

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MATHEUS MIGUEL RODRIGUES PENA

Estudo experimental, teste de qualidade / consistência e modelagem
termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor do sistema:
palmitato de etila + etanol + glicerol

Lorena
2024

MATHEUS MIGUEL RODRIGUES PENA

Estudo experimental, teste de qualidade / consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor do sistema: palmitato de etila + etanol + glicerol

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Felipe Arce
Castillo

Versão Corrigida

Lorena
2024

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pena, Matheus Miguel Rodrigues

Estudo experimental, teste de qualidade / consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido- líquido e líquido-líquido-vapor do sistema: palmitato de etila + etanol + glicerol / Matheus Miguel Rodrigues Pena; orientador Pedro Felipe Arce Castillo - Versão Corrigida. - Lorena, 2024.
120 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2024

1. Biodiesel. 2. Equilíbrio líquido-líquido (ell).
3. Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ellv). 4. Modelo NRTL. 5. Modelo PR+TV+CG. I. Título. II. Castillo, Pedro Felipe Arce, orient.

*Aos meus pais, Abgail e Diovigenes, por
sempre me apoiarem em minhas
decisões. À minha companheira
Fernanda pelo apoio e assistência
diariamente.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço meus pais Abgail e Diovigenes, por todo apoio, incentivo, ensinamentos e suporte para que eu possa buscar meus sonhos e realizações.

À minha companheira Fernanda, pelo apoio, paciência e ajuda, a lidar com as emoções e dificuldades do caminho, para que eu conseguisse seguir meu caminho com toda força e perserverança.

Ao meu orientador, Professor Dr. Pedro Arce, por toda assistência, compreensão e direcionamento durante à condução deste trabalho. O seu papel transcedeu a simples atuação como orientador, jamais poderei agradecer sua atuação propriamente.

Ao meu enteado Lucca, pelo carinho e paciência, pelas vezes que não pude estar presente nas brincadeiras e no compartilhamento dos momentos.

Aos alunos orientados pelo Professor Dr. Pedro Arce, que puderam me suportar durante o desenvolvimento do trabalho e permitir que esse objetivo pudesse ser alcançado.

RESUMO

PENA, M. M. R. **Estudo experimental, teste de qualidade / consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor do sistema: palmitato de etila + etanol + glicerol.** 2024, 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2024.

A crescente demanda energética mundial tem fortalecido a busca por novas fontes de energia, principalmente renováveis. A capacidade de reposição natural da sua matriz, ou seja, ao longo da escala de tempo humana aquela fonte pode ser resposta é um dos fatores que desponta como maior vantagem desses combustíveis. Dentre as fontes renováveis temos os biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel. Existem diferentes processos para a produção de biodiesel, mas as reações de transesterificação ou esterificação são as mais utilizadas industrialmente. O conhecimento das condições de equilíbrio de fases é essencial para determinar as condições de operação (reator e processo de separação). Neste trabalho, foi realizado o estudo do comportamento de fases do equilíbrio líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV) para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol a 101,3 kPa e diferentes temperaturas. O processo experimental foi realizado em equipamentos cujos componentes principais são a célula encamisada de vidro com adaptação para manter a temperatura constante (ELL) e o ebulliômetro de Othmer modificado com recirculação (ELLV). Uma vez atingido o equilíbrio, as análises (composições do ELL ou do ELLV) foram feitas através dos índices de refração e densidades. Previamente, curvas de calibração foram construídas para a obtenção da composição dos componentes no equilíbrio. O teste de qualidade (ELL) e a análise da consistência termodinâmica (ELLV), segundo o critério de Gibbs-Duhem, foram realizados para determinar consistência dos dados experimentais. Para a modelagem termodinâmica, foi utilizada a abordagem Gamma-Gamma (γ - γ) (ELL), e o método bolha T e a abordagem Gamma- Gamma-Phi (γ - γ - ϕ) (ELLV) e os modelos NRTL e a equação PR+TV+CG. Os dados obtidos na modelagem foram comparados com os dados experimentais, em termos de desvios nas composições nas fases líquidas (ELL) e a temperatura de bolha e composições na fase vapor (ELLV). Os resultados experimentais e da modelagem foram plotados em diagramas de fases mostrando a curva binodal e linhas de amarração (ELL) para as temperaturas de 333,15K e 343,15K e curvas de bolha e orvalho (ELLV), a 101,3 kPa. Os desvios nas composições na fase líquida (ELL) e na temperatura de bolha e nas composições na fase vapor (ELLV) indicam que os modelos termodinâmicos utilizados são eficientes para o estudo de moléculas complexas como os componentes presentes na produção do biodiesel.

Palavras-Chave: Biodiesel. Equilíbrio Líquido-Líquido. Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor. NRTL. PR+TV+CG.

ABSTRACT

PENA, M. M. R. **Experimental study, quality / consistency test and thermodynamic modeling of the liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria of the ethyl palmitate + ethanol + glycerol system.** 2024, 120 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, University of Sao Paulo, Lorena, 2024.

The growing global energy demand has strengthened the search for new energy sources, mainly renewable. The natural replacement capacity of its matrix, that is, over the human time scale that source can be a response, is one of the factors that emerges as the greatest advantage of these fuels. Among the renewable sources we have biofuels, such as ethanol and biodiesel. There are different processes for producing biodiesel, but transesterification or esterification reactions are the most used industrially. Knowledge of phase equilibrium conditions is essential to determine operating conditions (reactor and separation process). In this work, the study of the phase behavior of liquid-liquid equilibrium (LLE) and liquid-liquid-vapor (VLLE) was conducted for the ethyl palmitate, ethanol and glycerol system at 101,3 kPa and different temperatures. The experimental process was conducted in equipment whose main components are the glass jacketed cell adapted to maintain a constant temperature (LLE) and the modified Othmer ebulliometer with recirculation (VLLE). Once equilibrium was reached, the analyzes (compositions of the LLE or VLLE) were conducted using the refractive indices and densities. Previously, calibration curves were constructed to obtain the composition of the components at equilibrium. The quality test (LLE) and thermodynamic consistency analysis (VLLE), according to the Gibbs-Duhem criterion, it was performed to determine consistency of the experimental data. For thermodynamic modeling, the Gamma-Gamma (γ - γ) (LLE) approach was used, the T-bubble method and the Gamma-Gamma-Phi (γ - γ - ϕ) (VLLE) approach and the NRTL and the PR+TV+CG equation. The data obtained in the modeling had been compared with the experimental data, in terms of deviations in the compositions in the liquid phases (LLE) and the bubble temperature and compositions in the vapor phase (VLLE). The experimental and modeling results were plotted in phase diagrams showing the binodal curve and tie lines (LLE) for temperatures of 333,15K and 343,15K and bubble and dew curves (VLLE) at 101,3 kPa. The deviations in the compositions in the liquid phase, in the bubble temperature and in the compositions in the vapor phase indicate that the thermodynamic models used are efficient for the study of complex molecules such as the components present in the production of biodiesel.

Keywords: Biodiesel. Liquid-Liquid Equilibrium (ELL). Liquid-Liquid-Vapour Equilibrium (ELLV). NRTL Model. PR+TV+CG Model.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Processo de produção de biodiesel (via catalítica)	22
Figura 3.1 - Transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel	27
Figura 3.2 - Fluxograma processo de produção de biodiesel	28
Figura 3.3 - Número de publicações anuais relacionadas ao óleo de palma.	30
Figura 3.4 - Constante “a” para a equação Peng-Robinson com Translação de Volume + Contribuição de Grupos	35
Figura 3.5 - Tipos de diagramas de ELL ternário	37
Figura 4.1 - Dispositivos para medição do índice de refração	40
Figura 4.2 - Dispositivos para medição da densidade	40
Figura 4.3 - Equipamento experimental para o ELL	42
Figura 4.4 - Esquema do equipamento para o estudo do ELLV	44
Figura 4.5 - Unidade experimental para ELLV	44
Figura 5.1 - Isolinhas do índice de refração vs. Composição para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (333,15 K e 101,3 kPa)	52
Figura 5.2 - Isolinhas da densidade vs. Composição para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (333,15 K e 101,3 kPa)	53
Figura 5.3 - Isolinhas do índice de refração vs. Composição para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (343,15 K e 101,3 kPa)	53
Figura 5.4 - Isolinhas da densidade vs. Composição para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (343,15 K e 101,3 kPa)	54
Figura 5.5 - Fator de separação (S) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa)	61
Figura 5.6 - Coeficiente de distribuição (D2) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa)	61
Figura 5.7 -Fator de separação (S) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa)	62
Figura 5.8 - Coeficiente de distribuição (D2) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa)	62
Figura 5.9 - Curva binodal e as linhas de amarração para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (333,15 K e 101,3 kPa)	69
Figura 5.10 - Curva binodal e as linhas de amarração para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (343,15 K e 101,3 kPa)	70
Figura 5.11 - Diagrama de fases do ELLV do sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (101,3 kPa)	82
Figura A.1 - Isolinhas do índice de refração vs. Composição para o sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)	92

Figura A.2 - Isolinhas da densidade vs. Composição para o sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)	92
Figura A.3 - Fator de separação (S) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa).....	96
Figura A.4 - Coeficiente de distribuição (D2) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)	96
Figura A.5 – Diagrama de fases do sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa).....	101
Figura A.6 - Comparação dos dados experimentais de ELL e os da literatura para o sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)	102
Figura B.1 - Isolinhas das curvas de calibração ηD vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase orgânica)	108
Figura B.2 - Isolinhas das curvas de calibração ρ vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase orgânica)	108
Figura B.3 - Isolinhas das curvas de calibração (a) ηD vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase aquosa)	109
Figura B.4 - Isolinhas das curvas de calibração ρ vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase aquosa)	109
Figura B.5 - Isolinhas das curvas de calibração ηD vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase vapor)	110
Figura B.6 - Isolinhas das curvas de calibração ρ vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase vapor)	110
Figura B.7 - Diagrama de fases do ELLV do sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)	118
Figura B.8 - Comparação dos dados experimentais de ELLV e os da literatura para o sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Processos de preparação e produção de biodiesel.....	26
Tabela 3.2 - Ácidos graxos saturados	29
Tabela 4.1 - Componentes utilizados na validação.....	38
Tabela 4.2 - Componentes utilizados nesta dissertação	39
Tabela 4.3 - Propriedades físicas dos componentes utilizados nesta dissertação	39
Tabela 5.1 - Curva binodal do sistema ternário palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa).....	50
Tabela 5.2 - Curva binodal do sistema ternário palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa).....	50
Tabela 5.3 - Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (101,3 kPa)	51
Tabela 5.4 - Índices de refração (η) e densidades (ρ) nas linhas de amarração do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa).....	55
Tabela 5.5 - Índices de refração (η) e densidades (ρ) nas linhas de amarração do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa).....	56
Tabela 5.6 - Teste de qualidade dos dados experimentais do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa)	57
Tabela 5.7 - Teste de qualidade dos dados experimentais do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa)	58
Tabela 5.8 - Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição do etanol (D2) experimentais (T = 333,15 K, P = 101,3 kPa).....	59
Tabela 5.9 - Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição do etanol (D2) experimentais (T = 343,15 K, P = 101,3 kPa).....	59
Tabela 5.10 - Parâmetros de interação binária, $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ii} = A + B/T$ (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (101,3 kPa).	63
Tabela 5.11 - Propriedades críticas ^a e parâmetros de componente puro, N e k_3 , da EdE PR+TV+CG ^b	63
Tabela 5.12 - Grupos funcionais usados no método de contribuição de grupos ^a	64
Tabela 5.13 - Parâmetros de interação entre grupos para ELL	64
Tabela 5.14 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) utilizando o modelo NRTL (333,15 K e 101,3 kPa)	65
Tabela 5.15 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) utilizando o modelo NRTL (343,15 K e 101,3 kPa)	66
Tabela 5.16 -Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) utilizando a equação PR+TV+CG (333,15 K e 101,3 kPa)..	67
Tabela 5.17 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) utilizando a equação PR+TV+CG (343,15 K e 101,3 kPa)..	68

Tabela 5.18 - Pontos críticos preditos para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3)	70
Tabela 5.19 - Volumes dos componentes puros utilizados e índices de refração e densidades (318,15 K) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (Fase: palmitato de etila).....	71
Tabela 5.20 - Volumes dos componentes puros utilizados e índices de refração e densidades (318,15 K) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (Fase: orgânica).....	74
Tabela 5.21 - Coeficientes das curvas de calibração para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (318,15 K).....	76
Tabela 5.22 - Dados experimentais do ELLV para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (101,3 kPa)	77
Tabela 5.23 - Composições das fases do ELLV do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 101,3 kPa	77
Tabela 5.24 - Resultados da consistência termodinâmica para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (101,3 kPa).....	78
Tabela 5.25 - Constantes da Eq. de Antoine utilizadas para calcular a pressão de saturação	79
Tabela 5.26 - Parâmetros de interação binária, $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ii} = A + B/T$ (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (101,3 kPa).....	79
Tabela 5.27 - Valores dos grupos funcionais usados no método de Contribuição de Grupos, R_k e Q_k	80
Tabela 5.28 - Valores dos parâmetros de interação entre grupos para o ELLV	80
Tabela 5.29 - Diferenciais quadráticas da temperatura e as composições experimental e calculada obtidas na modelagem termodinâmica para o ELLV do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 101,3 kPa.	81
Tabela A.1 - Curva binodal do sistema: ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)	90
Tabela A.2 - Coeficientes das curvas de calibração para o sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)	91
Tabela A.3 - Índices de refração (η_D) e densidades (ρ) das linhas de amarração do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)	93
Tabela A.4 - Teste de qualidade dos dados experimentais do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)	93
Tabela A.5 - Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição experimentais na extração do etanol (Solvente: ciclohexano; Diluente: água)	95
Tabela A.6 - Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição experimentais na extração do etanol (Solvente: água; Diluente: ciclohexano)	95
Tabela A.7 - Parâmetros de interação binária, $\Delta g_{ij} = g_{ji} - g_{ii}$ (cal/mol. K), do modelo NRTL para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)	97
Tabela A.8 – Propriedades críticas ^a e parâmetros de componente puro, N e k_3 , da EdE PR+TV+CG ^b	97

Tabela A.9 – Parâmetros de área superficial relativa e volume relativo para os grupos funcionais utilizados.....	97
Tabela A.10 - Parâmetros de interação entre grupos funcionais para ELL	98
Tabela A.11 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) utilizando o modelo NRTL (308,15 K e 101,3 kPa)	99
Tabela A.12 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica do ELL do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) utilizando a equação PR+TV+CG (308,15 K e 101,3 kPa)	100
Tabela B.1 - Índices de refração (ηD) e densidades (ρ) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (Fase orgânica)	103
Tabela B.2 - Índices de refração (ηD) e densidades (ρ) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (Fase aquosa)	104
Tabela B.3 - Índices de refração (ηD) e densidades (ρ) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (Fase vapor)	105
Tabela B.4 - Coeficientes das curvas de calibração para o sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)	107
Tabela B.5 - Dados experimentais do ELLV para o sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)	111
Tabela B.6 - Composições das fases do ELLV do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) a 101,3 kPa.....	112
Tabela B.7 - Resultados da consistência termodinâmica para o sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)	113
Tabela B.8 - Constantes da Equação de Antoine utilizadas para calcular a pressão de saturação ^a	114
Tabela B.9 - Parâmetros de interação binária, $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ji}$ (cal/mol. K), do modelo NRTL para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (101,3 kPa)	115
Tabela B.10 - Valores dos parâmetros de interação entre grupos funcionais para o ELLV	115
Tabela B.11 - Diferenciais quadráticas da temperatura e as composições obtidas na modelagem termodinâmica para o ELLV do sistema: ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) a 101,3 kPa (modelo NRTL)	116
Tabela B.12 - Diferenciais quadráticas da temperatura e as composições obtidas na modelagem termodinâmica para o ELLV do sistema: ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) a 101,3 kPa (EdE PR+TV+CG)	117

LISTA DE ABREVIACOES

A	Constante adimensional da EdE PR+TV+CG
a	Constante da EdE PR+TV+CG
aij, bij	Parâmetros de cruzamento
anm, bnm, cnm	Parâmetros de interação de grupos
B	Constante adimensional da EdE PR+TV+CG
b	Constante da EdE PR+TV+CG
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
D	Coefficiente de distribuição
DIPPR	Information and Data Evaluation Manager
EdE	Equação de estado
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor
N	Números de linhas de amarração
NRTL	Non-Random Two-Liquid
P	Pressão
PR+TV+CG	Peng-Robinson com translação de volume e contribuição de grupos
R	Constante universal dos gases universais
RMSD	Root Mean Square Deviation
R ²	Coefficiente de correlação
S	Fator de separação
t	Fator de correção de volume da EdE PR+TV+CG
T	Temperatura
T*	Constante adimensional da EdE PR+TV+CG
wi	Fração mássica do componente 'i'
xi	Fração molar do componente 'i' na fase líquida
yi	Fração molar do componente 'i' na fase vapor
Z	Fator de compressibilidade

Sub-ndices:

i,j	Componentes i e j
nm	Grupos n e m
k	Sub-grupo k
aq	Fase aquosa
org	Fase orgânica

Super-ndices:

L	Fase líquida
V	Fase vapor
SAT	Saturação
E	Excesso
R	Residual
exp	Experimental
calc	Calculado

Símbolos gregos:

α	Função da temperatura para a constante 'a'
β	Designação a uma fase específica da mistura
γ	Coefficiente de atividade
ρ	Densidade
ϕ	Coefficiente de fugacidade
η	Índice de refração
ψ	Parâmetro de interação entre grupos com dependência da temperatura
Θ_m	Área superficial do grupo m
R_k	Volume superficial relativo do subgrupo k
Q_k	Área superficial relativa do subgrupo k
Γ_k	Coefficiente de atividade do grupo estrutural k

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	25
3.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	26
3.3 PALMITATO DE ETILA	29
3.4 DEMAIS COMPONENTES E PROCESSO DE SEPARAÇÃO	30
3.5 EQUILÍBRIO DE FASES	31
3.6 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	31
3.7 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR	32
3.8 MODELOS TERMODINÂMICOS	33
3.8.1 Modelo de energia livre de Gibbs em excesso e coeficientes de atividade	33
3.8.2 Equação de Peng-Robinson com translação de volume e contribuição de grupos (PR+TV+CG)	34
3.9 DIAGRAMA DE FASES	36
4 METODOLOGIA	38
4.1 EXPERIMENTAL	38
4.1.1 Reagentes utilizados na validação	38
4.1.2 Reagentes utilizados nesta dissertação	38
4.1.3 Dispositivos para a medição das propriedades físicas	41
4.1.4 Curvas de calibração	40
4.1.5 Equilíbrio líquido-líquido (ELL)	41
4.1.6 Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV)	43

4.2 TESTE DE QUALIDADE E CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA DOS DADOS EXPERIMENTAIS	45
4.3 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (D_i) E FATOR DE SEPARAÇÃO (S)	46
4.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL	49
5.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA PALMITATO DE ETILA + ETANOL + GLICEROL.....	49
5.2.1 Curva binodal	49
5.2.2 Medição experimental do ELL	54
5.2.3 Teste de qualidade dos dados experimentais	57
5.2.4 Fator de Separação (S) e Coeficiente de distribuição (D)	58
5.2.5 Modelagem termodinâmica equilíbrio líquido-líquido (ELL).....	62
5.2.6 Diagrama ternário do ELL para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol.	69
5.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA PALMITATO DE ETILA + ETANOL + GLICEROL.....	71
5.3.1 Obtenção da curva de calibração	71
5.3.2 Coeficientes das equações das curvas de calibração (ELLV)	75
5.3.3 Medição dos dados experimentais	76
5.3.4 Consistência termodinâmica.....	78
5.3.5 Modelagem Termodinâmica.....	79
5.3.6 Diagrama de fases do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV).....	82
6 CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS.....	85
APÊNDICE A.....	90
A.1 Curva binodal	90

A.2 Equilíbrio líquido-líquido.....	92
A.3 Teste de qualidade.....	93
A.4 Fator de Separação (S) e Coeficiente de Distribuição (D).....	94
A.4.1 Solvente: ciclohexano, soluto: etanol e diluente: água.....	947
A.4.2 Solvente: água, soluto: etanol e diluente: ciclohexano.....	99
A.5 Modelagem termodinâmica.....	97
A.5.1 Modelo NRTL.....	97
A.5.2 Equação de estado PR+TV+CG.....	97
A.5.3. Resultados obtidos com os modelos termodinâmicos.....	981
A.5.4 Diagrama de fases para sistema ciclohexano + etanol + água.....	101
APÊNDICE B.....	103
B.1 Curvas de calibração.....	103
B.2 Equilíbrio líquido-líquido-vapor.....	111
B.3 Consistência termodinâmica.....	1136
B.4 Modelagem termodinâmica.....	1147
B.4.1 Modelo NRTL.....	114
B.4.2 EdE-PR+TV+CG.....	115
B.4.3 Resultados obtidos com os modelos termodinâmicos.....	115
B.4.4 Diagrama de fases.....	117
APÊNDICE C.....	120
Produções durante o período do mestrado.....	120

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas e ambientais estão fortemente relacionadas com aumento do consumo de combustíveis provenientes de fontes fósseis. Consequentemente, este cenário tem direcionado a atenção da comunidade internacional para o desenvolvimento de alternativas renováveis e ambientalmente amigáveis para não somente a substituição dos combustíveis fósseis, mas também químicos orgânicos presente no petróleo, com o objetivo de buscar produtos e processos menos agressivos, mais inovadores e sustentáveis (HABIB *et al.*, 2022).

O crescimento da população global tem exigido uma expansão contínua da demanda de energia. O mercado consumidor sofreu um aumento de 200% em 67 anos, ou seja, passou de 2,5 bilhões em 1950 para 7,5 bilhões em 2017. Apesar da redução de fertilidade, mas com o advento do incremento da expectativa de vida, espera-se que a população mundial alcance patamares de 9,7 bilhões de pessoas até 2050 (MAXIMILLIAN *et al.*, 2019). Consequentemente, a utilização de biomassa como energia de combustível representa uma das mais promissoras oportunidades para substituir combustíveis fósseis e outros químicos como matérias-primas ou produtos (JIANG *et al.*, 2023).

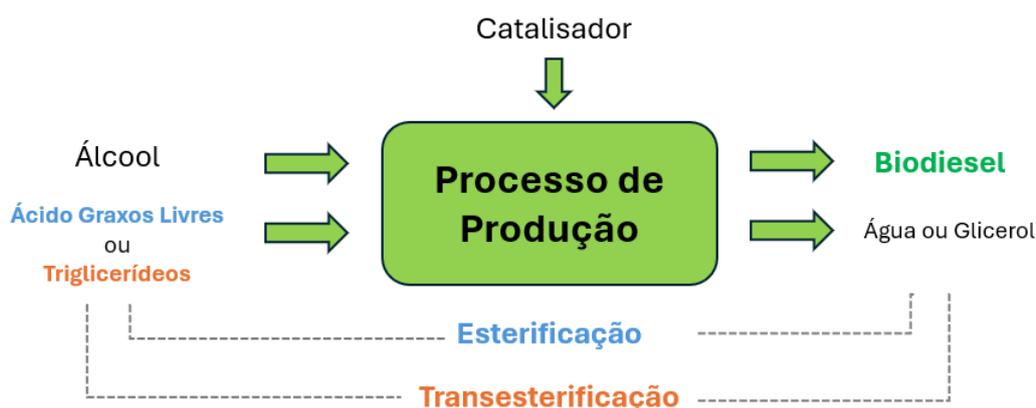
O biodiesel, derivado de estéres alquílicos de óleos vegetais ou gorduras animais, tem ganhado visibilidade como uma fonte sustentável ao diesel, um dos principais combustíveis fósseis devido à sua redução nas emissões totais de hidrocarbonetos, além de CO e CO₂ (WANG *et al.*, 2023). A produção de biodiesel tem crescido de forma estável na última década e é esperado que continue esta crescente nos próximos anos. Em 2008, alcançou os valores de 36,8 milhões de litros e existe uma previsão de atingir 44 milhões de litros em 2027, globalmente (ESTAHBANATI *et al.*, 2020).

Além do uso do biodiesel direto nos motores à combustão, o mesmo pode ser incorporado ao diesel convencional, assim reduzindo as suas emissões de gases de efeitos estufa, bem como outros contaminantes atmosféricos. Esta é uma prática incentivada e adotada por diversos países, como Indonésia, Índia e França, estes possuem alíquota de biodiesel de 30%, 8% e 5%, respectivamente (PUCHAKAYALA *et al.*, 2023). No Brasil, por meio de resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), a alíquota de biodiesel subiu de 10% a 12%, com previsão para valores de 13% em 2024, 14% em 2025 e 15% em 2026. Através dessa medida, o governo espera que a produção nacional passe de 6,3 bilhões para 10 bilhões de litros

anuais em 2026. Além disso, está previsto a redução da importação de 4 bilhões de litros de óleo diesel em 2026 (BRASIL, 2023).

As reações de esterificação e transesterificação na produção de biodiesel são vistos como métodos altamente eficientes para o incremento da qualidade do biodiesel produzido pela redução da alta acidez e compostos oxigenados, como também o conteúdo de água (MAHDI *et al.*, 2023). Existem diferentes matérias-primas e rotas de produção de biodiesel em escala industrial. A reação de esterificação envolve a conversão de ácidos graxos livres em ésteres de ácidos graxos. Em contraste, a reação de transesterificação usa triglicerídeos como substrato (HIDAYAT; ROCHMADI; BUDIMAN, 2015; ANDRADE; ERRICO; CHRISTENSEN, 2017). A Figura 1.1 representa o fluxograma para ambas as reações de produção de biodiesel.

Figura 1.1 - Processo de produção de biodiesel (via catalítica)



Fonte: Adaptado Mahdi et al. (2023)

O conhecimento das condições de equilíbrio de fases é essencial para determinar as condições de operação no reator (reações de esterificação ou transesterificação, comuns na produção de biodiesel) e nos processos de separação (extração e destilação dos produtos e reagentes). O estudo do equilíbrio de fases é um tópico de fundamental importância para várias ciências e, para a engenharia química, é de especial interesse, já que a maior parte das operações de manufatura de produtos químicos é de contato entre fases (ELLIOT; LIRA, 2012). O equilíbrio de duas fases líquidas dá origem à extração líquido-líquido, a qual é uma operação unitária de grande utilização na indústria química, enquanto o equilíbrio entre três fases líquido-líquido-vapor dá origem à destilação. Esses processos tem um vasto campo de aplicação que vai desde a indústria petrolífera, onde se

separam compostos aromáticos dos alifáticos, até à indústria farmacêutica, em que se separa a penicilina das misturas altamente complexas em que esta normalmente se encontra (WALAS, 1985). Na literatura científica, nota-se a escassez de informações experimentais relacionadas à análise do comportamento de fases de sistemas: palmitato de etila + etanol + glicerol. Lembrando que o palmitato de etila é um dos constituintes do biodiesel, e tem-se um crescimento na busca por biocombustíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o comportamento termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, através da medição experimental, teste para avaliação da qualidade dos dados experimentais e modelagem de sistemas ternários contendo palmitato de etila + etanol + glicerol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, também são avaliados:

(1) Montar os equipamentos experimentais e validar o protocolo experimental estudando experimentalmente o comportamento de fases do ELL (linhas de amarração) e ELLV (curvas de bolha e orvalho) do sistema : cicloexano (1) + etanol (2) + água (3) a 101,3 kPa e 308,15 K e comparar os resultados com os da literatura.

(2) Determinar as curvas binodais e calibração, e dados experimentais (linhas de amarração para o ELL e curvas de bolha e orvalho para o ELLV) dos sistemas ternários contendo éster do ácido graxo (palmitato de etila), etanol e glicerol a 101,3 kPa e as temperaturas de 333,15K e 343,15K.

(3) Avaliar a consistência termodinâmica e teste de qualidade dos dados experimentais obtidos;

(4) Realizar a modelagem termodinâmica dos dados experimentais, considerados consistentes, utilizando modelos termodinâmicos baseados em equações de estado cúbicas, como PR+TV+CG (Peng-Robinson com Translação de Volume e Contribuição de Grupos), regras de mistura e modelos de energia livre de Gibbs em excesso, como o modelo NRTL;

(5) Determinar e construir o tipo de diagrama de fases: triângulo equilátero para o ELL (tipo I ou II) e prisma triangular para o ELLV para os sistemas ternários (101,3 kPa) contendo a curva binodal e as linhas de amarração (ELL) e curvas de bolha e orvalho (ELLV).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

Combustíveis fósseis não renováveis, gerados a partir da decomposição de plantas e animais ao longo de milhares de anos, possuem capacidade limitada e eventualmente irão se extinguir. Assim, se torna cada vez mais importante a busca de combustíveis alternativos para suprir a demanda futura e também auxiliar um crescimento econômico sustentável. Biocombustíveis surgem como uma opção viável para redução dos gases de efeito estufa nos meios de transporte e nas indústrias (JESWANI; CHILVERS; AZAPAGIC, 2020), dentre eles o biodiesel.

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM, 2023), o biodiesel é um combustível composto de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. Como potencial alternativa ao diesel, o biodiesel apresenta vantagens competitivas como, por exemplo, grande quantidade e variedades de matérias-primas pelo mundo (RAMLEE; MAHDI; AZELEE, 2022). Outros fatores relevantes para o desenvolvimento da indústria do biodiesel são a facilidade, baixo custo e competitividade da sua tecnologia (GOMIERO, 2015).

Recentemente, alguns métodos de transformações termoquímicas, como por exemplo, pirólise, combustão e gaseificação, tem sido investigados para construir uma rota alternativa para produção de biodiesel a partir de fontes residuais (OPATOKUN; STREZOV; KAN, 2015; IM-ORB; WIYARATN; ARPORNWICHANOP, 2018). Entretanto, os combustíveis obtidos destes métodos possuem algumas propriedades adversas, dentre elas alta acidez e compostos oxigenados, alto teor de água, menor eficiência de queima, e tempo de processamento (MAHARI *et al.*, 2018). Portanto, as reações de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel têm sido vistas como métodos altamente eficientes para incrementar a qualidade do combustível produzido, através da redução da acidez e compostos oxigenados, e também o teor de água (MAHDI *et al.*, 2023). Uma vez realizada as reações, o biodiesel, glicerol e demais reagentes seguem para processos posteriores onde ocorrerá a separação física dos produtos e reagentes. Nestes processos, o conhecimento das propriedades físicas e químicas dos componentes é de extrema importância para a realização das separações, entre elas a extração líquido-líquido, e recuperação de reagentes e subprodutos.

3.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Durante os anos de 1930 e 1940, óleos vegetais eram utilizados como diesel, principalmente em emergências (MA; HANNA, 1999). Entretanto, foi verificado que seu uso direto a partir de óleos vegetais ou gorduras animais eram impraticáveis devido ao tamanho da sua cadeia molecular, baixa volatilidade e alta viscosidade cinemática. O seu uso acarretava em redução da performance dos motores e potencializa o aparecimento de alguns problemas como incrustações, emulsões e sedimentações no motor (VENKATESAN; VIKRAM; NAVEENCHANDRAN, 2012).

Diversos processos e estratégias foram aplicadas para propiciar sua aplicação como combustível, dentre esses métodos destacam-se a mistura com diesel petroquímico, microemulsificação, pirólise, esterificação e transesterificação. Alguns métodos estão apresentados de forma resumido na Tabela 3.1.

