

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS RELACIONADAS A
BIOCOMPOSTOS E BIODIESEL UTILIZANDO MODELOS
PREDITIVOS**

TESE DE DOUTORADO

JOSIEL DIMAS FROEHLICH

**PORTO ALEGRE, RS
2024**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS RELACIONADAS A
BIOCOMPOSTOS E BIODIESEL UTILIZANDO MODELOS
PREDITIVOS**

JOSIEL DIMAS FROEHLICH

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientadores:

Prof.^a Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2024**

Froehlich, Josiel D.

Equilíbrio de fases de misturas relacionadas a biocompostos e biodiesel utilizando modelos preditivos / Josiel Dimas Froehlich. -- 2024.
239 f.

Orientadores: Prof.^a Paula Bettio Staudt, D.Sc.,
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

biocompostos; equilíbrio de fases;
COSMO-SAC-HB2. I. Staudt, Paula B., orient. II. Soares, Rafael de P., orient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Equilíbrio de fases de misturas relacionadas a biocompostos e biodiesel utilizando modelos preditivos*, elaborada por Josiel Dimas Froehlich como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Allan Almeida Albuquerque, D.Sc.

Christian Luiz da Silveira, D.Sc.

André Rodrigues Muniz, Ph.D.

*Com todo meu amor e carinho, dedico este trabalho em memória de meu pai
Lacir Froehlich*

Agradecimentos

Primeiramente eternamente grato a DEUS pelo dom da vida, saúde e por todas as bênçãos recebidas para chegar até a finalização e conclusão deste trabalho.

Aos meus orientadores e professores Rafael de Pelegrini Soares e Paula Bettio Staudt muita gratidão por toda amizade, ajuda, incentivo e ensinamentos recebidos durante todo o doutorado.

A todos os meus professores (ESCOLA KUROLI, COLÉGIO PIO XII, COLÉGIO DOM BOSCO, UNIPAMPA e UFRGS) todo meu respeito, admiração e gratidão pelos ensinamentos técnicos e pessoais recebidos.

Aos meus amigos e colegas (UNIPAMPA, UFRGS e UNIR) meu muito obrigado por toda ajuda, incentivo, apoio e por fazerem parte de minha vida profissional e pessoal. Em especial agradecimentos de coração aos meus grandes amigos do mestrado e doutorado para a vida: Anne, Aline, Deise, Vanessa, Schneider, Fabrício, Zini, Ribas, Muniz, Nico, Flores, Baladão e a todos os outros amigos e colegas que se fizeram e fazem presentes. Agradecido de coração por toda amizade e parceria aos meus grandes amigos do PPGEQ Patrício, Jeferson e Doris, a aos amigos da portaria seu Valdir e Rita, e para minha querida amiga Vanessa.

Aos meus familiares agradeço por todo apoio, ajuda, incentivo, carinho, amor e suporte financeiro e emocional para finalização desta etapa tão importante em minha vida. Em especial agradeço de coração por tudo que fizeram e fazem por mim: a minha mãe Dolores, meu pai Álvaro (papito), aos meus irmãos Diego, Bruna (mana) e Lucas (luquinhas).

E para finalizar meu eterno agradecimento de todo coração por tudo que fizeram e fazem por mim a meus grandes incentivadores e admiradores: minha mãe Psicopedagoga Prof.a Dolores Moreira e ao meu irmão Veterinário Patologista Prof. Dr. Diego Lacir Froehlich.

Resumo

Os biocombustíveis e os químicos derivados de fontes renováveis podem ajudar a reduzir a emissão de gases poluentes. Dentre os biocompostos alternativos, os provenientes da lignocelulose (lignina) da biomassa são particularmente interessantes, por auxiliarem na formação de biocombustíveis por meio de sínteses químicas e biológicas. Nesse contexto, o projeto, a simulação e a otimização destes processos apresentam muitos desafios para a modelagem termodinâmica. Equações de estado clássicas geralmente falham em descrever esses sistemas e muitas vezes não há dados experimentais suficientes para correlacionar parâmetros binários, mesmo para modelos de contribuição de grupo como UNIFAC. Nesse caso, os modelos baseados em COSMO tornam-se uma alternativa interessante, pois não dependem diretamente de dados experimentais. Mesmo para a conhecida produção de biodiesel existem intermediários e subprodutos que apresentam equilíbrios de fases difíceis de prever. Assim, neste trabalho, a variante COSMO-SAC-HB2 foi utilizada para prever o equilíbrio de fases de misturas relacionadas e que contenham biocompostos. O primeiro passo foi a revisão e extensão do banco de dados público sigma-LVPP para as moléculas de interesse. Foram adicionadas 8 novas moléculas e foram revisadas as conformações de 58 moléculas já existentes. Foram avaliados 2741 dados de ELV, 163 dados de ELL, 380 dados de entalpia de excesso e 208 dados de IDAC. De forma geral, o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou resultados levemente melhores que o UNIFAC (Do) e UNIFAC-LLE para a previsão do ELV e ELL. O COSMO-SAC-HB2 apresentou uma menor dispersão na comparação do IDAC calculado com o experimental, enquanto a entalpia de excesso foi melhor correlacionada pelo UNIFAC (Do). Este resultado contradiz a impressão geral de que os modelos baseados em contribuição de grupos apresentam melhor desempenho que os modelos baseados em COSMO. Isto pode ser explicado pela particular dificuldade da contribuição de grupos descrever moléculas com maior complexidade química, com diversos grupos funcionais na mesma molécula. Uma vez que o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou maior dificuldade no cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas envolvendo ácidos carboxílicos, um estudo preliminar de misturas com dímeros de ácidos carboxílicos foi realizado. Os resultados indicam que os ácidos carboxílicos tendem a se apresentar majoritariamente dimerizados quando na presença de substâncias apolares, como hidrocarbonetos, enquanto deve predominar a forma monomérica do ácido na presença de solventes polares, como água e álcoois.

Palavras-chave: biocompostos; equilíbrio de fases; COSMO-SAC-HB2.

Abstract

Biofuels and chemicals derived from renewable sources can help reduce the emission of polluting gases. Among alternative biocompounds, those derived from lignocellulose (lignin) from biomass are particularly interesting because they aid in the formation of biofuels through chemical and biological syntheses. There are various routes for producing biocompounds and biofuels, involving numerous intermediate molecules. In this context, the design, simulation, and optimization of these processes present many challenges for thermodynamic modeling. Classical equations of state generally fail to describe these systems, and often there is insufficient experimental data to correlate binary parameters, even for group contribution models like UNIFAC. In this case, COSMO-based models become an interesting alternative, as they do not directly rely on experimental data. Even for the well-known production of biodiesel, intermediates and by-products are present that have difficult-to-predict phase equilibria. Thus, in this work, the COSMO-SAC-HB2 variant was used to predict the phase equilibrium for mixtures containing biocompounds. The first step was to review and extend the public sigma-LVPP database. Eight new molecules were added, and the conformations of 58 existing molecules in the database were reviewed. A total of 2741 VLE data points, 163 LLE data points, 380 excess enthalpy data points, and 208 IDAC data points were evaluated. Overall, the COSMO-SAC-HB2 model presented slightly better results than UNIFAC (Do) and UNIFAC-LLE for predicting VLE and LLE. COSMO-SAC-HB2 showed less dispersion when comparing the calculated IDAC to the experimental, while excess enthalpy was better correlated by UNIFAC (Do). This result contradicts the general impression that group contribution models perform better than COSMO-based models. This may be explained by the particular difficulty of group contribution models to describe molecules with greater chemical complexity, containing multiple functional groups within the same molecule. Since the COSMO-SAC-HB2 model showed greater difficulty in calculating thermodynamic properties for systems involving carboxylic acids, a preliminary study of mixtures with carboxylic acid dimers was conducted. The results indicate that carboxylic acids tend to exist primarily in a dimerized form in the presence of nonpolar substances, such as hydrocarbons, while the monomeric form of the acid should predominate in the presence of polar solvents, such as water and alcohols.

Keywords: biocompounds; phase equilibria; COSMO-SAC-HB2.

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
Lista de Símbolos	xxi
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivos	1
1.2 Estrutura do Trabalho	5
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Biocombustíveis	7
2.1.1 Biocompostos	8
2.1.2 Biodiesel	9
2.2 Equilíbrio de fases	11
2.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)	11
2.2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)	14
2.3 Modelos de atividade baseados em contribuição de grupos	15
2.3.1 UNIFAC (Do)	16
2.3.2 UNIFAC-LLE	18
2.4 Modelos tipo COSMO	18
2.4.1 Método COSMO	18
2.4.1.1 Cavidades Moleculares	19
2.4.1.2 Polaridade	21
2.4.1.3 Superfície molecular	22
2.4.2 COSMO-SAC	24
2.4.2.1 COSMO-SAC-HB2	24
3 Metodologia	29
3.1 Ferramentas computacionais	29
3.1.1 Avogadro	29
3.1.2 GAMESS	31
3.1.3 JCOSMO	31
3.2 Cálculos de equilíbrio de fases	34
3.2.1 Pressão de saturação das substâncias puras	34
3.2.2 Cálculos de ELV	34
3.2.3 Cálculos de ELL	38

3.3	Desvio Médio Relativo (AARD) e Desvio Médio Absoluto (AAD)	40
4	Resultados e Discussões	41
4.1	Substâncias puras	41
4.2	Otimização de energia molecular	44
4.3	Análise de superfícies e densidades de carga	48
4.4	ELV de misturas relacionadas a biocompostos	51
4.5	ELL de misturas relacionadas a biocompostos	68
4.6	ELV de misturas relacionadas ao biodiesel	78
4.7	ELL de misturas relacionadas ao biodiesel	109
4.8	Análise global do ELV e ELL de misturas relacionadas a biocompostos e biodiesel	118
4.9	Entalpia de excesso	120
4.10	Coeficiente de atividade em diluição infinita - IDAC	134
4.11	Estudo preliminar do ELV de misturas de ácidos carboxílicos	136
5	Conclusões	157
5.1	Trabalhos futuros	159
	Referências Bibliográficas	161
A	Constantes para determinação da pressão de vapor dos componentes puros	187
B	Lista de subgrupos do modelo UNIFAC (Do) para representação das substâncias estudadas.	197
C	Lista de subgrupos do modelo UNIFAC-LLE para representação das substâncias estudadas.	203

Lista de Figuras

Figura 2.1	Rota de obtenção da γ -valerolactona (GVL), através da lignocelulose de biomassa. Adaptado de Du et al. (2012)	9
Figura 2.2	Diagrama de fases (Pxy) para a mistura binária de metanol(a) e água(b) na temperatura de 323 K. Adaptado de (KORETSKY, 2019) .	13
Figura 2.3	Representação de possíveis diagramas de ELL para misturas binárias. Adaptado de Koretsky (2019).	15
Figura 2.4	a) Representação da superfície de Connolly. b) Superfície COSMO com cavidade aberta c) Métodos de construção de esferas auxiliares. d) Superfície COSMO com cavidade fechada. Adaptado de (KLAMT, 2005)	20
Figura 2.5	a) Mistura de soluto polar em solvente apolar. b) Mistura de soluto e solvente com mesma polaridade. Adaptado de (KLAMT, 2005) . .	22
Figura 2.6	Representação da superfície de cargas induzidas e perfil σ da molécula de água, obtidos com o método COSMO. Criado no JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010).	23
Figura 2.7	Representação da superfície de cavidade e superfície de <i>segmentos</i> da molécula γ -butirolactona.	25
Figura 3.1	Interface gráfica do desenvolvedor molecular Avogadro.	30
Figura 3.2	Interface do aplicativo JCOSMO.	32
Figura 3.3	Representação dos perfis σ entre o etanol e γ -valerolactona (GVL) e segmentos doadores e aceptores de ligações de hidrogênio.	34
Figura 3.4	Fluxograma do cálculos de ponto de bolha para ELV isotérmicos. . .	36
Figura 3.5	Fluxograma de cálculos de ponto de orvalho para ELV isobárico. . .	37
Figura 3.6	Ilustração de possível fluxograma para solução de um ELL para misturas binárias. Adaptado de Elliott (2012), Islam e Carlson (2012). . .	39
Figura 4.1	Estruturas moleculares das espécies (a) 2-metilfurano e (b) γ -butirolactona submetidas a otimização molecular.	45
Figura 4.2	Diferentes estruturas moleculares para o (a e b) formato de metila e (c e d) formato de etila.	46
Figura 4.3	Diferentes estruturas moleculares para o (a e b) laurato de metila e (c e d) laurato de etila.	47
Figura 4.4	Diferentes estruturas moleculares para o (a e b) oleato de metila e (c e d) estearato de etila.	48
Figura 4.5	Superfícies de cargas induzidas e perfil σ das moléculas de metanol e γ -valerolactona.	49

Figura 4.6	Superfícies de cargas induzidas e perfil σ das moléculas de etanol e estearato de etila.	50
Figura 4.7	Superfícies de cargas induzidas e perfil σ das moléculas de 1-propanol e glicerol.	50
Figura 4.8	Diagramas de fase dos sistemas binários (a) água/ γ -valerolactona a 10,10 kPa, e (b) γ -butirolactona/água a 12 kPa e superfícies COSMO e perfis σ das substâncias puras.	59
Figura 4.9	Diagramas de ELV isobáricos dos sistemas (a) THF/acetato de etila a 101,3 kPa; (b) cicloexano/1-butano a 101,33 kPa; (c) metanol/GVL a 101,00 kPa. Dados experimentais e predição com os modelos de solução ideal, COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC.	61
Figura 4.10	Análise quantitativa de desvios médios obtidos no cálculo da pressão de ELV isobárico para sistemas relacionados a biocompostos. . .	62
Figura 4.11	Diagramas de ELV isotérmicos dos sistemas (a) 2-metilfurano/cicloexano a 338,95 K; (b) m-cresol/Cicloexano a 313,13 K. Dados experimentais e predição com os modelos de solução ideal, COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC.	67
Figura 4.12	Diagrama de ELL para as mistura furfural/n-decano.	73
Figura 4.13	Diagramas de ELL para as misturas (a) γ -valerolactona/n-decano; (b) γ -valerolactona/n-tetradecano. Comparação entre dados experimentais e predição com o modelo COSMO-SAC-HB2.	74
Figura 4.14	Diagrama de ELL ternário da mistura GVL/cicloexano/tolueno a 298,15 K. Comparação entre dados experimentais e predições do modelo COSMO-SAC-HB2.	75
Figura 4.15	Diagrama de ELL ternário da mistura GVL/n-tetradecano/miristato de metila a 298,15 K. Comparação entre dados experimentais e predições do modelo COSMO-SAC-HB2.	76
Figura 4.16	Diagrama de ELL ternário da mistura GVL/n-tetradecano/miristato de metila a 94,20 K. Comparação entre dados experimentais e predições do modelo COSMO-SAC-HB2.	77
Figura 4.17	Análise quantitativa de desvios médios obtidos no cálculo da composição das fases líquidas de ELL para sistemas relacionados a biocompostos.	77
Figura 4.18	Diagrama de ELV do sistema (a) éter dietílico/3-MEP e (b) etanol/3-MEP. Dados experimentais e predições dos modelos COSMO-SAC-HB2, UNIFAC (Do) e Ideal.	94
Figura 4.19	Comparativo entre os diagramas de ELV experimentais e preditos de sistemas binários: (a) etanol/ácido acético a 101,325 kPa; (b) 1-propanol/formato de etila a 101,32 kPa; (c) miristato de metila/palmitato de metila a 4,0 kPa; (d) água/etilenoglicol a 101,30 kPa.	96
Figura 4.20	Gráficos de concordância mostrando a relação entre as composições preditas pelos modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) com os dados experimentais de ELV isobárico dos seguintes sistemas ternários: (a-b) etanol/metanol/água a 101,00 kPa; (c-d) ácido acético/metanol/água a 101,00 kPa; (e-f) metanol/acetato de butila/água a 101,33 kPa.	97

Figura 4.21	Análise quantitativa de desvios médios obtidos no cálculo da pressão de ELV de sistemas isobáricos e isotérmicos relacionados ao biodiesel.	108
Figura 4.22	Diagramas de ELL experimentais e preditos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para os sistemas: (a) acetato de etila/água em 101,325 kPa, (b) etilenoglicol/acetato de butila a 101,30 kPa.	115
Figura 4.23	Diagrama de ELL experimental e predito com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) da mistura metanol/oleato de metila/água em 298,2 K.	116
Figura 4.24	Diagrama de ELL experimental e predito com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) da mistura glicerol/laurato de metila/água em 333,15 K.	117
Figura 4.25	Análise quantitativa de desvios médios das composições calculadas no ELL de sistemas ternários relacionados ao biodiesel.	118
Figura 4.26	Análise quantitativa global de desvios médios obtidos no cálculo da pressão de equilíbrio, dos modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do), para o ELV de misturas binárias relacionadas a biocompostos e biodiesel.	119
Figura 4.27	Análise quantitativa global de desvios AAD(x) calculados no ELL para todas as misturas binárias e ternárias relacionadas a biocompostos e biodiesel.	120
Figura 4.28	Entalpia de excesso a 308,142K e diagrama de ELV a 101,00kPa da mistura furfural/etanol.	130
Figura 4.29	Entalpia de excesso a 348,131 K e diagrama de ELV a 101,325kPa da mistura furfural/cicloexano.	131
Figura 4.30	Entalpia de excesso a 298 K e diagrams de ELV a 100 kPa para a mistura ácido acético/acetato de butila.	133
Figura 4.31	Gráficos de correlação entre dados experimentais e valores calculados do logaritmo de IDAC utilizando os modelos (a) COSMO-SAC-HB2 e (b) UNIFAC (Do) (b).	135
Figura 4.32	Superfícies COSMO, gráficos de pizza com cargas aparentes e perfis σ do ácido n-butírico: (a) monômero, (b) dímero.	137
Figura 4.33	Análise quantitativa de desvios médios no cálculo da pressão de ELV isobárico com o modelo COSMO-SAC-HB2, utilizando diferentes formas de representação dos ácidos carboxílicos.	148
Figura 4.34	Diagramas de ELV do sistema ácido acético/2-butanona e predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na (a)forma molecular e (b)dimerizada.	149
Figura 4.35	Diagramas de ELV do sistema ácido n-butírico/água e predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na (a)forma molecular e (b)dimerizada.	150
Figura 4.36	Análise quantitativa de desvios médios no cálculo da pressão de ELV isotérmico com o modelo COSMO-SAC-HB2, utilizando diferentes formas de representação dos ácidos carboxílicos.	154

Figura 4.37	Diagramas de ELV do sistema ácido propiônico/n-heptano e predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na (a)forma molecular e (b)dimerizada.	155
Figura 4.38	Diagramas de ELV do sistema ácido n-butírico/metanol e predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na (a)forma molecular e (b)dimerizada.	155

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Parâmetros universais do modelo COSMO-SAC-HB2 (SOARES et al., 2020).	32
Tabela 3.2	Parâmetros de ligação de hidrogênio do modelo COSMO-SAC-HB2 (SOARES et al., 2020).	33
Tabela 4.1	Identificação das substâncias estudadas relacionadas a misturas contendo biocompostos.	42
Tabela 4.2	Identificação das substâncias estudadas relacionadas a misturas de biodiesel.	43
Tabela 4.3	Substâncias adicionadas ao banco de dados sigma-LVPP, conforme metodologia de (FERRARINI et al., 2018).	44
Tabela 4.4	Dados experimentais de ELV isobárico de misturas binárias relacionadas a biocompostos.	52
Tabela 4.5	Desvios médios relativos e absolutos das previsões de ELV isobáricos de misturas binárias com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do).	56
Tabela 4.6	Dados experimentais de ELV isotérmico de misturas binárias relacionadas a biocompostos.	64
Tabela 4.7	Desvios médios relativos e absolutos das previsões de ELV isotérmicos de misturas binárias com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do).	66
Tabela 4.8	Dados experimentais de ELL de misturas relacionadas a biocompostos.	69
Tabela 4.9	Desvios médios absolutos da composição do ELL predita com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC-LLE.	71
Tabela 4.10	Dados experimentais de ELV isobárico de misturas relacionadas ao biodiesel.	79
Tabela 4.11	Desvios médios relativos e absolutos das previsões de ELV isobáricos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para sistemas binários.	86
Tabela 4.12	Desvios médios relativos e absolutos das previsões de ELV isobáricos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para sistemas ternários.	92
Tabela 4.13	Dados experimentais de ELV isotérmicos de misturas relacionadas ao biodiesel.	99
Tabela 4.14	Desvios médios relativos e absolutos das previsões de ELV isotérmicos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para sistemas binários relacionados ao biodiesel.	103

Tabela 4.15	Desvios médios absolutos das predições de ELV isotérmicos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para sistemas ternários relacionados ao biodiesel.	106
Tabela 4.16	Dados experimentais de ELL de misturas relacionadas ao biodiesel. .	110
Tabela 4.17	Desvios médios absolutos apresentados pelos modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) na predição do ELL de sistemas relacionadas ao biodiesel.	113
Tabela 4.18	Dados experimentais de entalpia de excesso dos sistemas estudados.	121
Tabela 4.19	Desvios na predição da entalpia de excesso (AARD (h^E)) obtidos com os modelo COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do).	125
Tabela 4.20	Ácidos carboxílicos investigados na forma dimerizada.	138
Tabela 4.21	Dados experimentais de ELV isobáricos de misturas binárias contendo ácidos carboxílicos.	139
Tabela 4.22	Dados experimentais de ELV isotérmicos de misturas binárias contendo ácidos carboxílicos.	141
Tabela 4.23	Desvios médios relativos e absolutos obtidos com o modelos COSMO-SAC-HB2 para o ELV isobárico de misturas de ácidos carboxílicos, considerando: (I) ácido na forma molecular (monômero) e (II) ácido totalmente dimerizado em solução.	145
Tabela 4.24	Desvios médios relativos e absolutos obtidos com o modelos COSMO-SAC-HB2 para o ELV isotérmico de misturas de ácidos carboxílicos, considerando: (I) ácido na forma molecular (monômero) e (II) ácido totalmente dimerizado em solução.	151
Tabela A.1	Constantes da correlação KDB para o cálculo da pressão de saturação de substâncias puras. Dados retirados de < https://www.thermo.com >.	188
Tabela A.2	Constantes de Antoine para o cálculo da pressão de saturação de substâncias puras.	192
Tabela B.1	Subgrupos que compõem as substâncias estudadas, segundo o modelo UNIFAC (Do).	198
Tabela C.1	Subgrupos que compõem as substâncias estudadas, segundo o modelo UNIFAC-LLE.	203

Lista de Símbolos

Letras latinas

A	Energia livre de Helmholtz	—
A	Parâmetro A da correlação KDB e Antoine	—
A_A^r	Energia residual de Helmholtz de contribuições de grupos por atração	—
A_i	Área superficial total da cavidade molecular i	Å^2
$A_i(\sigma)$	Área superficial total de todos segmentos de (σ)	Å
a_{nm}	Parâmetro de interação do método UNIFAC	—
B	Parâmetro B da correlação KDB e Antoine	—
b_{nm}	Parâmetro de interação do método UNIFAC e UNIFAC (Do)	—
C	Parâmetro C da correlação KDB e Antoine	—
c_{nm}	Parâmetro de interação do método UNIFAC e UNIFAC (Do)	—
D	Parâmetro D da correlação KDB	—
d_{mn}	Distância entre os segmentos m e n	—
E	Energia livre	J/mol
E_i^{IG}	Energia livre de i espécies em fase gasosa ideal	J/mol
E_{pair}	Energia livre de compensação de pares de segmentos	J/mol
E_{tot}	Energia livre total	J/mol
f	Fugacidade total	—
f_{decay}	Parâmetro empírico	—
F_i	Fração da área superficial do componente i na mistura	—
f_i^α	Fugacidade na fase α	—
f_i^β	Fugacidade na fase β	—

f_i^l	Fugacidade na fase líquida do componente i	—
f_i^v	Fugacidade na fase vapor do componente i	—
g^E	Energia livre de Gibbs de excesso	—
H_E	Entalpia de excesso	—
k	Constante de Boltzmann	J/K
K_i	Razão entre composições (x_i) e coeficientes de atividade (γ_i) no ELL	—
N	Número total de segmentos	—
n	Índice de refração	—
n_{mn}	Número de pares mn	—
n_m	Número de pares m	—
N_p	Número de todos os pares possíveis	—
P	Pressão total do sistema	kPa
$p_i(\sigma)$	Perfil sigma de uma substância pura i	—
$p_i(\sigma_m)$	Perfil sigma médio de uma substância pura i	—
P_i^{sat}	Pressão de vapor do componente i	kPa
P_{sis}	Pressão parcial do sistema	kPa
$p_s(\sigma)$	Média dos perfis sigma de componentes puros i em solução S	—
q	Área total da cavidade da molécula i	—
Q_i^m	Área de superfície de segmento m da molécula i	—
Q_{eff}	Área superficial	—
q_i	Carga molecular vetorial na posição i	—
q_i	Normalização da área superficial molecular	—
q_i	Área superficial relativa de van der Waals do componente i	—
Q_i^m	Área de superfície de segmento m da molécula i	—
q_j	Carga molecular vetorial na posição j	—
Q_k	Área superficial relativa de van der Waals do subgrupo k	—
R	Constante dos gases ideais	J/mol K
R	Raio da esfera	Å

r_{av}	Raio médio de uma esfera	Å
R_A	Raio da molécula "A"	Å
R_B	Raio da molécula "B"	Å
r_{eff}	Raio médio de segmento de superfície	—
r_{ice}	Distância do centro da esfera na posição i	Å
r_{ivw}	Volume relativo de van der Waals do componente i	—
r_{jce}	Distância do centro da esfera na posição j	Å
R_k	Parcela residual do coeficiente de atividade do grupo k	—
r_n	Raio de segmento n	—
s_{av}	Área média de uma esfera	Å ²
s_j	Área média dos segmentos j de contribuição	Å ²
T	Temperatura total do sistema	K
T_i	Temperatura para a composição do componente i	K
$u_{mn} = u_{nm}$	Energia de formação de cada par	—
V'_i	Fração volumétrica/molar modificada do componente i na mistura	—
V_i	Fração volumétrica/molar do componente i na mistura	—
V_i	Volume total da cavidade molecular i	Å ³
x_i	Composição do líquido do composto i	—
X_m	Fração molar do subgrupo m	—
X_n	Fração molar do subgrupo n	—
y_i	Composição de vapor do composto i	—
Z	Função de partição	—
z	Número de coordenadas	—

Letras gregas

ΔE	Variação de energia de interação molecular	—
$\Delta G_{i/S}^{*res}$	Energia livre de restauração de cargas	—
ΔW	Energia necessária para obtenção de um par de segmentos	—

ϵ	Constante dielétrica	—
γ_i^l	Coefficiente de atividade na fase líquida	—
Γ_k	Coefficiente de atividade de segmento k	—
Γ_m	Coefficiente de atividade de segmento m	—
Γ_n	Coefficiente de atividade de segmento n	—
Γ_s	Coefficiente de atividade de segmento s	—
$\hat{\varphi}_i^v$	Coefficiente de fugacidade na fase vapor	—
\hat{f}_i	Fugacidade do componente i da mistura	—
μ_i	Potencial químico	—
$\nu_k^{(i)}$	Número de subgrupos k do componente i	—
ν_k	O número de grupos k na molécula i	—
ν_m	número de grupos m na molécula j	—
ϕ_i	Volume fracionado normalizado	—
Ψ_{mk}	Termo da temperatura UNIFAC (Do) modificado	—
Ψ_{mn}	Fator de Boltzmann	—
$\Psi_{n,m}$	Termo de "T" para UNIFAC e UNIFAC (Do) modificado	—
σ	Segmento de superfície da distribuição de densidade de carga efetiva e/nm ⁻²	—
σ^*	Densidade de carga aparente	—
σ_i	Densidade de carga de segmento i	—
σ_m	Densidade de carga média efetiva	—
σ_n	Densidade de carga de segmento m	—
σ_n	Densidade de carga de segmento n	—
θ_i	Área superficial fracionada normalizada	—
θ_{mn}	Probabilidade de encontrar par de segmentos m e n	—
Θ_m	Frações de área superficial de segmento m	—
Θ_n	Frações de área superficial de segmento n	—

ζ Dispersão de energia constante

—

Sobrescritos

o Valor no estado padrão (formação)

av Média

calc Valores de dados calculados

exp Valores de dados experimentais

mis Mistura

pair Pares

res Restauração

sat Saturação

sis Sistema

solv Solvente

tot Total

Siglas

1,4-PDO *1,4-Pentenediol (1,4-Pentanodiol)*

2-MTHF *2-Methyltetrahydrofuran (2-Metiltetraidrofurano)*

5-HMF *5-Hydroxymethyl Furfural (5-Hidroximetilfurfural)*

AARD *Average Absolute Relative Deviation*

C *Termo combinatorial do coeficiente de atividade UNIFAC (Do)*

cHB_{*i*} *Hydrogen Bond parameter of *i* energy*

COSMO *COnductor-like Screeening MOdel*

COSMO-SAC *COnductor-like Screeening MOdel Segment Activity Coefficient*

COSMO-SAC-HB2 *COSMO-SAC variant based on hydrogen bonds*

Do *Método de Dortmund*

ELL *Equilíbrio Líquido-Líquido*

ELV *Equilíbrio Líquido-Vapor*

GAMESS	<i>General Atomic and Molecular Electronic Structure System</i>
GBL	<i>γ-Butyrolactone (γ-Butirolactona)</i>
GVL	<i>γ-Valerolactone (γ-Valerolactona)</i>
HB	<i>Hydrogen bounds (Ligações de Hidrogênio)</i>
LVPP	<i>Laboratório Virtual de Predição de Propriedades</i>
MOPAC	<i>Molecular Orbital PACkage</i>
NP	<i>Número de pontos experimentais ou calculados</i>
PB	<i>Pontos de bolha de uma mistura</i>
PO	<i>Pontos de orvalho de uma mistura</i>
R	<i>Termo residual do coeficiente de atividade UNIFAC (Do)</i>
S	<i>Solução</i>
SAS	<i>Solvent-Accessible Surface</i>
SES	<i>Solvent-Excluding Surface</i>
SG	<i>Staverman-Guggenheim</i>
STS	<i>Solvent-Touchable Surface</i>
THF	<i>Tetrahydrofuran (Tetraidrofurano)</i>
UFF	<i>Universal Force Field</i>
UNIFAC	<i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIFAC (Do)	<i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients of Dortmund</i>
UNIFAC-LLE	<i>UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients for Liquid-liquid Equilibria</i>

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Objetivos

A demanda por material de origem fóssil cresce continuamente com o aumento da população mundial, causando impactos negativos como o aumento no preço dos combustíveis, o esgotamento de petróleo e o aumento na emissão de gases de efeito estufa (OKOLIE et al., 2021). Ao mesmo tempo, questões ambientais e políticas cada vez mais apontam para a substituição do petróleo por combustíveis advindos de fontes renováveis, como os biocombustíveis derivados da biomassa (SALAHDELDEEN et al., 2021; SALEH et al., 2022).

A biomassa de origem vegetal é ainda mais interessante quando proveniente de resíduos vegetais não comestíveis ricos em celulose, hemicelulose e lignina (ZOGHLAMI; PAËS, 2019; OKOLIE et al., 2021; HOANG et al., 2021). Estes compostos são ricos em açúcares que, em processos de conversão, podem formar diferentes tipos de biocombustíveis e bio-produtos (ASHOKKUMAR et al., 2022) através de rotas tecnológicas de conversão termoquímica, biológica e catalítica (OKOLIE et al., 2021). Nesta conversão podem ser formados compostos aromáticos, fenóis, ésteres, éteres, (SALAHDELDEEN et al., 2021), ácidos alifáticos (OKOLIE et al., 2021), cetonas e derivados de furanos (THAKUR et al., 2022). Estas categorias de substâncias podem ser referenciadas como *biocompostos*, os quais podem também incluir compostos da família dos biocombustíveis, conforme Baird et al. (2019) e Hoang et al. (2021). Os biocombustíveis são alternativas promissoras de fontes renováveis de energia para atender demandas futuras, são sustentáveis, ajudam a reduzir o consumo de combustíveis fósseis e a

emissão de gases poluentes como o CO₂ (AL-SHAAL et al., 2014).

Grande parte dos modelos termodinâmicos presentes na literatura estão bem estabelecidos para descrever o comportamento dos hidrocarbonetos derivados do petróleo bruto, porém, é um desafio descrever o comportamento dos biocompostos devido à sua complexidade química, variando de aromáticos fenólicos a cetonas (BAIRD et al., 2019). Quando comparam-se as moléculas dos biocompostos com aquelas tipicamente derivadas do óleo combustível bruto (hidrocarbonetos) como a gasolina, verifica-se que a complexidade estrutural química dos hidrocarbonetos alifáticos (NOLAN, 2019) é muito menor do que a maioria dos biocompostos (BAIRD et al., 2019).

Existem na literatura diversos estudos e comparações de cálculos de equilíbrio de fases líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL) com diferentes modelos de atividade, aplicados a misturas relacionadas a biocompostos. Alguns podem ser citados: o modelo UNIFAC e suas modificações aplicados nos equilíbrios de misturas relacionadas ao biodiesel (COELHO et al., 2011; BESSA et al., 2016; MUKHTAR et al., 2021); misturas entre álcoois (ANANDA et al., 2024); a misturas entre álcoois e ésteres (ASOODEH et al., 2019); a misturas entre fenóis e hidrocarbonetos (SHANG et al., 2021a); a misturas entre hidrocarbonetos, álcoois, ácidos e ésteres (FERREIRA et al., 2018; SILVEIRA; SALAU, 2019); a misturas entre álcoois, ácidos, ésteres e água (TROFIMOVA et al., 2024); e a misturas relacionadas a ácidos e biocompostos (HAVASI et al., 2017). O modelo UNIQUAC foi aplicado nos equilíbrios de misturas entre álcoois, ácidos, hidrocarbonetos, biodiesel e biocompostos por Dantas e Ceriani (2022), Bahrani et al. (2024), Ananda et al. (2024). O modelo NRTL e suas variações foram estudados para representar misturas entre hidrocarbonetos, álcoois, ácidos carboxílicos e biocompostos (DANTAS; CERIANI, 2022; HENAO et al., 2023; JEŘÁBEK et al., 2023; BAHRANI et al., 2024; ANANDA et al., 2024), bem como para misturas com biodiesel (REYNEL-ÁVILA et al., 2019; ALBUQUERQUE et al., 2020; MUKHTAR et al., 2021). O modelo COSMO-RS foi empregado para o cálculo de equilíbrios de fases na produção de biodiesel (GÜZEL; XU, 2012; PASHA et al., 2021), enquanto os modelos NRTL e COSMO-RS foram aplicados em equilíbrios de fases para misturas contendo biodiesel, acetona e glicerol por López et al. (2022). O modelo COSMO-SAC foi utilizado na predição de propriedades de sistemas envolvendo misturas provenientes da biomassa entre biodiesel, bio-álcool (metanol, etanol e 1-butanol), glicerol e hidrocar-

bonetos (SHAH; YADAV, 2011; PARICAUD et al., 2020).

Como pode-se perceber, a maioria dos estudos são baseados em modelos termodinâmicos que necessitam diretamente de dados experimentais (NRTL) ou com algum grau preditivo (UNIFAC e suas variantes, que dependem de parâmetros de interação binária de grupos funcionais). Neste caso, os modelos do tipo COSMO aparecem como uma alternativa diferenciada, uma vez que dependem somente da estrutura molecular dos componentes e de alguns parâmetros universais. Dentre as variantes dos modelos baseados em COSMO, podemos citar uma desenvolvida no grupo de pesquisa LVPP-Laboratório Virtual de Predição de Propriedades, o modelo COSMO-SAC-HB2. Entre as aplicações já estudadas com esta variante, destacam-se a predição de ELV e equilíbrio sólido-líquido (ESL) de soluções aquosas de açúcares (PAESE et al., 2020) e o ELV de misturas que contém fragrâncias (XAVIER et al., 2020). Recentemente, Belusso et al. (2023) investigaram o ELV de líquidos iônicos próticos em água utilizando este modelo.

No presente trabalho, dados de equilíbrio de diversos sistemas envolvendo biocompostos e biodiesel foram coletados para investigação do poder preditivo de modelos de atividade no cálculo de equilíbrio de fases. Dentre as substâncias estudadas estão ésteres (oleato de metila, acetato de etila, estearato de etila, etc.), álcoois (metanol, etanol, 2-propanol, etc.), ácidos carboxílicos (fórmico, acético, butírico, hexanoico, láurico, palmítico e oleico), poliálcoois (glicerol, etilenoglicol, etc.), compostos orgânicos (tetraidrofurano, γ -valerolactona, γ -butirolactona, furfural e 2-metilfurano), éteres (éter dietílico, 3-etoxi-1,2-propanodiol e 2-etil-4-etoximetil-1,3-dioxolano) e aldeído (1-propanal). Os modelos termodinâmicos escolhidos nesta investigação são o COSMO-SAC-HB2, que se trata de um modelo (quase) totalmente preditivo e o modelo UNIFAC (Do) modificado, baseado em contribuição de grupos com parâmetros de interação binária correlacionados a dados experimentais. A escolha do modelo UNIFAC (Do) como comparativo é baseada em sua robustez e confiança de desempenho e por se tratar de uma ferramenta de engenharia consolidada. O modelo UNIFAC (Do) possui uma ampla gama de aplicações industriais e acadêmicas, como em equilíbrios de fases de sistemas envolvendo biocombustíveis (biocompostos e biodiesel). Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho é o estudo de equilíbrio de fases de misturas presentes e que compõem os biocompostos e biodiesel utilizando os modelos de coeficiente de

atividade. Entre os seguintes objetivos específicos, destacam-se:

- coleta sistemática de dados experimentais de equilíbrio de fases de misturas envolvendo biocompostos e biodiesel;
- revisão bibliográfica acerca dos modelos termodinâmicos utilizados no cálculo de equilíbrio de fases destes sistemas;
- revisão e ampliação do banco de dados SIGMA-LVPP para biocompostos;
- comparação do desempenho dos modelos UNIFAC (Do) e UNIFAC-LLE com COSMO-SAC-HB2 na predição dos equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido e cálculo de entalpia de excesso (h^E) e coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC);
- o estudo preliminar do efeito da dimerização de ácidos carboxílicos no equilíbrio de fases em sistemas contendo cetonas, álcoois, água, hidrocarbonetos e ácidos.

1.2 Estrutura do Trabalho

A presente tese de doutorado está organizada da forma descrita a seguir.

Neste capítulo (Capítulo 1) foi apresentada a contextualização do presente trabalho e seus objetivos

No Capítulo 2 são apresentados os conceitos básicos referentes ao equilíbrio de misturas contendo biocompostos, biodiesel, dímeros de ácidos carboxílicos e suas principais aplicações. Também está presente uma revisão acerca dos modelos de atividade do tipo COSMO, dos modelos UNIFAC (Do) e UNIFAC-LLE, baseados na teoria de contribuição de grupos.

Equacionamentos e metodologias de cálculo utilizadas são apresentados no Capítulo 3.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos cálculos de ELV e ELL de misturas relacionadas a biocompostos e biodiesel, além da análise da predição dos modelos para entalpia excesso e IDAC. Também são apresentados os resultados obtidos do estudo prévio do efeito da dimerização de ácidos carboxílicos no ELV de sistemas binários utilizando o modelo COSMO-SAC-HB2.

Finalmente, com base nos resultados alcançados, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho no Capítulo 5.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Na tentativa de minimizar os efeitos negativos do consumo do petróleo ao redor do mundo, foram desenvolvidas novas tecnologias para a produção de biocombustíveis mais baratos e menos poluentes, apresentados como uma fonte alternativa renovável e sustentável de energia (OLIVEIRA; COELHO, 2017). Alguns biocombustíveis apresentam baixa emissão de gases poluentes e pouca quantidade produzida de compostos aromáticos e sulfurosos, considerados cancerígenos (TANG et al., 2014; ALBUQUERQUE et al., 2020; SALEH et al., 2022). Conforme normas internacionais, são adicionadas concentrações que variam de 2% a 15%, em volume, de biodiesel ao óleo diesel para ocorrer a redução de emissão de poluentes (ALBUQUERQUE et al., 2020).

2.1 Biocombustíveis

Biocombustíveis são fontes renováveis de energia, que podem ser classificados de acordo com suas matérias-primas. O biodiesel é um biocombustível proveniente tanto de matérias-primas de origem animal (gorduras) ou vegetal (óleos) (SALAH-DEEN et al., 2021). Outras alternativas de biocombustíveis podem ser citadas, como os biocompostos de segunda geração, produzidos a partir da lignocelulose da biomassa (OKOLIE et al., 2021) e de matéria-orgânica (cana-de-açúcar, soja, girassol, etc.) (YAN et al., 2015).

Em recente trabalho, Corazza e Trancoso (2022) apresentaram uma revisão bibliográfica sobre a aplicação de modelos termodinâmicos para cálculos de equilíbrio de fases (ELV, ELL, ESL e ELLV) de sistemas presentes em biorrefinarias. Entre os mo-

delos citados estão: equações cúbicas de estado (EoS) (PR, SRK e PC-SAFT) e modelos de atividade baseados em contribuição de grupos (GC) (UNIQUEAC, UNIFAC, NRTL, COSMO-RS e COSMO-SAC). Dentre estes, a PC-SAFT, apresentou a melhor desempenho para todos os tipos de equilíbrio estudados. Conforme demonstrou o estudo, o modelo COSMO-RS é mais apropriado no estudo de ELV, ELL e ESL, e o COSMO-SAC é mais apropriado para o ELV e ELL. De acordo com este estudo, baseando-se nos resultados de centenas de trabalhos da literatura, o melhor modelo termodinâmico para estudar os equilíbrios de fase dos sistemas encontrados em biorrefinarias é o PC-SAFT.

2.1.1 Biocompostos

Biocompostos são compostos provenientes da lignocelulose (celulose, hemicelulose e lignina) (ZOGHLAMI; PAËS, 2019; ASHOKKUMAR et al., 2022), gerados por meio de sínteses químicas e biológicas de conversão desta biomassa (HOANG et al., 2021; BAIRD et al., 2019). As sínteses químicas ocorrem por meio de hidrólise, pirólise, hidrogenação, desidratação, gaseificação, liquefação e carbonização. As sínteses biológicas podem ocorrer através de digestão anaeróbica e fermentação com microrganismos (HOANG et al., 2021; OKOLIE et al., 2021; THAKUR et al., 2022). Estes biocompostos são considerados como biocombustíveis de segunda geração, baseados na classificação de suas matérias-primas. Através destas sínteses são produzidos diferentes tipos de biocombustíveis, como: bio-óleo, biodiesel, bioetanol, biogás, hidrogênio e bioquerosene (jetfuel) (CORRÊA et al., 2019; OKOLIE et al., 2021).

Dentre as dezenas de substâncias e compostos encontrados na síntese da biomassa, podemos destacar alguns: compostos oxigenados (aldeído, éter, éster, acetona, álcool, fenol, etc.) e clorados (furanos). Alguns destes são amplamente estudados como o 1,4-pentanodiol (1,4-PDO), o 2-metiltetraidrofurano (2-MTHF) (DU et al., 2012), a γ -valerolactona (GVL), 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) (PAQUIN et al., 2015), γ -butirolactona (GBL) (POKORNÝ et al., 2017), tetraidrofurano (THF), 2-metilfurano, furfural (BAIRD et al., 2019), 2,5-dimetilfurano (DMF), 5-clorometilfurfural (CMF) (HOANG et al., 2021), 2-furanona (2-FN) (BAGNATO et al., 2021).

Na Figura 2.1 é apresentado uma ilustração da reação de formação do biocomposto GVL, proveniente da hidrogenação do ácido levulínico (LA - Levulinic Acid).

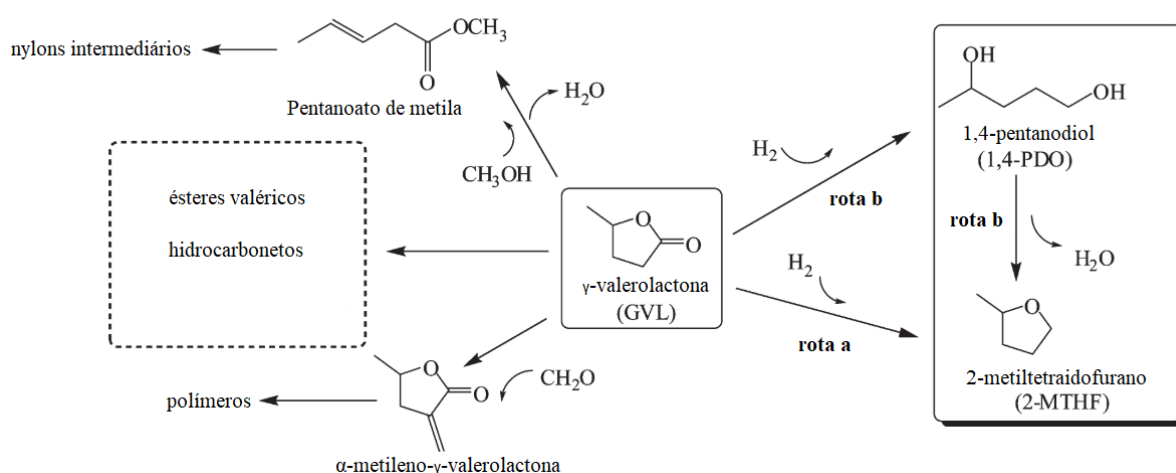


Figura 2.1: Rota de obtenção da γ -valerolactona (GVL), através da lignocelulose de biomassa. Adaptado de Du et al. (2012)

A GVL pode ser utilizada como solvente e aditivo para biocombustíveis (biodiesel). Ainda, a GVL é uma alternativa para a síntese de biopolímeros (POKORNÝ et al., 2017; CORRÊA et al., 2019).

Equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de alguns sistemas envolvendo biocompostos já foram estudados. O ELV entre éster, amida e tetraidrofurano (THF) (YANG et al., 2018), água e γ -butirolactona (GBL) (MATHUNI et al., 2011), água, álcool e γ -valerolactona (GVL) foram representados com os modelos de atividade de Wilson, NRTL e UNIQUAC por Havasi et al. (2016a). O equilíbrio de fases de sistemas de ácido fórmico e γ -valerolactona (GVL) foi estudado com modelos empíricos, apresentando menores desvios quando comparados com o modelo UNIFAC (Do) (HAVASI et al., 2017).

2.1.2 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível biodegradável que pode ser obtido através da reação química de transesterificação de ácidos graxos (óleos de origem animal e vegetal) em meio alcoólico (metanol e etanol), resultando no produto éster (biodiesel) e no subproduto glicerol. Esse biocombustível é caracterizado por ésteres de ácidos graxos como: metil éster de ácido graxo (FAME - fatty acid methyl ester); e etil éster de ácido graxo (FAEE - fatty acid ethyl esters). Estes ésteres possuem cadeia carbônica longa (mais de 8 carbonos) e, segundo Zhang et al. (2019), podem ser considerados

moléculas de biodiesel. Durante a reação de transesterificação, podem ocorrer reações entre ácidos graxos e os solventes (metanol e etanol) onde são formados ésteres de ácidos graxos de cadeias carbônicas curtas (de 2 a 8 carbonos) (DURRETT et al., 2008). Estes últimos não são considerados e nem classificados como biodiesel, porém estão presentes como subprodutos dos processos de transesterificação.

Como pontos positivos o biodiesel apresenta baixo custo de produção, devido ao baixo custo agregado nas matérias-primas, baixa emissão de gases poluentes como CO, CO₂ e pequenas quantidades produzidas e emitidas de compostos aromáticos e sulfurosos (SO₂, CS₂ e H₂S) (DURRETT et al., 2008). Como pontos negativos destaca-se a ineficiência da reação de transesterificação em sua produção, a baixa porcentagem de biodiesel utilizada no diesel, o alto valor do composto triacilglicerol, a utilização do metanol de origem fóssil ou grande parte importado como matéria- prima para produção de biodiesel e a não utilização do etanol produzido em larga escala no país proveniente da cana-de- açúcar (OLIVEIRA; COELHO, 2019).

Recentemente foram apresentados por Albuquerque et al. (2020) estudos sobre o ELV e o ELL de misturas relacionadas à produção de biodiesel. Foi investigado o ELV de misturas de álcool/água, álcool/glicerol, ácido graxo/água, álcool/ácido graxo, álcool/biodiesel, álcool/glicerol/água e álcool/glicerol/ácido graxo. Além disso, foi estudado o ELL de FAEE/glicerol, biodiesel/glicerol, álcool/biodiesel/glicerol e biodiesel/glicerol/água. Foram realizadas simulações de processos de destilação reativa e catalítica (TABATABAEI et al., 2019) utilizando o simulador de processos Aspen Plus e variantes do modelo NRTL com parâmetros ajustados, que apresentaram resultados satisfatórios.

Em um estudo do ELV com biocombustíveis, Garcia-cano et al. (2022) mostram que através da hidrogenação do glicerol é possível a obtenção de biocompostos a serem adicionados ao biodiesel. Nas misturas estudadas são encontradas as substâncias 1-propanol (PA), 3-etoxi-1,2-propanodiel (3-MEP) e o 2-etil-4-etoximetil-1,3-dioxolanol (PrEDO). Os cálculos de equilíbrio dos sistemas foram realizados com modelos baseados em parâmetros empíricos (UNIQUAC, NRTL e Wilson) e por modelos de contribuição de grupos (UNIFAC e UNIFAC (Do)). Ambas metodologias apresentaram resultados satisfatórios, com erros muito próximos, quando comparadas com dados

experimentais.

2.2 Equilíbrio de fases

2.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

A separação de uma mistura em uma fase líquida e outra vapor é de grande importância e utilidade para as indústrias químicas, petroquímicas, de gás natural, e outras. O equilíbrio líquido-vapor é atingido quando as duas fases apresentam temperatura e pressão homogêneas, ou seja, quando estão em equilíbrio térmico e mecânico, respectivamente. Além disso, o equilíbrio químico deve ser respeitado, que ocorre quando é observada a igualdade da fugacidade de cada componente i na fase vapor (v) e na fase líquida (l):

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.1)$$

sendo n o número de substâncias presentes no sistema.

Se considerarmos um processo onde é observado o ELV em baixas pressões, pode-se considerar que a fase vapor se comporta como um gás ideal. Ainda, se os componentes da mistura foram quimicamente semelhantes, pode-se desconsiderar as não idealidades da fase líquida e a Equação 2.1 pode ser escrita na forma da Lei de Raoult:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (2.2)$$

sendo P a pressão total do sistema, P_i^{sat} a pressão de saturação do componente i puro, x_i a fração molar de i na fase líquida e y_i a fração molar de i na fase vapor.

A pressão de saturação dos componentes puros (P_i^{sat}) depende da temperatura T_i do sistema, podendo ser calculada, por exemplo, pela equação de Antoine:

$$\log_{10}(P_i^{\text{sat}}) = A - \left(\frac{B}{T_i + C} \right) \quad (2.3)$$

onde A , B e C são constantes, particulares para cada composto. Outra possibilidade para o cálculo de P_i^{sat} é a correlação KBD (*Korean Thermophysical Properties Databank*),

proposta por Kang et al. (2001), que possui a seguinte forma:

$$\ln(P_i^{\text{sat}}) = A \ln(T_i) + \frac{B}{T_i} + C + DT_i^2 \quad (2.4)$$

onde A , B , C e D também são parâmetros empíricos e devem ser determinados para cada componente puro.

De modo geral, a consideração de solução ideal não pode ser aplicada, uma vez que as interações intermoleculares existentes em líquidos puros não serão iguais às interações existentes na mistura. Nestes casos, é necessária a introdução de uma propriedade para a contabilização da não idealidade do líquido: o coeficiente de atividade de cada componente i da mistura. O coeficiente de atividade γ_i é definido como o quociente entre a fugacidade do componente i na mistura real e a fugacidade que i teria se a mistura pudesse ser considerada uma solução ideal:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^{\text{ideal}}} \quad (2.5)$$

Com a introdução da não idealidade da fase líquida o equacionamento do ELV é escrito na forma da Lei de Raoult Modificada:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (2.6)$$

O ELV de misturas binárias pode ser representado através de um diagrama de fases, tendo temperatura ou pressão constante. Uma representação deste tipo de diagrama é apresentada na Figura 2.2, para o sistema metanol e água a 323 K.

A curva $P - x_a$ da Figura 2.2 representa a curva de *Pontos de Bolha* (PB) do sistema. Esta curva representa a mínima pressão necessária para o aparecimento de uma bolha de vapor, em equilíbrio com um líquido de composição x_a . A curva $P - y_a$ representa a curva de *Pontos de Orvalho* (PO) da mistura. Esta curva mostra a mínima pressão a que um vapor de composição y_a deve ser submetido para o aparecimento de uma gota de líquido. Para uma dada composição global da mistura, acima da pressão do ponto de bolha a mistura encontra-se totalmente na fase líquida e abaixo da pressão de orvalho a mistura está totalmente vaporizada.

Considerando uma mistura cuja fase líquida é não ideal (Lei de Raoult Modificada), pontos de bolha são representados pelas pressões calculadas (P) em cada ponto

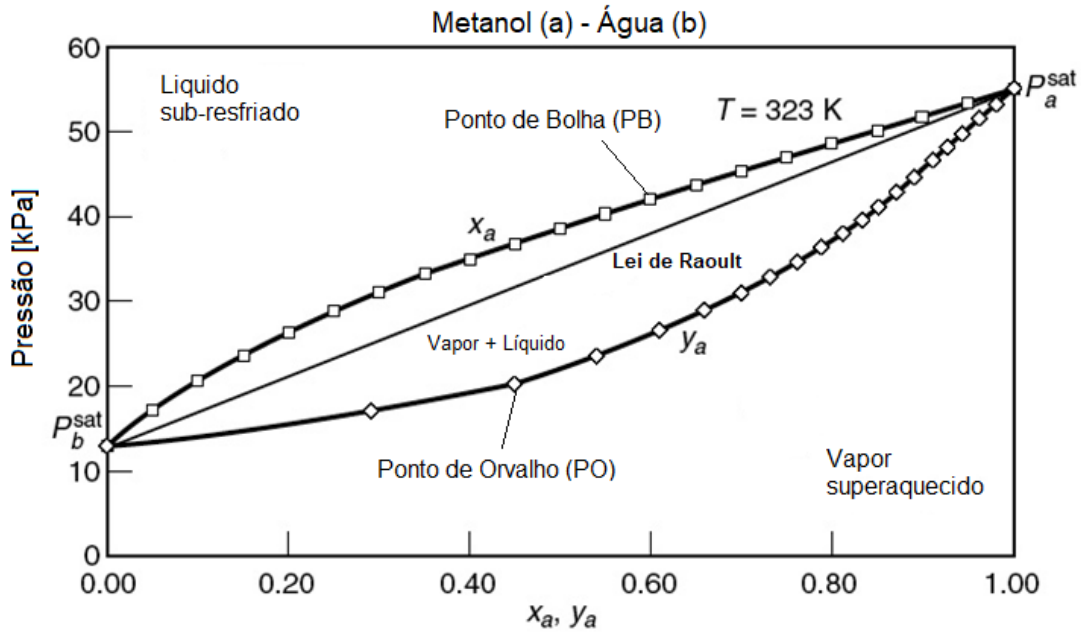


Figura 2.2: Diagrama de fases (Pxy) para a mistura binária de metanol(a) e água(b) na temperatura de 323 K. Adaptado de (KORETSKY, 2019)

da curva $P - x_i$ para uma determinada composição conhecida da fase líquida (x_i). De posse de x_i é possível estimar os coeficientes de atividade (γ_i) através de um modelo de atividade. Se o equilíbrio acontece em uma temperatura constante, as pressões de saturação das espécies puras (P_i^{sat}) podem ser calculadas com uma correlação apropriada e a pressão de bolha determinada diretamente através da expressão:

$$P = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.7)$$

Para calcular as composições da fase vapor (y_i) a Equação 2.6 é rearranjada

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (2.8)$$

Caso o cálculo de ponto de bolha seja realizado para uma dada pressão constante, a incógnita passa a ser a temperatura do equilíbrio (temperatura do ponto de bolha). Neste cálculo é necessário o uso de um método numérico, uma vez que as pressões de saturação dos componentes puros não podem ser determinadas, a priori.

Já para cálculos de ponto de orvalho com a Lei de Raoult Modificada, métodos iterativos são necessários, tanto para determinação da temperatura quanto da pressão do equilíbrio. Isto acontece pois a composição da fase líquida não é conhecida,

impedindo a determinação dos coeficientes de atividade γ_i . Em ambos os casos, a Equação 2.6 é rearranjada conforme a expressão

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / \gamma_i P_i^{\text{sat}}} \quad (2.9)$$

e métodos iterativos são necessários para a convergência da composição x_i e da pressão ou temperatura de equilíbrio.

2.2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Assim como no caso de um equilíbrio líquido-vapor, a uniformidade das propriedades termodinâmicas T , P e \hat{f}_i devem ser observadas para ambas as fases líquidas, no caso de um equilíbrio líquido-líquido (ELL). O equilíbrio químico, ou seja, a igualdade de fugacidades, pode ser escrito de forma similar à Equação 2.1:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.10)$$

sendo α e β a duas fases líquidas imiscíveis.

