



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CARLOS EDUARDO SAMPAIO DANTAS**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO MÉTODO ASOG NA PREDIÇÃO DO  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TECNOLOGIA DE LIPÍDEOS**

**CAMPINAS – SP**

**2018**

**CARLOS EDUARDO SAMPAIO DANTAS**

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO MÉTODO ASOG NA PREDIÇÃO DO  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA TECNOLOGIA DE LIPÍDEOS**

*Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química da Universidade  
Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do  
título de mestre em Engenharia Química.*

**Orientadora:** Profa. Dra. Roberta Ceriani

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Carlos Eduardo Sampaio Dantas e orientada pela Profa. Dra. Roberta Ceriani.

CAMPINAS – SP

2018

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CAPES, FAPESP, 2016/06853-3

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

D235a Dantas, Carlos Eduardo Sampaio, 1992-  
Avaliação do desempenho do método ASOG na predição do equilíbrio líquido-líquido na tecnologia de lipídeos / Carlos Eduardo Sampaio Dantas. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Roberta Ceriani.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Óleos vegetais. 3. Biodiesel. 4. Ácidos graxos. 5. Desacidificação. I. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Performance evaluation of the ASOG method for predicting liquid-liquid equilibria in lipid technology

**Palavras-chave em inglês:**

Liquid-liquid equilibrium

Vegetable oils

Biodiesel

Fatty acids

Deacidification

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Roberta Ceriani [Orientador]

Reginaldo Guirardello

Eduardo Augusto Caldas Batista

**Data de defesa:** 30-07-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Carlos Eduardo Sampaio Dantas em 30 de julho de 2018 e aprovada pela banca examinadora composta pelos doutores:

---

Profa. Dra. Roberta Ceriani (UNICAMP – FEQ/DDPP) – Orientadora

---

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (UNICAMP – FEQ/DDPP) – Titular

---

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista (UNICAMP – FEA/DEA) – Titular

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, primeiramente, pela oportunidade de realizar mais um sonho.

Agradeço à professora Roberta Ceriani por ter me aceitado para fazer parte de seu grupo de pesquisa e acreditar em meu trabalho. Agradeço-lhe pela atenção, aprendizado, ajuda e incentivo nas atividades que me ajudaram a crescer como profissional durante esse projeto.

Agradeço também à CAPES e à FAPESP (processo nº 2016/06853-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro.

Por fim, quero agradecer a todos que me acompanharam durante o mestrado: à minha família, pelo constante apoio; aos meus colegas de LPT e de FEQ, pela companhia diária; aos meus colegas de graduação, por me divertirem e não me deixarem se sentir sozinho mesmo à distância; ao Samir, por sempre me alegrar; e à Dona Rosa e à Joyce, por terem me recebido e acolhido com muito carinho em Campinas. Dedico esse trabalho a todos vocês!

## RESUMO

A obtenção de dados experimentais e a modelagem do equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas graxos (ou lipídicos) têm sido constante objeto de estudo nas últimas duas décadas motivados pela crescente produção de biodiesel e processamento de glicerol e de óleos e gorduras para consumo humano. A produção industrial envolve misturas contendo ácidos carboxílicos e graxos, ésteres graxos, álcoois (principalmente metanol e etanol), glicerol, aldeídos, acilglicerol, água e outros compostos orgânicos. Durante o processamento, as etapas de purificação são de extrema importância, pois afetam diretamente a qualidade do produto final, e o conhecimento do ELL para misturas desses compostos, presente ao longo da produção do biodiesel, é de total relevância. Ademais, a extração líquido-líquido representa uma alternativa mais branda a atual forma de purificação de ácidos graxos. O cálculo do ELL, além de ser naturalmente complexo devido à alta não linearidade das equações, apresenta ainda sérias limitações com métodos de contribuição de grupos presentes na literatura, o que inviabiliza projetos de aprimoramento do processo. Nesse sentido, este trabalho teve o objetivo de estudar o método de contribuição de grupos ASOG (*Analytical Solution o Groups*) – ainda inexplorado em sistemas da tecnologia de lipídeos – juntamente com o recente método da Estrutura das Soluções das Equações da Isoatividade (ESEI) para se realizar o cálculo preditivo do ELL. As sub-rotinas foram desenvolvidas em Matlab®. A avaliação foi feita em 440 misturas (3.018 linhas de amarração) retiradas da literatura, contendo os compostos mencionados, típicos desse setor industrial. As interações entre os grupos  $\text{CH}_3\text{xCOOH}$ ,  $\text{OHxCOOH}$ ,  $\text{COOxCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{OxCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{OxCOO}$ ,  $\text{H}_2\text{OxCOOH}$ ,  $\text{COHxCH}_3$ ,  $\text{COHxCOO}$ ,  $\text{OHxCOO}$  e  $\text{CH}_3\text{xC}=\text{C}$  foram reajustadas em uma rotina desenvolvida em Matlab®, o que melhorou a predição da solubilidade dos ácidos graxos, água e aldeídos nas fases óleo e álcool, com exceção dos sistemas contendo ácido carboxílico de cadeia curta e álcoois com cadeias longas. A aplicação do método ESEI, apesar de ser uma forma mais simples de abordar o cálculo do ELL, apresentou problemas de convergência, contornadas aumentando-se o número de estimativas iniciais utilizado, exigindo maior tempo de simulação.