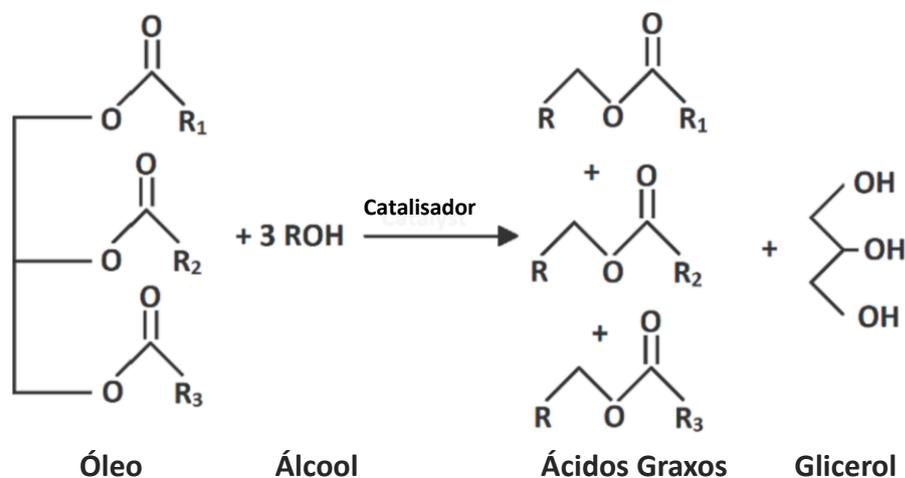
Tabela 3.1 - Processos de preparação e produção de biodiesel

Método	Processo
Mistura (Diluição)	Mistura do óleo e/ou gordura com diesel petroquímico na proporção de 10 – 40%
Microemulsificação	Solubilização do óleo e/ou gordura em um solvente com surfactantes até a viscosidade requerida
Pirólise	Os óleos e/ou gorduras são pré-aquecidos e decompostos à elevadas temperaturas com a obtenção de produtos líquidos e gasosos.
Transesterificação/esterificação	Os óleos e/ou gorduras sofrem reação com álcoois ou enzimas, e a mistura sofre um processos de purificação.

Fonte: Adaptado (ZAHAN; KANO, 2018)

Dentre os métodos apresentados, o mais comum utilizado na produção de biodiesel é processo de transesterificação/esterificação. A reação de esterificação consiste na conversão de ácidos graxos livres em ésteres de ácidos graxos (MAHDI *et al.*, 2023). Por outro lado, na reação de transesterificação, utiliza-se de triglicerídeos como substrato (HIDAYAT; ROCHMADI; BUDIMAN, 2015; ANDRADE; ERRICO; CHRISTENSEN, 2017). Na Figura 3.1 é apresentado o mecanismo da reação de transesterificação a partir do triglicerídeo genérico.

Figura 3.1 - Transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel

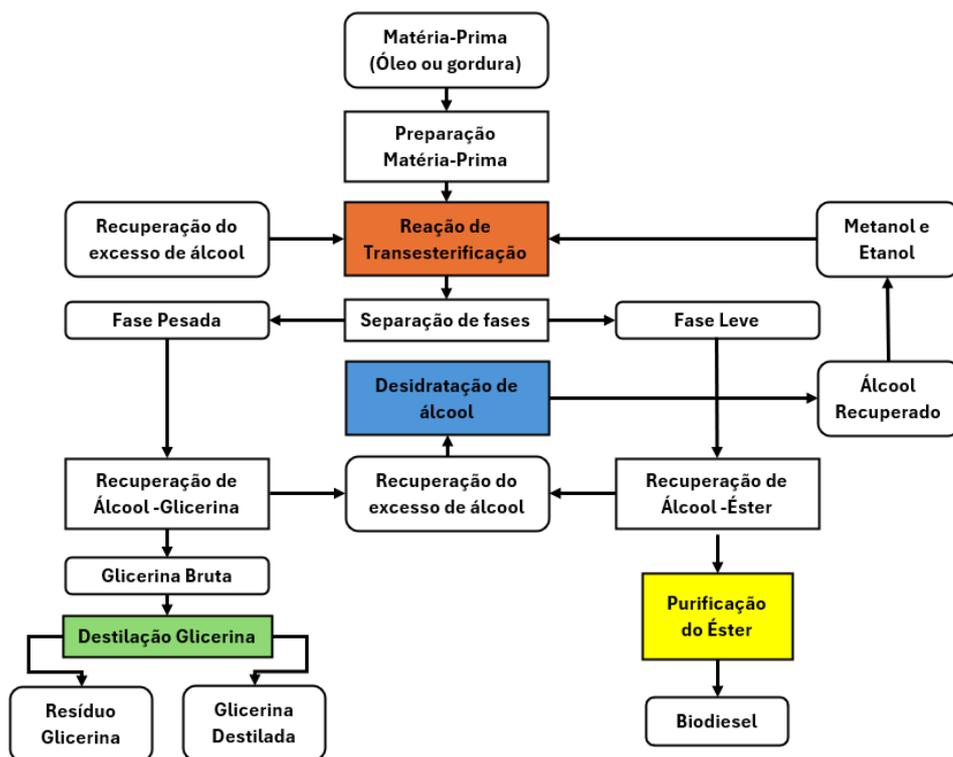


Fonte: Adaptado (PUCHAKAYALA *et.al.*, 2023).

Vários catalisadores são comumente utilizados na produção de biodiesel, incluindo catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimas. O processo mais comum de transesterificação utiliza-se de catalisadores alcalinos homogêneos para a conversão de óleos em biodiesel. Esse processo possui algumas vantagens como cinética rápida de reação, processo eficiente, economicamente viável, e condições aceitáveis de temperatura e pressão (TALHA; SULAIMAN, 2016). Apesar das vantagens, Chhetri, Watts e Islam (2008) ponderam que o processo mencionado acima deve ser conduzido com baixos teores de ácidos graxos livres, pois a presença desses compostos favorece as reações de saponificação e reduzem o rendimento de biodiesel. Além do mais, a presença de água pode promover a hidrólise do óleo, o que incrementa o teor de ácidos graxos livres ao final da reação. Por fim, durante a catálise homogênea, tem-se a geração de água residual, o que incrementa os custos de separação, uma vez que necessita de tratamento para recuperação do catalisador e descarte de resíduos (ZAHAN; KANO, 2018).

A transesterificação no processo produção de biodiesel envolve diversas etapas, como por exemplo, a preparação da matéria-prima, a reação de transesterificação com álcool e catalisador ácido/base, separação de fases onde a fase leve está na forma de álcool e éster, e o álcool será recuperado, e o éster será purificado para produzir biodiesel. Enquanto a fase pesada é constituída de glicerina e álcool, assim o álcool será recuperado como na fase leve, e a glicerina será deslilada, de acordo com a Figura 3.2.

Figura 3.2 - Fluxograma processo de produção de biodiesel



Fonte: Adaptado Kuss *et al.* (2015)

Na catálise heterogênea, o catalisador se encontra num estado físico diferente do estado dos reagentes e produtos, formando um sistema com mais de uma fase. Diferente da homogênea, a catálise heterogênea possui fácil recuperação dos catalisadores e os mesmos podem ser reutilizados no próximo ciclo (MAHDI *et al.*, 2021). Devido à sua pequena área superficial, catalisadores heterogêneos requerem altas temperaturas, pressões de operação e razão de óleo/álcool. Além disso, possuem baixa atividade e estabilidade, o que leva a um incremento nos custos operacionais (MAHDI; MURAZA, 2016; SAOUD, 2018).

Por fim, na catálise enzimática, as enzimas são empregadas como catalisadores biológicos, aumentando a velocidade das reações de uma reação. A catálise enzimática através das lipases tem se transformado em uma via preferível devido à sua alta especificidade com o substrato, além de permitirem as reações a temperaturas e pressões ambientes (AFIFAH *et al.*, 2021; KNEZEVIC; SILER-MARINKOVIC; MOJOVIC, 2004; RAMLEE; MAHDI; AZELEE, 2022). Além disso, enzimas podem prevenir as reações de saponificação e reduzir o número de etapas e solventes perigosos, permitindo obter um processo com custo reduzido e muito mais sustentável.

3.3 PALMITATO DE ETILA

Biocombustíveis podem ser produzidos a partir de diferentes fontes de óleos e gorduras. Entretanto, os ácidos graxos presentes em óleos vegetais possuem fácil processamento, e são comumente empregados como matéria-prima para a produção de biodiesel (ISTADI *et al.*, 2021). A seleção das fontes de óleos vegetais é baseada, entre outros fatores, na disponibilidade do vegetal, sazonalidade, custo e capacidade de processamento (GUNAWAN *et al.*, 2023). Os óleos vegetais são constituídos de ácidos graxos, na sua forma mais comum, como triacilgliceróis. A Tabela 3.2 apresenta os ácidos graxos mais comuns nas fontes vegetais e animais.

Tabela 3.2 - Ácidos graxos saturados

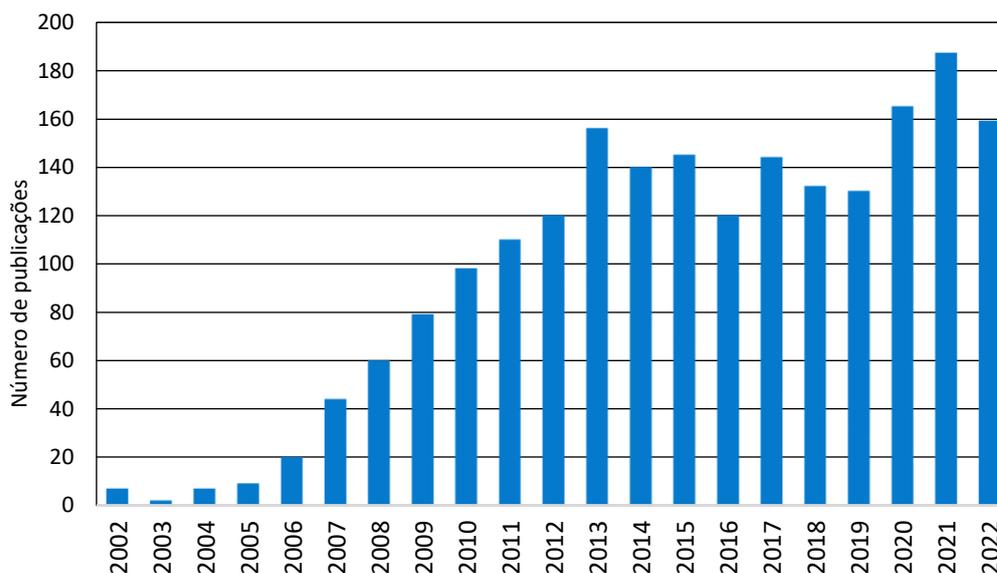
Ácido Graxo	Nome sistemático	Símbolo	Fórmula
Butílico	Butanoico	C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Caproico	Hexanoico	C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Caprílico	Octanoico	C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Cáprico	Decanoico	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Láurico	Dodecanoico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanoico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanoico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico	Octadecanoico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Araquídico	Eicosanoico	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Behênico	Docosanoico	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Lignocérico	Tetracosanoico	C24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂

Fonte: (FONTANA, 2011)

Há alguns anos, o óleo de palma tem sido considerado com uma boa fonte de óleo vegetal devido à sua alta produtividade, até 4 vezes maior comparada a outros vegetais. Além disso, o cultivo da oleaginosa não requer custo excessivo na aplicação de fertilizantes e/ou pesticidas, assim o custo de produção agrícola é reduzido (MEKHILEF; SIGA; SAIDUR, 2011).

Segundo Gunawan *et al.* (2023), o elevado interesse de pesquisadores na área de biocombustíveis pode ser evidenciado pelo elevado número de publicações na área. Existe uma tendência crescente de publicações relacionadas a biocombustíveis de óleo de palma, conforme apresentado na Figura 3.3 para o período de 2002 a 2022, utilizando informações do Scopus *Database*.

Figura 3.3 - Número de publicações anuais relacionadas ao óleo de palma.



Fonte: Adaptado Gunawan *et al.* (2023).

Um dos principais constituintes do óleo de palma é o ácido palmítico, chegando até 44% das gorduras totais. Carnes, queijos, manteiga, e outros produtos também podem conter o ácido palmítico, entre 50-60% das gorduras totais. O ácido palmítico é um ácido graxo de cadeia de 16 carbonos, com fórmula química é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ (CARTA *et al.*, 2017).

O ácido palmítico é precursor do palmitato de etila, composto orgânico com fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Quimicamente, o palmitato de etila é um éster do ácido palmítico.

3.4 DEMAIS COMPONENTES E PROCESSO DE SEPARAÇÃO

Para a produção de biodiesel via transesterificação, além da escolha da fonte de óleo e/ou gordura, é necessário escolher o álcool que será utilizado no processo, metanol ou etanol. No Brasil, grande parte das usinas de biodiesel utilizam etanol devido à abundância e preço, ocasionado pelo número elevados de usinas produtores de álcool proveniente de cana-de-açúcar. Já o metanol, que tem origem petroquímica, é mais utilizado nos países desenvolvidos do hemisfério norte. A rota metílica apresenta uma separação de fases mais fácil após a reação (FONTANA, 2011).

O glicerol, também conhecido como glicerina, de fórmula $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, é um triálcool natural que funciona como matriz química na composição dos triésteres que são constituídos os óleos vegetais e gorduras animais. Segundo Fontana (2011), para cada tonelada de óleo vegetal, são produzidos cerca de 0,1 tonelada de glicerol. Após a sua separação e

purificação, o mesmo é direcionado para indústrias de cosméticos, alimentícia, resinas e algumas aplicações farmacêuticas.

Após a reação transesterificação ou esterificação, o glicerol, por ser pouco solúvel nos ésteres, é separado por decantação. Essa solubilidade por ser impactada pelo uso de excesso de álcool para inibição da reversão da reação, pois o álcool aumenta a solubilidade entre o glicerol e o éster (KNOTHE *et al.*, 2006)

3.5 EQUILÍBRIO DE FASES

O equilíbrio de fases ocorre quando duas ou mais fases são colocadas em contato, transferindo-se massa entre elas até que suas composições e propriedades fiquem constantes (equilíbrio termodinâmico). O equilíbrio, a pressão e temperatura constantes, ocorre quando a variação de energia livre de Gibbs é igual a zero e, dessa forma, os componentes apresentam os mesmos potenciais químicos. (BRIGNOLE; PEREDA, 2013; GMEHLING *et al.*, 2012; MICHELSEN; MOLLERUP, 2007).

A definição do estado de equilíbrio, segundo Gaschi (2013) tem como principais características: o sistema não varia com o tempo, é uniforme, ou seja, sem gradientes internos de temperatura, pressão, velocidade ou concentração; o transporte de calor, massa ou trabalho entre o sistema e suas vizinhanças é zero e a taxa líquida de todas as reações químicas é nula. O estudo termodinâmico do equilíbrio de fases tem como base as propriedades da energia livre de Gibbs e o potencial químico. A não variação da energia livre de Gibbs é critério suficiente para se considerar o equilíbrio atingido e, dessa forma, as fases possuem potenciais químicos iguais (KORETSKY, 2007). Na condição de equilíbrio de fases, o conjunto de equações (1-3) é satisfeito, englobando todos os casos de equilíbrio.

$$T^1 = T^2 = \dots = T^x \quad (1)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^x \quad (2)$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^x \quad (3)$$

3.6 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.

Para o caso do equilíbrio bifásico líquido-líquido a baixas pressões para sistemas ternários (dilúente + soluto + solvente), a modelagem termodinâmica é expressa pela relação de equilíbrio representada pela equação (4).

$$\hat{f}_i^{L1} = \hat{f}_i^{L2} \quad (4)$$

Onde os sobrescritos L_1 (líquido 1) e L_2 (líquido 2) representam as fases líquidas do componente i . O acento circunflexo denota que se trata de substâncias presentes em soluções.

Substituindo a definição de fugacidade na equação (4), obtemos a equação (5):

$$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} P_i^{sat} \hat{\phi}_i^{sat} POY_i = x_i^{L2} \gamma_i^{L2} P_i^{sat} \hat{\phi}_i^{sat} POY_i \quad (5)$$

Onde γ_i^{L1} e γ_i^{L2} representam os coeficientes de atividade das fases líquidas L1 e L2, P_i^{sat} é a pressão de saturação que pode ser obtida pela equação de Antoine e POY_i é o fator de Poynting para compensar desvios causados pela pressão nas fases líquidas.

A pressão atmosférica, o fator de Poynting (POY_i) e o coeficiente de fugacidade nas condições de saturação ($\hat{\phi}_i^{sat}$) podem ser assumidos com um valor de 1,0, assim a equação (5) pode ficar reduzida à equação (6).

$$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} = x_i^{L2} \gamma_i^{L2} \quad (6)$$

A equação (6) também recebe o nome de abordagem gamma-gamma (γ - γ).

3.7 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

A partir do equilíbrio químico, ou seja, da igualdade entre os potenciais químicos, o equilíbrio de fases, especificamente o equilíbrio líquido-líquido-vapor, pode ser representado por outro critério, visto na equação (7).

$$\hat{f}_i^{L1} = \hat{f}_i^{L2} = \hat{f}_i^V \quad (7)$$

Onde os sobrescritos L1 (líquido 1), L2 (líquido 2) e V (vapor) representam as fases do componente i . O acento circunflexo denota que se trata de substâncias presentes em misturas ou em soluções.

A baixas pressões (101,3 kPa), o equilíbrio de fases líquido-líquido-vapor pode ser representado em função dos coeficientes de atividade e dos coeficientes de fugacidade, ou abordagem gamma-gamma-phi, apresentado na equação (8).

$$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} P_i^{sat} \hat{\phi}_i^{sat} POY_i = x_i^{L2} \gamma_i^{L2} P_i^{sat} \hat{\phi}_i^{sat} POY_i = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (8)$$

É possível admitir o valor unitário para os coeficientes de fugacidade ($\hat{\phi}_i^V$), o fator de Poynting (POY_i) e o coeficiente de fugacidade nas condições de saturação ($\hat{\phi}_i^{sat}$) em

sistemas submetidos a baixas pressões, ou próximas à pressão atmosférica ou de saturação.

Dessa forma, a equação (8) é simplificada à lei de Raoult modificada (Equação 9).

$$x_i^{L1} \gamma_i^{L1} P_i^{sat} = x_i^{L2} \gamma_i^{L2} P_i^{sat} = y_i P \quad (9)$$

Os coeficientes de atividade podem ser obtidos a partir de modelos termodinâmicos tal como modelos de energia livre de Gibbs ou equações de estado.

3.8 MODELOS TERMODINÂMICOS

3.8.1 Modelo de energia livre de Gibbs em excesso e coeficientes de atividade

Funções de excesso são as propriedades termodinâmicas das soluções que excedem aquelas da solução ideal às mesmas condições de pressão, temperatura e composição. Para uma solução ideal, todas as propriedades de excesso são zero. Por exemplo, temos G^E , a energia livre de Gibbs de excesso (BRIGNOLE; PEREDA, 2013; RENON; PRAUSNITZ, 1968; ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975).

A uma dada temperatura fixa, a energia livre de Gibbs molar em excesso, G^E , de uma mistura depende da composição da mistura, e, em menor grau, da pressão. A pressões baixas ou moderadas, longe das condições críticas, o efeito da pressão é o suficientemente pequeno e pode não ser considerado durante a análise. A energia livre de Gibbs em excesso está relacionada ao coeficiente de atividade através das relações apresentadas nas equações (10) e (11).

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (10)$$

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (11)$$

3.8.1.1 Modelo NRTL (Non-Random-Two-Liquids)

Baseado no modelo de Wilson e no conceito de composição local, o modelo NRTL, desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), é adequado para a modelagem de sistemas com substâncias parcialmente miscíveis (PINHEIRO, 2013). Dada uma mistura de multicomponentes, a equação (12) representa o cálculo de coeficiente de atividade através do modelo NRTL:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum \frac{x_i G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (12)$$

Onde:

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (13)$$

$$\tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (14)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{ij} T + B_{ij} \quad (15)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (16)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (17)$$

Os parâmetros A_{ij} e B_{ij} representam a energia característica da interação entre as moléculas i e j , enquanto o parâmetro α_{ij} está relacionado com a não aleatoriedade da mistura.

3.8.2 Equação de Peng-Robinson com translação de volume e contribuição de grupos (PR+TV+CG)

A equação de Peng-Robinson com translação de volume (TSAI; CHEN, 1998) possui a estrutura apresentada na equação (18).

$$P = \frac{RT}{V+t-b} - \frac{a}{(V+t)(V+t+b)+b(V+t-b)} \quad (18)$$

Onde as constantes da mistura são:

$$b = \sum_i^c x_i b_i \quad (19)$$

$$t = \sum_i^c x_i t_i \quad (20)$$

Onde:

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (21)$$

$$t_i = \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \left[k_{1,i} + k_{2,i} \left(1 - T_{R,i}^{2/3} \right) + k_{3,i} \left(1 - T_{R,i}^{2/3} \right)^2 \right] \quad (22)$$

Onde $k_{1,i}$ e $k_{2,i}$ são termos dependentes do fator acêntrico (w_i),

$$k_{1,i} = 0,00185 + 0,00438w_i + 0,36322w_i^2 - 0,90831w_i^3 + 0,55885w_i^4 \quad (23)$$

$$k_{2,i} = -0,00542 - 0,51112k_{3,i} + 0,04533k_{3,i}^2 + 0,07447k_{3,i}^3 - 0,03831k_{3,i}^4 \quad (24)$$

A regra de mistura é baseada em propriedades residuais da energia livre de Gibbs em excesso e é aplicada somente ao termo “a”.

$$a = b \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g^{E,R}}{-0,53087} \quad (25)$$

Onde a energia livre de Gibbs residual em excesso, $g^{E,R}$, é definida como:

$$g^{E,R} = RT \sum x_i \ln \gamma_i^R \quad (26)$$

Sendo $\ln \gamma_i^R$ obtido a partir de métodos de contribuição de grupo (SCHMID; GMEHLING, 2012).

A constante “a” é definida na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Constante “a” para a equação Peng-Robinson com Translação de Volume + Contribuição de Grupos

$$\begin{aligned}
 a(T) &= b \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}(T)}{b_{ii}} + \frac{g^{ER}}{-0,53087} \longrightarrow g^{ER} = R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i^R \\
 \ln \gamma_i^R &= \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \longleftarrow \theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \\
 \ln \Gamma_k &= Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \cdot \psi_{mk} \right) - \sum_n \frac{\theta_n \cdot \psi_{nk}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{nm}} \right] \\
 \psi_{nm} &= \exp \left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T} \right) \longleftarrow X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} \cdot x_j}
 \end{aligned}$$

Fonte: adaptado de (SCHMID; GMEHLING, 2012)

O termo $\alpha(T)$ é definido na equação (25).

$$\alpha(T) = [1 + M_i(1 - T_{R,i}) + N_i(1 - T_{R,i})(0,7 - T_{R,i})]^2 \quad (27)$$

Onde M_i depende também do fator acêntrico, w_i , obtido pela equação (26).

$$M_i = 0,20473 + 0,83548w_i - 0,18470w_i^2 + 0,16675w_i^3 - 0,09881w_i^4 \quad (28)$$

Nas equações (24) e (28), $k_{3,i}$ e N_i são parâmetros do componente i , e geralmente são obtidos de dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado do componente puro.

Na Figura 3.4, o termo $a_{ij}(T)$ é calculado de acordo com a equação (29):

$$a_{ii}(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T) \quad (29)$$

Onde $\alpha(T)$ é definido na equação (25).

Os parâmetros de interação binária dos grupos funcionais (a_{nm} , b_{nm} e c_{nm}) das moléculas utilizadas, Figura 3.4, são encontradas através de um processo de minimização utilizando os dados de ELL ou de ELLV.

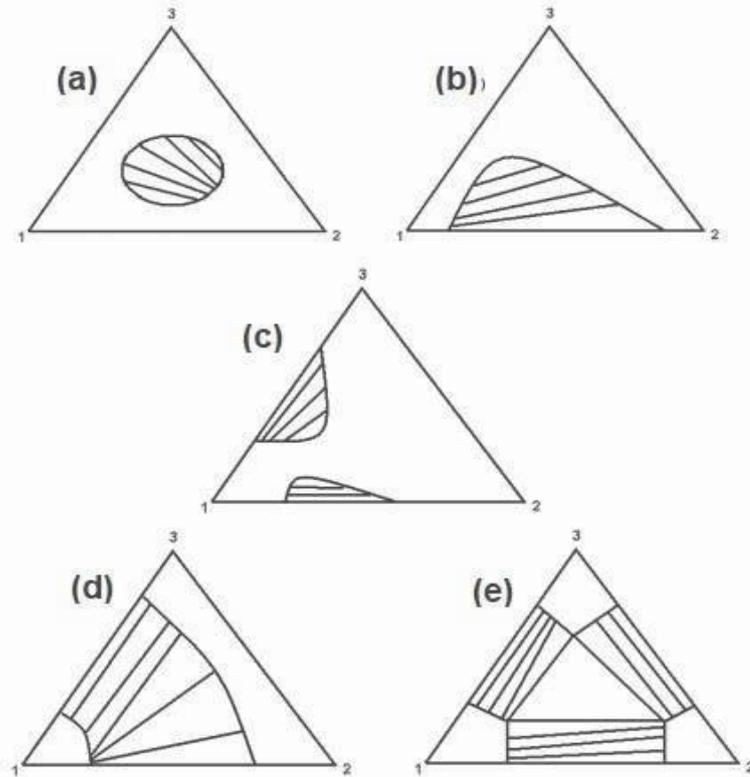
3.9 DIAGRAMA DE FASES

Mantendo a temperatura constante, os dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas de três componentes (ternário) podem ser representados em um triângulo equilátero ou retângulo. No caso do triângulo retângulo, apenas são mostradas as composições de dois dos três componentes da mistura.

De acordo com Treybal (2012), existem quatro principais tipos de diagrama de fases, embora haja vários subtipos. Os tipos de diagramas de fases são: 0, 1, 2 e 3, e são mostrados na Figura 3.5.

- Tipo 0: nenhum par parcialmente miscível;
- Tipo 1: formação de um par parcialmente miscível;
- Tipo 2: formação de dois pares parcialmente miscíveis;
- Tipo 3: formação de três pares parcialmente miscíveis.

Figura 3.5 - Tipos de diagramas de ELL ternário



Fonte: (TREYBAL, 2012)

O diagrama de Tipo 0 possui a curva binodal em forma de ilha, já que nenhum par binário é parcialmente miscível (Figura 3.5a). No diagrama de fases de Tipo 2, pode-se notar que os pares 1-2 e 1-3 são parcialmente miscíveis (duas curvas binodais) (Figura 3.5c, Figura 3.5d), e que o componente 2 dissolve em qualquer proporção no componente 3. No caso do diagrama de Tipo 3 (Figura 3.5e), o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. O diagrama de fases de Tipo 1 é o mais comum no equilíbrio líquido-líquido, tendo os vértices do triângulo representando os componentes puros, nos quais o componente 1 é o solvente original; o 3 é o soluto e o 2 é o solvente adicionado ou extrato (TREYBAL, 2012). Os lados do triângulo exibem as misturas binárias; no caso da Figura 3.5b, o par dos componentes 1-2 é parcialmente miscível, enquanto que os pares 1-3 e 2-3 são miscíveis em qualquer proporção na temperatura determinada.

4 METODOLOGIA

4.1 EXPERIMENTAL

O estudo experimental do equilíbrio líquido-líquido e do equilíbrio líquido-líquido-vapor dos sistemas ternários foi realizado para obtenção dos dados experimentais do equilíbrio de fases em determinadas condições (pressão = 101,3 kPa). Esses dados experimentais foram submetidos a uma avaliação da qualidade (MARCILLA; RUIZ; GARCIA, 1995) e teste de convergência (WISNIACK, 1993) de modo de validá-los para que fossem utilizados na modelagem termodinâmica.

Os equipamentos e a metodologia experimental passaram previamente por uma validação, utilizando um sistema ternário com componentes simples (ciclohexano + etanol + água), estudados por outros autores.

4.1.1 Reagentes utilizados na validação

Os componentes utilizados nesta dissertação, na validação dos equipamentos e metodologia experimental, são apresentados na Tabela 4.1. Foram feitas análises para determinar as propriedades dos componentes.

Tabela 4.1 - Componentes utilizados na validação

Componente	Massa molar (g.mol ⁻¹)	CAS	Análise ^a	Fornecedor
Ciclohexano	84,16	110-82-7	CG	Synth
Etanol	46,07	64-17-5	CG	Synth
Água	18,02	7732-18-5	bidestilada	----

^a Caracterização do reagente (CG: Cromatografia de gases)

4.1.2 Reagentes utilizados nesta dissertação

As componentes e algumas propriedades dos reagentes utilizados, palmitato de etila, etanol e glicerol, estão indicadas nas Tabelas 4.2 e 4.3. Para a análise experimental, foram usados o etanol e glicerol, com purezas de 99,8% e 99,4%, respectivamente; e o palmitato de etila, com pureza maior de 99,50%. É importante ressaltar que na literatura não foram encontrados os valores do índice de refração do glicerol a 333,15 e 343,15 K.

Tabela 4.2 - Componentes utilizados nesta dissertação

Componente	Massa molar (g.mol ⁻¹)	CAS	Análise ^a	Fornecedor
Palmitato de etila	284,48	628-97-7	CG	Shangai Kuns Chemical Company
Etanol	46,07	64-17-5	CG	Synth
Glicerol	92,09	56-81-5	CG	Synth

^a Caracterização do reagente (CG: Cromatografia de gases)

Tabela 4.3 - Propriedades físicas dos componentes utilizados nesta dissertação

Componente	T = 333,15 K				T = 343,15 K			
	Experimental		Literatura		Experimental		Literatura	
	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D
Palmitato de etila	0,8298	1,4236	0,8305 ^a	1,4212 ^b	0,8221	1,4194	0,8232 ^a	1,4172 ^b
Etanol	0,7538	1,3422	0,7550 ^c	1,3439 ^c	0,7443	1,3381	0,7459 ^c	1,3390 ^c
Glicerol	1,2349	1,4436	1,2363 ^d	NE ^e	1,2281	1,4396	1,2302 ^d	NE ^e

Fonte: a: (PRATAS *et al.*, 2010); b: (SHIGLEY *et al.*, 1955); c: (WILHOIT; ZWOLINSKI, 1973); d: (CHENG, 2008); e: NE: não encontrado

4.1.3 Dispositivos para a medição das propriedades físicas

As análises das amostras foram realizadas utilizando o refratômetro de bancada ABBE AR1000C (Figura 4.1) que detecta valores no intervalo de 1,3200 a 1,7000 para o índice de refração com uma precisão de 0,0002 e é capaz de operar até 50,0 °C. Tanto para o ELL quanto para o ELLV, se utilizou a técnica que mede o desvio que a luz sofre ao transitar de um meio para o outro, na obtenção de uma correlação entre a composição da solução analisada e o índice de refração.

Figura 4.1 - Dispositivos para a medição o índice de refração



Fonte: Instrutherm (2024)

Além do método de refratometria, se utilizou o método de densimetria para a análise da densidade dos dados experimentais como uma das propriedades necessárias para se identificar a composição da solução. Para isso, foi utilizado um densímetro portátil Anton-Paar, modelo DMA 35 NEX (Figura 4.2), com detecção entre 0 e 3 g.cm⁻³, capaz de operar entre 0,0 e 40,0 °C com precisão de 0,0002 g.cm⁻³.