O ELL de uma mistura binária hipotética pode ser representado através de um diagrama de temperatura *versus* composição do sistema (ELLIOTT, 2012; KORETSKY, 2019; SMITH et al., 2020). Na Figura 2.3 é apresentada uma ilustração destes diagramas. Na esquerda, a mistura forma uma região de ELL do tipo "ilha", onde a imiscibilidade é encontrada entre as temperaturas consolutas superior (T_S) e inferior (T_I). Já para o sistema do diagrama da direita, duas regiões de ELL podem ser encontradas, uma em altas temperaturas e outra em baixas temperaturas. Outras formas de diagramas podem ser encontradas além das apresentadas na Figura 2.3.

Retomando a definição de coeficiente de fugacidade dada pela Equação 2.5 e sabendo que a fugacidade de uma substância em solução ideal é o produto da sua fração molar pela sua fugacidade quando puro ($f_i^{\text{ideal}} = x_i f_i$), pode-se equacionar o ELL entre duas fases líquidas α e β :

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (2.11)$$

Através da Equação 2.11 as composições das fases α e β em equilíbrio podem ser determinadas. Para isso, é necessário a escolha de um modelo de atividade e o

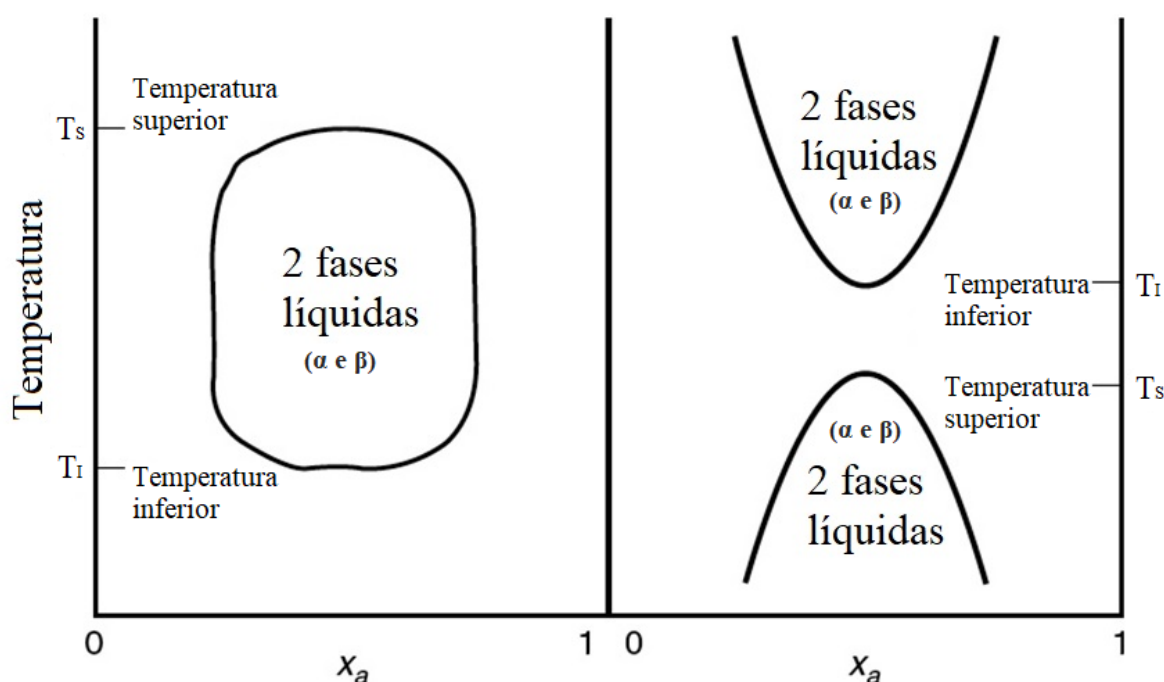


Figura 2.3: Representação de possíveis diagramas de ELL para misturas binárias. Adaptado de Koretsky (2019).

uso de um processo iterativo. Pode-se utilizar o algoritmo de cálculo de flash de Rachford–Rice (RACHFORD; RICE, 1952), conforme apresentado por Elliott (2012), Possani et al. (2014).

2.3 Modelos de atividade baseados em contribuição de grupos

No momento, os modelos de atividade baseados na teoria de contribuição de grupos são as ferramentas de engenharia mais utilizadas para o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas em baixas pressões. Dentre os existentes, podemos citar o modelo UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975; SKJOLD-JORGENSEN et al., 1979) e suas variantes: UNIFAC-LLE (MAGNUSSEN et al., 1981) e UNIFAC (Do) (WEIDLICH; GMEHLING, 1987). No presente trabalho os modelos UNIFAC (Do) e UNIFAC-LLE serão utilizados para os cálculos de equilíbrio dos sistemas estudados e suas respostas serão comparadas com os dados experimentais e com resultados de modelos baseados em outras teorias.

2.3.1 UNIFAC (Do)

O modelo UNIFAC (Do) é um dos modelos mais utilizados para aplicações de engenharia. As principais diferenças entre o UNIFAC original de Fredenslund et al. (1975) e a versão proposta por Weidlich e Gmehling (1987) são: i) a introdução de uma modificação empírica no termo combinatorial; e ii) a adição de mais termos dependentes da temperatura no cálculo da energia de interação entre os grupos funcionais. Em função destas diferenças, a matriz de parâmetros de interação binária do UNIFAC (Do) não é a mesma utilizada com o modelo UNIFAC original. Ao longo dos anos, a parametrização do modelo UNIFAC (Do) foi atualizada, tanto com a adição de novos grupos funcionais para representar diferentes moléculas, como com a utilização de mais dados termodinâmicos de misturas na etapa de ajuste dos parâmetros: ELV, coeficientes de atividade em diluição infinita e entalpia de excesso (GMEHLING et al., 1998; GMEHLING et al., 2002; JAKOB et al., 2006).

Assim como na versão original, o coeficiente de atividade é calculado através da soma de duas contribuições: a contribuição combinatorial (C , relacionada a diferenças em forma e tamanho das espécies); e a contribuição residual (R , relacionada às interações entre os grupos funcionais):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.12)$$

A contribuição combinatorial é calculada por

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln(V_i') - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad (2.13)$$

onde V_i' e V_i correspondem à fração volumétrica da espécie i na mistura

$$V_i' = \frac{r^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.14)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.15)$$

F_i é a fração de área superficial de i na mistura

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.16)$$

e q_i e r_i correspondem à área superficial e volume da espécie i , determinados pela soma dos parâmetros de área Q_k e volume R_k dos grupos funcionais k que compõem uma espécie i :

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.17)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.18)$$

sendo ν_k o número de vezes que o grupo k aparece no componente i .

O termo residual representa a contribuição dos efeitos das interações energéticas entre as moléculas:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.19)$$

sendo Γ_k o coeficiente de atividade do grupo k na mistura e $\Gamma_k^{(i)}$ o coeficiente de atividade do grupo k em uma solução de referência, que contém apenas a espécie i pura.

O coeficiente de atividade Γ_k é calculado pela expressão

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{mk}}{\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}} \right) \quad (2.20)$$

onde Θ_m e X_m são a fração de área superficial e a fração molar do grupo m na mistura:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.21)$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_m^{(j)} x_j} \quad (2.22)$$

ν_m representa o número de grupos m na molécula j .

A dependência da energia de interação entre os grupos funcionais é dada pela variável Ψ_m , calculada por:

$$\Psi_m = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right) \quad (2.23)$$

onde a_{nm} , b_{nm} e c_{nm} são parâmetros de interação binária ajustados a dados experimentais para descrever as diferentes interações entre grupos funcionais.

2.3.2 UNIFAC-LLE

Outra variante do modelo UNIFAC original é o UNIFAC-LLE, proposto por Magnussen et al. (1981). Esta variante possui uma matriz de parâmetros de interação específica, para 32 grupos funcionais diferentes, com o objetivo de melhor calcular o equilíbrio líquido-líquido em temperaturas entre 10 °C e 40 °C. Para a estimação dos parâmetros do modelo, foram utilizados aproximadamente 100 conjuntos de dados experimentais de misturas binárias e 300 conjuntos de dados de ELL experimentais de misturas ternárias.

A formulação do modelo UNIFAC-LLE segue o equacionamento clássico do UNIFAC, onde o termo combinatorial conta com a fração volumétrica simples, apenas:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln(V_i) - 5q_i \left[1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad (2.24)$$

e a dependência da energia de interação entre os grupos, inclusa na contribuição residual, possui uma dependência simples com a temperatura:

$$\Psi_m = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (2.25)$$

2.4 Modelos tipo COSMO

Nesta seção são apresentados os conceitos básicos da teoria COSMO (KLAMT; SCHUURMANN, 1993) e o fundamento de alguns modelos baseados nesta teoria, como o COSMO-RS (KLAMT, 1995) e COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002)

2.4.1 Método COSMO

A teoria quântica molecular COSMO (*Conductor-like Screening Model*), utiliza o conceito de densidades de cargas superficiais moleculares (COSTA, 2015), idealizada e desenvolvida por Klamt e Schuurmann (1993). Os autores basearam-se na teoria da distribuição de cargas em uma molécula representada por uma esfera condutora por meio da solvatação dielétrica contínua.

Foi aplicado por Klamt (2005) o método de espelhamento de cargas de Jackson (1975) nessa teoria. Foi então que o autor identificou bons resultados na interação de energia entre as moléculas consideradas esféricas através da distribuição de cargas arbitrárias e com variação de energia de Klamt (2005).

$$\Delta E = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j R}{\sqrt{R^4 - 2R^2 r_{ice} r_{jce} + r_{ice}^2 r_{jce}^2}} \quad (2.26)$$

onde ΔE é a variação de energia de um dipolo no centro de uma esfera condutora, q_i e q_j são as posições vetoriais das cargas moleculares, R é o raio da esfera e r_{ice} r_{jce} são as distâncias do centro da esfera, representados pelos raios R_A e R_B da Figura 2.4. Portanto, através de ΔE , o somatório de cada energia molecular individual representa a energia total de formação de moléculas através da superfície COSMO. Uma molécula esférica condutora em solvatação pode ser representada através da expansão multipolar molecular por meio da teoria de cavidades esféricas moleculares.

2.4.1.1 Cavidades Moleculares

O desenvolvimento inicial do método da construção das cavidades moleculares para o COSMO utiliza da definição de modelo de solvatação contínua, também conhecida por CSM (*Continuum Solvation Model*). Durante o estudo da construção das cavidades moleculares, simplificadaamente foram analisadas algumas de suas características de formação, auxiliando assim no seu entendimento. Iniciamos com a primeira característica por meio da verificação de coordenadas espaciais, seguida de seus números atômicos e para finalizar a contagem do número total de átomos de cada molécula analisada.

O conceito da construção das cavidades moleculares pode ser verificado através da análise superficial molecular, conforme demonstrado na Figura 2.4.

Durante a construção de cavidades moleculares, Klamt (2005) observou duas grandes vantagens através dos cálculos computacionais: primeiro foi a precisão e robustez numérica e segundo o baixo tempo computacional apresentado. Foi demonstrado por Klamt e Schuurmann (1993), utilizando o pacote molecular orbital semi-

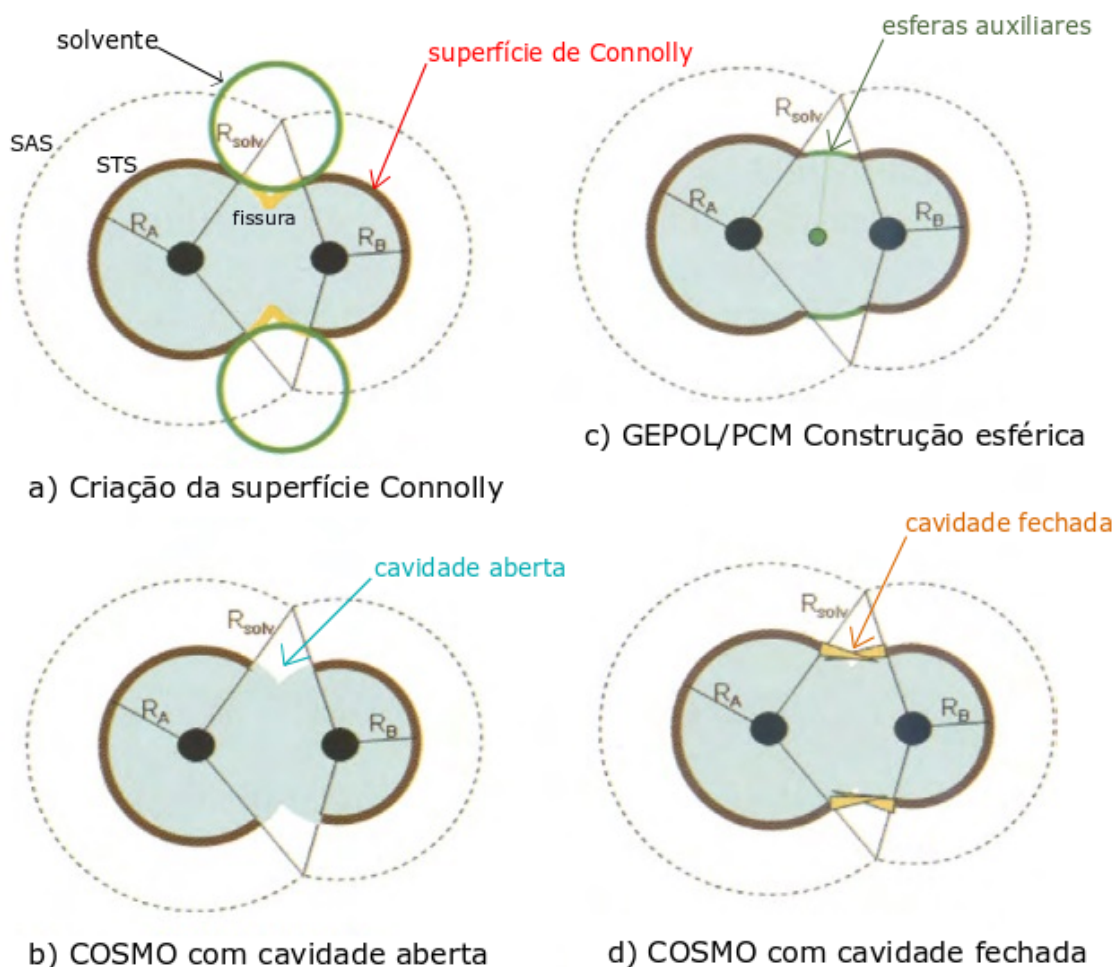


Figura 2.4: a) Representação da superfície de Connolly. b) Superfície COSMO com cavidade aberta c) Métodos de construção de esferas auxiliares. d) Superfície COSMO com cavidade fechada. Adaptado de (KLAMT, 2005)

empírico MOPAC (*Molecular Orbital PACKage*) (STEWART, 1990), que havia uma pequena variação na geometria da molécula gerando sua otimização na presença de densidades dielétricas contínuas.

A "superfície de Connolly", desenvolvida por Connolly (1983a), está apresentada na Figura 2.4a). Entre essa superfície e o ponto de "fissura" da molécula é apresentada uma superfície esférica perfeitamente lisa e sem imperfeições, de raio R_{solv} . A superfície de Connolly, apresentada por Klamt (2005), também é conhecida por outras denominações, como: superfície livre de solvente (*Solvent Excluding Surface - SES*); para Klamt e Diedenhofen (2018) é conhecida por superfície de contato do solvente (*Solvent Touchable Surface - STS*); e para Klamt e Schuurmann (1993) é denominada de superfície de acessibilidade do solvente (*Solvent Accessible Surface - SAS*). As esferas em preto

representam átomos no centro de uma esfera e a região em azul representa a interação no interior de uma molécula. Pontos de "fissura" podem ser considerados prejudiciais para densidades dielétricas contínuas devido aos níveis eletrostáticos frente a elas não poderem ser solvatadas. Através do agrupamento de moléculas a superfície de Connolly apresentará uma superfície dividida em vários segmentos (KLAMT, 2005 apud CONNOLLY, 1983b), presente na Figura 2.6. A construção de cavidades na superfície COSMO, apresentada na Figura 2.6b), ocorre através da formação de uma molécula de cavidade aberta por meio do rompimento das fissuras. Com a abertura formada na superfície COSMO, foram observados melhores níveis eletrostáticos (quantidade de cargas na superfície), através da suavização feita pela molécula na superfície do condutor perfeito, durante o processo de solvatação.

A construção de cavidades por CSM em c) é realizada através da aplicação de dois métodos computacionais: GEPOL e PCM, utilizando bibliotecas MOPAC. Esses algoritmos iniciam a construção das cavidades moleculares considerando os átomos como esféricos, introduzindo esferas auxiliares entre todos os pares de átomos, sem apresentar fissuras. Finalizando, em d) o COSMO apresenta cavidade fechada e por isso é representado por características semelhantes aquelas da a), superfície de Connolly.

2.4.1.2 Polaridade

Em uma determinada mistura tanto o soluto como o solvente apresentam algum tipo de polaridade em suas moléculas, sendo polares ou apolares (KORETSKY, 2019; PRAUSNITZ et al., 1998), conforme Figura 2.5. Pode-se citar como exemplo de solvente apolar o *n*-hexano, que através da polarização eletrônica fornece uma constante dielétrica $\epsilon = n^2$, sendo *n* o índice de refração.

Na Figura 2.5a) é apresentado um exemplo de polarização de solventes apolares (*n*-hexano) em solutos polares (água) com grandes níveis de densidade eletrônica ou distribuição homogênea de cargas superfícies. Temos na Figura 2.5b) solventes polares (água) em contato com solutos também polares (água), apresentando momentos de dipolo permanentes com suas constantes dielétricas provenientes de reorientações na polarização eletrônica. Caso a polarização seja dupla para os dipolos em solventes po-

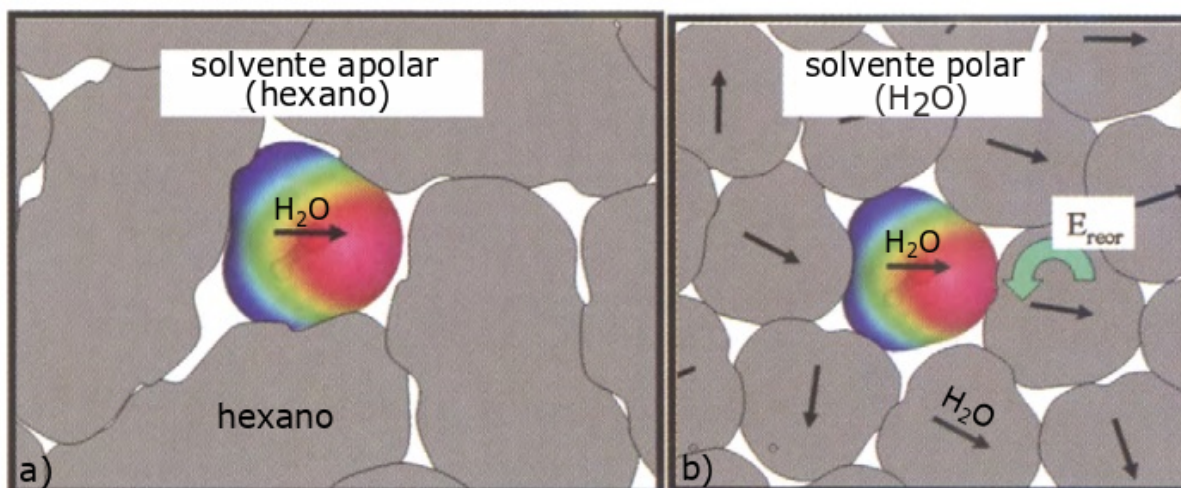


Figura 2.5: a) Mistura de soluto polar em solvente apolar. b) Mistura de soluto e solvente com mesma polaridade. Adaptado de (KLAMT, 2005)

lares, eles apresentarão baixa homogeneidade quando em contato com algum soluto, devido a distância entre os dipolos individuais e as dimensões do soluto serem próximas. Se o soluto polar apresentar momento dipolo e o solvente for polar ocorrerá a reorientação eletrostática de energia através da diferença de energia entre os dipolos do solvente nos níveis do soluto (KLAMT, 2005).

2.4.1.3 Superfície molecular

Uma molécula é vista de uma perspectiva tridimensional (virtual) através da superfície COSMO, graças aos cálculos computacionais desenvolvidos com auxílio de bibliotecas como MOPAC, de acordo com Klamt e Schuurmann (1993).

No início da construção de moléculas virtuais através da teoria COSMO, foi necessário a representação de suas polarizações, como demonstrado na Figura 2.5b). Para ser atingida uma melhor eficiência dos cálculos em cada molécula, foi utilizado $\epsilon = \infty$, que representa uma molécula imersa dentro de um condutor perfeito. Durante a construção dessas cavidades foram definidas esferas sem imperfeições juntamente com suas propriedades físicas e químicas, com o volume das cavidades se aproximando do volume molar líquido de componentes em condições normais. Os resultados dos cálculos da energia total das moléculas no condutor são apresentados por meio das densidades de cargas induzidas distribuídas em cada ponto da superfície COSMO. Es-

As cargas induzidas são representadas por diferentes cores, distinguindo os tipos de átomos na superfície da molécula polarizada. As superfícies COSMO em torno de cada molécula consistem no perfil das densidades de carga que seriam induzidas pelo componente em um condutor perfeito. Na Figura 2.6 é apresentada a superfície de cargas induzidas pela molécula de água, utilizando o método COSMO.

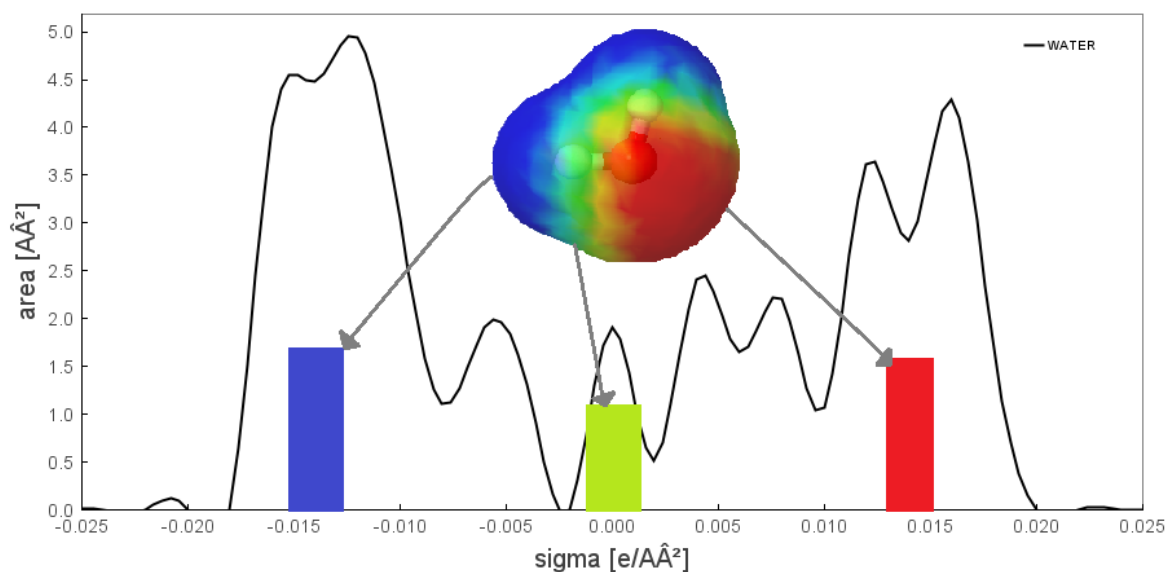


Figura 2.6: Representação da superfície de cargas induzidas e perfil σ da molécula de água, obtidos com o método COSMO. Criado no JCOSMO (GERBER; SOARES, 2010).

Na Figura 2.6 a cor vermelha está representado cargas induzidas positivas na superfície molecular da água, enquanto que a cor azul representa cargas induzidas negativas. A cor verde representa partes da superfície com cargas induzidas neutras. Na mesma imagem também é apresentado o perfil σ da molécula de água. O perfil σ é uma representação bidimensional (histograma) da superfície de cargas induzidas, onde cada carga é associada à área superficial correspondente.

As interações moleculares em um fluido real são muito mais complexas do que uma molécula sozinha imersa em um condutor perfeito. Assim, é necessário uma correção a fim de tornar o sistema mais próximo à situação real. Neste contexto, foi criado o modelo COSMO-RS, por Klamt (1995). Neste trabalho, as interações moleculares em um líquido real são descritas pela energia de contato de dois segmentos das superfícies de cargas. Desta energia, os potenciais químicos das espécies em mistura são calcula-

dos e conseqüentemente, outras propriedades termodinâmicas podem ser obtidas.

2.4.2 COSMO-SAC

O modelo COSMO-SAC (*Conductor-like Screening Model for Segment Activity Coefficient*), foi desenvolvido por Lin e Sandler (2002) para prever o coeficiente de atividade a partir da energia livre de solvatação de moléculas em uma solução. Como vantagens, da mesma forma que o COSMO-RS, esse modelo não necessita da utilização de dados experimentais para ajuste de parâmetros de interação binária, mas somente de uma pequena quantidade de parâmetros universais a serem estimados (KLAMT, 1995; GERBER; SOARES, 2010).

2.4.2.1 COSMO-SAC-HB2

O LVPP (<<https://www.ufrgs.br/lvpp/>>) tem desenvolvido diferentes implementações e variantes de modelos tipo COSMO desde 2007. O grupo desenvolve e distribui o pacote JCOSMO utilizado por diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo. Para citar alguns exemplos de desenvolvimento, em 2010 Gerber e Soares (2010) apresentaram testes com variantes do modelo COSMO-SAC para a predição do coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC). As variantes testadas foram: COSMO-SAC-D^{lit}, utilizando perfis σ produzidos com DMol3 e parâmetros de literatura (LIN; SANDLER, 2002); o COSMO-SAC-D com os perfis do DMol3 e parâmetros universais otimizados; e a variante COSMO-SAC-M utilizando MOPAC (STEWART, 2009) para produção de perfis σ . Seguindo a mesma linha de estudo, em 2013 Gerber e Soares (2013) propuseram uma recalibração do COSMO-SAC utilizando dados de IDAC combinados com perfis produzidos com MOPAC e o método semi-empírico POA1. Mais recentemente, o grupo disponibiliza um banco de dados de perfis σ utilizando o pacote GAMESS (FERRARINI et al., 2018). Este banco de dados está livremente disponível na internet em <<https://github.com/lvpp/sigma>> (SOARES et al., 2020), incluindo os procedimentos computacionais para geração de novos perfis σ . Neste mesmo repositório, estão disponíveis parametrizações para o modelo COSMO-SAC. Estas parametrizações, assumem que as energias de ligação de hidrogênio de-

pendem do par doador-aceptor. Por exemplo, o parâmetro para o cálculo da energia de ligação de hidrogênio água-água é diferente do parâmetro para água-álcool. O modelo COSMO-SAC que utiliza este tipo de parametrização, com a versão 1808 de sua variante, este será denominado no presente trabalho de COSMO-SAC-HB2.

Além da distribuição de perfis σ , o LVPP trabalha no desenvolvimento de variantes dos modelos tipo COSMO. Recentemente, em Soares e Staudt (2023), é apresentada uma nova forma de derivação do modelo COSMO-SAC que será utilizada neste trabalho. O ponto de partida para este equacionamento é a discretização de uma superfície de cargas em segmentos, conforme demonstrado na Figura 2.7

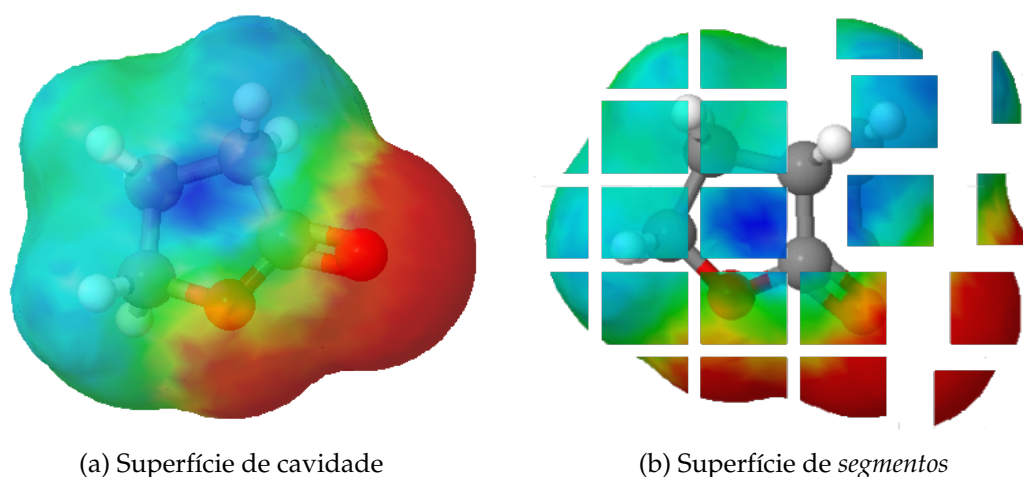


Figura 2.7: Representação da superfície de cavidade e superfície de *segmentos* da molécula γ -butirolactona.

Os segmentos da molécula apresentados na Figura 2.7 possuem diferentes propriedades, representadas pelas diferentes cores, porém possuem a mesma área superficial (Q_{eff}). Assim, foram estudadas as probabilidades de encontrar diferentes contatos entre pares de segmentos em fluidos, utilizadas para calcular as propriedades das misturas estudadas.

Considerando um sistema molecular com um número total de N segmentos, tem-se $N!$ microestados. Dado o grande número de microestados possíveis, uma boa alternativa para trabalhar com esse sistema é através dos cálculos de médias e de probabilidades. Portanto, define-se a probabilidade θ_{mn} para encontrar um par de seg-

mentos m e n , através da seguinte equação:

$$\theta_{mn} = \frac{n_{mn}}{N_p} = \frac{n_{mn}}{N/2} \quad (2.27)$$

onde n_{mn} é o número de pares mn , N é o número total de segmentos e $N_p = N/2$ representa todos os possíveis pares de segmentos. Quando ocorre o contato entre os pares de segmentos m e n , com energia de formação $u_{mn} = u_{nm}$ e associado ao fator de Boltzmann, tem-se:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{u_{mn}}{kT}\right) \quad (2.28)$$

Como a definição de qual segmento é o m e qual segmento é o n é arbitrária, então $\Psi_{mn} = \Psi_{nm}$.

Para encontrar o segmento do tipo m , somamos as ocorrências desse tipo de segmento em todos os pares possíveis com outros tipos de segmentos t , resultando:

$$\Theta_m \equiv \frac{n_m}{N} = \frac{(n_{m1} + \dots + n_{mm} + \dots + n_{mt}) + (n_{1m} + \dots + n_{mm} + \dots + n_{tm})}{N} \quad (2.29)$$

Quando combinamos a Equação 2.29 com o termo $n_{mm} = \Theta_{mn}N/2$ da Equação 2.27:

$$\begin{aligned} \Theta_m &= \frac{(\theta_{m1} + \dots + \theta_{mm} + \dots + \theta_{mf}) + (\theta_{1m} + \dots + \theta_{mm} + \dots + \theta_{fm})}{N} \\ &= \sum_n \frac{\theta_{mn}}{2} + \sum_n \frac{\theta_{nm}}{2} = \sum_n \theta_{mn} = \sum_n \theta_{nm} \end{aligned} \quad (2.30)$$

A probabilidade de encontrar um segmento tipo m (ou a sua fração de área) Θ_m em um mistura, é dada por:

$$\Theta_m = \frac{\sum_i x_i Q_i^m}{\sum_j x_j q^j} \quad (2.31)$$

onde x_i é a fração molar do composto i , Q_i^m é a área de superfície de segmento m da molécula i , $q^i = \sum_{n \in i} Q_i^n$ é a área total da cavidade da molécula i .

Utilizando da mecânica estatística, é possível mostrar que a probabilidade de encontrar um par mn em uma dada mistura é dada por (SOARES; STAUDT, 2023):

$$\theta_{mn} = \Theta_m \Gamma_m \Theta_n \Gamma_n \Psi_{mn} \quad (2.32)$$

onde Γ_m é o coeficiente de atividade do segmento tipo m .

No caso de somarmos todos os segmentos da Equação 2.32:

$$\sum_n \theta_{mn} = \sum_n \Theta_m \Theta_n \Gamma_m \Gamma_n \Psi_{mn} = \Theta_m \quad (2.33)$$

Dividindo os dois lados da Equação 2.33 por $\Theta_m \Gamma_m$, resulta em:

$$\Gamma_m = \left[\sum_n \Theta_n \Gamma_n \Psi_{mn} \right]^{-1} \quad (2.34)$$

É possível observar que a Equação 2.34 é encontrada nos modelos COSMO-RS e COSMO-SAC, equivalente à Equação (10) de Lin e Sandler (2002), demonstrada pela equação:

$$\ln \Gamma_S(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_S(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{kT} \right] \right\} \quad (2.35)$$

Podendo esse sistema ser resolvido numericamente para calcular os coeficientes de atividade.

Capítulo 3

Metodologia

No presente capítulo são apresentadas as principais metodologias e ferramentas utilizadas para o estudo do equilíbrio de fases de misturas relacionadas a biocompostos e biodiesel.

Inicialmente, são apresentadas as ferramentas computacionais utilizadas. Em seguida, os métodos de cálculo de equilíbrio são ilustrados através de fluxogramas. Por fim, são mostradas as fórmulas dos desvios utilizados neste trabalho para comparar o desempenho dos modelos com relação aos dados experimentais.

3.1 Ferramentas computacionais

3.1.1 Avogadro

O Avogadro é um desenvolvedor e editor intuitivo e interativo de moléculas (SNYDER; KUCUKKAL, 2021) para diversos usos e finalidades, aplicado na bioinformática, ciência dos materiais e áreas afins (HANWELL et al., 2012). Em recente trabalho Rajendran et al. (2023) apresentaram e definiram o *software* Avogadro como uma ferramenta computacional com capacidade de encontrar (calcular) a forma molecular mais estável e de menor energia através das interações moleculares, por meio da aplicação de força de campo (UFF) em qualquer molécula estudada. Esse programa está disponível gratuitamente em <<https://sourceforge.net/projects/avogadro/files/latest/download>>.

No Avogadro foram criadas as moléculas estudadas que não constavam originalmente no banco de dados do LVPP. Além disso, foi realizada a verificação da estrutura das moléculas já existentes. Após a criação das moléculas, foram realizadas otimizações de energia por meio de variação de conformações e relaxações moleculares a fim de encontrar a conformação molecular mais provável. O Avogadro otimiza (minimiza) a energia das moléculas através de cálculos de mecânica molecular, usando o campo de força universal UFF¹ (*Universal Force Field*), podendo ser aplicado para a grande maioria das classes químicas moleculares (RAPPÉ et al., 1992) e também para moléculas orgânicas (CASEWIT et al., 1992). O modelo UFF realiza ajustes de parâmetros de hibridização (fusão de orbitais atômicos através de ligações simples, duplas e triplas) e de distorções angulares (expansões e amplitudes de movimento). Esses parâmetros são estimados utilizando regras gerais para cada elemento químico (átomos diferentes), hibridização e da conectividade entre eles. Portanto, o potencial de energia de uma determinada molécula com uma determinada geometria pode ser definida simplificada através das interações entre seus átomos, expressa em função de suas ligações.

Toda molécula criada foi apresentada com a extensão "*nome-da-molécula.mol*". A interface gráfica do programa Avogadro é apresentada na Figura 3.1, com o desenho da molécula γ -butirolactona:

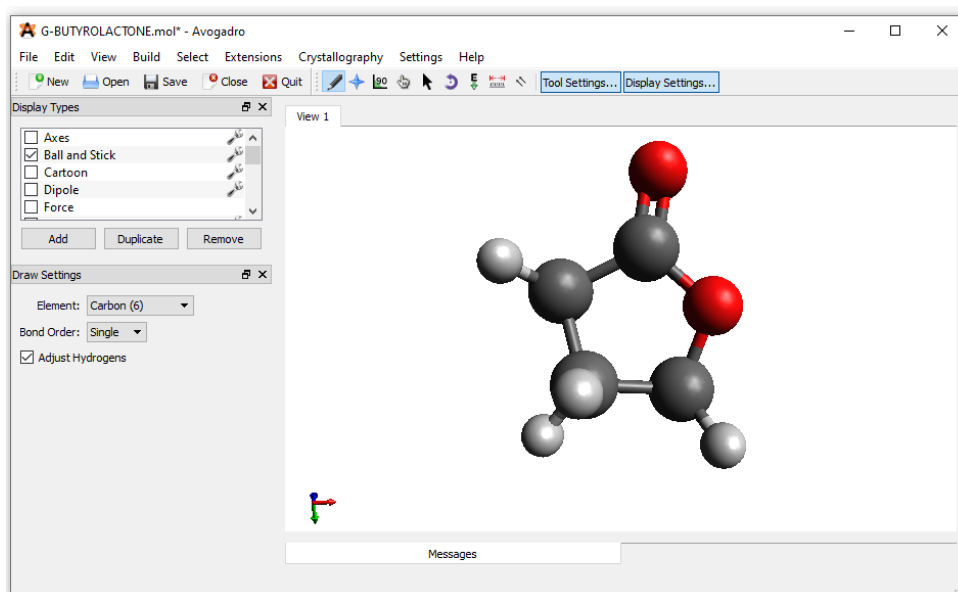


Figura 3.1: Interface gráfica do desenvolvedor molecular Avogadro.

¹<https://avogadro.cc/docs/optimizing-geometry/molecular-mechanics/>

3.1.2 GAMESS

O GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*) é um *software* de química quântica computacional que apresenta bibliotecas próprias e está disponível gratuitamente em <<https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/download.html>>. Este programa pode ser utilizado para calcular as superfícies de cargas induzidas das moléculas utilizando o método COSMO. Na literatura são encontrados diversos trabalhos com as mais variadas aplicações desse *software*, entre eles: o estudo de cálculos quânticos de solutos orgânicos em líquidos iônicos (NAMI; DEYHIMI, 2011); e recentemente a aplicação de métodos computacionais para modelagem molecular envolvendo processos bioquímicos (FEDOROV et al., 2020). No presente trabalho, quando finalizados os cálculos das superfícies de cargas induzidas, as moléculas foram nomeadas utilizando nomenclatura IUPAC ou usual do próprio composto por meio da extensão "nome-da-molécula.gout". O arquivo referente a cada molécula estudada neste trabalho foi adicionado ao banco de dados JCOSMO, sendo utilizado conforme informações apresentadas a seguir.

3.1.3 JCOSMO

Em 2008 foi criado e apresentado por Gerber e Soares (2010) o *software* JCOSMO, um programa desenvolvido em linguagem Java, distribuído gratuitamente em <<https://ufrgs.br/lvpp/>>. Sua interface é apresentada na Figura 3.2.

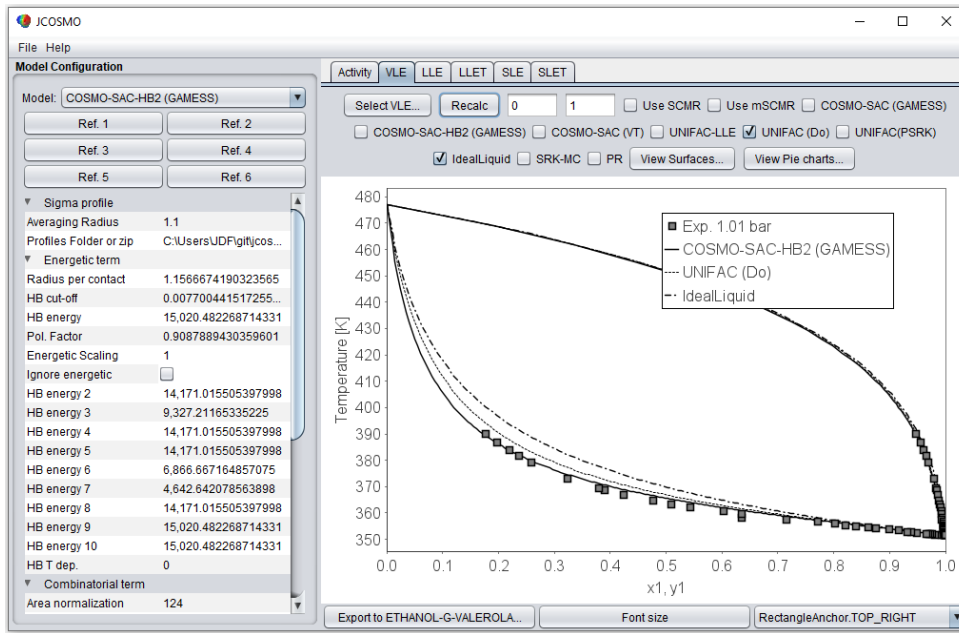


Figura 3.2: Interface do aplicativo JCOSMO.

Esse programa realiza cálculos de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e líquido-líquido e sólido-líquido de misturas binárias e ternárias. Além de equilíbrio, o JCOSMO realiza o cálculo de propriedades termodinâmicas de mistura e de excesso em função da composição do sistema e apresenta as superfícies de cargas induzidas e os perfis σ das moléculas estudadas.

No JCOSMO é possível escolher entre diferentes versões do modelo COSMO-SAC e visualizar seus conjuntos de parâmetros globais e de ligação de hidrogênio. Na Tabela 3.1 são apresentados os parâmetros globais do modelo COSMO-SAC-HB2, que é a versão utilizada neste trabalho.

Tabela 3.1: Parâmetros universais do modelo COSMO-SAC-HB2 (SOARES et al., 2020).

Parâmetro	Valor
Raio médio (rAvg)	1,1
Raio por contato (rEff)	1,156
Ligação de hidrogênio limite (HB cut-off)	0,007
Ligação de hidrogênio (HB energy)	15 020
Fator de polarização (Pol. Factor)	0,908
Escala de energia (Energetic Scaling)	1,0

Disponível em <<https://github.com/lvpp/sigma/tree/master/pars/GMHB1808>>

Para a estimação dos parâmetros de ligação de hidrogênio (c_{HB}) do modelo COSMO-SAC-HB2 foram utilizados dados experimentais de coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC) de sistemas de moléculas com diferentes funções orgânicas: água, hidrocarbonetos (1-heptano, benzeno, n-decano, etc.), álcoois (etanol, n-butanol), éter (dietil éter, dimetil éter), éster (acetato de metila), cetona (acetona) e amina (trimetilamina). Os parâmetros de ligação de hidrogênio do modelo COSMO-SAC-HB2 são apresentados na Tabela 3.2

Tabela 3.2: Parâmetros de ligação de hidrogênio do modelo COSMO-SAC-HB2 (SOARES et al., 2020).

Parâmetro	Doador de H	Receptor de H	kcal Å ⁴ mol ⁻¹ e ⁻²
c _{HB}	água	água	15 020,48
c _{HB2}	água	heteroátomo ligado a H	14 171,01
c _{HB3}	água	heteroátomo não ligado a H	9327,21
c _{HB4}	H ligado a heteroátomo	água	14 171,01
c _{HB5}	H ligado a heteroátomo	heteroátomo ligado a H	14 171,01
c _{HB6}	H ligado a heteroátomo	heteroátomo não ligado a H	6866,66
c _{HB7}	água	heteroátomo ligado a mais de 2 átomos	4642,64
c _{HB8}	H ligado a heteroátomo	heteroátomo ligado a mais de 2 átomos	14 171,01
σ _{HB}	-	-	7,70 × 10 ⁻³ eÅ ⁻²

Conforme mostrado na Tabela 3.2, o parâmetro "c_{HB2}" representa a relação de energia de ligações de hidrogênio da água com N, O, F, Cl, Br ou I, ligados ao hidrogênio. Por exemplo, o parâmetro "c_{HB2}" corresponde a ligações de hidrogênio entre água e álcool. Na Figura 3.3 está representado o perfil σ e um gráfico de pizza com a distribuição das cargas superficiais das moléculas de etanol e γ -valerolactona. As áreas explodidas dos gráficos circulares correspondem a segmentos das moléculas capazes de realizar ligação de hidrogênio, de acordo com o modelo COSMO-SAC-HB2.

Conforme observado na Figura 3.3, existem diferenças entre os perfis σ das moléculas de etanol e γ -valerolactona. O etanol possui regiões de sua superfície com cargas positivas e negativas relativamente balanceadas, enquanto a γ -valerolactona possui predominância de cargas induzidas positivas em sua superfície. Observando

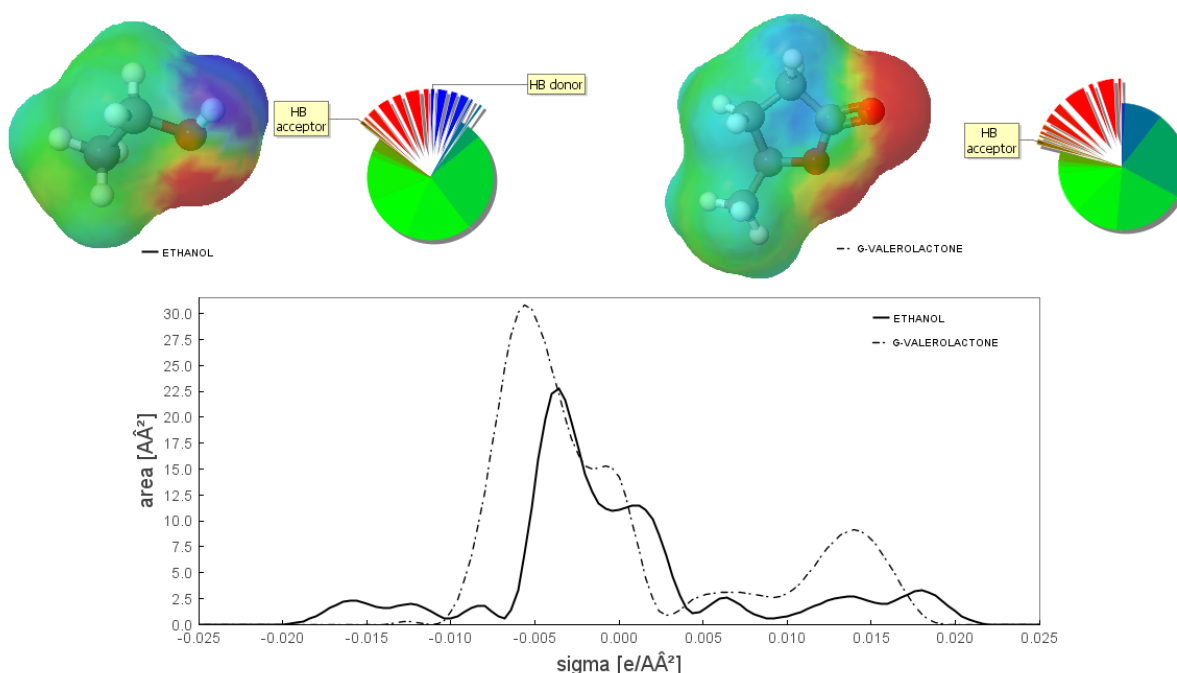


Figura 3.3: Representação dos perfis σ entre o etanol e γ -valerolactona (GVL) e segmentos doadores e aceptores de ligações de hidrogênio.

os gráficos de pizza, percebe-se que o etanol apresenta regiões receptora e aceptora de ligações de hidrogênio, enquanto a γ -valerolactona, apenas aceptora.

3.2 Cálculos de equilíbrio de fases

3.2.1 Pressão de saturação das substâncias puras

As pressões de saturação das substâncias puras foram calculadas através da correlação de KDB e da equação de Antoine. Os parâmetros destas correlações são apresentados no Apêndice A.

3.2.2 Cálculos de ELV

Todos os cálculos de equilíbrio líquido-vapor das misturas estudadas foram realizados com base em cálculos de ponto de bolha (PB), admitindo válida a Lei de Raoult Modificada.

No caso de ELV isotérmico, foi realizado um cálculo de ponto de bolha para determinação da pressão do sistema (P) e da composição do vapor (y_i) em equilíbrio com o líquido (x_i). No caso de ELV isobárico, o algoritmo de ponto de bolha foi empregado para prever a temperatura do sistema (T) e a composição do vapor.

Na Figura 3.4, é apresentado um fluxograma com a lógica aplicada ao cálculo de ponto de bolha para um ELV isotérmico.

Conforme o fluxograma da Figura 3.4, uma vez conhecida a temperatura do equilíbrio, foram calculadas as pressões de saturação dos compostos puros presentes nas misturas estudadas, por meio da correlação de KDB (Equação 2.4), e esta quando ausente para uma determinada substância utilizou as relações de Antoine (Equação 2.3). Para cada dado experimental de composição da fase líquida (x_i) foram calculados os coeficientes de atividade (γ_i) das espécies com os modelos investigados. De posse dos γ_i , a pressão total do sistema (P) e as frações molares da fase vapor (y_i) são obtidas diretamente.

Quando o ELV analisado acontece em pressão constante, o algoritmo de ponto de bolha passa a ser iterativo. Isto acontece pois, dada a pressão do sistema e a composição da fase líquida, a temperatura de bolha é uma incógnita. Com uma estimativa inicial de temperatura são calculadas as pressões de saturação e os coeficientes de atividades das espécies da mistura. Estima-se o valor da pressão do ponto de bolha e compara-se este valor ao dado experimental. Através desta comparação uma nova estimativa de temperatura é realizada até que o valor calculado de P seja igual ao experimental, com uma tolerância. Após a convergência, a composição da fase vapor é determinada. Uma ilustração do fluxograma para o cálculo da temperatura do ponto de bolha é apresentado na Figura 3.5.

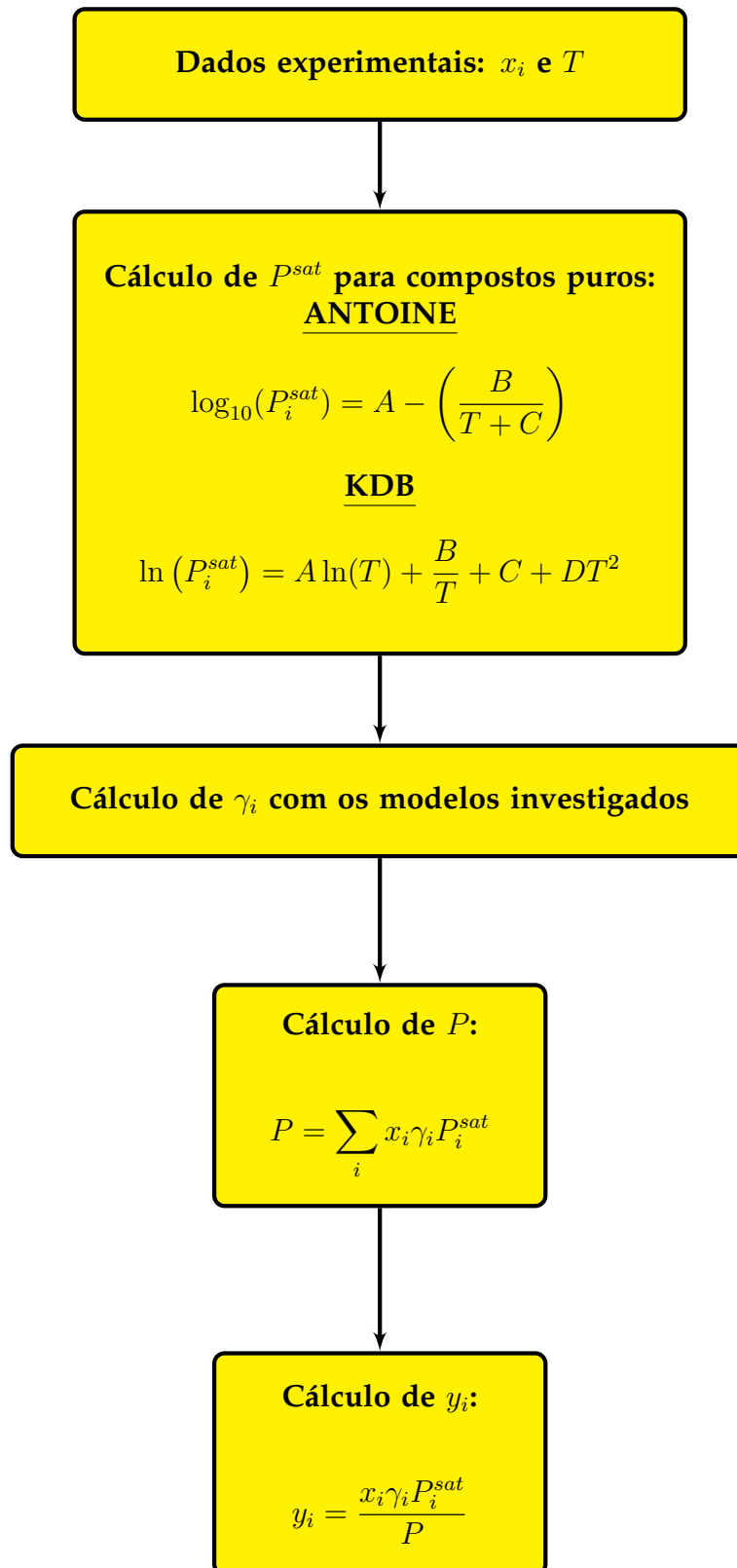


Figura 3.4: Fluxograma do cálculos de ponto de bolha para ELV isotérmicos.

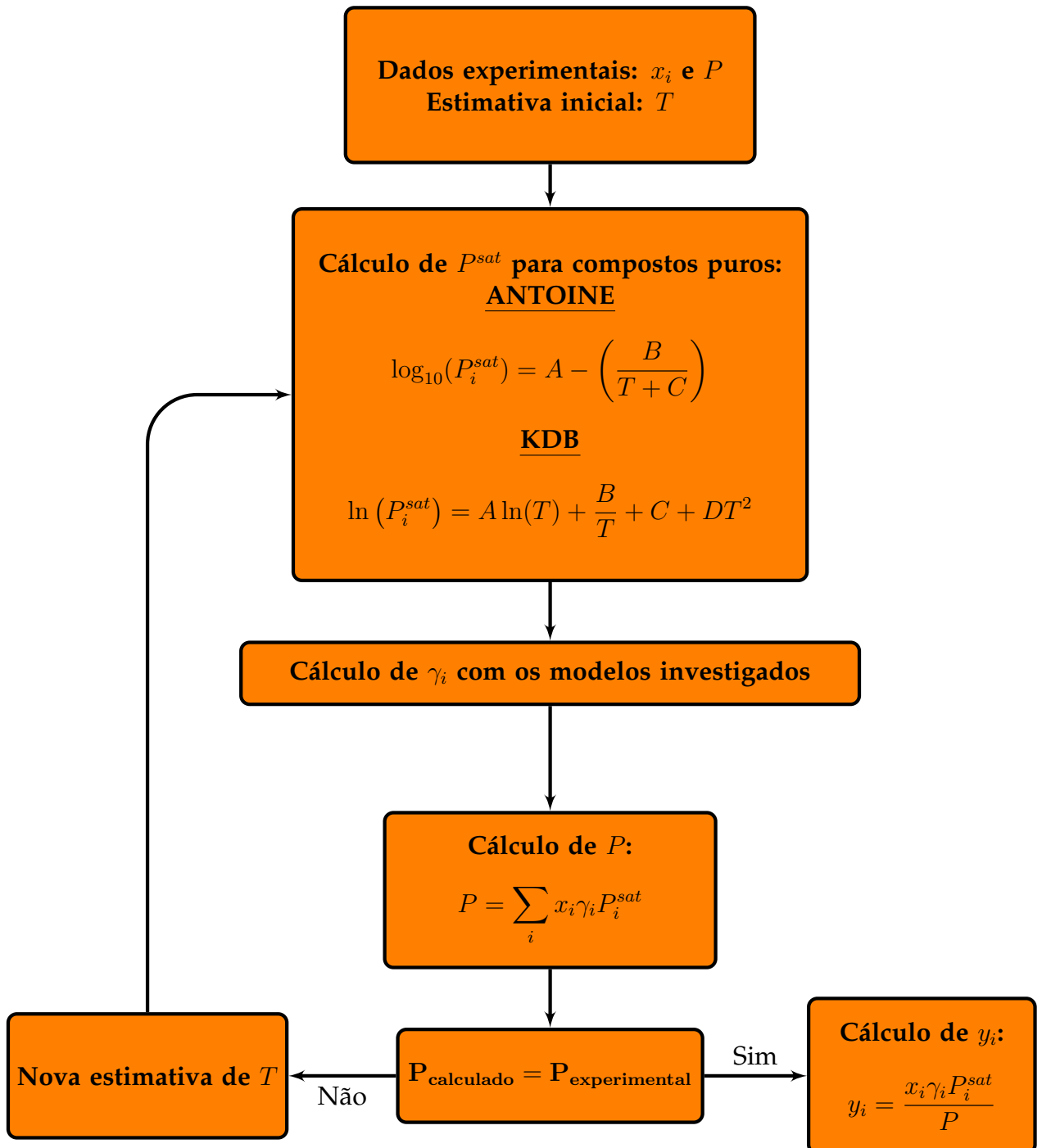


Figura 3.5: Fluxograma de cálculos de ponto de orvalho para ELV isobárico.