**Palavras-chaves:** Equilíbrio líquido-líquido, isoatividade, ASOG, óleos vegetais, biodiesel, ácidos graxos.

## ABSTRACT

Acquiring experimental data and modeling of liquid-liquid equilibrium (LLE) of fatty (lipid) systems have been constantly under study in the past two decades, motivated by increasing biodiesel production, and processing of glycerol and edible oils/fats. Industrial production involves mixtures composed of carboxylic acids, fatty acids, fatty acid alkyl esters, alcohols (mainly methanol and ethanol), glycerol, aldehydes, acylglycerol, water, and other organic compounds. During processing, purification steps are extremely important, because they affect directly final product quality, and knowledge of LLE for mixtures of these compounds, present throughout biodiesel production, is very relevant. Conversely, liquid-liquid extraction represents a mild alternative for the current way of purification of fatty acids. Besides being naturally complex due to high non-linearity of equations, LLE calculation by means of group contribution methods still has several limitations, hampering projects of process improvements. In this context, this work aimed at evaluating the group contribution method ASOG (Analytical Solution of Groups) – still unexplored for systems of the lipid technology – along with the recently published method Solution Structure of Isoactivity Equations to perform predictive calculation of LLE. Subroutines were created using the Matlab<sup>®</sup>. The evaluation was carried out for a total of 440 mixtures (3018 tie lines) taken from literature, composed by those aforementioned substances, typical of this industrial segment. Interactions between groups  $\text{CH}_3\text{xCOOH}$ ,  $\text{OHxCOOH}$ ,  $\text{COOxCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{OxCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{OxCOO}$ ,  $\text{H}_2\text{OxCOOH}$ ,  $\text{COHxCH}_3$ ,  $\text{COHxCOO}$ ,  $\text{OHxCOO}$  e  $\text{CH}_3\text{xC=C}$  were readjusted in an optimization routine also created in Matlab<sup>®</sup>, which improved solubility prediction of fatty acids, water, and aldehydes in organic and alcohol phases, except in systems containing small chain carboxylic acids and long chain alcohols. The Solution Structure of Isoactivity Equations offered a simpler way to perform LLE calculation, but it showed convergence problems, which could be overcome by increasing the number of initial estimations to initialize the method, demanding more time of simulation.

**Key-words:** Liquid-liquid equilibria, isoactivity, ASOG, vegetable oils, biodiesel, fatty acids.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Energia de Gibbs de um sistema bifásico e binário e suas múltiplas soluções.....	33
<b>Figura 2.</b> Conjunto de pontos que satisfazem o critério de isoatividade. ....	36
<b>Figura 3.</b> Conjunto de soluções da equação da isoatividade para o sistema (1) tetracloreto de carbono (cor vermelha) + (2) 2-propanol (cor verde) + (3) água (cor azul) a 25 °C .....	38
<b>Figura 4.</b> Estrutura das soluções das equações da isoatividade para o sistema (1) tetracloreto de carbono, (2) 2-propanol e (3) água a 25 °C .....	39
<b>Figura 5.</b> Energia de Gibbs das soluções precisas das fases I, II e global para o sistema (1) tetracloreto de carbono, (2) 2-propanol e (3) água a 25 °C .....	40
<b>Figura 6.</b> Modelo de arquivo “.txt” para alimentação dos dados .....	43
<b>Figura 7.</b> Ilustração geométrica da distância do ponto de mistura à linha de amarração .....	47
<b>Figura 8.</b> Publicação de artigo com dados exclusivos de linhas de amarração para o equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos entre os anos de 2014 e 2016. ....	56
<b>Figura 9.</b> Publicações de dados de ELL de sistema graxo por revista nos anos de 2014 e 2016 .....	65
<b>Figura 10.</b> Distribuição das 1.000 soluções obtidas em número de mols para o sistema tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980) .....	73
<b>Figura 11.</b> Energia de Gibbs das soluções precisas para as fases I e II e global para o sistema ternário tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980) .....	74
<b>Figura 12.</b> Distribuição das soluções após exclusão por meio do resíduo absoluto da Eq. 29 para o sistema ternário tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980) .....	76
<b>Figura 13.</b> Energia de Gibbs das soluções após exclusão por meio do resíduo absoluto da Eq. 29 para o sistema ternário tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980).....	76
<b>Figura 14.</b> Desvio quadrático médio (DQM) obtido para as misturas analisadas. ...	80
<b>Figura 15.</b> Diagrama de fases para os sistemas éster graxo + glicerol + água .....	84
<b>Figura 16.</b> Diagrama de fases para as misturas éster graxo + glicerol + álcool .....	85
<b>Figura 17.</b> Diagrama de fases para o sistema 2-metil-2-butanol ou 2-butanol (1) + água (2) + glicerol (3) a 323,2 K (CHÁFER et al., 2014) .....	85
<b>Figura 18.</b> Diagrama de fases em base mássica para os sistemas pseudobinários óleo de soja (1) + álcool (2) nos quais houve formação de fase homogênea: a) metanol (2) (Casas et al., 2014); b) metanol (2) (Andreatta e Arposio, 2014); c) etanol (2) (Andreatta e Arposio, 2014); (●) ASOG; (●) experimental. Diagramas em base mássica. ....	87
<b>Figura 19.</b> Diagrama de fases em base mássica para os sistemas pseudobinários óleo vegetal (1) + álcool (2).....	87
<b>Figura 20.</b> Diagrama de fases para os sistemas com ácido graxo nos quais houve formação de fase homogênea.....	89