Figura 4.2 - Dispositivos para a medição da densidade



Fonte: Anton Paar (2024)

4.1.4 Curvas de calibração.

Por meio dos índices de refração e as densidades medidos para a curva binodal (ELL), no ponto de névoa, e conhecendo as composições da solução foram implementadas

as curvas de calibração para o ELL. Para o ELLV, prepararam-se soluções de composições conhecidas, e mediram-se o índice de refração e densidade de cada fase e logo implementaram-se as curvas de calibração. Com os dados de índice de refração e densidade em função das composições, para o ELL e ELLV, foi possível estabelecer curvas polinomiais de segunda ordem (curvas de calibração), tal como as apresentadas nas equações (30) e (31).

$$\eta_D(w_1, w_2) = A_{00} + A_{10}w_1 + A_{01}w_2 + A_{20}w_1^2 + A_{11}w_1w_2 + A_{02}w_2^2 \quad (30)$$

$$\rho(w_1, w_2) = A'_{00} + A'_{10}w_1 + A'_{01}w_2 + A'_{20}w_1^2 + A'_{11}w_1w_2 + A'_{02}w_2^2 \quad (31)$$

Essas curvas de calibração são utilizadas para determinar as composições no ELL e no ELLV, conhecendo o índice de refração e densidade da fase. É importante notar que a composição do terceiro componente, w_3 , é obtida apenas sabendo que o somatório das composições deve ser 1,0.

4.1.5 Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

4.1.5.1 Equipamento experimental

O equipamento experimental utilizado para o estudo de comportamento de fases do ELL é composto por uma célula de equilíbrio encamisada que pode ser conectada em série, como mostrado na Figura 4.3, ou em paralelo com auxílio de conectores em Y na entrada e na saída do banho ultratermostático.

O conjunto experimental é formado pelo banho ultratermostático QUIMIS, modelo Q214M2 com faixa de operação entre -20,0 e 120,0 °C e precisão de 0,1 °C, conectado à(s) célula(s) de equilíbrio encamisada(s), construída(s) em vidro borossilicato com capacidade aproximada de 100,0 mL, que opera(m) sobre o agitador magnético com aquecimento (Spencer, modelo SP108-25). O controle da temperatura é fundamental para esse tipo de análise e, para isso, são utilizados os controladores de temperatura com precisão de 0,1 °C: Thomas Scientific, modelo Kangaroo Traceable capaz de operar entre -50,0 e 300,0 °C, e Benetech, modelo GM1312 do tipo J que opera entre -50,0 e 300,0 °C.

Figura 4.3 - Equipamento experimental para o ELL.



Fonte: Autor

4.1.5.2 Curva binodal

A operação dos equipamentos consistiu em ajustar o banho ultratermostático para se manter a temperatura constante no meio durante toda a análise do ELL. As células de equilíbrio foram carregadas com uma solução de composição conhecida com duas das três substâncias do sistema ternário, junto com uma barra de agitação magnética para uniformizar o meio tanto em relação à composição, quanto em relação à temperatura. Uma vez que a temperatura da solução estivesse estabilizada, iniciou-se a titulação com a terceira substância do equilíbrio, lentamente, atentando-se à turbidez formada a cada gota adicionada.

O fim da titulação ocorreu no ponto de nuvem, ou *cloud point*, que foi atingido no momento em que a turbidez do meio não se extinguiu sob a agitação e permaneceu por cerca de 30 minutos. Nesse momento, foi feita a amostragem e a medição em triplicata do índice de refração e da densidade do meio. No diagrama ternário do ELL, esse ponto compôs a curva binodal que foi obtida a partir de diferentes soluções tituladas até se atingir a turbidez mencionada. A curva binodal serviu para a determinação das curvas de calibração, correlacionando a propriedade medida (índice de refração ou densidade) à composição da solução.

4.1.5.3 Medição do ELL

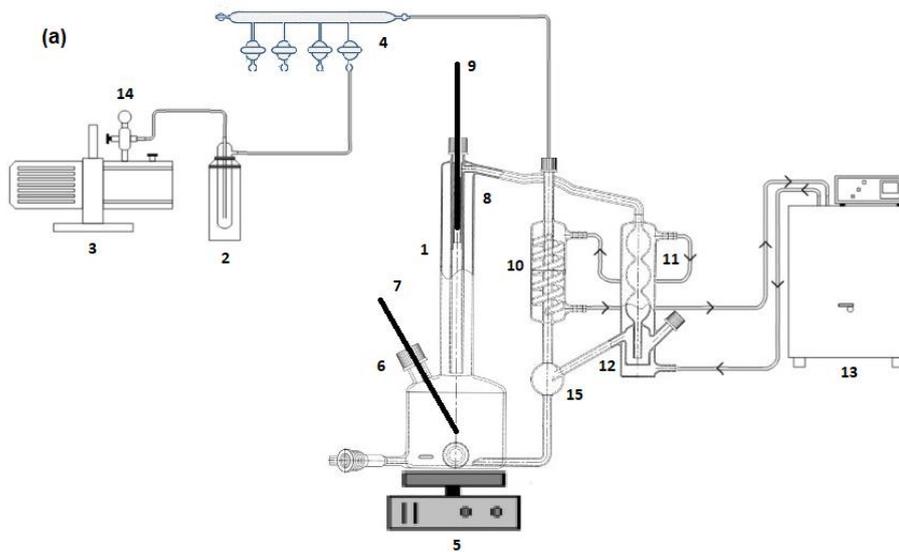
Para a construção das linhas de amarração (ELL), ou *tie-lines*, soluções de composição conhecidas foram preparadas de maneira a localizar o ponto na região bifásica do diagrama ternário. Após uma rigorosa agitação da solução, o sistema foi deixado em repouso por pelo menos oito horas, sob temperatura controlada, para assegurar a equivalência da transferência de massa entre as fases líquidas para que o equilíbrio fosse atingido. Depois, a amostragem e a medição das propriedades físicas foram feitas em triplicata para cada fase. Com as curvas de calibração, obtidas anteriormente, foram encontradas as composições de cada fase líquida, as quais quando colocada no diagrama de fases, deram origem à linha de amarração.

4.1.6 Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV)

4.1.6.1 Equipamento experimental

As Figuras 4.4 e 4.5 representam, o esquema e a imagem do equipamento experimental utilizado no estudo do comportamento de fases do ELLV, contendo o ebulliômetro de Othmer modificado. O equipamento é composto pelo ebulliômetro de Othmer modificado (1), onde acontece o equilíbrio termodinâmico. O equipamento experimental também possui diversos dispositivos de medição de temperatura e dispositivos auxiliares, tais como trap (2), bomba manométrica (3), linha de vácuo com torneiras de saída (4) e agitador magnético com aquecimento (5). A solução a ser estudada é introduzida no ebulliômetro através da entrada (6), em que se localiza o sensor de temperatura da fase líquida (7). A fase vapor formada a partir do aquecimento da fase líquida inicial passa pelo gargalo do ebulliômetro (8), em que há outro sensor de temperatura (9) para a fase vapor, situado entre o gargalo e o primeiro condensador (10). No segundo condensador (11), o vapor condensa e o líquido se acumula na parte inferior (12). O banho ultra-termostático (13) controla a temperatura da água de resfriamento de ambos os condensadores (15,0°C) e a válvula agulha (14) controla a pressão do sistema. O equilíbrio é monitorado pelo visor de vazão de condensado (15) por meio da contagem de gotas de condensado por minuto (FREIRE, 2019).

Figura 4.4 - Esquema do equipamento para o estudo do ELLV



Fonte: Freire (2019)

Figura 4.5 - Unidade experimental para ELLV



Fonte: Autor

4.1.6.2 Medição do ELLV

As soluções de composições conhecidas de palmitato de etila, etanol e glicerol foram adicionadas através da entrada (6) e aquecidas por um sistema aquecedor com agitação magnética. Esta agitação tem a função de homogeneizar o aquecimento da solução. Os critérios utilizados para o equilíbrio termodinâmico foram a constância na temperatura medida pelo sensor (7), a taxa de gotejamento medida no reservatório (15) e a separação em duas fases líquidas da solução no ebuliômetro. Após a permanência da solução neste estado

por pelo menos duas horas, a temperatura de equilíbrio foi registrada e foram coletadas amostras das duas fases líquidas através da entrada (6) e da fase vapor que se encontra no compartimento (12). Mediu-se os índices de refração e densidades de cada fase utilizando o refratômetro de bancada ABBE e o densímetro portátil Anton Paar (seção 4.1.3). Medidas as propriedades, determinou-se a composição de cada fase utilizando as curvas de calibração, previamente determinadas (seção 4.1.4).

4.2 TESTE DE QUALIDADE E CONSISTENCIA TERMODINÂMICA DOS DADOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Tese de qualidade - Equilíbrio Líquido-Líquido

Segundo o método proposto por Marcilla, Ruiz e Garcia (1995), avalia-se os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido fundamentando-se no balanço de massa. A soma da massa calculada em ambas as fases do equilíbrio é comparada com o valor real da massa total experimental (M^{sol}). Marcilla, Ruiz e Garcia (1995) ainda estabeleceram que a boa qualidade dos dados obtidos experimentalmente é garantida caso os desvios gerais do balanço de massa δ sejam inferiores a 0,5%. As equações (32), (33) e (34) indicam o cálculo do balanço total de massa de cada componente:

$$M^{sol}w_1^{sol} = M^{L_1}w_1^{L_1} + M^{L_2}w_1^{L_2} \quad (32)$$

$$M^{sol}w_2^{sol} = M^{L_1}w_2^{L_1} + M^{L_2}w_2^{L_2} \quad (33)$$

$$M^{sol}w_3^{sol} = M^{L_1}w_3^{L_1} + M^{L_2}w_3^{L_2} \quad (34)$$

Onde $w_1^{L_1}$, $w_1^{L_2}$, $w_2^{L_1}$, $w_2^{L_2}$, $w_3^{L_1}$ e $w_3^{L_2}$ representam as composições de cada um dos componentes das fases líquidas em equilíbrio L_1 e L_2 . O conjunto de equações algébricas lineares pode ser representado em forma matricial equação (35):

$$\underbrace{\begin{bmatrix} M^{sol} & w_1^{sol} \\ M^{sol} & w_2^{sol} \\ M^{sol} & w_3^{sol} \end{bmatrix}}_M = \underbrace{\begin{bmatrix} w_1^{L_1} & w_1^{L_2} \\ w_2^{L_1} & w_2^{L_2} \\ w_3^{L_1} & w_3^{L_2} \end{bmatrix}}_B \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} M^{L_1} \\ M^{L_2} \end{bmatrix}}_P \quad (35)$$

Explicitando o vetor P, tem-se:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (36)$$

Onde BT é a matriz transposta de B e X^{-1} é a inversa de X .

Resolvendo numericamente a Equação (36), os valores de M^{L1} e M^{L2} podem ser obtidos e a soma de M^{L1} e M^{L2} pode ser comparada com o valor de M^{sol} . O desvio geral do balanço de massa, δ , pode ser obtido pela equação (37).

$$\delta(\%) = 100 \cdot \frac{|(M^{L1} + M^{L2}) - M^{sol}|}{M^{sol}} \quad (37)$$

4.2.2 Teste de consistência termodinâmica – Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor

O objetivo da consistência termodinâmica é determinar, respeitando o critério da equação de Gibbs-Duhem, se os dados experimentais são termodinamicamente consistentes. O teste de consistência termodinâmica pode ser aplicado a dados experimentais de equilíbrio de fases para sistemas binários e ternários. O teste L–W (Wisniak, 1993) é um dos métodos mais importantes utilizados no ELL e ELLV para sistemas binários ou ternários, utilizando propriedades de saturação. Neste método, são calculados dois parâmetros, L_i e W_i , demonstrados nas equações (38) e (39).

$$L_i = \frac{\sum T_k^{SAT} x_k \Delta S_k^{SAT}}{\sum x_k \Delta S_k^{SAT}} - T \quad (38)$$

$$W_i = \frac{RT}{\sum x_k \Delta S_k^{SAT}} \left[\sum x_k \ln \gamma_k - \sum x_k \ln \frac{y_k}{x_k} \right] \quad (39)$$

Onde T_k^{SAT} e ΔS_k^{SAT} são a temperatura de saturação e a entropia de saturação do componente k , respectivamente. Estes dois parâmetros são utilizados para calcular L e W , equação (40), que devem ser iguais. A diferença dos dois valores é usada para calcular o desvio D , na equação (41). Se o valor de D for menor que 3,0%, o sistema será considerado termodinamicamente consistente.

$$L = \int_0^1 L_i dx_1 = \int_0^1 W_i dx_1 = W \quad (40)$$

$$D = 100 \frac{|L - W|}{L + W} \quad (41)$$

4.3 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (D_i) E FATOR DE SEPARAÇÃO (S)

Antes da modelagem termodinâmica do ELL, analisar os dados experimentais quanto à capacidade do solvente extrair o soluto do diluente é um conceito relevante nos processos industriais para verificar a efetividade da separação em soluções aquosas ou

orgânicas (ROBLES *et al.*, 2020). Para isso, são utilizados os coeficientes de distribuição do diluente, D_1 , e do soluto, D_2 , de acordo com as equações (42) e (43), nessa ordem, para se calcular o fator de separação ou seletividade.

$$D_1 = \frac{x_1^{fase\ 3}}{x_1^{fase\ 1}} \quad (42)$$

$$D_2 = \frac{x_2^{fase\ 3}}{x_2^{fase\ 1}} \quad (43)$$

Onde x_1 e x_2 representam as frações molares do diluente e do soluto, respectivamente, e os sobrescritos *fase 1* e *fase 3* são referentes às fases ricas em diluente e em solvente.

O fator de separação, S , é definido como o quociente entre esses coeficientes de distribuição do soluto e do diluente, equação (44).

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (44)$$

Para que haja uma separação efetiva, se busca valores de S maiores que um.

4.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

O estudo da modelagem termodinâmica do comportamento do ELL é realizado utilizando a abordagem gamma-gamma (γ - γ) enquanto a modelagem do ELLV é realizada usando a abordagem gamma-gamma-phi (γ - γ - ϕ) e o método de Bolha T. Os coeficientes de atividade dos componentes de ambas as abordagens, foram obtidos do modelo termodinâmico NRTL (Non-Random Two-Liquids) e da equação de estado PR+TV+CG (Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos). Para o ELLV, a coeficiente de fugacidade foi considerado ter um valor de 1,0 devido à pressão ser de 101,3 kPa.

Os parâmetros de interação do modelo NRTL foram otimizados por meio da ferramenta Solver do Microsoft Excel®, minimizando a FO apresentada na equação (45). Já o parâmetro de interação de grupos da EdE PR+TV+CG foi calculado com algoritmo genérico em Matlab®.

$$FO = \sum_k^N \sum_j^2 \sum_i^3 (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{calc})^2 \quad (45)$$

Onde k representa a linha de amarração, j representa a fase glicerol ou a fase do palmitato, i representa o componente e N representa o número total de linhas de amarração. Uma forma de determinar a eficiência dos modelos termodinâmicos é calcular o Desvio Quadrático Médio (RMSD, *Root Mean Square Deviation*), calculado da seguinte maneira pela equação (46).

$$RMSD = 100 \sum_k^N \sum_j^2 \sum_i^3 \frac{(x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{calc})^2}{6N} \quad (46)$$

Os parâmetros de interação do modelo NRTL e da equação PR+TV+CG na modelagem do ELLV, foram otimizados por meio da ferramenta Solver do MS-Excel, pela minimização da FO apresentada na equação (47).

$$FO = \frac{1}{N} \sum_k^N \sum_i^3 [|x_i^{L1} P_i^{SAT} \gamma_i^{L1} - y_i P| + |x_i^{L2} P_i^{SAT} \gamma_i^{L2} - y_i P| + |x_i^{L1} \gamma_i^{L1} - x_i^{L2} \gamma_i^{L2}|] \quad (47)$$

Onde i representa o componente e k representa um ponto experimental, L₁ representa a fase do palmitato, L₂ representa a fase orgânica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A validação do equipamento experimental do ELL e do ELLV foi feita por meio da análise prévia do equilíbrio líquido-líquido e do líquido-líquido-vapor de um sistema ternário de componentes simples.

Para a validação da metodologia experimental do ELL e do ELLV (seções 4.1.5 e 4.1.6), foi selecionado o sistema ciclohexano + etanol + água. No ELL, o estudo, experimental e modelagem, foi feito à temperatura de 308,15 K e o ELLV foi feito dentro de um intervalo de temperaturas (335,21 – 338,02 K). Em ambos os processos de separação a pressão foi mantida constante a 101,3 kPa. Posteriormente, foi feita a comparação com dados experimentais da literatura para o ELL (PLACKOV; STERN, 1992) e do ELLV (GOMIS *et.al.*, 2005).

Os resultados obtidos experimentalmente e da modelagem termodinâmica para o ELL são mostrados no Apêndice A e os resultados do ELLV são mostrados no Apêndice B para o sistema ciclohexano + etanol + água, respectivamente.

Para o equilíbrio líquido-líquido os dados experimentais apresentaram desvios inferiores a 0,5%, o que pelo critério de Marcilla, Ruiz e Garcia (1995), apresentam boa qualidade. Da mesma forma, no equilíbrio líquido-líquido-vapor, os dados foram consistentes termodinamicamente por Wisniak (1993), onde os desvios máximos obtidos foram inferiores a 3,0%.

Nesses apêndices se faz a comparação dos resultados experimentais obtidos nesta dissertação com os dados obtidos da literatura, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Os desvios médios quadráticos para a composição (ELL), e composição e temperatura (ELLV), foram satisfatórios para ambos os modelos.

5.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA PALMITATO DE ETILA + ETANOL + GLICEROL

5.2.1 Curva binodal

Os dados experimentais para a obtenção da curva binodal do sistema são apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 para as temperaturas de 333,15 K e 343,15 K, respectivamente.

Tabela 5.1 - Curva binodal do sistema ternário palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa)

Fase orgânica					Fase palmitato				
w ₁	w ₂	w ₃	ηD	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	w ₁	w ₂	w ₃	ηD	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0,0984	0,5485	0,3531	1,3860	0,9312	0,5384	0,3487	0,1129	1,3975	0,8490
0,0804	0,5301	0,3895	1,3882	0,9473	0,5676	0,3309	0,1015	1,3987	0,8458
0,0687	0,5187	0,4126	1,3896	0,9575	0,5952	0,3113	0,0935	1,4001	0,8440
0,0523	0,5031	0,4446	1,3915	0,9717	0,6239	0,2941	0,0820	1,4013	0,8407
0,0415	0,4863	0,4722	1,3935	0,9841	0,6533	0,2746	0,0721	1,4027	0,8381
0,0351	0,4632	0,5017	1,3959	0,9978	0,6811	0,2573	0,0616	1,4039	0,8352
0,0281	0,4415	0,5304	1,3983	1,0111	0,7103	0,2386	0,0511	1,4052	0,8324
0,0235	0,4218	0,5547	1,4004	1,0225	0,7321	0,2229	0,0450	1,4064	0,8311
0,0158	0,3984	0,5858	1,4029	1,0368	0,7536	0,2068	0,0396	1,4076	0,8301
0,0141	0,3654	0,6205	1,4063	1,0534	0,7751	0,1911	0,0338	1,4087	0,8290
0,0129	0,3374	0,6497	1,4091	1,0674	0,7958	0,1748	0,0294	1,4100	0,8284
0,0112	0,3021	0,6867	1,4127	1,0850	0,8181	0,1577	0,0242	1,4112	0,8276
0,0105	0,2648	0,7247	1,4165	1,1033	0,8388	0,1431	0,0181	1,4123	0,8263
0,0091	0,2512	0,7397	1,4179	1,1104	0,8607	0,1267	0,0126	1,4135	0,8253
0,0083	0,2348	0,7569	1,4196	1,1186	0,8719	0,1193	0,0088	1,4141	0,8243
0,0068	0,2136	0,7796	1,4218	1,1294	0,8828	0,1118	0,0054	1,4146	0,8235
0,0051	0,1974	0,7975	1,4235	1,1379	0,8928	0,1042	0,0030	1,4152	0,8231
0,0045	0,1756	0,8199	1,4257	1,1486	0,9045	0,0952	0,0003	1,4159	0,8227
0,0038	0,1502	0,846	1,4283	1,1611	0,9091	0,0909	0,0000	1,4162	0,8229
0,0032	0,1236	0,8732	1,4310	1,1741	0,9154	0,0846	0,0000	1,4167	0,8234
0,0023	0,1054	0,8923	1,4329	1,1833	0,9211	0,0788	0,0001	1,4172	0,8239
0,0020	0,0812	0,9168	1,4353	1,1950	0,9266	0,0724	0,0010	1,4177	0,8247
0,0017	0,0594	0,9389	1,4375	1,2056	0,9412	0,0584	0,0004	1,4189	0,8255
0,0014	0,0341	0,9645	1,4401	1,2179	0,9558	0,0434	0,0008	1,4201	0,8268
0,0011	0,0184	0,9805	1,4417	1,2256	0,9705	0,0287	0,0008	1,4213	0,8279
					0,9845	0,0135	0,0020	1,4225	0,8296

Fonte: Autor

Tabela 5.2 - Curva binodal do sistema ternário palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa)

Fase orgânica					Fase palmitato				
w ₁	w ₂	w ₃	ηD	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	w ₁	w ₂	w ₃	ηD	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0,1052	0,5325	0,3623	1,3834	0,9278	0,5541	0,3226	0,1233	1,3957	0,8471
0,0888	0,5143	0,3969	1,3856	0,9432	0,5811	0,3067	0,1122	1,3967	0,8438
0,0711	0,4972	0,4317	1,3877	0,9587	0,6074	0,2907	0,1019	1,3978	0,8409
0,0555	0,4788	0,4657	1,3899	0,9739	0,6338	0,2736	0,0926	1,3990	0,8384
0,0372	0,4613	0,5015	1,3920	0,9898	0,6604	0,2558	0,0838	1,4003	0,8362
0,0379	0,4393	0,5228	1,3942	1,0002	0,6853	0,2408	0,0739	1,4013	0,8334
0,0312	0,4429	0,5259	1,3940	1,0012	0,7124	0,2239	0,0637	1,4025	0,8305
0,0256	0,4236	0,5508	1,3961	1,0128	0,7313	0,2118	0,0569	1,4033	0,8287

(continua)

(conclusão)

Fase orgânica					Fase palmitato				
w1	w2	w3	η_D	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	w1	w2	w3	η_D	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$
0,0194	0,4045	0,5761	1,3982	1,0245	0,7499	0,1996	0,0505	1,4042	0,8271
0,0128	0,3623	0,6249	1,4026	1,0476	0,7686	0,1861	0,0453	1,4052	0,8260
0,0123	0,3384	0,6493	1,4050	1,0594	0,7863	0,1746	0,0391	1,4060	0,8244
0,0122	0,3156	0,6722	1,4073	1,0705	0,8112	0,1562	0,0326	1,4074	0,8232
0,0094	0,2547	0,7359	1,4136	1,1011	0,8379	0,1376	0,0245	1,4087	0,8213
0,0091	0,2326	0,7583	1,4158	1,1119	0,8621	0,1188	0,0191	1,4101	0,8206
0,0088	0,2099	0,7813	1,4181	1,1230	0,8773	0,1081	0,0146	1,4109	0,8196
0,0084	0,1861	0,8055	1,4205	1,1347	0,8913	0,0999	0,0088	1,4115	0,8179
0,0031	0,1843	0,8126	1,4208	1,1377	0,9042	0,0891	0,0067	1,4123	0,8179
0,0028	0,1611	0,8361	1,4232	1,1490	0,9138	0,0803	0,0059	1,4130	0,8182
0,0026	0,1398	0,8576	1,4254	1,1594	0,9212	0,0722	0,0066	1,4137	0,8192
0,0024	0,1158	0,8818	1,4278	1,1711	0,9307	0,0653	0,004	1,4142	0,8186
0,0021	0,1067	0,8912	1,4287	1,1756	0,9389	0,0561	0,005	1,4149	0,8198
0,0017	0,0832	0,9151	1,4311	1,1872	0,9533	0,0438	0,0029	1,4159	0,8199
0,0015	0,0603	0,9382	1,4334	1,1983	0,9661	0,0308	0,0031	1,4170	0,8210
0,0013	0,0374	0,9613	1,4358	1,2095	0,9806	0,0163	0,0031	1,4181	0,8221
0,0011	0,0151	0,9838	1,4380	1,2203					

Fonte: Autor

Utilizando os dados experimentais das curvas bimodais e através de um processo de regressão, os coeficientes das curvas de calibração, equações (30) e (31), foram obtidas e são apresentados na Tabela 5.3 à pressão de 101,3 kPa.

Tabela 5.3 - Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (101,3 kPa)

Coeficiente	η_D	$\rho(\text{g.cm}^{-3})$	Erro Std η_D	Erro Std ρ
T = 333,15 K				
A_{00}	1,44360	1,23491	9,24E-06	4,38E-05
A_{10}	-0,02088	-0,40929	4,54E-04	0,00216
A_{01}	-0,10142	-0,48121	7,30E-05	3,46E-04
A_{20}	0,00088	0,00416	4,44E-04	0,00211
A_{11}	0,00110	0,00520	5,81E-04	0,00276

(continua)

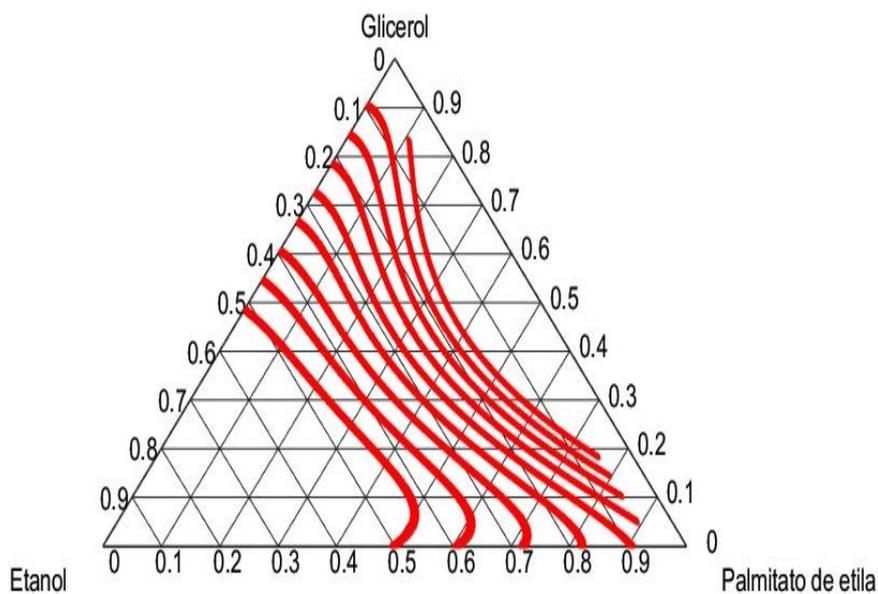
(conclusão)

Coeficiente	η_D	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Erro Std η_D	Erro Std ρ
A_{02}	0,00010	0,00045	1,28E-04	6,07E-04
T = 343,15 K				
A_{00}	1,43960	1,22810	1,13E-15	5,13E-16
A_{10}	-0,02020	-0,40600	1,15E-14	4,60E-15
A_{01}	-0,10150	-0,48380	3,71E-15	1,84E-15
A_{20}	0,00000	0,00000	1,14E-14	4,90E-15
A_{11}	0,00000	0,00000	1,56E-14	4,50E-15
A_{02}	0,00000	0,00000	0,00E+00	1,31E-15

Fonte: Autor

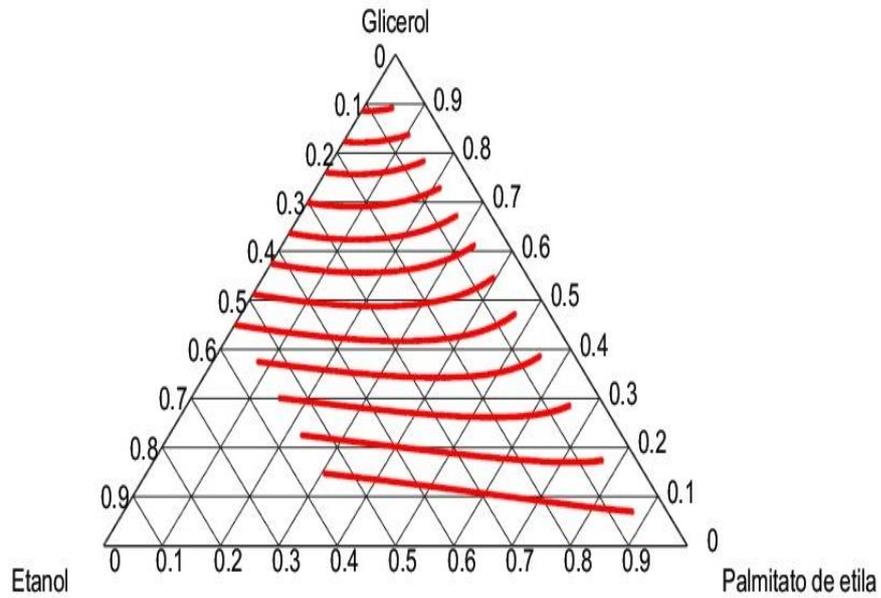
As isolinhas do sistema palmitato de etila + etanol + glicerol foram plotadas no diagrama ternário e são apresentadas para as temperaturas de 333,15 K nas Figuras 5.1 e 5.2, para o índice de refração e a densidade, respectivamente.

Figura 5.1 - Isolinhas do índice de refração vs. composição para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (333,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

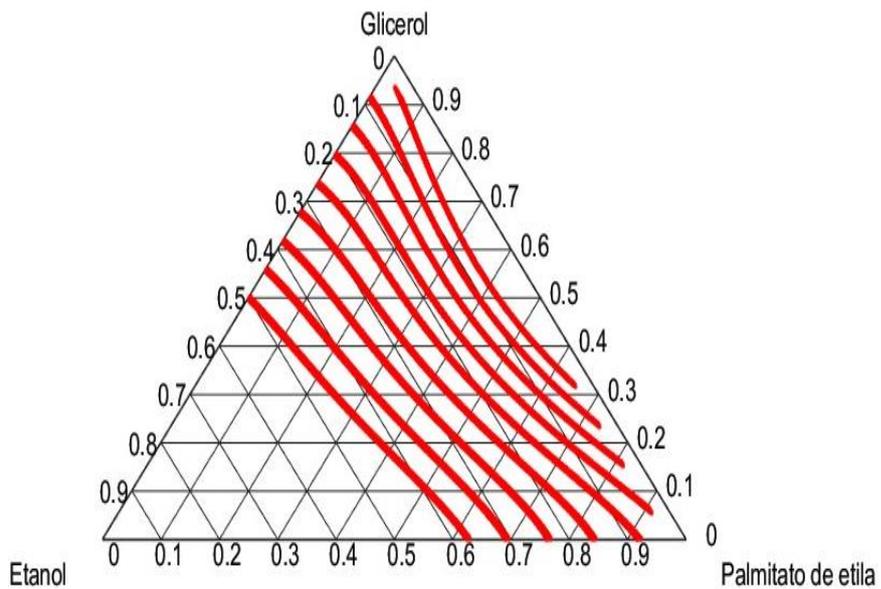
Figura 5.2 - Isolinhas da densidade vs. composição para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (333,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

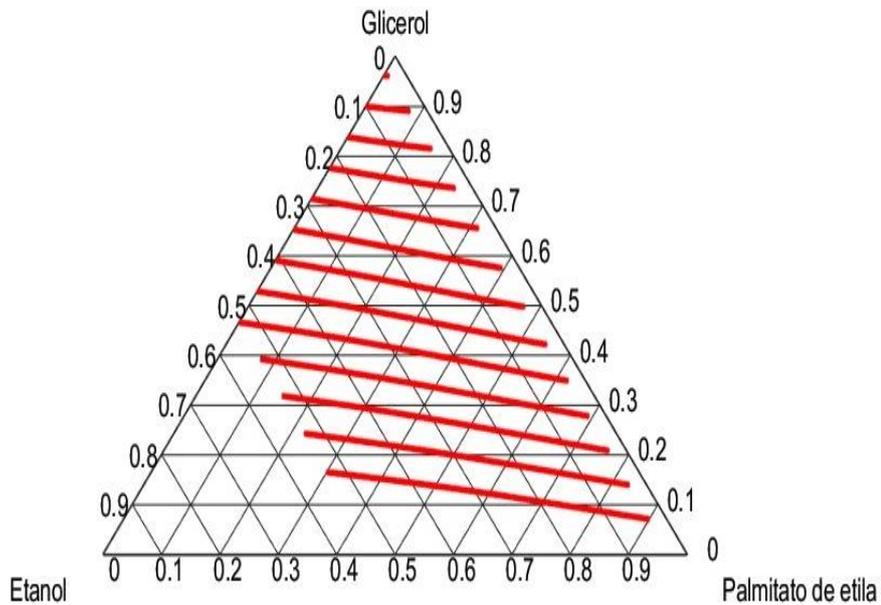
Nas Figuras 5.3 e 5.4, são apresentadas as isolinhas para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol, o índice de refração e densidade, respectivamente, à temperatura de 343,15 K.