3.2.3 Cálculos de ELL

Para os cálculos do ELL o algoritmo de solução é baseado na Equação 2.11, re-presentada a seguir:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

O rearranjo da Equação 2.11 gera a variável K , também conhecida como coeficiente de partição.

$$K_i = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \quad (3.1)$$

K_i é um parâmetro adimensional definido como a razão entre as frações molares do componente i nas fases α e β , em equilíbrio. Através do valor de K_i é possível inferir para qual fase a substância i migra preferencialmente e esta tendência também é descrita como o quociente entre os coeficientes de atividade de i em cada fase.

A Figura 3.6 ilustra um possível algoritmo para a solução de um problema de ELL, conhecida a temperatura de equilíbrio.

No fluxograma da Figura 3.6 os cálculos de ELL foram realizados assumindo estimativas iniciais para as frações molares ($x_{i,0}^\alpha$ e $x_{i,0}^\beta$) dos componentes presentes na mistura e, conseqüentemente, valores de K_i . Com o rearranjo da equação de K_i , novas estimativas para as composições são obtidas, os coeficientes de atividade de cada substância são calculados e os valores da constante de partição são atualizados. Com novos valores de K_i as frações molares de cada fase líquida são atualizadas e esta iteração é realizada até as variáveis convergirem, dentro de uma tolerância especificada.

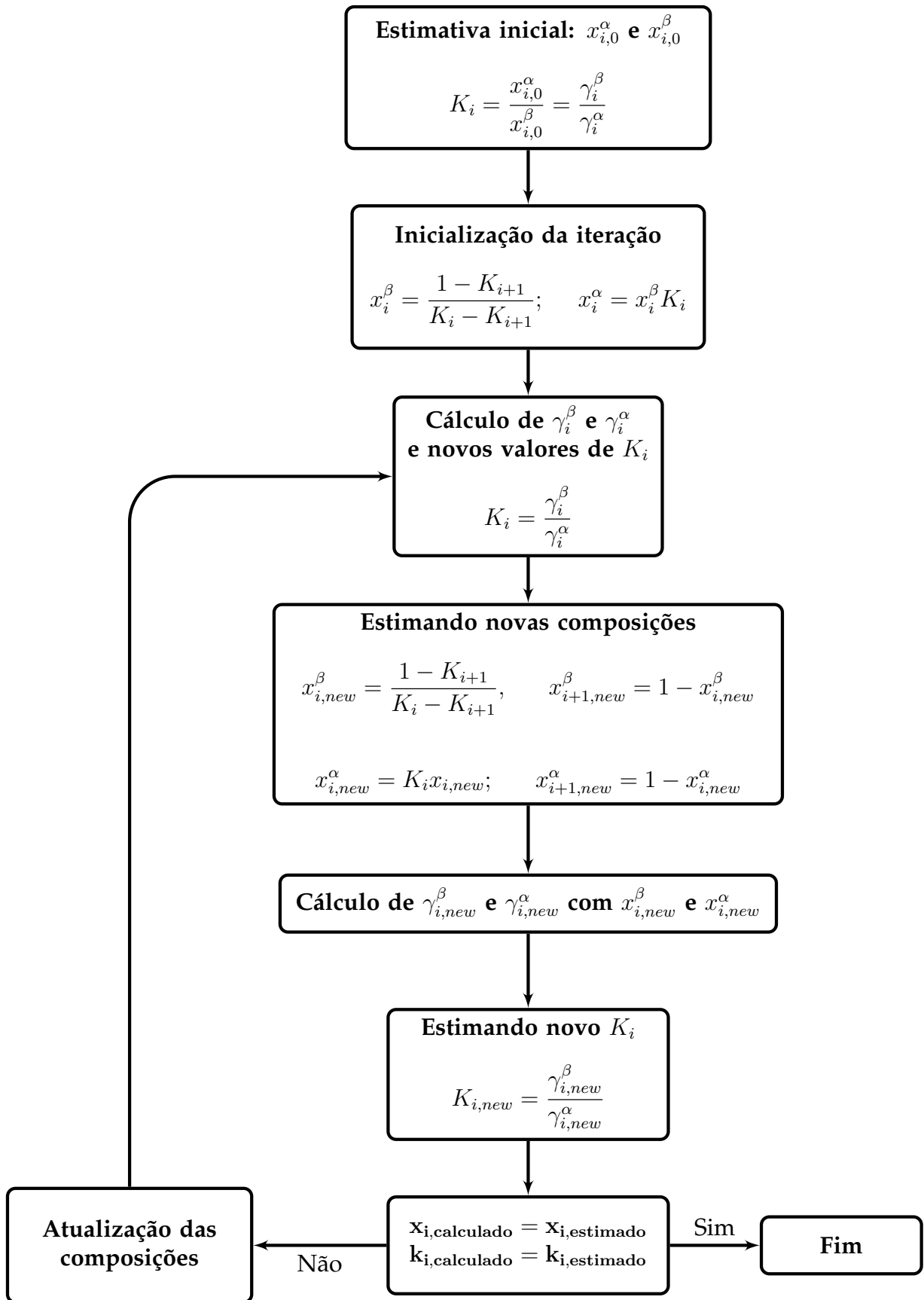


Figura 3.6: Ilustração de possível fluxograma para solução de um ELL para misturas binárias. Adaptado de Elliott (2012), Islam e Carlson (2012).

3.3 Desvio Médio Relativo (AARD) e Desvio Médio Absoluto (AAD)

A análise quantitativa do desempenho dos modelos termodinâmicos estudados foi realizada através do cálculo de desvios entre os resultados calculados e dados de equilíbrio experimentais. Nos resultados de ELV, foram realizados os cálculos do desvio médio relativo (AARD - *Average Absolute Relative Deviation*) para a pressão do sistema, conforme Huber e Ronchetti (2009):

$$\text{AARD (P)} = \frac{1}{\text{NP}} \sum_{i=1}^{\text{NP}} \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.2)$$

onde NP representa o número de pontos experimentais, P_i^{calc} é a pressão do equilíbrio calculada e P_i^{exp} a pressão experimental.

Os erros na predição das composições da fase líquida e fase vapor foram determinados por meio de cálculos do desvio médio absoluto (AAD - *Average Absolute Deviation*):

$$\text{AAD (x)} = \frac{1}{\text{NP}} \sum_{i=1}^{\text{NP}} \left| x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{calc}} \right| \quad (3.3)$$

$$\text{AAD (y)} = \frac{1}{\text{NP}} \sum_{i=1}^{\text{NP}} \left| y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}} \right| \quad (3.4)$$

Para as misturas ternárias (onde o número de componentes $k = 3$) em equilíbrio líquido-líquido ($j = 2$ fases), os desvios absolutos foram cálculos através da relação utilizada por Albuquerque et al. (2020):

$$\text{AAD}(x) = \frac{1}{6\text{NP}} \sum_{i=1}^{\text{NP}} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^3 \left| x_{jk}^{\text{exp}} - x_{jk}^{\text{calc}} \right|_i \quad (3.5)$$

Capítulo 4

Resultados e Discussões

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos neste estudo. Inicialmente são apresentados as espécies investigadas, que são encontradas nas misturas relacionadas a biocompostos e biodiesel. Em seguida, são apresentados e analisados os resultados das predições dos equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido obtidos com modelos de atividade COSMO-SAC-HB2, UNIFAC (Do) e UNIFAC-LLE. Os resultados preditos foram comparados aos dados experimentais por meio de cálculos de desvio médio relativo (AARD) para a pressão do sistema e desvio médio absoluto (AAD) para as composições (x_i, y_i) das fases em equilíbrio.

4.1 Substâncias puras

Todas as propriedades das substâncias estudadas foram pesquisadas e retiradas da literatura através de sites específicos com extensos bancos de dados termoquímicos. Estas substâncias estão divididas entre aquelas presentes nas reações de formação e que compõem os biocompostos e biodiesel.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as substâncias investigadas relacionadas às misturas envolvendo biocompostos e na Tabela 4.2 são apresentadas as substâncias presentes nas misturas relacionadas ao o biodiesel. Todas as informações das Tabelas 4.1 e 4.2 foram retiradas do banco de dados TDE NIST (NIST, 2022).

Das substâncias citadas nas Tabelas 4.1 e 4.2, algumas foram calculadas e adicionadas ao banco de dados sigma-LVPP do JCOSMO. A lista das moléculas calculadas

Tabela 4.1: Identificação das substâncias estudadas relacionadas a misturas contendo biocompostos.

Função	Substância	Fórmula	CAS
	Água	H ₂ O	7732-18-5
Éster	Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	141-78-6
	Miristato de metila	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	124-10-7
Fenol	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	108-39-4
Amida	n-Metilpirrolidona	C ₅ H ₉ NO	872-50-4
Ácido carboxílico	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7
	Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	64-18-6
	Ácido butírico	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6
	Ácido hexanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1
Álcool	Metanol	CH ₄ O	67-56-1
	Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5
	2-Propanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0
	1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	71-36-3
Hidrocarbonetos	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	110-82-7
	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3
	n-Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5
	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5
	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
Biocompostos	Tetraidrofurano	C ₄ H ₈ O	109-99-9
	γ-Butirolactona	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0
	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-1-1
	2-Metilfurano	C ₅ H ₆ O	534-22-5
	γ-Valerolactona	C ₅ H ₈ O ₂	108-29-2

Tabela 4.2: Identificação das substâncias estudadas relacionadas a misturas de biodiesel.

Função	Substância	Fórmula	CAS
	Água	H ₂ O	7732-18-5
Álcool	Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1
	1-Propanol	C ₃ H ₈ O	71-23-8
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5
	1,2-Propilenoglicol	C ₃ H ₈ O ₂	57-55-6
Ácido Carboxílico	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7
	Ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-7-7
	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3
	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1
Aldeído	1-Propanal	C ₃ H ₆ O	123-38-6
Éter	Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	60-29-7
	3-Etoxi-1,2-Propanodiol	C ₅ H ₁₂ O ₃	1847-62-0
	2-Etil-4-Etoximetil-1,3-dioxolano	C ₆ H ₁₂ O ₂	4359-46-0
Ácido carboxílico	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7
	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1
Éster	Formato de metila	C ₂ H ₄ O ₂	107-31-3
	Formato de etila	C ₃ H ₆ O ₂	109-94-4
	Propionato de etila	C ₅ H ₁₀ O ₂	105-37-3
	Acetato de propila	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-60-4
	Acetato de n-butila	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4
	Butanoato de etila	C ₆ H ₁₂ O ₂	105-54-4
	Propionato de propila	C ₆ H ₁₂ O ₂	106-36-5
	Hexanoato de metila	C ₇ H ₁₄ O ₂	106-70-7
	Propionato de butila	C ₇ H ₁₄ O ₂	590-1-2
	Butanoato de propila	C ₇ H ₁₄ O ₂	105-66-8
	Octanoato de metila	C ₉ H ₁₈ O ₂	111-11-5
	Laurato de metila	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	111-82-0
	Laurato de etila	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	106-33-2
	Miristato de etila	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	124-6-1
	Palmitato de metila	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-39-0
	Palmitato de etila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7
	Oleato de metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	112-62-9
	Estearato de metila	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	112-61-8
Oleato de etila	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	111-62-6	
Estearato de etila	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	111-61-5	

neste trabalho é apresentada Tabela 4.3. O cálculo COSMO foi realizado conforme a metodologia apresentada em Ferrarini et al. (2018).

Tabela 4.3: Substâncias adicionadas ao banco de dados sigma-LVPP, conforme metodologia de (FERRARINI et al., 2018).

CAS	Formula	Substância
4359-46-0	$C_6H_{12}O_2$	2-Etil-4-Etoximetil-1,3-dioxolano (PrEDO)
1847-62-0	$C_5H_{12}O_3$	3-Etoxi-1,2-Propanodiol (3-MEP)
109-99-9	C_4H_8O	Tetrahidrofurano (THF)
96-48-0	$C_4H_6O_2$	γ -Butirolactona (GBL)
98-1-1	$C_5H_4O_2$	Furfural
534-22-5	C_5H_6O	2-Metilfurano
108-29-2	$C_5H_8O_2$	γ -Valerolactona (GVL)
544-35-4	$C_{20}H_{36}O_2$	Linoleato de etila

Todas as moléculas citadas na Tabela 4.3 foram submetidas a otimização de energia molecular, assunto este que será abordado com maiores detalhes na Seção 4.2.

4.2 Otimização de energia molecular

Previamente aos cálculos de equilíbrio de fases, todas as substâncias estudadas tiveram suas estruturas e superfície de cargas induzidas revisadas. As que não constavam no banco de dados disponível, foram construídas no *software* Avogadro¹. Um estudo prévio foi realizado por meio da observação das geometrias e conformações (minimização de energia molecular) apresentadas pelas espécies. Na sequência, as moléculas foram submetidas a perturbações geométricas em toda sua estrutura. Como informação, tem-se que, segundo Oki e Nakanishi (1970), Allinger e Chang (1977), a estabilidade geométrica de uma molécula é inversamente proporcional a sua energia, bem como seu decréscimo de energia está relacionado diretamente com os ângulos de ligação entre os átomos de cada molécula e suas conformações.

Como teste comparativo, as moléculas de biocompostos da Tabela 4.1 foram recriadas e realizadas suas otimizações de energia no Avogadro. Foi observado então que as moléculas novas, quando comparadas com as já existentes no banco de dados

¹<https://sourceforge.net/projects/avogadro/files/latest/download>

do JCOSSMO LVPP sigma-master (SOARES et al., 2020), apresentaram a mesma energia.

Foi notado que todas moléculas relacionadas a sistemas de biocompostos estudados apresentam geometrias moleculares cíclicas, conforme as apresentadas na Figura 4.1. Os átomos que compõem as moléculas de 2-metilfurano e γ -butirolactona, são representados pelos hidrogênios (H) com o branco, os carbonos (C) com o cinza escuro e os oxigênios (O) com o vermelho.

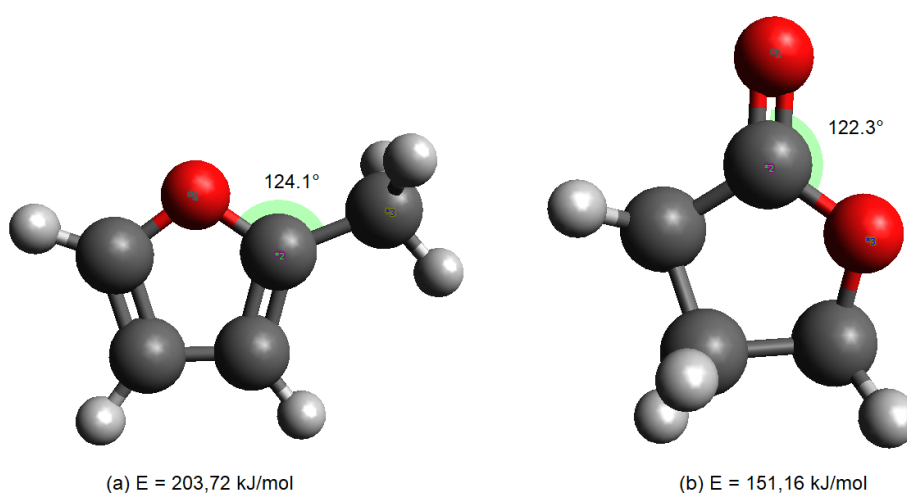


Figura 4.1: Estruturas moleculares das espécies (a) 2-metilfurano e (b) γ -butirolactona submetidas a otimização molecular.

O mesmo foi realizado para as espécies listadas na Tabela 4.2. Para algumas delas, foram verificadas reduções de energia através da otimização prévia das suas geometrias no Avogadro. As moléculas de ésteres estudadas foram divididas pelo tamanho de suas cadeias carbônicas de C_1 a C_4 , de C_5 a C_{15} e acima de C_{15} . Na Figura 4.2 são mostradas moléculas dos ésteres formato de metila e formato de etila com diferentes geometrias e ângulos de ligação no grupo COO.

Os ésteres das estruturas (a) e (b) representam a molécula de formato de metila com pequenas diferenças entre os ângulos de ligação de suas carboxilas (-COO-). O éster em (a) apresentou tanto o ângulo como a energia de ligação maiores comparados ao éster em (b). Essa diminuição expressiva de energia entre as moléculas está relacionada diretamente com os ângulos de ligação e principalmente por suas confor-

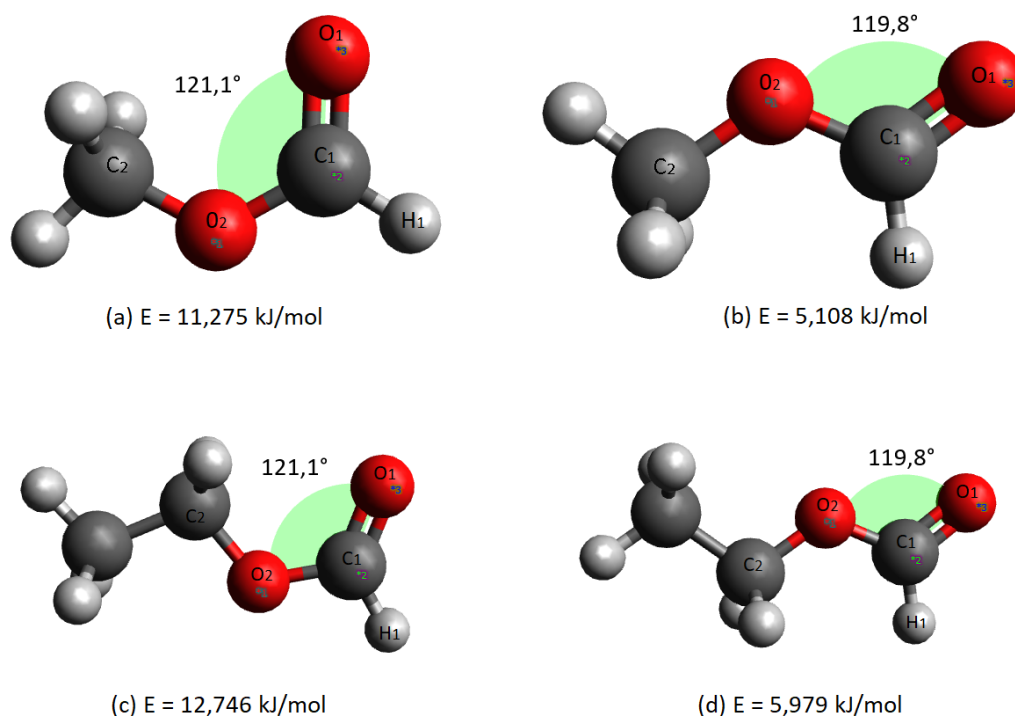


Figura 4.2: Diferentes estruturas moleculares para o (a e b) formato de metila e (c e d) formato de etila.

mações geométricas (posições dos átomos). A molécula (a) apresentou conformação *s-cis* devido aos seus radicais R_1 (H representado por H_1) e R_2 ($-CH_3$ representado por C_2) estarem com as mesmas orientações, já a molécula (b) apresentou conformação *s-trans* por seus radicais R_1 (H representado por H_1), R_2 ($-C_3$ representado por C_2) apresentarem orientações opostas (OKI; NAKANISHI, 1970; OKI; NAKANISHI, 1971). As mesmas características angulares e de conformações ocorridas com as moléculas (a) e (b) ocorreram para as moléculas (c) e (d) de formato de etila.

Na Figura 4.3 são analisados ésteres com cadeias carbônicas entre C_5 e C_{15} : o laurato de metila e o laurato de etila.

Na Figura 4.3(a e b), temos em (a) a molécula de laurato de metila apresentando diferentes radicais na carboxila ($C_{11}H_{23}$ como radical R_2 e CH_3 como R_1), com maior ângulo e menor energia que o da molécula (b), que apresenta conformação *s-trans*. Portanto, de todas as moléculas de ésteres estudadas, presentes na Tabela 4.2, somente o laurato de metila, apresentado na Figura 4.3, apresentou aumento de energia após sua otimização de estrutura, sendo explicada pelo ângulo de sua carboxila e sua

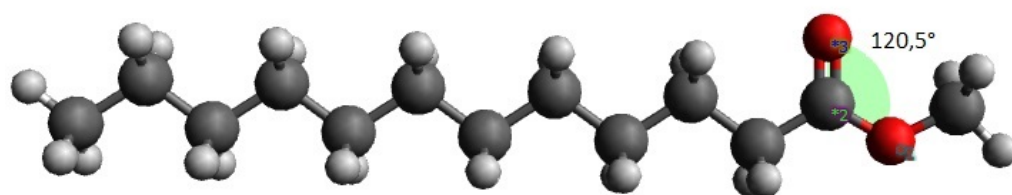
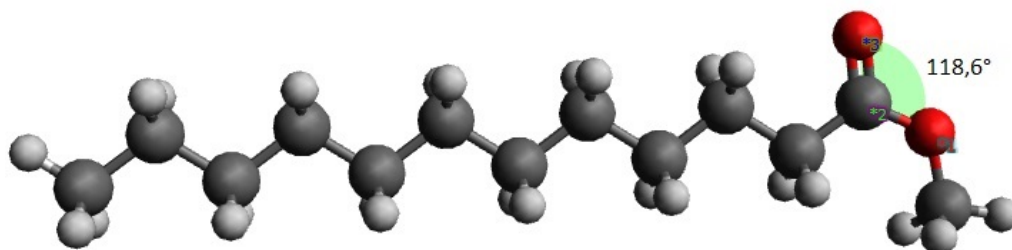
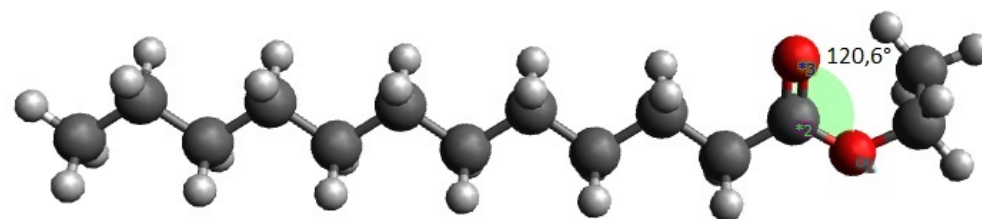
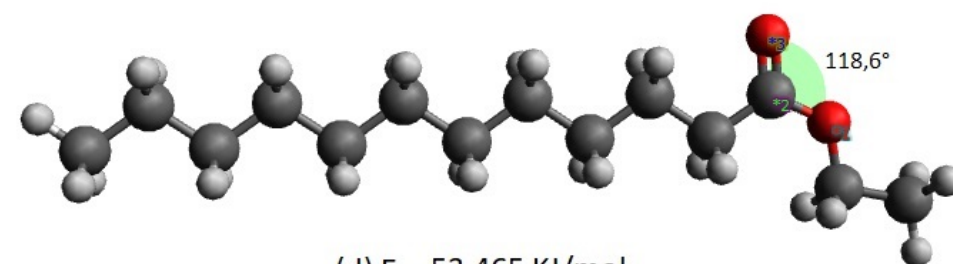
(a) $E = 50,212 \text{ KJ/mol}$ (b) $E = 53,067 \text{ KJ/mol}$ (c) $E = 58,702 \text{ KJ/mol}$ (d) $E = 53,465 \text{ KJ/mol}$

Figura 4.3: Diferentes estruturas moleculares para o (a e b) laurato de metila e (c e d) laurato de etila.

conformação *s-trans*. As estruturas (c e d) representam o éster laurato de etila com diferentes ângulos de ligação do grupo COO. Pode-se perceber que a maior energia da conformação (c) deve-se ao posicionamento do radical metila, que "esconde" um dos oxigênio do éster o deixando mais inacessível para interações intermoleculares.

Para as moléculas de cadeias carbônicas acima de C_{15} , a análise é ilustrada com o oleato de metila (a e b) e estearato de etila (c e d), presentes na Figura 4.4.

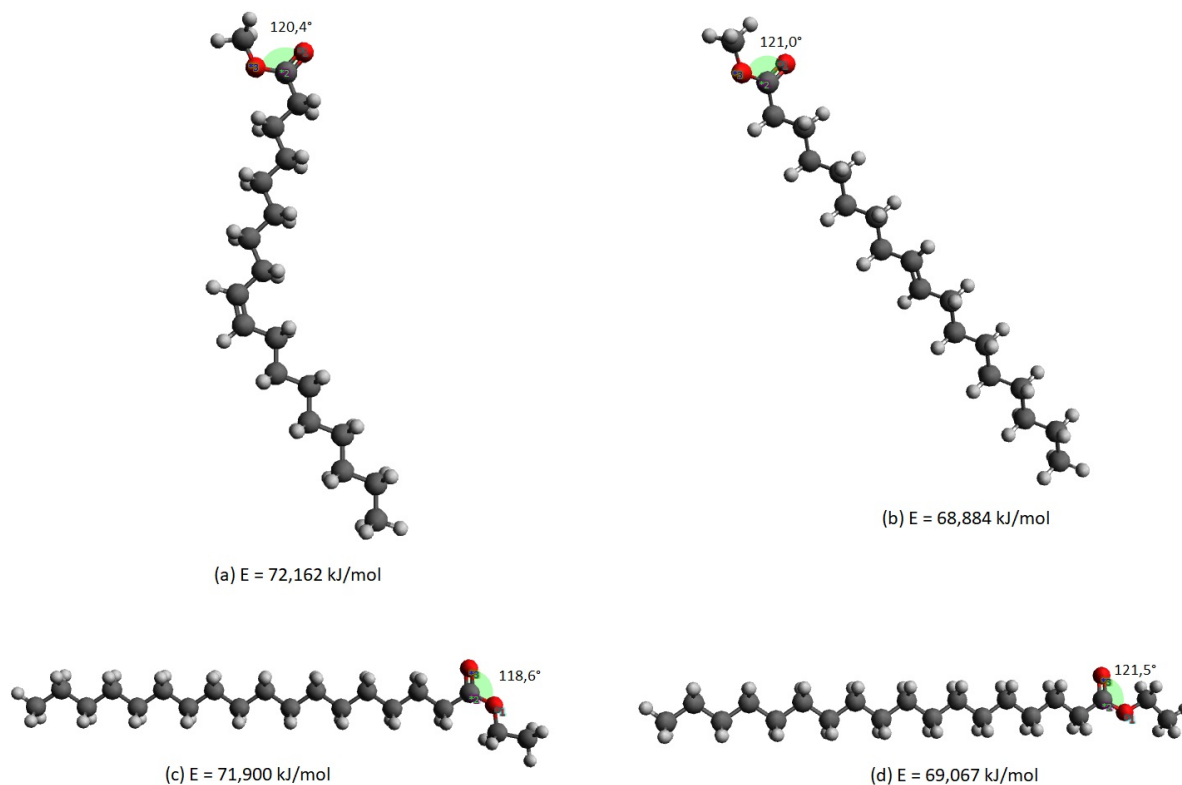


Figura 4.4: Diferentes estruturas moleculares para o (a e b) oleato de metila e (c e d) estearato de etila.

As estruturas do oleato de metila (a e b) apresentaram diferença de energia devido à linearidade do radical carbônico insaturado. A variação de energia entre as conformações (c e d) do estearato de etila seguem o mesmo comportamento verificado para o laurato de etila visualizado na Figura 4.3.

4.3 Análise de superfícies e densidades de carga

Após a otimização prévia de energia das moléculas no Avogadro, cálculos COSMO foram realizados para a geração da superfície de cargas induzidas e perfil σ das substâncias de interesse. Nas superfícies COSMO são observadas cores que representam diferentes densidades de carga: em vermelho são mostradas as cargas induzi-

das positivas, em azul, as cargas induzidas negativas e em verde as áreas da superfície molecular com carga neutra.

Na Figura 4.5 são apresentadas as superfícies de cargas induzidas e os perfis σ das moléculas de γ -valerolactona (GVL) e metanol.

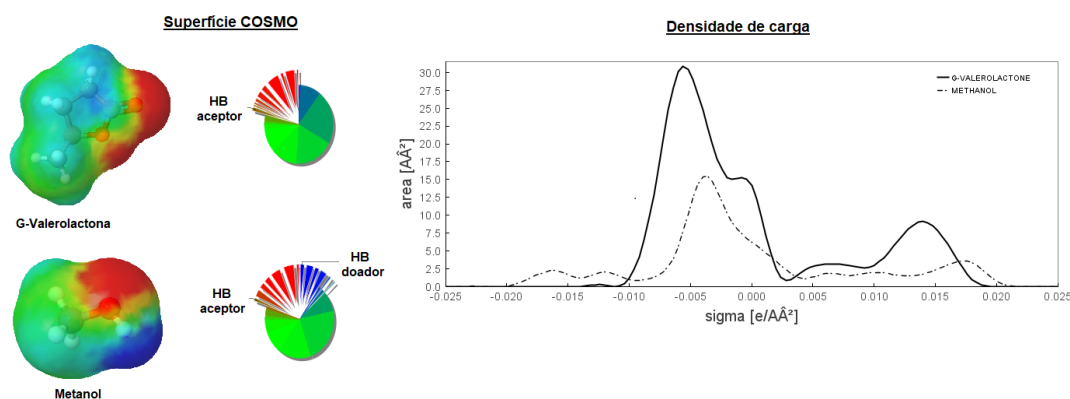


Figura 4.5: Superfícies de cargas induzidas e perfil σ das moléculas de metanol e γ -valerolactona.

Conforme mostrado na Figura 4.5, pode-se perceber que a GVL é uma molécula maior que o metanol. Isto é evidente pela integração das áreas sob as curvas de perfil σ das espécies. Além disso, pode-se ver que a GVL apresenta cadeia carbônica fechada, oxigenada e com forte tendência em ser receptor de ligação de hidrogênio (HBA - *Hydrogen Bounds Aceptor*). A GVL ainda possui parte da sua área com carga induzida negativa e maior parte da sua superfície próximo da carga zero. Esta molécula, de acordo com os resultados obtidos aqui, não se comporta como doador de ligação de hidrogênio (HBD - *Hydrogen Bounds Donor*). No metanol, mais da metade da sua superfície apresenta carga induzida neutra, porém são observadas regiões polares positivas e negativas, que se comportam como receptor e doador de ligação de hidrogênio.

Na Figura 4.6 são apresentadas as superfícies das moléculas de etanol e estearato de etila.

Consideráveis diferenças de superfícies e densidades de carga entre estes compostos são identificadas na Figura 4.6. Novamente, pode-se perceber a grande dife-

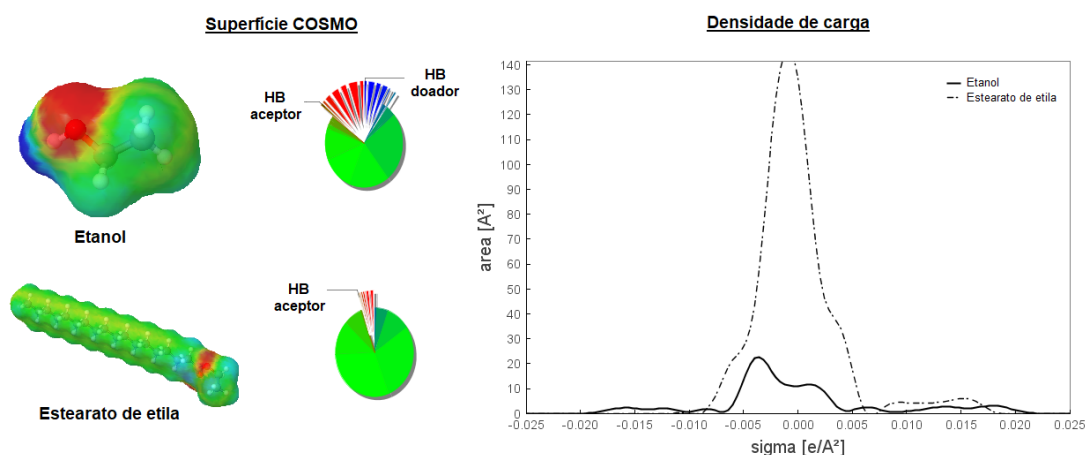


Figura 4.6: Superfícies de cargas induzidas e perfil σ das moléculas de etanol e estearato de etila.

rença entre o tamanho das moléculas pela análise dos perfis σ . O estearato de etila apresenta densidade de carga predominantemente apolar (verde) e com pequena porção da sua área positiva, com tendência em ser receptor de ligação de hidrogênio. Já a molécula de etanol mostra áreas superficiais receptoras e doadoras de ligação de hidrogênio, conseqüentemente, apresentando uma maior polaridade.

Finalmente, as superfícies de cargas induzidas das moléculas de 1-propanol e glicerol são mostradas na Figura 4.7. As moléculas de 1-propanol e glicerol possuem

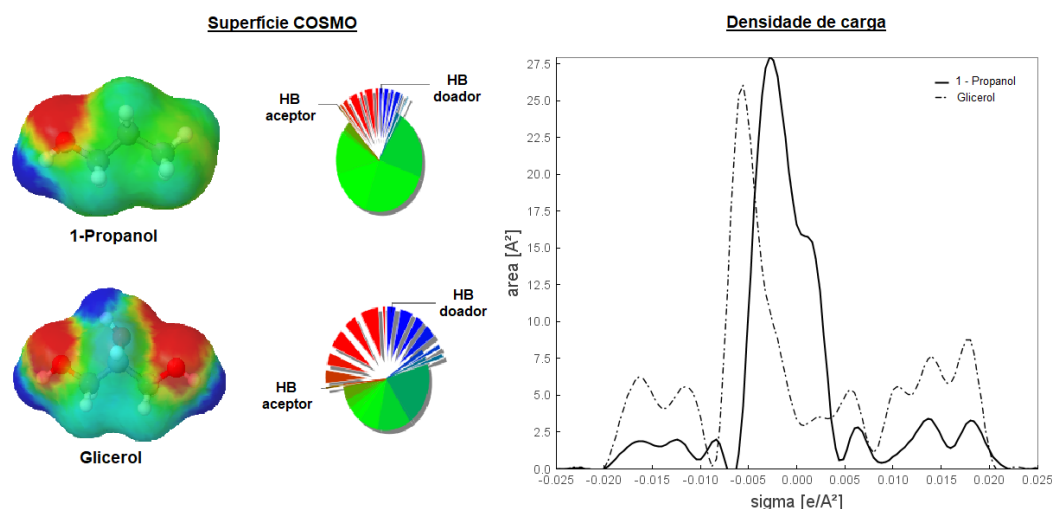


Figura 4.7: Superfícies de cargas induzidas e perfil σ das moléculas de 1-propanol e glicerol.

áreas superficiais semelhantes, como observado nas curvas de perfil σ da Figura 4.7.

Pode-se perceber que as áreas superficiais de ambos os compostos apresentam cargas induzidas positivas e negativas muito semelhantes e que estas substâncias podem participar de ligações de hidrogênio como acceptor ou doador.

4.4 ELV de misturas relacionadas a biocompostos

A análise e o estudo do ELV das misturas presentes na Tabela 4.4 e na Tabela 4.6, estão dispostas e organizadas de acordo com os grupos funcionais orgânicos de cada componente estudado.

Na Tabela 4.4 são listadas as misturas estudadas, a faixa de temperatura em que o ELV isobárico foi avaliado e a referência de onde os dados experimentais foram retirados.

Tabela 4.4: Dados experimentais de ELV isobárico de misturas binárias relacionadas a biocompostos.

Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
Biocomposto/Biocomposto				
THF/GBL	11	101,30	340,21 - 451,23	(RAMKUMAR; KUDCHADKER, 1989)
Água/Biocomposto				
GBL/água	19	12,00	323,05 - 397,82	(MATHUNI et al., 2011)
	15	53,33	356,53 - 390,62	(NIST, 2022)
água/GVL	11	10,10	319,60 - 401,40	(HAVASI et al., 2016b)
	11	50,60	354,80 - 451,50	
	20	101,00	373,20 - 480,20	
Álcool/Biocomposto				
metanol/GVL	24	101,00	337,80 - 375,10	(HAVASI et al., 2016a)
etanol/GVL	35	101,00	351,50 - 390,00	(HAVASI et al., 2016a)
2-propanol/GVL	31	101,00	355,20 - 387,80	(HAVASI et al., 2016a)
THF/metanol	15	101,30	335,50 - 336,00	(LI et al., 2013)
THF/etanol	23	101,23	338,63 - 351,53	(LETCHE; GOVENDER, 1995)
THF/2-propanol	11	101,32	339,37 - 353,86	(SHNITKO et al., 1969)
THF/1-butanol	9	101,00	341,43 - 380,27	(SHNITKO et al., 1971)
THF/2-butanol	13	101,30	340,90 - 369,50	(BENITO et al., 1994)
furfural/metanol	12	101,00	337,84 - 354,60	(NI; WANG, 1987)
furfural/etanol	9	101,00	351,53 - 407,12	(NIST, 2020)

Continua na próxima página.

Tabela 4.4 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
Biocómposto/Hidrocarboneto				
THF/cicloexano	19	101,30	339,08 - 351,31	(ZHANG et al., 2013)
THF/tolueno	25	101,30	342,84 - 379,06	(WISNIAK, 1996)
THF/n-heptano	25	101,30	339,50 - 370,16	(DU et al., 2001)
THF/n-decano	7	95,80	337,55 - 445,25	(PRASAD et al., 2005)
furfural/cicloexano	10	101,00	339,08 - 351,31	(GARNER; ELLIS, 1951)
furfural/n-hexano	9	101,32	342,53 - 344,13	(KOLYUCHKINA et al., 1975)
furfural/tolueno	8	101,32	385,72 - 419,23	(GARNER; HALL, 1955)
furfural/n-decano	10	101,32	420,41 - 437,51	(KOLYUCHKINA et al., 1975)
Ácido/Biocómposto				
ácido fórmico/GVL	35	52,00	352,20 - 441,50	(HAVASI et al., 2017)
ácido acético/furfural	15	49,34	368,10 - 409,50	(FELE; GRILC, 2003)
	15	88,98	386,07 - 429,50	
Fenol/Hidrocarboneto				
m-cresol/cicloexano	14	101,33	353,87 - 475,42	(SHANG et al., 2021b)
Hidrocarboneto/Álcool				
cicloexano/1-butanol	16	101,33	353,87 - 390,35	(KEMME; KREPS, 1969)
Biocómposto/Amida				

Continua na próxima página.

Tabela 4.4 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
THF/NMP	18	101,30	338,94 - 468,84	(YANG et al., 2018)
Éster/Amida				
acetato de etila/NMP	18	101,30	350,25 - 464,72	(YANG et al., 2018)
Biocomposto/Éster				
THF/acetato de etila	19	101,30	338,94 - 348,95	(YANG et al., 2018)

Os dados experimentais foram comparados às pressões de equilíbrio calculadas por um algoritmo de ponto de bolha, utilizando diferentes modelos de atividade. A precisão dos modelos foi avaliada pelo cálculo de desvio médio relativo e pelo desvio médio absoluto. Os resultados de desvios são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Desvios médios relativos e absolutos das predições de ELV isobáricos de misturas binárias com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do).

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AAD (y)
Biocomposto/Biocomposto						
THF/GBL	11	101,30	0,028		0,1376	
Água/Biocomposto						
GBL/água	19	12,00	0,067	0,0152	0,8600	0,0620
	15	53,33	0,115	0,0215	0,5811	0,0117
água/GVL	11	10,10	0,049	0,0021	0,4435	0,0119
	11	50,60	0,029	0,0026	0,2996	0,0121
	20	101,00	0,023	0,0019	0,1077	0,0098
Álcool/Biocomposto						
metanol/GVL	24	101,00	0,015	0,0010	0,0320	0,0007
etanol/GVL	35	101,00	0,028	0,0012	0,0573	0,0020
2-propanol/GVL	31	101,00	0,025	0,0013	0,0757	0,0027
THF/metanol	15	101,30	0,140	0,0671	0,0660	0,0226
THF/etanol	23	101,23	0,090	0,0375	0,0534	0,0219
THF/2-propanol	11	101,32	0,402	0,1312	0,6034	0,1378
THF/1-butanol	9	101,00	0,134	0,0322	0,0594	0,0150
THF/2-butanol	13	101,30	0,105	0,0416	0,1179	0,0276
furfural/metanol	12	101,00	0,050	0,0030	0,0207	0,0026

Continua na próxima página.

Tabela 4.5 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)		
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AARD (P)	AAD (y)	
furfural/etanol	9	101,00	0,126	0,0331	0,0654	0,0220		
Biocomposto/Hidrocarboneto								
THF/ciclohexano	19	101,30	0,018	0,0086	0,0130	0,0072		
THF/tolueno	25	101,30	0,015	0,0042	0,0169	0,0087		
THF/n-heptano	25	101,30	0,029	0,0086	0,0251	0,0078		
THF/n-decano	7	95,80	0,054		0,0592			
furfural/ciclohexano	10	101,00	0,100	0,0179	0,0230	0,0165		
furfural/n-hexano	9	101,32	0,057	0,0106	0,0113	0,0084		
furfural/tolueno	8	101,32	0,024	0,0029	0,0094	0,0086		
furfural/n-decano	10	101,32	0,054	0,0402	0,0559	0,0343		
Ácido/Biocomposto								
ácido fórmico/GVL	35	52,00	0,410	0,0379	●	●		
ácido acético/furfural	15	49,34	0,069	0,0114	●	●		
	15	88,98	0,060	0,0105	●	●		
Fenol/Hidrocarboneto								
m-cresol/ciclohexano	14	101,33	0,176	0,0036	0,1889	0,0039		
Hidrocarboneto/Álcool								
ciclohexano/1-butanol	16	101,33	0,044	0,0072	0,0210	0,0065		

Continua na próxima página.

Tabela 4.5 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AAD (y)
Biocomposto/Amida						
THF/NMP	18	101,30	0,044	0,0058	●	●
Éster/Amida						
acetato de etila/NMP	18	101,30	0,145	0,0361	●	●
Biocomposto/Éster						
THF/acetato de etila	19	101,30	0,011	0,0053	0,0074	0,0054

● Sem parâmetros de interação binária entre os grupos que compõe as moléculas.

Conforme apresentado na Tabela 4.5, no ELV para as misturas de GBL/água e água/GVL foram obtidos desvios na pressão de AARD (P) entre 2 a 11% com o modelo COSMO-SAC-HB2 e AARD (P) entre 10 a 86% com UNIFAC (Do). Os diagramas de ELV destes sistemas são mostrados na Figura 4.8.

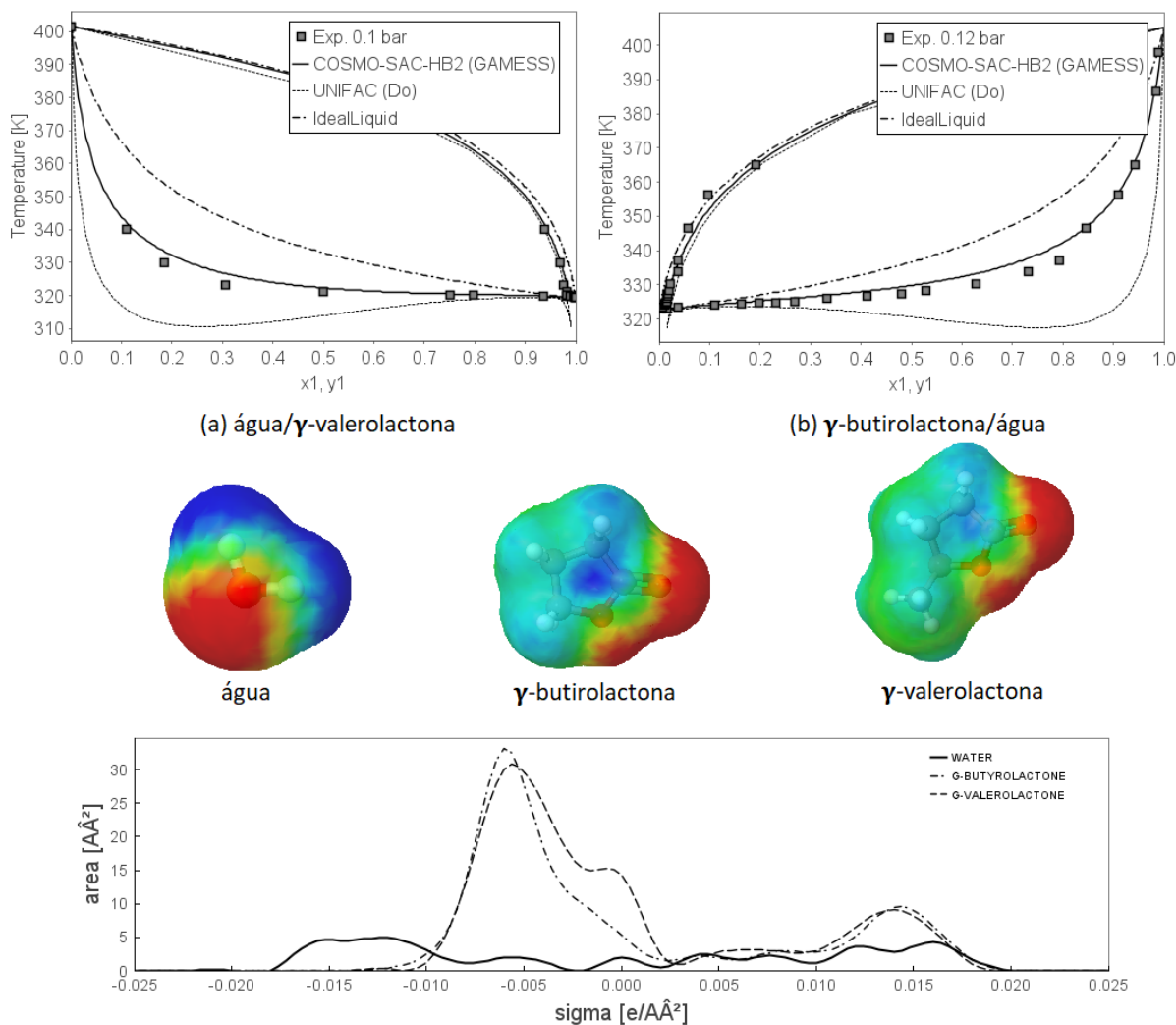


Figura 4.8: Diagramas de fase dos sistemas binários (a) água/ γ -valerolactona a 10,10 kPa, e (b) γ -butirolactona/água a 12 kPa e superfícies COSMO e perfis σ das substâncias puras.

Nos diagramas de ELV das misturas água/GVL e GBL/água é possível verificar os altos desvios de predição encontrados com o modelos UNIFAC (Do), enquanto o modelo COSMO-SAC-HB2 foi capaz de calcular o equilíbrio com boa precisão. Pode-se verificar que ambas misturas não apresentam comportamento próximo ao ideal, sendo o COSMO-SAC-HB2 uma boa alternativa para descrever as interações entre a

água e as moléculas de biocompostos. As superfícies de cargas induzidas das substâncias GVL e GBL mostram a presença de segmentos de superfície receptores de ligações de hidrogênio e áreas neutras, diferentemente da água, que apresenta áreas quase que proporcionais receptoras e doadoras de ligações de hidrogênio. Para ambas as misturas foram encontrados altos desvios positivos da idealidade.

O sistema THF/GBL foi melhor representado pelo modelo COSMO-SAC-HB2, com desvio de 2,8 % na pressão, enquanto o resultado com UNIFAC (Do) apresentou quase 14 % de desvio. Para a mistura m-cresol/cicloexano, ambos os modelos apresentaram valores de AARD (*P*) similares e acima de 10%. Os desvios na composição do vapor também foram parecidos. Para a mistura ciclohexano/1-butanol o modelo UNIFAC (Do) apresentou resultados levemente melhores que o modelo COSMO-SAC-HB2, com valores de AARD (*P*) de 2 % e 4 %, respectivamente. O mesmo pode ser dito sobre o resultado de cálculo de ELV da mistura THF/acetato de etila, com desvios de pressão de bolha de 0,7 % para UNIFAC (Do) e de 1,1 % para COSMO-SAC-HB2.

Os sistemas de álcool e biocompostos foram relativamente bem preditos por ambos os modelos. O UNIFAC (Do) apresentou valores de desvio na pressão de equilíbrio de 2 % a 60 %, enquanto o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou desvios de 1 % a 40 %.

Alguns sistemas não puderam ter seu equilíbrio calculado com o modelo UNIFAC (Do) por falta de parâmetros de interação entre os grupos funcionais. Para a mistura ácido acético/furfural, os parâmetros entre os grupos 20 (ácido carboxílico - COOH) e 30 (furfural) não estão disponíveis. Para THF/NMP, os parâmetros entre os grupos 43 (éter cíclico - CY-CH₂O) e 46 (amida cíclica - CY-CONC), e no caso da mistura acetato de etila/NMP não foram encontrados parâmetros de interação entre os grupos 10 (éster - CCOO) e 46; e finalmente, para ácido fórmico/GVL, faltam os parâmetros entre os grupos 42 (cy-CH₂) e 44 (ácido fórmico - HCOOH). Nestes casos, o uso de modelos baseados na teoria COSMO mostram a sua grande vantagem. Apenas com a estrutura molecular e suas superfícies de carga induzidas é possível realizar cálculos de equilíbrio de fases, e no caso das misturas estudadas aqui, com desvios na pressão muito baixos.

De acordo com os dados da Tabela 4.5 foi possível constatar que para pou-

cos sistemas o modelo UNIFAC (Do) apresentou melhores resultados, entre eles cicloexano/1-butanol e THF/acetato de etila.

Na Figura 4.9 são apresentados diagramas de ELV isobárico de mais algumas misturas listadas na Tabela 4.5.

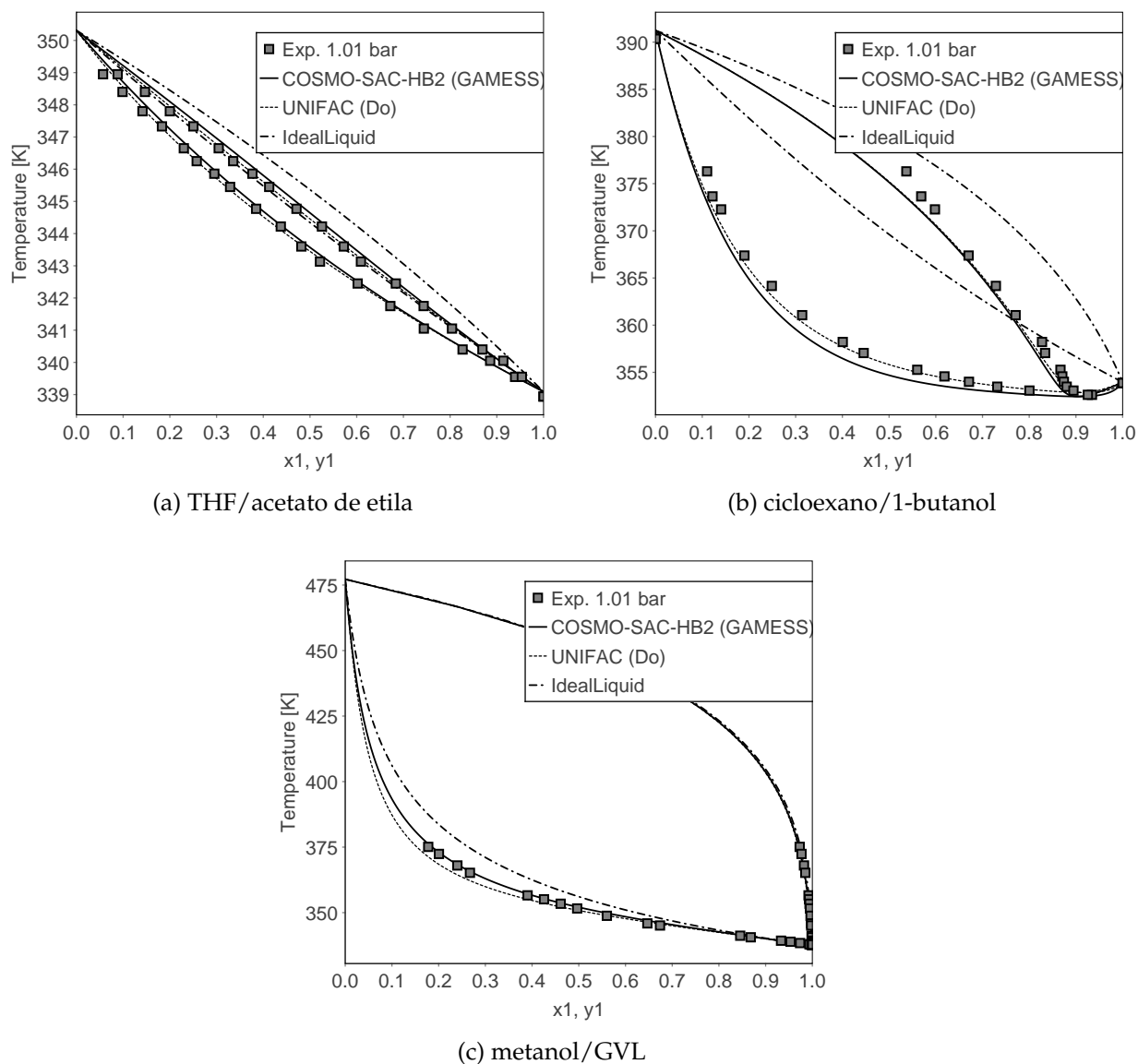


Figura 4.9: Diagramas de ELV isobáricos dos sistemas (a) THF/acetato de etila a 101,3 kPa; (b) cicloexano/1-butano a 101,33 kPa; (c) metanol/GVL a 101,00 kPa. Dados experimentais e predição com os modelos de solução ideal, COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC.

Conforme pode ser visto na Figura 4.9 o sistema THF/acetato de etila apresenta leve desvio positivo da idealidade e ambos os modelos geraram resposta similar e pró-

xima aos dados experimentais. A mistura de ciclohexano e 1-butanol tem um comportamento não ideal muito mais acentuado e o modelo UNIFAC (Do) se mostrou levemente mais próximo aos valores experimentais da curva T-x que o modelo COSMO-SAC-HB2. O ELV da mistura metanol/GVL é qualitativamente bem representado por ambos os modelos, sendo que o COSMO-SAC-HB2 mostra maior precisão. Finalmente, para a mistura de THF e NMP, vê-se que o COSMO-SAC-HB2 representa quase que perfeitamente as temperaturas e composições de equilíbrio.

Ainda para os sistemas de ELV isobárico, foram realizados cálculos da média do AARD (P) para cada classe de compostos químicos das misturas estudadas. Na Figura 4.10 estes resultados são apresentados.

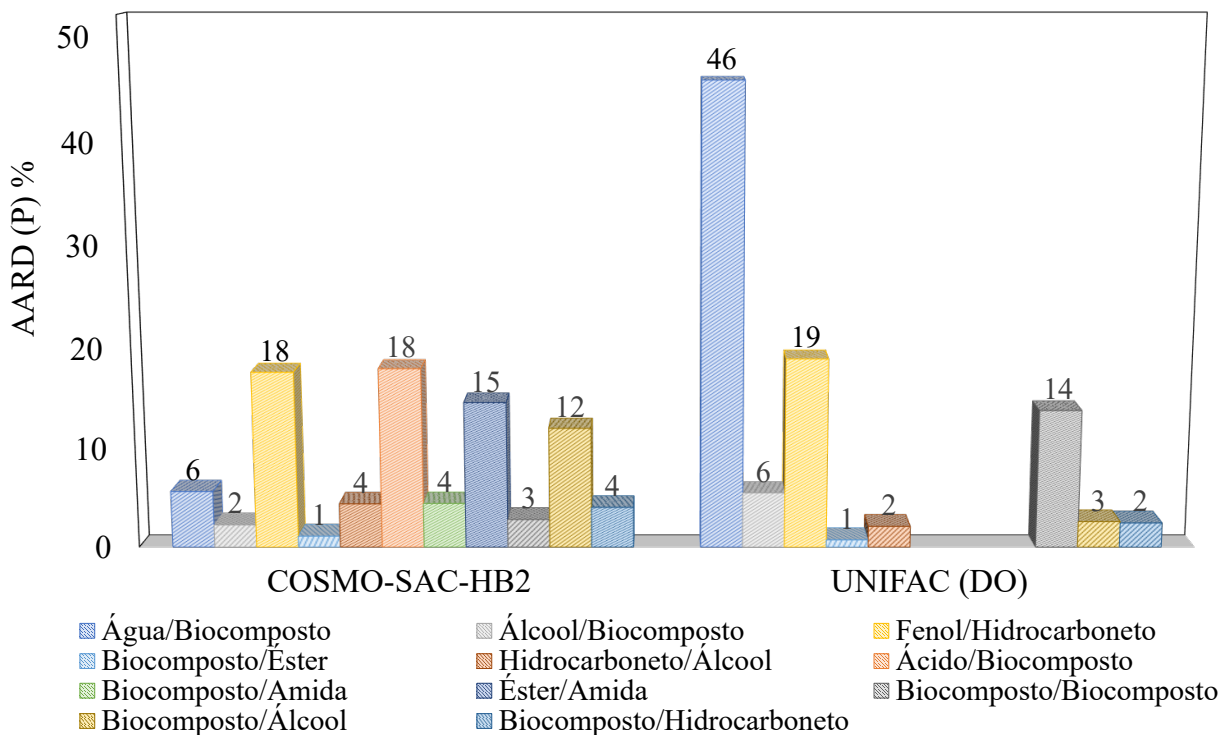


Figura 4.10: Análise quantitativa de desvios médios obtidos no cálculo da pressão de ELV isobárico para sistemas relacionados a biocompostos.