<b>Figura 21.</b> Diagrama de fases para os sistemas da categoria 4 com melhores resultados.....	90
<b>Figura 22.</b> Diagramas de fases para as misturas da categoria 4 contendo água....	91
<b>Figura 23.</b> Diagrama de fases para sistemas pseudobinários contendo acetato de etila e dimetilsulfóxido .....	93
<b>Figura 24.</b> Diagrama de fases para misturas contendo glicerol + tert-butil éteres de glicerol.....	93
<b>Figura 25.</b> Diagrama de fases para as misturas contendo compostos aromáticos .	94
<b>Figura 26.</b> Diagrama de fases para os sistemas contendo hidrocarbonetos .....	96
<b>Figura 27.</b> Diagrama de fases para os sistemas pseudobinários contendo hidrocarbonetos.....	97
<b>Figura 28.</b> Diagrama de fases para as misturas contendo aldeídos.....	98
<b>Figura 29.</b> Problemas de convergência do método ESEI no cálculo do ELL.....	103
<b>Figura 30.</b> Comparação entre desvio quadrático médio (DQM) antes e após reajuste de parâmetros.....	111
<b>Figura 31.</b> Energia de Gibbs da composições previstas pelo método Flash e ESEI durante a etapa de ajuste de parâmetros .....	114
<b>Figura 32.</b> Diagrama de fases para os sistemas contendo aldeídos após reajuste de parâmetros .....	115
<b>Figura 33.</b> Diagrama de fases para os sistemas ternários contendo ácido graxo + álcool + óleo vegetal após reajuste .....	116
<b>Figura 34.</b> Diagrama de fases para os sistemas em que houve formação de fase homogênea antes do reajuste .....	117
<b>Figura 35.</b> Diagrama de fases para os sistemas ácido graxo + álcool + óleo vegetal com maior desvio após reajuste .....	118
<b>Figura 36.</b> Diagrama de fases após reajuste de parâmetros para os sistemas óleo de soja (1) + 1,2-butanodiol ou cis-2-buteno-1,4-diol (2) + ácido oleico (3) a 298,15 K (APELBLAT et al., 1996) .....	118
<b>Figura 37.</b> Diagrama de fases após reajuste de parâmetros para os sistemas óleo vegetal + álcool + água + ácido graxo.....	120
<b>Figura 38.</b> Diagrama de fases após reajuste para os sistemas óleo vegetal + álcool + água + ácido graxo com diversos teores de água no solvente.....	121
<b>Figura 39.</b> Diagrama de fases após reajuste para os sistemas ácido graxo + álcool + água (ausência de óleo vegetal ou éster graxo).....	123
<b>Figura 40.</b> Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 1: Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo e/ou álcool <sup>a</sup> .....	163
<b>Figura 41.</b> Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 2: Glicerol + éster + álcool <sup>a</sup> .....	163
<b>Figura 42.</b> Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 3: Alquil éster de ácido graxo ou acilglicerol + álcool + água.....	164
<b>Figura 43.</b> Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 4: Misturas com ácidos (graxos) .....	164
<b>Figura 44.</b> Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 5: Misturas com compostos aromáticos.....	165
<b>Figura 45.</b> Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 6: Misturas com hidrocarbonetos.....	165

<b>Figura 46.</b> Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 7: Misturas com outros compostos .....	166
<b>Figura 47.</b> Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 8: Misturas binárias.....	166
<b>Figura 48.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de girassol refinado (1) + etanol (2) + ácido valérico (3) a 298,15 K (MAY, 2016) .....	203
<b>Figura 49.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de castanha do Pará (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) a 298,2 K (RODRIGUES et al., 2005b) .....	203
<b>Figura 50.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + ácido linoleico (3) a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010).....	204
<b>Figura 51.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de abacate (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) a 298,2 K (RODRIGUES; MEIRELLES, 2008).....	204
<b>Figura 52.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de semente de algodão refinado (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) a 298,2 K (RODRIGUES et al., 2005a).....	205
<b>Figura 53.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) a 298,2 K (RODRIGUES; ANTONIASSI; MEIRELLES, 2003) .....	205
<b>Figura 54.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de <i>Jatropha curcas</i> (1) + etanol (2) + ácido oleico (3) a 288,15 K (SILVA et al., 2010a) .....	206
<b>Figura 55.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de farelo de arroz (TAG) (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) + DAG (4) + MAG (5) a 318,15 K (SHIOZAWA et al., 2015) <sup>1</sup> .....	206
<b>Figura 56.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de farelo de arroz (TAG) (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) + DAG (4) + MAG (5) a 303,15 K (SHIOZAWA et al., 2015) <sup>1</sup> .....	207
<b>Figura 57.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (TAG) (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) + DAG (4) + MAG (5) a 318,15 K (SHIOZAWA et al., 2015) <sup>1</sup> .....	207
<b>Figura 58.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico comercial (4) a 298,15 K (ANSOLIN et al., 2013).....	208
<b>Figura 59.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de <i>Jatropha curcas</i> (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico (4) a 298,15 K (SILVA et al., 2010a).....	208
<b>Figura 60.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de <i>Jatropha curcas</i> (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico (4) a 318,15 K (SILVA et al., 2010a).....	209
<b>Figura 61.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + água (3) + ácido linoleico (4) a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010)....	209
<b>Figura 62.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico comercial (4) a 303,15 K (MOHSEN-NIA; MODARRESS; NABAVI, 2008b).....	210
<b>Figura 63.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de abacate (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico comercial (4) a 298,2 K (RODRIGUES; MEIRELLES, 2008).....	210
<b>Figura 64.</b> Diagrama de fases para o sistema óleo de castanha do Pará (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico comercial (4) a 298,2 K (RODRIGUES et al., 2005b).....	211