Figura 5.3 - Isolinhas do índice de refração vs. composição para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (343,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

Figura 5.4 - Isolinhas da densidade vs. composição para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (343,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

5.2.2 Medição experimental do ELL

Para determinar as linhas de amarração (ELL), medições foram tomadas e a média foi utilizada para calcular as composições de cada fase por meio da curva de calibração. Os resultados, em termos de frações molares, são apresentados na Tabela 5.4 para a temperatura de 333,15 K e na Tabela 5.5 para a temperatura de 343,15 K, onde N representa o número de linhas de amarração.

Tabela 5.4 - Índices de refração (η) e densidades (ρ) nas linhas de amarração do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa)

N	ηD		ρ (g.cm ⁻³)		Fase orgânica			Fase palmitato		
	Fase Org	Fase Palm	Fase Org	Fase Palm	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
1	1,3887	1,4051	0,9575	0,8317	0,0548	0,5305	0,4147	0,7116	0,2389	0,0495
2	1,3935	1,4075	0,9842	0,8299	0,0415	0,4861	0,4724	0,7536	0,2072	0,0392
3	1,3981	1,4100	1,0101	0,8284	0,0291	0,4427	0,5282	0,7967	0,1741	0,0292
4	1,4029	1,4124	1,0369	0,8263	0,0153	0,3987	0,5860	0,8393	0,1426	0,0181
5	1,4078	1,4141	1,0605	0,8245	0,0139	0,3508	0,6353	0,8716	0,1191	0,0093
6	1,4127	1,4158	1,0847	0,8226	0,0115	0,3026	0,6859	0,9041	0,0957	0,0002
7	1,4170	1,4168	1,1057	0,8236	0,0093	0,2608	0,7299	0,9167	0,0831	0,0002
8	1,4214	1,4179	1,1275	0,8249	0,0072	0,2172	0,7756	0,9293	0,0697	0,0010
9	1,4257	1,4189	1,1486	0,8255	0,0049	0,1752	0,8199	0,9415	0,0581	0,0004
10	1,4296	1,4192	1,1673	0,8261	0,0039	0,1372	0,8589	0,9452	0,0538	0,0010
11	1,4335	1,4197	1,1866	0,8263	0,0021	0,0987	0,8992	0,9514	0,0481	0,0005
12	1,4376	1,4201	1,2059	0,8269	0,0015	0,0591	0,9394	0,9553	0,0437	0,0010

N: Número de linhas de amarração.

Fonte: Autor

Tabela 5.5 - Índices de refração (η) e densidades (ρ) nas linhas de amarração do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa)

N	η_D		ρ (g.cm ⁻³)		Fase orgânica			Fase palmitato		
	Fase Org	Fase Palm	Fase Org	Fase Palm	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
1	1,3856	1,3978	0,9432	0,8409	0,0888	0,5143	0,3969	0,6074	0,2907	0,1019
2	1,3888	1,4006	0,9665	0,8348	0,0630	0,4878	0,4492	0,6694	0,2513	0,0794
3	1,3920	1,4033	0,9898	0,8287	0,0372	0,4613	0,5015	0,7313	0,2118	0,0569
4	1,3951	1,4060	1,0072	0,8250	0,0283	0,4329	0,5388	0,7846	0,1747	0,0407
5	1,3982	1,4087	1,0245	0,8213	0,0194	0,4045	0,5761	0,8379	0,1376	0,0245
6	1,4016	1,4105	1,0420	0,8196	0,0159	0,3715	0,6127	0,8711	0,1134	0,0156
7	1,4050	1,4123	1,0594	0,8179	0,0123	0,3384	0,6493	0,9042	0,0891	0,0067
8	1,4103	1,4129	1,0855	0,8181	0,0092	0,2870	0,7037	0,9130	0,0812	0,0058
9	1,4156	1,4135	1,1116	0,8184	0,0062	0,2357	0,7582	0,9219	0,0732	0,0049
10	1,4208	1,4142	1,1377	0,8186	0,0031	0,1843	0,8126	0,9307	0,0653	0,0040
11	1,4248	1,4156	1,1567	0,8198	0,0026	0,1455	0,8519	0,9484	0,0481	0,0036
12	1,4287	1,4170	1,1756	0,8210	0,0021	0,1067	0,8912	0,9661	0,0308	0,0031
13	1,4323	1,4175	1,1926	0,8215	0,0017	0,0721	0,9263	0,9734	0,0236	0,0031
14	1,4358	1,4181	1,2095	0,8221	0,0013	0,0374	0,9613	0,9806	0,0163	0,0031

N: Número de linhas de amarração.

Fonte: Autor

5.2.3 Teste de qualidade dos dados experimentais

Os dados experimentais foram submetidos ao teste de qualidade como descrito na seção 4.2. Os resultados da análise pelo método proposto por Marcilla, Ruiz e Garcia (1995) aparecem na Tabela 5.6 para os dados experimentais a 333,15 K e na Tabela 5.7 para a temperatura de 343,15 K.

Observa-se que o maior desvio encontrado foi de 0,30% para duas das linhas de amarração para a temperatura de 333,15 K. Porém, o desvio médio entre todas as linhas de amarração foi de 0,08%. Dessa forma, todos os dados experimentais respeitam o critério de desvio inferior a 0,5% para que apresentem uma boa qualidade e sejam utilizados na modelagem termodinâmica.

Tabela 5.6 - Teste de qualidade dos dados experimentais do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa)

N	Solução inicial				m^{ORG}	m^{PALM}	m^{sol} (cal)	δ
	m^{sol}	w_1	w_2	w_3				
1	8,5236	0,5032	0,3321	0,1647	2,7053	5,8208	8,5261	0,03
2	7,9543	0,5141	0,3021	0,1838	2,6747	5,2816	7,9563	0,02
3	8,0562	0,5266	0,2713	0,2021	2,8295	5,2270	8,0566	0,00
4	10,9654	0,5379	0,2385	0,2236	4,0010	6,9598	10,9608	0,04
5	10,6325	0,5481	0,2068	0,2451	4,0084	6,6228	10,6313	0,01
6	12,4152	0,5615	0,1763	0,2622	4,7550	7,6522	12,4072	0,06
7	9,8415	0,5724	0,1508	0,2768	3,7321	6,1076	9,8397	0,02
8	8,6328	0,5808	0,1272	0,292	3,2496	5,3716	8,6213	0,13
9	10,2548	0,5879	0,1059	0,3062	3,8377	6,3862	10,2239	0,30
10	9,9418	0,5967	0,0854	0,3179	3,6739	6,2615	9,9355	0,06
11	8,6325	0,6062	0,0663	0,3275	3,1408	5,4933	8,6341	0,02
12	11,5284	0,6118	0,0461	0,3421	4,1879	7,3747	11,5626	0,30
							δ Médio =	0,08

Fonte: Autor

Para a temperatura de 343,15 K, o desvio médio total também atendeu o critério de desvio máximo, ou seja, menor que 0,5%, apresentando um desvio médio de 0,11%. Nesta temperatura o desvio máximo encontrado em uma das linhas de amarração foi de 0,40%.

Tabela 5.7 - Teste de qualidade dos dados experimentais do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa)

N	Solução inicial			m^{ORG}	m^{PALM}	m^{sol} (cal)	δ	
	m^{sol}	w_1	w_2					w_3
1	7,8563	0,3936	0,3847	0,2217	3,2397	4,6228	7,8625	0,08
2	8,4152	0,4083	0,3523	0,2394	3,6235	4,7898	8,4133	0,02
3	10,6528	0,4231	0,3232	0,2537	4,7289	5,9247	10,6536	0,01
4	9,7418	0,4379	0,2936	0,2685	4,4643	5,2774	9,7417	0,00
5	6,2548	0,4521	0,2637	0,2842	2,9475	3,3070	6,2545	0,01
6	8,6326	0,4678	0,2347	0,2975	4,0720	4,5616	8,6336	0,01
7	10,4126	0,4823	0,2082	0,3095	4,9183	5,4887	10,4070	0,05
8	9,7435	0,4968	0,1742	0,329	4,4999	5,2542	9,7541	0,11
9	8,6327	0,5119	0,1473	0,3408	3,8553	4,7690	8,6242	0,10
10	11,8414	0,5251	0,1187	0,3562	5,1631	6,6651	11,8282	0,11
11	10,6323	0,5412	0,0895	0,3693	4,5827	6,0544	10,6371	0,04
12	9,6325	0,5542	0,0603	0,3855	4,1433	5,5156	9,6589	0,27
13	10,4188	0,5689	0,0408	0,3903	4,3671	6,0811	10,4482	0,28
14	9,0503	0,5821	0,0208	0,3971	3,7197	5,3668	9,0865	0,40
							δ Médio =	0,11

Fonte: Autor

5.2.4 Fator de Separação (S) e Coeficiente de distribuição (D)

Conforme descrito na seção 4.3, o fator de separação e os coeficientes de distribuição experimentais foram calculados com os dados validados pelo teste de qualidade. Os dados para a temperatura de 333,15 K estão disponíveis na Tabela 5.8, enquanto na Tabela 5.9, temos os dados para a temperatura de 343,15 K.

Tabela 5.8 - Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição do etanol (D2) experimentais (T = 333,15 K, P = 101,3 kPa)

Solvente: glicerol; Diluente: palmitato de etila			Solvente: palmitato de etila; Diluente: glicerol		
D ₁	D ₂	S	D ₁	D ₂	S
0,0770	2,2206	28,8353	0,1194	0,4503	3,7728
0,0551	2,3460	42,6019	0,0830	0,4262	5,1367
0,0365	2,5428	69,6166	0,0553	0,3933	7,1139
0,0182	2,7959	153,3743	0,0309	0,3577	11,5796
0,0159	2,9454	184,6929	0,0146	0,3395	23,1925
0,0127	3,1620	248,5854	0,0003	0,3163	1084,6105
0,0101	3,1384	309,3505	0,0003	0,3186	1162,8583
0,0077	3,1162	402,2078	0,0013	0,3209	248,8919
0,0052	3,0155	579,4050	0,0005	0,3316	679,7402
0,0041	2,5502	618,0604	0,0012	0,3921	336,7990
0,0022	2,0520	929,6424	0,0006	0,4873	876,4239
0,0016	1,3524	861,3002	0,0011	0,7394	694,6156

Fonte: Autor

Tabela 5.9 - Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição do etanol (D2) experimentais (T = 343,15 K, P = 101,3 kPa)

Solvente: glicerol; Diluente: palmitato de etila			Solvente: palmitato de etila; Diluente: glicerol		
D ₁	D ₂	S	D ₁	D ₂	S
0,1462	1,7692	12,1013	0,2567	0,5652	2,2016
0,0941	1,9415	20,6276	0,1768	0,5151	2,9140
0,0509	2,1780	42,8164	0,1135	0,4591	4,0467
0,0361	2,4780	68,7000	0,0755	0,4036	5,3424
0,0232	2,9397	126,9669	0,0425	0,3402	7,9989
0,0182	3,2770	180,0913	0,0255	0,3052	11,9852

(continua)

(conclusão)

Solvente: glicerol; **Diluyente:** palmitato de etila**Solvente:** palmitato de etila; **Diluyente:** glicerol

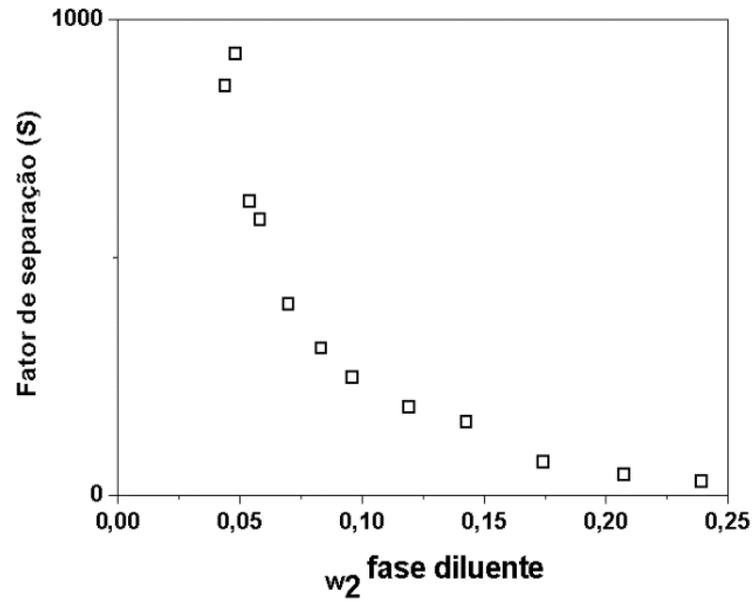
D ₁	D ₂	S	D ₁	D ₂	S
0,0136	3,7980	279,1978	0,0103	0,2633	25,5163
0,0101	3,5362	349,7962	0,0082	0,2828	34,3120
0,0067	3,2182	480,8391	0,0065	0,3107	48,0790
0,0033	2,8224	847,3448	0,0049	0,3543	71,9788
0,0027	3,0281	1104,5562	0,0042	0,3302	79,2484
0,0022	3,4643	1593,7364	0,0035	0,2887	82,9850
0,0017	3,0594	1751,7139	0,0033	0,3269	97,6615
0,0013	2,2945	1730,7428	0,0032	0,4358	135,1491

Fonte: Autor

Comparando os valores do coeficiente de distribuição do etanol apresentado nas Tabelas 5.8 e 5.9, conclui-se que o glicerol seria melhor solvente que o palmitato de etila para a extração de etanol. Além disso, a análise do fator de separação leva-se a conclusão que o glicerol apresenta melhor separação de fases que o palmitato de etila. Essa característica apresenta ser favorecida pelo incremento da temperatura de 333,15 K para 343,15 K.

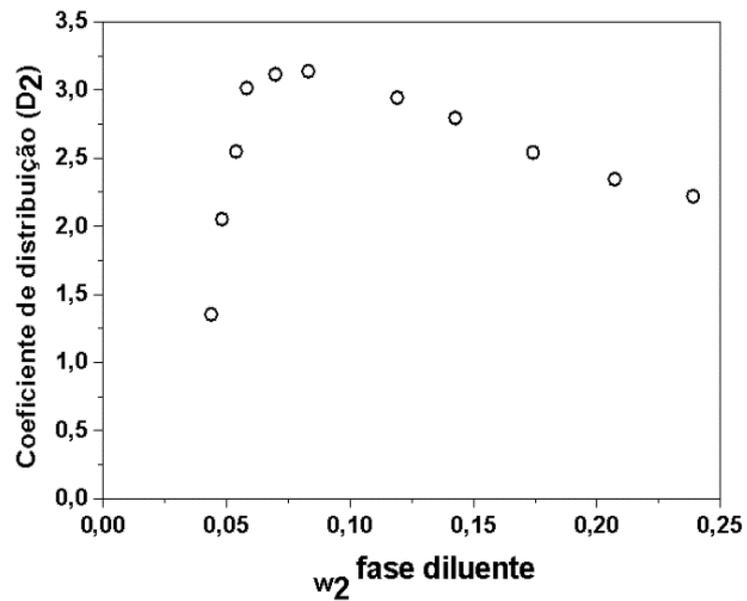
Nas Figuras 5.5 a 5.8, são apresentados os valores dos fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição (D₂) em função da composição do soluto (etanol) na fase do diluyente (solvente: glicerol; diluyente: palmitato de etila) às temperaturas de 333,15K e 343,15K, respectivamente.

Figura 5.5 - Fator de separação (S) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa)



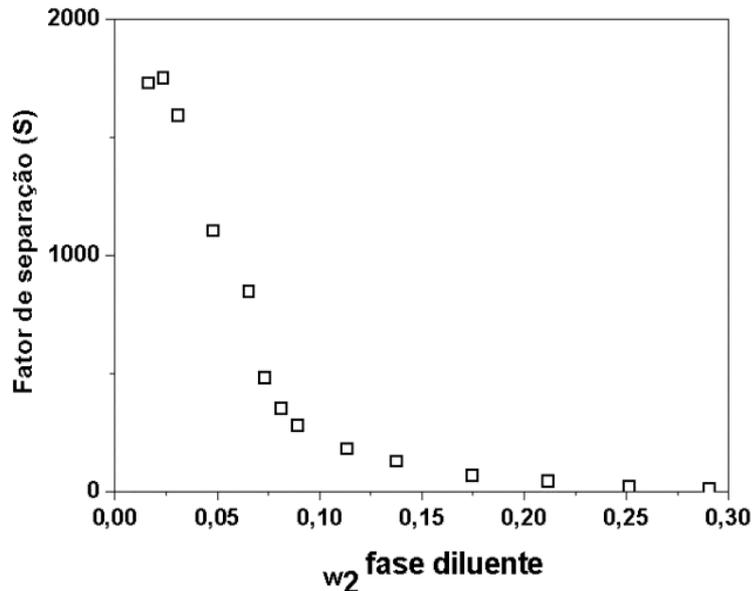
Fonte: Autor

Figura 5.6 - Coeficiente de distribuição (D2) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (333,15 K e 101,3 kPa)



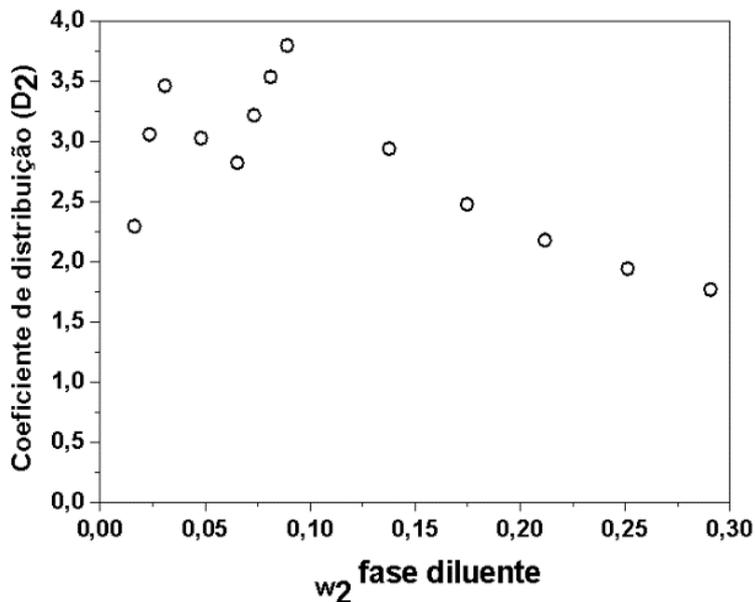
Fonte: Autor.

Figura 5.7 -Fator de separação (S) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor.

Figura 5.8 - Coeficiente de distribuição (D2) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (343,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

5.2.5 Modelagem termodinâmica equilíbrio líquido-líquido (ELL)

Normalmente, o estudo da modelagem termodinâmica do comportamento do ELL é realizado utilizando a abordagem *gamma-gamma* (γ - γ). Os coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases líquidas, γ , foram obtidos do modelo termodinâmico NRTL

(*Non-Random Two-Liquids*) e a equação de estado PR+TV+CG (Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos).

5.2.5.1 Modelo NRTL

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL são apresentados na Tabela 5.10, enquanto o parâmetro de randomicidade foi mantido constante ($\alpha_{ij} = 0,3$).

Tabela 5.10 - Parâmetros de interação binária, $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ii} = A + B/T$ (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (101,3 kPa).

i/j	A			B		
	1	2	3	1	2	3
1	0,0000	1,4814	4,1041	0,0000	1709,9074	2634,1041
2	-8,2512	0,0000	4,4416	1136,9541	0,0000	-1150,0845
3	10,7084	-4,6481	0,0000	-1341,1074	1033,8084	0,0000

Fonte: Autor

5.2.5.2 Equação PR+TV+CG

As propriedades críticas, o fator acêntrico e os parâmetros de componente puro da EdE PR+TV+CG, N e k_3 , são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Propriedades críticas^a e parâmetros de componente puro, N e k_3 , da EdE PR+TV+CG^b

Componente	T _c (K)	P _c (MPa)	W	N ^c	k ₃ ^c
Palmitato de etila ^a	766,4	1,241	0,9352	-0,1974	-0,1609
Etanol ^b	514,0	6,137	0,6436	0,2076	0,0269
Glicerol ^b	850,0	7,521	0,5127	0,6069	0,1826

Fonte: ^a NANNOOLAL, RAREY E RAMJUGERNATH (2007); ^b DIPPR (2000); ^c: TSAI, CHEN (1998)

No método de contribuição de grupos, foram usados os parâmetros de área superficial relativa do grupo k (Q_k) e de volume relativo do grupo k (R_k) (SCHMID; GMEHLING, 2012; GMEHLING; LI; SCHILLER, 1993) e são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Grupos funcionais usados no método de contribuição de grupos^a

Grupo principal	Sub-grupo	R _k	Q _k
	CH ₃	0,6325	1,2958
CH	CH ₂	0,6325	0,9471
	CH	0,6325	0,2629
OH	OH (p)	1,2302	1,0189
	OH (s)	1,0630	0,9326
CCOO	CCOO	1,2703	1,4204

Fonte: ^aSCHMID; GMEHLING (2012); GMEHLING; LI; SCHILLER (1993)

Na Tabela 5.13, são apresentados os valores dos parâmetros de interação entre grupos funcionais para o estudo da modelagem do ELL.

Tabela 5.13 - Parâmetros de interação entre grupos para ELL

Grupo n	Grupo m	a _{nm} [K]	b _{nm}	c _{nm} [K ⁻¹]	a _{mn} [K]	b _{mn}	c _{mn} [K ⁻¹]
CH	OH	-991,637	-2,536	0,000	-956,878	-2,959	0,000
CH	CCOO	1937,415	-0,847	0,000	2946,392	19,771	0,000
OH	CCOO	2514,502	10,747	0,000	2647,94	15,331	0,000

Fonte: Autor

5.2.5.3 Resultados obtidos com os modelos termodinâmicos

Os desvios absolutos (diferencias quadráticas) para as composições de ambas as fases líquidas foram obtidas com o modelo NRTL (Tabelas 5.14 e 5.15) e a equação de estado PR+TV+CG (Tabelas 5.16 e 5.17) para as temperaturas de 333,15 e 343,15 K, respectivamente, utilizando a abordagem gamma-gamma (γ - γ), a 101,3 kPa.

Às temperaturas de 333,15 e 343,15 K, os desvios quadráticos médios foram de 0,0024 e 0,0038 para o modelo NRTL e 0,0019 e 0,0018 para a EdE PR+TV+CG, respectivamente.

Tabela 5.14 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) utilizando o modelo NRTL (333,15 K e 101,3 kPa)

N	Fase orgânica			Fase palmitato			Fase orgânica			Fase palmitato		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	Δw_1^2	Δw_2^2	Δw_3^2	Δw_1^2	Δw_2^2	Δw_3^2
1	0,0475	0,5253	0,4272	0,7012	0,2464	0,0524	0,0001	0,0000	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000
2	0,0377	0,4800	0,4823	0,7448	0,2136	0,0417	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
3	0,0267	0,4364	0,5369	0,7894	0,1794	0,0313	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
4	0,0132	0,3927	0,5941	0,8333	0,1469	0,0198	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,0116	0,3452	0,6432	0,8665	0,1227	0,0108	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
6	0,0100	0,2972	0,6928	0,8998	0,0987	0,0014	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
7	0,0081	0,2556	0,7362	0,9128	0,0859	0,0014	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8	0,0049	0,2125	0,7826	0,9257	0,0722	0,0021	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
9	0,0032	0,1707	0,8260	0,9382	0,0603	0,0015	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	0,0021	0,1330	0,8649	0,9420	0,0560	0,0021	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
11	0,0014	0,0947	0,9040	0,9483	0,0501	0,0015	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
12	0,0003	0,0553	0,9443	0,9523	0,0457	0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
						Média:	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Autor

Tabela 5.15 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) utilizando o modelo NRTL (343,15 K e 101,3 kPa)

N	Fase orgânica			Fase palmitato			Fase orgânica			Fase palmitato		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	Δw_1^2	Δw_2^2	Δw_3^2	Δw_1^2	Δw_2^2	Δw_3^2
1	0,0827	0,5278	0,3895	0,5942	0,3069	0,0989	0,0000	0,0002	0,0001	0,0002	0,0003	0,0000
2	0,0577	0,4994	0,4429	0,6597	0,2649	0,0755	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000
3	0,0318	0,4726	0,4956	0,7240	0,2232	0,0527	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000
4	0,0234	0,4434	0,5332	0,7782	0,1844	0,0374	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000
5	0,0152	0,4145	0,5704	0,8342	0,1454	0,0205	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000
6	0,0131	0,3806	0,6063	0,8676	0,1201	0,0123	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
7	0,0095	0,3472	0,6433	0,9017	0,0949	0,0033	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8	0,0072	0,2949	0,6979	0,9108	0,0868	0,0024	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
9	0,0046	0,2429	0,7525	0,9199	0,0786	0,0015	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	0,0018	0,1908	0,8074	0,9284	0,0703	0,0013	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
11	0,0011	0,1517	0,8472	0,9469	0,0527	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
12	0,0007	0,1126	0,8867	0,9642	0,0347	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
13	0,0003	0,0771	0,9225	0,9722	0,0272	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
14	0,0003	0,0427	0,9570	0,9793	0,0198	0,0009	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
						Média:	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000

Fonte: Autor

Tabela 5.16 -Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) utilizando a equação PR+TV+CG (333,15 K e 101,3 kPa)

N	Fase orgânica			Fase palmitato			Fase orgânica			Fase palmitato		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	Δw_1^2	Δw_2^2	Δw_3^2	Δw_1^2	Δw_2^2	Δw_3^2
1	0,0544	0,5166	0,4290	0,7144	0,2440	0,0416	0,0000	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0001
2	0,0411	0,4739	0,4850	0,7560	0,2116	0,0324	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,0288	0,4330	0,5382	0,7988	0,1773	0,0239	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
4	0,0154	0,3914	0,5933	0,8407	0,1448	0,0145	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,0140	0,3454	0,6406	0,8726	0,1206	0,0067	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
6	0,0116	0,2989	0,6895	0,9033	0,0964	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
7	0,0093	0,2582	0,7325	0,9161	0,0836	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8	0,0071	0,2156	0,7773	0,9296	0,0702	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
9	0,0051	0,1742	0,8207	0,9413	0,0584	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	0,0039	0,1366	0,8595	0,9453	0,0540	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
11	0,0020	0,0984	0,8995	0,9514	0,0482	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
12	0,0016	0,0590	0,9394	0,9552	0,0438	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
						Média:	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Autor

Tabela 5.17 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) utilizando a equação PR+TV+CG (343,15 K e 101,3 kPa)

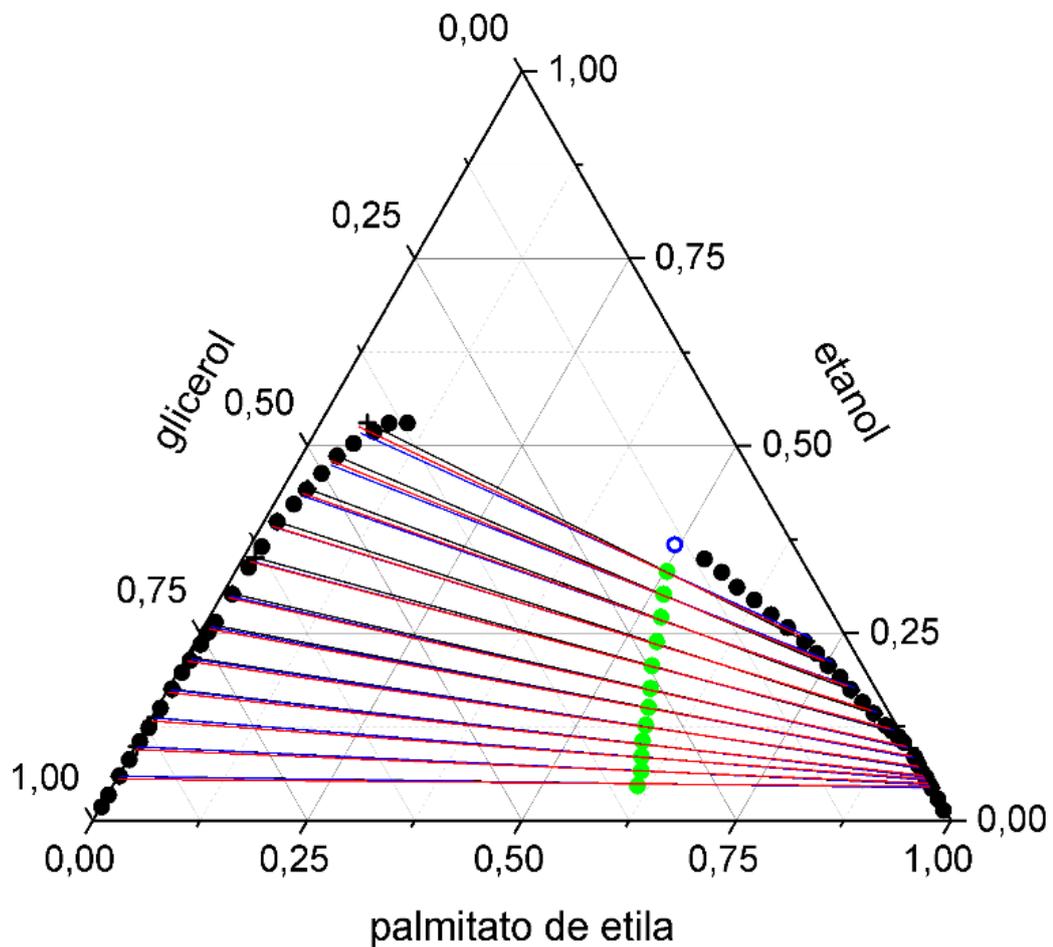
N	Fase orgânica			Fase palmitato			Fase orgânica			Fase palmitato		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	Δw_1^2	Δw_2^2	Δw_3^2	Δw_1^2	Δw_2^2	Δw_3^2
1	0,0887	0,5106	0,4007	0,6079	0,2926	0,0996	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,0625	0,4780	0,4594	0,6714	0,2556	0,0730	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,0369	0,4491	0,5140	0,7339	0,2165	0,0495	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000	0,0000	0,0001
4	0,0281	0,4213	0,5505	0,7870	0,1786	0,0344	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,0192	0,3949	0,5859	0,8397	0,1403	0,0200	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
6	0,0159	0,3636	0,6205	0,8724	0,1153	0,0123	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
7	0,0123	0,3323	0,6555	0,9053	0,0904	0,0043	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8	0,0091	0,2830	0,7080	0,9138	0,0822	0,0040	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
9	0,0061	0,2332	0,7608	0,9224	0,0739	0,0037	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	0,0029	0,1829	0,8142	0,9310	0,0657	0,0033	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
11	0,0025	0,1447	0,8528	0,9485	0,0483	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
12	0,0020	0,1063	0,8916	0,9661	0,0309	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
13	0,0017	0,0719	0,9265	0,9734	0,0236	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
14	0,0013	0,0373	0,9614	0,9805	0,0163	0,0031	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
						Média:	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Autor