Como já mencionado, para as misturas de ácidos carboxílicos e biocompostos, biocompostos e amida, éster e amida, o UNIFAC (Do) não pode ser aplicado pela falta de parâmetros de interação binária entre os grupos funcionais. Para sistemas de água/biocompostos, álcool/biocompostos, fenol/biocompostos e biocompostos/bio-

compostos o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou, na média, melhores resultados. No cálculo do ELV de hidrocarbonetos e álcoois, biocómpostos e álcool e biocómpostos e hidrocarbonetos, o UNIFAC (Do) foi levemente mais preciso.

Após a análise do ELV isobárico de misturas envolvendo biocómpostos, foram calculados equilíbrios isotérmicos. Na Tabela 4.6 são listadas as misturas estudadas, a faixa de pressão em que o ELV isotérmico foi avaliado e a referência de onde os dados experimentais foram retirados.

Tabela 4.6: Dados experimentais de ELV isotérmico de misturas binárias relacionadas a biocompostos.

Substâncias	NP	T (K)	Intervalo de P (kPa)	Referência
Biocomposto/Biocomposto				
THF/GBL	11	318,85	30,85 - 53,58	(SALAS et al., 1997)
Biocomposto/Álcool				
THF/1-propanol	10	298,14	4,15 - 19,70	(SALAS et al., 1997)
furfural/1-butanol	16	368,13	16,79 - 41,57	(HAUSCHLLD et al., 1987)
furfural/2-butanol	8	353,20	10,10 - 44,80	(ZAITSEVA et al., 2014)
Biocomposto/Hidrocarboneto				
2-metilfurano/cicloexano	16	318,85	30,85 - 53,58	(KREAVOR; PRAUSNLTZ, 1986)
	16	338,95	63,17 - 107,89	
2-metilfurano/benzeno	13	323,95	37,27 - 64,31	(KREAVOR; PRAUSNLTZ, 1986)
	13	338,95	63,81 - 107,89	
THF/n-hexane	16	313,14	37,62 - 45,11	(WU; SANDLER, 1988)
Fenol/Hidrocarboneto				
m-cresol/cicloexano	9	283,14	5,74 - 6,39	(NIST, 2022)
	8	293,14	9,33 - 10,35	
	9	303,13	14,41 - 16,11	
	8	313,13	22,51 - 24,49	

Os resultados dos cálculos de desvios AARD (P) e AAD (y) são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Desvios médios relativos e absolutos das predições de ELV isotérmicos de misturas binárias com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do).

Substâncias	NP	T (K)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)	
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AAD (y)	
Biocomposto/Biocomposto							
THF/GBL	11	318,85	0,028			0,1376	
Biocomposto/Álcool							
THF/1-propanol	10	298,14	0,185	0,0356	0,1052		0,0195
furfural/1-butanol	16	368,13	0,019	0,0139	0,0273		0,0190
furfural/2-butanol	8	353,20	0,012	0,0084	0,0384		0,0110
Biocomposto/Hidrocarboneto							
2-metilfurano/cicloexano	16	318,85	0,020	0,0118	0,0784		0,0270
	16	338,95	0,019	0,0117	0,0723		0,0239
2-metilfurano/benzeno	13	323,95	0,093	0,0422	0,0116		0,0043
	13	338,95	0,080	0,0396	0,0126		0,0032
THF/n-hexane	16	313,14	0,023	0,0112	0,0116		0,0055
Fenol/Hidrocarboneto							
	9	283,14	0,042		0,0249		
	8	293,14	0,019		0,0118		
m-cresol/cicloexano	9	303,13	0,018		0,0147		
	8	313,13	0,012		0,0105		

Para as misturas de 2-metilfurano/cicloexano foram encontrados desvios relativos na pressão 1,9% para o COSMO-SAC-HB2 e 7% para UNIFAC (Do). Na composição do vapor, os desvios entre os valores calculados e experimentais foram de 0,011 e 0,023, respectivamente. Para a mistura a mistura m-cresol/cicloexano e ambos os modelos apresentaram desvios muito próximos variando entre 1,2% e 4,2% para o COSMO-SAC-HB2 e entre 1% e 2,4% para UNIFAC (Do). Diagramas de ELV para as misturas 2-metilfurano/cicloexano e m-cresol/cicloexano são apresentados na Figura 4.11.

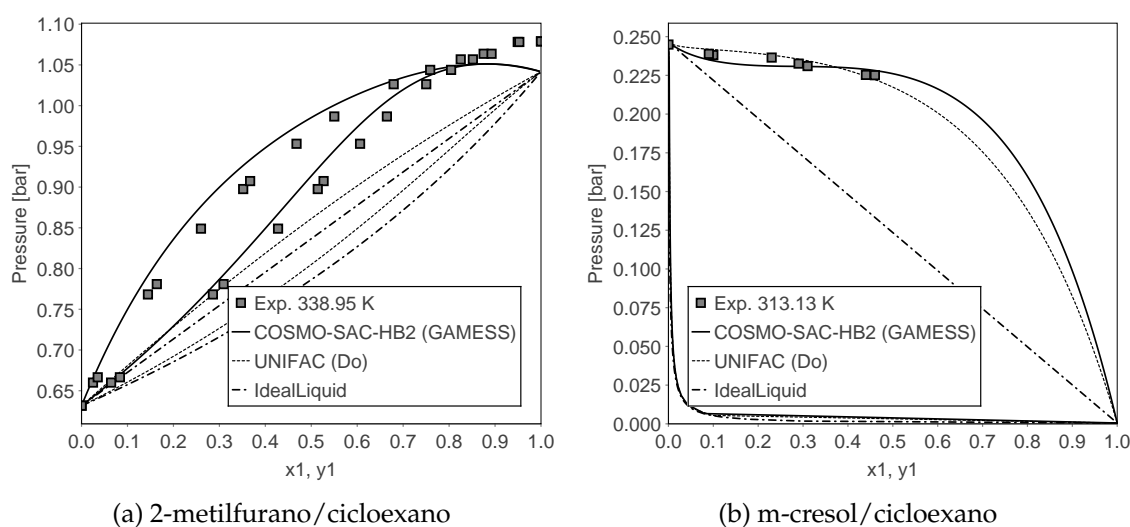


Figura 4.11: Diagramas de ELV isotérmicos dos sistemas (a) 2-metilfurano/cicloexano a 338.95 K; (b) m-cresol/Cicloexano a 313.13 K. Dados experimentais e predição com os modelos de solução ideal, COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC.

Pelos diagramas da Figura 4.11 pode-se perceber que a mistura 2-metilfurano/cicloexano apresenta desvio positivo da idealidade e que o modelo COSMO-SAC-HB2 foi capaz de prever este comportamento com sucesso. O UNIFAC (Do) subestima a intensidade desta não idealidade, ficando próximo às curvas de solução ideal. Vale ressaltar que a correlação para a determinação da pressão de saturação do 2-metilfurano utilizada neste trabalho leva a pequenas diferenças à pressão de saturação deste composto puro determinada experimentalmente. Isto faz com que o azeótropo previsto com o COSMO-SAC-BH2 não coincida com o mostrado pelos dados. A resposta do UNIFAC (Do), aparentemente, não prevê azeótropo para esta mistura. Para a mistura m-cresol/cicloexano, tem-se desvios muito próximos para ambos os modelos. Este sistema também apresenta grande não idealidade e as duas

abordagens são capazes de prever este comportamento.

Para os demais sistemas apresentados na Tabela 4.7 pode-se perceber que o COSMO-SAC-HB2 apresentou menores desvios na pressão e composição calculada do que o modelo UNIFAC (Do).

4.5 ELL de misturas relacionadas a biocompostos

O equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários e ternários relacionados a biocompostos também foi estudado. Na Tabela 4.8 são listadas as misturas estudadas, a faixa de temperatura e pressão em que o ELL foi determinado e a referência de onde as informações experimentais foram extraídas.

Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados quantitativos das previsões de ELL com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC-LLE. A análise quantitativa é realizada através do cálculo do erro na previsão das composições das fases líquidas em equilíbrio, conforme a Equação 3.5.

Tabela 4.8: Dados experimentais de ELL de misturas relacionadas a biocómpostos.

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
Biocómposto/Hidrocarboneto					
Binária	furfural/n-hexano	2	101,0	298,15	(SEVGILL, 2010)
	furfural/n-heptano	2	101,0	298,15	
	furfural/n-decano	20	101,0	298,15	
	furfural/n-dodecano	3	101,0	298,15	
Binária	GBL/n-cicloexano	2	101,0	298,15	(SEVGILL, 2010)
	GBL/n-hexano	2	101,0	298,15	
	GBL/n-heptano	2	101,0	298,15	
Binária	GVL/n-tetradecano	10	94,2	288,15 - 333,15	(CORRÊA et al., 2019)
	GVL/n-heptano	8	100,0	288,15 - 364,54	(KLAJMON et al., 2015)
	GVL/n-Decano	10	100,0	288,15 - 377,40	
	GVL/n-dodecano	10	100,0	283,15 - 382,40	
	GVL/n-cicloexano	7	100,0	288,15 - 329,87	
Biocómposto/Hidrocarboneto/Hidrocarboneto					
Ternária	GVL/n-heptano/tolueno	7	100,0	298,15	(KLAJMON et al., 2016)
	GVL/n-decano/tolueno	7	100,0	298,15	
	GVL/n-dodecano/tolueno	8	100,0	298,15	
	GVL/cicloexano/tolueno	7	100,0	298,15	
Biocómposto/Hidrocarboneto/Ácido					
Ternária	GVL/n-tetradecano/ácido butírico	8	94,2	298,15	(CORRÊA et al., 2019)
	GVL/n-tetradecano/ácido hexanoico	8	94,2	298,15	
Biocómposto/Hidrocarboneto/Éster					

Continua na próxima página.

Tabela 4.8 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
	GVL/n-tetradecano/miristato de metila	8	94,2	298,15	(CORRÊA et al., 2019)

Tabela 4.9: Desvios médios absolutos da composição do ELL predita com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC-LLE.

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC-LLE	
				AAD (x)	AAD (x)	AAD (x)	AAD (x)
Biocómposto/Hidrocarboneto							
Binária	furfural/n-hexano	2	101,0	0,0221		0,0262	
	furfural/n-heptano	2	101,0	0,0166		0,0325	
	furfural/n-decano	20	101,0	0,3077		0,3531	
	furfural/n-dodecano	3	101,0	0,0255		0,0139	
Binária	GBL/n-cicloexano	2	101,0	0,0658			X
	GBL/n-hexano	2	101,0	0,0471			X
	GBL/n-heptano	2	101,0	0,0542			X
Binária	GVL/n-tetradecano	10	94,2	0,0774			X
	GVL/n-heptano	8	100,0	0,2085			X
	GVL/n-decano	10	100,0	0,2046			X
	GVL/n-dodecano	10	100,0	0,0945			X
	GVL/n-cicloexano	7	100,0	0,0957			X
Biocómposto/Hidrocarboneto/Hidrocarboneto							
Ternária	GVL/n-heptano/tolueno	7	100,0	0,0894			X
	GVL/n-decano/tolueno	7	100,0	0,0925			X
	GVL/n-dodecano/tolueno	8	100,0	0,2170			X
	GVL/cicloexano/tolueno	7	100,0	0,0765			X
Biocómposto/Hidrocarboneto/Ácido							
Ternária	GVL/n-tetradecano/ácido butírico	8	94,2	0,3256			X
	GVL/n-Tetradecano/Ácido hexanoico	8	94,2	0,1959			X

Continua na próxima página.

Tabela 4.9 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC-LLE
				AAD (x)	AAD (x)	AAD (x)
		Biocomposto/Hidrocarboneto/Éster				
Ternária	GVL/n-tetradecano/miristato de metila	8	94,2	0,1231		X

× O modelo UNIFAC-LLE não prevê a formação de duas fases líquidas.

Para as misturas de furfural e hidrocarbonetos, as composições de equilíbrio preditas pelo modelo COSMO-SAC-HB2 apresentaram menores desvios que as obtidas com o modelo UNIFAC-LLE. A exceção foi o sistema furfural/n-dodecano, onde os desvios foram de 0,0255 e 0,0139, respectivamente. Na Figura 4.12, é apresentado o diagrama de ELL para a mistura furfural e n-decano.

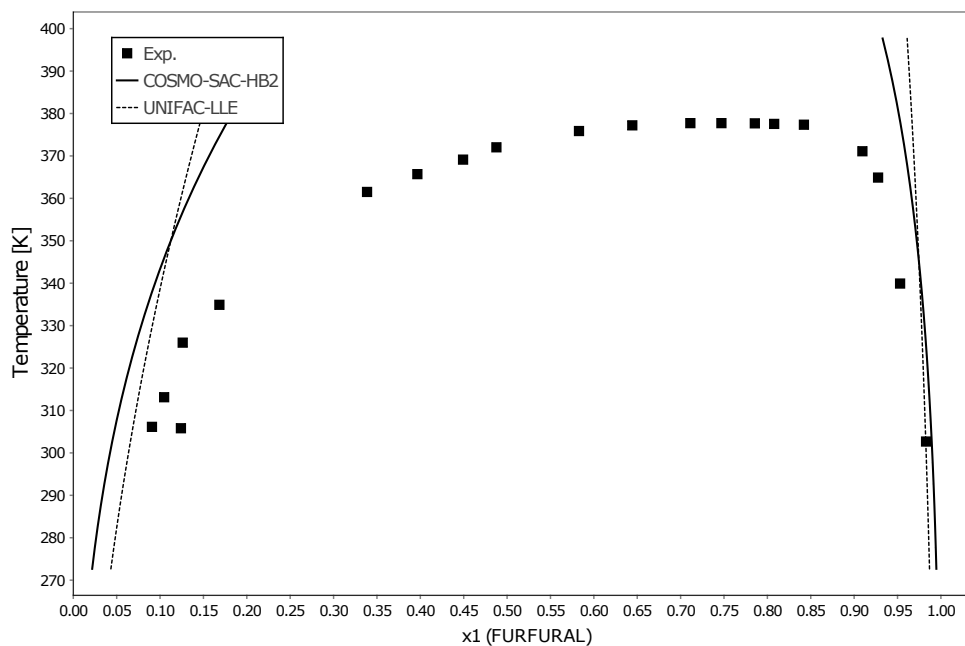


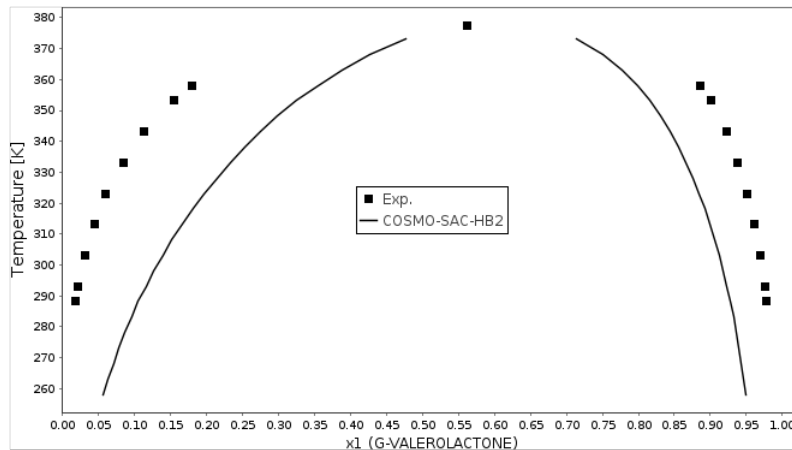
Figura 4.12: Diagrama de ELL para as mistura furfural/n-decano.

Como é possível perceber pelos dados experimentais da Figura 4.12, o ELL da mistura furfural e n-decano mostra uma forte variação com a temperatura. Este sistema apresenta uma temperatura consoluta superior entre 370 e 380 K, não calculada por nenhum modelo termodinâmico. É esperado que o modelo UNIFAC-LLE não consiga acompanhar esta forte tendência, uma vez que conta com apenas um parâmetro de interação binária na dependência com a temperatura (ao contrário de 3 da versão UNIFAC (Do)). Ambos os modelos subestimaram a solubilidade do furfural no hidrocarboneto e apresentaram menor desvio na predição da fase rica em furfural.

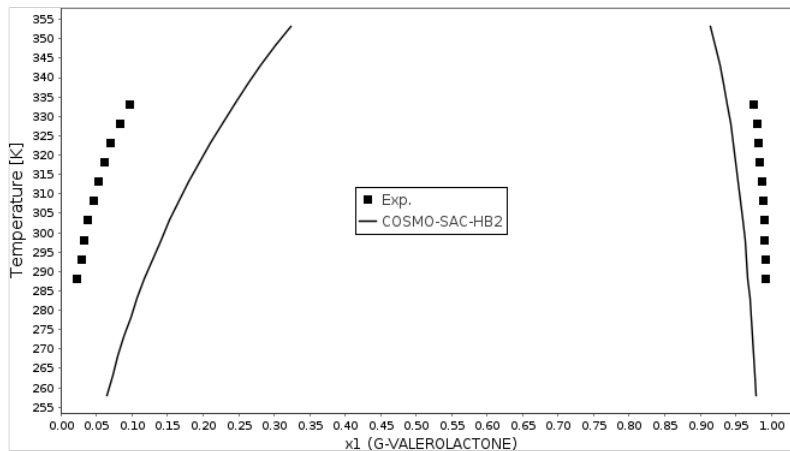
Para os demais sistemas listados na Tabela 4.9, o modelo UNIFAC-LLE não foi capaz de prever a separação de duas fases líquidas. Para entender a dificuldade neste cálculo, foi observado o comportamento dos coeficientes de atividade calculados para os componentes nestas misturas. Constatou-se que, o UNIFAC-LLE retorna valores

de γ_i muito próximos da unidade, indicando baixo grau de não idealidade para estes sistemas e, conseqüentemente, não existindo a formação do ELL.

Na Figura 4.13. são apresentados os diagramas de ELL para as misturas GVL/n-decano e GVL/n-tetradecano.



(a) γ -valerolactona/n-decano



(b) γ -valerolactona/n-tetradecano

Figura 4.13: Diagramas de ELL para as misturas (a) γ -valerolactona/n-decano; (b) γ -valerolactona/n-tetradecano. Comparação entre dados experimentais e previsão com o modelo COSMO-SAC-HB2.

Conforme os diagramas da Figura 4.13, pode-se ver que o modelo COSMO-SAC-HB2 superestima a solubilidade mútua da γ -valerolactona em ambos os hidrocarbonetos. Porém, pode-se perceber claramente que o modelo é capaz de representar corretamente a dependência do ELL com a temperatura. De forma qualitativa, o COSMO-SAC-HB2 prevê corretamente que o sistema GVL/n-decano possui uma tem-

peratura consoluta superior por volta de 380 K e que a região de imiscibilidade do sistema GVL/n-tetradecano é maior.

Uma análise qualitativa do ELL do sistema ternário GVL/ciclohexano/tolueno pode ser realizada com a observação da Figura 4.14. O ELL do sistema é bem previsto

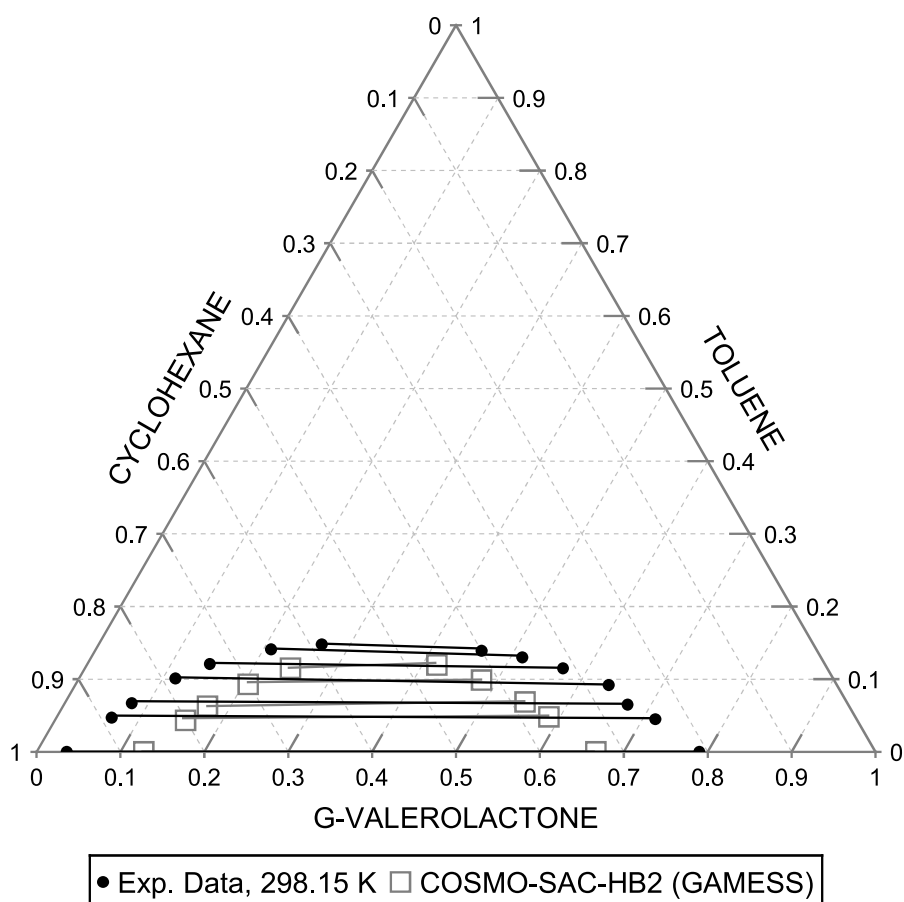


Figura 4.14: Diagrama de ELL ternário da mistura GVL/ciclohexano/tolueno a 298,15 K. Comparação entre dados experimentais e previsões do modelo COSMO-SAC-HB2.

pelo modelo COSMO-SAC-BH2, pois, apesar de prever uma região de ELL menor que a experimentalmente determinada, as linhas de amarração entre as fases em equilíbrio são praticamente paralelas quando comparadas com as reais.

Na Figura 4.15 é ilustrado o diagrama de ELL do sistema GVL/n-tetradecano/miristato de metila. Pode-se perceber que o modelo COSMO-SAC-BH2 subestimou a região de imiscibilidade deste sistema e que as linhas de amarração calculadas e experimentais não apresentam perfeita concordância. Porém, uma tendência

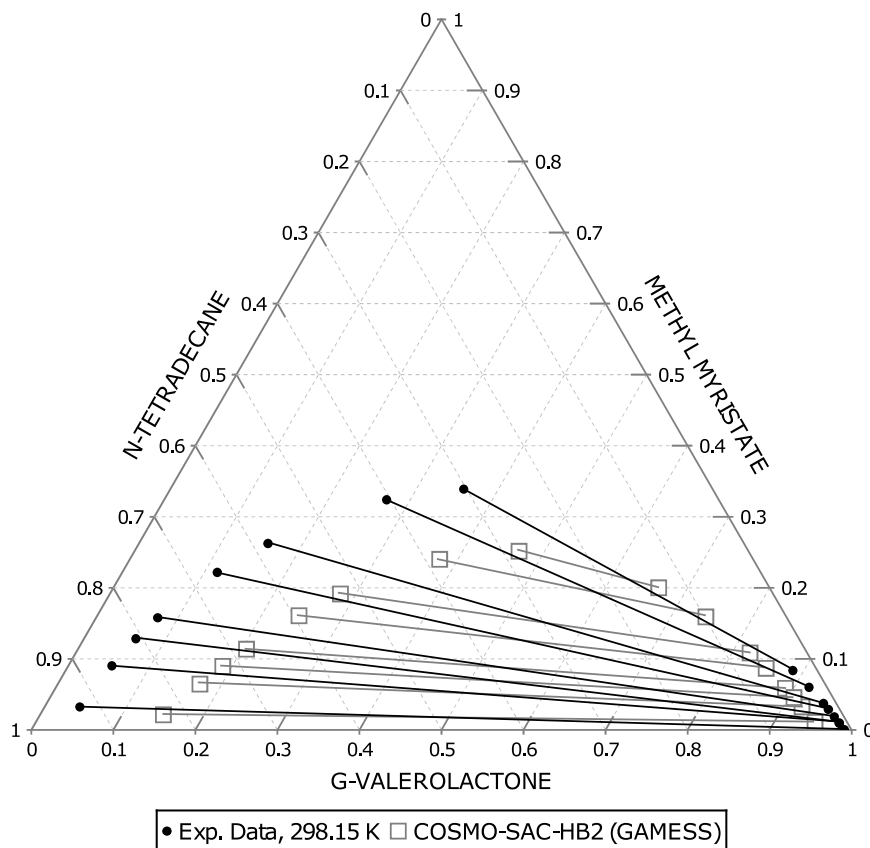


Figura 4.15: Diagrama de ELL ternário da mistura GVL/n-tetradecano/miristato de metila a 298,15 K. Comparação entre dados experimentais e previsões do modelo COSMO-SAC-HB2.

qualitativa ainda é percebida.

Para o sistema GVL/n-tetradecano/ácido hexanoico, o COSMO-SAC-HB2 não acompanha a tendência experimental dos dados de ELL, conforme visto na Figura 4.16. O modelo COSMO-SAC-HB2, prevê que o par n-tetradecano e ácido hexanoico também apresenta imiscibilidade, fazendo com que as composições das fases preditas se distanciem dos dados experimentais.

A média dos desvios, calculada para cada modelo e cada "família" dos sistemas estudados, é apresentada na Figura 4.17.

Pela análise da Figura 4.17 pode-se constatar que o modelo COSMO-SAC-HB2 se apresenta como uma alternativa real para o cálculo do ELL dos sistemas estudados, fornecendo sempre respostas qualitativas próximas aos dados reais. As respostas quantitativas também são aceitáveis. Já o modelo UNIFAC-LLE não prevê não ideali-

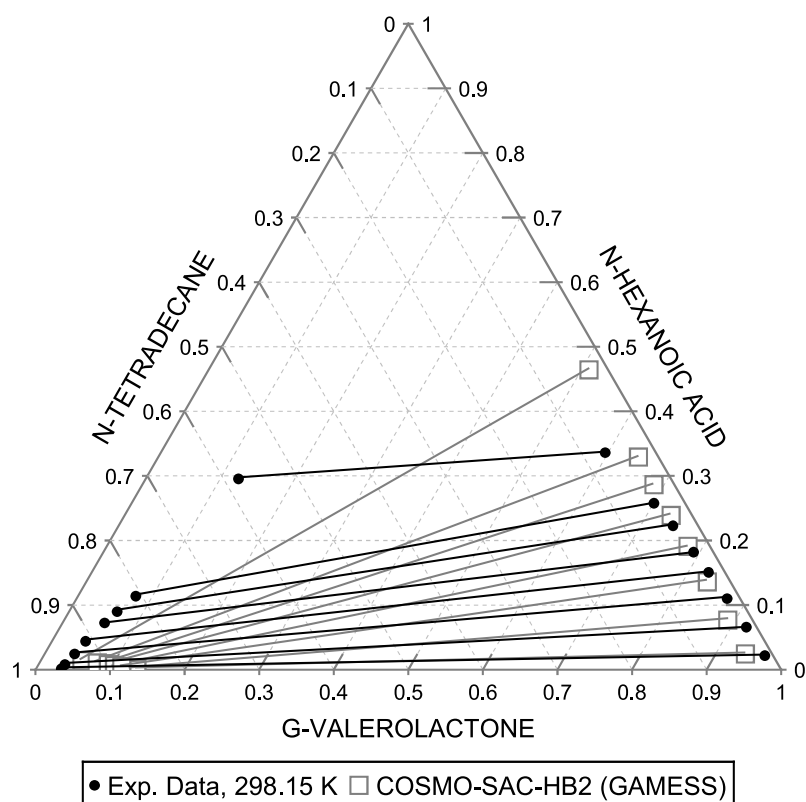


Figura 4.16: Diagrama de ELL ternário da mistura GVL/n-tetradecano/miristato de metila a 94,20 K. Comparação entre dados experimentais e previsões do modelo COSMO-SAC-HB2.

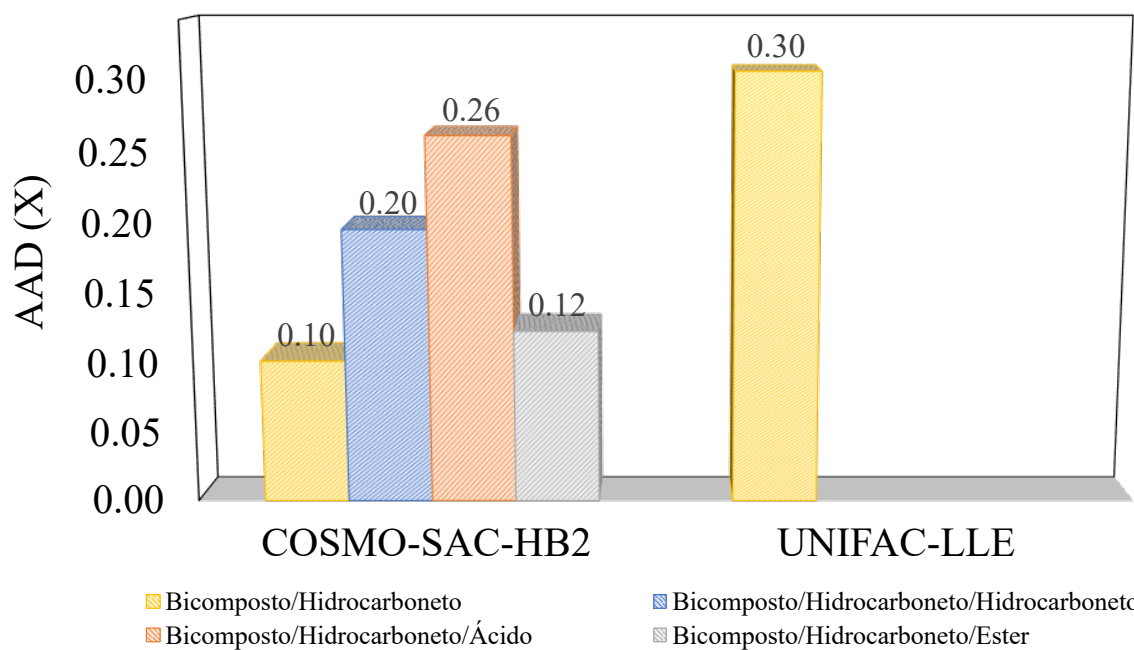


Figura 4.17: Análise quantitativa de desvios médios obtidos no cálculo da composição das fases líquidas de ELL para sistemas relacionados a biocompostos.

dade suficientemente alta para gerar o ELL de misturas contendo GBL e GVL.

4.6 ELV de misturas relacionadas ao biodiesel

A análise e o estudo do ELV das misturas presentes na Tabela 4.10 e na Tabela Tabela 4.13, estão dispostas e organizadas de acordo com os grupos funcionais orgânicos de cada componente estudado.

Na Tabela 4.10 são listadas as misturas estudadas, a faixa de temperatura em que o ELV isobárico foi avaliado e a referência de onde os dados experimentais foram retirados.

Tabela 4.10: Dados experimentais de ELV isobárico de misturas relacionadas ao biodiesel.

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
Água/Álcool					
Binária	água/etilenoglicol	19	101,30	376,05 - 462,57	(KAMIHAMA et al., 2012)
		12	14,19	326,10 - 497,10	
		11	29,38	341,80 - 519,05	
Binária	água/glicerol	12	41,54	349,95 - 530,40	(SOIJANYA et al., 2010)
		12	54,72	356,70 - 540,00	
		12	95,30	371,45 - 560,80	
		9	101,00	379,42 - 551,91	(CHEN; THOMPSON, 1970)
Álcool/Álcool					
		11	15,19	296,10 - 327,40	
		11	29,38	309,20 - 341,75	
Binária	metanol/água	11	42,66	317,15 - 350,60	(SOIJANYA et al., 2010)
		11	56,03	323,35 - 357,35	
		11	67,38	327,65 - 362,10	
		11	95,30	336,10 - 371,45	
Binária	etanol/água	18	101,00	351,32 - 368,32	(UDOVENKO; FATKULINA, 1952)
Binária	1-propanol/água	32	100,00	360,40 - 367,60	(VERCHER et al., 1999)
Álcool/Ácido					
Binária	etanol/ácido acético	10	7,99	300,25 - 320,31	(ZHUYU et al., 1994)
		23	101,33	351,46 - 389,53	(ZHU et al., 2013a)
Binária	1-propanol/ácido acético	14	93,99	387,22 - 370,42	(MACARRON, 1959)
Álcool/Álcool					

Continua na próxima página.

Tabela 4.10 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
Binária	metanol/glicerol	11	32,02	311,00 - 521,80	(SOJANYA et al., 2010)
		11	45,30	318,50 - 533,40	
		8	70,00	329,20 - 354,20	(BARREAU et al., 2010)
		8	90,00	335,30 - 362,70	
Binária	1-propanol/glicerol	23	101,00	381,96 - 481,69	(OLIVEIRA et al., 2009)
Binária	etilenoglicol/glicerol	12	6,27	396,42 - 460,61	(SOKOLOV; MI, 1973)
Álcool/Éster					
Binária	metanol/acetato de etila	20	101,13	335,52 - 347,52	(NAGATA, 1962)
Binária	metanol/acetato de butila	13	101,00	337,65 - 387,65	(RESA et al., 1998)
Binária	metanol/oleato de metila	4	50,00	321,17 - 328,19	(BARREAU et al., 2010)
		4	70,00	329,07 - 336,99	
		4	90,00	335,26 - 345,80	
		4	101,30	338,28 - 352,56	
Binária	metanol/butanoato de etila	19	101,30	338,10 - 382,30	(RESA et al., 2002)
Binária	etanol/butanoato de etila	23	141,30	346,25 - 403,75	(BLANCO; ORTEGA, 1998)
Binária	etanol/butanoato de etila	31	101,32	351,58 - 383,87	(ORTEGA, 1987)
Binária	etanol/estearato de etila	7	23,90	319,12 - 371,00	(COELHO et al., 2011)
		6	44,30	332,61 - 389,92	
		6	74,70	344,00 - 403,20	
Binária	etanol/formato de etila	36	101,32	327,23 - 350,48	(SOTO et al., 1998)

Continua na próxima página.

Tabela 4.10 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
Binária	etanol/acetato de etila	57	101,33	327,23-350,48	(ORTEGA et al., 1986)
Binária	etanol/acetato de butila	25	101,32	352,32 - 394,31	(GONZALEZ; ORTEGA, 1995)
Binária	etanol/butanoato de propila	16	101,32	351,13 - 361,55	(ORTEGA; GALVÁN, 1995)
Binária	etanol/propionato de etila	32	101,32	350,88 - 366,87	(ORTEGA et al., 1987)
Binária	etanol/propionato de butila	26	101,32	350,88 - 366,87	(GONZALEZ; ORTEGA, 1995)
Binária	etanol/acetato de propila	31	101,32	351,48 - 366,68	(ORTEGA et al., 1987)
		33	160,00	351,48 - 366,68	(ORTEGA et al., 2000)
Binária	etanol/propionato de propila	28	101,32	351,13 - 395,65	(ORTEGA; GALVÁN, 1994)
Binária	1-propanol/formato de etila	32	101,32	327,69 - 367,48	(SOTO et al., 1998)
Binária	1-propanol/acetato de etila	31	101,33	350,43 - 369,13	(ORTEGA et al., 1986)
		34	600,00	416,96 - 426,88	(SUSIAL et al., 2013)
Binária	1-propanol/acetato de butila	28	101,32	370,40 - 396,45	(GONZÁLEZ; ORTEGA, 1995)
		32	101,33	370,27 - 394,07	(ORTEGA et al., 1987)
Binária	1-propanol/propionato de etila	27	101,32	366,16 - 369,07	(ORTEGA et al., 1987)
Binária	etilenoglicol/acetato de butila	17	96,66	399,12 - 462,01	(MAINIKAR; MENE, 1970)
Ácido/Éster					
Binária	ácido láurico/laurato de metila	7	0,53	389,13 - 419,13	(MONICK et al., 1946)
Binária	ácido acético/acetato de n-butila	21	101,30	390,91 - 398,42	(LLADOSA et al., 2008)

Continua na próxima página.

Tabela 4.10 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
Éster/Éster					
Binária	palmitato de etila/estearato de etila	9	5,33	229,12 - 247,40	(SILVA. et al., 2011)
Binária	palmitato de etila/oleato de etila	11	5,33	229,12 - 241,46	(SILVA. et al., 2011)
		11	9,33	241,98 - 263,68	
Binária	miristato de etila/palmitato de etila	14	0,50	420,46 - 442,68	(EVANGELISTA et al., 2017)
		14	1,00	434,98 - 457,98	
		14	1,50	444,05 - 468,07	
Binária	hexanoato de metila/octanoato de metila	42	6,67	263,68 - 241,98	(ROSE; SUPINA, 1961)
Binária	laurato de metila/miristato de metila	4	4,00	435,04 - 447,34	(ROSE; SUPINA, 1961)
		5	5,33	442,34 - 460,44	
		5	6,66	448,34 - 466,35	
		4	13,33	468,45 - 481,45	
Binária	miristato de metila/palmitato de metila	11	0,50	413,81 - 433,98	(CHEN et al., 2014)
		11	1,00	429,12 - 447,08	
		10	1,40	437,22 - 455,97	
		4	4,00	463,94 - 473,75	
		5	5,33	472,05 - 481,45	
		4	13,33	499,26 - 508,96	
Binária	palmitato de metila/estearato de metila	9	0,53	436,13 - 454,14	(NIST, 2022)
		9	0,10	408,66 - 417,65	
		9	1,00	452,15 - 461,65	
		9	5,00	491,18 - 499,53	

Continua na próxima página.

Tabela 4.10 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
		10	10,00	511,65 - 526,15	
		Éter/Éter-Álcool			
Binária	éter dietílico/3-MEP	9	101,30	307,80 - 491,70	(GARCIA-CANO et al., 2020)
		10	202,60	327,70 - 512,00	
		Álcool/Éter-Álcool			
Binária	etanol/3-MEP	8	101,30	351,70 - 491,80	(GARCIA-CANO et al., 2020)
		8	202,60	374,80 - 477,50	
Binária	1,2-propilenoglicol/3-MEP	13	1,00	353,60 - 376,60	(GARCIA-CANO et al., 2020)
		13	2,00	365,30 - 389,60	
Binária	glicerol/3-MEP	6	2,50	319,70 - 406,40	(GARCIA-CANO et al., 2020)
		6	5,00	373,50 - 461,80	
		6	10,00	394,10 - 513,80	
		Água/Éter-Álcool			
Binária	água/3-MEP	14	10,00	319,70 - 406,40	(GARCIA-CANO et al., 2020)
		13	101,30	373,50 - 461,80	
		13	202,60	394,10 - 513,80	
		Éter-Álcool/Éter			
Binária	3-MEP/PrEDO	17	1,00	336,60 - 377,60	(GARCIA-CANO et al., 2022)
		15	2,00	348,60 - 390,50	
		Aldeído/Éter			

Continua na próxima página.

Tabela 4.10 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência
Binária	1-propanal/PrEDO	19	1,00	321,10 - 452,30	(GARCIA-CANO et al., 2022)
Álcool/Éster/Água					
Ternária	metanol/acetato de etila/água	60	101,00	342,85 - 334,70	(ZANDIJCKE; VERHOEYE, 1974)
Ternária	metanol/acetato de butila/água	20	101,33	357,60 - 340,15	(BEREGOVYKH et al., 1971)
Ternária	etanol/acetato de etila/água	20	101,00	363,00 - 351,84	(GRISWOLD et al., 1949)
Ternária	etanol/acetato de butila/água	20	101,33	351,84 - 363,00	(BEREGOVYKH et al., 1971)
Ácido/Álcool/Água					
Ternária	ácido acético/metanol/água	28	101,00	377,75 - 350,55	(SAWISTOWSKI; PILAVAKIS, 1982)
Álcool/Álcool/Água					
Ternária	etanol/metanol/água	110	101,00	368,80 - 337,90	(RESA et al., 2006)
Ternária	etanol/água/glicerol	21	101,33	378,25 - 357,25	(SOUZA et al., 2013)
Ternária	etanol/etilenoglicol/água	33	101,30	371,77 - 353,77	(KAMIHAMA et al., 2012)

Com base nos dados experimentais presentes na Tabela 4.10, foram realizados cálculos de ELV dos sistemas listados com os modelos UNIFAC (Do) e COSMO-SAC-HB2. Os resultados de pressão de bolha e composição da fase vapor foram comparados aos experimentos e os desvios correspondentes foram determinados e estão apresentados na Tabela 4.11 para os sistemas binários. Não foram calculados os desvios na composição do vapor para os sistemas cujos dados experimentais são do tipo PTx. Para os sistemas ternários, o ELV foi calculado através de um algoritmo de flash em temperatura e pressão determinadas, sendo estas, os próprios dados experimentais. Como resultado, as composições calculadas para as fases líquida e vapor foram comparadas com os dados reais, e os desvios nas composições são reportados na Tabela 4.12.

Tabela 4.11: Desvios médios relativos e absolutos das predições de ELV isobáricos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para sistemas binários.

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)		
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AAD (y)
Água/Álcool								
água/etilenoglicol	19	101,30	0,033	0,0044	0,013	0,0028		
	12	14,19	0,082	0,0003	1,209	0,0009		
	11	29,38	0,043	0,0001	0,980	0,0011		
	12	41,54	0,074	0,0010	1,137	0,0030		
	12	54,72	0,052	0,0009	1,027	0,0032		
	12	95,30	0,094	0,0031	1,063	0,0071		
	9	101,00	0,131	0,0446	1,172	0,0016		
metanol/água								
	11	15,19	0,067	0,0249	0,023	0,0086		
	11	29,38	0,024	0,0102	0,025	0,0067		
	11	42,66	0,045	0,0210	0,020	0,0088		
	11	56,03	0,047	0,0212	0,020	0,0096		
	11	67,38	0,036	0,0190	0,020	0,0087		
	11	95,30	0,045	0,0207	0,020	0,0105		
etanol/água	18	101,00	0,020	0,0167	0,007	0,0040		
1-propanol/água	32	100,00	0,103	0,1165	0,096	0,1092		
Álcool/Ácido								
etanol/ácido acético	10	7,99	0,056	0,0153	0,238	0,0769		
	23	101,33	0,054	0,0162	0,183	0,0362		
1-propanol/ácido acético	14	93,99	0,060	0,0277	0,119	0,0458		

Continua na próxima página.

Tabela 4.11 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)		
			AARD (P)	AAD (ψ)	AARD (P)	AAD (ψ)	
			Álcool/Álcool				
	11	32,02	0,143	0,0000	0,208	0,0000	
metanol/glicerol	11	45,30	0,114	0,0000	0,183	0,0001	
	8	70,00	0,118		0,160		
	8	90,00	0,110		0,153		
1-propanol/glicerol	23	101,00	0,236		0,147		
etilenoglicol/glicerol	12	6,67	0,068	0,0218	0,077	0,0112	
			Álcool/Éster				
metanol/acetato de etila	20	101,13	0,021	0,0088	0,008	0,0039	
metanol/acetato de butila	13	101,00	0,034	0,0082	0,022	0,0058	
	4	50,00	0,202		0,077		
metanol/oleato de metila	4	70,00	0,203		0,079		
	4	90,00	0,192		0,098		
	4	101,30	0,080		0,074		
metanol/butanoato de etila	19	101,30	0,047	0,0212	0,067	0,0262	
	23	141,30	0,053	0,0157	0,065	0,0226	
etanol/butanoato de etila	31	101,32	0,039	0,0168	0,018	0,0219	
	7	23,90	0,121		0,094		
etanol/estearato de etila	6	44,30	0,086		0,070		

Continua na próxima página.

Tabela 4.11 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)			
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AARD (P)	AAD (y)	AAD (y)	
	6	74,70	0,067			0,123			
etanol/formato de etila	36	101,32	0,028	0,0068		0,012		0,0042	
etanol/acetato de etila	57	101,33	0,019	0,0101		0,028		0,0127	
etanol/acetato de butila	25	101,32	0,039	0,0264		0,007		0,0186	
etanol/butanoato de propila	16	101,32	0,026			0,006			
etanol/propionato de etila	32	101,32	0,025	0,0107		0,007		0,0163	
etanol/propionato de butila	26	101,32	0,152	0,0487		0,136		0,0428	
etanol/acetato de propila	31	101,32	0,018	0,0133		0,028		0,0176	
	33	160,00	0,024	0,0094		0,030		0,0127	
etanol/propionato de propila	28	101,32	0,032			0,014			
1-propanol/formato de etila	32	101,32	0,006	0,0040		0,008		0,0044	
1-propanol/acetato de etila	31	101,33	0,014	0,0190		0,014		0,0103	
	34	600,00	0,036	0,0156		0,013		0,0119	
1-propanol/acetato de butila	28	101,32	0,030	0,0147		0,024		0,0073	
	30	101,33	0,049	0,0400		0,083		0,0332	
1-propanol/propionato de etila	27	101,32	0,013	0,0106		0,009		0,0143	
etilenoglicol/acetato de butila	17	96,66	0,183	0,0333		0,016		0,0196	
			Ácido/Éster						

Continua na próxima página.

Tabela 4.11 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
			AARD (P)	AAD (ψ)	AARD (P)	AAD (ψ)
ácido láurico/laurato de metila	7	0,53	0,067	0,0263	0,067	0,0047
ácido acético/acetato de n-butila	21	101,30	0,151	0,0556	0,087	0,0352
Éster/Éster						
palmitato de etila/estearato de etila	9	5,33	1,000	0,1997	1,000	0,1998
palmitato de etila/oleato de etila	11	5,33	1,000	0,2940	1,000	0,2937
	11	9,33	1,000	0,1629	1,000	0,1628
miristato de etila/palmitato de etila	14	0,50	0,010	0,0054	0,010	0,0053
	14	1,00	0,024	0,0049	0,024	0,0048
	14	1,50	0,020	0,0041	0,020	0,0040
hexanoato de metila/octanoato de metila	42	6,67	0,056	0,0195	0,040	0,0095
laurato de metila/miristato de metila	4	4,00	0,036	0,0109	0,037	0,0109
	5	5,33	0,029	0,0146	0,030	0,0144
	5	6,66	0,036	0,0243	0,037	0,0241
	4	13,33	0,028	0,0072	0,029	0,0071
miristato de metila/palmitato de metila	11	0,50	0,065	0,0131	0,065	0,0132
	11	1,00	0,038	0,0095	0,038	0,0095
	10	1,40	0,046	0,0091	0,047	0,0091
	4	4,00	0,014	0,0110	0,013	0,0110
	5	5,33	0,025	0,0110	0,025	0,0109
	4	13,33	0,017	0,0121	0,016	0,0121

Continua na próxima página.

Tabela 4.11 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)		
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AARD (P)	AAD (y)	
palmitato de metila/estearato de metila	9	0,53	0,079	0,0188	0,080	0,0187		
	9	0,10	0,194	0,0462	0,194	0,0464		
	9	1,00	0,155	0,0702	0,155	0,0704		
	9	5,00	0,191	0,0743	0,191	0,0744		
	10	10,00	0,072	0,0464	0,072	0,0464		
Éter/Éter-Álcool								
éter dietílico/3-MEP	9	101,30	0,411	0,0982	0,159	0,0712		
	10	202,60	0,446	0,0633	0,170	0,0524		
Álcool/Éter-Álcool								
etanol/3-MEP	8	101,30	0,355	0,0587	0,314	0,0712		
	8	202,60	0,292	0,0413	0,241	0,0517		
1,2-propilenoglicol/3-MEP	13	1,00	0,055	0,0403	0,055	0,0404		
	13	2,00	0,030	0,0353	0,030	0,0355		
glicerol/3-MEP	6	2,50	0,133	0,0356	0,202	0,0288		
	6	5,00	0,176	0,0308	0,264	0,0321		
	6	10,00	0,164	0,0653	0,255	0,0957		
Água/Éter-Álcool								
água/3-MEP	14	10,00	0,100	0,0096	0,467	0,0258		
	13	101,30	0,118	0,0204	0,194	0,0055		
	13	202,60	0,126	0,0187	0,151	0,0126		

Continua na próxima página.

Tabela 4.11 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
			AARD (P)	AAD (ψ)	AARD (P)	AAD (ψ)
Éter-Álcool/Éter						
3-MEP/PrEDO	17	1,00	0,071	0,0705	0,056	0,0720
	15	2,00	0,053	0,0472	0,037	0,0318
Aldeído/Éter						
1-propanal/PrEDO	19	1,00	0,162	0,0277	0,124	0,0196

Tabela 4.12: Desvios médios relativos e absolutos de ELV isobáricos de ELV isobáricos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para sistemas ternários.

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-B2			UNIFAC (Do)	
			AAAD (x)	AAAD (y)	AAAD (x)	AAAD (y)	
Álcool/Éster/Água							
metanol/acetato de etila/água	60	101,0	0,0333	0,0216	0,0532	0,0214	
metanol/acetato de butila/água	20	101,3	0,0225	0,0399	0,0945	0,0664	
etanol/acetato de etila/água	28	101,0	0,0778	0,0427	0,0895	0,0426	
etanol/acetato de butila/água	20	101,3	0,0357	0,0406	0,0592	0,0526	
Ácido/Álcool/Água							
ácido acético/metanol/água	28	101,0	0,0263	0,0347	0,0306	0,0499	
Álcool/Álcool/Água							
etanol/metanol/água	110	101,0	0,0120	0,0172	0,0119	0,0178	
etanol/água/glicerol	21	101,3	0,1247	0,0956	0,0993	0,0934	
etanol/etilenoglicol/água	33	101,3	0,0172	0,0063	0,0254	0,0045	

Conforme reportado na Tabela 4.11, pode-se verificar que o modelo COSMO-SAC-HB2 apresenta melhor concordância com os dados experimentais no cálculo dos sistemas de água e glicerol. Já para os sistemas de água/metanol, água/etanol e água/1-propanol, o UNIFAC (Do) mostrou menores desvios na pressão e composição do vapor. Este resultado é esperado, uma vez que, muito provavelmente, os dados de ELV testados aqui fizeram parte do conjunto de experimentos utilizados na estimação dos parâmetros de interação do modelo. De modo geral, para misturas de água/álcool, os desvios na pressão AARD (P) variaram entre 2 a 13% com o COSMO-SAC-HB2 e entre 2 a 121% para o UNIFAC (Do). Os valores de desvios acima de 100% apresentados pela mistura água/glicerol, devem ser influenciados pela montagem da molécula de glicerol e pela reconhecida dificuldade do modelo UNIFAC (Do) no cálculo de ELV de sistemas aquosos. Conforme mostrado no Apêndice B, a molécula de glicerol foi representada aqui de modo simples, através dos subgrupos CH, CH₂ e OH de álcool primário e secundário Gmehling et al. (1993).

Nas misturas entre álcool e ácido acético os desvios AARD (P) ficaram próximos de 5% com o modelo COSMO-SAC-HB2 e entre 11 e 23% para o modelo UNIFAC (Do). Para os sistemas metanol/glicerol o comportamento quase ideal foi bem predito pelo COSMO-SAC-HB2. O mesmo pode ser dito com relação à mistura etilenoglicol/glicerol. Para n-propanol/glicerol, desvios na pressão de equilíbrio mais altos foram obtidos para ambos os modelos, mas o COSMO-SAC-HB2 ainda representa melhor o ELV deste sistema.

O ELV de misturas de metanol com ésteres de cadeia curta foram muito bem representados por ambos os modelos, com desvio máximo na pressão de 5,3% para o COSMO-SAC-HB2 e 6,7% para o UNIFAC (Do). Para o sistema metanol e oleato de metila, o UNIFAC (Do) se mostra mais adequado. Para as misturas de etanol e ésteres e 1-propanol e ésteres, desvios baixos na predição de equilíbrio foram possíveis para ambos os modelos. Os maiores valores de AARD (P) foram observados para o sistema etanol/propionato de butila: 15,2% para o COSMO-SAC-HB2 e 13,6% para o UNIFAC (Do). Para o sistema etilenoglicol e acetato de butila o modelo UNIFAC (Do) foi mais preciso. Neste caso, o COSMO-SAC-HB2 sugeriu um possível ELL, que pode acontecer em pressões maiores que 97 kPa.

Misturas de ácido carboxílico e éster e éster/éster foram bem representadas pelos dois modelos avaliados, com desvios na pressão e composição muito parecidos.

Com relação aos resultados de sistemas contendo 3-etoxi-1,2-propanodiol (3-MEP), percebe-se alternância entre as melhores performances. Para o sistema éter dietílico/3-MEP, pequenos desvios são observados na composição do vapor para ambos os modelos, mas o UNIFAC (Do) é superior na predição da pressão de bolha, com AARD (P) de 16%, contra 42% para COSMO-SAC-HB2. Para as misturas de etanol/3-MEP, os dois modelos testados sugerem um comportamento quase ideal, se afastando da tendência experimental. Os diagramas de ELV das misturas éter dietílico/3-MEP e etanol/3-MEP são apresentados na Figura 4.18.

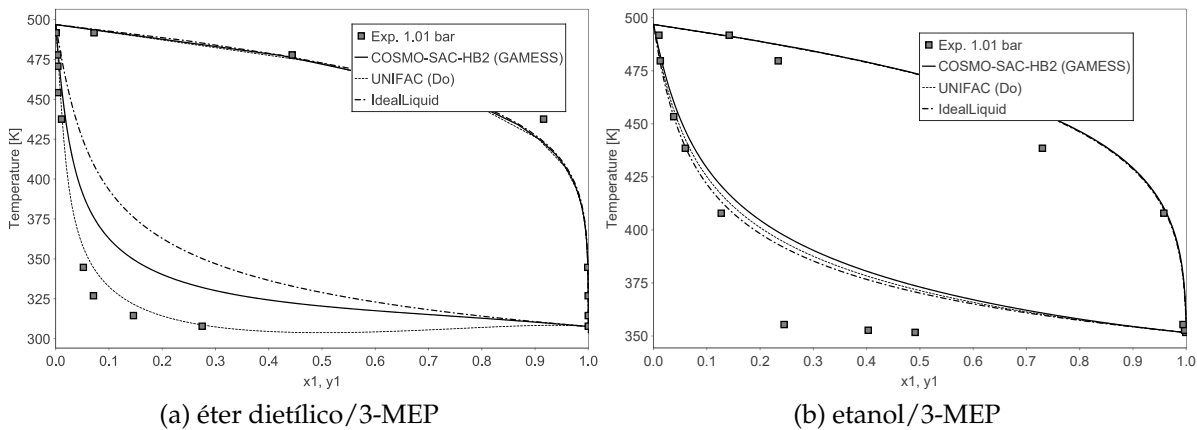


Figura 4.18: Diagrama de ELV do sistema (a) éter dietílico/3-MEP e (b) etanol/3-MEP. Dados experimentais e predições dos modelos COSMO-SAC-HB2, UNIFAC (Do) e Ideal.

Pode-se observar na Figura 4.18 que, apesar dos valores consideráveis de desvio na pressão de equilíbrio do sistema éter/3-MEP, ambos modelos mostram boa resposta qualitativa. Já para a mistura etanol/3-MEP, nenhum dos modelos mostra a não idealidade acentuada sugerida pelos pontos experimentais. O sistema 1,2-propilenoglicol/3-MEP foi bem calculado pelos modelos testados enquanto o modelo COSMO-SAC-HB2 foi mais adequado para o cálculo do ELV das misturas de glicerol/3-MEP e água/3-MEP, nas diferentes pressões testadas. Como já mencionado, resultados ruins para o UNIFAC (Do) foram obtidos neste trabalho em misturas com glicerol. Já para sistemas aquosos, sabe-se da dificuldade dos modelos do tipo UNI-

FAC para sua perfeita representação.

As misturas envolvendo PrEDO foram bem representadas por ambos os modelos. Ambos captaram os desvios positivos da idealidade sugeridos pelos dados experimentais de 3-MEP/PrEDO. A mistura 1-propanol/PrEDO foi representada quase que idealmente, tanto com o UNIFAC (Do), quanto com o COSMO-SAC-HB2. Os dados experimentais mostram a tendência de um equilíbrio líquido-líquido abaixo da temperatura de 320 K, não capturada por nenhum dos modelos testados.

De forma resumida, os ELV de sistemas binários envolvendo biodiesel foram bem calculados com o modelo COSMO-SAC-HB2, salvo poucas exceções. O UNIFAC (Do) também foi capaz de reproduzir os dados. Na Figura 4.19 são apresentados alguns diagramas de ELV isobáricos para misturas com desvios positivos, negativos e sistemas ideais.

Nos equilíbrios líquido-vapor presentes na Figura 4.19, pode-se observar que para a mistura etanol/ácido acético o modelo COSMO-SAC-HB2 representa corretamente o desvio negativo da Lei de Raoult, enquanto que o modelo UNIFAC (Do) mostra um pequeno desvio positivo com relação à idealidade. Já para a mistura entre 1-propanol/formato de etila foram obtidos desvios positivos da idealidade, muito próximos aos dados experimentais, com ambos os modelos. Para as misturas miristato de metila/palmitato de metila e água/etilenoglicol, tanto o UNIFAC (Do) quanto o COSMO-SAC-HB2 apresentaram resultados próximos da idealidade, como esperado.