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação das misturas do banco de dados.....	57
<b>Tabela 2.</b> Identificação dos componentes nas misturas (pseudo)binárias e multicomponentes do banco de dados.....	58
<b>Tabela 3.</b> Aplicação de teste de qualidade nos sistemas do banco de dados.....	62
<b>Tabela 4.</b> Métodos utilizados na modelagem do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos do banco de dados.....	63
<b>Tabela 5.</b> Modelagem do equilíbrio líquido-líquido por tipo de sistema.....	64
<b>Tabela 6.</b> Forma de apresentação dos dados de equilíbrio líquido-líquido na literatura.....	65
<b>Tabela 7.</b> Comparação entre os $R^2$ calculados e apresentados na literatura para os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1945).....	66
<b>Tabela 8.</b> Resultado dos testes de qualidade dos dados (pseudo)ternários.....	70
<b>Tabela 9.</b> Dados experimentais com desvio elevado segundo o teste do balanço de massa de Marcila, Ruiz e García (1995).....	71
<b>Tabela 10.</b> Misturas por categorias e seus desvios.....	80
<b>Tabela 11.</b> Energia de Gibbs para sistemas em que houve predição de formação de fase homogênea para uma ou mais linhas de amarração.....	101
<b>Tabela 12.</b> Energia de Gibbs para os sistemas em que houve formação de duas fases para todas as linhas de amarração.....	101
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros de interação de grupo do método ASOG após reajuste ...	110
<b>Tabela 14.</b> Desvio quadrático médio após reajuste de parâmetros.....	112
<b>Tabela 15.</b> Número de linha de amarração fora do teste de qualidade de acordo com as referências utilizadas.....	150
<b>Tabela 16.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema 3-metoxi-propionitrilo (1) + água (2) (SORENSEN et al., 1979a).....	153
<b>Tabela 17.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema triclorometano (1) + perfluorheptano (2) (SORENSEN et al., 1979a).....	153
<b>Tabela 18.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema glicerol (1) + 2-butanona (2) (SORENSEN et al., 1979a).....	153
<b>Tabela 19.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema tetraclorometano (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980).....	154
<b>Tabela 20.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema hexano (1) + hexadecanoado de metila (2) + acetonitrila (3) a 20 °C (SORENSEN et al., 1980).....	154
<b>Tabela 21.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema heptano (1) + triclorometanol (2) + anília a 18 °C (SORENSEN et al., 1980).....	155
<b>Tabela 22.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-hexano (1) + n-octano (2) + benzeno (3) + sulfolano (4) a 25 °C (CHEN et al., 2000).....	156
<b>Tabela 23.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-octano (1) + tolueno (2) + xileno (3) + sulfolano (4) a 25 °C (CHEN et al., 2000).	156

<b>Tabela 24.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-hexano (1) + n-octano (2) + benzeno (3) + tolueno (4) + sulfolano (5) a 25 °C (CHEN et al., 2000) .....	157
<b>Tabela 25.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-heptano (1) + dodecano (2) + benzeno (3) + tolueno (4) + furfural (5) a 45 °C (KUMMAR et al., 2013) .....	157
<b>Tabela 26.</b> Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-hexano (1) + n-heptano (2) + tolueno (3) + m-xileno (4) + sulfolano (5) a 25 °C (CHEN et al., 2001a) .....	158
<b>Tabela 27.</b> Parâmetros de interação de grupo do método ASOG .....	159
<b>Tabela 28.</b> Número de átomos por molécula e por grupo para o cálculo das componentes entálpicas e entrópicas do método ASOG .....	161
<b>Tabela 29.</b> Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura .....	167
<b>Tabela 30.</b> Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de ajuste .....	191
<b>Tabela 31.</b> Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de validação .....	197

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

ASOG	<i>Analytical Solution of Groups</i>
BDCGB-LPT-ELL	Banco de Dados de Compostos Graxos e Biodiesel do Laboratório de Propriedades Termodinâmica para o Equilíbrio Líquido-Líquido
DAG	Diacilglicerol
DQM	Desvio quadrático médio
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ESEI	Estrutura das Soluções das Equações de Isoatividade
LL	Líquido-Líquido
MAG	Monoacilglicerol
ND	Não disponível
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NRTL	<i>Non-Random-Two-Liquid Model</i>
TAG	Triacilglicerol
TPD	<i>Tangent Plane Distance</i> (critério da distância do plano tangente)
UNIFAC	<i>Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quasichemical</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

### LETRAS LATINAS:

$a$	Coeficiente da equação da distância do ponto de mistura à linha de amarração
$a_i$	Atividade do componente $i$
$a_{kl}$	Parâmetro de grupo de Wilson
$b$	Coeficiente da equação da distância do ponto de mistura à linha de amarração
$c$	Coeficiente da equação da distância do ponto de mistura à linha de amarração
$const_H$	Coeficiente linear do teste de Hand (1930)
$const_{OT}$	Coeficiente linear do teste de Othmer-Tobias (1942)
$e_{ji}$	Energia de interação entre as moléculas $i$ e $j$
$E_{ji}$	Energia do parâmetro
$f_i$	Fugacidade com componente $i$ puro
$f^\circ$	Fugacidade no estado padrão
$\hat{f}_i^{id}$	Fugacidade do componente $i$ na mistura ideal
$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente $i$ na mistura
$FO_1$	Função objetivo da primeira etapa de otimização
$FO_2$	Função objetivo da segunda etapa de otimização
$FO_3$	Função objetivo utilizada na segunda etapa de ajuste de parâmetros
$g_{ID}^j$	Energia livre de Gibbs da fase ideal ( $ID$ ) $j$ , sendo $j = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$g_{Ex}^j$	Energia livre de Gibbs em excesso ( $Ex$ ) da fase $j$ , sendo $j = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$G$	Energia livre de Gibbs total da mistura
$G^j$	Energia livre de Gibbs da fase $j$ , sendo $j = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$h$	Distância do ponto de mistura à linha de amarração
$k_H$	Coeficiente angular do teste de Hand (1930)
$k_{OT}$	Coeficiente angular do teste de Othmer-Tobias (1942)