5.2.6 Diagrama ternário do ELL para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol.

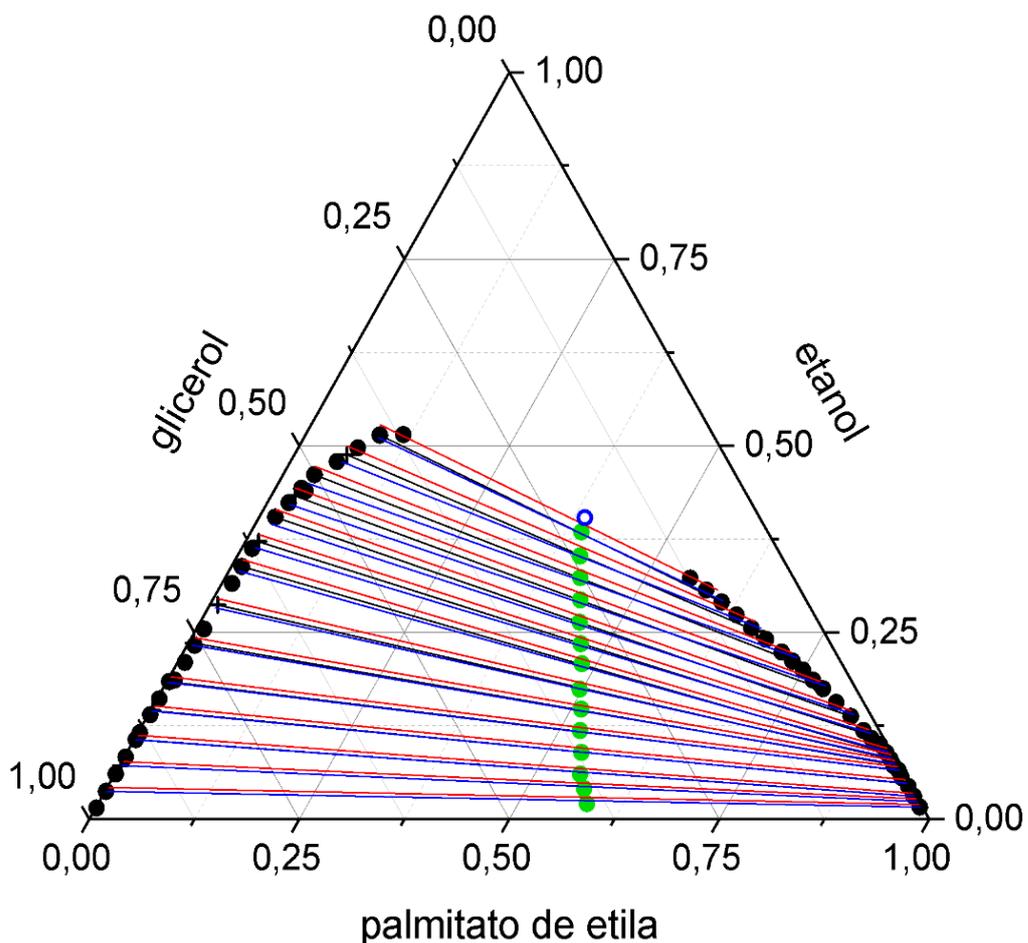
Nas Figuras 5.9 e 5.10, são apresentadas a curva binodal e as linhas de amarração do sistema palmitato de etila + etanol + glicerol, experimentais e as linhas de amarração obtidas através da modelagem termodinâmica (NRTL: —; PR+TV+CG: —) às temperaturas de 333,15 e 343,15 K, respectivamente.

Figura 5.9 - Curva binodal e as linhas de amarração para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (333,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

Figura 5.10 - Curva binodal e as linhas de amarração para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (343,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

Nas Figuras 5.9 e 5.10, também são mostradas as composições totais das soluções que deram origem às linhas de amarração (●), bem como o ponto crítico predito (■), que foi encontrado utilizando o método de Alders, cuja metodologia é baseada na interpolação das linhas de amarração (ALDERS, 1959).

As composições dos pontos críticos para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3), às temperaturas de 333,15 e 343,15 K, são apresentadas na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 - Pontos críticos preditos para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3)

T (K)	w ₁	w ₂	w ₃
333,15	0,4941	0,3681	0,1378
343,15	0,3882	0,4035	0,2083

Fonte: Autor

Os dados experimentais da curva binodal e linhas de amarração e os obtidos da modelagem termodinâmica utilizando o modelo NRTL e a EdE PR+TV+CG indicam que o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol tem um comportamento termodinâmico de tipo I, conforme apresentado na seção 3.8.

5.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA PALMITATO DE ETILA + ETANOL + GLICEROL

5.3.1 Obtenção da curva de calibração

As curvas de calibração, foram obtidas para a fase do palmitato de etila (Tabela 5.19) e da fase orgânica (Tabela 5.20) (fases líquidas). Na fase vapor apenas etanol foi encontrado.

Tabela 5.19 - Volumes dos componentes puros utilizados e índices de refração e densidades (318,15 K) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (Fase: palmitato de etila)

N	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	w ₁	w ₂	w ₃	η_D	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
1	25,55	3,32	0,29	0,8812	0,1039	0,0149	1,4161	0,8282
2	24,96	3,95	0,31	0,8605	0,1236	0,0159	1,4145	0,8274
3	24,39	4,45	0,39	0,8408	0,1392	0,0200	1,4133	0,8267
4	23,93	5,01	0,43	0,8218	0,1562	0,0220	1,4118	0,8265
5	23,22	5,61	0,47	0,8004	0,1755	0,0241	1,4091	0,8261
6	22,64	6,22	0,49	0,7801	0,1948	0,0251	1,4085	0,8255
7	22,07	6,84	0,49	0,7606	0,2143	0,0251	1,4062	0,8231
8	21,48	7,47	0,51	0,7400	0,2339	0,0261	1,4047	0,8222
9	20,92	8,11	0,49	0,7210	0,2539	0,0251	1,4038	0,8209
10	20,83	8,32	0,44	0,7172	0,2603	0,0225	1,4023	0,8197
11	20,02	9,07	0,53	0,6892	0,2837	0,0272	1,4008	0,8194
12	19,48	9,69	0,48	0,6718	0,3036	0,0246	1,3988	0,8175
13	18,92	10,35	0,51	0,6506	0,3233	0,0261	1,3982	0,8153
14	18,37	11,02	0,53	0,6298	0,3432	0,0270	1,3958	0,8144
15	17,74	11,61	0,52	0,6105	0,3629	0,0266	1,3949	0,8126
16	17,69	11,77	0,44	0,6092	0,3683	0,0225	1,3937	0,8103
17	17,66	11,98	0,42	0,6055	0,3731	0,0214	1,3931	0,8102
18	16,88	12,56	0,53	0,5806	0,3923	0,0271	1,3917	0,8098

(continua)

(continuação)

N	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	w ₁	w ₂	w ₃	η_D	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
19	16,27	13,25	0,56	0,5583	0,4131	0,0286	1,3901	0,8094
20	15,75	13,81	0,55	0,5409	0,4310	0,0281	1,3895	0,8081
21	15,13	14,75	0,38	0,5200	0,4606	0,0194	1,3869	0,8053
22	14,25	15,37	0,59	0,4899	0,4800	0,0302	1,3856	0,8042
23	13,73	16,03	0,58	0,4709	0,4995	0,0296	1,3839	0,8033
24	13,13	16,64	0,59	0,4509	0,5190	0,0302	1,3814	0,8021
25	12,87	17,33	0,45	0,4396	0,5375	0,0229	1,3807	0,8013
26	12,22	17,65	0,63	0,4186	0,5493	0,0321	1,3791	0,8006
27	11,68	18,28	0,56	0,4011	0,5703	0,0286	1,3782	0,7995
28	11,53	18,45	0,56	0,3959	0,5755	0,0286	1,3776	0,7971
29	10,96	19,26	0,55	0,3744	0,5977	0,0280	1,3758	0,7953
30	10,47	19,62	0,55	0,3596	0,6123	0,0281	1,3747	0,7948
31	10,21	20,10	0,53	0,3490	0,6241	0,0270	1,3738	0,7937
32	9,95	20,12	0,51	0,3433	0,6305	0,0262	1,3721	0,7928
33	9,79	20,50	0,51	0,3356	0,6384	0,0260	1,3717	0,7921
34	9,44	20,98	0,43	0,3240	0,6540	0,0220	1,3711	0,7897
35	9,08	21,33	0,46	0,3116	0,6649	0,0235	1,3693	0,7891
36	8,76	21,67	0,46	0,3007	0,6758	0,0235	1,3688	0,7884
37	8,47	22,01	0,45	0,2907	0,6863	0,0230	1,3684	0,7873
38	8,23	22,46	0,35	0,2823	0,6998	0,0179	1,3666	0,7854
39	7,94	22,69	0,42	0,2722	0,7064	0,0214	1,3662	0,7845
40	7,62	23,02	0,42	0,2613	0,7172	0,0214	1,3653	0,7839
41	7,37	23,57	0,42	0,2506	0,7281	0,0213	1,3643	0,7833
42	7,19	23,94	0,48	0,2425	0,7334	0,0241	1,3639	0,7824
43	6,76	24,03	0,39	0,2317	0,7484	0,0199	1,3633	0,7809
44	6,67	24,20	0,35	0,2286	0,7535	0,0179	1,3629	0,7797
45	6,47	24,36	0,32	0,2225	0,7611	0,0164	1,3615	0,7781
46	6,26	24,76	0,29	0,2145	0,7707	0,0148	1,3612	0,7775
47	5,89	25,03	0,34	0,2022	0,7805	0,0174	1,3601	0,7773
48	5,84	25,18	0,33	0,2000	0,7832	0,0168	1,3598	0,7772
49	5,75	25,20	0,34	0,1973	0,7854	0,0174	1,3597	0,7769
50	5,66	25,37	0,33	0,1939	0,7893	0,0168	1,3594	0,7765
51	5,32	25,69	0,33	0,1825	0,8006	0,0168	1,3583	0,7754

(continua)

(continuação)

N	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	w ₁	w ₂	w ₃	η_D	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
52	5,23	25,87	0,28	0,1795	0,8062	0,0143	1,3581	0,7746
53	5,02	26,02	0,32	0,1723	0,8114	0,0163	1,3578	0,7744
52	5,23	25,87	0,28	0,1795	0,8062	0,0143	1,3581	0,7746
53	5,02	26,02	0,32	0,1723	0,8114	0,0163	1,3578	0,7744
54	4,75	26,51	0,33	0,1620	0,8213	0,0167	1,3569	0,7741
55	4,45	26,73	0,31	0,1524	0,8318	0,0158	1,3558	0,7733
56	4,41	26,88	0,25	0,1510	0,8362	0,0127	1,3557	0,7719
57	4,15	27,13	0,32	0,1418	0,8420	0,0163	1,3551	0,7717
58	4,02	27,35	0,33	0,1369	0,8463	0,0167	1,3548	0,7715
59	3,84	27,33	0,31	0,1318	0,8523	0,0158	1,3544	0,7712
60	3,82	27,40	0,29	0,1311	0,8541	0,0148	1,3541	0,7705
61	3,73	27,79	0,25	0,1271	0,8602	0,0127	1,3533	0,7691
62	3,56	28,08	0,35	0,1203	0,8621	0,0176	1,3531	0,7688
63	3,43	27,81	0,28	0,1178	0,8679	0,0143	1,3529	0,7687
64	3,35	28,02	0,28	0,1147	0,8711	0,0143	1,3528	0,7686
65	3,27	27,97	0,29	0,1123	0,8729	0,0148	1,3526	0,7685
66	3,26	28,11	0,29	0,1115	0,8737	0,0148	1,3524	0,7682
67	3,15	28,16	0,24	0,1083	0,8794	0,0123	1,3521	0,7681
68	2,98	28,30	0,28	0,1024	0,8833	0,0143	1,3518	0,7679
69	2,95	28,35	0,26	0,1014	0,8853	0,0133	1,3516	0,7678
70	2,85	28,45	0,26	0,0980	0,8887	0,0133	1,3514	0,7676
71	2,77	28,54	0,26	0,0952	0,8915	0,0133	1,3511	0,7673
72	2,69	28,65	0,25	0,0925	0,8947	0,0128	1,3508	0,7669
73	2,55	28,67	0,29	0,0879	0,8973	0,0149	1,3506	0,7667
74	2,46	28,86	0,26	0,0846	0,9020	0,0133	1,3503	0,7665
75	2,42	28,91	0,25	0,0833	0,9039	0,0128	1,3502	0,7662
76	2,34	29,00	0,26	0,0805	0,9062	0,0133	1,3499	0,7661
77	2,27	29,10	0,24	0,0781	0,9096	0,0123	1,3496	0,7656
78	2,19	29,14	0,26	0,0754	0,9113	0,0133	1,3495	0,7655
79	2,13	29,22	0,24	0,0734	0,9143	0,0123	1,3492	0,7652
80	2,17	29,98	0,24	0,0729	0,9151	0,0120	1,3491	0,7651
81	2,08	29,20	0,24	0,0718	0,9159	0,0123	1,3489	0,7649

(continua)

N	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	w ₁	w ₂	w ₃	η_D	(conclusão)
								$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
82	2,05	29,30	0,25	0,0706	0,9166	0,0128	1,3488	0,7647
83	1,99	29,37	0,24	0,0686	0,9191	0,0123	1,3487	0,7646
84	1,89	29,44	0,26	0,0651	0,9215	0,0133	1,3481	0,7641
85	1,84	30,06	1,25	0,0593	0,8807	0,0600	1,3479	0,7639
86	1,77	29,59	0,24	0,0610	0,9267	0,0123	1,3478	0,7637
87	1,76	29,64	0,24	0,0606	0,9271	0,0123	1,3476	0,7638
88	1,67	29,77	0,24	0,0574	0,9303	0,0123	1,3475	0,7637
89	1,63	29,73	0,24	0,0562	0,9315	0,0123	1,3474	0,7638
90	1,56	29,80	0,23	0,0538	0,9343	0,0118	1,3472	0,7635
91	1,53	30,35	0,24	0,0519	0,9359	0,0121	1,3472	0,7633
92	1,47	29,90	0,22	0,0508	0,9379	0,0113	1,3471	0,7631
93	1,47	29,88	0,23	0,0508	0,9374	0,0118	1,3471	0,7629
94	1,42	29,99	0,22	0,0490	0,9397	0,0113	1,3471	0,7629
95	1,35	29,97	0,23	0,0467	0,9415	0,0118	1,3469	0,7626
96	1,28	30,10	0,19	0,0443	0,9459	0,0098	1,3468	0,7618
97	1,22	30,10	0,23	0,0422	0,9460	0,0118	1,3467	0,7617
98	1,18	30,12	0,23	0,0409	0,9473	0,0118	1,3466	0,7615
99	1,16	30,14	0,22	0,0402	0,9485	0,0113	1,3464	0,7613
100	1,12	30,26	0,18	0,0388	0,9519	0,0093	1,3461	0,7606

Fonte: Autor

Tabela 5.20 - Volumes dos componentes puros utilizados e índices de refração e densidades (318,15 K) para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (Fase: orgânica)

N	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	w ₁	w ₂	w ₃	η_D	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
1	0,00	3,63	15,84	0,0000	0,1227	0,8773	1,4308	1,1753
2	0,00	5,02	12,67	0,0000	0,1947	0,8053	1,4242	1,1418
3	0,00	7,21	12,61	0,0000	0,2588	0,7412	1,4178	1,1101
4	0,00	9,43	11,55	0,0000	0,3326	0,6674	1,4088	1,0755
5	0,00	11,32	10,47	0,0000	0,3975	0,6025	1,4039	1,0432
6	0,00	13,76	10,13	0,0000	0,4533	0,5467	1,3983	1,0163
7	0,00	15,82	9,36	0,0000	0,5078	0,4922	1,3911	0,9912
8	0,00	17,23	8,45	0,0000	0,5545	0,4455	1,3879	0,9688
9	0,00	19,04	7,84	0,0000	0,5972	0,4028	1,3843	0,9464

(continua)

N	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V ₃ (ml)	w ₁	w ₂	w ₃	η _D	(conclusão)
								ρ(g.cm ⁻³)
10	0,00	21,31	7,74	0,0000	0,6268	0,3732	1,3809	0,9324
11	0,00	22,52	7,18	0,0000	0,6569	0,3431	1,3776	0,9181
12	0,00	23,64	6,68	0,0000	0,6835	0,3165	1,3733	0,9049
13	0,00	24,57	6,22	0,0000	0,7068	0,2932	1,3712	0,8941
14	0,00	25,83	5,81	0,0000	0,7306	0,2694	1,3687	0,8827
15	0,00	26,34	5,65	0,0000	0,7400	0,2600	1,3681	0,8793
16	0,00	27,89	5,69	0,0000	0,7494	0,2506	1,3671	0,8733
17	0,00	29,05	5,63	0,0000	0,7589	0,2411	1,3654	0,8688
18	0,00	30,56	5,62	0,0000	0,7685	0,2315	1,3651	0,8643
19	0,00	31,89	5,55	0,0000	0,7782	0,2218	1,3642	0,8611
20	0,00	32,43	5,33	0,0000	0,7879	0,2121	1,3631	0,8565
21	0,00	33,45	5,18	0,0000	0,7977	0,2023	1,3622	0,8519
22	0,00	34,98	5,09	0,0000	0,8076	0,1924	1,3613	0,8477
23	0,00	36,81	5,01	0,0000	0,8176	0,1824	1,3602	0,8411
24	0,00	37,58	4,78	0,0000	0,8277	0,1723	1,3591	0,8374
25	0,00	39,04	4,61	0,0000	0,8379	0,1621	1,3578	0,8312
26	0,00	40,23	4,40	0,0000	0,8481	0,1519	1,3571	0,8261
27	0,00	41,87	4,21	0,0000	0,8584	0,1416	1,3559	0,8226
28	0,00	42,63	3,93	0,0000	0,8688	0,1312	1,3551	0,8176
29	0,00	43,91	3,68	0,0000	0,8794	0,1206	1,3539	0,8128
30	0,00	44,67	3,37	0,0000	0,8900	0,1100	1,3535	0,8061
31	0,00	45,52	3,06	0,0000	0,9007	0,0993	1,3521	0,8023
32	0,00	46,83	2,78	0,0000	0,9114	0,0886	1,3506	0,7969
33	0,00	47,59	2,45	0,0000	0,9223	0,0777	1,3502	0,7917
34	0,00	49,03	2,14	0,0000	0,9333	0,0667	1,3493	0,7866
35	0,00	50,74	1,82	0,0000	0,9444	0,0556	1,3466	0,7817

Fonte: Autor

5.3.2 Coeficientes das equações das curvas de calibração (ELLV)

Os dados da Tabela 5.19 foram submetidos a uma regressão não linear para a obtenção das equações de calibração de segunda ordem, equações (30) e (31), utilizando um programa computacional, desenvolvido em MatLab[®], pelo grupo de pesquisa do Professor Dr. Pedro Arce. Os valores dos coeficientes de regressão são mostrados na Tabela 5.21. Os coeficientes de correlação, R², são: 0,9961 e 0,9902 para o índice de refração e densidade, respectivamente. Devido a que na fase orgânica não foi encontrado palmitato de etila, a curva

de calibração dessa fase foi obtida por regressão linear (primeira ordem), e cujos coeficientes também são mostrados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21 - Coeficientes das curvas de calibração para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (318,15 K)

Coeficientes	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	Erro Std η_D	Erro Std ρ
Fase palmitato				
A_{00}	1,3412	0,7529	0,0005	0,0009
A_{10}	0,0833	0,0890	0,0016	0,0030
A_{01}	0,1726	0,5141	0,0542	0,1013
A_{20}	-0,0015	-0,0167	0,0016	0,0030
A_{11}	0,0079	0,2213	0,0345	0,0644
A_{02}	-2,3376	-7,0949	0,7541	0,4096
Fase orgânica				
A_{00}	1,4440	1,2344	0,0003	0,0004
A_{10}	-0,1023	-0,4803	0,0004	0,0006

Fonte: Autor

Nas equações de calibração, para a fase do palmitato, foram utilizadas w_1 e w_3 , e para a fase orgânica, a equação de primeira ordem ficou em função de w_2 , tanto para o índice de refração quanto para a densidade, respectivamente.

5.3.3 Medição dos dados experimentais

De acordo com o procedimento experimental descrito na seção 4.1, os dados experimentais do ELLV obtidos, à pressão de 101,3 kPa, em termos da temperatura de bolha e dos valores dos índices de refração e das densidades nas fases líquidas (fase do palmitato de etila, e fase orgânica) e vapor, são apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 - Dados experimentais do ELLV para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (101,3 kPa)

N	T (K)	Fase Palmitato		Fase orgânica		Fase vapor	
		η_D	ρ (g/cm ³)	η_D	ρ (g/cm ³)	η_D	ρ (g/cm ³)
1	346,87	1,3788	0,7992	1,3913	0,9952	1,3345	0,7409
2	348,72	1,3801	0,8016	1,3937	1,0073	1,3332	0,7378
3	350,14	1,3841	0,8038	1,3989	1,0166	1,3324	0,7357
4	353,08	1,3961	0,8142	1,4013	1,0413	1,3311	0,7326
5	357,43	1,4066	0,8233	1,4045	1,0441	1,3294	0,7281
6	362,61	1,4088	0,8259	1,4082	1,0787	1,3266	0,7238
7	364,36	1,4103	0,8263	1,4138	1,0936	1,3259	0,7204
8	367,68	1,4115	0,8268	1,4189	1,1132	1,3241	0,7172
9	369,47	1,4129	0,8273	1,4268	1,1341	1,3234	0,7149

Fonte: Autor

Para a obtenção das composições da fase do palmitato, o índice de refração e a densidade medidos nessa fase, foram aplicados à equação de calibração otimizada, equações (31) e (32), pela minimização da função objetivo (Equação 48). Já para a fase orgânica, as composições foram determinadas utilizando o índice de refração medido nessa fase juntamente com a curva de densidade, através da minimização da função objetivo, onde N representa o número de pontos utilizados.

$$FO = \frac{100}{N} \sum_i^N \left\{ \frac{|\rho_{calibração} - \rho_{experimental}|}{\rho_{experimental}} + \frac{|nD_{calibração} - nD_{experimental}|}{nD_{experimental}} \right\} \quad (48)$$

Para a obtenção das composições na fase orgânica, foi utilizado o Solver / MS-Excel para obter as composições do etanol (w_2), usando como função objetivo a equação (48), ressaltando que, na fase orgânica, não se encontrado o palmitato de etila.

As composições das fases em equilíbrio do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) são apresentadas na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 - Composições das fases do ELLV do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 101,3 kPa

N	T (K)	Fase Palmitato			Fase orgânica			Fase Vapor
		w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_2
1	346,87	0,4271	0,5143	0,0586	0,0021	0,5147	0,4832	≈ 1,0000
2	348,72	0,4283	0,5310	0,0407	0,0009	0,4912	0,5079	≈ 1,0000
3	350,14	0,5011	0,4333	0,0656	0,0013	0,4404	0,5583	≈ 1,0000
4	353,08	0,6662	0,2580	0,0758	0,0008	0,4169	0,5823	≈ 1,0000

(continua)

N	T (K)	(conclusão)						
		Fase Palmitato			Fase orgânica			Fase Vapor
		w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₂
5	357,43	0,8078	0,1108	0,0814	0,0011	0,3857	0,6132	≈ 1,0000
6	362,61	0,8305	0,0899	0,0796	0,0006	0,3495	0,6499	≈ 1,0000
7	364,36	0,8626	0,0851	0,0523	0,0001	0,2948	0,7051	≈ 1,0000
8	367,68	0,8798	0,0860	0,0343	0,0008	0,2449	0,7543	≈ 1,0000
9	369,47	0,9048	0,0888	0,0065	0,0010	0,1677	0,8313	≈ 1,0000

Fonte: Autor

5.3.4 Consistência termodinâmica

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido-vapor do sistema palmitato de etila + etanol + glicerol a 101,3 kPa foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica pelo teste L-W, e os resultados são apresentados na Tabela 5.24. Nesse teste, o desvio de tolerância máxima admitida foi de 5,0%, visto que as propriedades necessárias do palmitato de etila e glicerol para o teste de consistência foram estimadas. Assim, verificaram-se que todos os pontos experimentais foram considerados termodinamicamente consistentes de acordo com o teste L-W. O desvio máximo foi de 2,6979% e o desvio médio de 2,4291%.

Tabela 5.24 - Resultados da consistência termodinâmica para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (101,3 kPa)

N	L	W	D (%)	Tese de consistência
1	30,2506	31,8457	2,5687	Consistente
2	30,7360	32,1908	2,3118	Consistente
3	35,3653	37,1118	2,4098	Consistente
4	34,9331	36,8702	2,6979	Consistente
5	34,4304	36,3146	2,6634	Consistente
6	34,0003	35,4730	2,1198	Consistente
7	32,1013	33,4975	2,1284	Consistente
8	30,6516	31,8203	1,8707	Consistente
9	30,3685	31,4701	1,7813	Consistente
Sistema :			2,4291	Consistente

Fonte: Autor

As pressões de saturação para o palmitato de etila, etanol e glicerol utilizadas foram calculadas baseadas na Equação de Antoine e os coeficientes dessa equação são apresentados

na Tabela 5.25.

Tabela 5.25 - Constantes da Eq. de Antoine utilizadas para calcular a pressão de saturação

Componente	A	B	C	D	E
Palmitato de etila ^a	13,561	5363,871	43,329	-	-
Etanol ^b	73,304	-7122,3	-7,1424	2,8853*10 ⁻⁰⁶	2
Glicerol ^b	99,986	-13808,0	-10,088	3,5712*10 ⁻¹⁹	6

Fontes: ^a P^{SAT} (Pa) = exp [A - B/T + C], T em K (FREIRE; NUNES; ARCE, 2023); ^b P^{SAT} (Pa) = exp [A + B/T + C*ln(T) + D*T^E], T em K (DIPPR, 2000)

5.3.5 Modelagem Termodinâmica

A modelagem termodinâmica do ELLV foi baseada na abordagem gamma-gamma-phi (γ - γ - ϕ) e utilizando o modelo NRTL (Non-Random Two-Liquids) e a equação PR+TV+CG (Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos) para o cálculo dos coeficientes de atividade. Essas modelagens foram realizadas em softwares disponibilizados pelo professor Orientador.

5.3.5.1 Modelo NRTL

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL, dependentes da temperatura, são apresentados na Tabela 5.26. Os valores dos parâmetros α_{ij} otimizados, responsáveis pela não aleatoriedade no sistema, foram de $a_{12} = 0,3324$, $a_{13} = 0,2933$ e $a_{23} = 0,2841$.

Tabela 5.26 - Parâmetros de interação binária, $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ii} = A + B/T$ (cal/mol) do modelo NRTL para o sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) (101,3 kPa).

i/j	1	2	3
1	0,0000	5,1975 + 560,12 / T	39,756 - 9638,03 / T
2	2,2368 - 1989,53 / T	0,0000	-0,4419 + 672,79 / T
3	-2,4824 + 3733,62 / T	2,9077 - 1572,63 / T	0,0000

Fonte: Autor

5.3.5.2 EdE PR+TV+CG

As propriedades críticas, o fator acêntrico e os parâmetros de componente puro da

EdE PR+TV+CG, N e k_3 , foram apresentados na Tabela 5.11.

No método de contribuição de grupos, foram usados os valores de área superficial relativa do grupo k (Q_k) e de volume relativo do grupo k (R_k) apresentados na Tabela 5.27.

Tabela 5.27 - Valores dos grupos funcionais usados no método de Contribuição de Grupos, R_k e Q_k

Grupo principal	Sub-grupo	R_k	Q_k
CH	CH ₃	0,6325	1,2958
	CH ₂	0,6325	0,9471
	CH	0,6325	0,2629
OH	OH (p)	1,2302	1,0189
	OH (s)	1,0630	0,9326
CCOO	CH ₂ COO	1,2700	1,4200

Fonte: SCHMID; GMEHLING (2012), GMEHLING; LI; SCHILLER (1993)

Na Tabela 5.28, os valores dos parâmetros de interação entre grupos para o ELLV calculados utilizando a metodologia Schmid e Gmehling (2012).

Tabela 5.28 - Valores dos parâmetros de interação entre grupos para o ELLV

Grupo n	Grupo m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
CH	OH	-341,18	30,07	0,00	-339,85	-2,26	0,00
CH	CCOO	1657,12	14,22	0,00	-686,38	-1,94	0,00
OH	CCOO	-79,54	1,36	0,00	-509,82	4,43	0,00

Fonte: (SCHMID; GMEHLING, 2012)

Os desvios absolutos para a temperatura de bolha e as composições na fase vapor, obtidos com o modelo NRTL e a equação PR+TV+CG, utilizando a abordagem γ - γ - ϕ , são apresentados na Tabela 5.29 a 101,3 kPa.

Como pode ser observado, para o modelo NRTL, o desvio médio absoluto (erro médio) foi de 0,71%, 0,11% e 0,11% para a temperatura e as composições do etanol e do glicerol na fase vapor, enquanto os resultados obtidos com a equação PR+TV+CG, em termos da média dos desvios médios absolutos da temperatura e as composições, em fração mássica, do etanol e glicerol na fase vapor, foram de 1,02%, 0,09% e 0,09%, respectivamente. Os desvios para a temperatura e as composições, apresentados na Tabela 5.29, foram obtidos utilizando as equações (49) e (50), apresentadas a seguir.

$$\Delta T(\%) = \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{T_{exp}} * 100 \quad (49)$$

$$\Delta y_i(\%) = |y_{i,exp} - y_{i,calc}| * 100 \quad (50)$$

Tabela 5.29 - Diferenciais quadráticas da temperatura e as composições experimental e calculada obtidas na modelagem termodinâmica para o ELLV do sistema palmitato de etila (1) + etanol (2) + glicerol (3) a 101,3 kPa.