Analisando os resultados para o ELV das misturas ternárias, conforme mostrado na Tabela 4.12, percebe-se que o modelo COSMO-SAC-HB2 apresenta uma leve vantagem com relação aos cálculos do modelo UNIFAC (Do). Para uma melhor análise qualitativa dos resultados de ELV para as misturas ternárias, gráficos de concordância são apresentados na Figura 4.20. Nos gráficos da Figura 4.20 pode-se avaliar o quão aderente aos dados experimentais são os resultados preditos pela dispersão dos pontos: quanto mais próxima for a relação, mais próximos da diagonal (linha cheia dos diagramas). Por outro lado, quando maior a dispersão dos pontos do diagrama de concordância, mais diferentes são os valores calculados e os experimentais.

Nos gráficos (a) e (b) da Figura 4.20 fica evidente que ambos modelos apresen-

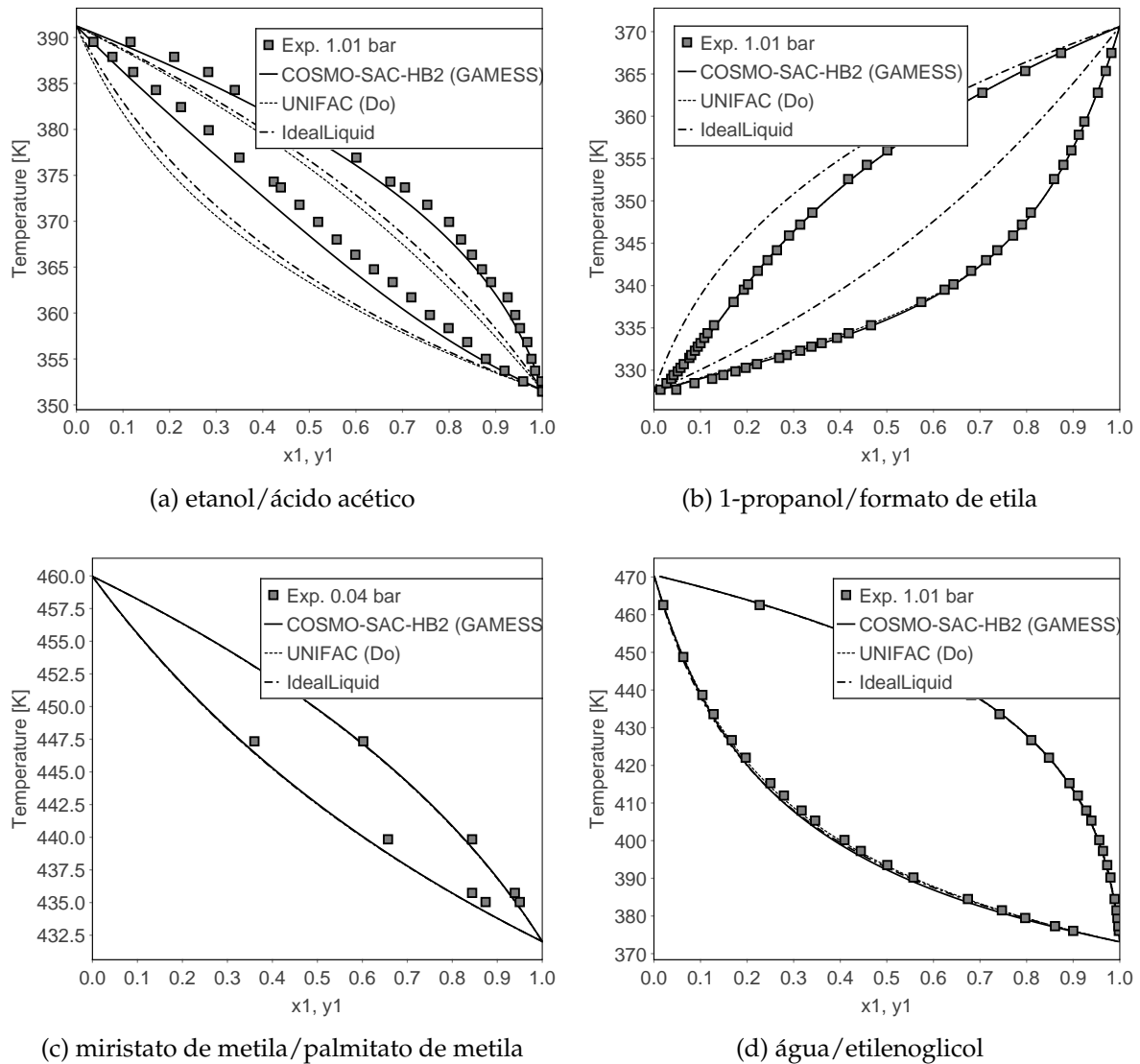


Figura 4.19: Comparativo entre os diagramas de ELV experimentais e preditos de sistemas binários: (a) etanol/ácido acético a 101,325 kPa; (b) 1-propanol/formato de etila a 101,32 kPa; (c) miristato de metila/palmitato de metila a 4,0 kPa; (d) água/etilenoglicol a 101,30 kPa.

tam dispersão similar e, conseqüentemente, capacidade de predição parecida para o ELV da mistura etanol/metanol/água. Já para a mistura ácido acético/metanol/água (gráficos (c) e (d)) o UNIFAC (Do) apresenta menor dispersão que o COSMO-SAC-HB2. Porém, verifica-se um erro sistemático do UNIFAC (Do) com a tendência de previsão de composição menor que os valores experimentais, visto que a dispersão se encontra abaixo da diagonal. Por fim, para a mistura metanol/acetato de butila/água, pode-se verificar que o modelo COSMO-SAC-HB2 é mais preciso que o UNIFAC (Do).

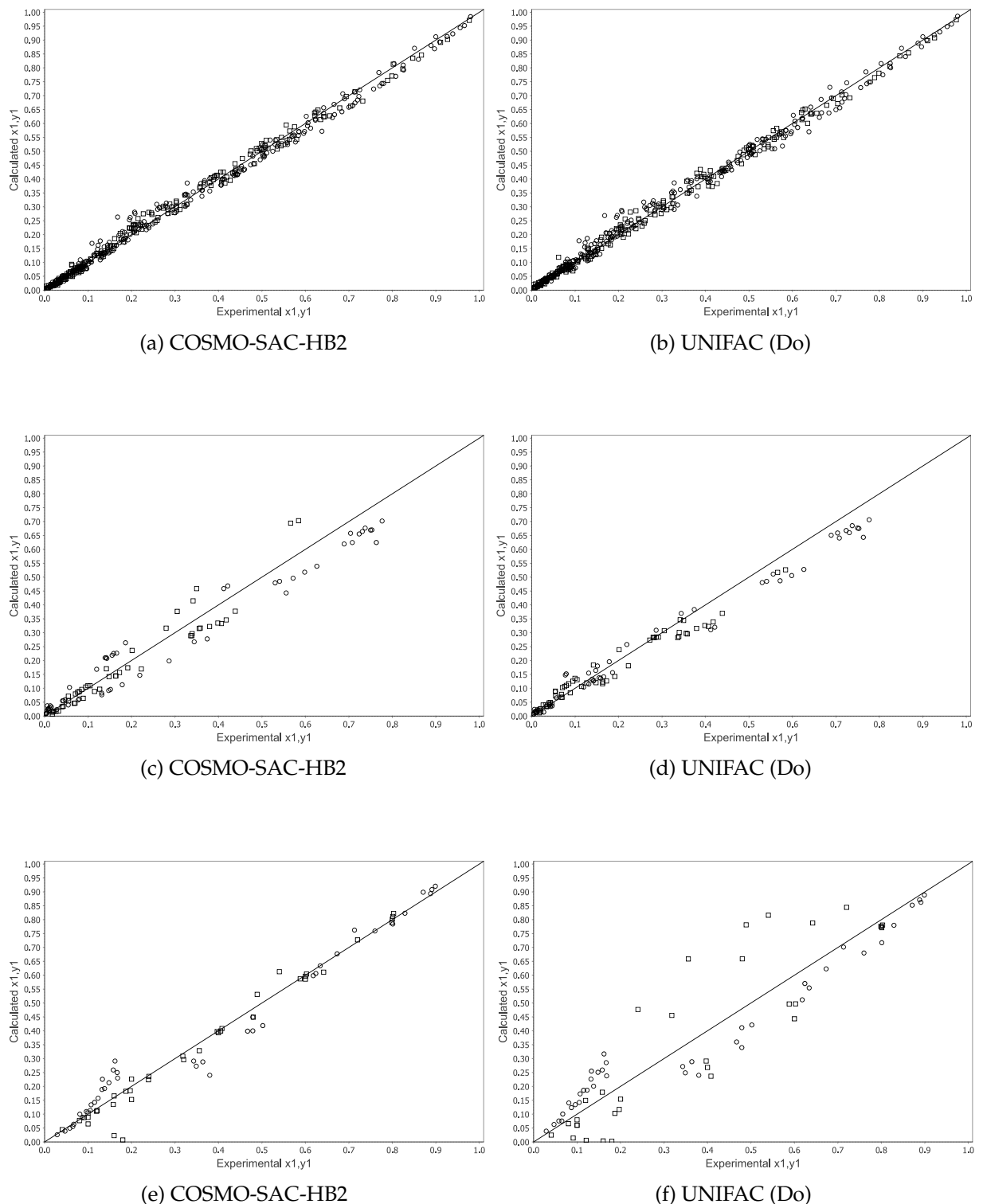


Figura 4.20: Gráficos de concordância mostrando a relação entre as composições previstas pelos modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) com os dados experimentais de ELV isobárico dos seguintes sistemas ternários: (a-b) etanol/metanol/água a 101,00 kPa; (c-d) ácido acético/metanol/água a 101,00 kPa; (e-f) metanol/acetato de butila/água a 101,33 kPa.

Na Tabela 4.13 são listadas as misturas estudadas, a faixa de pressão em que o ELV isotérmico foi avaliado e a referência de onde os dados experimentais foram retirados.

Tabela 4.13: Dados experimentais de ELV isotérmicos de misturas relacionadas ao biodiesel.

Mistura	Substâncias	NP	T (K)	Intervalo P (kPa)	Referência							
Binária	acetato de metila/água	7	323	25,87 - 77,99	(PERELYGIN; VOLKOV, 1970)							
			Éster/Água									
			Água/Álcool									
			10	273	0,00 - 0,59							
			10	283	0,00 - 1,21							
			10	293	0,00 - 2,32							
			10	303	0,00 - 4,25							
			10	313	0,00 - 7,41							
			10	323	0,00 - 12,40							
			10	333	0,00 - 20,00							
Binária	água/glicerol	10	343	0,00 - 31,21	(SOIJANYA et al., 2010)							
			10	353	0,00 - 47,29							
			10	363	0,01 - 69,77							
			Binária	metanol/água	19	313	7,26 - 26,99	(BREDIG; BAYER, 1927)				
						14	323	12,16 - 54,90				
						16	323	12,30 - 55,50				
						22	328	15,70 - 68,70	(KURIHARA et al., 1995)			
						20	333	19,90 - 84,40				
						Binária	etanol/água	10	313	8,84 - 17,87	(UDOVENKO; FATKULINA, 1952)	
									Álcool/Álcool			
Binária	metanol/glicerol	5							298	6,40 - 16,53	(DULITSKAYA, 1945)	
									8	313	8,28 - 34,32	(CAMPBELL, 1915)
									5	323	20,40 - 54,13	(DULITSKAYA, 1945)
			5	336	34,00 - 91,73							

Continua na próxima página.

Tabela 4.13 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	T (K)	Intervalo P (kPa)	Referência
		6	493	3030,00 - 5120,00	
		5	523	4640,00 - 7160,00	(SHIMOYAMA et al., 2009)
		6	543	5410,00 - 9550,00	
		5	573	6900,00 - 11 010,00	
Binária	etanol/glicerol	6	573	4730,00 - 8780,00	(UDOVENKO; FATKULINA, 1952)
Álcool/Ácido					
Binária	metanol/ácido oleico	13	318	2,94 - 44,47	(EDULJEE; BOYES, 1981)
Binária	etanol/ácido oleico	12	318	1,89 - 23,00	(EDULJEE; BOYES, 1981)
Binária	etilenoglicol/ácido acético	15	363	1,38 - 39,66	(SCHMID et al., 2007a)
Ácido/Éster					
Binária	ácido acético/acetato de etila	9	323	8,80 - 38,90	(SCHMID et al., 2007a)
Álcool/Éster					
Binária	metanol/formato de metila	13	298	47,11 - 78,04	(POLAK; LU, 1972)
Binária	metanol/formato de etila	12	318	55,95 - 81,17	(NAGATA et al., 1976)
		6	493	2630,00 - 4830,00	
Binária	metanol/laurato de metila	6	523	3810,00 - 7280,00	(SHIMOYAMA et al., 2007)
		6	543	4880,00 - 8490,00	
		6	493	2410,00 - 4880,00	
Binária	metanol/miristato de metila	6	523	2780,00 - 7070,00	(SHIMOYAMA et al., 2007)
		6	543	4020,00 - 8420,00	
		6	493	2110,00 - 3720,00	
Binária	etanol/miristato de etila	6	523	2260,00 - 5710,00	(SHIMOYAMA et al., 2008)

Continua na próxima página.

Tabela 4.13 – continuação da página anterior

Mistura	Substâncias	NP	T (K)	Intervalo P (kPa)	Referência
		7	543	2570,00 - 6930,00	
Binária	metanol/acetato de butila	8	297	3,65 - 15,13	(SIEG; JOST, 1951)
		13	313	12,13 - 31,60	
		9	333	24,77 - 78,45	
Binária	etanol/formato de metila	12	298	21,70 - 76,58	(POLAK; LU, 1972)
		6	493	2270,00 - 3710,00	
Binária	etanol/laurato de etila	8	523	2230,00 - 5910,00	(SHIMOYAMA et al., 2008)
		8	543	2510,00 - 7090,00	
Binária	1-propanol/formato de etila	9	323	28,46 - 81,97	(NAGATA et al., 1976)
Binária	1-propanol/acetato de etila	12	328	23,79 - 45,23	(NAGATA et al., 1975)
		Álcool/Álcool/Água			
		37	298	6,86 - 14,76	(HALL et al., 1979)
		20	313	18,35 - 25,93	(RATCLIFF; CHAO, 1969)
Ternária	etanol/metanol/água	29	323	20,92 - 44,98	
		38	328	23,34 - 59,84	(KURIHARA et al., 1995)
		44	333	31,48 - 75,47	

Os dados experimentais listados na Tabela 4.13 foram comparados com os ELV calculados com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do). Os erros de predição com relação à pressão de bolha e à composição da fase vapor são apresentados na Tabela 4.14. Para os sistemas ternários, os desvios nas composições das fases líquida e vapor formadas são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.14: Desvios médios relativos e absolutos das predições de ELV isotérmicos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para sistemas binários relacionados ao biodiesel.

Substâncias	NP	T (K)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)		
			AARD (P)	AARD (y)	AAD (P)	AAD (P)	AAD (y)	
Éster / Água								
acetato de metila / água	7	323,14	0,066	0,0319	0,062		0,0129	
Água / Álcool								
água / glicerol	10	273,15	0,143	0,0000	0,835		0,0000	
	10	283,15	0,168	0,0000	0,914		0,0000	
	10	293,15	0,176	0,0000	0,977		0,0000	
	10	303,15	0,139	0,0000	0,990		0,0000	
	10	313,15	0,094	0,0000	0,990		0,0000	
	10	323,15	0,320	0,0000	1,252		0,0001	
	10	333,15	0,061	0,0000	1,023		0,0001	
	10	343,15	0,069	0,0000	1,052		0,0002	
	10	353,15	0,059	0,0001	1,051		0,0002	
	10	363,15	0,050	0,0001	1,045		0,0004	
Álcool / Água								
metanol / água	19	312,91	0,165	0,0346	0,041		0,0339	
	14	322,91	0,098	0,0339	0,033		0,0149	
	16	323,15	0,048	0,0119	0,005		0,0060	
	22	328,15	0,053	0,0129	0,008		0,0038	
	20	333,15	0,057	0,0125	0,010		0,0015	
etanol / água	10	313,00	0,090	0,0583	0,011		0,0268	
Álcool / Álcool								

Continua na próxima página.

Tabela 4.14 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	T (K)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)		
			AARD (P)	AARD (y)	AAD (P)	AAD (P)	AAD (y)	
metanol/glicerol	5	298,14	0,135			0,202		
	8	313,13	0,177			0,255		
	5	323,14	0,128			0,182		
	5	335,62	0,121			0,173		
	6	493,00	0,076	0,0010		0,236	0,0010	
	5	523,00	0,082	0,0018		0,240	0,0016	
	6	543,00	0,112	0,0080		0,297	0,0087	
	5	573,00	0,312	0,0162		0,319	0,0189	
etanol/glicerol	5	573,00	0,283	0,0268		0,192	0,0275	
Álcool/Ácido								
metanol/ácido oleico	13	318,14	0,463			0,092		
etanol/ácido oleico	12	318,14	0,419			0,098		
etilenoglicol/ácido acético	15	363,15	0,181			●		
Ácido/Éster								
ácido acético/acetato de etila	9	323,20	0,055	0,0594		0,023	0,0441	
Álcool/Éster								
metanol/formato de metila	13	298,14	0,054	0,0147		0,031	0,0092	
metanol/formato de etila	12	318,14	0,039	0,0099		0,007	0,0086	
metanol/laurato de metila	6	493,00	0,166	0,0019		0,218	0,0016	
	6	523,00	0,323	0,0030		0,341	0,0026	
	6	543,00	0,440	0,0060		0,434	0,0058	

Continua na próxima página.

Tabela 4.14 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	T (K)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)		
			AARD (P)	AARD (y)	AAD (P)	AAD (P)	AAD (y)	
metanol/miristato de metila	6	493,00	0,171	0,0011	0,238	0,0009		
	6	523,00	0,318	0,0016	0,334	0,0014		
	7	543,00	0,429	0,0026	0,423	0,0024		
etanol/miristato de etila	6	493,00	0,199	0,0011	0,061	0,0007		
	6	523,00	0,342	0,0020	0,062	0,0019		
	7	543,00	0,453	0,0040	0,091	0,0043		
metanol/acetato de butila	8	296,64	0,016	0,0125	0,021	0,0167		
	13	313,13	0,016	0,0054	0,043	0,0063		
	9	333,12	0,015	0,0077	0,029	0,0096		
etanol/formato de metila	12	298,14	0,050	0,0094	0,034	0,0062		
etanol/laurato de etila	6	493,00	0,184	0,0007	0,081	0,0004		
	8	523,00	0,300	0,0011	0,080	0,0017		
	8	543,00	0,434	0,0076	0,097	0,0089		
1-propanol/formato de etila	9	323,14	0,015	0,0105	0,019	0,0111		
1-Propanol/acetato de etila	12	328,14	0,015	0,0089	0,030	0,0091		

• Sem parâmetros de interação binária entre os grupos que compõe as moléculas.

Tabela 4.15: Desvios médios absolutos das previsões de ELV isotérmicos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para sistemas ternários relacionados ao biodiesel.

Substâncias	NP	T (K)	COSMO-SAC-HB2			UNIFAC (Do)	
			AAD (x)	AAD (y)	AAD (x)	AAD (y)	
Álcool/Álcool/Água							
	37	298,15	0,0328	0,0243	0,0137	0,0114	
	20	313,05	0,0254	0,0211	0,0160	0,0116	
etanol/metanol/água	29	323,15	0,0200	0,0149	0,0138	0,0086	
	38	328,15	0,0226	0,0155	0,0172	0,0112	
	44	333,15	0,0211	0,0158	0,0148	0,0102	

Conforme já relatado nos ELV isobáricos, e visto na Tabela 4.14, as predições do modelo UNIFAC (Do) para o sistema água/glicerol não ficaram próximas aos dados experimentais, com desvios na pressão de 83% e 125%. Para aproximar os resultados calculados da realidade, um grupo específico para a representação da molécula de glicerol poderia ser utilizado, com o uso dos dados experimentais de ELV para a estimação dos parâmetros de interação do glicerol com os grupos dos diferentes solventes. Para este sistema, o COSMO-SAC-HB2 apresentou AARD (*P*) entre 5 e 32%. O COSMO-SAC-HB2 é capaz de prever o desvio levemente negativo desta mistura, concordando com os experimentos, enquanto o UNIFAC (Do) fornece um desvio fortemente positivo da idealidade.

Novamente, o ELV das misturas álcool/água foram perfeitamente calculadas com o UNIFAC (Do), tanto para sistemas binários, como para a mistura etanol/metanol/água, cujos resultados estão dispostos na Tabela 4.15. Este resultado é esperado, visto que os dados utilizados neste trabalho compõem o conjunto de dados de ajuste dos parâmetros do modelo. De qualquer forma, o COSMO-SAC-HB2 também é capaz de calcular estes equilíbrios, com AARD (*P*) entre 5 e 16%.

Para as misturas de metanol/glicerol e etanol/glicerol, o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou menores desvios médios, sendo o modelo mais indicado quando comparado ao UNIFAC (Do).

O ELV das misturas de ácido oleico com metanol e ácido oleico com etanol não foram bem representadas pelo COSMO-SAC-HB2. Os desvios na pressão superaram os 40%. Já para a mistura de etilenoglicol/ácido acético, o desvio foi de 18%. Este valor é alto, mas ainda aceitável, dada a complexidade na representação de ácidos carboxílicos. Fica clara a maior degradação da resposta do modelo com o aumento da cadeia carbônica do ácido. Além de considerar que as moléculas possuem uma conformação fixa, o COSMO-SAC-HB2 não prevê possível dimerização dos ácidos na fase líquida. O UNIFAC (Do) apresentou desvios da ordem de 10% para as misturas de ácido oleico, porém não pode ser aplicada para o sistema etilenoglicol/ácido acético, já que não estão disponíveis os parâmetros de interação entre o grupo do etilenoglicol (grupo 31) e o grupo característico de ácidos carboxílicos (grupo 20).

Para os sistemas de álcoois e ésteres, tendência similar é observada para ambos

os modelos: respostas mais precisas são obtidas quando a mistura envolve moléculas menores e maiores valores de desvios são obtidos para sistemas assimétricos. De modo geral, o modelo UNIFAC (Do) é superior para este tipo de sistema, apesar de valores baixos de desvio serem encontrados para o COSMO-SAC-HB2 em alguns casos. Vale destacar que alguns ELV apresentados na Tabela 4.14 e Tabela 4.15 acontecem em condições de pressão mais elevada, contraindicando a consideração de gás ideal, principalmente nos sistemas envolvendo metanol, que possui pressão crítica baixa. Nestes casos, o indicado é o uso de uma equação de estado com regra de mistura conveniente.

Sumarizando os resultados isobáricos e isotérmicos, são apresentados os desvios médios na pressão de bolha para todos os sistemas, divididos por classes químicas, na Figura 4.21.

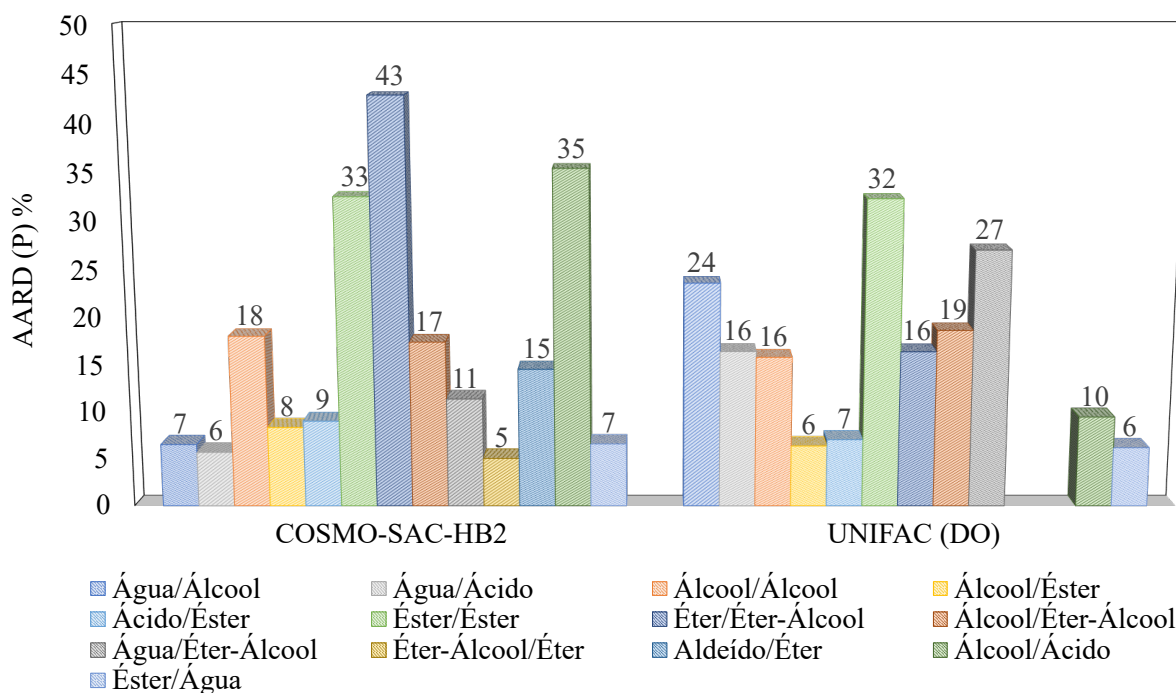


Figura 4.21: Análise quantitativa de desvios médios obtidos no cálculo da pressão de ELV de sistemas isobáricos e isotérmicos relacionados ao biodiesel.

Analisando a Figura 4.21 percebe-se claramente que a predição do ELV de misturas de ésteres apresenta um erro médio alto para ambos os modelos, na ordem de 30%. Além disso, o modelo COSMO-SAC-HB2 gerou grandes desvios para sistemas de álcoois e ácidos (35%) e para a mistura de éter dietílico/3-MEP (43%) (éter/éter-álcool,

na figura). Ainda, pode-se destacar o alto desvio (27%) para a mistura de água/3-MEP (água/éter-álcool) para o UNIFAC (Do) e 24% de erro em misturas de água e álcool. Para os demais grupos de misturas, os desvios foram aceitáveis e os dois modelos alternaram com as melhores predições.

4.7 ELL de misturas relacionadas ao biodiesel

O ELL de misturas relacionadas ao biodiesel também foi estudado. Na Tabela 4.16 são apresentados os sistemas avaliados e a fonte dos dados determinados experimentalmente.

Tabela 4.16: Dados experimentais de ELL de misturas relacionadas ao biodiesel.

Mistura	Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referência	
Binária	acetato de etila/água	9	101,3	273,15 - 313,13	(MERRIMAN, 1913)	
		Álcool/Éster				
		6	101,3	288,15 - 323,15	(ŘEHÁK et al., 2005)	
		12	101,3	273,15 - 298,15	(CANOSA et al., 1998)	
Binária	glicerol/acetato de etila	18	100,0	303,20 - 348,20	(ANDREATTA; ARPOSIO, 2014)	
Álcool/Éster/Água						
Ternária	metanol/acetato de etila/água	5	101,0	303,14	(RAJENDRAN; SRINIVASAN, 1988)	
Ternária	metanol/oleato de metila/água	15	101,0	298,20 - 318,20	(LEE et al., 2010)	
Ternária	etanol/acetato de etila/água	5	101,0	345,43 - 343,58	(ZANDIJCKE; VERHOEYE, 1974)	
Ternária	etanol/laurato de etila/água	19	101,3	298,15 - 333,15	(FOLLEGATTI-ROMERO et al., 2010)	
Ternária	etanol/miristato de etila/água	19	101,3	298,15 - 333,15	(FOLLEGATTI-ROMERO et al., 2010)	
Ternária	glicerol/laurato de metila/água	8	101,0	333,15	(BELL et al., 2013)	
Ternária	glicerol/miristato de metila/água	8	101,0	333,15	(BELL et al., 2013)	
Ternária	glicerol/oleato de metila/água	8	101,0	333,15	(BELL et al., 2013)	
Álcool/Éster/Álcool						
Ternária	etanol/palmitato de etila/glicerol	6	101,0	298,15	(KANDA et al., 2013)	
		6	101,0	313,15		
Ácido/Álcool/Água						
Ternária	ácido palmítico/etanol/água	3	101,0	338,15	(KANDA et al., 2013)	

Continua na próxima página.

A partir dos resultados de ELL calculados com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC-LLE, desvios nas composições dos líquidos foram determinados e estão apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Desvios médios absolutos apresentados pelos modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) na predição do ELL de sistemas relacionadas ao biodiesel.

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
			Água/Éster	ÁAD (x)	ÁAD (x)	ÁAD (x)
acetato de etila/água	9	101,3	Água/Éster	0,0039		0,0021
etilenoglicol/acetato de etila	6	101,3	Álcool/Éster	0,0694		×
etilenoglicol/acetato de butila	12	101,3		0,0137		×
glicerol/acetato de etila	18	100,0		0,0180		0,0286
			Álcool/Éster/Água			
metanol/acetato de etila/água	5	101,0		0,2983		0,0984
	5	101,0		0,1329		0,0264
metanol/oleato de metila/água	5	101,0		0,1201		0,0290
	5	101,0		0,1372		0,0297
etanol/acetato de etila/água	3	101,0		0,0862		0,2166
	7	101,3		0,0326		0,0738
etanol/laurato de etila/água	6	101,3		0,0690		0,0817
	6	101,3		0,0568		0,0459
etanol/miristato de etila/água	7	101,3		0,0293		0,0849
	6	101,3		0,0219		0,0456
	6	101,3		0,0547		0,0473
glicerol/laurato de metila/água	8	101,0		0,0038		0,0075

Continua na próxima página.

Tabela 4.17 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)
			AAAD (x)	AAAD (x)	
glicerol/miristato de metila/água	8	101,0	0,0034		0,0047
glicerol/oleato de metila/água	8	101,0	0,1842		0,1617
Éster/Álcool/Álcool					
etanol/palmitato de etila/glicerol	6	101,0	0,1433		0,2706
	6	101,0	0,1012		0,2559
Ácido/Álcool/Água					
ácido palmítico/etanol/água	3	101,0	0,0590		0,1383
Ácido/Éster/Água					
ácido acético/acetato de etila/água	8	101,0	0,1094		0,3545

Conforme mostrado na Tabela 4.17 e na Figura 4.22(a), ambos modelos foram capazes de prever um ELL para a mistura de acetato de etila e água, com baixos valores de AAD (x). De acordo com Richon e Viallard (1985), a solubilidade de ésteres em água pode diminuir conforme a cadeia de seus radicais aumenta, podendo interferir negativamente na precisão do ELL calculado por modelos termodinâmicos.

O modelo UNIFAC (Do) não prevê a separação em duas fases líquidas das misturas de etilenoglicol/acetato de etila e etilenoglicol/acetato de butila. De acordo com o modelo, as não idealidades destas misturas são muito pequenas, insuficientes para o surgimento do ELL. O COSMO-SAC-HB2 é capaz de identificar imiscibilidade nestes sistemas com boa precisão. O resultado do COSMO-SAC-HB2 para o ELL da mistura etilenoglicol/acetato de butila é apresentado na Figura 4.22(b). Para o sistema composto por glicerol e acetato de etila, ambos modelos identificaram o ELL, sendo o AAD (x) de 0,0286 para o UNIFAC (Do) e 0,018 para o COSMO-SAC-HB2.

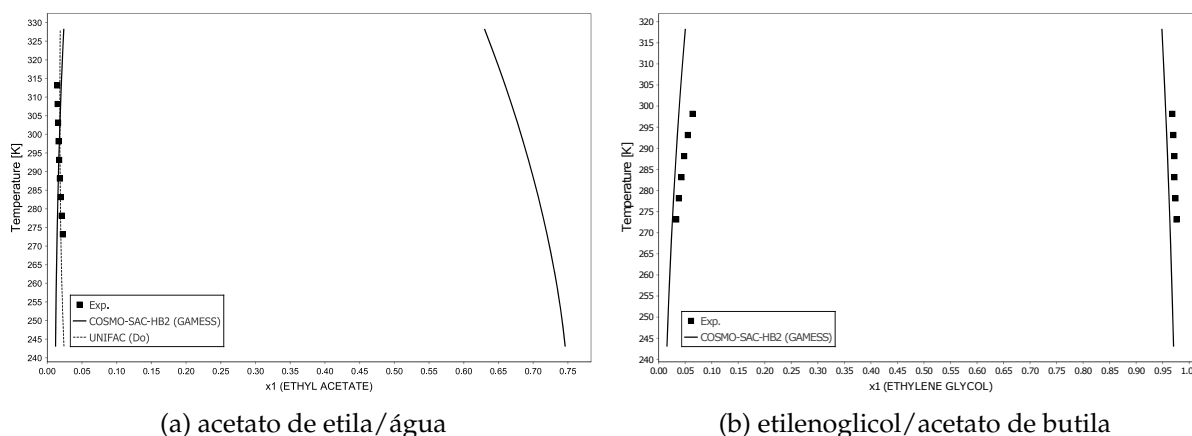


Figura 4.22: Diagramas de ELL experimentais e preditos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) para os sistemas: (a) acetato de etila/água em 101,325 kPa, (b) etilenoglicol/acetato de butila a 101,30 kPa.

Analisando as misturas ternárias de metanol/éster/água, o UNIFAC (Do) apresentou menores desvios no cálculo das composições dos líquidos. Com o aumento da cadeia do éster, ambos os modelos ficaram mais próximos dos dados experimentais. Na Figura 4.23 é apresentado o diagrama de ELL da mistura ternária metanol/acetato de metila/água, onde é possível verificar que o UNIFAC (Do) apresenta resultados mais próximos os experimentais, enquanto o COSMO-SAC-HB2 prevê uma região de imiscibilidade menor que a sugerida nos experimentos.

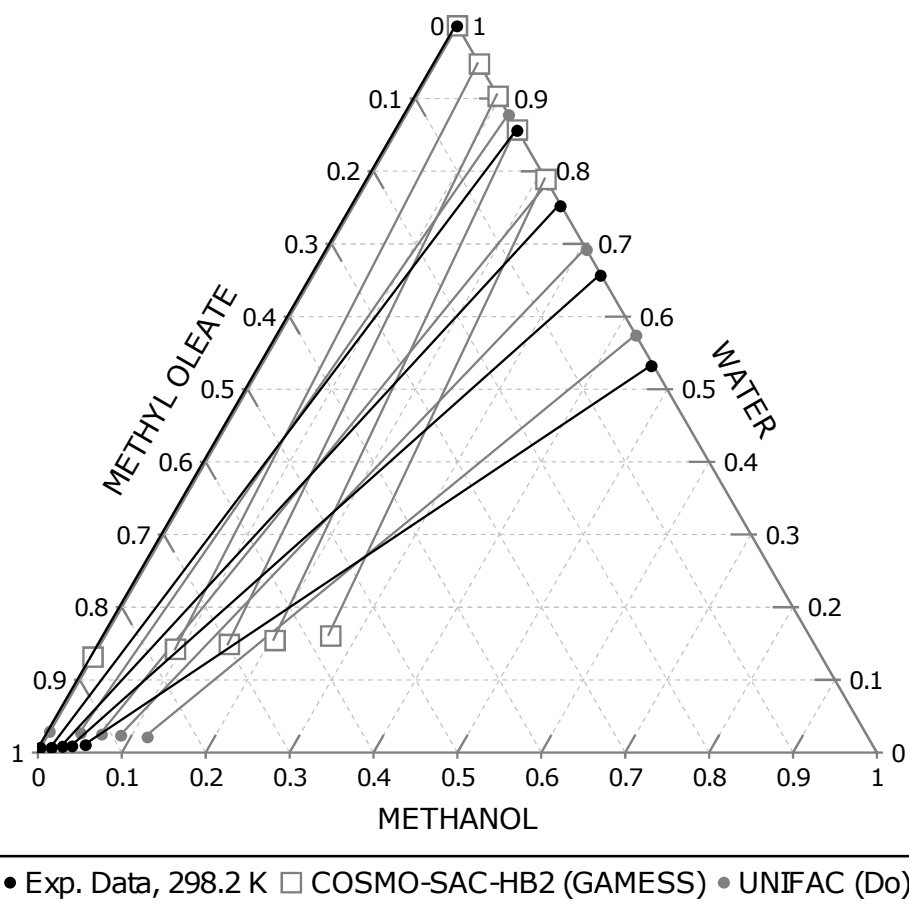


Figura 4.23: Diagrama de ELL experimental e predito com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) da mistura metanol/oleato de metila/água em 298,2 K.

Já para as misturas de etanol/éster/água, os melhores resultados foram alcançados com o COSMO-SAC-HB2, também mostrando tendência de diminuição dos desvios com o aumento da cadeia do éster. As misturas de glicerol/éster/água também apresentaram um desvio médio menor para o modelo COSMO-SAC-HB2. O diagrama de ELL da mistura entre glicerol/laurato de metila/água, é apresentada na Figura 4.24. Neste diagrama pode-se observar a grande concordância do COSMO-SAC-HB2 com os dados experimentais, inclusive na inclinação das linhas de amarração. O UNIFAC (Do) também foi capaz de prever o ELL, com resultados levemente inferiores ao COSMO-SAC-HB2.

Para a mistura de etanol/palmitato e etila/glicerol, desvios entre 0,1012 e 0,1433 foram possíveis com o COSMO-SAC-HB2 e entre 0,2559 e 0,2706 com o UNIFAC (Do). Este resultado confirma o pior desempenho do UNIFAC em sistemas envolvendo bi-

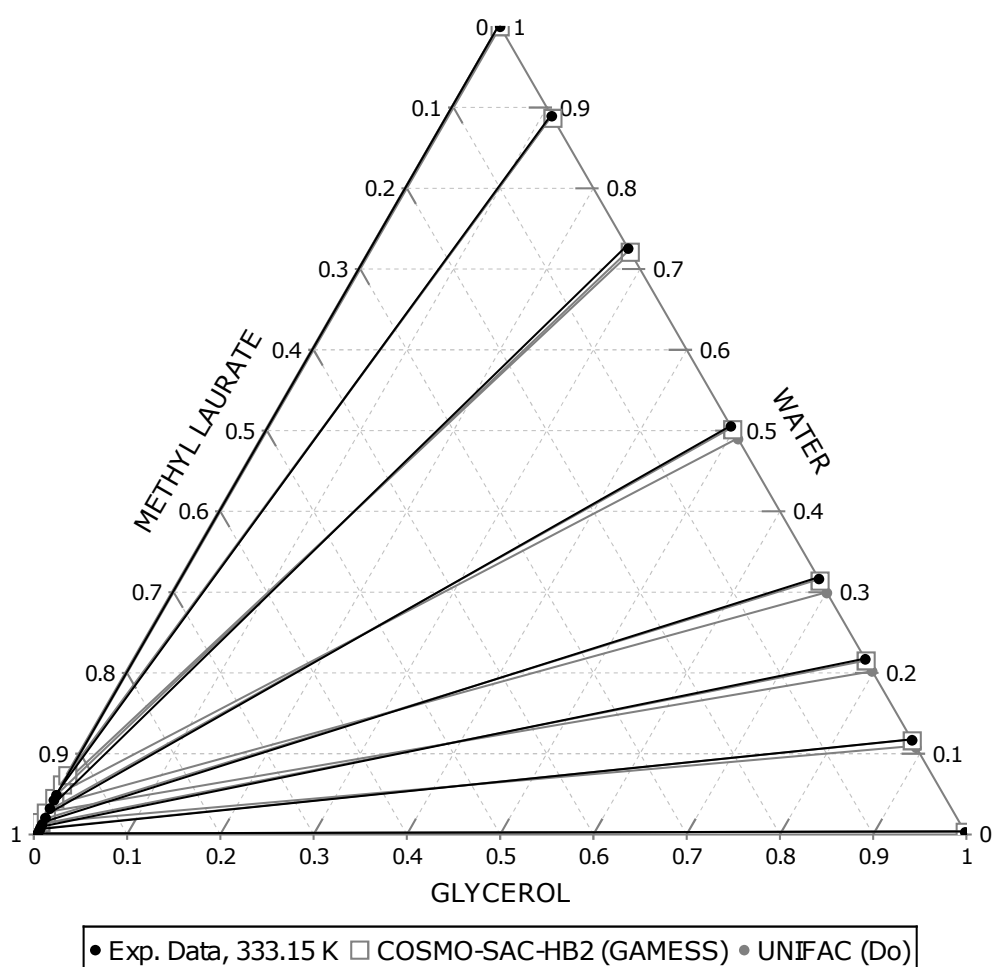


Figura 4.24: Diagrama de ELL experimental e predito com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) da mistura glicerol/laurato de metila/água em 333,15 K.

odiesel. Finalmente, o COSMO-SAC-HB2 é o modelo mais indicado para o cálculo do ELL dos sistemas ácido palmítico/etanol/água e ácido acético/acetato de etila/água, por apresentar desvios bem menores quando comparados aos resultados do UNIFAC (Do).

De forma resumida, os resultados médios de desvios no cálculo do ELL para as misturas presentes na Tabela 4.17 são mostrados na Figura 4.25.

Pelos resultados mostrados na Figura 4.25, pode-se perceber o melhor desempenho do COSMO-SAC-HB2 para a maioria dos sistemas relacionados ao biodiesel estudados. Para mistura de álcool/ésteres/água o UNIFAC (Do) mostrou menores desvios quando o metanol estava presente na mistura, enquanto do COSMO-SAC-HB2 se mostrou mais competente para as misturas contendo etanol e glicerol com diferentes ésteres e água.

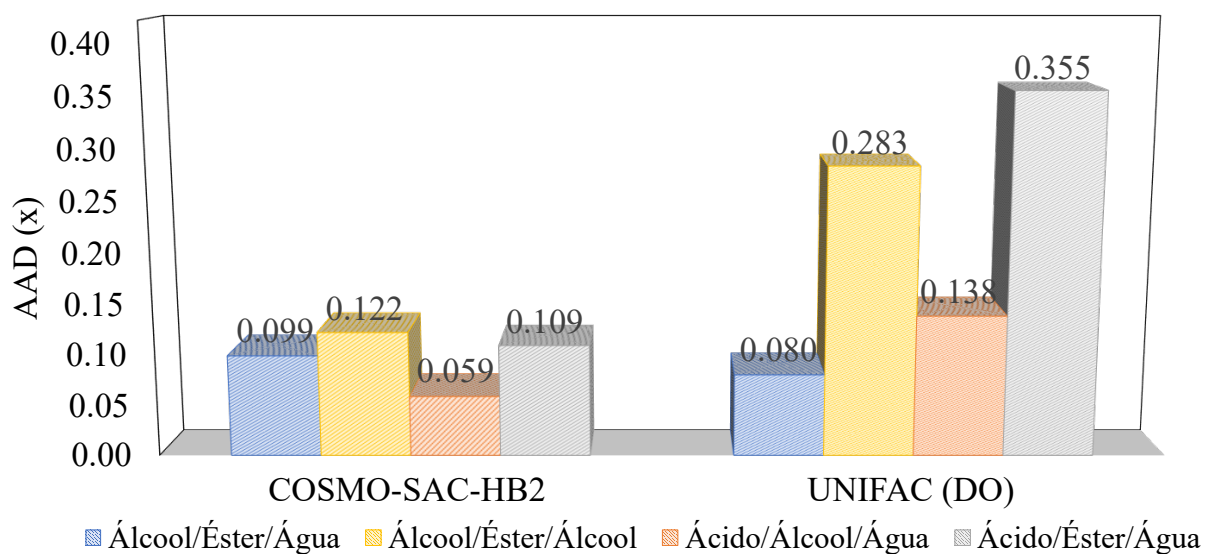


Figura 4.25: Análise quantitativa de desvios médios das composições calculadas no ELL de sistemas ternários relacionados ao biodiesel.

4.8 Análise global do ELV e ELL de misturas relacionadas a biocompostos e biodiesel

A fim de se ter uma ideia geral sobre o desempenho dos modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do) na predição do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas relacionados a biocompostos e biodiesel, na presente seção foi realizada uma análise global quantitativa dos resultados apresentados nas seções anteriores. No total foram estudados 234 sistemas, contabilizando 2437 pontos experimentais.

Na Figura 4.26 é apresentado desvio médio das predições de ELV de biocompostos e biodiesel com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do).

Pela Figura 4.26 pode-se perceber que ambos os modelos apresentam desempenho geral muito similar, com uma leve vantagem para o COSMO-SAC-HB2. Este resultado é muito marcante, uma vez que o COSMO-SAC-HB2 conta com um número de parâmetros extremamente baixo, quando comparado com as centenas de parâmetros de interação binária do UNIFAC (Do). Além disso, este resultado mostra que o COSMO-SAC-HB2 é uma alternativa viável para o estudo de sistemas relacionados a biocompostos e biodiesel, mesmo quando moléculas extremamente complexas estão presentes e quando não existem dados experimentais de equilíbrio de fases disponíveis

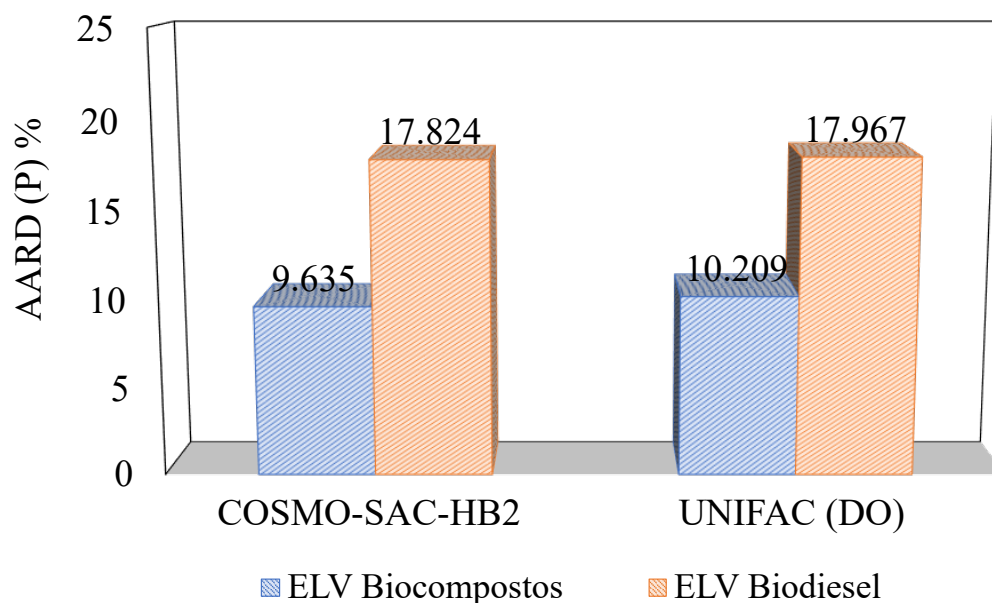


Figura 4.26: Análise quantitativa global de desvios médios obtidos no cálculo da pressão de equilíbrio, dos modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do), para o ELV de misturas binárias relacionadas a biocompostos e biodiesel.

na literatura para calibração de parâmetros binários.

Na Figura 4.27, temos a representação quantitativa global do desvio no cálculo da composição do ELL de todas as misturas binárias e ternárias isobáricas e isotérmicas estudadas, relacionadas a biocompostos e biodiesel.

Novamente, vemos que o COSMO-SAC-HB2 apresentou erro médio inferior aos modelos UNIFAC estudados. Para as misturas envolvendo biocompostos, o ELL foi calculado com o UNIFAC-LLE enquanto que para os sistemas relacionados a biodiesel, o ELL foi avaliado com o UNIFAC (Do). Além desta pequena diferença no desempenho global, vemos que ambos os modelos são capazes de calcular o ELL com mais precisão para os sistemas de biocompostos. As misturas envolvendo ésteres, principalmente os de cadeia longa, e ácidos carboxílicos levaram resultados piores na predição do ELL, que são os sistemas relacionados ao biodiesel.

Vale destacar mais uma vantagem do uso do modelo COSMO-SAC-HB2: todos os sistemas foram possíveis de serem avaliados e as altas não idealidades, requisito para a separação de fases líquidas, foi predita para todos os sistemas estudados. Com o modelo UNIFAC-LLE não foi encontrado ELL para as misturas envolvendo GVL

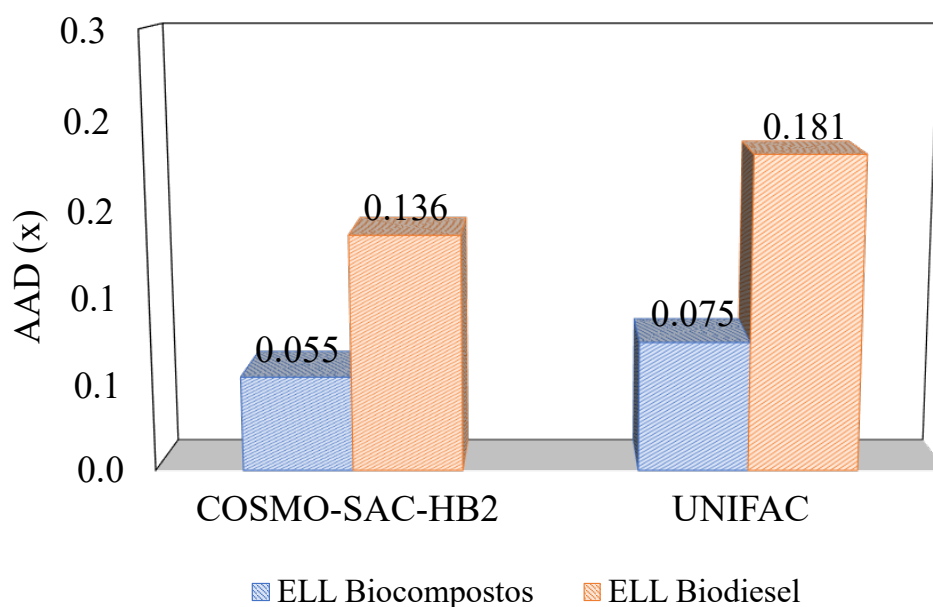


Figura 4.27: Análise quantitativa global de desvios AAD(x) calculados no ELL para todas as misturas binárias e ternárias relacionadas a biocompostos e biodiesel.

e GBL, enquanto que o modelo UNIFAC (Do) não apresentou solução de ELL para os sistemas envolvendo etilenoglicol. Em todos estes casos, os modelos UNIFAC resultam em comportamento próximo da idealidade, o que não é compatível com a realidade.

4.9 Entalpia de excesso

Além dos resultados de ELV e ELL, a predição da entalpia de excesso (h^E) de alguns sistemas foi comparada com dados experimentais da literatura. Foram estudados sistemas contendo os biocompostos THF, GBL e furfural, bem como sistemas relacionados ao biodiesel contendo acetato de metila, formato de etila, estearato de etila e propionato de etila.

Os dados experimentais das misturas estudadas estão apresentados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Dados experimentais de entalpia de excesso dos sistemas estudados.

Substâncias	NP	P (kPa)	T (K)	Referência
Misturas relacionadas a Biocompostos				
Biocomposto/Biocomposto				
THF/GBL	8	101,300	299,14	(RAMKUMAR et al., 1985)
Biocomposto/Álcool				
furfural/metanol	10	101,325	308,14	(NAOREM; SURI, 1989)
furfural/etanol	10	101,325	308,14	(NAOREM; SURI, 1989)
furfural/1-propanol	10	101,325	308,14	(NAOREM; SURI, 1989)
furfural/2-propanol	10	101,325	308,14	(NAOREM; SURI, 1989)
furfural/1-butanol	10	101,325	308,14	(NAOREM; SURI, 1989)
furfural/2-butanol	11	101,000	305,15	(NAOREM; SURI, 1989)
Biocomposto/Hidrocarboneto				
THF/benzeno	17	101,300	298,14	(SALAS et al., 1997)
THF/cicloexano	11	101,000	298,00	(LAFUENTE et al., 2001)
THF/n-hexano	19	101,325	298,15	(WANG et al., 2003)
THF/tolueno	117	101,325	298,15	(BROCOS et al., 1999)
THF/n-heptano	19	101,000	298,00	(WANG et al., 2002)
THF/n-decano	19	101,325	298,15	(WANG et al., 2003)
THF/n-dodecano	11	101,000	298,15	(WANG et al., 2004)
THF/n-tetradecano	10	101,300	298,14	(INGLESE et al., 1980)

Continua na próxima página.

Tabela 4.18 – Continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	T (K)	Referência
furfural/benzeno	19	101,325	298,14	(BATTLER; ROWLEY, 1985)
furfural/cicloexano	12	101,325	348,13	(NICOLAIDES; ECKERT, 1978)
furfural/tolueno	17	101,325	323,14	(NIST, 2020)
Biomposto/Ácido carboxílico				
THF/ácido acético	12	101,300	298,14	(WILHELM et al., 1982)
THF/ácido fórmico	11	101,300	298,14	(WILHELM et al., 1982)
THF/ácido hexanoico	10	101,300	298,14	(WILHELM et al., 1982)
Misturas relacionadas ao Biodiesel				
Álcool/Água				
1-propanol/água	23	101,200	353,13	(BYVALTSEV; PERELYGIN, 1970)
água/etilenoglicol	18	101,325	285,65	(KRACHT et al., 1999)
Éster/Água				
acetato de metila/água	23	101,325	298,14	(RICHON; VIALARD, 1976)
acetato de etila/água	21	101,325	298,14	(RICHON; VIALARD, 1976)
Álcool/Éster				
metanol/laurato de metila	19	700,000	363,15	(NIST, 2020)
metanol/formato de metila	14	101,300	298,15	(LOPEZ et al., 1992)
metanol/acetato de butila	8	101,325	293,14	(SIEG et al., 1951)
metanol/acetato de etila	15	298,136	101,33	(MURTI; WINKLE, 1958)

Continua na próxima página.

Tabela 4.18 – Continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	T (K)	Referência
metanol/formato de etila	15	298,136	101,33	(LOPEZ et al., 1992)
acetato de etila/etanol	21	101,325	298,15	(HU et al., 1997)
etanol/estearato de etila	19	101,000	310,14	(OTIN et al., 1988)
etanol/formato de metila	15	101,300	298,15	(LOPEZ et al., 1992)
etanol/formato de etila	11	101,325	318,14	(NAGATA et al., 1976)
etanol/laurato de etila	18	101,000	310,14	(OTIN et al., 1988)
etanol/acetato de propila	18	348,150	101,33	(LIEN et al., 2004)
1-propanol/propionato de etila	17	298,150	101,00	(LÓPEZ et al., 2000)
1-propanol/formato de etila	11	318,139	101,33	(NAGATA et al., 1976)
1-propanol/acetato de etila	9	298,144	101,33	(LOWELL; WINKLE, 1970)
1-propanol/acetato de butila	11	298,150	101,00	(KHANLARZADEH; ILOUKHANI, 2014)
				Ácido/Éster
ácido acético/acetato de etila	9	101,325	295,64	(LONGTIN, 1942)
ácido acético/acetato de butila	14	100,000	298,00	(BENDER et al., 1991)
				Álcool/Ácido
1-propanol/ácido acético	22	101,000	313,15	(LETYANINA et al., 2014)
etilenoglicol/ácido acético	19	101,000	323,15	(SCHMID et al., 2007a)
etanol/ácido acético	14	101,300	298,14	(ZHAO et al., 1989)

Os resultados dos cálculos de entalpia de excesso obtidos com os modelos termodinâmicos foram comparados com os dados apresentados na Tabela 4.18. Para o ponto máximo da curva de h^E foi determinado o desvio relativo na predição da entalpia, chamado aqui de AARD (h^E), onde $\text{AARD}(h^E) = (h_{exp}^E - h_{calc}^E)/h_{exp}^E$. Os valores dos desvios AARD (h^E) para cada sistema são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Desvios na predição da entalpia de excesso (AARD (h^E)) obtidos com os modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do).

Substâncias	T (K)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
		AARD (h^E)	AARD (h^E)	AARD (h^E)	AARD (h^E)
Misturas relacionadas a Biocompostos					
Biocomposto / Biocomposto					
THF/GBL	299,144	-0,504		1,202	
Biocomposto / Álcool					
furfural/metanol	308,142	-0,175		-0,068	
furfural/etanol	308,142	0,006		-0,029	
furfural/1-propanol	308,142	0,133		-0,004	
furfural/2-propanol	308,142	0,162		0,059	
furfural/1-butanol	308,142	0,021		-0,033	
furfural/2-butanol	305,150	0,095		-0,016	
Biocomposto / Hidrocarboneto					
THF/benzeno	298,144	-0,291		0,666	
THF/cicloexano	298,000	0,516		0,051	
THF/n-hexano	298,150	0,511		-0,019	
THF/tolueno	298,150	-0,104		1,106	
THF/n-heptano	298,150	0,522		-0,017	
THF/n-decano	298,150	0,496		-0,004	

continua na próxima página.

Tabela 4.19 – continuação da pagina anterior

Substâncias	T (K)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
		AARD (h^E)	AARD (h^E)	AARD (h^E)	AARD (h^E)
THF/n-dodecano	298,150	0,514		0,015	
THF/n-tetradecano	298,150	0,464		-0,041	
furfural/benzeno	298,144	-0,088		0,067	
furfural/cicloexano	348,131	-0,217		0,251	
furfural/tolueno	323,137	-0,098		-0,431	
Bicomposto/Ácido carboxílico					
THF/ácido acético	298,144	-2,331		0,962	
THF/ácido fórmico	298,144	-0,168		●	
THF/ácido hexanoico	298,144	-5,734		1,236	
Misturas relacionadas ao Biodiesel					
Álcool/Água					
1-propanol/água	353,129	0,518		0,107	
água/etilenoglicol	285,650	1,134		-0,126	
Éster/Água					
acetato de metila/água	298,144	0,205		-0,003	
acetato de etila/água	298,144	-0,034		-0,582	
Álcool/Éster					

continua na próxima página.