$K_i$	Razão entre os coeficientes de atividade do componente $i$ na fase 1 e fase 2
$m_{kl}$	Parâmetro de interação entre os grupos $k$ e $l$
$m_{p,q}^{ajuste}$	Parâmetros de interação entre os grupos $p$ e $q$ do ASOG para ajuste
$m_{p,q}^0$	Valor inicial do parâmetro de interação entre os grupos $p$ e $q$ do método ASOG para ser ajustado
$M$	Número de linhas de amarração de um sistema
$M^j$	Massa da fase $j$ , sendo $j = PM$ (ponto de mistura), $I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$n_{p,q}^{ajuste}$	Parâmetros de interação entre os grupos $p$ e $q$ do ASOG para ajuste
$n_{p,q}^0$	Valor inicial do parâmetro de interação entre os grupos $p$ e $q$ do método ASOG para ser ajustado
$n_{kl}$	Parâmetro de interação entre os grupos $k$ e $l$
$n_i$	Número de mols total do componente $i$ na mistura
$n_i^j$	Número de mols do componente $i$ na fase $j$ , sendo $j = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$n^j$	Número de mols total da fase $j$ , sendo $j = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$N$	Número total de componentes de um sistema
$p$	Grupo do método ASOG para ser ajustado
$q$	Grupo do método ASOG para ser ajustado
$P$	Pressão
$P^\circ$	Pressão no estado padrão
$R$	Constante universal dos gases
$R^2$	Coeficiente de determinação do ajuste linear dos testes de qualidade
$T$	Temperatura
$w_{ij}$	Fração mássica do componente $i$ na fase rica em $j$
$w_i^j$	Fração mássica do componente $i$ na fase $j$ , sendo $j = PM$ (ponto de mistura), $I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$w_{j,i}^{k,exp}$	Fração molar do componente $i$ na linha de amarração $j$ na fase $k$ , sendo $k = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2). Valor experimental ( $exp$ ) obtido na literatura

$w_{j,i}^{k,calc}$	Fração molar do componente $i$ na linha de amarração $j$ na fase $k$ , sendo $k = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2). Valor calculado ( <i>calc</i> ) por meio do método ASOG
$w_{kji}^{m,exp}$	Fração mássica do componente $i$ da linha de amarração $j$ do conjunto de dados experimentais ( <i>exp</i> ) $k$ na fase $m$ , sendo $m = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$w_{kji}^{m,calc}$	Fração mássica do componente $i$ da linha de amarração $j$ do conjunto de dados calculado pelo método ASOG ( <i>calc</i> ) $k$ na fase $m$ , sendo $m = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$x_i$	Fração molar do componente $i$
$x_i^j$	Fração molar do componente $i$ na fase $j$ , sendo $j = I$ (fase 1), $II$ (fase 2) ou $PM$ (ponto de mistura)
$x_{kji}^m$	Fração molar do componente $i$ da linha de amarração $j$ do conjunto de dados experimentais $k$ na fase $m$ , sendo $m = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$X_l$	Fração do grupo $l$ na mistura
$y$	Ordenada dos testes de qualidade calculada a partir dos dados experimentais
$y_{calc}$	Ordenada dos testes de qualidade calculada a partir dos coeficientes da linearização
$\bar{y}$	Média da ordenada dos testes de qualidade calculada a partir dos dados experimentais ( $y$ )

### LETRAS GREGAS:

$\alpha$	Parâmetro do termo de regularização da $FO_3$
$\alpha_i$	Função definida para simplificação da derivada do coeficiente de atividade da componente entálpica do método ASOG
$\alpha_{ji}$	Parâmetro de não-aleatoriedade
$\beta_k$	Função definida para simplificação da derivada do coeficiente de atividade dos grupos do método ASOG presentes na mistura
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade
$\gamma_i^{FH}$	Coefficiente de atividade da contribuição combinatorial

$\gamma_i^G$	Coeficiente de atividade da contribuição residual
$\gamma_i^j$	Coeficiente de atividade do componente $i$ na fase $j$ , sendo $j = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$\gamma_{kji}^m$	Coeficiente de atividade do componente $i$ da linha de amarração $j$ do conjunto de dados experimentais $k$ na fase $m$ , sendo $m = I$ (fase 1) ou $II$ (fase 2)
$\Gamma_k$	Coeficiente de atividade do grupo $k$
$\Gamma_k^{(i)}$	Coeficiente de atividade do grupo $k$ no meio líquido puro da molécula $i$
$\delta$	Parâmetro do termo de regularização da $FO_3$
$\theta_i$	Função definida para simplificação da derivada do coeficiente de atividade da componente entrópica do método ASOG
$\mu_i$	Potencial químico do componente $i$
$\vartheta_i^{FH}$	Número de átomos (exceto hidrogênio) da molécula $i$ na contribuição combinatorial
$\vartheta_{ki}$	Número de átomos total (exceto hidrogênio) do grupo $k$ na molécula $i$ na contribuição residual
$\sigma$	Resíduo da isoatividade
$\tau_{ji}$	Parâmetro de interação adimensional
$\Psi$	Razão entre o número de mols da fase líquida 1 e da mistura total

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	25
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	26
3.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	26
<b>3.1.1. Utilização da isoatividade como critério de equilíbrio</b> .....	26
<b>3.1.2. O método de contribuição de grupos ASOG como forma alternativa para se calcular o coeficiente de atividade</b> .....	29
<b>3.1.3. Métodos tradicionais para a determinação das composições em ELL</b> ...	32
<b>3.1.4. Estrutura das Soluções das Equações da Isoatividade</b> .....	35
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	41
4.1. ATUALIZAÇÃO DO BANCO DE DADOS BDCGB-LPT-ELL DE CORRÊA ET AL. (2014).....	41
4.2. ARQUIVO PARA DADOS DE ENTRADA A RESPEITO DAS MISTURAS ANALISADAS DO BANCO DE DADOS .....	41
4.3. TESTES DE QUALIDADE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	44
4.4. CÁLCULO DA ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE ISOATIVIDADE.....	47
4.5. ANÁLISE DA CAPACIDADE PREDITIVA DO MÉTODO ASOG .....	50
4.6. ESTRUTURA DO PROGRAMA DE AJUSTE DE PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS .....	51
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	55
5.1. ATUALIZAÇÃO DO BANCO DE DADOS .....	55
5.2. APLICAÇÃO DOS TESTES DE QUALIDADE .....	66
5.3. VALIDAÇÃO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DA ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DA ISOATIVIDADE.....	72
5.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DO MÉTODO ASOG .....	78
<b>5.4.1. Análise dos resultados para os sistemas típicos da indústria do biodiesel</b> .....	83
<b>5.4.2. Análise dos resultados para os sistemas contendo ácidos graxos</b> .....	88
<b>5.4.3. Análise dos resultados para os sistemas restantes</b> .....	91
5.5. DESEMPENHO DO MÉTODO DAS ESTRUTURAS DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DA ISOATIVIDADE (ESEI).....	99
5.6. REAJUSTE DE PARÂMETROS DO MÉTODO ASOG.....	107
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	124
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	126