N	Modelo NRTL						EdE PR+TV+CG					
	T (K)	y ₂	y ₃	ΔT%	Δy ₂ %	Δy ₃ %	T (K)	y ₂	y ₃	ΔT%	Δy ₂ %	Δy ₃ %
1	349,85	0,9998	0,0002	0,86	0,02	0,02	352,60	0,9994	0,0006	1,65	0,06	0,06
2	351,61	0,9996	0,0004	0,83	0,04	0,04	351,99	0,9994	0,0006	0,94	0,06	0,06
3	353,29	0,9993	0,0007	0,90	0,07	0,07	354,49	0,9992	0,0008	1,24	0,08	0,08
4	356,47	0,9991	0,0009	0,96	0,09	0,09	358,54	0,9991	0,0009	1,55	0,09	0,09
5	360,56	0,9989	0,0011	0,88	0,11	0,11	361,97	0,9991	0,0009	1,27	0,09	0,09
6	365,21	0,9989	0,0011	0,72	0,11	0,11	363,83	0,9991	0,0009	0,34	0,09	0,09
7	366,49	0,9986	0,0014	0,58	0,14	0,14	367,26	0,9989	0,0011	0,80	0,11	0,11
8	369,05	0,9982	0,0018	0,37	0,18	0,18	371,26	0,9989	0,0011	0,97	0,11	0,11
9	370,65	0,9981	0,0019	0,32	0,19	0,19	367,89	0,9988	0,0012	0,43	0,12	0,12
			Média:	0,71	0,11	0,11			Média:	1,02	0,09	0,09

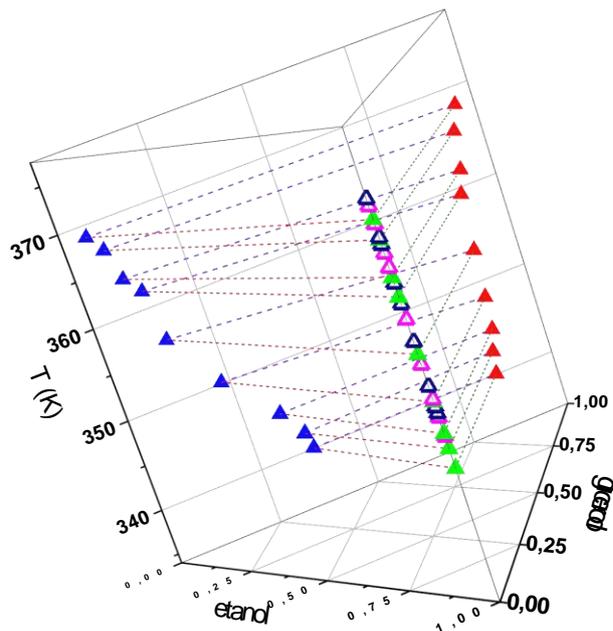
Fonte: Autor

Dos resultados anteriores, pode-se perceber que ambos os modelos termodinâmicos mostram uma boa precisão na modelagem termodinâmica do ELLV envolvendo substâncias complexas, como é o caso dos ésteres de ácidos graxos e componentes presentes na produção de biodiesel.

5.3.6 Diagrama de fases do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV)

Na Figura 5.11, são mostrados os pontos experimentais medidos do sistema palmitato de etila + etanol + glicerol. O equilíbrio multifásico, envolvendo as duas fases líquidas e a fase vapor, é representado pelos seguintes símbolos: Experimental: ▲: Fase do palmitato de etila; ▲: Fase orgânica; ▲: fase vapor; e os obtidos pela modelagem termodinâmica: ▲: NRTL; ▲ : PR+TV+CG.

Figura 5.11 - Diagrama de fases do ELLV do sistema palmitato de etila + etanol + glicerol (101,3 kPa)



Fonte: Autor

Na Figura 5.11 também são apresentadas as curvas de bolha (para a fase do palmitato de etila (L1-V: - - - -) e para a fase orgânica (L2-V: - - - -) assim como as linhas de amarração (L1-L2: - - - -). As temperaturas de bolha, obtidas com os modelos NRTL e a equação PR+TV+CG, são muito semelhantes, numericamente, às obtidas experimentalmente.

6 CONCLUSÃO

A validação do equipamento experimental do ELL e do ELLV foi feita por meio da análise prévia do equilíbrio líquido-líquido e do líquido-líquido-vapor de um sistema ternário de componentes simples. Assim, foi utilizado o método do ponto de névoa (cloud point) para determinar a curva binodal do sistema ciclohexano + etanol + água no equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Com esses dados experimentais, foi possível construir as curvas de calibração (índice de refração vs. composição e densidade vs. composição). As curvas de calibração foram utilizadas para determinar a composição de ambas as fases líquida (equilíbrio). Posteriormente, foi feita a comparação com dados experimentais da literatura para o equilíbrio líquido-líquido. Os dados experimentais foram submetidos ao teste de qualidade, sendo que todas as linhas de amarração se mostraram dentro do desvio permissível. Para o equilíbrio líquido-líquido os dados experimentais apresentaram desvios inferiores a 0,5%, o que pelo critério de Marcilla, Ruiz e Garcia (1995), apresentam boa qualidade. No equilíbrio líquido-líquido-vapor, os dados foram consistentes termodinamicamente por Wisniak (1993), onde os desvios máximos obtidos foram inferiores a 3,0%. Os resultados experimentais obtidos nesta dissertação foram comparados com os dados obtidos da literatura, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Os desvios médios quadráticos para a composição (ELL), e composição e temperatura (ELLV), foram satisfatórios para ambos os modelos. Assim, sendo possível validar a unidade experimental e metodologia aplicada.

Assim como no sistema de validação, foi utilizado o método de ponto de névoa (cloud point) para determinar a curva binodal do sistema palmitato de etila + etanol + glicerol. A partir dos dados experimentais as curvas binodais para as temperaturas de 333,15 e 343,15 K foram construídas, bem como obtidos os coeficientes das curvas de calibração para o sistema de interesse, e assim construídas as linhas de amarração. A modelagem termodinâmica foi feita utilizando a abordagem gamma-gamma e o modelo NRTL para determinar os coeficientes de atividade.

Os resultados da modelagem termodinâmica, em termos dos desvios quadráticos das composições nas fases aquosa e orgânica, mostraram que os modelos baseados na energia livre de Gibbs em excesso são adequados para a predição do ELL. A curva binodal e as linhas de amarração experimentais do sistema palmitato de etila, etanol, e água; e as linhas de amarração obtidas através da modelagem termodinâmica, às temperaturas de 333,15 K e 343,15 K e pressão 101,3 kPa, apresentadas no diagrama de

fases, indicam que se trata de um sistema ternário de tipo I. Também foi analisada as características que deve ter um bom solvente nos processos de extração líquido-líquido. Comparando os valores do coeficiente de distribuição do etanol, conclui-se que o glicerol seria melhor solvente que o palmitato de etila para a extração de etanol. Além disso, a análise do fator de separação leva-se a conclusão que o glicerol apresenta melhor separação de fases que o palmitato de etila.

Para o equilíbrio líquido-líquido-vapor, as soluções com composições conhecidas de palmitato de etila + etanol + glicerol foram adicionadas a unidade experimental e os critérios utilizados para o equilíbrio termodinâmico foram a constância na temperatura, a taxa de gotejamento medida no reservatório e a separação em duas fases líquidas da solução no ebuliômetro.

Assim, como no equilíbrio líquido-líquido, foram medidos os índices de refração e densidade para cada um das fases e determinou-se a composição utilizando as curvas de calibração, previamente determinadas. Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido-vapor do sistema palmitato de etila + etanol + glicerol a 101,3 kPa foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica pelo teste L-W. Neste teste, o desvio de tolerância máxima admitida foi de 5,0%, verificou-se que todos os pontos experimentais foram considerados termodinamicamente consistentes com o teste L-W. O desvio máximo foi de 2,6979% e o desvio médio de 2,4291%.

A modelagem termodinâmica do ELLV foi baseada na abordagem gamma-gamma-phi (γ - γ - ϕ) e utilizando o modelo NRTL e a equação de PR+TV+CG, para o cálculo do coeficiente de atividade. Os desvios médios absolutos para a temperatura de bolha e as composições na fase vapor, apresentaram valores satisfatórios, ou seja, foram obtidos valores abaixo de 1,0% para as frações mássicas de cada componente.

Por fim, a partir dos pontos experimentais medidos para o sistema palmitato de etila + etanol + glicerol, construiu-se o diagrama de fases ELLV. No diagrama, as temperaturas de bolha obtidas com os modelos NRTL e a equação de PR+TV+CG, são muito semelhantes, numericamente, às obtidas experimentalmente.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **American Institute for Chemical Engineers (AIChE)**, 1975, v. 21, p. 116-128.
- AFIFAH, A.; Syahrullail, S.; Azlee, N.I.W., Rohah, A.M. Synthesis and tribological studies of epoxidized palm stearin methyl ester as a green lubricant. **Journal Cleaner Production**, 2021, v. 280, p. 124320.
- ALDERS, L. **Liquid-Liquid Extraction: Theory and laboratory practice**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1959. 209p.
- ANDRADE, T. A.; Errico, M.; Christensen, K. V. Influence of the reaction conditions on the enzyme catalyzed transesterification of castor oil: A possible step in biodiesel production. **Bioresource Technology**, 2017, v. 243, 366-374.
- ANTON PAAR, blog. **Densímetro portátil – ANTON PAAR**. São Paulo, 2022. Disponível em: <https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/dma-35/>. Acesso em: 11 mar. 2024.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), 2023. **Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for middle distillate fuels**. D6751-20a.
- BRASIL (Governo Federal). **Governo oficializa ampliação da mistura de biodiesel no diesel vendido no país**. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2023/03/governo-oficializa-ampliacao-da-mistura-de-biodiesel-no-diesel-vendido-no-pais> Acesso em: 24 de jan. 2024.
- BRIGNOLE, E.; Pereda, S. **Phase Equilibrium Engineering**. Included in Series: Supercritical Fluid Science and Technology. Elsevier, 2013.
- CARTA, G.; Murru, E.; Banni, S.; Manca, C. Palmitic Acid: Physiological Role, Metabolism and Nutritional Implications. **Frontiers in Physiology**, 2017, v. 8, p. 902-916.
- CHENG, N.S. Formula for the Viscosity of a Glycerol–Water Mixture. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 2008, v. 47 (9), p. 3285-3288.
- CHHETRI, A. B.; Watts, K. C.; Islam, M. R. Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. **Energies**, 2008, v. 1, p. 3-18.
- DIPPR Information and Data Evaluation Manager. Version 1.2.0, 2000.
- ELLIOT, J. R.; Lira, C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**. 2. ed. Editora Prentice Hall, 2012.
- ESTAHBANATI, M. R. K.; Feilizadeh, M.; Attar, F.; Iliuta, M. C. Current developments and future trends in photocatalytic glycerol valorization: photocatalyst development

Industrial Engineering Chemical Research, 2020, v. 59, p. 22330-22352.

FONTANA, J. D. **Biodiesel**: para leitores de 9 a 90 anos. Curitiba: Editora UFPR, 2011.

FREIRE, N. V. **Avaliação experimental, consistência e modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de componentes presentes no biodiesel utilizando equações de estado**: Peng-Robinson com translação de volume + contribuição de grupos. Dissertação (Mestrado) - Curso Engenharia Química, Escola de Engenharia e Lorena, Universidade de São Paulo, 2019.

FREIRE, N.V.; Nunes, M.C.; Arce, P.F. Vapor-liquid equilibrium for the {R-OH + R-palmitate} systems at 50.3 and 101.3 kPa. **Fuel**, 2023, v. 333, part 2.

GASCHI, P.S. **Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) e Líquido-Líquido (ELL) de sistemas do biodiesel: dados (binário e ternário) e avaliação dos parâmetros dos modelos termodinâmicos**. 2013. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

GMEHLING, J.; Li, J.; Schiller, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 1993, v. 32, p. 178-193.

GMEHLING, J.; Kolbe, B.; Kleiber, M.; Rarey, J. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. John Wiley & Sons, Alemanha, 2012.

GOMIERO, T. Are biofuels an effective and viable energy strategy for industrialized societies? A reasoned overview of potentials and limits. **Sustainability**, 2015, v. 7, p. 8491-8521.

GOMIS, V.; Font, A.; Pedraza, R.; Saquete, M. D. Isobaric vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium data for the system water + ethanol + cyclohexane. **Fluid Phase Equilibria**, 2005, v. 235, p. 7-10.

GUNAWAN, M. L.; Novita, T. H., Aprialdi, F.; Aulia, D.; Nanda, A. S. F.; Rasrendra, C. B.; Addarajah, Z.; Mujahidim, D.; Kadja, G. T. M. Palm-oil transformation into green and clean biofuels: Recent advances in the zeolite-based catalytic Technologies. **Bioresource Technology Reports**, 2023, v. 23, p. 101546.

HABIB, T. A.; Dias, R. M.; Sosa, F. H. B.; Da Costa, M. C. Liquid-Liquid Equilibrium Data of Water + Butanol/Acetone + 2-Hydroxyethylammonium-Based Protic Ionic Liquids. **Journal Chemical Engineering Data**, 2022, v. 67, p. 2435-2452

HIDAYAT, A.; Rochmadi, K. W.; Budiman, A. Esterification of free fatty acid on palm fatty acid distillate using activated carbon catalysts generated from coconut shell. **Procedia Chemistry**, 2015, v. 16, p. 365-371.

IM-ORB, K.; Wiyaratn, W.; Arpornwichanop, A. Technical and economic assessment of the pyrolysis and gasification integrated process for biomass conversion. **Energy**, 2018, v. 153, p. 592-603.

ISTADI, I., Riyanto, T., Khofiyandita, E., Buchori, L., Anggoro, D.D., Sumantri, I., Putro, B. H.S., Firnanda, A.S. Low-oxygenated biofuels production from palm oil through hydrocracking process using the enhanced Spent RFCC catalysts. **Bioresource Technology Reports**, 2021, v. 14, p. 100677.

INSTRUTHERM, 2024. Refratômetro de bancada tipo abbe modelo RTA-100 com termômetro e conexão para banho termostático. Disponível em: <https://www.instrutherm.com.br/refratometro-de-bancada-tipo-abbe-mod-rta-100-com-termometro-e-conex-o-para-banho-termostatico>.

JESWANI, H. K.; Chilvers, A.; Azapagic, A. Environmental sustainability of biofuels: a review. **Proceedings Royal Society**, 2020, A 476.

JIANG, Z.; Yan, R.; Gong, Z.; Guan, G. Impact assessment of crude oil mix, electricity generation mix, and vehicle technology on road freight emission reduction in China. **Environmental Science and Pollution Research International**, 2023, 30 (10), 27763–27781.

KNEZEVIC, Z., Siler-Marinkovic, S., Mojovic, L., 2004. Immobilized lipases as practical catalysts. **International System for Agricultural Science and Technology**, 2004, p. 151–164.

KNOTHE, G.; Von Gerpen, J.; Krahl, J.; Ramos, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo, Editora Blücher, 2006.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. Tradução: Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia, Rosana Janot Martins. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.

KUSS, V. V.; Kuss, A. V.; Da Rosa, R. G.; Aranda, D. A. G.; Cruz, Y. R. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, 2015, v. 50, p. 1013-1020.

MA, F.; Hanna, M.A. Biodiesel production: A review. **Bioresources Technology**, 1999, v. 70, p. 1–15.

MAHARI, W. A. W.; Chong, C. T.; Cheng, C. K.; Lee, C.L.; Hendrata, K.; Yek, P. N. Y.; Ma, N. L.; Lam, S. S. Production of value-added liquid fuel via microwave coprolysis of used frying oil and plastic waste. **Energy**, 2018, v. 162, p. 309-317.

MAHDI, H. I.; Muraza, O. Conversion of Isobutylene to Octane-Booster Compounds after Methyl tert-Butyl Ether Phaseout: The Role of Heterogeneous Catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2016, v. 55, p. 11193 – 11210.

MAHDI, H. I.; Bazargan, A.; Mckay, G.; Azelee, N. I.; Meili, L. Catalytic deoxygenation of palm oil and its residue in green diesel production: A current technological review. **Chemical Engineering Research and Design**, 2021, v. 174, p. 158-187.

MAHDI, H. I.; Ramlee, N. N.; Duarte, J. L. S.; Cheng, Y. S.; Selvasembian, R.; Amir, F.; OLIVEIRA, L. H.; Azelee, N. I.; Meili, L.; Rangasamy, G. A comprehensive review on nanocatalysts and nanobiocatalysts for biodiesel production in Indonesia, Malaysia, Brazil and USA. **Chemosphere**, 2023, v. 319, p. 138003.

MARCILLA, A.; Ruiz, F.; Garcia, A. N. Liquid–liquid–solid equilibria of the quaternary system water – ethanol – acetone – sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, 1995, v. 112, p. 273-289.

MAXIMILLIAN, J.; Brusseau, M. L.; Glenn, E. P.; Matthias, A. D. Pollution and Environmental Perturbations in the Global System. **In Environmental and Pollution Science**, 3rd ed.; Elsevier, 2019; Chapter 25, pp 473–475.

MEKHILEF, S.; Siga, S.; Saidur, R. A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2011, v. 15, p. 1937-1949.

MICHELSEN, M. L.; Mollerup, J. M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2. ed. Dinamarca, 2007.

NANNOOLAL, Y.; Rarey, J.; Ramjugernath, D. Estimation of pure component properties Part 2: Estimation of critical property data by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, 2007, v. 252, p. 1-27.

OPATOKUN, S. A.; Strezov, V.; Kan, T. Product based evaluation of pyrolysis of food waste and its digestate. **Energy**, 2015, v. 92, p. 349-354.

PINHEIRO, R. S. **Estudo Da Extração Líquido-Líquido Para O Processo De Purificação de Biodiesel Metílico**. 2013. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/12364/1/2013_dis_rspinheiro.pdf. Acesso em: 03 mar. 2024.

PLACKOV, D.; Stern, I. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of cyclohexane-water and C₁ to C₃, alcohols: data and predictions. **Fluid Phase Equilibria**, 1992, v. 71, p. 189-209.

PRATAS, M. J.; Freitas, S.; Oliveira, M. B.; Monteiro, S. C.; Lima A. S.; Coutinho, J. A. P. Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters. **Journal Chemical Engineering Data**, 2010, v. 55, p. 3983-3990.

PUCHAKAYALA, H. C.; Viswanathan, A.; Abrar, I.; Rajamohan, N. Maximizing the potential of biodiesel through nanoparticle assistance: A review of key factors affecting performance and emissions. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, 2023, v. 60, p.103539.

RAMLEE, N. N. B.; Mahdi, H. I.; Azelee, N. I. W. Biodiesel production using enzymatic catalyst. **Biofuels and Bioenergy - Opportunities and Challenges**, 2022, Chapter 7, p. 133-169.

RENON, H.; Prausnitz, J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **American Institute for Chemical Engineers (AIChE)**, 1968, v. 14 (1), p. 135-44.

ROBLES, P. A.; Lourenço, N. I.; Igarashi, E. M. S.; Sousa, M. N.; Arce, P. F. Thermodynamic behavior of the phase equilibrium of ethyl acetate + ethanol + water systems at atmospheric pressure: Experiment and modeling. **Journal Chemical Engineering Data**, 2020, v. 65 (4), p. 1402-1410

SAOUD, K. Nanocatalyst for biofuel production: a review. **Green Nanotechnology for Biofuel Production**, 2018, v. 5, p. 39–62.

SCHMID, B; Gmehling, J. Revised Parameters and typical results of the VTPR group contribution equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, 2012, v. 317, p. 110-126.

SHIGLEY, J. W.; Bonhorst, C. W.; Liang, P. M.; Althouse, P. M.; Triebold, H. O. Physical characterization of a) a series of ethyl esters and b) a series of ethanoate esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 1955, v. 32 (4), p. 213-215.

TALHA, N. S.; Sulaiman, S. Overview of catalists in biodiesel production. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, 2016, v. 11 (1), p. 439-448.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transferencia de Massa**. 2da ed. (espanhol) Singapura: McGraw-Hill Book Co, 2012. 767 p.

TSAI, J. C.; Chen, Y. P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on a vapor-liquid equilibrium calculation. **Fluid Phase Equilibria**, 1998, v. 145, p. 193-215.

VENKATESAN, M.; Vikram, C.J.; Naveenchandran, P. Performance and emission analysis of pongamia oil methyl ester with diesel blend. **Middle East Journal Science Research**, 2012, v. 12, p. 1758–1765.

WALAS, S. M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. USA: Butterworth Publisher, 1985.

WANG, L.; Wen, W.; Gu, Y.; Mao, J.; Tong, X.; Jia, B.; Yan, J.; Zhang, K. W.; Shi, L.; Chen, Y.; Morawska, L.; Chen, J.; Huang, L. Characterization of Biodiesel and Diesel Combustion Particles: Chemical Composition, Lipid Metabolism, and Implications for Health and Environment. **Enviromental Science and Technology**, 2023, v. 57, p. 20640-20469.

WILHOIT, R. C.; Zwolinski, B. J. Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols. **Journal of Physical Chemical Reference Data**, 1973, v. 2.

WISNIAK, J. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 1993, v. 32, p. 1531-1533.

ZAHAN, K. A.; Kano, M. Biodiesel Production from Palm Oil, Its By-Products, and Mill Effluent: A Review. **Energies**, 2018, v. 11, p. 2132-2157.

APÊNDICE A

Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema ciclohexano + etanol + água

A.1 Curva binodal

Os dados experimentais para a obtenção da curva binodal do sistema ciclohexano + etanol + água são apresentados na Tabela A.1 para a temperatura de 308,15 K e pressão de 101,3 kPa.

Tabela A.1 - Curva binodal do sistema: ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)

Fase orgânica					Fase aquosa				
x_1	x_2	x_3	η_D	ρ	x_1	x_2	x_3	η_D	ρ (g.cm ³)
0,9945	0,0017	0,0038	1,4189	0,7753	0,2048	0,6173	0,1779	1,3640	0,8438
0,9902	0,0041	0,0057	1,4185	0,7751	0,1832	0,6212	0,1956	1,3622	0,8426
0,9862	0,0074	0,0064	1,4186	0,7749	0,1685	0,6307	0,2008	1,3612	0,8396
0,9753	0,0206	0,0041	1,4187	0,7743	0,1456	0,6302	0,2242	1,3593	0,8398
0,9651	0,0325	0,0024	1,4188	0,7738	0,1365	0,6296	0,2339	1,3585	0,8400
0,9583	0,0376	0,0041	1,4189	0,7734	0,1251	0,6283	0,2466	1,3575	0,8404
0,9487	0,0419	0,0094	1,4179	0,7723	0,1142	0,6274	0,2584	1,3566	0,8407
0,9368	0,0495	0,0137	1,4189	0,7723	0,1063	0,6178	0,2759	1,3557	0,8437
0,9274	0,0657	0,0069	1,4189	0,7718	0,0974	0,6086	0,2940	1,3548	0,8466
0,9165	0,0739	0,0096	1,4188	0,7712	0,0808	0,5847	0,3345	1,3530	0,8542
0,9082	0,0842	0,0076	1,4187	0,7708	0,0716	0,5675	0,3609	1,3518	0,8596
0,8886	0,0955	0,0159	1,4184	0,7697	0,0622	0,5512	0,3866	1,3507	0,8648
0,8763	0,1068	0,0169	1,4181	0,7691	0,0508	0,5348	0,4144	1,3494	0,8774
0,8647	0,1164	0,0189	1,4178	0,7685	0,0456	0,5150	0,4394	1,3486	0,8764
0,8527	0,1321	0,0153	1,4174	0,7679	0,0395	0,4935	0,4670	1,3477	0,8832
0,8339	0,1485	0,0176	1,4167	0,7669	0,0346	0,4788	0,4867	1,3470	0,8815
0,8249	0,1647	0,0104	1,4173	0,7697	0,0264	0,4536	0,5200	1,3458	0,8960
0,8083	0,1781	0,0136	1,4156	0,7656	0,0205	0,4281	0,5514	1,3448	0,8960
0,7981	0,1905	0,0114	1,4150	0,7651	0,0173	0,4052	0,5775	1,3440	0,9116
0,7795	0,2058	0,0147	1,4140	0,7641	0,0146	0,3806	0,6048	1,3433	0,9196
0,7612	0,2221	0,0168	1,4121	0,7595	0,0134	0,3698	0,6168	1,3430	0,9231
0,7488	0,2374	0,0138	1,4119	0,7626	0,0124	0,3515	0,6361	1,3426	0,9290
0,7309	0,2498	0,0193	1,4105	0,7616	0,0113	0,3302	0,6586	1,3420	0,9360
0,7183	0,2592	0,0225	1,4095	0,7610	0,0103	0,3049	0,6848	1,3415	0,9555
0,7044	0,2706	0,0250	1,4083	0,7603	0,0091	0,2836	0,7073	1,3409	0,9511
0,6879	0,2811	0,0310	1,4068	0,7595	0,0085	0,2606	0,7309	1,3404	0,9581
0,6746	0,2937	0,0317	1,4055	0,7599	0,0078	0,2341	0,7581	1,3398	0,9674

(continua)

(conclusão)

Fase orgânica					Fase aquosa				
x_1	x_2	x_3	η_D	ρ	x_1	x_2	x_3	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
0,6602	0,2987	0,0411	1,4040	0,7581	0,0068	0,2166	0,7766	1,3394	0,9731
0,6425	0,3074	0,0501	1,4020	0,7572	0,0053	0,1935	0,8013	1,3388	0,9808
0,6248	0,3348	0,0404	1,3999	0,7563	0,0046	0,1754	0,8200	1,3384	0,9830
0,6042	0,3492	0,0466	1,3974	0,7553	0,0036	0,1473	0,8491	1,3377	0,9960
0,5826	0,3675	0,0499	1,3946	0,7542	0,0015	0,1196	0,8790	1,3370	1,0052

Fonte: Autor

Os dados da curva binodal foram utilizados para a obtenção das curvas de calibração, cujos coeficientes, equações (30) e (31), para o índice de refração, η_D , e densidade, ρ , são mostrados na Tabela A.2.

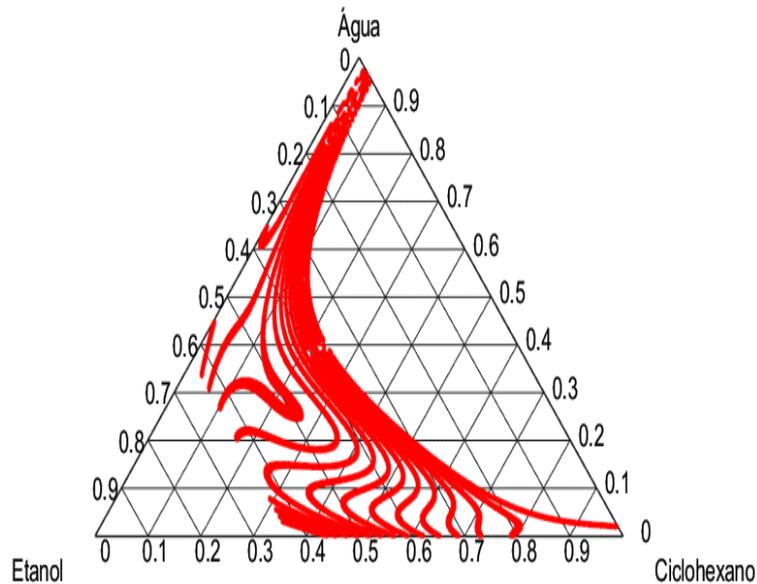
Tabela A.2 - Coeficientes das curvas de calibração para o sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)

Coeficiente	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	Coeficiente	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
A_{00}	1,3315	1,1124	A_{21}	-258,9693	4827,6211
A_{10}	-0,7659	1,1764	A_{12}	-26,4938	154,5409
A_{01}	0,0765	-1,6701	A_{03}	0,6503	-30,6429
A_{20}	63,8115	-1481,1084	A_{40}	152,7351	-4490,4325
A_{11}	6,4421	2,7794	A_{31}	466,7051	-9719,8481
A_{02}	-0,3043	9,3746	A_{22}	353,1814	-5633,5633
A_{30}	-	4462,4151	A_{13}	46,7805	-349,7555
A_{04}	-0,1904	40,7792	A_{23}	-168,6706	2315,7241
A_{50}	-45,2295	1507,3638	A_{14}	-26,3344	200,5504
A_{41}	-213,9948	4891,6048	A_{05}	-0,5829	-20,4985
A_{32}	-310,1174	5501,3362			

Fonte: Arquivo pessoal.

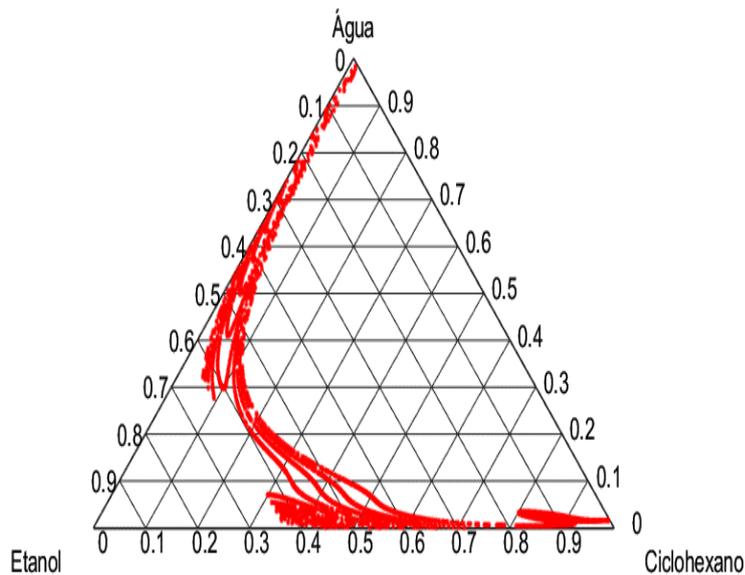
Nas Figuras A.1 e A.2, são apresentadas as isolinhas das curvas de calibração, η_D vs. x_i e ρ vs. x_i , respectivamente, em que cada linha representa um valor específico de η_D ou de ρ .

Figura A.1 - Isolinhas do índice de refração vs. composição para o sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor.

Figura A.2 - Isolinhas da densidade vs. composição para o sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor.

A.2 Equilíbrio líquido-líquido.

O estudo do ELL foi baseado na obtenção das linhas de amarração. Foram preparadas soluções de composições determinadas e depois de ter atingido o equilíbrio de fases (duas fases líquidas), medições foram tomadas em triplicata e a média foi utilizada

para calcular as composições de cada fase por meio das curvas de calibração. Os resultados, em termos de frações molares, são apresentados na Tabela A.3 para a temperatura de 308,15 K, onde N representa o número da linha de amarração.

Tabela A.3 - Índices de refração (η_D) e densidades (ρ) das linhas de amarração do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)

N	η_D		ρ		Fase Orgânica			Fase Aquosa		
	Org.	Aq.	Org.	Aq.	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
1	1,4082	1,3623	0,7589	0,8183	0,8567	0,1368	0,0065	0,1782	0,6254	0,1964
2	1,4111	1,3566	0,7585	0,8359	0,8973	0,0927	0,0101	0,1096	0,6242	0,2662
3	1,4122	1,3543	0,7580	0,8476	0,9126	0,0784	0,0090	0,1012	0,5891	0,3097
4	1,4134	1,3501	0,7571	0,8676	0,9345	0,0584	0,0071	0,0618	0,5462	0,3920
5	1,4148	1,3472	0,7563	0,8831	0,9529	0,0424	0,0048	0,0356	0,5111	0,4533
6	1,4151	1,3464	0,7560	0,8963	0,9575	0,0366	0,0059	0,0384	0,4535	0,5081
7	1,4154	1,3436	0,7520	0,9216	0,9648	0,0331	0,0021	0,0234	0,3751	0,6015
8	1,4158	1,3408	0,7548	0,9433	0,9715	0,0284	0,0001	0,0103	0,2979	0,6918
9	1,4160	1,3389	0,7553	0,9564	0,9746	0,0213	0,0041	0,0071	0,2473	0,7456
10	1,4162	1,3381	0,7556	0,9723	0,9806	0,0148	0,0046	0,0045	0,1882	0,8073
11	1,4165	1,3375	0,7559	0,9764	0,9854	0,0102	0,0044	0,0025	0,1465	0,8510

Fonte: Autor.