Tabela 4.19 – continuação da página anterior

Substâncias	T (K)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
		AARD (h^E)	AARD (h^E)	AARD (h^E)	AARD (h^E)
metanol/laurato de metila	363,150	0,129		0,156	
metanol/formato de metila	298,150	0,079		0,206	
metanol/acetato de etila	298,136	0,217		0,156	
metanol/formato de etila	298,150	0,112		0,215	
acetato de etila/etanol	298,150	0,411		-0,073	
etanol/estearato de etila	310,141	0,000		-0,058	
etanol/formato de metila	298,150	0,217		-0,010	
etanol/formato de etila	318,139	0,180		-0,163	
etanol/laurato de etila	310,141	0,116		-0,029	
etanol/acetato de propila	348,150	0,477		0,204	
1-propanol/propionato de etila	298,150	0,489		0,114	
1-propanol/formato de etila	318,139	0,267		-0,009	
1-propanol/acetato de etila	298,144	0,481		0,010	
1-propanol/acetato de butila	298,150	0,445		-0,036	
		Ácido/Éster			
ácido acético/acetato de etila	295,637	1,723		-1,013	
ácido acético/acetato de butila	298,000	0,682		0,675	

continua na próxima página.

Tabela 4.19 – continuação da pagina anterior

Substâncias	T (K)	COSMO-SAC-HB2		UNIFAC (Do)	
		AARD (h^E)	AARD (h^E)	AARD (h^E)	AARD (h^E)
Álcool/Ácido					
1-propanol/ácido acético	313,150	2,570		-1,318	
etilenoglicol/ácido acético	323,150	6,025		●	
etanol/ácido acético	298,144	3,536		0,149	

● Sem parâmetros de interação binária para o modelo UNIFAC (Do).

Conforme mostrado na Tabela 4.19, para a mistura THF/GBL, ambos os modelos apresentaram grande diferença entre a entalpia de excesso calculada e experimental. Enquanto o COSMO-SAC-HB2 superestimou o valor de h^E , o UNIFAC (Do) subestimou a entalpia.

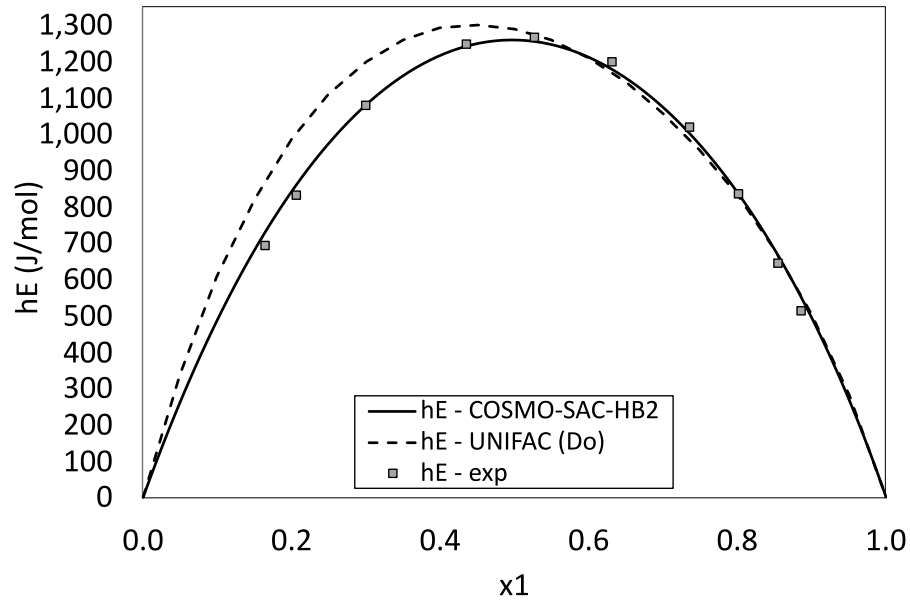
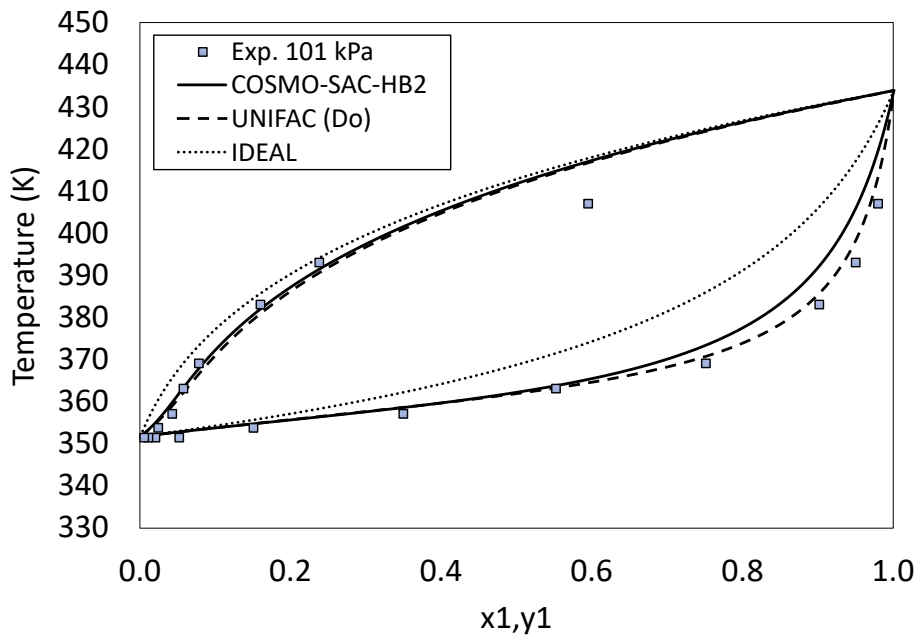
Para os sistemas de furfural e álcoois, o maior desvio para ambos os modelos, foi visto para furfural/2-propanol. Para a maioria dos casos, o COSMO-SAC-HB2 prevê entalpias de excesso menores que os experimentos enquanto o UNIFAC (Do) superestima os valores.

Para uma análise mais ampla da variação da entalpia de excesso destes sistemas, a Figura 4.28 mostra a curva de h^E do sistema furfural e etanol. Além disso, o diagrama de ELV também é mostrado. Junto aos dados experimentais, pode-se ver as predições com os modelos de atividade COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do).

Pela Figura 4.28 pode-se perceber que a boa concordância dos modelos com os dados de h^E gera boas predições do ELV da mistura furfural/etanol. Isto porque a entalpia de excesso está diretamente relacionada à dependência do coeficiente de atividade com a temperatura. Vale destacar que o COSMO-SAC-HB2 segue a tendência experimental para toda a faixa de composição desta mistura.

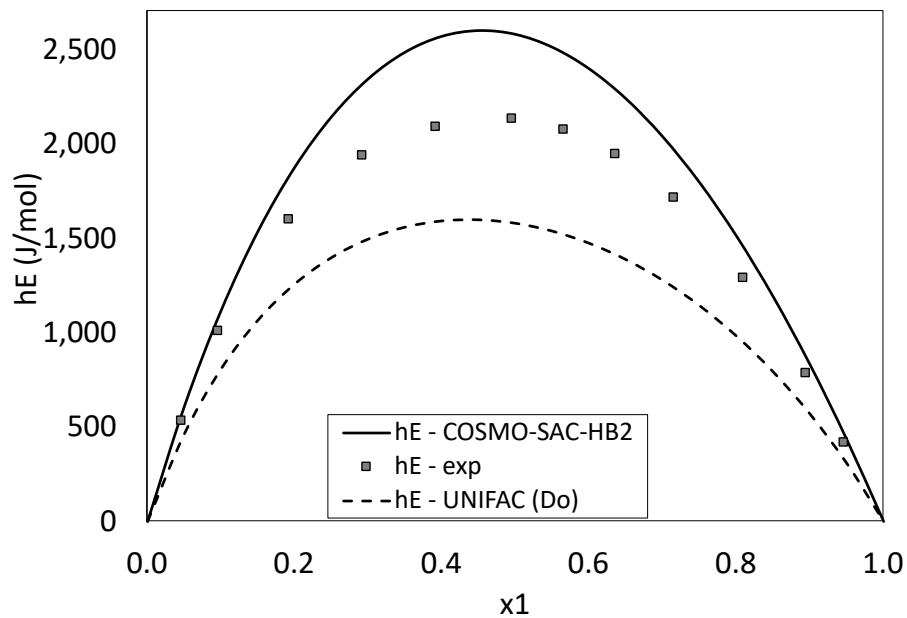
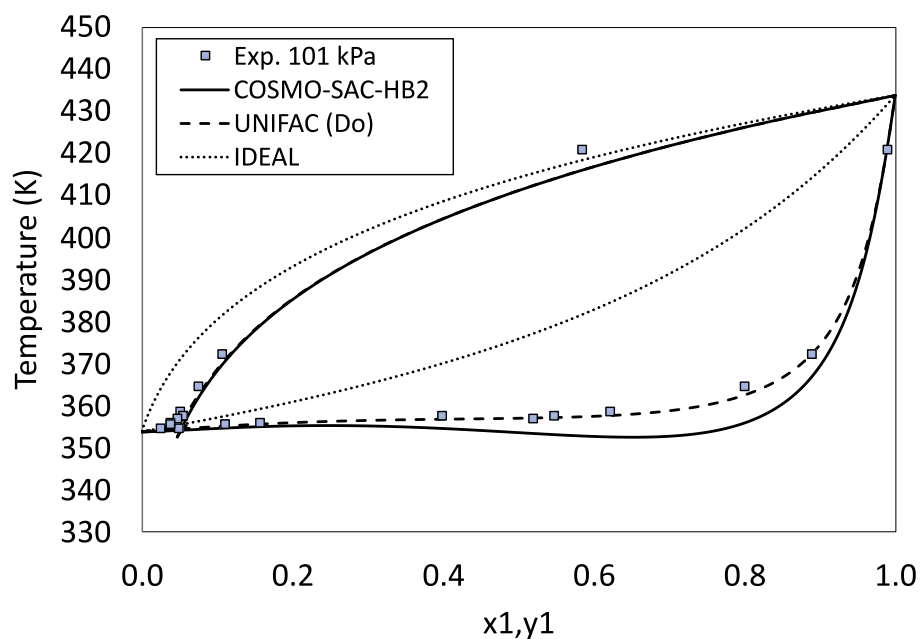
Para sistemas envolvendo THF e hidrocarbonetos, o modelo UNIFAC (Do) apresenta os menores desvios para a maioria dos sistemas. O COSMO-SAC-HB2 superestima os valores de h^E para misturas com aromáticos, benzeno e tolueno, enquanto subestima o h^E para os demais hidrocarbonetos com THF. Para o UNIFAC (Do) não é identificada uma tendência nos erros. Resultados melhores no cálculo de h^E com o UNIFAC (Do) são esperados, uma vez que dados experimentais de entalpia de excesso fazem parte do banco de dados utilizados para a estimação dos parâmetros do modelo. Esta estimação pode levar para um conjunto que minimize o erro geral na determinação desta propriedade fazendo com que os desvios aleatórios apareçam. Para sistemas de furfural e hidrocarbonetos, o modelo COSMO-SAC-HB2 se mostra similar ao UNIFAC (Do). Na Figura 4.29 são apresentadas as curvas de variação da entalpia de excesso com a composição da mistura furfural/ciclohexano e o seu diagrama de ELV.

É possível observar na figura Figura 4.29(a) os desvios de sinais opostos na pre-

(a) Entalpia de excesso (h^E)

(b) Equilíbrio Líquido-Vapor

Figura 4.28: Entalpia de excesso a 308,142K e diagrama de ELV a 101,00kPa da mistura furfural/etanol.

(a) Entalpia de excesso (h^E)

(b) Equilíbrio Líquido-Vapor

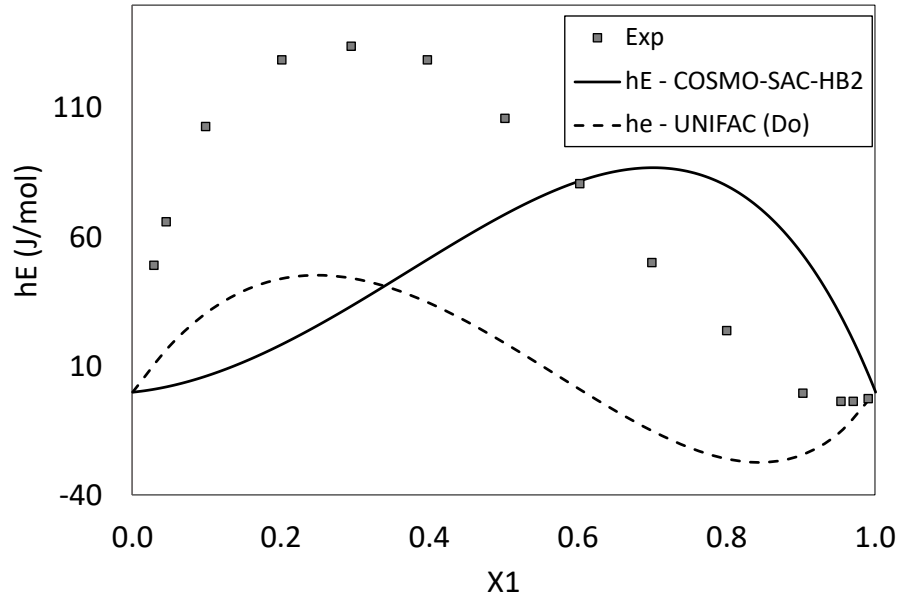
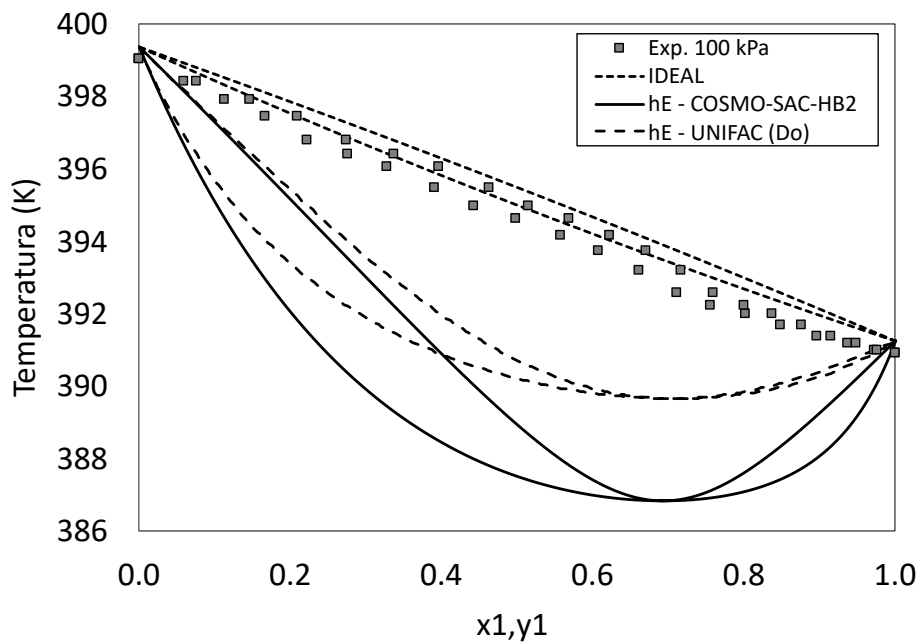
Figura 4.29: Entalpia de excesso a 348,131 K e diagrama de ELV a 101,325kPa da mistura furfural/cicloexano.

dição dos modelos. Apesar da não concordância dos cálculos com os dados, o UNIFAC (Do) correlaciona bem os dados de VLE, enquanto o COSMO-SC-HB2 apresenta um leve desvio na curva T-x do diagrama de VLE.

A entalpia de excesso das misturas de THF com ácidos carboxílicos não foram bem representadas pelo COSMO-SAC-HB2. O modelo sempre superestimou esta propriedade para estes sistemas. Uma possível interpretação para este resultado é o fato de que o modelo está considerando que as ligações de hidrogênio entre as moléculas dos ácidos estão sendo quebradas na presença do THF. Esta quebra pode gerar valores altos de h^E (SOARES; STAUDT, 2024). Experimentalmente, verifica-se que esta propriedade possui valores bem mais baixos que os preditos, levando a uma hipótese de que os ácidos carboxílicos permanecem em solução na forma de dímeros, sem interagir com o THF. Para corrigir este "problema" um estudo aprofundado sobre os ácidos carboxílicos em diferentes solventes precisa ser realizado, analisando o comportamento das propriedades termodinâmicas do sistema com a presença das diferentes formas que as moléculas podem assumir: monômeros, dímeros, trímeros ou outras. Para estes sistemas o UNIFAC (Do) apresentou grandes desvios, sempre subestimando os valores de h^E e não foi possível de ser avaliado para THF e ácido fórmico por falta de parâmetros de interação binária entre os grupos 42 (COOH) e 43 (HCOOH).

Para sistemas de álcool e água o UNIFAC (Do) apresentou menores desvios em h^E , enquanto os erros para misturas de água e ésteres o desvio foi aleatório. A entalpia de mistura de metanol com ésteres foi mais bem calculada com o modelo COSMO-SAC-HB2, enquanto os sistemas com etanol e 1-propanol foram melhor descritos com UNIFAC (Do).

Ambos os modelos apresentaram grandes desvios no cálculo de h^E para sistemas de ácidos carboxílicos com ésteres e álcoois. Provavelmente, não foi capturada a real apresentação dos componentes na solução, podendo os ácidos se apresentarem dimerizados na fase líquida na presença destes solventes. Para o sistema etilenoglicol/ácido acético, não foi possível avaliar o UNIFAC (Do) por falta de valores para os parâmetros de interação entre os grupos 20 (CHO) e 31 (CH₃NH). Na Figura 4.30 são apresentadas as curvas de entalpia de excesso e ELV para a mistura entre ácido acético/acetato de butila.

(a) Entalpia de excesso (h^E)

(b) Equilíbrio Líquido-Vapor

Figura 4.30: Entalpia de excesso a 298 K e diagrams de ELV a 100 kPa para a mistura ácido acético/acetato de butila.

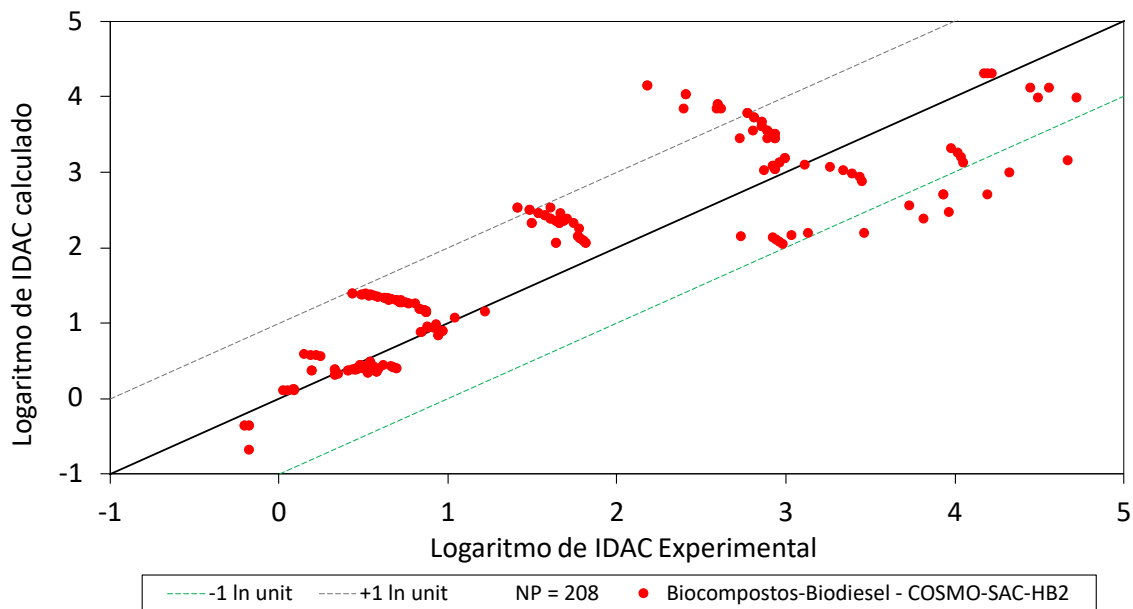
Pode-se novamente perceber pela Figura 4.30 que os modelos superestimam a interação entre as substâncias, enquanto a mistura apresenta uma não idealidade pequena. Pode-se dizer que a interação entre o ácido e o éster não é muito significativa, suportada pelos baixos valores de entalpia de excesso mostrados pelos dados experimentais. Nenhum modelo é capaz de representar corretamente o comportamento do sistema ácido acético/acetato de butila.

4.10 Coeficiente de atividade em diluição infinita - IDAC

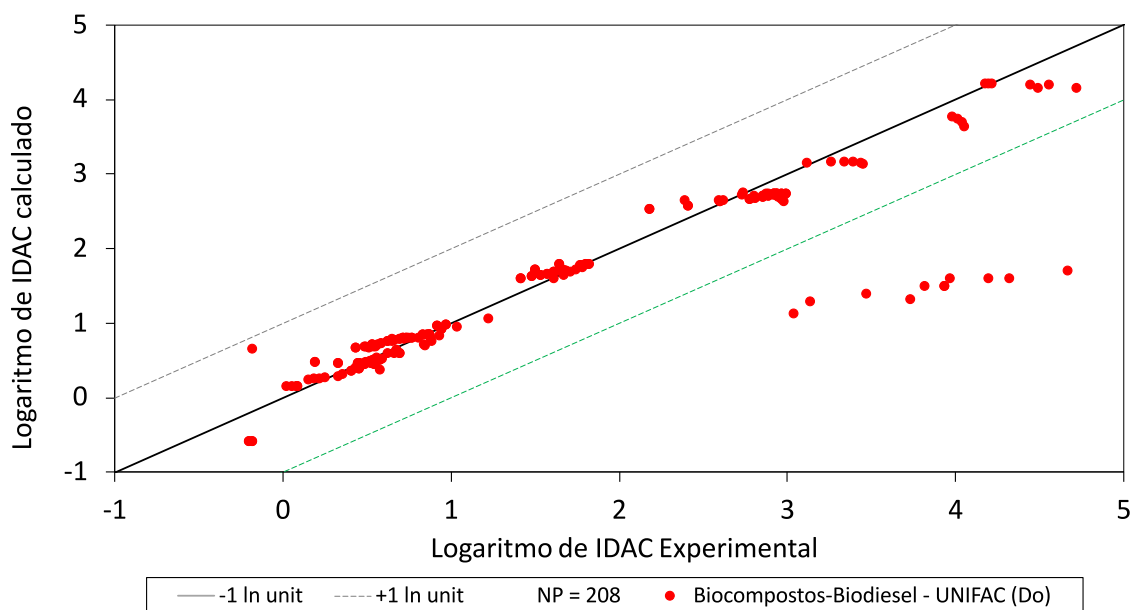
Para completar a análise da capacidade dos modelos em descrever misturas relacionadas a biodiesel e biocompostos, dados de experimentais de IDAC foram coletados e comparados a valores calculados pelos modelos COSMO-SAC-HB2 e UNIFAC (Do). 42 diferentes misturas foram analisadas, com um total de 208 pontos experimentais. Dentre os sistemas estudados nesta seção temos: THF/hidrocarbonetos, GBL/hidrocarbonetos, álcool/água, álcool/éster, álcool/ácido carboxílico, éster/água e ácido carboxílico/éster.

Na Figura 4.31 são apresentados gráficos de concordância entre os dados experimentais e os calculados pelos modelos. Espera-se que, quanto mais parecido forem os IDAC calculados dos valores experimentais, mais próximos fiquem os pontos da linha preta cheia, que é a diagonal. Ainda, nos gráficos da Figura 4.31 são apresentadas duas linhas pontilhadas correspondentes a mais e menos 1 unidade de logaritmo. Estas linhas indicam diferenças de uma ordem de grandeza entre os valores preditos e medidos, ajudando na análise dos resultados.

Analisando a dispersão dos pontos da Figura 4.31 pode-se ver que o UNIFAC (Do) apresenta melhor correlação com os valores experimentais para a grande maioria dos sistemas. A exceção são os sistemas envolvendo γ -butirolactona, cujos valores de IDAC calculados pelo UNIFAC (Do) são quase duas ordens de grandeza menores que os dados experimentais. Dentre as possíveis causas para a má performance do UNIFAC para estes sistemas pode-se citar: i) a dificuldade do modelo em representar molécula com múltiplos grupos funcionais na sua estrutura; ii) a falta de



(a) COSMO-SAC-HB2



(b) UNIFAC(Do)

Figura 4.31: Gráficos de correlação entre dados experimentais e valores calculados do logaritmo de IDAC utilizando os modelos (a) COSMO-SAC-HB2 e (b) UNIFAC (Do) (b).

dados experimentais deste sistema para a correlação de parâmetros de interação binária.

Sobre o desempenho do modelo COSMO-SAC-HB2, pode-se ver na Figura 4.31 que a grande maioria dos pontos se encontram dentro da margem de erro de uma ordem de grandeza. Os IDAC dos sistemas envolvendo a γ -butirolactona também foram subestimados pelo modelo, ficando sobre a linha verde tracejada. Pode-se ver também, que vários conjuntos de pontos apresentam tendência quase perpendicular com relação à diagonal. Estes conjuntos correspondem a dados de IDAC de álcoois em água (metanol/água, etanol/água, n-propanol/água) e ésteres em água (acetato de metila/água, formato de etila/água) em diferentes temperaturas. O COSMO-SAC-HB2 falha em descrever a tendência de variação dos IDAC com a temperatura, muito provavelmente devido a não consideração de outros efeitos na interação entre a água e estes componentes, como o fenômeno de cooperação nas ligações de hidrogênio.

Pela análise da dispersão geral dos pontos da Figura 4.31 tem-se que o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,73$, enquanto o modelo UNIFAC (Do), $R^2 = 0,72$.

4.11 Estudo preliminar do ELV de misturas de ácidos carboxílicos

Com base nas observações dos resultados de cálculo das propriedades termodinâmicas das misturas de ácidos carboxílicos com o modelo COSMO-SAC-HB2, é possível levantar a hipótese de que estas substâncias não se apresentam na forma molecular em qualquer mistura. A presença de ácidos carboxílicos na forma de dímeros causa um grande impacto nos seus perfis σ e, conseqüentemente, nas interações calculadas na mistura. Por isto, um estudo preliminar do impacto da presença deste dímeros no cálculo do equilíbrio líquido-vapor foi realizado nesta seção.

Como metodologia de avaliação do efeito de dimerização, foi estudado o ELV de misturas contendo ácidos com água, hidrocarbonetos, álcoois e cetonas. Para cada caso, foi calculado o ELV considerando que todo o ácido se encontra na forma mole-

cular e depois, na forma dimerizada. A comparação destas respostas com os dados experimentais de ELV puderam indicar como os ácidos se comportam em diferentes misturas. Vale destacar que, em todos os ELV calculados, a fase vapor foi assumida ideal. Isto quer dizer que não foi considerada a dimerização dos ácidos na fase vapor. No trabalho de Kang et al. (2020) os autores abordaram ácidos carboxílicos com COSMO-SAC usando uma energia especial de formação de ligações de hidrogênio, mas aparentemente os autores ignoraram a dimerização na fase de vapor. Uma abordagem mais consistente foi proposta por Sachsenhauser et al. (2014), com dimerização nas fases líquida e vapor. Ao fazer isso, são obtidos resultados muito melhores, no entanto, o método também introduz uma constante de dimerização dependente da temperatura. Um método com uma natureza preditiva mais forte seria desejável e deveria ser desenvolvido em trabalhos futuros.

Antes da avaliação do ELV, foi necessária a geração dos perfis σ dos dímeros dos ácidos estudados. Como exemplo, são apresentados na Figura 4.32 as estruturas e perfis σ do ácido n-butírico.

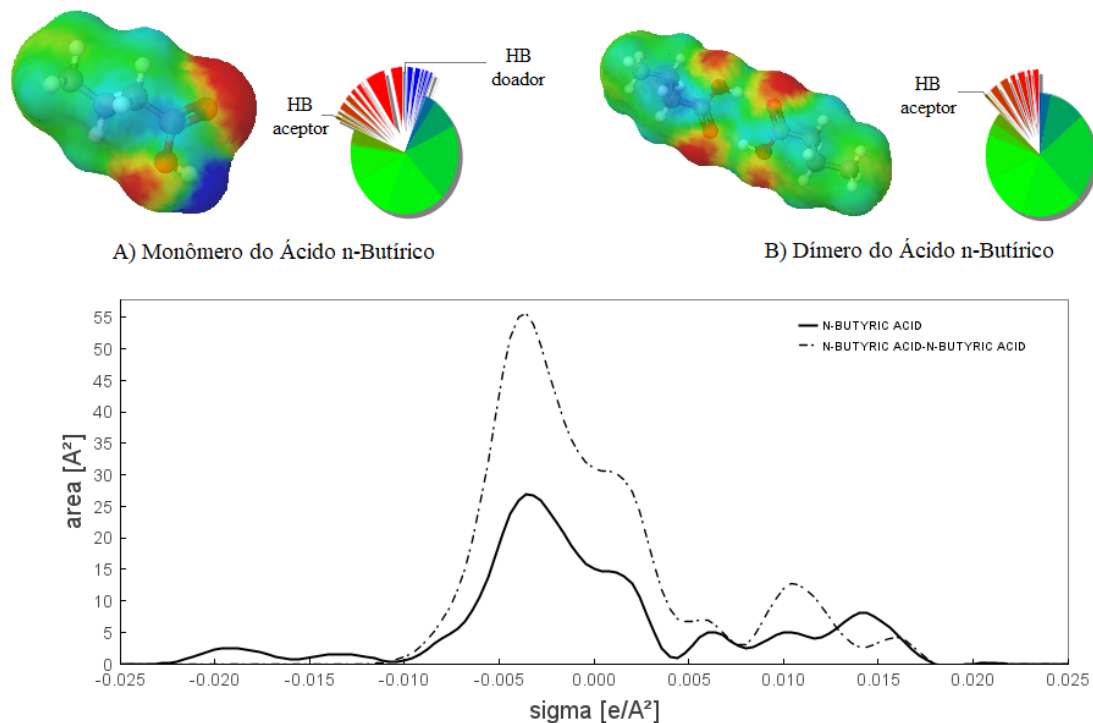


Figura 4.32: Superfícies COSMO, gráficos de pizza com cargas aparentes e perfis σ do ácido n-butírico: (a) monômero, (b) dímero.

Com a análise da Figura 4.32 fica clara a diferença no perfil σ do ácido n-butírico comparando a forma monomérica e dimerizada. Pelo gráfico de pizza com a distribuição das cargas superficiais, vê-se na forma molecular regiões aceptora e doadora de ligação de hidrogênio, enquanto que na forma de dímero, apenas as regiões receptoras correspondentes aos elétrons dos átomos de oxigênio. Esta diferença causa um impacto grande no cálculo do termo residual do coeficiente de atividade pelo modelo COSMO-SAC-HB2, levando a grandes diferenças nos equilíbrios de fases preditos.

Na Tabela 4.20 são apresentadas as moléculas de dímeros dos ácidos carboxílicos estudadas.

Tabela 4.20: Ácidos carboxílicos investigados na forma dimerizada.

Ácido carboxílico	Formula	MM (g/mol)	CAS	Referências
ácido fórmico	$C_2H_4O_4$	92,0508	14 523-98-9	(NIST, 2020)
ácido n-butírico	$C_4H_8O_2$	88,1051	107-92-6	(REGYSTER, 2023)
ácido acético	$C_4H_8O_4$	120,1039	6993-75-5	(NIST, 2020)
ácido propiônico	$C_6H_{12}O_4$	148,1571	32 574-16-6	(NIST, 2020)

Na Tabela 4.21 são apresentados os dados experimentais de ELV isobáricos de misturas binárias de ácidos carboxílicos. Na Tabela 4.22 são apresentados os dados experimentais de ELV isotérmicos de misturas binárias contendo ácidos carboxílicos.

Tabela 4.21: Dados experimentais de ELV isobáricos de misturas binárias contendo ácidos carboxílicos.

Substâncias	NP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referências
Ácido/Ácido				
ácido fórmico/ácido acético	30	101,00	373,92 - 390,54	(FU et al., 1987)
ácido fórmico/ácido propiônico	19	101,00	374,83 - 408,67	(TAMIR; WISNIAK, 1975)
ácido fórmico/ácido butírico	4	101,33	385,62 - 407,43	(ARISTOVICH et al., 1962)
ácido acético/ácido butírico	23	101,00	391,17 - 412,07	(TAMIR; WISNIAK, 1975)
ácido butírico/ácido propiônico	16	101,32	351,46 - 389,53	(IONESCU et al., 1993)
Ácido/Cetona				
ácido fórmico/acetona	6	101,32	337,93 - 366,43	(GREWER; SCHMIDT, 1973)
ácido acético/2-butanona	40	101,00	352,98 - 383,83	(FU et al., 1986)
	46	101,00	352,98 - 383,83	(XIE et al., 2009)
Ácido/Álcool				
ácido acético/metanol	5	77,30	339,25 - 365,75	(NAVARRO-ESPINOSA et al., 2010)
	23	94,30	351,46 - 389,53	(MACARRON, 1959)
	20	94,56	336,12 - 383,03	(RIUS et al., 1959)
	20	101,00	338,15 - 390,15	(GAO et al., 2010)
ácido acético/etanol	7	2,60	285,01 - 300,71	(CUI et al., 1994)
	5	5,30	293,63 - 313,13	(CUI et al., 1994)
	10	8,00	300,25 - 320,31	(REICHL et al., 1998)
	11	50,00	335,65 - 366,65	(RIUS et al., 1959)
	16	94,41	351,92 - 385,93	(ZHU et al., 2013b)
	23	101,33	351,46 - 389,53	(ZHU et al., 2013b)

Continua na próxima página.

Tabela 4.21 – continuação da página anterior

Substâncias	NIP	P (kPa)	Intervalo de T (K)	Referências
n-propanol/ácido acético	14	93,99	387,22 - 370,42	(MACARRON, 1959)
ácido propiónico/metanol	20	101,00	337,07 - 414,15	(GAO et al., 2010)
Ácido/Hidrocarboneto				
ácido propiónico/n-heptano	17	101,33	392,93 - 409,93	(MALIJEVSKÁ; VLČKOVÁ, 1985)
ácido butírico/n-octano	17	101,30	398,83 - 434,71	(RADWAN; HANINA, 1976)
Ácido/Água				
	8	13,33	322,25 - 329,15	(PENG et al., 2009)
	15	26,67	339,65 - 350,85	(PING et al., 2011)
ácido acético/água	34	100,00	372,80 - 390,55	(VERCHER et al., 2001)
	22	101,10	373,27 - 389,87	(LUO et al., 2007)
	24	101,33	373,31 - 386,54	(CALVAR et al., 2005)
	11	13,33	324,83 - 354,02	(OLSON et al., 2008)
	24	26,66	339,42 - 373,12	(RIVENQ, 1961)
ácido propiónico/água	14	40,00	349,02 - 349,09	(OLSON et al., 2008)
	24	53,33	356,02 - 392,43	(RIVENQ, 1961)
	8	101,32	373,02 - 411,33	
ácido butírico/água	8	101,33	372,52 - 393,93	(ARISTOVICH et al., 1962)

Tabela 4.22: Dados experimentais de ELV isotérmicos de misturas binárias contendo ácidos carboxílicos.

Substâncias	NP	T (kPa)	Intervalo de P (K)	Referências
Ácido/Ácido				
ácido fórmico/ácido acético	8	343,20	20,20 - 37,20	(MIYAMOTO et al., 2001)
ácido fórmico/ácido propiónico	9	343,20	7,20 - 37,30	(MIYAMOTO et al., 2001)
ácido acético/ácido propiónico	9	313,19	1,53 - 4,31	(MIKHAILOVA; MARKUZIN, 1982)
	9	343,20	6,70 - 18,40	(MIYAMOTO et al., 2001)
ácido acético/ácido butírico	9	358,20	5,00 - 34,10	(MIYAMOTO et al., 2001)
ácido butírico/ácido propiónico	10	358,20	4,80 - 12,60	(MIYAMOTO et al., 2001)
Ácido/Cetona				
ácido acético/acetona	9	303,13	6,91 - 32,46	(MEEHAN; MURPHY, 1965)
	9	313,13	6,59 - 48,28	
	9	323,13	18,02 - 71,11	
ácido acético/2-butanona	12	303,14	3,86 - 15,00	(DALLOS et al., 1986)
	14	323,14	8,18 - 34,98	
ácido propiónico/2-butanona	9	323,20	3,00 - 35,80	(MIYAMOTO et al., 2001)
ácido butírico/acetona	6	293,14	5,60 - 23,95	(WEISSENBERGER et al., 1926)
Ácido/Álcool				
ácido fórmico/n-butanol	9	308,14	2,47 - 7,77	(WAGNER, 1979)
ácido acético/metanol	19	298,15	2,12 - 16,88	(S HORSTMANN, T PÖPKEN, 2001)
	9	308,14	5,30 - 20,64	(WAGNER et al., 1980)
	9	318,14	8,55 - 33,89	(S HORSTMANN, T PÖPKEN, 2001)
	15	323,15	7,67 - 55,53	

Continua na próxima página.

Tabela 4.22 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	T (kPa)	Intervalo de P (K)	Referências
	4	323,13	18,02 - 71,11	(ARLT, 1999)
	19	298,15	2,11 - 7,71	(BRANDT et al., 2014)
ácido acético/etanol	12	308,14	3,87 - 10,63	(WAGNER et al., 1980)
	13	318,14	6,37 - 17,65	(MIYAMOTO et al., 2001)
	9	323,15	8,20 - 29,60	(MIYAMOTO et al., 2001)
etilenoglicol/ácido acético	15	363,15	1,38 - 39,66	(SCHMID et al., 2007b)
	18	298,14	0,52 - 17,04	
ácido propiônico/metanol	34	300,06	7,39 - 18,78	(APELBLAT; KOHLER, 1976)
	33	308,20	0,95 - 28,02	
	34	318,15	17,67 - 44,54	
ácido propiônico/etanol	9	323,20	3,00 - 30,20	(MIYAMOTO et al., 2001)
	18	301,74	0,18 - 20,56	
ácido butírico/metanol	18	308,25	0,27 - 28,10	(APELBLAT; KOHLER, 1976)
	17	312,61	2,23 - 34,62	
Ácido/Hidrocarboneto				
ácido fórmico/p-xileno	16	298,14	1,48 - 6,38	(LAKHANPAL et al., 1975)
	22	293,14	4,73 - 5,12	(WERNER, 1965)
	26	298,14	6,21 - 14,25	(LARK et al., 1984)
ácido acético/n-heptano	15	303,14	18,02 - 71,11	(MARKUZIN; PAVLOVA, 1971)
	14	323,13	9,01 - 12,64	
ácido acético/n-hexano	9	313,20	10,50 - 37,30	(MIYAMOTO et al., 2000)
ácido propiônico/n-hexano	9	313,20	4,20 - 37,20	(MIYAMOTO et al., 2000)

Continua na próxima página.

Tabela 4.22 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	T (kPa)	Intervalo de P (K)	Referências
ácido propiónico/n-octano	36	99,99	3,08 - 18,88	(RADWAN; HANNA, 1976)
Ácido / Água				
ácido fórmico/água	7	333,12	15,07 - 52,06	(VREVSKII et al., 1927)
	9	353,12	37,14 - 52,06	
ácido acético/água	10	303,13	1,79 - 2,28	(LAZEEVA; MARKUZIN, 1973)
	10	313,14	5,25 - 7,20	
	10	353,13	31,73 - 45,92	
ácido propiónico/água	8	313,13	4,09 - 7,37	(BRAZAUSKIENE et al., 1965)
	8	323,13	6,41 - 12,29	
	17	333,12	4,91 - 20,06	
	18	353,13	19,53 - 47,91	
	17	363,13	28,93 - 71,20	
	15	373,07	25,37 - 102,96	(RAFFLENBEUL et al., 1978)

Com os dados experimentais listados nas Tabelas 4.21 e 4.22 foram determinados os desvios na pressão de bolha e composição da fase vapor obtidos com o modelo COSMO-SAC-HB2 utilizando duas abordagens para a representação dos ácidos: (I) considerando que os ácidos carboxílicos se encontram na solução na forma molecular (monômero); e (II) considerando que os ácidos se encontram em solução totalmente dimerizados. Na tabela Tabela 4.23 são apresentados os desvios de predição com o modelo COSMO-SAC-HB2 para os ELV isobáricos.

Tabela 4.23: Desvios médios relativos e absolutos obtidos com o modelos COSMO-SAC-HB2 para o ELV isobárico de misturas de ácidos carboxílicos, considerando: (I) ácido na forma molecular (monômero) e (II) ácido totalmente dimerizado em solução.

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2 (I) ▲		COSMO-SAC-HB2 (II) *	
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AAD (y)
Ácido/Ácido						
ácido fórmico/ácido acético	30	101,00	0,004	0,0440	0,004	0,0436
ácido fórmico/ácido propiónico	19	101,00	0,049	0,0877	0,044	0,0861
ácido fórmico/ácido butírico	3	101,33	0,162	0,1313	0,179	0,1331
ácido acético/ácido butírico	4	101,33	0,042	0,0697	0,040	0,0684
ácido acético/ácido propiónico	23	101,00	0,013	0,0391	0,012	0,0388
ácido butírico/ácido propiónico	16	101,32	0,038	0,0262	0,036	0,0263
Ácido/Cetona						
ácido fórmico/acetona	6	101,32	0,499	0,0877	0,303	0,0629
ácido acético/2-butanone	40	101,00	0,068	0,0519	0,006	0,0249
	46	101,30	0,063	0,0499	0,030	0,0202
Ácido/Álcool						
ácido acético/metanol	5	77,30	0,092	0,0526	0,397	0,1255
	23	94,30	0,070	0,0146	0,336	0,1059
	20	94,56	0,072	0,0152	0,342	0,1012
ácido acético/etanol	20	101,00	0,120	0,232	0,232	0,1119
	7	2,60	0,050	0,0168	0,488	0,1414
	5	5,30	0,035	0,0249	0,380	0,1202
10	8,00	0,056	0,0153	0,444	0,1119	

Continua na próxima página.

Tabela 4.23 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	P (kPa)	COSMO-SAC-HB2 (I) ▲		COSMO-SAC-HB2 (II) *	
			AARD (P)	AAD (y)	AARD (P)	AAD (y)
	11	50,00	0,049	0,0289	0,328	0,1414
	16	94,41	0,030	0,0186	0,344	0,1332
	23	101,33	0,054	0,0162	0,396	0,0803
n-propanol/ácido acético	14	93,99	0,060	0,0277	0,325	0,1033
ácido propiônico/metanol	20	101,30	0,157		0,305	
Ácido/Hidrocarboneto						
ácido propiônico/n-heptano	17	101,33	0,698	0,2195	0,081	0,0229
ácido butírico/n-octano	17	101,30	0,390	0,1651	0,165	0,0327
Ácido/Água						
	8	13,33	0,076	0,0196	0,424	0,1841
	15	26,67	0,087	0,0277	0,494	0,1784
	34	100,00	0,065	0,0161	0,422	0,1508
	22	101,10	0,058	0,0171	0,433	0,1787
	24	101,33	0,060	0,0277	0,475	0,1326
	24	13,33	0,108	0,0343	0,648	0,2175
	24	26,67	0,099	0,0312	0,607	0,2146
ácido propiônico/água	14	40,00	0,009		0,546	
	24	53,33	0,074	0,0262	0,558	0,1927
	24	101,32	0,078	0,0232	0,484	0,1893
ácido butírico/água	8	101,33	0,175	0,0261	0,684	0,1256

▲ COSMO-SAC-HB2 (I) utilizando monômeros de ácidos carboxílicos nos cálculos de ELV

* COSMO-SAC-HB2 (II) utilizando dímeros de ácidos carboxílicos nos cálculos de ELV

Na Figura 4.33 são mostrados os desvios médios no cálculo da pressão de equilíbrio obtidos com o COSMO-SAC-HB2 e as duas formas de representação dos ácidos em solução. Para cada tipo de mistura foi calculado o erro médio com base nos resultados da Tabela 4.23.

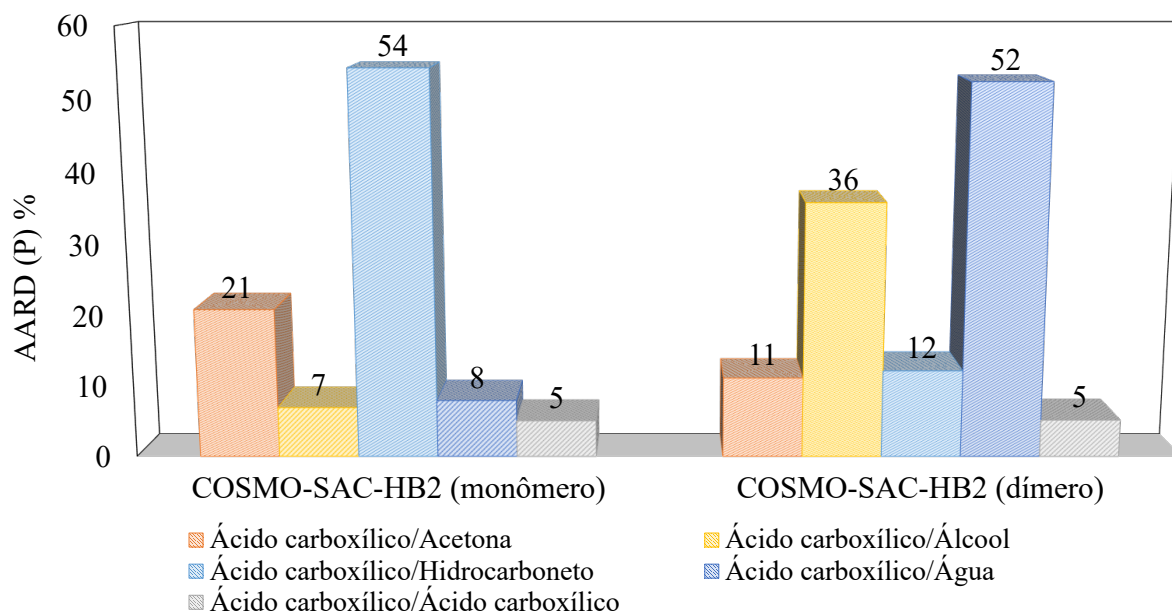


Figura 4.33: Análise quantitativa de desvios médios no cálculo da pressão de ELV isobárico com o modelo COSMO-SAC-HB2, utilizando diferentes formas de representação dos ácidos carboxílicos.

Pela Figura 4.33, pode-se perceber as metodologias alternam os menores desvios no cálculo do ELV. Porém, alguns resultados merecem maior discussão: em misturas com álcoois e água, o ELV parece ser muito mais bem representado com os ácidos na sua forma molecular. Isto pode indicar que as interações do ácido com os álcoois e com a água podem ser preferenciais frente às ligações de hidrogênio entre ácidos. Já para misturas de ácidos com hidrocarbonetos, os desvios com a representação dime-rizada leva a erros na pressão de bolha do sistema muitíssimo menores, indicando que, na presença de um solvente apolar os ácidos tendem a permanecer unidos. Os resultados com acetona e misturas de ácidos carboxílicos não são tão conclusivos. Obviamente, em todos os sistemas espera-se que os ácidos possam se encontrar em frações intermediárias das espécies utilizadas na análise deste trabalho, e não necessariamente totalmente dimerizados ou totalmente na forma molecular. Um estudo mais

detalhado, com a inclusão da "reação de dimerização" no cálculo do equilíbrio de fases poderia determinar a fração de ácido que se encontra em cada forma, com variação da composição do sistema, componentes da mistura e temperatura.

Na Figura 4.34 são apresentados os diagramas de ELV do sistema ácido acético/2-butanona e a predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na forma molecular ou dimerizada.

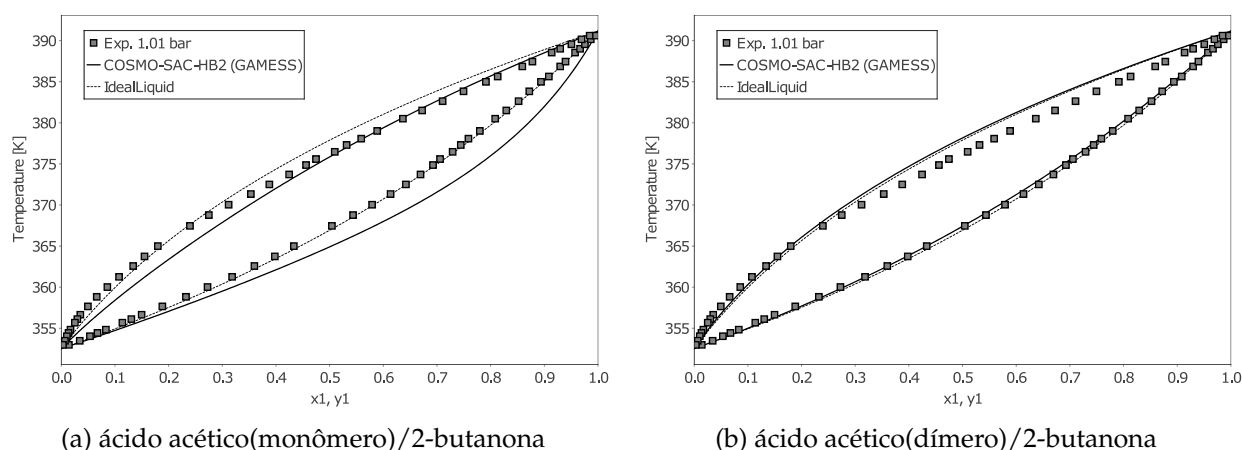


Figura 4.34: Diagramas de ELV do sistema ácido acético/2-butanona e predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na (a)forma molecular e (b)dimerizada.

Observando a Figura 4.34 pode-se perceber que a predição fica levemente melhor considerando o ácido acético na forma dimerizada na presença da 2-butanona. A curva T-x1 se aproxima mais dos dados experimentais, principalmente na região de maiores composições do ácido.

Na Figura 4.35 é apresentado o diagrama de ELV para a mistura de ácido n-butírico e água e as predições com o modelo COSMO-SAC-HB2.

Os resultados da Figura 4.35 mostram que, em água, o ácido n-butírico parece se encontrar majoritariamente na forma molecular ou monomérica. A não concordância absoluta com o ELV experimental pode indicar que uma fração do ácido pode estar dimerizada nesta mistura. Por outro lado, a consideração de que o ácido n-butírico está totalmente dimerizado na água leva à previsão de um ELL para o sistema (linhas que se cruzam no diagrama de ELV) com o modelo COSMO-SAC-HB2. Isto não é

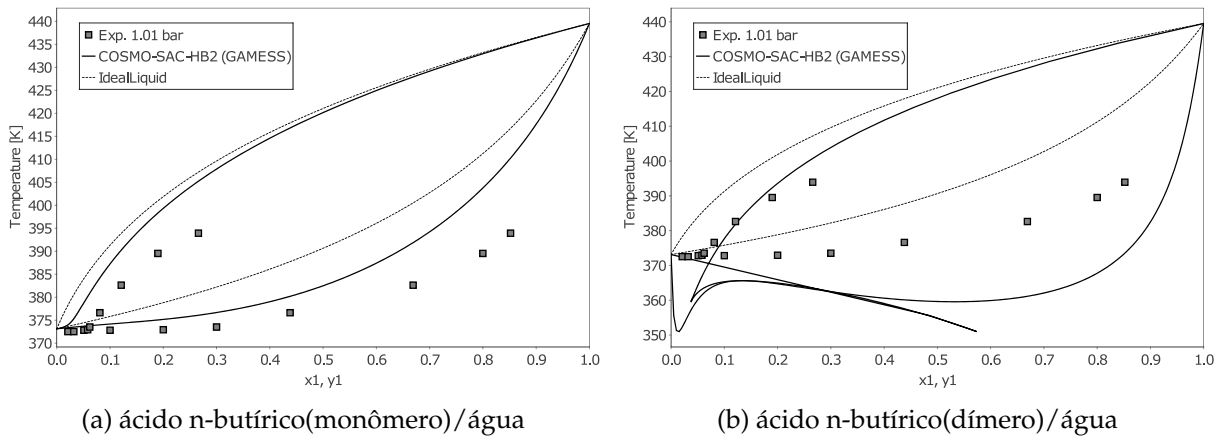


Figura 4.35: Diagramas de ELV do sistema ácido n-butírico/água e predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na (a)forma molecular e (b)dimerizada.

evidenciado pelos dados experimentais. Neste caso, uma abordagem mais sofisticada, que considere proporções intermediárias entre as formas e que leve em consideração a não idealidade da fase vapor, pode levar a resultados de ELV mais condizentes com a realidade.

Na tabela Tabela 4.24 são apresentados os desvios de predição com o modelo COSMO-SAC-HB2 para os ELV isotérmicos.

Tabela 4.24: Desvios médios relativos e absolutos obtidos com o modelos COSMO-SAC-HB2 para o ELV isotérmico de misturas de ácidos carboxílicos, considerando: (I) ácido na forma molecular (monômero) e (II) ácido totalmente dimerizado em solução.

Substâncias	NP	T (K)	COSMO-SAC-HB2 (I) ▲			COSMO-SAC-HB2 (II) *		
			AARD (P)	AAD (y)	AAD (P)	AAD (P)	AAD (y)	AAD (y)
Ácido/Ácido								
ácido fórmico/ácido acético	8	343,20	0,017	0,0392	0,019	0,0389		
ácido fórmico/ácido propiônico	9	343,20	0,048	0,0801	0,047	0,0797		
ácido acético/ácido propiônico	9	313,19	0,088	0,0815	0,087	0,0808		
	9	343,20	0,027	0,0430	0,023	0,0420		
ácido acético/ácido butírico	9	358,20	0,118	0,0771	0,116	0,0762		
ácido butírico/ácido propiônico	10	358,20	0,047	0,0356	0,050	0,0363		
Ácido/Cetona								
	9	303,13	0,063	0,0155	0,024	0,0071		
ácido acético/acetona	9	313,13	0,064	0,0267	0,027	0,0127		
	9	323,13	0,044	0,0336	0,032	0,0206		
ácido acético/2-butanona	12	303,14	0,065	0,0629	0,006	0,0414		
	14	323,14	0,065	0,0536	0,012	0,0297		
ácido propiônico/2-butanona	9	323,20	0,071	0,0105	0,068	0,0114		
ácido butírico/acetona	6	293,14	0,083		0,072			
Ácido/Álcool								
ácido fórmico/n-butanol	9	308,14	0,150	0,0367				
	19	298,15	0,079		0,375			
ácido acético/metanol	9	308,14	0,124	0,0067	0,621	0,1432		

Continua na próxima página.

Tabela 4.24 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	T (K)	COSMO-SAC-HB2 (I) ▲		COSMO-SAC-HB2 (II) *	
			AARD (P)	AAD (y)	AAD (P)	AAD (y)
	9	318,14	0,122	0,0102	0,573	0,1438
	15	323,15	0,078		0,379	
	4	323,13	0,079		0,429	
ácido acético/etanol	19	298,15	0,037		0,461	
	12	308,14	0,032	0,0087	0,558	0,1671
	13	318,14	0,025	0,0137	0,535	0,1526
	9	323,15	0,041	0,0078	0,285	0,1261
etilenglicol/ácido acético	15	363,15	0,181		2,291	
	18	298,14	0,216		0,527	
	34	300,06	0,205		0,506	
ácido propiônico/metanol	33	308,20	0,188		0,494	
	34	318,15	0,174		0,478	
ácido propiônico/etanol	9	323,20	0,134	0,0320	0,330	0,1121
	19	301,74	0,310		0,629	
ácido butírico/metanol	18	308,25	0,293		0,614	
	17	312,61	0,302		0,632	
Ácido/Hidrocarboneto						
ácido fórmico/p-xileno	16	298,14	3,439	0,3954	0,047	0,0215
	22	293,14	3,822	0,3062	0,119	0,0891
	26	298,14	3,118		0,142	
ácido acético/n-heptano	15	303,14	1,903	0,2566	0,071	0,1032

Continua na próxima página.