<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	127
<b>APÊNDICE A – CÁLCULO DO FLASH LÍQUIDO-LÍQUIDO ISOTÉRMICO</b> .....	143
<b>APÊNDICE B – APLICAÇÃO DO TESTE DE ESTABILIDADE DE FASES</b> .....	146
B.1 – EXPLICAÇÃO DO TESTE DO HESSIANO .....	146
B.2 – DERIVADA DO MÉTODO ASOG .....	147
<b>APÊNDICE C – RESULTADOS DOS TESTES DE QUALIDADE</b> .....	150
<b>APÊNDICE D – REPRODUÇÃO DE DADOS DA LITERATURA COM A METODOLOGIA DE LI ET AL. (2016a)</b> .....	152
D.1 – SISTEMAS BINÁRIOS.....	153
D.2 – SISTEMAS TERNÁRIOS.....	154
D.3 – SISTEMAS QUATERNÁRIOS .....	156
<b>APÊNDICE E – DADOS PARA APLICAÇÃO DO MÉTODO ASOG</b> .....	159
<b>APÊNDICE F – PERFIL DOS DESVIOS DE CADA MISTURA POR CATEGORIA</b> .....	163
<b>APÊNDICE G – DESVIOS OBTIDOS PARA AS MISTURAS ANALISADAS</b> ....	167
<b>APÊNDICE H – DESVIOS OBTIDOS ANTES E APÓS REAJUSTE DE PARÂMETROS PARA O BANCO DE AJUSTE E DE VALIDAÇÃO</b> .....	191
<b>APÊNDICE I – DIAGRAMA DE FASES PARA SISTEMAS APÓS REAJUSTE</b> .....	203
I.1. – DIAGRAMAS DE FASE APÓS REAJUSTE PARA OS SISTEMAS ÁCIDO CARBOXÍLICO + ÁLCOOL + ÓLEO VEGETAL OU ÉSTER GRAXO.....	203
I.2. – DIAGRAMAS DE FASE APÓS REAJUSTE PARA OS SISTEMAS ÁCIDO CARBOXÍLICO + ÁLCOOL + ÁGUA + ÓLEO VEGETAL OU ÉSTER GRAXO.....	208

## 1. INTRODUÇÃO

O constante crescimento social e desenvolvimento tecnológico exigem um consumo continuamente crescente de energia e alimentos. Os combustíveis fósseis representaram em 2015 cerca de 81% da matriz energética mundial – considerando o petróleo, o carvão e o gás natural (ONU, 2018) – sendo as fontes majoritárias de abastecimento energético terrestre, apesar de seus efeitos climáticos e ambientais catastróficos e da especulação de uma possível escassez devido a não serem renováveis. A biomassa, por ser renovável e proporcionar menor impacto ambiental, tem ganhado destaque como matéria-prima para produção de energia. Um de seus produtos é o óleo vegetal, do qual se podem produzir biodiesel além de alimentos, tendo o potencial de se tornar um dos pilares da economia no futuro.

No processo de produção de biodiesel e óleos/gorduras para consumo humano, as etapas de separação e purificação desempenham um papel fundamental, pois afetam diretamente a qualidade do produto final. Na produção de biodiesel, após a reação de transesterificação, a primeira etapa de separação consiste na formação de duas fases líquidas por meio de decantação ou centrifugação (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011). A fase superior, rica em biodiesel, precisa ser purificada para remoção de impurezas – tais como álcool, água, catalisador e glicerol – sendo feita normalmente por uma etapa de lavagem (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2011).

Já em relação à produção de óleo/gordura para consumo humano, o objetivo dos processos de purificação é a remoção de compostos que contribuam para o aumento da acidez ou confirmam propriedades sensoriais indesejadas ao produto final, como sabor ou odor inadequados. Essas substâncias são cetonas, aldeídos, ésteres, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos de cadeia curta e ácidos graxos livres. Tradicionalmente, a eliminação delas ocorre via desacidificação química (neutralização com soda cáustica) ou desacidificação física e desodorização por *stripping*, empregando altas temperaturas e níveis elevados de vácuo (até 473 K e pressões menores que 1 kPa). Esses processos geram diversos efeitos colaterais, como a reação de saponificação, oxidação do óleo, perda de compostos nutracêuticos (antioxidantes) e de óleo neutro, além da formação de compostos carcinogênicos, como o 3-monocloropropano-1,2-diol. Dessa forma, a extração líquido-líquido vem sendo estudada como um processo alternativo mais brando na

remoção de ácidos graxos livres (BATISTA et al., 1999a,1999b; RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007) e de compostos da oxidação lipídica, em especial os aldeídos (HOMRICH; CERIANI, 2016; HOMRICH et al., 2017; JORQUEIRA; HOMRICH; CERIANI, 2014) e ácidos carboxílicos de cadeia curta (MAY; CERIANI, 2016).