A.3 Teste de qualidade

Para assegurar que os dados experimentais apresentados na Tabela A.3 são de boa qualidade, desde o ponto de vista da termodinâmica, o teste de qualidade (seção 4.4) foi aplicado com tolerância máxima de 0,5% de desvio e seus resultados são apresentados na Tabela A.4.

Tabela A.4 - Teste de qualidade dos dados experimentais do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)

N	Solução inicial			M^{ORG}	M^{AQ}	M^{sol} (cal)	δ	
	M^{sol}	x_1	x_2					x_3
1	5,4815	0,7756	0,1951	0,0293	4,8264	0,6546	5,4810	0,01
2	5,6518	0,7841	0,1703	0,0456	4,8396	0,8173	5,6569	0,09
3	4,8963	0,7902	0,1548	0,055	4,1578	0,7367	4,8944	0,04
4	6,4817	0,7989	0,1348	0,0663	5,4747	1,0084	6,4831	0,02
5	5,8093	0,8034	0,1203	0,0763	4,8630	0,9477	5,8107	0,02
6	6,4125	0,8106	0,1018	0,0876	5,3872	1,0260	6,4132	0,01

(continua)

(conclusão)

N	Solução inicial			M^{ORG}	M^{AQ}	M^{sol} (cal)	δ	
	M^{sol}	x_1	x_2					x_3
1	5,4815	0,7756	0,1951	0,0293	4,8264	0,6546	5,4810	0,01
2	5,6518	0,7841	0,1703	0,0456	4,8396	0,8173	5,6569	0,09
3	4,8963	0,7902	0,1548	0,055	4,1578	0,7367	4,8944	0,04
4	6,4817	0,7989	0,1348	0,0663	5,4747	1,0084	6,4831	0,02
5	5,8093	0,8034	0,1203	0,0763	4,8630	0,9477	5,8107	0,02
6	6,4125	0,8106	0,1018	0,0876	5,3872	1,0260	6,4132	0,01
7	5,0481	0,8181	0,0858	0,0961	4,2613	0,7880	5,0493	0,02
8	6,1513	0,8229	0,0703	0,1068	5,2004	0,9500	6,1503	0,02
9	5,8941	0,8301	0,0551	0,1148	5,0138	0,8801	5,8939	0,00
10	4,9247	0,8336	0,0408	0,1256	4,1830	0,7422	4,9252	0,01
11	5,6337	0,8384	0,0284	0,1332	4,7910	0,8542	5,6452	0,20
Desvio médio:							0,04	

Fonte: Autor.

Observa-se que o maior desvio encontrado foi de 0,20% para uma das linhas de amarração à temperatura de 308,15 K e o desvio médio para o conjunto de linhas de amarração entre todos os dados foi de 0,04%. Dessa forma, todos os dados experimentais respeitaram o critério de desvio inferior a 0,5% para que apresentassem uma boa qualidade e sejam utilizados na modelagem termodinâmica.

A.4 Fator de separação (S) e coeficiente de distribuição (D).

Os coeficientes de distribuição e o fator de separação experimentais foram calculados com os dados validados pelo teste de qualidade (Tabela A.4). Nos processos de extração líquido-líquido é imprescindível conhecer qual o dissolvente e qual o diluente para realizar os balanços adequados de massa e energia. Para determinar se o ciclohexano ou a água tem um melhor comportamento como dissolvente para a extração do etanol, foi feita a análise do sistema ciclohexano + etanol + água em função dos coeficientes de distribuição e do fator de separação.

A.4.1 Solvente: ciclohexano, soluto: etanol e diluente: água.

Na Tabela A.5 se apresentam os valores dos fatores de separação e coeficientes de distribuição quando o ciclohexano é o solvente e a água é o diluente.

Tabela A.5 - Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição experimentais na extração do etanol (Solvente: ciclohexano; Diluente: água)

N	D ₁	D ₂	S
1	0,0331	0,2187	6,6093
2	0,0378	0,1485	3,9336
3	0,0291	0,1331	4,5796
4	0,0181	0,1069	5,9032
5	0,0105	0,0829	7,8749
6	0,0116	0,0807	6,9503
7	0,0035	0,0882	25,2754
8	0,0001	0,0954	659,6504
9	0,0055	0,0861	15,6631
10	0,0057	0,0786	13,8014
11	0,0052	0,0696	13,4660

Fonte: Autor

A.4.2 Solvente: água, soluto: etanol e diluente: ciclohexano

Na Tabela A.6 se apresentam os valores dos fatores de separação e coeficientes de distribuição quando o ciclohexano é o diluente e a água é o solvente.

Tabela A.6 - Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição experimentais na extração do etanol (Solvente: água; Diluente: ciclohexano)

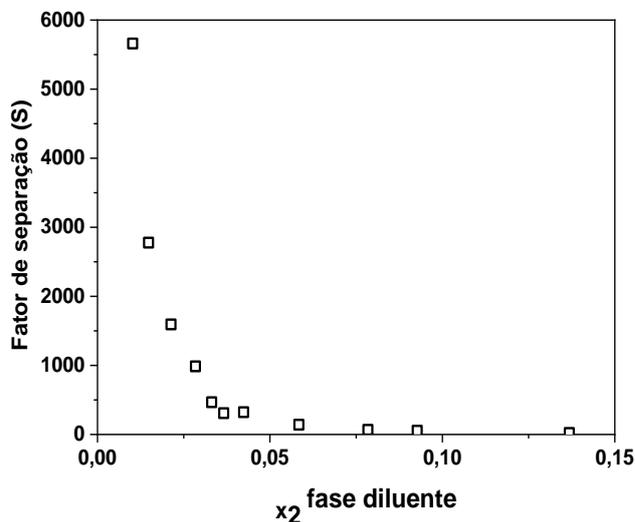
N	D ₁	D ₂	S
1	0,2080	4,5716	21,9782
2	0,1221	6,7340	55,1535
3	0,1109	7,5140	67,7599
4	0,0661	9,3527	141,4261
5	0,0374	12,0663	322,7863
6	0,0401	12,3907	308,9611
7	0,0243	11,3323	467,2405
8	0,0106	10,4877	986,3289
9	0,0073	11,6103	1593,7220
10	0,0046	12,7162	2777,1763
11	0,0025	14,3627	5661,2196

Fonte: Autor

Comparando os valores dos fatores de separação das Tabelas A.5 e A.6, claramente se pode perceber que a água seria melhor solvente que o ciclohexano para a

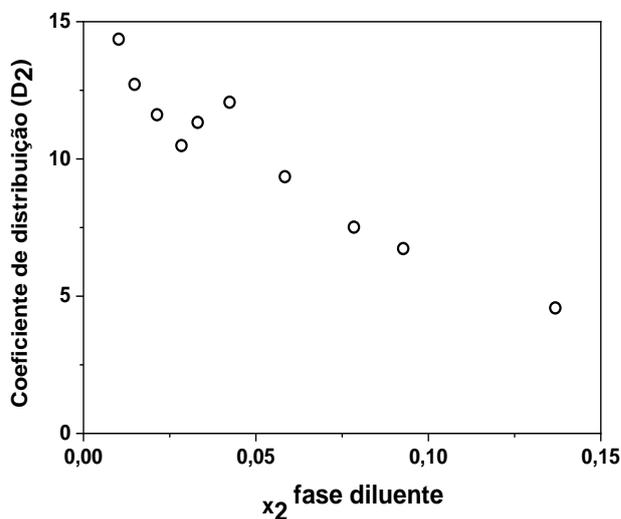
extração de etanol. Nas Figuras A.3 e A.4, são apresentados os valores dos fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição (D_2) em função da composição do soluto (etanol) na fase do diluente (solvente: água; diluente: ciclohexano).

Figura A.3 - Fator de separação (S) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

Figura A.4 - Coeficiente de distribuição (D_2) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor.

Como esperado, observa-se que a solubilidade do soluto (etanol) na fase diluente (ciclohexano) reduz exponencialmente com o aumento da composição do etanol, uma vez que o mesmo possui maior afinidade à água.

A.5 Modelagem termodinâmica

A.5.1 Modelo NRTL

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL são apresentados na Tabela A.7, enquanto o parâmetro de não-randomicidade foi mantido constante ($\alpha_{ij} = 0,3$).

Tabela A.7 - Parâmetros de interação binária, $\Delta g_{ij} = g_{ji} - g_{ii}$ (cal/mol. K), do modelo NRTL para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (308,15 K e 101,3 kPa)

i/j	1	2	3
1	0,0000	408,52	973,84
2	0,9815	0,0000	0,2502
3	6,1053	-812,68	0,0000

Fonte: Autor

A.5.2 Equação de estado PR+TV+CG

As propriedades críticas, o fator acêntrico e os parâmetros de componente puro da EdE PR+TV+CG, N e k_3 , são apresentados na Tabela A.8.

Tabela A.8 – Propriedades críticas^a e parâmetros de componente puro, N e k_3 , da EdE PR+TV+CG^b

Componente	T _c (K)	P _c (MPa)	w	N	k_3
Ciclohexano	553,8	4,080	0,2081	0,1914	0,2657
Etanol	514,0	6,137	0,6436	0,2076	0,0269
Água	647,1	22,055	0,3449	0,1156	0,0142

Fonte: ^aDIPPR, 2000; ^b TSAI, CHEN, 1998

No método de contribuição de grupos, foram usados os parâmetros de área superficial relativa do grupo k (Q_k) e de volume relativo do grupo k (R_k) (SCHMID; GMEHLING, 2012; GMEHLING; LI; SCHILLER, 1993) e são apresentados na Tabela A.9.

Tabela A.9 – Parâmetros de área superficial relativa e volume relativo para os grupos funcionais utilizados^a

Grupo principal	Sub-grupo	R_k	Q_k
CH	CH ₃	0,6325	1,2958
	CH ₂	0,6325	0,9471
	CH	0,6325	0,2629
OH	OH (p)	1,2302	1,0189
	OH (s)	1,0630	0,9326
H ₂ O	H ₂ O	1,7334	1,5576
CH ₂ cíclico	---	0,7136	0,8635

Fonte: ^aSchmid, Gmehling (2012); Gmehling, Li, Schiller (1993)

Na Tabela A.10, são apresentados os valores dos parâmetros de interação entre grupos funcionais para o estudo da modelagem do ELL.

Tabela A.10 - Parâmetros de interação entre grupos funcionais para ELL

Grupo n	Grupo m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
CH	OH	2803,45	24,91	0,00	563,09	35,85	0,00
CH	H ₂ O	1213,09	3,83	0,00	-681,84	-4,36	0,00
CH	cCH	-1534,94	-3,05	0,00	-1647,37	-3,22	0,00
OH	H ₂ O	-412,65	35,94	0,00	1984,72	24,17	0,00
OH	cCH	-1741,39	-2,89	0,00	426,60	1,94	0,00
H ₂ O	cCH	-389,38	-2,25	0,00	-1994,28	-3,51	0,00

Fonte: Autor

A.5.3. Resultados obtidos com os modelos termodinâmicos

Os desvios absolutos (diferencias quadráticas) para as composições de ambas as fases líquidas foram obtidas com o modelo NRTL (Tabela A.11) e a equação de estado PR+TV+CG (Tabela A.12), utilizando a abordagem *gamma-gamma* (γ - γ), à temperatura de 308,15 K e 101,3 kPa.

Os Desvios Quadráticos Médios foram de 0,0001 e 0,0000 para o modelo NRTL e para a EdE PR+TV+CG, respectivamente, sob temperatura de 308,15 K.

Tabela A.11 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) utilizando o modelo NRTL (308,15 K e 101,3 kPa)

N	Fase orgânica			Fase aquosa			Fase orgânica			Fase aquosa		
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃	Δx_1^2	Δx_2^2	Δx_3^2	Δx_1^2	Δx_2^2	Δx_3^2
1	0,8523	0,1379	0,0098	0,1803	0,6223	0,1974	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,8946	0,0951	0,0103	0,1128	0,6216	0,2656	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,9103	0,0806	0,0091	0,1029	0,5846	0,3125	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4	0,9321	0,0604	0,0075	0,0654	0,5431	0,3915	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,9504	0,0482	0,0014	0,0405	0,5102	0,4493	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
6	0,9551	0,0384	0,0065	0,0416	0,4515	0,5069	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
7	0,9626	0,0356	0,0018	0,0304	0,3732	0,5964	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8	0,9701	0,0298	0,0001	0,0154	0,2942	0,6904	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
9	0,9723	0,0238	0,0039	0,0108	0,2441	0,7451	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	0,9784	0,0212	0,0004	0,0094	0,1856	0,8050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
11	0,9825	0,0132	0,0043	0,0048	0,1432	0,8520	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
						Média:	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Autor

Tabela A.12 - Desvios absolutos quadráticos obtidos na modelagem termodinâmica do ELL do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) utilizando a equação PR+TV+CG (308,15 K e 101,3 kPa)

N	Fase orgânica			Fase aquosa			Fase aquosa					
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃	Δx_1^2	Δx_2^2	Δx_3^2	Δx_1^2	Δx_2^2	Δx_3^2
1	0,8566	0,1367	0,0067	0,1782	0,6256	0,1962	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,8972	0,0926	0,0102	0,1096	0,6244	0,2660	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,9125	0,0786	0,0089	0,1012	0,5892	0,3096	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
4	0,9344	0,0585	0,0071	0,0618	0,5463	0,3919	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
5	0,9528	0,0425	0,0047	0,0356	0,5112	0,4532	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
6	0,9574	0,0366	0,0060	0,0384	0,4537	0,5079	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
7	0,9647	0,0331	0,0022	0,0234	0,3753	0,6013	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
8	0,9715	0,0284	0,0001	0,0103	0,2981	0,6916	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
9	0,9744	0,0213	0,0043	0,0071	0,2474	0,7455	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
10	0,9799	0,0148	0,0053	0,0045	0,1883	0,8072	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
11	0,9827	0,0102	0,0071	0,0025	0,1467	0,8508	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
						Média:	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

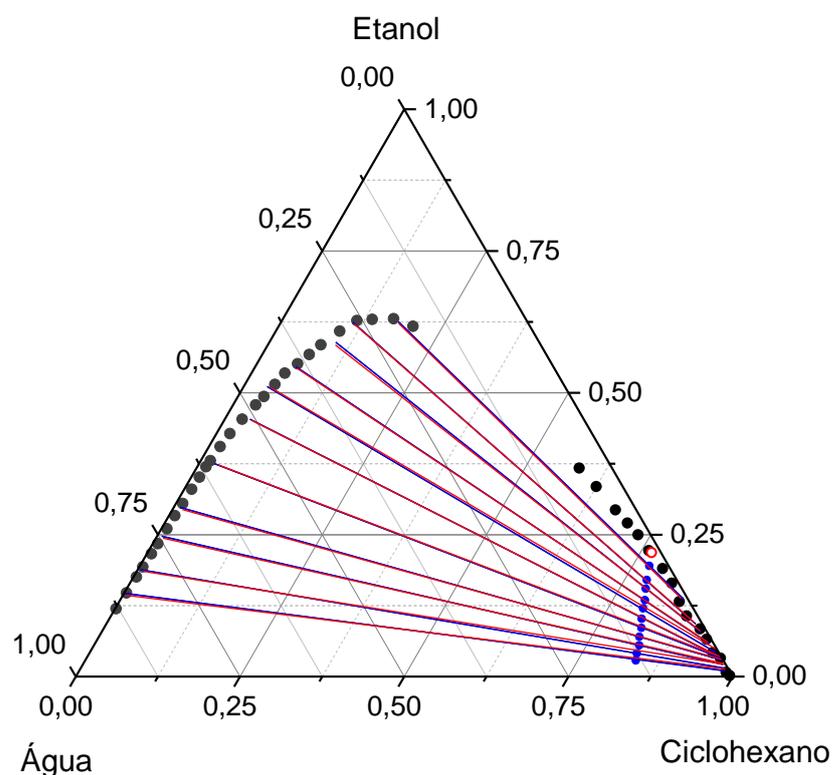
Fonte: Autor

Como observado nas Tabelas A.11 e A.12, os desvios absolutos quadráticos obtidos utilizando o modelo NRTL e a equação PR+TV+CG, respectivamente, apresentaram desvios próximos de zero, devido ao bom ajuste dos modelos propostos para o equilíbrio líquido-líquido.

A.5.4 Diagrama de fases para sistema ciclohexano + etanol + água

Na Figura A.5 são apresentados os resultados obtidos experimentalmente e da modelagem termodinâmica do sistema: ciclohexano + etanol + água: curva binodal experimental (●), linha de amarração experimental (—), e as linhas de amarração obtidas através da modelagem termodinâmica à temperatura de 308,15 K: NRTL (—) e PR+TV+CG (—).

Figura A.5 – Diagrama de fases do sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

Na Figura A.5, também são mostradas as composições totais das soluções que deram origem às linhas de amarração (●), bem como o ponto crítico predito (○), que foi

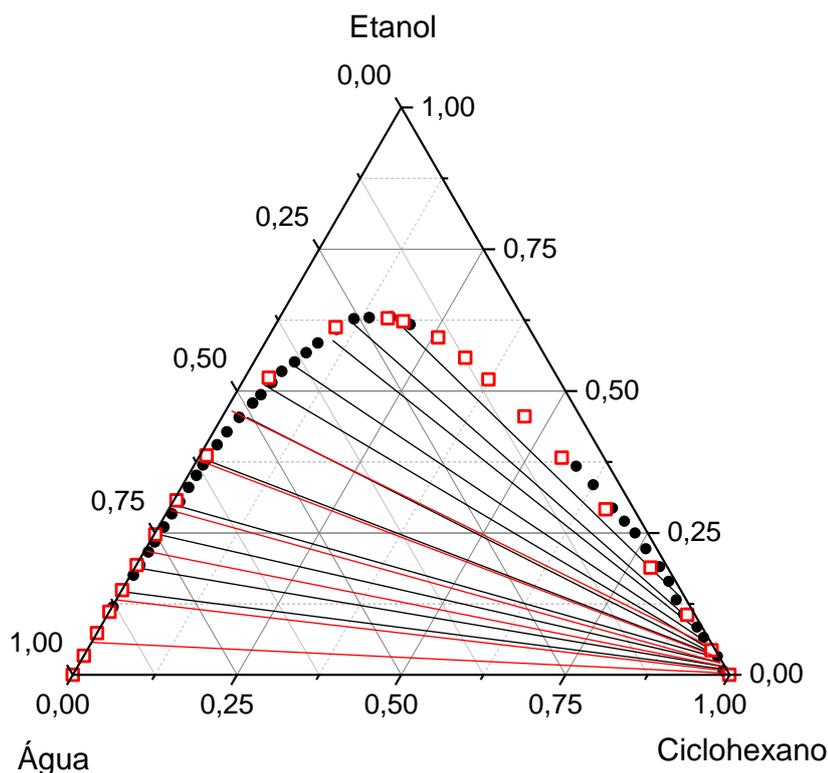
encontrado utilizando o método de Alders, cuja metodologia é baseada na interpolação das linhas de amarração (ALDERS, 1959).

A composição do ponto crítico é: $x_1 = 0,7672$; $x_2 = 0,2184$; $x_3 = 0,0144$ para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) à temperatura de 308,15 K.

Os dados de curva binodal e linhas de amarração experimentais e os obtidos da modelagem termodinâmica utilizando o modelo NRTL e a EdE PR+TV+CG apresentam um comportamento termodinâmico de tipo I (Figura X).

Na Figura A.6 são comparados os dados experimentais obtidos para o sistema ciclohexano + etanol + água e os apresentados na literatura (Plackov; Stern, 1992) à temperatura de 308,15 K e 101,3 kPa.

Figura A.6 – Comparação dos dados experimentais de ELL e os da literatura para o sistema ciclohexano + etanol + água (308,15 K e 101,3 kPa)



Fonte: Autor

Os dados experimentais (preto) acompanham o comportamento de fases do ELL dos dados apresentados na literatura (vermelho), tanto na curva binodal quando nas linhas de amarração.

APÊNDICE B

Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor do sistema ciclohexano + etanol + água

B.1 Curvas de calibração

As curvas de calibração foram obtidas para a fase orgânica (Tabela B.1), fase aquosa (Tabela B.2) e a fase vapor (Tabela B.3) para o ELLV.

Tabela B.1 - Índices de refração (η_D) e densidades (ρ) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (Fase orgânica)

N	x_1	x_2	x_3	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
1	0,9871	0,0121	0,0008	1,4173	0,7548
2	0,9845	0,0145	0,0010	1,4171	0,7549
3	0,9797	0,0188	0,0015	1,4168	0,7551
4	0,9754	0,0221	0,0025	1,4165	0,7555
5	0,9681	0,0284	0,0035	1,4160	0,7559
6	0,9614	0,0339	0,0047	1,4156	0,7563
7	0,9591	0,0359	0,0050	1,4154	0,7564
8	0,9574	0,0374	0,0052	1,4153	0,7565
9	0,9548	0,0397	0,0055	1,4151	0,7566
10	0,9506	0,0436	0,0058	1,4148	0,7567
11	0,9462	0,0476	0,0062	1,4146	0,7569
12	0,9376	0,0558	0,0066	1,4140	0,7572
13	0,9313	0,0618	0,0069	1,4136	0,7574
14	0,9269	0,0658	0,0073	1,4133	0,7576
15	0,9200	0,0725	0,0075	1,4129	0,7577
16	0,9139	0,0784	0,0077	1,4125	0,7579
17	0,9089	0,0832	0,0079	1,4121	0,7580
18	0,9046	0,0873	0,0081	1,4119	0,7582
19	0,8996	0,0922	0,0082	1,4116	0,7583
20	0,8930	0,0987	0,0083	1,4111	0,7584
21	0,8903	0,1012	0,0085	1,4110	0,7585
22	0,8870	0,1041	0,0089	1,4107	0,7587
23	0,8835	0,1074	0,0091	1,4105	0,7588
24	0,8801	0,1106	0,0093	1,4103	0,7589
25	0,8740	0,1165	0,0095	1,4099	0,7591
26	0,8695	0,1207	0,0098	1,4096	0,7592

(continua)

(conclusão)

N	x ₁	x ₂	x ₃	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
27	0,8638	0,1261	0,0101	1,4092	0,7594
28	0,8586	0,1309	0,0105	1,4089	0,7596
29	0,8520	0,1368	0,0112	1,4085	0,7599
30	0,8453	0,1426	0,0121	1,4080	0,7603
31	0,8389	0,1487	0,0124	1,4076	0,7605
32	0,8309	0,1564	0,0127	1,4071	0,7607
33	0,8277	0,1591	0,0132	1,4069	0,7609
34	0,8243	0,1619	0,0138	1,4066	0,7611
35	0,8217	0,1634	0,0149	1,4065	0,7614
36	0,8179	0,1666	0,0155	1,4062	0,7616
37	0,8144	0,1694	0,0162	1,4060	0,7618
38	0,8084	0,1733	0,0183	1,4055	0,7625

Fonte: Autor

Tabela B.2 - Índices de refração (η_D) e densidades (ρ) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3)
(Fase aquosa)

N	x ₁	x ₂	x ₃	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
1	0,0724	0,6289	0,2987	1,3531	0,8450
2	0,0640	0,6174	0,3186	1,3522	0,8500
3	0,0647	0,6062	0,3291	1,3520	0,8526
4	0,0578	0,5941	0,3481	1,3512	0,8574
5	0,0555	0,5864	0,3581	1,3509	0,8599
6	0,0501	0,5791	0,3708	1,3503	0,8631
7	0,0469	0,5736	0,3795	1,3499	0,8653
8	0,0442	0,5533	0,4025	1,3493	0,8710
9	0,0398	0,5384	0,4218	1,3486	0,8758
10	0,0346	0,5258	0,4396	1,3479	0,8803
11	0,0535	0,4931	0,4534	1,3488	0,8833
12	0,0373	0,4861	0,4766	1,3473	0,8893
13	0,0390	0,4784	0,4826	1,3473	0,8907
14	0,0350	0,4655	0,4995	1,3467	0,8950
15	0,0284	0,4588	0,5128	1,3461	0,8983
16	0,0290	0,4461	0,5249	1,3458	0,9013

(continua)

(conclusão)

N	x_1	x_2	x_3	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
17	0,0470	0,4232	0,5298	1,3469	0,9022
18	0,0429	0,4028	0,5543	1,3461	0,9082
19	0,0371	0,3784	0,5845	1,3452	0,9158
20	0,0452	0,3541	0,6007	1,3454	0,9196
21	0,0418	0,3326	0,6256	1,3446	0,9258
22	0,0452	0,3029	0,6519	1,3443	0,9321
23	0,0521	0,2746	0,6733	1,3443	0,9373
24	0,0558	0,2424	0,7018	1,3440	0,9442
25	0,0486	0,2299	0,7215	1,3432	0,9492
26	0,0372	0,2194	0,7434	1,3420	0,9547
27	0,0307	0,2055	0,7638	1,3412	0,9599
28	0,0327	0,1842	0,7831	1,3409	0,9646
29	0,0313	0,1761	0,7926	1,3406	0,9669
30	0,0324	0,1635	0,8041	1,3405	0,9697
31	0,0168	0,1597	0,8235	1,3391	0,9748
32	0,0280	0,1358	0,8362	1,3396	0,9777
33	0,0443	0,1048	0,8509	1,3403	0,9810
34	0,0347	0,0884	0,8769	1,3392	0,9875
35	0,0364	0,0791	0,8845	1,3391	0,9894
36	0,0380	0,0684	0,8936	1,3390	0,9916
37	0,0418	0,0594	0,8988	1,3392	0,9928
38	0,0434	0,0518	0,9048	1,3392	0,9942
39	0,0476	0,0435	0,9089	1,3393	0,9951
40	0,0476	0,0378	0,9146	1,3392	0,9965
41	0,0472	0,0341	0,9187	1,3391	0,9975

Fonte: Autor

Tabela B.3 - Índices de refração (η_D) e densidades (ρ) para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3)
(Fase vapor)

N	x_1	x_2	x_3	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
1	0,5169	0,3103	0,1728	1,3839	0,8058
2	0,5176	0,3068	0,1756	1,3839	0,8065
3	0,5191	0,3031	0,1778	1,3840	0,8070
4	0,5160	0,3024	0,1816	1,3837	0,8080

(continua)

(conclusão)

N	x_1	x_2	x_3	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
5	0,5141	0,3018	0,1841	1,3835	0,8086
6	0,5116	0,3011	0,1873	1,3833	0,8095
7	0,5114	0,3002	0,1884	1,3833	0,8097
8	0,5110	0,2985	0,1905	1,3832	0,8103
9	0,5103	0,2976	0,1921	1,3831	0,8107
10	0,5114	0,2942	0,1944	1,3831	0,8112
11	0,5109	0,2908	0,1983	1,3830	0,8122
12	0,5105	0,2877	0,2018	1,3829	0,8130
13	0,5125	0,2846	0,2029	1,3830	0,8133
14	0,5145	0,2817	0,2038	1,3831	0,8135
15	0,5155	0,2796	0,2049	1,3832	0,8137
16	0,5184	0,2759	0,2057	1,3834	0,8139
17	0,5201	0,2733	0,2066	1,3834	0,8140
18	0,5214	0,2712	0,2074	1,3835	0,8142
19	0,5241	0,2664	0,2095	1,3836	0,8147
20	0,5270	0,2619	0,2111	1,3838	0,8150
21	0,5296	0,2578	0,2126	1,3839	0,8153
22	0,5300	0,2516	0,2184	1,3838	0,8168
23	0,5275	0,2449	0,2276	1,3835	0,8191
24	0,5346	0,2329	0,2325	1,3839	0,8201
25	0,5358	0,2306	0,2336	1,3839	0,8204
26	0,5371	0,2278	0,2351	1,3840	0,8207
27	0,5394	0,2241	0,2365	1,3841	0,8210
28	0,5409	0,2207	0,2384	1,3841	0,8215
29	0,5440	0,2145	0,2415	1,3843	0,8222
30	0,5447	0,2097	0,2456	1,3842	0,8232
31	0,5557	0,1945	0,2498	1,3848	0,8240
32	0,5664	0,1803	0,2533	1,3855	0,8246
33	0,5669	0,1764	0,2567	1,3854	0,8255
34	0,5702	0,1702	0,2596	1,3856	0,8261
35	0,5725	0,1641	0,2634	1,3856	0,8270
36	0,5770	0,1561	0,2669	1,3859	0,8278
37	0,5792	0,1524	0,2684	1,3860	0,8281
38	0,5791	0,1486	0,2723	1,3859	0,8291

Fonte: Autor

Os dados das Tabelas B.1, B.2 e B.3 foram submetidos a uma regressão não linear para a obtenção dos coeficientes das curvas de calibração utilizando um programa computacional, desenvolvido em MatLab[®], pelo grupo de pesquisa do Prof. Orientador. Os valores dos coeficientes de regressão são mostrados na Tabela B.4. Os coeficientes de correlação, R², são: 0,9999 e 0,9999; 0,9999 e 1,0000 e 0,9989 e 0,9998 para o índice de refração e densidade, das fases orgânica, aquosa e vapor, respectivamente.