Tabela 4.24 – continuação da página anterior

Substâncias	NP	T (K)	COSMO-SAC-HB2 (I) ▲			COSMO-SAC-HB2 (II) *		
			AARD (P)	AAD (y)	AAD (P)	AAD (y)	AAD (P)	AAD (y)
	14	323,13	2,573	0,2832	0,095	0,1040		
ácido acético/n-hexano	9	313,20	3,418	0,2850	0,104	0,0430		
ácido propiónico/n-hexano	9	313,20	0,923	0,1500	0,410	0,1500		
ácido propiónico/n-heptano	36	323,14	0,701	0,1500	0,030	0,0226		
ácido propiónico/n-octano	36	323,14	0,660	0,1000	0,506	0,1000		
Ácido / Água								
ácido fórmico/água	7	333,12	0,190	0,0484	0,919	0,1894		
	9	353,12	0,149	0,0356	0,794	0,1505		
ácido acético/água	10	303,13	0,090	0,0368	0,725	0,2273		
	10	313,14	0,100	0,0316	0,649	0,2263		
	10	353,13	0,087	0,0286	0,557	0,1847		
	8	313,13	0,129	0,0383	0,794	0,2455		
	8	323,13	0,116	0,0357	0,764	0,2412		
ácido propiónico/água	17	333,13	0,142	0,0445	0,592	0,1644		
	18	353,13	0,196	0,0450	0,617	0,1753		
	17	363,13	0,116	0,0339	0,500	0,1640		
	15	373,07	0,135	0,0283	0,529	0,1597		

▲ COSMO-SAC-HB2 (I) utilizando monômeros de ácidos carboxílicos nos cálculos de ELV

* COSMO-SAC-HB2 (II) utilizando dímeros de ácidos carboxílicos nos cálculos de ELV

Na Figura 4.36 são mostrados os desvios médios no cálculo da pressão de equilíbrio obtidos com o COSMO-SAC-HB2 e as duas formas de representação dos ácidos em solução. Para cada tipo de mistura foi calculado o erro médio com base nos resultados da Tabela 4.24.

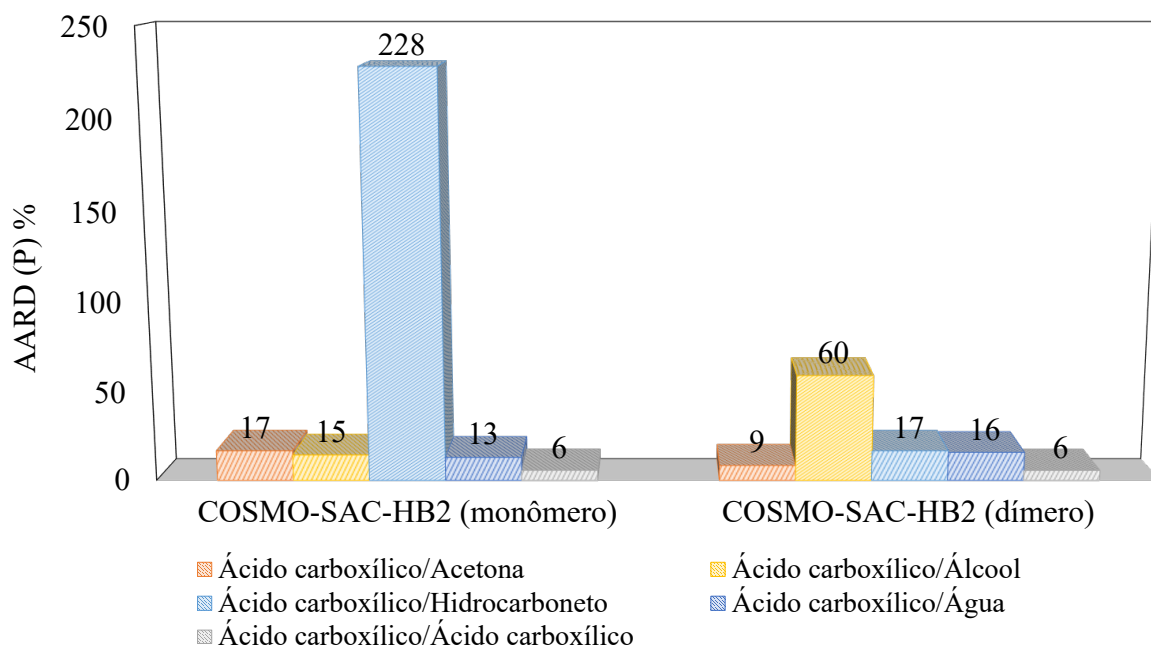


Figura 4.36: Análise quantitativa de desvios médios no cálculo da pressão de ELV isotérmico com o modelo COSMO-SAC-HB2, utilizando diferentes formas de representação dos ácidos carboxílicos.

Os resultados apresentados na Figura 4.36 reforçam que, para misturas de ácidos carboxílicos com hidrocarbonetos, os desvios são muito maiores quando considera-se que os ácidos estão totalmente dissociados. Também vê-se novamente que, para misturas de ácidos com álcoois, a forma monomérica leva a erros significativamente menores. Para as demais misturas uma abordagem de partição parcial entre estas formas seria a mais indicada.

Na Figura 4.37 são apresentados os resultados de cálculo do ELV com o modelo COSMO-SAC-HB2 para o sistema ácido propiônico/n-heptano.

Observando os diagramas da Figura 4.37, pode-se perceber que a consideração de que o ácido se encontra na forma monomérica leva a uma superestimação da inte-

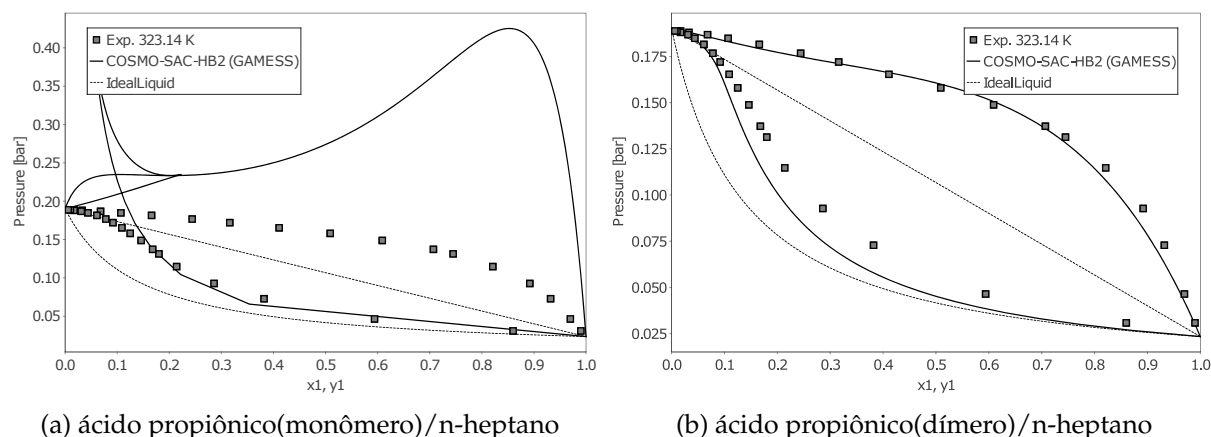


Figura 4.37: Diagramas de ELV do sistema ácido propiônico/n-heptano e predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na (a)forma molecular e (b)dimerizada.

ração entre o ácido e o hidrocarboneto. Esta não idealidade acentuada prevista pelo COSMO-SAC-HB2 levaria a formação de duas fases líquidas em baixas concentrações de ácido, o que não é indicado pelos experimentos. Fica evidente pela Figura 4.37(b) que o ácido propiônico tende a se encontrar dimerizado quando em contato com o n-heptano.

Na Figura 4.38 são apresentados os diagramas de ELV da mistura ácido n-butírico/metanol.

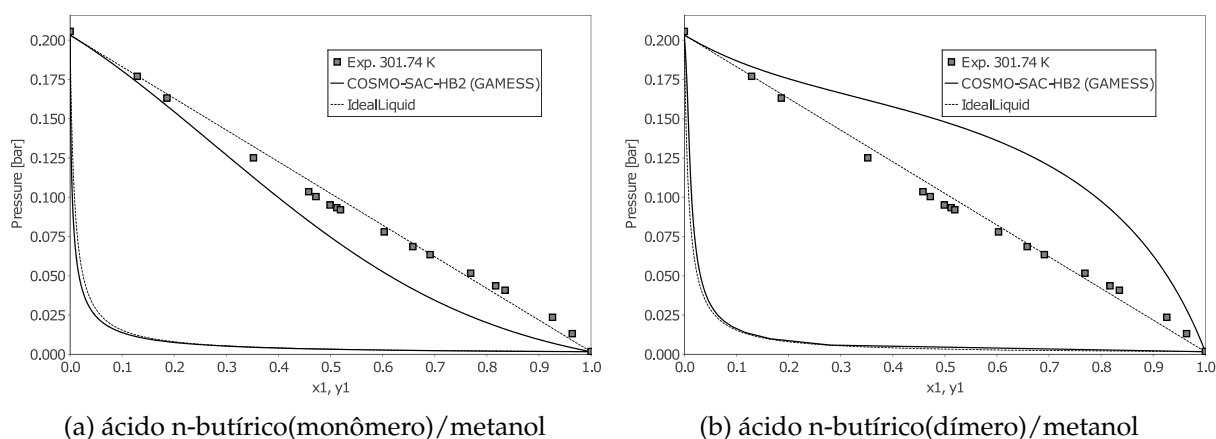


Figura 4.38: Diagramas de ELV do sistema ácido n-butírico/metanol e predição do modelo COSMO-SAC-HB2 considerando o ácido na (a)forma molecular e (b)dimerizada.

Pelos diagramas da Figura 4.38 pode-se ver que, considerando o ácido n-butírico

totalmente dimerizado, o modelo superestima os desvios da idealidade. Por outro lado, quando se considera que o ácido n-butírico se encontra na forma monomérica em presença de metanol, as interações são favorecidas em excesso, provocando desvios negativos da idealidade de forma equivocada. Neste caso, uma abordagem mais rigorosa é necessária, a fim de encontrar a real proporção das formas em que o ácido carboxílico pode se encontrar (monômero ou dímero) nesta mistura.

Capítulo 5

Conclusões

No presente trabalho, foram estudados equilíbrios de fases de sistemas envolvendo biocompostos e substâncias relacionadas ao biodiesel. O modelo preditivo baseado na teoria COSMO, COSMO-SAC-HB2, foi comparado com modelos baseados em contribuição de grupos: UNIFAC (Do) e UNIFAC-LLE. Estes modelos foram testados no cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL), entalpia de excesso (h^E) e coeficiente de atividade em diluição infinita (IDAC). Todos os cálculos foram comparados a dados experimentais coletados da literatura.

A avaliação do ELV foi realizada para um total de 234 sistemas, contabilizando 2437 pontos experimentais. Foram calculados ELV isobáricos e isotérmicos de misturas binárias e ternárias envolvendo biocompostos e biodiesel. Para misturas envolvendo biocompostos, o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou um desvio médio na pressão de equilíbrio de 9,6%, enquanto o modelo UNIFAC (Do) apresentou o desvio médio de 10,2%. Para sistemas relacionados ao biodiesel, o desvio foi maior para ambos os modelos: 17,8% com o COSMO-SAC-HB2 contra 18% com UNIFAC (Do). Vale destacar os pobres resultados de VLE para sistemas envolvendo glicerol com o UNIFAC (Do). A representação desta molécula pelos grupos existentes não gera bons resultados, levando à conclusão que esta substância deveria possuir um grupo específico para melhorar no desempenho do modelo. Pode-se perceber que o COSMO-SAC-HB2 é uma ferramenta viável para avaliação do ELV destes sistemas, com desvios levemente inferiores ao UNIFAC (Do). Além disso, o COSMO-SAC-HB2 conta com um número muitíssimo menor de parâmetros e pode ser utilizado somente com base na estrutura molecular do componente de interesse. Todos os sistemas puderam ser avaliados com o COSMO-SAC-HB2, enquanto algumas misturas não puderam ter seu equilíbrio cal-

culado pelo modelos UNIFAC (Do) por falta de parâmetros de interação binária.

Com relação ao ELL, resultados similares foram obtidos na avaliação do desvio médio na determinação das composições das fases líquidas em equilíbrio. Para sistemas envolvendo biocompostos, o COSMO-SAC-HB2 previu a formação de duas fases líquidas para todas as misturas estudadas com um desvio absoluto na composição de 0,055. Para os mesmos sistemas, o UNIFAC-LLE falhou em prever dois líquidos nas misturas contendo GBL e GVL, com um desvio de 0,075 nas composições das misturas envolvendo furfural e hidrocarbonetos. Novamente, para sistemas relacionados ao biodiesel, os desvios foram superiores, sendo de 0,136 para o COSMO-SAC-HB2 e 0,181 para o UNIFAC (Do). Para estes sistemas, o UNIFAC (Do) não foi capaz de prever o ELL em sistemas de etilenoglicol e ésteres. Para o ELL, também podemos afirmar que o COSMO-SAC-HB2 é um modelo confiável, uma vez para todos os sistemas estudados os altos desvios da idealidade foram preditos.

Predições satisfatórias de entalpia de excesso foram obtidas utilizando o modelo UNIFAC (Do). Este resultado já era esperado, uma vez que dados de h^E fazem parte do banco de experimentos utilizados para a estimação dos seus parâmetros. O modelo COSMO-SAC-HB2 forneceu bons resultados para a entalpia de excesso, especialmente para misturas de GBL e furfural. Para sistemas com ácidos carboxílicos, o COSMO-SAC-HB2 superestimou os valores de h^E de forma sistemática. Uma possível interpretação para este resultado é o fato de que o modelo está considerando que as ligações de hidrogênio entre as moléculas dos ácidos estão sendo quebradas na presença do THF. Provavelmente não é o que acontece nestas misturas, indicando que os ácidos carboxílicos podem se manter dimerizados em solução.

Sobre os resultados de IDAC, o modelo COSMO-SAC-HB2 apresentou o coeficiente de correlação geral de 0,73, enquanto que o modelo UNIFAC (Do), 0,72. O UNIFAC (Do) apresentou grande discrepância no cálculo do IDAC de substâncias em GBL, com desvios de 2 ordens de grandeza no logaritmo do IDAC. Para os demais sistemas, o UNIFAC (Do) foi superior ao COSMO-SAC-HB2. Este resultado também é esperado pois, muito provavelmente, os dados experimentais de IDAC analisados aqui foram usados na estimação dos parâmetros do modelo. De qualquer forma, o desempenho do COSMO-SAC-HB2 em prever valores de IDAC é satisfatório, com erros

quase sempre menores de uma ordem de grandeza no logaritmo desta propriedade.

Frente aos resultados do modelo COSMO-SAC-HB2 para misturas de ácidos carboxílicos, um estudo preliminar destes sistemas foi realizado de forma a verificar o efeito da dimerização destas substâncias em diferentes misturas. Para isso, foram criadas estruturas moleculares de dímeros para os ácidos fórmico, n-butírico, acético e propiônico. Os ELV de ácidos com diferentes funções químicas foram avaliados considerando duas hipóteses: os ácidos totalmente dimerizados ou os ácidos totalmente na sua forma molecular, como monômeros. Este estudo preliminar indicou que, quando na presença de substâncias apolares, como hidrocarbonetos, os ácidos carboxílicos tendem a permanecer dimerizados, majoritariamente. Já na presença de solventes polares, como água e álcool, melhores respostas são obtidas quando se considera que os ácidos se encontram na forma monomérica. Em misturas de ácidos e acetona e misturas de diferentes ácidos carboxílicos, espera-se que as duas formas estejam presentes. Na verdade, espera-se que uma mistura de ácido carboxílico dimerizado e molecular aconteça na grande maioria das soluções reais. Para isso, um estudo mais rigoroso que envolva a "reação" de dimerização juntamente com o cálculo do equilíbrio de fases poderia determinar a fração de ácido presente em cada uma destas formas.

5.1 Trabalhos futuros

Após finalizado este trabalho, alguns pontos ainda poderiam ser estudados e aprofundados. Como sugestão de trabalhos futuros, seguem:

- uma possível reparametrização dos parâmetros universais e de ligação de hidrogênio do modelo COSMO-SAC-HB2 com alguns dados dos sistemas estudados;
- adição de novas substâncias não estudadas (biocompostos, biodiesel, biocombustíveis, etc.) ao banco de dados LVPP;
- verificação da performance do COSMO-SAC-HB2 para outros tipos de equilíbrio como: ELLV e ESL;

- estudo rigoroso da dimerização dos ácidos carboxílicos em fase líquida e vapor, de modo a determinar a fração de ácido que se apresenta em cada forma (dimerizado ou monomérica) juntamente com o cálculo de equilíbrio de fase.

Referências Bibliográficas

- ACCIARRI, J. Automatic Computation of Antoine Equation Constants. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 51, n. 3, p. 239–239, 1959. ISSN 0019-7866.
- AL-SHAAL, M. G.; DZIERBINSKI, A.; PALKOVITS, R. Solvent-free γ -valerolactone hydrogenation to 2-methyltetrahydrofuran catalysed by Ru/C: A reaction network analysis. *Green Chemistry*, v. 16, n. 3, p. 1358–1364, 2014.
- ALBUQUERQUE, A. A.; NG, F. T.; DANIELSKI, L.; STRAGEVITCH, L. Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation. *Fuel*, Elsevier, v. 271, p. 117688, 2020.
- ALLINGER, N. L.; CHANG, S. Conformational analysis—cxxiii: Carboxylic acids and esters in force field calculations. *Tetrahedron*, Elsevier, v. 33, n. 13, p. 1561–1567, 1977.
- ALTHOUSE, P. M. Physical constants of methyl esters of commonly occurring fatty acids: Vapor pressure. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, n. 10, p. 605–606, 1944. ISSN 00964484.
- ALTHOUSE, P. M. Physical constants of methyl esters of commonly occurring fatty acids vapor pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, ACS Publications, v. 16, n. 10, p. 605–606, 1944.
- AMBROSE, D.; SPRAKE, C. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds xxv. vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 2, n. 5, p. 631–645, 1970.
- AMBROSE, D.; SPRAKE, C. H. S.; TOWNSEND, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXIX. The vapour pressure of diethyl ether. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 4, n. 2, p. 247–254, 1972. ISSN 10963626.
- AMBROSE, D.; SPRAKE, C. H. S.; TOWNSEND, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXIII. The vapour pressure of acetone. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 6, n. 7, p. 693–700, 1974. ISSN 10963626.
- AMBROSE, D.; SPRAKE, C. H. S.; TOWNSEND, R. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds xxxvii. vapour pressures of methanol, ethanol, pentan-1-ol, and octan-1-ol from the normal boiling temperature to the critical temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 7, n. 2, p. 185–190, 1975.

- ANANDA, A. C.; TETRISYANDA, R.; BATUTAH, M. A.; WIBAWA, G. Vapor-Liquid Equilibrium Measurement of Systems Containing Glycerol for Separation Process of Glycerol as a By-Product of Biodiesel. *E3S Web of Conferences*, v. 519, p. 0–4, 2024. ISSN 22671242.
- ANDREATTA, A. E.; ARPOSIO, A. Liquid-liquid equilibrium in mixtures containing propane-1,2,3-triol and mixtures containing vegetable oils at atmospheric pressure. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 59, n. 9, p. 2773–2780, 2014. ISSN 15205134.
- APELBLAT, A.; KOHLER, F. Excess Gibbs energy of methanol + propionic acid and of methanol + butyric acid. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 8, n. 8, p. 749–756, 1976. ISSN 10963626.
- ARISTOVICH, V. Y.; LEVIN, A.; MORACHEVSKII, A. Vapor-liquid equilibrium in low molecular-weight fatty acids-water systems. *Tr Vses Nauchno-Issled Inst Neftekhim Protssessov*, v. 5, p. 84–101, 1962.
- ARLT, W. A new apparatus for phase equilibria in reacting mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, p. 973–977, 1999. ISSN 03783812.
- ASHOKKUMAR, V.; VENKATKARTHICK, R.; JAYASHREE, S.; CHUETOR, S.; DHARMARAJ, S.; KUMAR, G.; CHEN, W. H.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd, v. 344, n. PB, p. 126195, 2022. ISSN 18732976.
- ASOODEH, A.; ESLAMI, F.; SADRAMELI, S. M. Liquid-liquid equilibria of systems containing linseed oil biodiesel + methanol + glycerol: Experimental data and thermodynamic modeling. *Fuel*, Elsevier, v. 253, n. November 2018, p. 460–473, 2019. ISSN 00162361.
- BAGNATO, G.; SANNA, A.; PAONE, E.; CATIZZONE, E. Recent Catalytic Advances in Hydrotreatment Processes of Pyrolysis Bio-Oil. *Catalysts*, v. 11, n. 2, p. 157, jan 2021. ISSN 2073-4344.
- BAHRANI, E.; SHAFEEYAN, M. S.; BANIHASHEMI, M. Using the group contribution method to predict the flash temperature of biodiesel and ethanol mixtures. *Heliyon*, Elsevier Ltd, v. 10, n. 17, p. e36453, 2024. ISSN 24058440.
- BAIRD, Z. S.; UUSI-KYYNY, P.; POKKI, J. P.; PEDEGERT, E.; ALOPAEUS, V. Vapor Pressures, Densities, and PC-SAFT Parameters for 11 Bio-compounds. *International Journal of Thermophysics*, Springer US, v. 40, n. 11, p. 1–36, 2019. ISSN 15729567.
- BARREAU, A.; BRUNELLA, I.; HEMPTINNE, J.-C. de; COUPARD, V.; CANET, X.; RIVOLLET, F. Measurements of liquid-liquid equilibria for a methanol+ glycerol+ methyl oleate system and prediction using group contribution statistical associating fluid theory. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 49, n. 12, p. 5800–5807, 2010.

- BATTLER, J. R.; ROWLEY, R. L. Excess enthalpies between 293 and 323 K for constituent binaries of ternary mixtures exhibiting partial miscibility. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 17, n. 8, p. 719–732, 1985. ISSN 10963626.
- BELL, J. C.; MESSERLY, R. A.; GEE, R.; HARRISON, A.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. Ternary Liquid–Liquid Equilibrium of Biodiesel Compounds for Systems Consisting of a Methyl Ester + Glycerin + Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, n. 4, p. 1001–1004, apr 2013. ISSN 0021-9568.
- BELUSSO, A. C.; MATTEDI, S.; SOARES, R. d. P.; STAUDT, P. B. Vapor–liquid equilibrium for protic ionic liquids and water: [BA][Pr], [DEA][Pr], [m-2HEA][Pr] and [e-2HEA][Pr]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 182, n. May 2022, p. 107034, 2023. ISSN 10963626.
- BENDER, M.; HEINTZ, A.; LICHTENTHALER, R. Excess enthalpy of the system butyl acetate+ butan-1-ol+ acetic acid+ water at 313 k and ambient pressure. *Thermochimica acta*, Elsevier, v. 187, p. 79–94, 1991.
- BENITO, G. G.; CARTÓN, A.; URUEÑA, M. A. Vapor-Liquid Equilibria for the Mixtures Ether + 2-Butanol and + Propyl Acetate at 101.3 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 39, n. 2, p. 249–250, 1994. ISSN 15205134.
- BEREGOVYKH, V.; TIMOFEEV, V.; LUKYANOVA, R.; YAKUSHEV, V.; SERAFIMOV, L. Vapor-Liquid Equilibrium in the Systems Formed by Water and n-Butyl Acetate with the Homologous Series of Monohydric Saturated C1 - C5 Alcohols. *Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.*, n. 1, p. 38–44, 1971.
- BESSA, L. C.; FERREIRA, M. C.; ABREU, C. R.; BATISTA, E. A.; MEIRELLES, A. J. A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Ltd, v. 425, p. 98–107, 2016. ISSN 03783812.
- BLANCO, A. M.; ORTEGA, J. Densities and vapor-liquid equilibrium values for binary mixtures composed of methanol + an ethyl ester at 141.3 kPa with application of an extended correlation equation for isobaric VLE data. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 43, n. 4, p. 638–645, 1998. ISSN 00219568.
- BONHORST, C. W.; ALTHOUSE, P. M.; TRIEBOLD, H. O. Esters of naturally occurring fatty acids-physical properties of methyl, propyl, and isopropyl esters of c6 to c18 saturated fatty acids. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 40, n. 12, p. 2379–2384, 1948.
- BRANDT, S.; HORSTMANN, S.; STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J. Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes. Part II. Ethyl acetate synthesis. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 376, p. 48–54, 2014. ISSN 03783812.
- BRAZAUSKIENE, J.; MISHCHENKO, K.; CIPARIS, J. The liquid–vapor equilibrium in the propionic acid–water system under isothermal conditions (40, 50, 60 c). *Lietuvos TSR Aukštųjų Mokyklų Mokslo Darbai. Chem. Chem. Technol.*, v. 6, 1965.

- BREDIG, G.; BAYER, R. I. Die Dampfdrücke des binären Systems Methylalkohol - Wasser. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 130U, n. 1, p. 1–28, dec 1927. ISSN 2196-7156.
- BROCOS, P.; CALVO, E.; PIÑEIRO, Á.; BRAVO, R.; AMIGO, A.; ROUX, A. H.; ROUX-DESGRANGES, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 5. Binary systems 1,3-dioxolane + 1-alkanols. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 44, n. 6, p. 1341–1347, 1999. ISSN 00219568.
- BROOKS, L. R. S. The Vapor Pressure of Polonium. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 12, p. 3211, 1955. ISSN 15205126.
- BYVAL'TSEV, Y. A.; PERELYGIN, V. Heat of mixing of water+ propanol and ethanol+ water+ propanol systems. *Izv Vyss Uchebn Zaved Pishch Tekhnol*, v. 5, p. 115–118, 1970.
- CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, A.; TOJO, J. Vapor-liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate + ethanol + water + acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 235, n. 2, p. 215–222, 2005. ISSN 03783812.
- CAMIN, D. L.; ROSSINI, F. D. Physical properties of 14 american petroleum institute research hydrocarbons, C9 to C15. *Journal of Physical Chemistry*, v. 59, n. 11, p. 1173–1179, 1955. ISSN 00223654.
- CAMPBELL, F. The vapour pressures and specific volumes of binary mixtures of volatile with non-volatile liquids. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 91–101, 1915.
- CANOSA, J. M.; RODRÍGUEZ, A.; IGLESIAS, M.; ORGE, B.; TOJO, J. Thermodynamic properties of alkanediols+ acetates at 298.15 K. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 52, n. 3, p. 915–932, 1998. ISSN 14182874.
- CARRUTH, G. F.; KOBAYASHI, R. Vapor Pressure of Normal Paraffins Ethane Through n-Decane from Their Triple Points to About 10 Mm Hg. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 18, n. 2, p. 115–126, 1973. ISSN 15205134.
- CASEWIT, C.; COLWELL, K.; RAPPE, A. Application of a universal force field to organic molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 114, n. 25, p. 10035–10046, 1992.
- CHEN, D. H. T.; THOMPSON, A. R. Isobaric vapor-liquid equilibria for the systems glycerol-water and glycerol-water saturated with sodium chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 15, n. 4, p. 471–474, oct 1970. ISSN 0021-9568.
- CHEN, R.; DING, H.; LIU, M.; QI, J.; ZHOU, H.; CHEN, N. Isobaric vapor-liquid equilibrium for binary system of methyl myristate+methyl palmitate at 0.5, 1.0 and 1.4kPa. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 382, p. 133–138, 2014. ISSN 03783812.

- COELHO, R.; Dos Santos, P. G.; MAFRA, M. R.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L. (Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems water + glycerol and ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate at low pressures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 43, n. 12, p. 1870–1876, 2011. ISSN 10963626.
- CONNOLLY, M. L. Analytical molecular surface calculation. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 16, n. 5, p. 548–558, 1983.
- CONNOLLY, M. L. Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 221, n. 4612, p. 709–713, 1983.
- CORAZZA, M. L.; TRANCOSO, J. Phase equilibria modeling of biorefinery-related systems: A systematic review. *Chemical Product and Process Modeling*, v. 17, n. 5, p. 499–529, 2022. ISSN 19342659.
- CORRÊA, L. F.; SOARES, R. P.; CERIANI, R. Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures of γ -Valerolactone + n-Tetradecane + (Butanoic Acid or Hexanoic Acid or Methyl Myristate) at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 64, n. 5, p. 2045–2051, 2019. ISSN 15205134.
- COSTA, C. T. de O. G. EQUAÇÃO DE ESTADO BASEADA EM MODELOS DE REDE E DENSIDADES DE CARGAS SUPERFICIAIS (COSMO). Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro, 2015.
- CUI, Z.; GAO, Z.; MA, Z. et al. The lower isobaric vapor-liquid equilibrium for ethanol-acetic acid binary system. *Journal of Tianjin University (China)*, v. 27, n. 3, p. 289–293, 1994.
- DALLOS, A.; LÁSZLÓ-PARRAGI, M.; RATKOVICS, F.; HAHN, G.; KALALI, H. E.; KOHLER, F. Zur Thermodynamik des Systems Essigsäure-Butan-2-on. *Zeitschrift für Chemie*, v. 26, n. 1, p. 35–36, aug 1986. ISSN 00442402.
- DANTAS, C. E.; CERIANI, R. γ -valerolactone as a green solvent for extracting carboxylic acids and alcohols from n-tetradecane: Equilibrium data for model systems at 298.15 k. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 67, n. 6, p. 1460–1473, 2022.
- DREISBACH, R. R.; SHRADER, S. A. Vapor Pressure–Temperature Data on Some Organic Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 41, n. 12, p. 2879–2880, 1949. ISSN 0019-7866.
- DU, T. B.; TANG, M.; CHEN, Y. P. Vapor-liquid equilibria of the binary mixtures of tetrahydrofuran with 2,2,4-trimethylpentane, methylcyclohexane and n-heptane at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 192, n. 1-2, p. 71–83, 2001. ISSN 03783812.
- DU, X. L.; BI, Q. Y.; LIU, Y. M.; CAO, Y.; HE, H. Y.; FAN, K. N. Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived γ -valerolactone into 1,4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran. *Green Chemistry*, v. 14, n. 4, p. 935–939, 2012. ISSN 14639270.

- DULITSKAYA, K. Vapor pressure of binary systems. i. *Zh. Obshch. Khim*, v. 15, p. 9–21, 1945.
- DURRETT, T. P.; BENNING, C.; OHLROGGE, J. Plant triacylglycerols as feedstocks for the production of biofuels. *The Plant Journal*, Wiley Online Library, v. 54, n. 4, p. 593–607, 2008.
- EDULJEE, G. H.; BOYES, A. P. Excess gibbs energy for eight oleic acid-solvent and triolein-solvent mixtures at 318.15 k. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 26, n. 1, p. 55–57, 1981.
- ELLIOTT, C. T. L. e. J. R. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 2nd. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2012. (Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences). ISBN 9780136068549; 0136068545.
- EON, C.; POMMIER, C.; GUIOCHON, G. Vapor Pressures and Second Virial Coefficients of Some Five-Membered Heterocyclic Derivatives. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 16, n. 4, p. 408–410, 1971. ISSN 15205134.
- EVANGELISTA, N. S.; Do Carmo, F. R.; De Sant'Ana, H. B. Estimation of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Biodiesel-Related Fatty Acid Alkyl Esters. Part 2. New Parameters for Classic Vapor Pressure Correlations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 29, p. 8349–8357, 2017. ISSN 15205045.
- FEDOROV, D. G.; LI, H.; MIRONOV, V.; ALEXEEV, Y. Computational methods for biochemical simulations implemented in gams. *Quantum Mechanics in Drug Discovery*, Springer, p. 123–142, 2020.
- FELE, L.; GRILC, V. Separation of furfural from ternary mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 48, n. 3, p. 564–570, 2003. ISSN 00219568.
- FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. P. de. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. *AIChE Journal*, v. 64, n. 9, p. 3443–3455, 2018. ISSN 15475905.
- FERREIRA, M. C.; BESSA, L. C.; ABREU, C. R.; MEIRELLES, A. J.; Caldas Batista, E. A. Liquid-liquid equilibrium of systems containing triolein + (fatty acid/ partial acylglycerols/ester) + ethanol: Experimental data and UNIFAC modeling. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Ltd, v. 476, p. 186–192, 2018. ISSN 03783812. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.07.030>>.
- FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C.; OLIVEIRA, M. B.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ethyl Esters, Anhydrous Ethanol and Water at 298.15, 313.15, and 333.15 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 24, p. 12613–12619, dec 2010. ISSN 0888-5885.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, nov 1975. ISSN 0001-1541.

- FU, H.; CHEN, G.; HAN, S. Vapor-liquid equilibria for associating systems chemical engineering. p. 58–62, 1987.
- FU, H.; CHENG, G.; HAN, S. Vapor-liquid equilibrium for the systems containing association component. ii. acetic acid and water; acetic acid and 2-butanone; acetic acid and 2-pentanone; acetic acid and acetic acid propyl ester. *Huaxue Gongcheng*, v. 6, p. 56–61, 1986.
- GAO, D.; ZHU, D.; ZHANG, L.; GUAN, H.; SUN, H.; CHEN, H.; SI, J. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Mixtures of Propanal, Propanol, and Propanoic Acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 12, p. 5887–5895, dec 2010. ISSN 0021-9568.
- GARCIA-CANO, J.; GOMIS, V.; FONT, A.; CALEMMMA, V.; GAMBAROTTA, E. F. Vapor-liquid equilibrium of 3-ethoxy-1,2-propanediol + water/ethanol/diethyl ether/glycerol/1,2-propanediol at different pressures. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Ltd, v. 512, p. 112519, 2020. ISSN 03783812.
- GARCIA-CANO, J.; GOMIS, V.; FONT, A.; CALEMMMA, V.; ANGELIS, A. D. Vapor pressure curves and isobaric vapor-liquid equilibrium for binary systems with compounds obtained from glycerol to be used as components of a bio-diesel mixture. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, 2022. ISSN 0021-9614.
- GARNER, F.; ELLIS, S. Applicability of vapour-liquid equilibrium relationships to extractive distillation. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 29, p. 45–62, 1951.
- GARNER, F.; HALL, R. Vaporliquid equilibria of c7hydrocarbonfurfural systems. i. binary and ternary data for the system methylcyclohexanetoluenefurfural. *J. Inst. Pet.*, v. 41, n. 1, 1955.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using UNIFAC and COSMO-SAC Variants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, aug 2010. ISSN 0888-5885.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. d. P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2013.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. for Different Thermodynamic Properties. v. 4, n. 3, p. 178–193, 1993.
- GMEHLING, J.; LOHMANN, J.; JAKOB, A.; LI, J.; JOH, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 12, p. 4876–4882, dec 1998. ISSN 0888-5885.
- GMEHLING, J.; WITTIG, R.; LOHMANN, J.; JOH, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 6, p. 1678–1688, mar 2002. ISSN 0888-5885.
- GOLDBLUM, K. B.; MARTIN, R. W.; YOUNG, R. B. Vapor Pressure Data for Phenols. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 39, n. 11, p. 1474–1476, 1947. ISSN 0019-7866.

- GONZALEZ, E.; ORTEGA, J. Densities and isobaric vapor-liquid equilibria of butyl esters (methanoate to butanoate) with ethanol at 101.32 kpa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 40, n. 6, p. 1178–1183, 1995.
- GONZÁLEZ, E.; ORTEGA, J. Vapor-liquid equilibria for mixtures of several butyl esters (methanoate to butanoate) and 1-propanol at 101.32 kpa. *Journal of chemical engineering of Japan*, The Society of Chemical Engineers, Japan, v. 28, n. 6, p. 765–771, 1995.
- GREWER, T.; SCHMIDT, A. Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichte mit Assoziation im Dampf. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 45, n. 17, p. 1063–1067, sep 1973. ISSN 0009286X.
- GRISWOLD, J.; CHU, P. L.; WINSAUER, W. O. Phase Equilibria in Ethyl Alcohol–Ethyl Acetate–Water System. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 41, n. 10, p. 2352–2358, oct 1949. ISSN 0019-7866.
- GÜZEL, G.; XU, X. Phase equilibria (LLE and VLE) of refining operations for enzymatic biodiesel production via quantum mechanical COSMO-RS method. *AIChE Journal*, v. 58, n. 11, p. 3504–3516, nov 2012. ISSN 00011541.
- HALL, D.; MASH, C.; PEMBERTON, R. Vapor liquid equilibria for the systems water- methanol, water- ethanol, and water- methanol- ethanol at 298.15 k determined by a rapid transpiration method. *NPL Report Chem*, v. 95, p. 36, 1979.
- HAMMER, E.; LYDERSEN, A. L. The vapour pressure of di-n-butylphthalate, di-n-butylsebacate, lauric acid and myristic acid. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 7, n. 1-2, p. 66–72, 1957.
- HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, p. 1–17, sep 2012. ISSN 00018708.
- HARTANTO, D.; MUSTAIN, A.; NUGROHO, F. D. Prediction of vapor-liquid equilibria for the alcohol + glycerol systems using UNIFAC and modified UNIFAC (Dortmund). *AIP Conference Proceedings*, v. 1818, 2017. ISSN 15517616.
- HAUSCHLLD, T.; WU, H. S.; SANDLER, S. I. Vapor-Liquid Equilibrium of the Mixtures 2-Furaldehyde/1-Butanol and 2-Furaldehyde/4-Methyl-2-pentanone. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 32, n. 2, p. 226–229, 1987. ISSN 15205134.
- HAVASI, D.; HAJNAL, Á.; PÁTZAY, G.; MIKA, L. T. Vapor-Liquid Equilibrium of γ -Valerolactone and Formic Acid at $p = 51$ kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 62, n. 3, p. 1058–1062, 2017. ISSN 15205134.
- HAVASI, D.; MIZSEY, P.; MIKA, L. T. Vapor-Liquid Equilibrium Study of the Gamma-Valerolactone-Water Binary System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 61, n. 4, p. 1502–1508, 2016. ISSN 15205134.

- HAVASI, D.; PÁTZAY, G.; KOLAROVSKI, Z.; MIKA, L. T. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of γ -Valerolactone + Methanol, Ethanol, and 2-Propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 61, n. 9, p. 3326–3333, 2016. ISSN 15205134.
- HENAO, J. D.; VELÁSQUEZ, J. A.; SÁNCHEZ, J. H.; CARDONA, L. F.; FORERO, L. A. LLE, VLE and dynamic viscosity for the furfural + nonane mixture at low pressure: Measurements and modeling. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 181, n. February, 2023. ISSN 10963626.
- HOANG, A. T.; ÖLÇER, A. I.; NIŽETIĆ, S. Prospective review on the application of biofuel 2,5-dimethylfuran to diesel engine. *Journal of the Energy Institute*, v. 94, p. 360–386, 2021. ISSN 17460220.
- HOU, J.; XU, S.; DING, H.; SUN, T. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium of the Mixture of Methyl Palmitate and Methyl Stearate at 0.1 kPa, 1 kPa, 5 kPa, and 10 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 57, n. 10, p. 2632–2639, oct 2012. ISSN 0021-9568.
- HU, J.; TAMURA, K.; MURAKAMI, S. Excess thermodynamic properties of binary mixtures of ethyl acetate with benzene, ethanol, and 2,2,2-trifluoroethan-1-ol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 134, n. 1-2, p. 239–253, jun 1997. ISSN 03783812.
- HUBER, P. J.; RONCHETTI, E. M. *Robust statistics, 2nd Edn. Hoboken*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. v. 10.
- INGLESE, A.; WILHELM, E.; GROLIER, J. P.; KEHIAIAN, H. V. Thermodynamics of binary mixtures containing cyclic ethers I. Excess enthalpies of oxolane, 1,3-dioxolane, oxane, 1,3-dioxane, and 1,4-dioxane with n-alkanes. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 12, n. 3, p. 217–222, 1980. ISSN 10963626.
- IONESCU, I.; SAVESCU, V.; CIOROIANU, D.; SIMOIU, L.; MEHEDINTEANU, L. Liquid-vapor-equilibrium data for binary-mixtures of propionic-acid, butyric-acid and butyl acetate and models critically selected for design purposes. *Revue Roumaine De Chimie*, EDITURA ACADEMIEI ROMANE CALEA VICTORIEI 125, BUCHAREST 79717, ROMANIA, v. 38, n. 4, p. 457–462, 1993.
- ISLAM, A. W.; CARLSON, E. S. Activity coefficient models for calculations of supercritical CO₂ and H₂O at high temperatures and pressures. *Transactions - Geothermal Resources Council*, v. 36 2, p. 855–861, 2012. ISSN 01935933.
- JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1975. 848 p. ISBN 0852264216.
- JAKOB, A.; GRESEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, nov 2006. ISSN 0888-5885.
- JEŘÁBEK, V.; ŠTEJFA, V.; KLAJMON, M.; ŘEHÁK, K. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria of Dihydrolevoglucosenone and Its Mixtures with Hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2023. ISSN 15205134.

- JONES, W.; TAMPLIN, W. *Physical Properties of Ethylene Glycol in Glycols*. Curme, GO. [S.l.]: Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 1952.
- KAMIHAMA, N.; MATSUDA, H.; KURIHARA, K.; TOCHIGI, K.; OBA, S. Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol+ water+ ethylene glycol and its constituent three binary systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 57, n. 2, p. 339–344, 2012.
- KANDA, L. R.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. LLE for the systems ethyl palmitate (palmitic acid)(1)+ethanol(2)+glycerol (water)(3). *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 354, p. 147–155, 2013. ISSN 03783812.
- KANG, J. W.; YOO, K.-P.; KIM, H.; LEE, H.; YANG, D. R.; LEE, C. Development and current status of the korea thermophysical properties databank (kdb). *International journal of thermophysics*, Springer, v. 22, n. 2, p. 487–494, 2001.
- KANG, S. S.; LEE, J.; KANG, J. W. An extended cosmo-sac method for the prediction of carboxylic acid solubility. *Fluid Phase Equilibria*, v. 521, p. 112673, 2020.
- KEMME, H. R.; KREPS, S. I. Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 14, n. 1, p. 98–102, 1969. ISSN 15205134.
- KHANLARZADEH, K.; ILOUKHANI, H. Measurement and correlation of excess molar enthalpy of binary mixtures containing butyl acetate+ 1-alkanols (c 1–c 6) at 298.15 k. *Journal of Solution Chemistry*, Springer, v. 43, p. 1259–1269, 2014.
- KLAJMON, M.; ŘEHÁK, K.; MATOUŠOVÁ, M.; MORÁVEK, P. Experimental and Computational Study on Liquid-Liquid Equilibrium in Ternary Systems of γ -valerolactone, Toluene, and Hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 61, n. 1, p. 391–397, 2016. ISSN 15205134.
- KLAJMON, M.; ŘEHÁK, K.; MORÁVEK, P.; MATOUŠOVÁ, M. Binary liquid-liquid equilibria of γ -valerolactone with some hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 60, n. 5, p. 1362–1370, 2015. ISSN 15205134.
- KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KLAMT, A. *COSMO-RS From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*. [S.l.: s.n.], 2005. 246 p. ISBN 978-0-444-51994-8.
- KLAMT, A.; DIEDENHOFEN, M. A refined cavity construction algorithm for the conductor-like screening model. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 39, n. 21, p. 1648–1655, 2018.
- KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. {COSMO}: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, n. 5, p. 799–805, 1993.

- KLIMENT, V.; FRIED, V.; PICK, J. Liquid-vapor equilibrium. xxxiii. the systems butyl acetate-phenol and water-phenol. *Collect. Czech. Chem. Commun*, v. 29, p. 2008–2015, 1964.
- KOLYUCHKINA, G. Y.; PONOMAREV, V.; TIMOFEEV, V. Phase equilibria in the systems higher n-hydrocarbons+ furfural. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol*, v. 18, p. 1582–1585, 1975.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica para Engenharia Química, 7ª edição*. [S.l.]: LTC, 2019. 704 p. ISBN 9788521615309.
- KRACHT, C.; ULBIG, P.; SCHULZ, S. Measurement and correlation of excess molar enthalpies for (ethanediol, or 1, 2-propanediol, or 1, 2-butanediol+ water) at the temperatures (285.65, 298.15, 308.15, 323.15, and 338.15) k. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 31, n. 9, p. 1113–1127, 1999.
- KREVOR, D. H.; PRAUSNLTZ, J. M. Vapor-Liquid Equilibria for Model Mixtures of Coal-Derived Liquids. 3. Ternary Systems with Benzene, Cyclohexane, and a Heterocycle. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 31, n. 3, p. 357–362, 1986. ISSN 15205134.
- KURIHARA, K.; MINOURA, T.; TAKEDA, K.; KOJIMA, K. Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol+ ethanol+ water, methanol+ water, and ethanol+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 40, n. 3, p. 679–684, 1995.
- LAFUENTE, C.; CEA, P.; DOMÍNGUEZ, M.; ROYO, F. M.; URIETA, J. S. Excess molar enthalpies of cyclic ethers with cyclohexane, methylcyclohexane, or chlorocyclohexane. *Journal of Solution Chemistry*, v. 30, n. 9, p. 795–805, 2001. ISSN 00959782.
- LAKHANPAL, M.; MANDAL, H.; LAL, G. Thermodynamic properties of partially miscible systems. 1. binary-systems of formic-acid with benzene, toluene and paraxylene. *Indian Journal of Chemistry*, COUNCIL SCIENTIFIC INDUSTRIAL RESEARCH PUBL & INFO DIRECTORATE, NEW DELHI ..., v. 13, n. 12, p. 1309–1313, 1975.
- LARK, B. S.; BANIPAL, T. S.; SINGH, S.; PALTA, R. C. Excess gibbs energy for binary mixtures containing carboxylic acids. 1. excess gibbs energy for acetic acid+ cyclohexane,+ benzene, and+ n-heptane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 29, n. 3, p. 277–280, 1984.
- LAZEEVA, M.; MARKUZIN, N. Experimental data on phase equilibrium and on chemical equilibrium in the vapor in the system acetic acid-water at 20 deg. *Zh. Prikl. Khim.(Leningrad)*, v. 46, p. 360, 1973.
- LEE, M. J.; LO, Y. C.; LIN, H. M. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 299, n. 2, p. 180–190, 2010. ISSN 03783812.

- LETCHER, T. M.; GOVENDER, U. P. Excess Molar Enthalpies of an Alkanol + a Cyclic Ether at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, n. 5, p. 1097–1100, 1995. ISSN 15205134.
- LETYANINA, I.; TSVETOV, N.; ZVEREVA, I.; SAMAROV, A.; TOIKKA, A. Excess molar enthalpies for binary mixtures of n-propanol, acetic acid, and n-propyl acetate at 313.15 k and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 381, p. 77–82, 2014.
- LI, Q.; LIU, P.; CAO, L.; WEN, F.; ZHANG, S.; WANG, B. Vapor-liquid equilibrium for tetrahydrofuran+methanol+tetrafluoroborate-based ionic liquids at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 360, p. 439–444, 2013. ISSN 03783812.
- LIEN, P.-J.; LIN, H.-m.; LEE, M.-J. Excess molar enthalpies for binary mixtures of ethanol+ benzene,+ cyclohexane,+ propyl acetate and 1-propanol+ benzene,+ cyclohexane,+ heptane at 348.15 k. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 215, n. 2, p. 187–193, 2004.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.
- LLADOSA, E.; MONTÓN, J. B.; Cruz Burguet, M.; MUÑOZ, R. Phase equilibrium for the esterification reaction of acetic acid + butan-1-ol at 101.3 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 53, n. 1, p. 108–115, 2008. ISSN 00219568.
- LONGTIN, B. Heats of mixing in the ternary system ethanol–acetic acid–ethyl acetate by a rapid approximate method. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 46, n. 3, p. 399–405, 1942.
- LÓPEZ, J. M.; FLORES, F. J.; ROSALES, E. C.; MUÑOZ, E. O.; HERNÁNDEZ-ANZALDO, S.; LIMA, H. V.; ORTEGA, Y. R. A theoretical and experimental study of liquid-liquid equilibrium to refine raw glycerol obtained as a byproduct on the biodiesel production. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 10, n. February, 2022. ISSN 26668211.
- LOPEZ, M.; FERNANDEZ, J.; SARMIENTO, F.; LEGIDO, J.; ROMANI, L.; JIMENEZ, E.; ANDRADE, M. P. Excess molar enthalpies at the temperature 298.15 k of (an n-alkyl formate+ an n-alkanol) iv. $\{x\text{HCO}_2(\text{CH}_2)_i\text{CH}_3+(1-x)\text{C}_j\text{H}_{2j}+1\text{OH}\}$ ($i=0$ to 3 and $j=1$ and 2). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 24, n. 8, p. 809–814, 1992.
- LÓPEZ, M.; PIÑEIRO, M.; SALGADO, J.; COMINGES, B. D.; LEGIDO, J.; ANDRADE, M. P. Excess molar enthalpies of the ternary system $\{x_1\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3+x_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3+(1-x_1-x_2)\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}$ at 298.15 k, and prediction using different theoretic methods. *Physics and Chemistry of Liquids*, Taylor & Francis, v. 38, n. 4, p. 481–493, 2000.
- LOWELL, P. S.; WINKLE, M. V. Binary vapor-liquid equilibrium (vle) correlation including heat of mixing data explicitly. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, ACS Publications, v. 9, n. 2, p. 289–292, 1970.

- LUO, J.; WU, S.; SUN, Y. Vapor-liquid equilibrium of acetic acid-water system under magnetic field. *Tianjin Daxue Xuebao*, v. 40, p. 1300, 2007.
- MACARRON, A. Determination of liquid-vapor equilibrium diagrams in binary systems with chemical reactions. *Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fís. Natur. Madrid*, v. 53, p. 607–647, 1959.
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, n. 2, p. 331–339, apr 1981. ISSN 0196-4305.
- MAIA, A. C. d. S.; SILVA, I. S. e.; STRAGEVITCH, L. Liquid-Liquid Equilibrium of Methyl Esters of Fatty Acid / Methanol / Glycerol and Fatty Acid Ethyl Esters / Ethanol / Glycerol: A Case Study for Biodiesel Application. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 4, n. 5, p. 285–289, 2013. ISSN 20100221.
- MAINKAR, S.; MENE, P. Binary vapour-liquid equilibria for n-butanol-ethylene glycol & n-butyl acetate-ethylene glycol systems. *Indian Journal of Technology*, Council of Scientific & Industrial Research, v. 8, p. 320–322, 1970.
- MAJER, V.; SVOBODA, V. *Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation*. 1986.
- MALIJEVSKÁ, I.; VLČKOVÁ, D. Vapour-liquid equilibrium in strongly associated systems. the propionic acid-n-heptane system. *Collection of Czechoslovak chemical communications*, Institute of Organic Chemistry and Biochemistry AS CR, vvi, v. 50, n. 10, p. 2101–2110, 1985.
- MARKUZIN, N.; PAVLOVA, L. Liquid-vapor equilibria in an acetic acid-heptane-toluene system. i. experimental data based on equilibrium in binary systems and a calculation of the dimerization constant for acetic acid in the vapor. *Zh Prikl Khim (Sankt-Petersburg, Russian Federation)*, v. 44, p. 311–315, 1971.
- MATHUNI, T.; KIM, J. I.; PARK, S. J. Phase equilibrium and physical properties for the purification of propylene carbonate (PC) and γ -butyrolactone (GBL). *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 56, n. 1, p. 89–96, 2011. ISSN 00219568.
- MATTHEWS, J. B.; SUMNER, J. F.; MOELWYN-HUGHES, E. A. The vapour pressures of certain liquids. *Transactions of the Faraday Society*, v. 46, p. 797, 1950. ISSN 0014-7672.
- MCDONALD, R.; SHRADER, S.; STULL, D. Vapor pressures and freezing points of thirty pure organic compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 4, n. 4, p. 311–313, 1959.
- MEEHAN, G. F.; MURPHY, N. F. A new correlation for binary systems with an associating component. *Chemical Engineering Science*, v. 20, n. 8, p. 757–769, 1965. ISSN 00092509.

- MERRIMAN, R. W. CXCIII.—The mutual solubilities of ethyl acetate and water and the densities of mixtures of ethyl acetate and ethyl alcohol. *J. Chem. Soc., Trans.*, v. 103, n. 1924, p. 1774–1789, 1913. ISSN 0368-1645.
- MERTL, I.; POLAK, J. Saturated vapour pressure of methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, methyl propionate and ethyl propionate. *Collect. Czech. Chem. Commun*, v. 30, p. 3526, 1965.
- MIKHAILOVA, O.; MARKUZIN, N. Equilibrium of liquid-associated vapor in formic-acid acetic-acid and acetic-acid propionic-acid systems at 40-degrees-c. *Zhurnal Obshchei Khimii*, MEZHDUNARODNAYA KNIGA 39 DIMITROVA UL., 113095 MOSCOW, RUSSIA, v. 52, n. 10, p. 2164–2166, 1982.
- MIYAMOTO, S.; NAKAMURA, S.; IWAI, Y.; ARAI, Y. Measurement of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Monocarboxylic Acid + Monocarboxylic Acid Binary Systems with a Flow-Type Apparatus. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, p. 857–861, mar 2000. ISSN 0021-9568.
- MIYAMOTO, S.; NAKAMURA, S.; IWAI, Y.; ARAI, Y. Measurement of isothermal vapour-liquid equilibria for binary and ternary systems containing monocarboxylic acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 46, n. 5, p. 1225–1230, 2001. ISSN 00219568.
- MONICK, J.; ALLEN, H.; MARLIES, C. Vapor-liquid equilibrium data for fatty acids and fatty methyl esters at low pressures. *Oil and Soap*, Wiley Online Library, v. 23, n. 6, p. 177–182, 1946.
- MUKHTAR, A.; SAQIB, S.; MUBASHIR, M.; ULLAH, S.; INAYAT, A.; MAHMOOD, A.; IBRAHIM, M.; SHOW, P. L. Mitigation of CO₂ emissions by transforming to biofuels: Optimization of biofuels production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 150, n. November 2020, p. 111487, 2021. ISSN 18790690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111487>>.
- MURTI, P.; WINKLE, M. V. Heats of mixing and excess thermodynamic properties at 25° c. of binary systems of methanol, ethyl alcohol, 1-propanol, and 2-propanol with ethyl acetate. *Industrial & Engineering Chemistry Chemical and Engineering Data Series*, ACS Publications, v. 3, n. 1, p. 65–71, 1958.
- NAGATA, I. Isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system chloroform-methanol-ethyl acetate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 7, n. 3, p. 367–373, 1962.
- NAGATA, I.; OHTA, T.; OGURA, M.; YASUDA, S. Excess gibbs free energies and heats of mixing for binary systems: Ethyl formate with methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 21, n. 3, p. 310–313, 1976.
- NAGATA, I.; YAMADA, T.; NAKAGAWA, S. Excess gibbs free energies and heats of mixing for binary systems ethyl acetate with methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 20, n. 3, p. 271–275, 1975.

- NAMI, F.; DEYHIMI, F. Prediction of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes in ionic liquids by artificial neural network. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, n. 1, p. 22–27, 2011. ISSN 0021-9614.
- NAOREM, H.; SURI, S. K. Excess molar enthalpies for binary liquid mixtures of furfural with some aromatic hydrocarbons. *Journal of Solution Chemistry*, v. 18, n. 5, p. 493–497, may 1989. ISSN 0095-9782.
- NAVARRO-ESPINOSA, I. R.; CARDONA, C. A.; LÓPEZ, J. A. Experimental measurements of vapor-liquid equilibria at low pressure: Systems containing alcohols, esters and organic acids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 287, n. 2, p. 141–145, 2010. ISSN 03783812.
- NELSON, O. Vapor pressures of fumigants: li—methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, secondary butyl and isobutyl formates1. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 20, n. 12, p. 1382–1384, 1928.
- NI, X.; WANG, Z. Studies on vle of carbinol-furfural-water-acetic acid. *Huaxue Gongcheng*, v. 3, p. 50–58, 1987.
- NICOLAIDES, G.; ECKERT, C. Experimental heats of mixing of some miscible and partially miscible nonelectrolyte systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 23, n. 2, p. 152–156, 1978.
- NIST, T. *ThermoData Engine (TDE) Version 10.1 (Pure Compounds, Binary Mixtures, Ternary Mixtures, and Chemical Reactions): NIST Standard Reference Database 103b*. 2020. <<https://webbook.nist.gov/>>.
- NIST, T. *ThermoData Engine (TDE) Version 10.1 (Pure Compounds, Binary Mixtures, Ternary Mixtures, and Chemical Reactions): NIST Standard Reference Database 103b*. 2022. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/>>.
- NOLAN, D. P. Physical Properties of Hydrocarbons and Petrochemicals. *Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles for Oil, Gas, Chemical, and Related Facilities*, p. 65–88, 2019.
- OKI, M.; NAKANISHI, H. Conformations of the ester group. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, The Chemical Society of Japan, v. 43, n. 8, p. 2558–2566, 1970.
- OKI, M.; NAKANISHI, H. Conformations of the esters. ii. the conformation of alkyl acetates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, The Chemical Society of Japan, v. 44, n. 11, p. 3144–3147, 1971.
- OKOLIE, J. A.; MUKHERJEE, A.; NANDA, S.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Next-generation biofuels and platform biochemicals from lignocellulosic biomass. *International Journal of Energy Research*, v. 45, n. 10, p. 14145–14169, 2021.
- OLIVEIRA, F. C. D.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 75, p. 168–179, 2017. ISSN 18790690.