O contínuo desenvolvimento e otimização de processos de extração líquido-líquido requer o uso de recursos computacionais e, portanto, ferramentas precisas e confiáveis para o cálculo de propriedades termofísicas e, sobretudo, do coeficiente de atividade. Ao contrário da indústria do petróleo, a indústria de processamento de lipídeos (oleoquímica) avançou apenas recentemente na modelagem de propriedades termofísicas e no uso de simuladores comerciais, como o PRO/II e o Aspen Plus<sup>®</sup>, no desenvolvimento de processos e produtos (SARUP, 2015). Isso porque as misturas graxas envolvidas não podiam até então ser modeladas com acurácia suficiente para projetos de engenharia (SARUP, 2015). Assim, apesar do grande volume de mercado e importância da tecnologia de lipídeos, a aplicação da simulação como ferramenta auxiliar no aprimoramento de processos e produtos já existentes ou no desenvolvimento de novas alternativas é ainda limitada (SANTOS; GERBAUD; ROUX, 2014). De fato, dados experimentais de propriedades chaves na modelagem e simulação computacional de processos da indústria de óleos/gorduras e biodiesel não estão largamente disponíveis na literatura aberta ou em bases de dados de compostos químicos, fato associado ao custo e/ou à indisponibilidade de compostos puros, bem como à complexidade das misturas envolvidas (SANTOS; GERBAUD; ROUX, 2014; SARUP, 2015). Em especial, é dado destaque para a carência de dados de propriedades com dependência da temperatura, como pressão de vapor, densidade, capacidade calorífica e tensão superficial (SANTOS; GERBAUD; ROUX, 2014).

A modelagem do equilíbrio líquido-líquido na literatura está amplamente baseada nos modelos moleculares NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) para o cálculo do coeficiente de atividade. No entanto, a aplicação desses modelos em sistemas graxos é desfavorecida pela alta quantidade de compostos naturalmente presentes nas misturas industriais, exigindo assim parâmetros de interação molecular entre todos os pares de moléculas – o que, frequentemente, ainda é escasso na literatura. Assim, a aplicação de métodos de contribuição de grupos se torna bastante atraente para esses sistemas, uma vez

que poucos grupos são capazes de modelar as diversas combinações de compostos mais frequentes nesse tipo de indústria. De fato, Ceriani et al. (2009, 2011, 2013) desenvolveram métodos de contribuição de grupos para a predição de propriedades termofísicas de compostos graxos (ácidos, ésteres, álcoois e acilgliceróis), como pressão de vapor, calor de vaporização, viscosidade e calor específico baseados em apenas 7 grupos funcionais: CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, COOH, CH=CH, COO, OH e CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>.

Os estudos envolvendo métodos de contribuição de grupos aplicados a sistemas graxos são menos frequentes na literatura e estão quase exclusivamente baseados no método UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) e suas variações: UNIFAC-LLE (MAGNUSSEN, 1981), UNIFAC-Dortmund (WEIDLICH; GMEHLING, 1987), UNIFAC-Lyngby (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987), UNIFAC-HIR (HIRATA et al., 2013) e UNIFAC-NIST-modificado (KANG, DIKY, FRENKEL, 2015). Suas utilizações em trabalhos da literatura revelam a necessidade de aprimoramento dessas ferramentas já que frequentemente resultam em predições equivocadas de miscibilidade parcial ou total, solubilidades de compostos nas fases em equilíbrio destoantes das observadas experimentalmente ou até mesmo a falta de parâmetros de interação de grupos. Essas observações valem também para contribuições recentes e especificamente desenvolvidas para esses sistemas, como as de Hirata et al. (2013) e de Bessa et al. (2016). Nesses estudos, os autores realizaram um reajuste e uma reparametrização do método UNIFAC original (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) baseando-se em sistemas de desacidificação e biodiesel, respectivamente. O reajuste de parâmetros para os sistemas contendo ácido graxo + óleo vegetal + álcool + água apresentou um desvio de 1,93% em relação ao valor de 6,23% com os parâmetros da literatura da época. O grupo criado para representar os triacilgliceróis – CH<sub>5/3</sub>OCO – resultou num desvio de 2,09%, mostrando um desempenho levemente inferior à parametrização já existente (HIRATA et al., 2013). Já o trabalho de Bessa et al. (2016) envolveu o banco de desacidificação e de biodiesel. Com a criação do grupo OHGly para representar as hidroxilas da molécula de glicerol e de acilgliceróis parciais, os desvios obtidos para o banco de biodiesel foi 2,69% frente a 4,27% do UNIFAC-LLE, 6,50% do UNIFAC-HIR e 3,66% para um reajuste dos grupos tradicionais do método UNIFAC. O trabalho também reiterou o problema da abrangência e precisão do método UNIFAC, pois ao reajustar os parâmetros baseados em um banco de biodiesel, o método não apresentou bons resultados

para o banco de ácidos, enquanto que o UNIFAC-HIR, ajustado com o banco de ácidos, não gerou resultados satisfatórios em um banco de biodiesel. Além disso, a predição da solubilidade de ácidos de cadeias menores também é inexata na fase solvente por meio do UNIFAC-HIR (MAY, 2016) e errônea para os sistemas óleo de soja refinado + ácido acético ou etil lactato, predizendo homogeneidade para sistemas parcialmente miscíveis experimentalmente (HOMRICH et al., 2017).