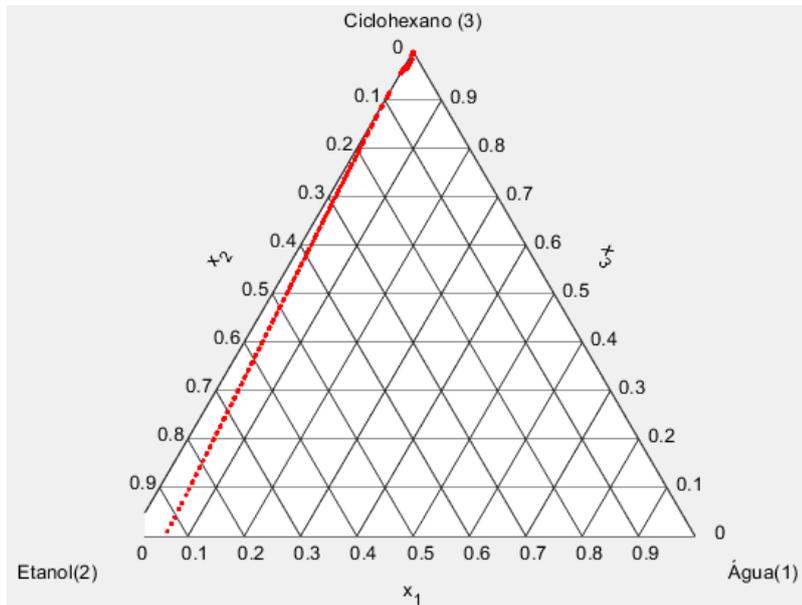
Tabela B.4 - Coeficientes das curvas de calibração para o sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)

Coef.	Fase orgânica		Fase aquosa		Fase vapor	
	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
A ₀₀	1,4181	0,7545	-1,9855	0,6241	5,0658	2,3296
A ₁₀	-0,0847	0,4309	10,4018	0,6328	-27,0282	-12,9599
A ₀₁	-0,0650	-0,0019	10,7894	0,6056	-19,8758	-7,4583
A ₂₀	8,5421	-85,9294	-10,7667	-0,3504	65,3381	36,8035
A ₁₁	-1,2533	14,2616	-22,2845	-1,1094	98,9788	42,0876
A ₀₂	0,0608	-0,5100	-11,5436	-0,8247	35,3797	11,7467
A ₃₀	-66,2441	84,3678	3,6850	0,1122	-51,7824	-33,9290
A ₂₁	17,5679	-17,8346	11,4391	0,5256	-122,1819	-58,9637
A ₁₂	-15,6071	115,9239	11,8471	0,7822	-89,3942	-33,2121
A ₀₃	4,5869	-2,4163	4,0964	0,3700	-20,8226	-6,1157

Fonte: Autor

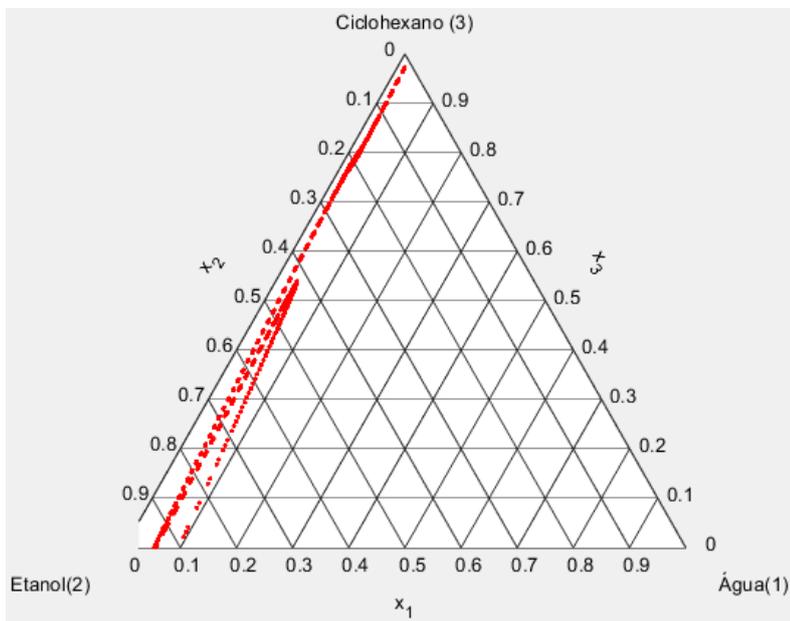
Nas Figuras B.1, B.2 para a fase orgânica, B.3 e B.4 para a fase aquosa e B.5 e B.6 para a fase vapor, são apresentadas as isolinhas das curvas de calibração, η_D vs. x_i e ρ vs. x_i , respectivamente, em que cada linha representa um valor específico de η_D ou de ρ .

Figura B.1 - Isolinhas das curvas de calibração ηD vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase orgânica)



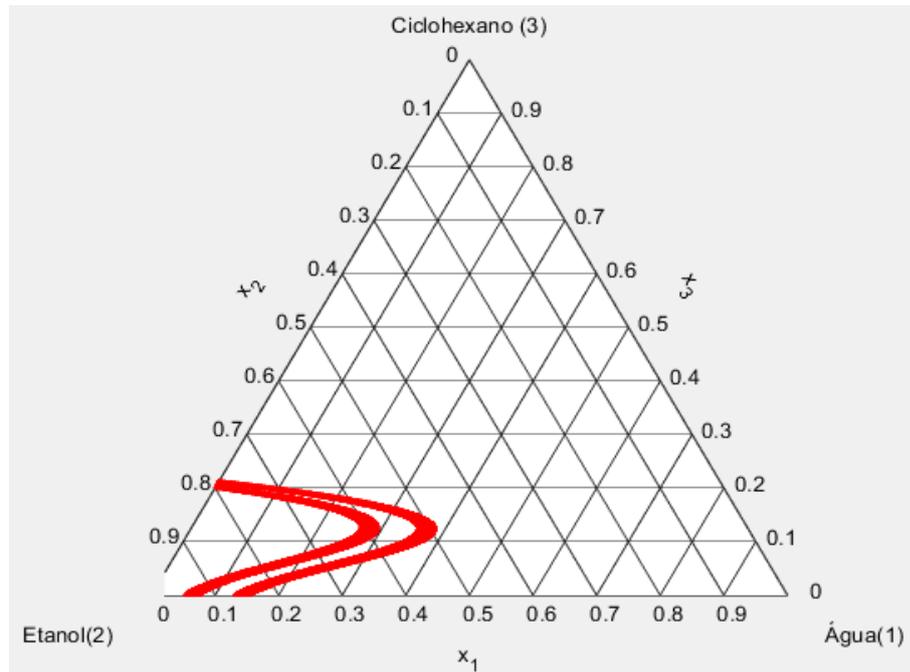
Fonte: Autor

Figura B.2 - Isolinhas das curvas de calibração ρ vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase orgânica)



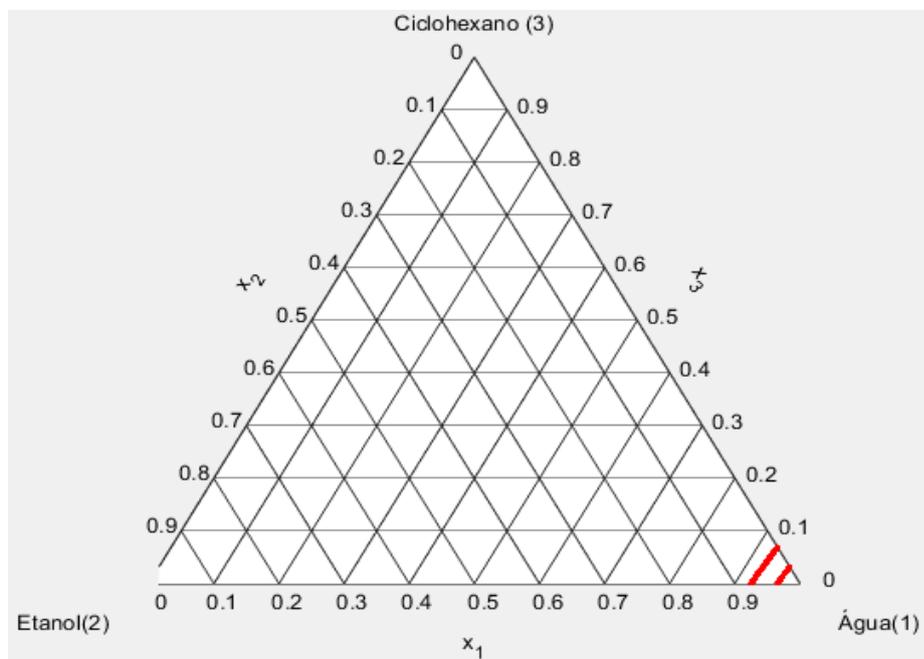
Fonte: Autor

Figura B.3 - Isolinhas das curvas de calibração (a) ηD vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase aquosa)



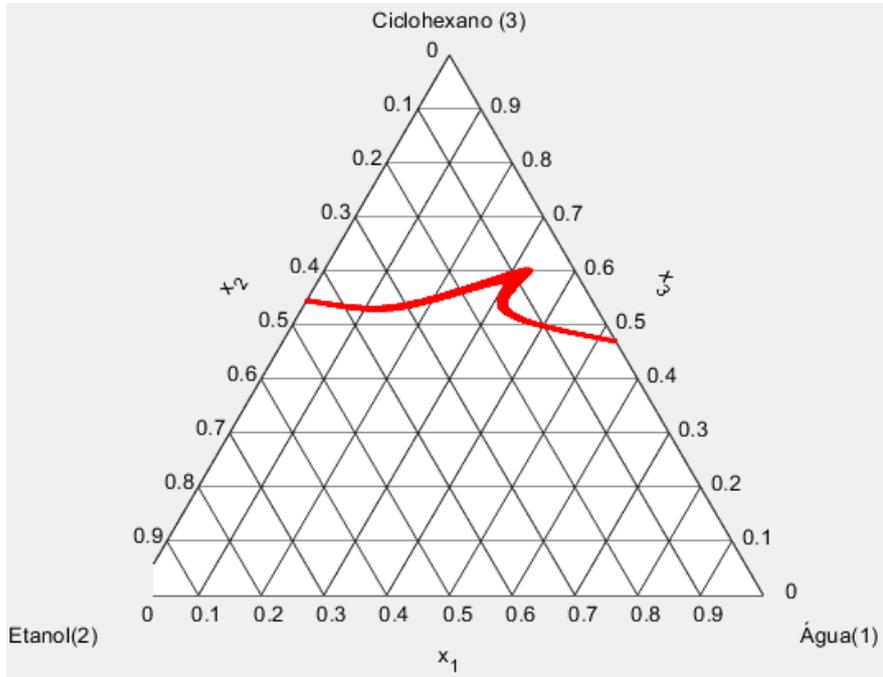
Fonte: Autor

Figura B.4 - Isolinhas das curvas de calibração ρ vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase aquosa)



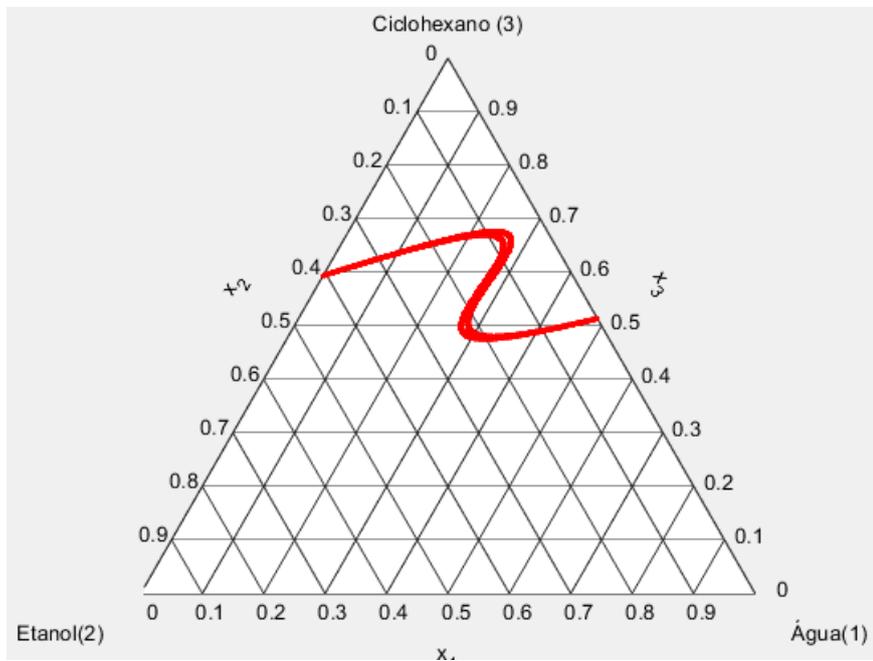
Fonte: Autor

Figura B.5 - Isolinhas das curvas de calibração ηD vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase vapor)



Fonte: Autor

Figura B.6 - Isolinhas das curvas de calibração ρ vs. x_i para o sistema ciclohexano + etanol + água (Fase vapor)



Fonte: Autor

B.2 Equilíbrio líquido-líquido-vapor

De acordo com o procedimento experimental descrito na seção 4.1.4, os dados experimentais do ELLV obtidos, à pressão de 101,3 kPa, em termos da temperatura de bolha, índices de refração e densidades, nas fases líquidas (orgânica e aquosa) e vapor, são apresentados na Tabela B.5.

Tabela B.5 - Dados experimentais do ELLV para o sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)

N	T (K)	Fase orgânica		Fase aquosa		Fase vapor	
		η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
1	338,02	1,4171	0,7550	1,3392	0,9940	1,3860	0,8271
2	337,26	1,4164	0,7556	1,3391	0,9874	1,3856	0,8239
3	336,42	1,4155	0,7563	1,3401	0,9718	1,3843	0,8208
4	336,21	1,4151	0,7566	1,3410	0,9644	1,3840	0,8194
5	335,76	1,4140	0,7572	1,3441	0,9439	1,3840	0,8149
6	335,61	1,4125	0,7579	1,3448	0,9255	1,3835	0,8139
7	335,53	1,4111	0,7585	1,3463	0,9080	1,3832	0,8133
8	335,44	1,4103	0,7588	1,3468	0,8948	1,3831	0,8124
9	335,29	1,4089	0,7596	1,3479	0,8804	1,3832	0,8103
10	335,26	1,4071	0,7607	1,3498	0,8655	1,3833	0,8093
11	335,21	1,4065	0,7613	1,3511	0,8575	1,3838	0,8073

Fonte: Autor

Para a obtenção das composições das fases orgânica, aquosa e vapor, o índice de refração e a densidade medidos nessas fases foram usados em um processo de otimização em conjunto com as respectivas funções das curvas de calibração (Equações 31 e 32), pela minimização da função objetivo (Eq. B.1), onde N representa o número de pontos experimentais medidos.

$$FO = \frac{100}{N} \sum_i^N \left\{ \frac{|\rho_{calibração} - \rho_{experimental}|}{\rho_{experimental}} + \frac{|nD_{calibração} - nD_{experimental}|}{nD_{experimental}} \right\}_i \quad (B.1)$$

As composições das fases no ELLV do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) são apresentadas na Tabela B.6.

Tabela B.6 - Composições das fases do ELLV do sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) a 101,3 kPa

N	T (K)	Fase orgânica			Fase aquosa			Fase vapor		
		x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃
1	338,02	0,9841	0,0148	0,0011	0,0435	0,0524	0,9041	0,5785	0,1574	0,2641
2	337,26	0,9745	0,0227	0,0028	0,0341	0,0896	0,8763	0,5676	0,1821	0,2503
3	336,42	0,9609	0,0342	0,0049	0,0288	0,1589	0,8123	0,5422	0,2219	0,2359
4	336,21	0,9547	0,0397	0,0056	0,0341	0,1835	0,7824	0,5358	0,2346	0,2296
5	335,76	0,9374	0,0558	0,0068	0,0576	0,2416	0,7008	0,5299	0,2594	0,2107
6	335,61	0,9138	0,0784	0,0078	0,0436	0,3319	0,6245	0,5213	0,2726	0,2061
7	335,53	0,8929	0,0987	0,0084	0,0447	0,4019	0,5534	0,5156	0,2812	0,2032
8	335,44	0,8805	0,1106	0,0089	0,0366	0,4645	0,4989	0,5119	0,2889	0,1992
9	335,29	0,8588	0,1309	0,0103	0,0349	0,5248	0,4403	0,5109	0,2984	0,1907
10	335,26	0,8308	0,1564	0,0128	0,0457	0,5741	0,3802	0,5117	0,3017	0,1866
11	335,21	0,8220	0,1634	0,0146	0,0567	0,5947	0,3486	0,5163	0,3048	0,1789

Fonte: Autor

B.3 Consistência termodinâmica

Para assegurar que os dados apresentados na Tabela B.6 estão de acordo com critérios de consistência termodinâmica para prosseguirem à modelagem termodinâmica, os dados experimentais de ELLV do sistema ciclohexano + etanol + água, a 101,3 kPa foram submetidos ao teste de consistência termodinâmica usando o teste L-W, e os resultados são apresentados na Tabela B.7. Nesse teste, o desvio de tolerância máxima admitida foi de 3,0%. Assim, verificaram-se que todos os pontos experimentais foram considerados termodinamicamente consistentes de acordo com o teste L-W. O desvio máximo foi de 2,32% e o desvio médio de 1,98%.

Tabela B.7 - Resultados da consistência termodinâmica para o sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)

N	L	W	D (%)	Tese de consistência
1	34,9260	34,1323	1,15	Consistente
2	36,4701	35,5080	1,34	Consistente
3	39,1202	37,7666	1,76	Consistente
4	40,8774	39,2235	2,06	Consistente
5	45,8419	43,8451	2,23	Consistente
6	47,0861	45,2656	1,97	Consistente
7	48,8321	46,8748	2,05	Consistente
8	48,5754	46,5048	2,18	Consistente
9	49,3949	47,1526	2,32	Consistente
10	51,8256	49,5044	2,29	Consistente
11	53,1411	51,0803	1,98	Consistente
Sistema	45,0992	43,3507	1,98	Consistente

Fonte: Autor

As pressões de saturação para ciclohexano, etanol e água foram calculados baseadas na Equação de Antoine e os coeficientes dessa equação são apresentados na Tabela B.8.

Tabela B.8 - Constantes da Equação de Antoine utilizadas para calcular a pressão de saturação^a

Componente	A	B	C	D	E
ciclohexano	51,087	-5226,4	-4,2278	9,7554E-18	6
etanol	73,304	-7122,3	-7,1424	2,8853E-06	2
água	73,649	-7258,2	-7,3037	4,1653E-06	2

Fontes: ^a P^{SAT} (Pa) = exp [A + B/T + C*ln(T) + D*T^E], T em K (DIPPR, 2000)

B.4 Modelagem termodinâmica

Como foi ressaltado anteriormente, a modelagem termodinâmica do ELLV foi baseada na abordagem gamma-gamma-phi (g-g-f), o método Bolha T e utilizando o modelo NRTL (*Non-Random Two-Liquids*) e a equação de estado PR+TV+CG (Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos) para o cálculo dos coeficientes de atividade (g). Devido à pressão ser atmosférica (101,3 kPa), os valores dos coeficientes de fugacidade, f, foram assumidos a 1,0.

Os parâmetros de interação do modelo NRTL e da equação PR+TV+CG foram otimizados por meio da ferramenta Solver do MS-Excel (NRTL) e MatLab (PR+TV+CG), pela minimização da FO Equação (B.2).

$$FO = \frac{1}{N} \sum_k \sum_i^3 \left[\left| x_i^{FO} P_i^{SAT} \gamma_i^{FO} - y_i P \hat{\Phi}_i^V \right| + \left| x_i^{FA} P_i^{SAT} \gamma_i^{FA} - y_i P \hat{\Phi}_i^V \right| + \left| x_i^{FO} \gamma_i^{FO} - x_i^{FA} \gamma_i^{FA} \right| \right] \quad (B.2)$$

Onde i representa o componente e k representa um determinado ponto experimental, FO representa a fase orgânica, FA a fase aquosa e V representa a fase vapor.

B.4.1 Modelo NRTL

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL, para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3), são apresentados na Tabela B.9. Os valores dos parâmetros α_{ij} otimizado, responsáveis pela não aleatoriedade no sistema, foram: $\alpha_{12} = 0,3415$, $\alpha_{13} = 0,2374$ e $\alpha_{23} = 0,2978$.

Tabela B.9 - Parâmetros de interação binária, $\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ii}$ (cal/mol. K), do modelo NRTL para o sistema ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) (101,3 kPa).

i/j	1	2	3
1	0,0000	2,1648	5,0412
2	1,3253	0,0000	-0,0875
3	13,2041	1,8626	0,0000

Fonte: Autor

B.4.2 EdE-PR+TV+CG

As propriedades críticas, o fator acêntrico e os parâmetros de componente puro da EdE PR+TV+CG, N e k_3 , foram apresentados na Tabela A.8.

No método de contribuição de grupos, foram usados os valores de área superficial relativa do grupo k (Q_k) e de volume relativo do grupo k (R_k) apresentados na Tabela A.9.

Na Tabela B.10 são apresentados os valores dos parâmetros de interação entre grupos funcionais para o ELLV (SCHMID; GMEHLING, 2012).

Tabela B.10 - Valores dos parâmetros de interação entre grupos funcionais para o ELLV

Grupo n	Grupo m	a_{nm} [K]	b_{nm}	c_{nm} [K ⁻¹]	a_{mn} [K]	b_{mn}	c_{mn} [K ⁻¹]
CH	OH	1675,72	31,44	0,00	3428,41	24,19	0,00
CH	H ₂ O	3469,28	34,98	0,00	65,75	1,32	0,00
CH	cCH	-2747,70	-9,93	0,00	3741,20	33,94	0,00
OH	H ₂ O	888,51	32,81	0,00	-756,66	1,28	0,00
OH	cCH	870,45	34,32	0,00	3793,18	23,90	0,00
H ₂ O	cCH	-2923,66	-6,41	0,00	2392,64	-7,46	0,00

Fonte: (SCHMID; GMEHLING, 2012)

B.4.3 Resultados obtidos com os modelos termodinâmicos

Os desvios absolutos para a temperatura de bolha e as composições na fase vapor, obtidos com o modelo NRTL e a equação PR–TV–CG, utilizando a abordagem γ - γ - ϕ e o método Bolha T, são apresentados nas Tabelas B.11 e B.12, respectivamente, a 101,3 kPa.

Como pode ser observado na Tabela B.11, para o modelo NRTL, o desvio médio absoluto (erro médio) foi de 0,31%, 3,59%, 1,71% e 1,88% para a temperatura e as composições da ciclohexano, etanol e água na fase vapor, enquanto os resultados obtidos com a equação PR+TV+CG, na Tabela B.12, em termos da média dos desvios médios

absolutos da temperatura e as composições, em fração molar, do ciclohexano, etanol e água na fase vapor, foram de 0,38%, 7,97%, 4,46% e 3,51%, respectivamente. Os desvios para a temperatura e as composições foram obtidos utilizando as seguintes equações:

$$\Delta T(\%) = \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{T_{exp}} * 100 \quad (\text{B. 3})$$

$$\Delta y_i(\%) = |y_{i,exp} - y_{i,calc}| * 100 \quad (\text{B. 4})$$

Dos resultados anteriores, pode-se perceber que ambos os modelos termodinâmicos mostram uma boa precisão na modelagem termodinâmica do ELLV do sistema ciclohexano + etanol + água.

Tabela B.11 - Diferenciais quadráticas da temperatura e as composições obtidas na modelagem termodinâmica para o ELLV do sistema: ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) a 101,3 kPa (modelo NRTL)

N	T (K)	y ₁	y ₂	y ₃	ΔT%	Δy ₁	Δy ₂ %	Δy ₃ %
1	339,41	0,5432	0,1694	0,2874	0,41	3,53	1,2	2,33
2	338,56	0,5219	0,2016	0,2765	0,39	4,57	1,95	2,62
3	337,53	0,5101	0,2408	0,2491	0,33	3,21	1,89	1,32
4	337,66	0,501	0,2502	0,2488	0,43	3,48	1,56	1,92
5	336,88	0,4915	0,2744	0,2341	0,33	3,84	1,51	2,34
6	336,69	0,4881	0,2913	0,2206	0,32	3,32	1,87	1,45
7	336,54	0,4797	0,3005	0,2198	0,30	3,59	1,93	1,66
8	336,47	0,4757	0,3069	0,2174	0,31	3,62	1,80	1,82
9	336,42	0,4813	0,3104	0,2083	0,34	2,96	1,20	1,76
10	335,76	0,4773	0,3215	0,2012	0,15	3,44	1,98	1,46
11	335,58	0,4774	0,3241	0,1985	0,11	3,89	1,93	1,96
Média:					0,31	3,59	1,71	1,88

Fonte: Autor

Tabela B.12 - Diferenciais quadráticas da temperatura e as composições obtidas na modelagem termodinâmica para o ELLV do sistema: ciclohexano (1) + etanol (2) + água (3) a 101,3 kPa (EdE PR+TV+CG).

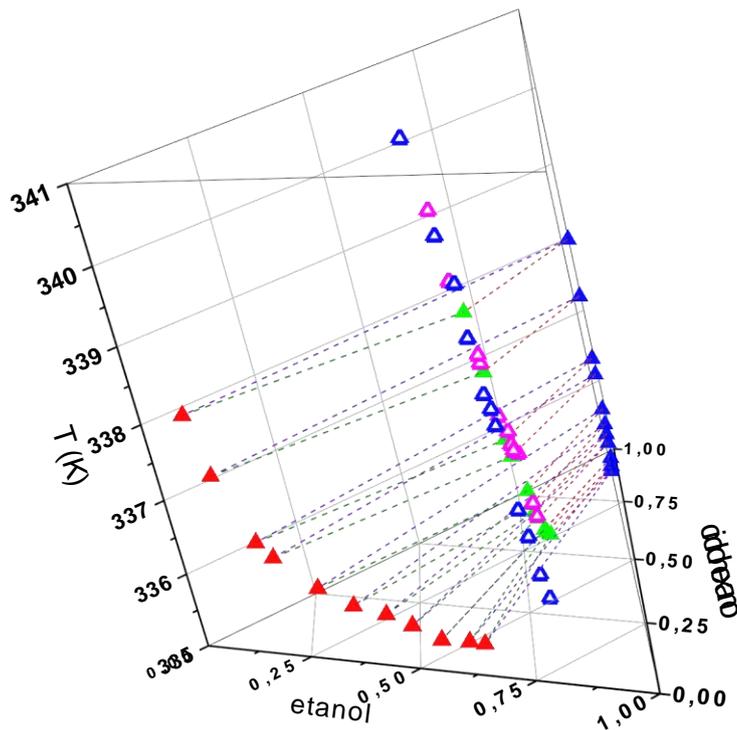
N	T (K)	y ₁	y ₂	y ₃	ΔT%	Δy ₁ %	Δy ₂ %	Δy ₃ %
1	340,37	0,5161	0,1756	0,3083	0,69	0,52	0,18	0,31
2	339,23	0,4814	0,2377	0,2809	0,58	0,48	0,24	0,28
3	338,66	0,4666	0,2724	0,2610	0,67	0,47	0,28	0,26
4	338,00	0,4535	0,287	0,2595	0,53	0,45	0,29	0,26
5	337,28	0,4506	0,2961	0,2533	0,45	0,45	0,30	0,25
6	337,09	0,4498	0,3057	0,2445	0,44	0,45	0,31	0,24
7	336,92	0,4315	0,3268	0,2417	0,41	0,43	0,33	0,24
8	335,80	0,4283	0,3359	0,2358	0,11	0,43	0,34	0,24
9	335,45	0,4268	0,3471	0,2261	0,05	0,43	0,35	0,23
10	334,92	0,4281	0,3523	0,2196	0,10	0,43	0,35	0,22
11	334,58	0,4327	0,3570	0,2103	0,19	0,43	0,36	0,21
Média:					0,38	0,45	0,30	0,25

Fonte: Autor

B.4.4 Diagrama de fases

Na Figura B.7, são apresentadas as curvas de bolha e orvalho do sistema ciclohexano + etanol + água, experimentais e os obtidos através da modelagem termodinâmica à pressão de 101,3 K. Além disso, são mostrados também os pontos experimentais medidos do sistema ciclohexano + etanol + água. O equilíbrio multifásico, envolvendo as duas fases líquidas e a fase vapor, é representado pelos seguintes símbolos: Experimental: ▲: Fase orgânica; ▲: Fase aquosa; ▲: fase vapor; e os obtidos pela modelagem termodinâmica: ▲: NRTL; ▲: PR+TV+CG.

Figura B.7 - Diagrama de fases do ELLV do sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)

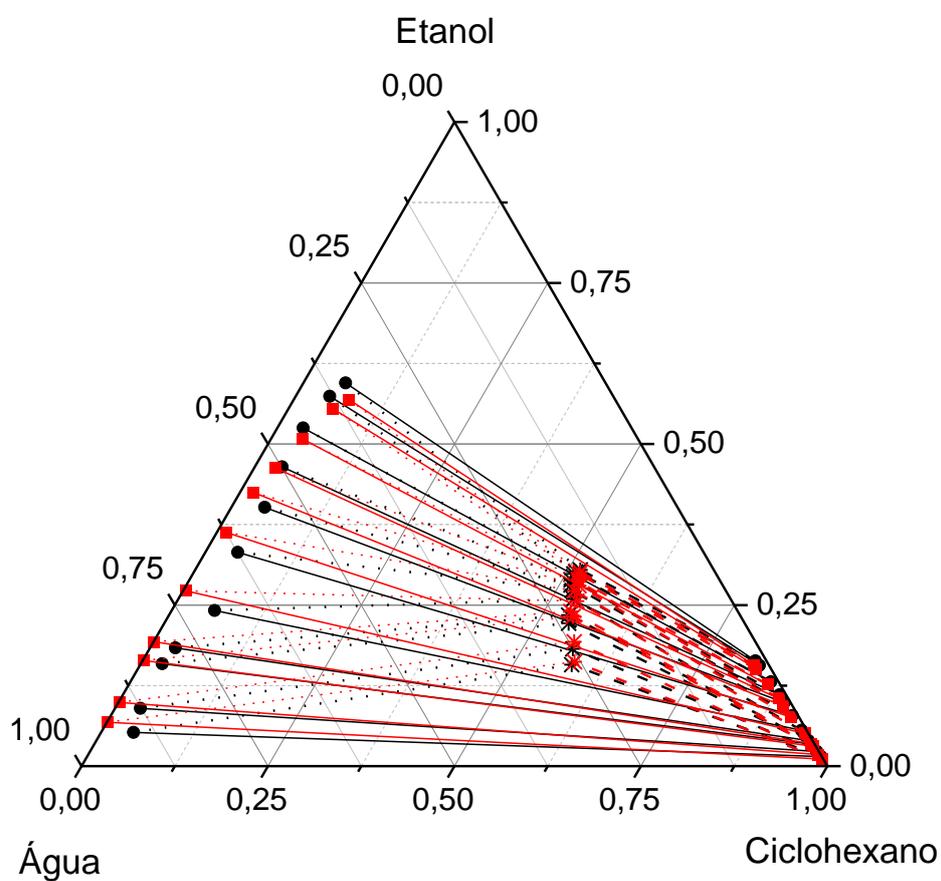


Fonte: Autor

Na Figura B.7, também são apresentadas as curvas de bolha (para a fase orgânica e a fase aquosa, linhas tracejadas azul e vermelho, respectivamente) e a curva de orvalho (linha tracejada verde).

Na Figura B.8 são comparados os dados experimentais do ELLV obtidos para o sistema ciclohexano + etanol + água e os apresentados na literatura (Gomis et.al., 2005) à pressão de 101,3 kPa.

Figura B.8 – Comparação dos dados experimentais de ELLV e os da literatura para o sistema ciclohexano + etanol + água (101,3 kPa)



Fonte: Autor

Os dados experimentais (preto) acompanham o comportamento de fases do ELLV dos dados apresentados na literatura (vermelho), tanto na curva binodal L1-L2 (—●—, —■—), nas curvas de bolha L1-V (— — —, - - -) e L2-V (. . ., - . -) e na fase vapor (*, *).

APÊNDICE C

Produções durante o período do Mestrado

C.1 ARTIGOS – PERIÓDICOS

C.1.1 Em preparação

SILVEIRA, M. C. B.; PENA, M. M. R.; FREIRE, N. V.; BISWAS, R.; ARCE, P. F. **Multiphase equilibrium of alkyl palmitate + alkyl-OH + glycerol systems (101.3 kPa). Experimental, thermodynamic modeling and molecular dynamics simulation.** Será submetido ao **Fuel**.

C.2 ARTIGOS – CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

C.2.1 Apresentado

SILVEIRA, M. C. B.; PENA, M. M. R.; FREIRE, N. V.; ARCE, P. F. **Equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor dos sistemas palmitato de alquila + alquil-OH + glicerol (101,3 kPa). Experimental e modelagem termodinâmica.** XII Congresso Brasileiro de Termodinâmica (CBTermo), Curitiba, PR, 2024.