- OLIVEIRA, F. C. D.; COELHO, S. T. Biodiesel in Brazil Should Take Off with the Newly Introduced Domestic Biofuels Policy: RenovaBio. *Biofuels - Challenges and opportunities*, 2019.
- OLIVEIRA, M.; TELES, A.; QUEIMADA, A.; COUTINHO, J. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the cubic-plus-association (cpa) equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 280, n. 1-2, p. 22–29, 2009.
- OLSON, J. D.; MORRISON, R. E.; WILSON, L. C. Thermodynamics of hydrogen-bonding mixtures. 5. Ge, H e, and TSe and zeotropy of water + acrylic acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 15, p. 5127–5131, 2008. ISSN 08885885.
- ORTEGA, J. Vapor-liquid equilibrium at 101.32 kpa for the binary system $c_{nh} < 2n + 1 > (oh)(n = 2, 3, 4) + h_{3cco_2c_4h_9}$ and $h_{7c_3co_2c_2h_5}$. *Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.*, v. 17, p. 195–205, 1987.
- ORTEGA, J.; GALVÁN, S. Vapor–Liquid Equilibria of Propyl Propanoate with 1-Alkanols at 101.32 kPa of Pressure. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 39, n. 4, p. 907–910, 1994. ISSN 15205134.
- ORTEGA, J.; GALVÁN, S. Vapor-Liquid Equilibria and Densities for Propyl Butanoate + Normal Alcohols at 101.32 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, n. 3, p. 699–703, 1995. ISSN 15205134.
- ORTEGA, J.; GONZALEZ, C.; PEÑA, J.; GALVÁN, S. Thermodynamic study on binary mixtures of propyl ethanoate and an alkan-1-ol (C2-C4). Isobaric vapor-liquid equilibria and excess properties. *Fluid Phase Equilibria*, v. 170, n. 1, p. 87–111, 2000. ISSN 03783812.
- ORTEGA, J.; OCON, J.; PENA, J.; ALFONSO, C. D.; PAZ-ANDRADE, M.; FERNANDEZ, J. Vapor-liquid equilibrium of the binary mixtures $cnh_{2n+1}(oh)(n = 2, 3, 4) +$ propyl ethanoate and+ ethyl propanoate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 65, n. 6, p. 982–990, 1987.
- ORTEGA, J.; PENA, J. A.; ALFONSO, C. D. Isobaric vapor-liquid equilibria of ethyl acetate+ ethanol mixtures at 760.+- .0.5 mmhg. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 31, n. 3, p. 339–342, 1986.
- OTIN, S.; SENAR, I.; SORIANO, M. J.; LOSA, C. G. Excess molar enthalpies of binary mixtures containing esters of fatty acids. *Canadian journal of chemistry*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 66, n. 5, p. 1283–1287, 1988.
- PAESE, L. T.; SPENGLER, R. L.; SOARES, R. d. P.; STAUDT, P. B. Predicting phase equilibrium of aqueous sugar solutions and industrial juices using COSMO-SAC. *Journal of Food Engineering*, Elsevier Ltd, v. 274, n. November 2019, p. 109836, 2020. ISSN 02608774.
- PAQUIN, F.; RIVNAY, J.; SALLEO, A.; STINGELIN, N.; SILVA, C. Multi-phase semi-crystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C*, v. 3, p. 10715 – 10722, 2015. ISSN 2050-7526.

- PARICAUD, P.; NDJAKA, A.; CATOIRE, L. Prediction of the flash points of multicomponent systems: Applications to solvent blends, gasoline, diesel, biodiesels and jet fuels. *Fuel*, Elsevier, v. 263, n. October 2019, p. 116534, 2020. ISSN 00162361. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116534>>.
- PASHA, M. K.; DAI, L.; LIU, D.; DU, W.; GUO, M. Biodiesel production with enzymatic technology: progress and perspectives. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 15, n. 5, p. 1526–1548, 2021. ISSN 19321031.
- PENG, Y.; LIANG, J.; PING, L. J.; MAO, J. W.; ZHU, H. Thermodynamic consistency for the vapor-liquid equilibrium data of associating system. *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, v. 25, n. 5, p. 717–724, 2009. ISSN 10018719.
- PERELYGIN, V.; VOLKOV, A. Liquid-vapor phase equilibria in ethanol-methyl acetate and water-methyl acetate systems. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Pishci.. Tekhnol.*, v. 3, p. 124–126, 1970.
- PING, L.; PENG, Y.; MAO, J. Vapor-liquid equilibria of acetic acid-water-n-methylpyrrolidone system at 26.67 kPa. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, v. 25, p. 554–558, 2011.
- POKORNÝ, V.; ŠTEJFA, V.; FULEM, M.; ČERVINKA, C.; RŮŽIČKA, K. Vapor Pressures and Thermophysical Properties of Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, γ -Valerolactone, and γ -Butyrolactone. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 62, n. 12, p. 4174–4186, 2017. ISSN 15205134.
- POLAK, J.; LU, B.-Y. Excess Gibbs free energies and excess volumes of methyl formate+ methanol and methyl formate+ ethanol at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 4, n. 3, p. 469–476, 1972.
- POLÁK, J.; MERTL, I. Saturated vapour pressure of methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, methyl propionate, and ethyl propionate. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 30, n. 10, p. 3526–3528, 1965. ISSN 0010-0765.
- POSSANI, L. F. K.; FLÔRES, G. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. Simultaneous correlation of infinite dilution activity coefficient, vapor–liquid, and liquid–liquid equilibrium data with f-sac. *Fluid Phase Equilib.*, v. 364, p. 31–41, 2014.
- PRASAD, T. E.; RAJU, A. N.; SRIRAM, N.; PRASAD, D. H. Bubble temperature measurements on the binary mixtures formed by decane with a variety of compounds at 95.8 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 227, n. 1, p. 37–39, 2005. ISSN 03783812.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. D. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. [S.l.]: Pearson Education, 1998. ISBN 0139777458.
- RACHFORD, H.; RICE, J. *J. of Petrol. Technol.*, v. 4, n. 10, p. 19–20, 1952.
- RADWAN, M. H.; HANNA, A. A. Binary Azeotropes Containing Butyric Acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 21, n. 3, p. 285–289, 1976. ISSN 15205134.

- RAFFLENBEUL, L. et al. Eine dynamische apparatur zur bestimmung von dampf-fluessigkeits-phasengleichgewichten. 1978.
- RAJENDRAN, M.; SRINIVASAN, D. Measurement and prediction of liquid-liquid equilibria of ethyl acetate-methanol-water in the presence of dissolved inorganic salts. *Fluid Phase Equilibria*, v. 44, n. 1, p. 53–75, 1988. ISSN 03783812.
- RAJENDRAN, P.; RATHINASABAPATHY, R.; Chandra Kishore, S.; BELLUCCI, S. Computational-Simulation-Based Behavioral Analysis of Chemical Compounds. *Journal of Composites Science*, v. 7, n. 5, p. 1–13, 2023. ISSN 2504477X.
- RAMKUMAR, D. H.; KUDCHADKER, A. P. Mixture Properties of the Water + 7-Butyrolactone + Tetrahydrofuran System: 2: Viscosities and Surface Tensions of 7-Butyrolactone + Water at 303. 15-343. 15 K and 7-Butyrolactone + Tetrahydrofuran at 278. 15-298. 15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 34, n. 4, p. 463–465, 1989. ISSN 15205134.
- RAMKUMAR, D. H.; KUDCHADKER, A. P.; DESHPANDE, D. D. Enthalpies of Mixing of Tetrahydrofuran + γ -Butyrolactone and Water + γ -Butyrolactone Systems at 299.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 30, n. 4, p. 491–492, 1985. ISSN 15205134.
- RAPPÉ, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K.; III, W. A. G.; SKIFF, W. M. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, 1992.
- RATCLIFF, G. A.; CHAO, K. C. Prediction of thermodynamic properties of polar mixtures by a group solution model. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 47, n. 2, p. 148–153, apr 1969. ISSN 00084034.
- REGYSTER, C. CAS: A division of the American Chemical Society. 2023. <<https://www.cas.org/pt-br/cas-data/cas-registry>>.
- ŘEHÁK, K.; VOŇKA, P.; DREISEITLOVÁ, J. Revision of the volumetric method for measurements of liquid–liquid equilibria in binary systems. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 230, n. 1-2, p. 109–120, 2005.
- REICHL, A.; DAIMINGER, U.; SCHMIDT, A.; DAVIES, M.; HOFFMANN, U.; BRINKMEIER, C.; REDER, C.; MARQUARDT, W. A non-recycle flow still for the experimental determination of vapor- liquid equilibria in reactive systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 153, n. 1, p. 113–134, 1998. ISSN 03783812.
- RESA, J. M.; GOENAGA, J. M.; GONZALEZ-OLMOS, R.; IGLESIAS, M. Measurement and modeling of phase equilibria for ethanol + water + methanol at isobaric condition. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 51, n. 6, p. 2114–2120, 2006. ISSN 00219568.

- RESA, J. M.; GONZÁLEZ, C.; MORADILLO, B.; LANZ, J. (Vapour + liquid) equilibria for (methanol + butyl acetate), (vinyl acetate + butyl acetate), (methanol + isobutyl acetate), and (vinyl acetate + isobutyl acetate). *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 30, n. 10, p. 1207–1219, 1998. ISSN 00219614.
- RESA, J. M.; GONZÁLEZ, C.; Ortiz de Landaluce, S.; LANZ, J. Density, refractive index, and speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of methanol + ethyl butyrate and vinyl acetate + ethyl butyrate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 47, n. 5, p. 1123–1127, 2002. ISSN 00219568.
- REYNEL-ÁVILA, H. E.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; TAPIA-PICAZO, J. C. An artificial neural network-based NRTL model for simulating liquid-liquid equilibria of systems present in biofuels production. *Fluid Phase Equilibria*, v. 483, p. 153–164, 2019. ISSN 03783812.
- RICHARD, M. Handbook of the thermodynamics of organic compounds. Elsevier, 1987.
- RICHARDSON, A. Lxxiii.—determinations of vapour-pressures of alcohols and organic acids, and the relations existing between the vapour-pressures of the alcohols and organic acids. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 49, p. 761–776, 1886.
- RICHON, D.; VIALARD, A. Les systèmes eau/ester. i. étude calorimétrique des systèmes eau/acétate d'alcoyle. *Canadian Journal of Chemistry*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 54, n. 16, p. 2584–2593, 1976.
- RICHON, D.; VIALARD, A. Water/ester systems. II. Solubility studies. *Fluid Phase Equilibria*, v. 21, n. 3, p. 279–293, 1985. ISSN 03783812.
- RIUS, A.; OTERO, J. L.; MACARRON, A. Equilibres liquide-vapeur de mélanges binaires donnant une réaction chimique: systèmes méthanol-acide acétique ; éthanol-acide acétique ; n-propanol-acide acétique ; n-butanol-acide acétique. *Chemical Engineering Science*, v. 10, n. 1-2, p. 105–111, 1959. ISSN 00092509.
- RIVENQ, F. Vapor-liquid data for the system water-propionic acid. *Bull. Soc. Chim. Fr*, v. 1392, 1961.
- ROSE, A.; SCHRODT, V. Vapor-liquid equilibria for the methyl oleate and methyl stearate binary system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 12–16, 1964.
- ROSE, A.; SUPINA, W. R. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 6, n. 2, p. 173–179, apr 1961. ISSN 0021-9568.
- S HORSTMANN, T PÖPKEN, J. G. Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes. Part II. Ethyl acetate synthesis. *Fluid Phase Equilibria*, v. 108, p. 221–234, aug 2001.

- SACHSENHAUSER, T.; REHFELDT, S.; KLAMT, A.; ECKERT, F.; KLEIN, H. Consideration of dimerization for property prediction with cosmo-rs-dare. *Fluid Phase Equilibria*, v. 382, p. 89–99, 2014. ISSN 0378-3812.
- SALAHHELDEEN, M.; MARIOD, A. A.; AROUA, M. K.; RAHMAN, S. M.; SOUDAGAR, M. E. M.; FATTAH, I. M. Current state and perspectives on transesterification of triglycerides for biodiesel production. *Catalysts*, v. 11, n. 9, p. 1–37, 2021. ISSN 20734344.
- SALAS, J. A.; ARANCIBIA, E. L.; KATZ, M. Excess molar volumes and isothermal vapor-liquid equilibria in the tetrahydrofuran with propan-1-ol and propan-2-ol systems at 298.15 K. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 75, n. 2, p. 207–211, feb 1997. ISSN 0008-4042. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/v97-024>>.
- SALEH, N. M.; SALEH, A. M.; MAHDI, H. H. Production of Biofuels from Biomass as an Approach Towards Sustainable Development: A Short Review. *NTU Journal of Renewable Energy*, v. 3, n. 1, p. 9–21, 2022. ISSN 2788-9912.
- SAWISTOWSKI, H.; PILAVAKIS, P. A. Vapor-liquid equilibrium with association in both phases. multicomponent systems containing acetic acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 27, n. 1, p. 64–71, 1982.
- SCHMID, B.; DÖKER, M.; GMEHLING, J. Measurement of the thermodynamic properties for the reactive system ethylene glycol–acetic acid. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 258, n. 2, p. 115–124, 2007.
- SCHMID, B.; DÖKER, M.; GMEHLING, J. Measurement of the thermodynamic properties for the reactive system ethylene glycol-acetic acid. *Fluid Phase Equilibria*, v. 258, n. 2, p. 115–124, 2007. ISSN 03783812.
- SCOTT, D. W. Tetrahydrofuran: vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapor pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 2, n. 6, p. 833–837, 1970. ISSN 10963626.
- SEVGILI, L. M. Liquid phase equilibria for mixtures of (an aliphatic hydrocarbon + toluene + γ -butyrolactone) at 298.2 K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 287, n. 2, p. 106–110, 2010. ISSN 03783812.
- SHAH, M. R.; YADAV, G. D. Prediction of liquid-liquid equilibria for biofuel applications by quantum chemical calculations using the Cosmo-SAC method. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 23, p. 13066–13075, 2011. ISSN 08885885.
- SHANG, Q.; XIAO, J.; LI, Y.; LIU, W.; LIU, X.; CUI, G.; SHI, X.; XIA, S.; TANG, B. Isobaric vapor–liquid equilibria of binary systems containing cyclohexane for the separation of phenolic compounds from biomass fast pyrolysis oils. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 66, n. 6, p. 2374–2382, 2021.

- SHANG, Q.; XIAO, J.; LI, Y.; LIU, W.; LIU, X.; CUI, G.; SHI, X.; XIA, S.; TANG, B. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems Containing Cyclohexane for the Separation of Phenolic Compounds from Biomass Fast Pyrolysis Oils. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 66, n. 6, p. 2374–2382, 2021. ISSN 15205134.
- SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; ZHAO, L.; IWAI, Y. Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol + glycerol and ethanol + glycerol systems at 493–573 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 284, n. 1, p. 64–69, 2009. ISSN 03783812.
- SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; ABETA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for ethanol+ ethyl laurate and ethanol+ ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 264, n. 1-2, p. 228–234, 2008.
- SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; JIN, B. S.; HIRAYAMA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol+ methyl laurate and methanol+ methyl myristate systems near critical temperature of methanol. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 257, n. 2, p. 217–222, 2007.
- SHNITKO, V.; KOGAN, V.; PETROVA, N. Liquid-vapor equilibrium in the systems furan+ tetrahydrofuran and tetrahydrofuran+butanol-1. *Zh. Prikl. Khim.(Leningrad)*, v. 44, p. 2126–2128, 1971.
- SHNITKO, V.; KOGAN, V.; SHEBLOM, T. Liquid-vapor equilibrium in the system tetrahydrofuran+ isopropyl alcohol. *Zh Prikl Khim Leningr*, v. 42, p. 2389–2390, 1969.
- SIEG, L.; CRUTZEN, J.; JOST, W. Thermodynamics of mixed phases. viii. the evaporation equilibrium of methanol-n-butyl acetate. *Zeitschrift fuer Elektrochem. und Angewandte Phys.-Chem*, v. 55, p. 199–201, 1951.
- SIEG, V. L.; JOST, J. L. C. W. Zur Thermodynamik von Mischphasen VIII+ Über das Verdampfungsgleichgewicht Methanol-n-Butylazetat. v. 55, n. 3, p. 199–201, 1951.
- SILVA, A.; LUCIANA, Y.; FALLEIRO MATRICARDE, R. M.; MEIRELLES, A. J.; KRÄHENBÜHL, M. A. Vapor-liquid equilibrium of fatty acid ethyl esters determined using DSC. *Thermochimica Acta*, Elsevier B.V., v. 512, n. 1-2, p. 178–182, 2011. ISSN 00406031.
- SILVA, L. Y.; FALLEIRO, R. M.; MEIRELLES, A. J.; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the vapor pressure of ethyl esters by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 43, n. 6, p. 943–947, 2011. ISSN 00219614.
- SILVEIRA, C. L. da; SALAU, N. P. G. The UNIFAC-LLE and COSMO-SAC ternary aqueous LLE calculations. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier Ltd, v. 501, p. 112278, 2019. ISSN 03783812. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112278>>.
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 18, n. 4, p. 714–722, oct 1979. ISSN 0196-4305.

- SMITH, J. M.; NESS, V. H. C.; ABBOTT, M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 8ª edição*. [S.l.]: Rio de Janeiro, LTC, 2020. 564 p. ISBN 9788521636809.
- SNYDER, H. D.; KUCUKKAL, T. G. Computational Chemistry Activities with Avogadro and ORCA. *Journal of Chemical Education*, v. 98, n. 4, p. 1335–1341, 2021. ISSN 19381328.
- SOARES, R. d. P.; STAUDT, P. B. Beyond activity coefficients with pairwise interacting surface (COSMO-type) models. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 564, n. September 2022, p. 113611, 2023. ISSN 03783812.
- SOARES, R. de P.; FLÔRES, G. B.; PELISSER, E.; XAVIER, V. B.; FERRARINI, F.; PASTORELLO, G.; BELUSSO, A. C. lvpp/sigma: Lvpp sigma-profile database (20.06). Zenodo, jun. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.3924076>>.
- SOARES, R. de P.; STAUDT, P. B. Unraveling order and entropy with modern quasi-chemical models. *Fluid Phase Equilib.*, v. 583, p. 114113, 2024. ISSN 0378-3812.
- SOKOLOV, N.; MI, S. Purification de la glycerine, fabriquee par hydrolyse du saccharose. v. 49, n. 5, p. 333–336, 1973.
- SOTO, A.; HERNÁNDEZ, P.; ORTEGA, J. Experimental vle at 101.32 kpa in binary systems composed of ethyl methanoate and alkan-1-ols or alkan-2-ols and treatment of data using a correlation with temperature-dependent parameters. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 146, n. 1-2, p. 351–370, 1998.
- SOUJANYA, J.; Anvesh Reddy, C.; SATYAVATHI, B.; SANKARSHANA, T. Experimental vapour-liquid equilibrium data of the quaternary system Methanol (1) + Isopropyl alcohol (2) + Water (3) + Glycerol (4) along with Isopropyl alcohol (2) + Glycerol (4) and Isopropyl alcohol (2) + Water (3) binary data at atmospheric and sub-a. *Fluid Phase Equilibria*, v. 409, p. 327–333, 2016. ISSN 03783812.
- SOUJANYA, J.; SATYAVATHI, B.; PRASAD, T. E. V. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 42, n. 5, p. 621–624, 2010. ISSN 00219614.
- SOUZA, W. L.; SILVA, C. S.; MELEIRO, L. A.; MENDES, M. F. Vapor-liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 67, p. 106–111, 2013. ISSN 00219614.
- STEWART, J. MOPAC2009. *Stewart Computational Chemistry, version 10.124L, web: <http://OpenMOPAC.net>*. 2009.
- STEWART, J. J. *MOPAC manual. A general molecular orbital package*. [S.l.], 1990.
- STULL, D. R. Vapor pressure of pure substances. organic and inorganic compounds. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 39, n. 4, p. 517–540, 1947.

- SUN, F.; DU, H.; ZHANG, C.; REN, S.; YANG, C. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Binary System of Tetrahydrofuran + 1,4-Butanediol and gamma-Butyrolactone at 50.0 and 70.0 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 62, n. 11, p. 3872–3877, 2017. ISSN 15205134.
- SUSIAL, P.; GARCÍA-VERA, D.; SUSIAL, R.; CASTILLO, V.; ESTUPIÑAN, E.; APO-LINARIO, J.; RODRÍGUEZ-HENRÍQUEZ, J. Experimental determination of vapor-liquid equilibria. binary systems of methyl acetate, ethyl acetate, and propyl acetate with 1-propanol at 0.6 mpa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 58, n. 10, p. 2861–2867, 2013.
- TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; DEHHAGHI, M.; PANAH, H. K. S.; MOLLAHOSSEINI, A.; HOSSEINI, M.; SOUFIYAN, M. M. Reactor technologies for biodiesel production and processing: a review. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 74, p. 239–303, 2019.
- TAMIR, A.; WISNIAK, J. Vapour-liquid equilibria in associating solutions. *Chemical Engineering Science*, v. 30, n. 3, p. 335–342, 1975. ISSN 00092509.
- TANG, X.; ZENG, X.; LI, Z.; HU, L.; SUN, Y.; LIU, S.; LEI, T.; LIN, L. Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 40, p. 608–620, 2014. ISSN 13640321.
- THAKUR, A.; KUMAR, A.; KAYA, S.; VO, D. V. N.; SHARMA, A. Suppressing inhibitory compounds by nanomaterials for highly efficient biofuel production: A review. *Fuel*, Elsevier Ltd, v. 312, n. December 2021, p. 122934, 2022. ISSN 00162361.
- TOIKKA, M.; SAMAROV, A.; TROFIMOVA, M.; GOLIKOVA, A.; TSVETOV, N.; TOIKKA, A. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid-ethanol-ethyl acetate-water at 303.15K and 313.15K. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 373, p. 72–79, 2014. ISSN 03783812.
- TROFIMOVA, M.; SAMAROV, A.; MISIKOV, G.; ZARIPOVA, S. Vapor-Liquid Equilibrium in Chemically Equilibrium Systems: The System with Reaction of Ethyl Acetate Synthesis. *Russian Journal of General Chemistry*, v. 94, n. Suppl 1, p. S165–S176, 2024. ISSN 16083350.
- UDOVENKO, V.; FATKULINA, L. Vapor pressure of three-component systems. i. the system ethyl alcohol-1, 2-dichloroethane-benzene. *Zh. Fiz. Khim*, v. 26, p. 719–730, 1952.
- USANOVICH, M. Vapor pressure of systems of tin chloride with ethers. *Zh. Obshch. Khim*, v. 29, p. 1771–1781, 1959.
- VERCHER, E.; ROJO, F. J.; MARTÍNEZ-ANDREU, A. Isobaric vapor- liquid equilibria for 1-propanol+ water+ calcium nitrate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 44, n. 6, p. 1216–1221, 1999.

- VERCHER, E.; VÁZQUEZ, M. I.; MARTÍNEZ-ANDREU, A. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + Acetic Acid + Lithium Acetate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 46, n. 6, p. 1584–1588, nov 2001. ISSN 0021-9568.
- VREVSKII, M.; MISHCHENKO, K.; MUROMTSEV, B. The dissociation of acetic acid vapor and the equilibrium between its aqueous solutions and their vapors. *Zh Fiz Khim Russ Obshch*, v. 59, p. 598, 1927.
- WAGNER, M. *Ph.D. Thesis, Ben Gurion University of Negev*. 1979.
- WAGNER, M.; APELBLAT, A.; TAMIR, A. Excess Gibbs free energy in methanol + acetic acid and ethanol + acetic acid. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 12, n. 2, p. 181–186, 1980. ISSN 10963626.
- WANG, Z.; BENSON, G. C.; LU, B. C. Excess enthalpies of the ternary mixtures: tetrahydrofuran + (2,2,4-trimethylpentane or heptane) + methylcyclohexane at the temperature 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 34, n. 12, p. 2073–2082, 2002. ISSN 00219614.
- WANG, Z.; BENSON, G. C.; LU, B. C. Excess enthalpies of the ternary mixtures: tetrahydrofuran + 3-methylpentane + (octane or decane) at the temperature 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 35, n. 10, p. 1635–1644, 2003. ISSN 00219614.
- WANG, Z.; BENSON, G. C.; LU, B. C. Excess molar enthalpies of the ternary mixtures: (diisopropyl ether or tetrahydrofuran) + 3-methylpentane + n-dodecane at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, v. 410, n. 1-2, p. 57–64, 2004. ISSN 00406031.
- WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ_{∞} . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 7, p. 1372–1381, jul 1987. ISSN 0888-5885.
- WEISSENBERGER, G.; HENKE, R.; KATSCHINKA, H. Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXI. Systeme mit Buttersäure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 153, n. 1, p. 41–46, may 1926. ISSN 08631786.
- WERNER, G. Die Phasengleichgewichte dampfförmig-flüssig der Systeme Benzol?Essigsäure und n-Heptan?Essigsäure bei 20,0°C. *Journal für Praktische Chemie*, v. 29, n. 1-2, p. 26–35, jul 1965. ISSN 0021-8383.
- WILHELM, E.; INGLESE, A.; GROLIER, J. P.; KEHIAIAN, H. V. Thermodynamics of binary mixtures containing cyclic ethers 4. Excess enthalpies of oxolane + and oxane+alkanoic acid (HCO₂H to C₇H₁₅CO₂H). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 14, n. 1, p. 33–36, 1982. ISSN 10963626.
- WILLINGHAM, C.; TAYLOR, W.; PIGNOCCO, J.; ROSSINI, F. Vapor pressures and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 35, n. 3, p. 219, sep 1945. ISSN 0091-0635.

- WISNIAK, J. Isobaric vapor-liquid equilibria in the systems methyl ethanoate + oxolane and oxolane + toluene. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 41, n. 5, p. 1079–1082, 1996. ISSN 00219568.
- WU, H. S.; SANDLER, S. I. Vapor-liquid equilibria of tetrahydrofuran systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 33, n. 2, p. 157–162, 1988.
- XAVIER, V. B.; STAUDT, P. B.; De P. Soares, R. Predicting VLE and Odor Intensity of Mixtures Containing Fragrances with COSMO-SAC. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 5, p. 2145–2154, 2020. ISSN 15205045.
- XIE, Q.; WAN, H.; HAN, M. J.; GUAN, G. F. Investigation on isobaric vapor-liquid equilibrium for acetic acid + water + methyl ethyl ketone + isopropyl acetate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 280, n. 1-2, p. 120–128, 2009. ISSN 03783812.
- YAN, K.; LAFLEUR, T.; WU, X.; CHAI, J.; WU, G.; XIE, X. Cascade upgrading of γ -valerolactone to biofuels. *Chemical Communications*, v. 51, n. 32, p. 6984–6987, 2015. ISSN 1364548X.
- YANG, J.; PAN, X.; YU, M.; CUI, P.; MA, Y.; WANG, Y.; GAO, J. Vapor-liquid equilibrium for binary and ternary systems of tetrahydrofuran, ethyl acetate and N-methyl pyrrolidone at pressure 101.3 kPa. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier B.V., v. 268, p. 19–25, 2018. ISSN 01677322.
- ZAITSEVA, A.; LAAVI, H.; POKKI, J. P.; UUSI-KYYNY, P.; ALOPÆUS, V. Isothermal vapor-liquid equilibrium and excess molar enthalpies of the binary mixtures furfural+methyl isobutyl ketone, +2-butanol and +2-methyl-2-butanol. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 372, p. 85–99, 2014. ISSN 03783812.
- ZANDIJCKE, F. V.; VERHOEYE, L. The vapour-liquid equilibrium of ternary systems with limited miscibility at atmospheric pressure. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, v. 24, n. 12, p. 709–729, apr 1974. ISSN 03759210.
- ZHANG, R.; PHAM, P. X.; KOOK, S.; MASRI, A. R. Influence of biodiesel carbon chain length on in-cylinder soot processes in a small bore optical diesel engine. *Fuel*, Elsevier, v. 235, n. November 2017, p. 1184–1194, 2019.
- ZHANG, Z.; JIA, P.; HUANG, D.; LV, M.; DU, Y.; LI, W. Vapor-Liquid Equilibrium for Ternary and Binary Mixtures of Tetrahydrofuran, Cyclohexane, and 1,2-Propanediol at 101.3 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, n. 11, p. 3054–3060, nov 2013. ISSN 0021-9568.
- ZHAO, J.; BAO, J.; HU, Y. Excess molar enthalpies of (an alkanol+ a carboxylic acid) at 298.15 k measured with a picker calorimeter. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 21, n. 8, p. 811–818, 1989.
- ZHIYU, C.; ZHENGHONG, G.; ZHONGLONG, M.; ZHIWEI, L.; JINGQING, L. The lower isobaric vapor-liquid equilibrium for ethanol-acetic acid binary system. *Journal of Tianjin University*, v. 27, n. 3, p. 289–293, 1994.

- ZHU, D.; GAO, D.; ZHANG, H.; WINTER, B.; LÜCKING, P.; SUN, H.; GUAN, H.; CHEN, H.; SHI, J. Geometric structures of associating component optimized toward correlation and prediction of isobaric vapor–liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanal, ethanol, and ethanoic acid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 58, n. 1, p. 7–17, 2013.
- ZHU, D.; GAO, D.; ZHANG, H.; WINTER, B.; LÜCKING, P.; SUN, H.; GUAN, H.; CHEN, H.; SHI, J. Geometric structures of associating component optimized toward correlation and prediction of isobaric vapor–liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanal, ethanol, and ethanoic acid. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 58, n. 1, p. 7–17, 2013. ISSN 00219568.
- ZOGHLAMI, A.; PAËS, G. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. *Frontiers in Chemistry*, v. 7, n. December, 2019. ISSN 22962646.

Apêndice A

Constantes para determinação da pressão de vapor dos componentes puros

Tabela A.1: Constantes da correlação KDB para o cálculo da pressão de saturação de substâncias puras. Dados retirados de <<https://www.cheic.org>>.

Função	Substância	Fórmula	CAS	Constantes de KDB - P^{sat} (kPa) / T (K)				
				Intervalo de T (K)	A	B	C	D
Fenol	Água	H ₂ O	7732-18-5	274,15 - 647,00	-7,343	-7276,391	67,024	$4,16 \times 10^{-6}$
	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	108-39-4	285,39 - 705,85	-21,230	13 927,000	162,598	$9,68 \times 10^{-6}$
Amida	NMP	C ₅ H ₉ NO	872-50-4	249,00 - 721,00	-9,982	-9355,626	84,783	$4,38 \times 10^{-6}$
Aldeído	1-Propanal	C ₃ H ₆ O	123-38-6	193,15 - 503,80	68,860	-5659,814	-8,221	$8,26 \times 10^{-6}$
Cetona	Acetona	C ₃ H ₆ O	67-64-1	178,45 - 508,20	-7,8588	-5784,592	66,969	$7,10 \times 10^{-6}$
	2-Butanona	C ₄ H ₈ O	78-93-3	186,48 - 535,50	-7,783	-6160,169	66,978	$6,13 \times 10^{-6}$
Ácido Carboxílico	Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	64-18-6	271,00 - 580,00	-9,793	-6677,451	78,904	$1,14 \times 10^{-5}$
	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	289,81 - 592,71	-7,798	-7029,721	68,229	$5,93 \times 10^{-6}$
	Ácido propiónico	C ₃ H ₆ O ₂	79-9-4	252,45 - 604,00	-8,903	-8375,112	77,776	$4,15 \times 10^{-6}$
	Ácido butírico	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	267,95 - 628,00	-11,969	-9902,863	98,7910	$6,22 \times 10^{-6}$
	Ácido hexanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	270,15 - 667,00	-15,778	-13 124,150	128,361	$4,55 \times 10^{-6}$
	Ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-7-7	317,15 - 734,00	-39,114	-24 455,620	-106,672	$1,51 \times 10^{-5}$
	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	335,66 - 776,00	3,662	-8290,521	-4,228	$-3,67 \times 10^{-6}$
	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1	-	-	-	-	-
Álcool	Metanol	CH ₄ O	67-56-1	175,47 - 512,58	-9,372	-7029,198	79,094	$7,99 \times 10^{-6}$
	Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	159,05 - 516,25	-5,089	-6606,453	53,170	$5,95 \times 10^{-7}$
	Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	260,15 - 645,00	-25,995	-14 768,572	191,425	$2,06 \times 10^{-5}$
	1,2-Propilenoglicol	C ₃ H ₈ O ₂	57-55-6	213,15 - 626,00	-30,847	-16 097,523	223,564	$2,42 \times 10^{-5}$

Continua na próxima página.

Tabela A.1 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	Constantes de KDB - P^{sat} (kPa) / T (K)					
				Intervalo de T (K)	A	B	C	D	
	Glicerol	$C_3H_8O_3$	56-81-5	290,15 - 723,00	-21,258	-16 726,260	165,509	$1,10 \times 10^{-5}$	
	1-Propanol	C_3H_8O	71-23-8	146,95 - 536,71	-7,702	-8002,693	71,717	$3,95 \times 10^{-7}$	
	2-Propanol	C_3H_8O	67-63-0	395,10 - 508,24	-7,694	-7690,902	71,343	$7,66 \times 10^{-7}$	
	1-Butanol	$C_4H_{10}O$	71-36-3	183,85 - 563,00	-9,882	-9127,496	86,722	$1,42 \times 10^{-6}$	
	Benzeno	C_6H_6	71-43-2	278,68 - 562,16	8,433	-6281,040	71,107	$6,19 \times 10^{-6}$	
	Cicloexano	C_6H_{12}	110-82-7	279,69 - 553,54	-9,200	-6354,898	75,650	$7,37 \times 10^{-6}$	
	n-Hexano	C_6H_{14}	110-54-3	177,84 - 507,43	-13,999	-7284,572	10,596	$1,41 \times 10^{-5}$	
	Tolueno	C_7H_8	108-88-3	178,18 - 591,79	-8,795 48	-6918,798	74,135	$5,75 \times 10^{-6}$	
	n-Heptano	C_7H_{16}	142-82-5	182,56 - 540,26	-14,123	8030,070	108,146	$1,20 \times 10^{-5}$	
	p-Xileno	C_8H_{10}	106-42-3	286,41 - 616,26	-9,527	-7637,951	79,557	$5,74 \times 10^{-6}$	
	n-Octano	C_8H_{18}	111-65-9	216,38 - 568,83	-7,378	-6981,936	65,778	$3,38 \times 10^{-6}$	
	n-Decano	$C_{10}H_{22}$	124-18-5	243,49 - 618,45	-7,768	-8163,335	69,764	$2,62 \times 10^{-6}$	
	n-Dodecano	$C_{12}H_{26}$	112-40-3	263,57 - 658,20	-13,983	-11 200,455	112,722	$5,78 \times 10^{-6}$	
	n-Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	629-59-4	279,01 - 629,40	-24,985	-15 806,551	187,822	$1,21 \times 10^{-5}$	
	THP*	C_4H_8O	109-99-9	164,65 - 540,15	-9,608	-6339,983	78,357	$8,18 \times 10^{-6}$	
	GBL	$C_4H_6O_2$	96-48-0	-	-	-	-	-	
	Biocompostos	Furfural	$C_5H_4O_2$	98-1-1	236,65 - 657,00	-7,237	-7830,401	65,949	$3,55 \times 10^{-6}$
		2-Metilfurano	C_5H_6O	543-22-5	333 - 527,15	-4,015	-4885,526	42,151	$2,64 \times 10^{-6}$
		GVL	$C_5H_8O_2$	108-29-2	263,00 - 476,00	-7,922	-8626,965	70,636	$4,05 \times 10^{-6}$
	Éter dietílico	$C_4H_{10}O$	60-29-7	156,85 - 466,70	-12,437	-6340,514	95,147	$1,41 \times 10^{-5}$	

Continua na próxima página.

Tabela A.1 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	Intervalo de T (K)	Constantes de KDB - P^{sat} (kPa) / T (K)			
					A	B	C	D
	3-MEP	$C_5H_{12}O_3$	1847-62-0	-	-	-	-	-
	PrEDO	$C_6H_{12}O_2$	4359-46-0	-	-	-	-	-
	Formato de metila	$C_2H_4O_2$	107-31-3	174,15 - 487,20	-7,664	-5451,754	65,711	$6,73 \times 10^{-6}$
	Formato de etila	$C_3H_6O_2$	109-94-4	193,55 - 508,40	-7,242	-5706,465	63,408	$5,42 \times 10^{-6}$
	Acetato de metila	$C_3H_6O_2$	79-20-9	175,15 - 506,80	-9,586	-63 627,701	78,584	$8,25 \times 10^{-6}$
	Acetato de etila	$C_4H_8O_2$	141-78-6	189,60 - 523,30	-9,837	-6862,428	80,949	$7,28 \times 10^{-6}$
	Propionato de etila	$C_5H_{10}O_2$	105-37-3	199,25 - 546,00	-12,859	-8101,475	101,207	$9,33 \times 10^{-6}$
	Acetato de propila	$C_5H_{10}O_2$	109-60-4	178,15 - 549,40	-11,948	-7931,973	95,432	$8,27 \times 10^{-6}$
	Acetato de n-butila	$C_6H_{12}O_2$	123-86-4	199,65 - 579,15	-9,585	-7790,088	80,709	$5,19 \times 10^{-6}$
	Butanoato de etila	$C_6H_{12}O_2$	105-54-4	175,15 - 571,00	7,558	-6895,063	66,610	$4,55 \times 10^{-6}$
	Propionato de propila	$C_6H_{12}O_2$	106-36-5	197,25 - 578,00	-6,806	-6896,682	62,207	$3,05 \times 10^{-6}$
	Hexanoato de metila	$C_7H_{14}O_2$	106-70-7	-	-	-	-	-
	Propionato de butila	$C_7H_{14}O_2$	590-1-2	183,63 - 594,00	-8,366	-8043,798	73,870	$2,81 \times 10^{-6}$
	Butanoato de propila	$C_7H_{14}O_2$	105-66-8	177,95 - 594,00	-8,559	-7605,019	73,486	$5,25 \times 10^{-6}$
	Octanoato de metila	$C_9H_{18}O_2$	111-11-5	-	-	-	-	-
	Laurato de metila	$C_{13}H_{26}O_2$	111-82-0	287,15 - 712,00	-23,678	-16 024,130	180,226	$1,04 \times 10^{-5}$
	Laurato de etila	$C_{14}H_{28}O_2$	106-33-2	-	-	-	-	-
	Miristato de metila	$C_{15}H_{30}O_2$	124-10-7	295,00-569,15	-28,385	-18 239,140	211,950	$1,48 \times 10^{-5}$
	Miristato de etila	$C_{16}H_{32}O_2$	124-6-1	-	-	-	-	-
	Palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	112-39-0	-	-	-	-	-

Continua na próxima página.

Tabela A.1 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	Intervalo de T (K)	Constantes de KDB - P^{sat} (kPa) / T (K)			
					A	B	C	D
	Palmitato de etila	$C_{18}H_{36}O_2$	628-97-7	-	-	-	-	-
	Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	112-62-9	293,05 - 764	-25,064	-19 862,200	194,661	$8,35 \times 10^{-6}$
	Estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	112-61-8	-	-	-	-	-
	Oleato de etila	$C_{20}H_{38}O_2$	111-62-6	-	-	-	-	-
	Estearato de etila	$C_{20}H_{40}O_2$	111-61-5	310,15 - 328,15	0,0047	-12 842,833	28,193	$-8,25 \times 10^{-9}$

Tabela A.2: Constantes de Antoine para o cálculo da pressão de saturação de substâncias puras.

Função	Substância	Fórmula	CAS	T (K)	Constantes de Antoine - P^{sat} (bar) / T (K)		
					A	B	C
	Água	H ₂ O	7732-18-5	255,90 - 373,00	4,654	1435,264	-64,848 (STULL, 1947)
Fenol	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	108-39-4	422,71 - 474,30	4,601	1833,137	-76,414 (GOLDBLUM et al., 1947)
Amida	NMP	C ₅ H ₉ NO	872-50-4	-	-	-	-
Aldeído	1-Propanal	C ₃ H ₆ O	123-38-6	286,00 - 321,00	44,487	0,2676	496,227 (MAJER; SVOBODA, 1986)
Cetona	Acetona	C ₃ H ₆ O	67-64-1	259,16 - 507,60	4,424	1312,253	-32,445 (AMBROSE et al., 1974)
	2-Butanona	C ₄ H ₈ O	78-93-3	298 - 371	51,87	0,292	536,844 (MAJER; SVOBODA, 1986)
Ácido Carboxílico	Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	64-18-6	283,00 - 384,00	6,502	1563,287	-26,095 (RICHARD, 1987)
	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	290,26 - 391,01	4,682	1642,544	-39,764 (MCDONALD et al., 1959)
	Ácido propiônico	C ₃ H ₆ O ₂	79-9-4	345,54 - 401,49	4,745	1679,869	-59,832 (DREISBACH; SHRADER, 1949)
	Ácido butírico	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	293,00 - 423,00	6,109	2634,471	-3,471 (BROOKS, 1955)
	Ácido hexanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	371,30 - 452,30	4,348	1512,718	-129,255 (ACCIARRI, 1959)
	Ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-7-7	379,52 - 449,00	5,555	2510,999	-106,676 (HAMMER; LYDERSEN, 1957)
	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	426,80 - 626,90	5,357	3061,422	-55,077 (STULL, 1947)
	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1	449,70 - 633,00	5,048	2555,604	-127,258 (STULL, 1947)
Álcool	Metanol	CH ₄ O	67-56-1	353,50 - 512,63	5,158	1569,613	-34,846 (AMBROSE et al., 1975)
	Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	364,80 - 513,91	4,925	1432,526	-61,819 (AMBROSE et al., 1975)
	Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	323,00 - 473,00	4,701	1914,951	-84,996 (JONES; TAMPLIN, 1952)
	1-Propanol	C ₃ H ₈ O	71-23-8	333,32 - 377,72	4,876	1441,629	-74,299 (AMBROSE; SPRAKE, 1970)

Continua na próxima página.

Tabela A.2 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	T (K)	Constantes de Antoine - P^{sat} (bar) / T (K)		
					A	B	C
	2-Propanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0	395,10 - 508,24	4,578	1221,423	-87,474 (SOUJANYA et al., 2016)
	1,2-Propilenoglicol	C ₃ H ₈ O ₂	57-55-6	318,7 - 461,4	6,079	2692,187	-17,944 (STULL, 1947)
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5	456,40 - 533,60	3,937	1411,531	-200,566 (RICHARDSON, 1886)
	1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	71-36-3	295,80 - 391,00	4,546	1351,555	-93,342 (KEMME; KREPS, 1969)
	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	287,70 - 354,07	4,018	1203,835	-53,226 (WILLINGHAM et al., 1945)
	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	110-82-7	293,066 - 354,732	3,969	1203,526	-50,287 (WILLINGHAM et al., 1945)
	n-Hexano	C ₆ H ₁₄	110-54-3	177,70 - 264,93	3,456	1044,038	-53,893 (CARRUTH; KOBAYASHI, 1973)
	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	308,52 - 384,66	4,078	1343,943	-53,773 (WILLINGHAM et al., 1945)
	n-Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	185,29 - 295,60	4,818	1635,409	-27,338 (CARRUTH; KOBAYASHI, 1973)
	p-Xileno	C ₈ H ₁₀	106-42-3	298,00 - 440,00	58,211	0,276	616,224 (MAJER; SVOBODA, 1986)
	n-Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	216,59 - 297,10	5,201	1936,281	-20,143 (CARRUTH; KOBAYASHI, 1973)
	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	243,49 - 310,59	0,210	440,616	-156,896 (CARRUTH; KOBAYASHI, 1973)
	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	399,53 - 490,49	4,105	1625,928	-92,839 (WILLINGHAM et al., 1945)
	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	428,01 - 527,31	4,137	num1739,623	-105,616 (CAMIN; ROSSINI, 1955)
	THF	C ₄ H ₈ O	109-99-9	296,29 - 372,8	4,121	1202,942	-46,818 (SCOTT, 1970)
	GBL	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0	229,00 - 739,00	10,899	-2866,125	-0,386 (SUN et al., 2017)
	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-1-1	329,02 - 433,90	4,093	1430,133	-84,449 (MATTHEWS et al., 1950)
	2-Metilfurano	C ₅ H ₆ O	534-22-5	333,4 - 373,5	4,815	1643,082	3,234 (EON et al., 1971)
	GVL	C ₅ H ₈ O ₂	108-29-2	310,7 - 480,7	3,486	1315,022	-105,793 (STULL, 1947)
Éter	Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	60-29-7	250,04 - 328,57	4,022	1062,644	-44,931 (AMBROSE et al., 1972)

Continua na próxima página.

Tabela A.2 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	T (K)	Constantes de Antoine - P^{sat} (bar) / T (K)		
					A	B	C
	3-MEP	$C_5H_{12}O_3$	1847-62-0	380,00 - 497,00	4,464	1711,864	-112,887 (GARCIA-CANO et al., 2020)
	PrEDO	$C_6H_{12}O_2$	4359-46-0	336,00 - 480,00	3,783	1259,200	-118,800 (GARCIA-CANO et al., 2022)
	Formato de metila	$C_2H_4O_2$	107-31-3	294,00 - 304,90	0,250	6,524	-278,544 (NELSON, 1928)
	Formato de etila	$C_3H_6O_2$	109-94-4	213,00 - 336,00	6,134	1151,084	-48,942 (RICHARD, 1987)
	Acetato de metila	$C_3H_6O_2$	79-20-9	274,91 - 328,99	4,203	1164,426	-52,698 (POLÁK; MERTL, 1965)
	Acetato de etila	$C_4H_8O_2$	141-78-6	288,73 - 348,98	4,228	1245,702	-55,189 (MERTL; POLAK, 1965)
	Propionato de etila	$C_5H_{10}O_2$	105-37-3	306,93 - 371,46	4,145	1274,735	-64,218 (POLÁK; MERTL, 1965)
	Acetato de propila	$C_5H_{10}O_2$	109-60-4	312,22 - 374,03	4,143	1283,861	-64,378 (POLÁK; MERTL, 1965)
	Acetato de n-butila	$C_6H_{12}O_2$	123-86-4	332,89 - 399,24	4,268	1440,231	-61,362 (KLIMENT et al., 1964)
	Butanoato de etila	$C_6H_{12}O_2$	105-54-4	254,80 - 394,00	4,331	1509,443	-45,284 (STULL, 1947)
Éster	Propionato de propila	$C_6H_{12}O_2$	106-36-5	258,90 - 395,60	4,561	1607,568	-42,738 (STULL, 1947)
	Hexanoato de metila	$C_7H_{14}O_2$	106-70-7	288,00 - 343,00	5,020	2014,087	-23,036 (ALTHOUSE, 1944a)
	Propionato de butila	$C_7H_{14}O_2$	590-1-2	305,60 - 366,10	5,522	2122,744	-25,513 (USANOVICH, 1959)
	Butanoato de propila	$C_7H_{14}O_2$	105-66-8	271,60 - 415,90	4,638	1746,225	-39,084 (STULL, 1947)
	Octanoato de metila	$C_9H_{18}O_2$	111-11-5	373,50 - 418,90	4,370	1703,997	-76,233 (ROSE; SUPINA, 1961)
	Laurato de metila	$C_{13}H_{26}O_2$	111-82-0	373,00 - 439,00	4,817	2303,546	-61,592 (ALTHOUSE, 1944b)
	Laurato de etila	$C_{14}H_{28}O_2$	106-33-2	146,00 - 191,20	3,891	604,615	14,196 (SILVA et al., 2011)
	Miristato de metila	$C_{15}H_{30}O_2$	124-10-7	439,00 - 511,00	3,626	1492,807	-162,674 (ROSE; SUPINA, 1961)
	Miristato de etila	$C_{16}H_{32}O_2$	124-6-1	398,52 - 462,30	4,116	1873,510	-128,531 (EVANGELISTA et al., 2017)
	Palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	112-39-0	421,70 - 475,40	6,246	3709,672	-1,062 (BONHORST et al., 1948)

Continua na próxima página.

Tabela A.2 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	T (K)	Constantes de Antoine - P^{sat} (bar) / T (K)			
					A	B	C	Referência
	Palmitato de etila	$C_{18}H_{36}O_2$	628-97-7	419,36 - 468,07	3,286	1521,036	-170,453	(EVANGELISTA et al., 2017)
	Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	112-62-9	428,72 - 485,22	5,225	2723,181	-91,822	(ROSE; SCHRODT, 1964)
	Estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	112-61-8	427,16 - 484,82	5,881	3249,472	-59,659	(ROSE; SCHRODT, 1964)
	Oleato de etila	$C_{20}H_{38}O_2$	111-62-6	486,64 - 536,83	5,208	1183,112	20,907	(SILVA et al., 2011)
	Estearato de etila	$C_{20}H_{40}O_2$	111-61-5	217,82 - 260,82	5,679	1276,845	11,536	(SILVA et al., 2011)

Apêndice B

Lista de subgrupos do modelo UNIFAC (Do) para representação das substâncias estudadas.

Tabela B.1: Subgrupos que compõem as substâncias estudadas, segundo o modelo UNIFAC (Do).

Função	Substância	Fórmula	CAS	sg ₁	sg ₂	sg ₃	sg ₄	sg ₅	sg ₆
	Água	H ₂ O	7732-18-5	H ₂ O	-	-	-	-	-
Fenol	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	108-39-4	4 x ACH	ACCH ₃	ACOH	-	-	-
Amida	NMP	C ₅ H ₉ NO	872-50-4	3x cy-CH ₂	cy-CON-CH ₃	-	-	-	-
Aldeído	1-Propanal	C ₃ H ₆ O	123-38-6	CH ₃	CH ₂	CH=O	-	-	-
Cetona	Acetona	C ₃ H ₆ O	67-64-1	CH ₃	CH ₃ CO	-	-	-	-
	2-Butanona	C ₄ H ₈ O	78-93-3	CH ₃	CH ₂	CH ₃ CO	-	-	-
Ácido Carboxílico	Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	64-18-6	HCOOH	-	-	-	-	-
	Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	CH ₃	COOH	-	-	-	-
	Ácido propiônico	C ₃ H ₆ O ₂	79-9-4	CH ₃	CH ₂	COOH	-	-	-
	Ácido butírico	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	CH ₃	CH ₂	COOH	-	-	-
	Ácido hexanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	CH ₃	CH ₂	COOH	-	-	-
	Ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	143-7-7	CH ₃	10 x CH ₂	COOH	-	-	-
	Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	CH ₃	14 x CH ₂	COOH	-	-	-
	Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1	CH ₃	14 x CH ₂	CH=CH	COOH	-	-
Álcool	Metanol	CH ₄ O	67-56-1	CH ₃ OH	-	-	-	-	-
	Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	CH ₃	CH ₂	OH	-	-	-
	Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	107-21-1	DOH	-	-	-	-	-
	1-Propanol	C ₃ H ₈ O	71-23-8	CH ₃	2 x CH ₂	OH	-	-	-
	2-Propanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0	2 x CH ₃	CH	OH	-	-	-
	Glicerol*	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5	2 x CH ₂	CH	2 x OH(p)	OH(s)	-	-

Continua na próxima página.

Tabela B.1 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	sg1	sg2	sg3	sg4	sg5	sg6
	Glicerol**	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5	2 x CH ₂	CH	2 x OH(s)	CH ₂ COO	-	-
	Glicerol***	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5	CH ₂	CH	5 x OH(p)	5 x OH(s)	-	-
	1,2-Propilenoglicol	C ₃ H ₈ O ₂	57-55-6	CH ₃	CH ₂	CH	OH(p)	OH(s)	-
	1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	71-36-3	CH ₃	3 x CH ₂	OH(p)	-	-	-
	2-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	78-92-2	2 x CH ₃	CH ₂	CH	OH(s)	-	-
	Benzeno	C ₆ H ₆	71-43-2	6 x ACH	-	-	-	-	-
	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	110-82-7	cy-CH ₂	-	-	-	-	-
	n-Hexano	C ₆ H ₁₄	110-54-3	2x CH ₃	4x CH ₂	-	-	-	-
	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	5 x ACH	ACCH ₃	-	-	-	-
	n-Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	2 x CH ₃	5 x CH ₂	-	-	-	-
	p-Xileno	C ₈ H ₁₀	106-42-3	4x ACH	2x ACCH ₃	-	-	-	-
	n-Octano	C ₈ H ₁₈	111-65-9	2x CH ₃	6x CH ₂	-	-	-	-
	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2 x CH ₃	8 x CH ₂	-	-	-	-
	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2 x CH ₃	10 x CH ₂	-	-	-	-
	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2 x CH ₃	12 x CH ₂	-	-	-	-
	THF	C ₄ H ₈ O	109-99-9	cy-CH ₂	THF	-	-	-	-
	GBL	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0	CH ₂ COO	cy-CH ₂	-	-	-	-
	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-1-1	FURFURAL	-	-	-	-	-
	2-Metilfurano	C ₅ H ₆ O	543-22-5	ACH	ACCH ₃	-	-	-	-
	GVL	C ₅ H ₈ O ₂	108-29-2	CH ₃	CH ₂ COO	cy-CH ₂	cy-CH	-	-
	Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	60-29-7	2 x CH ₃	CH ₂	CH ₂ O	-	-	-

Continua na próxima página.

Tabela B.1 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	sg ₁	sg ₂	sg ₃	sg ₄	sg ₅	sg ₆
	3-MEP	C ₅ H ₁₂ O ₃	1847-62-0	CH ₃	CH ₂	CH	OH(p)	CH ₂ O	OH(s)
	PrEDO	C ₆ H ₁₂ O ₂	4359-46-0	-	-	-	-	-	-
	Formato de metila	C ₂ H ₄ O ₂	107-31-3	CH ₃	HCOO	-	-	-	-
	Formato de etila	C ₃ H ₆ O ₂	109-94-4	CH ₃	CH ₂	HCOO	-	-	-
	Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	141-78-6	CH ₃	CH ₂	CH ₃ COO	-	-	-
	Propionato de etila	C ₅ H ₁₀ O ₂	105-37-3	2 x CH ₃	CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Acetato de propila	C ₅ H ₁₀ O ₂	109-60-4	CH ₃	2 x CH ₂	CH ₃ COO	-	-	-
	Acetato de n-butila	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	CH ₃	3 x CH ₂	CH ₃ COO	-	-	-
	Butanoato de etila	C ₆ H ₁₂ O ₂	105-54-4	2 x CH ₃	2 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Propionato de propila	C ₆ H ₁₂ O ₂	106-36-5	2 x CH ₃	2 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Hexanoato de metilo	C ₇ H ₁₄ O ₂	106-70-7	2 x CH ₃	3 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Propionato de butila	C ₇ H ₁₄ O ₂	590-1-2	2 x CH ₃	3 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Butanoato de propila	C ₇ H ₁₄ O ₂	105-66-8	2 x CH ₃	3 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Octanoato de metila	C ₉ H ₁₈ O ₂	111-11-5	2 x CH ₃	5 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Laurato de metila	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	111-82-0	2 x CH ₃	9 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Laurato de etila	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	106-33-2	2 x CH ₃	10 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Miristato de metila	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	124-10-7	2 x CH ₃	11 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Miristato de etila	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	124-6-1	2 x CH ₃	12 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Palmitato de metila	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-39-0	2 x CH ₃	13 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Palmitato de etila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	2 x CH ₃	14 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-
	Oleato de metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	112-62-9	2 x CH ₃	13 x CH ₂	CH=CH	CH ₂ COO	-	-
	Estearato de metila	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	112-61-8	2 x CH ₃	15 x CH ₂	CH ₂ COO	-	-	-

Continua na próxima página.

Tabela B.1 – continuação da página anterior

Função	Substância	Fórmula	CAS	sg1	sg2	sg3	sg4	sg5	sg6
	Oleato de etila	$C_{20}H_{38}O_2$	111-62-6	2 x CH_3	14 x CH_2	$CH=CH$	CH_2COO	-	-
	Estearato de etila	$C_{20}H_{40}O_2$	111-61-5	2 x CH_3	16 x CH_2	CH_2COO	-	-	-

Dados dos grupos funcionais do modelo UNIFAC (Do): <<http://www.ddbst.com/unifacga.html>>; G: Grupo principal

*Dados dos grupos funcionais do modelo UNIFAC (Do) para o Glicerol ((GMEHLING et al., 1993))

**Dados dos grupos funcionais do modelo UNIFAC (Do) para o Glicerol ((MAIA et al., 2013))

***Dados dos grupos funcionais do modelo UNIFAC (Do) para o Glicerol ((HARTANTO et al., 2017))

Apêndice C

Lista de subgrupos do modelo UNIFAC-LLE para representação das substâncias estudadas.

Tabela C.1: Subgrupos que compõem as substâncias estudadas, segundo o modelo UNIFAC-LLE.

Função	Substância	Fórmula	CAS	sg ₁	sg ₂	sg ₃	sg ₄
Éster	Miristato de metila	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	124-10-7	2 x CH ₃	12 x CH ₂	COOH	-
Ácido	Ácido butírico	C ₄ H ₈ O ₂	107-92-6	CH ₃	2 x CH ₂	COOH	-
	Ácido hexanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	CH ₃	4 x CH ₂	COOH	-
Hidrocarboneto	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	110-82-7	6 x CH ₂	-	-	-
	Tolueno	C ₇ H ₈	108-88-3	ACCH ₃	5 x ACH	-	-
	n-Heptano	C ₇ H ₁₆	142-82-5	2 x CH ₃	5 x CH ₂	-	-
	n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	124-18-5	2 x CH ₃	8 x CH ₂	-	-
	n-Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3	2 x CH ₃	10 x CH ₂	-	-
	n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4	2 x CH ₃	12 x CH ₂	-	-
Biocomposto	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-1-1	furfural	-	-	-
	GBL	C ₄ H ₆ O ₂	96-48-0	CH ₂ COO	2 x CH ₂	-	-
	GVL	C ₅ H ₈ O ₂	108-29-2	CH ₂ COO	CH ₃	CH ₂	CH