALSO	278,430
0,9999999	-764,438	FALSO	1413,024	278,430	-847,136	FALSO	-152,864	FALSO	278,430
0,99999999	-1412,899	FALSO	2687,036	278,430	-1270,608	FALSO	270,608	FALSO	278,430
1	-	-	-	-	-	-	-	-	278,430