Em contrapartida à maior popularidade do UNIFAC, o método de contribuição de grupos ASOG (KOJIMA; TOCHIGI, 1979) é uma alternativa com acurácia comparável e aplicável aos mesmos conjuntos de substâncias químicas (AZNAR et al., 1997). Este método foi objeto de estudo em cálculos preditivos de sistemas envolvendo hidrofluoréteres (TOCHIGI et al., 2002; YOSHIDA et al., 2007), tetrahidropirano (UNO et al., 2008) e sistemas binários e ternários contendo líquidos iônicos (ROBLES; CISTERNAS, 2015a, 2015b, AL-RASHED et al., 2014). No entanto, sua avaliação preditiva no ELL de sistemas graxos multicomponentes foi ainda pouco explorada, estando presente em apenas dois trabalhos da literatura (BATISTA et al., 1999a; DO CARMO et al., 2014), mostrando, porém, resultados positivos. Do Carmo et al. (2014) revelaram que este método mostrou melhor performance que o UNIFAC-LLE na modelagem de sistemas contendo trioleína + ácido oleico ou esteárico + etanol e ligeiramente inferior a esta mesma versão do UNIFAC para sistemas contendo óleo vegetal + ácido oleico comercial + etanol. Já na modelagem de sistemas contendo biodiesel + glicerol + metanol ou etanol, o ASOG superou a capacidade preditiva dos métodos UNIFAC, UNIFAC-LLE e até modelos moleculares como o NRTL e UNIQUAC, sendo ultrapassado apenas pelo método UNIFAC-Dortmund.

Além de bons métodos para se determinar o coeficiente de atividade, o cálculo preditivo do ELL também exige bons algoritmos para se certificar que a composição calculada é de fato a mais correta segundo princípios termodinâmicos. Dessa forma, Li et al. (2016a) desenvolveram uma nova metodologia com o intuito de superar a necessidade de algoritmos complexos ou problemas de convergência provenientes dos tradicionais métodos de determinação do ELL – minimização da energia de Gibbs e aplicação das equações de isoatividade (*flash* isotérmico líquido-líquido, também conhecido como método do  $K$ ), respectivamente. Essa metodologia, cujo nome é Estrutura das Soluções das Equações da Isoatividade (*Solution Structure of Isoactivity Equation*, ESEI), foi validada pelos autores em diversos

sistemas pseudoternários e pseudoquaternários e consiste em resolver as equações de isoatividade sob restrição de balanço de massa. Em seguida, ocorre a exclusão das soluções com alto desvio de isoatividade e análise das soluções restantes que, para um sistema bifásico, são as soluções simétricas (sistema homogêneo) e as “soluções exatas” (solução correta para o sistema). Essas ocorrem repetidamente com as composições invertidas entre as fases e também possuem a menor energia de Gibbs dentre as respostas obtidas.

Dessa forma, tendo em vista a importância econômica dos sistemas graxos e a grande necessidade de desenvolvimento de ferramentas computacionais de grande precisão nessa área, esse trabalho visou à aplicação e à análise da capacidade preditiva do método de contribuição de grupos ASOG juntamente com a metodologia ESEI na modelagem do ELL de misturas binárias e multicomponentes, envolvendo compostos de interesse na tecnologia de lipídeos, sendo eles, biodiesel/ésteres graxos, ácidos graxos, glicerol e óleos/gorduras. O trabalho envolveu a criação de um abrangente banco de dados de ELL da literatura, a partir do qual se pode caracterizar o perfil de estudos que têm sido feitos voltados a essas misturas, e a aplicação de testes de qualidade de Hand (1930), Othmer-Tobias (1942), balanço de massa (MARCILA; RUIZ; GARCÍA, 1995) e distância do ponto de mistura à linha de amarração (ANTON; RORRES, 2005). Após os cálculos preditivos, identificaram-se as principais oportunidades de melhoria na aplicação do ASOG e desenvolveu-se uma rotina também em Matlab<sup>®</sup> para a realização de novo ajuste de parâmetros, a fim de aprimorar sua capacidade preditiva.

Assim, este trabalho objetivou contribuir com o desenvolvimento de uma ferramenta preditiva capaz de ser aplicada na simulação e otimização de processos voltados a sistemas graxos. Esse tipo de ferramenta, quando provê resultados confiáveis, se torna a base de projetos de desenvolvimento de processos em engenharia, pois permite uma rápida realização de cálculo de propriedades de substâncias e do comportamento de misturas nas condições desejadas, ainda que não haja informações experimentais.

## 2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como principal objetivo avaliar o desempenho do método de contribuição de grupos ASOG (KOJIMA; TOCHIGI, 1979) no cálculo dos coeficientes de atividade para a modelagem preditiva do ELL de misturas de interesse na tecnologia de lipídeos. Como algoritmo para a realização desses cálculos, utilizou-se o método ESEI (Li et al., 2016). Propôs-se ainda o desenvolvimento de uma rotina de ajuste de parâmetros em Matlab® para aprimoramento da aplicação do método ASOG por meio do reajuste dos valores dos parâmetros de interação dos grupos já existentes.

Desta forma, para que esses objetivos fossem alcançados, propuseram-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Atualizar o banco de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do grupo de pesquisa do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT/FEQ/UNICAMP) para sistemas comumente encontrados na tecnologia de lipídeos (BDCGB-LPT-ELL, de Corrêa et al., 2014), considerando publicações a partir de janeiro/2014 até dezembro/2016;
- b) Buscar na literatura aberta os parâmetros de interação de grupos do método ASOG mais recentes para a montagem da matriz de parâmetros que contemplem os compostos do banco de dados;
- c) Avaliar a qualidade dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do banco BDCGB-LPT-ELL atualizado por meio dos testes de Hand (1930), Othmer-Tobias (1942), Marcila, Ruiz e García (1995) e Anton e Rorres (2005).
- d) Desenvolver um programa de simulação computacional baseado no método ESEI para cálculo do equilíbrio líquido-líquido utilizando o *software* Matlab®;
- e) Avaliar a capacidade preditiva do método ASOG, com os parâmetros de interação de grupos mais recentes publicados na literatura aberta e o desempenho do método ESEI nesse tipo de cálculo;
- f) Desenvolver um programa de otimização baseado nos trabalhos de Stragevitch e D'Ávila (1997) e Stragevitch (1997) em Matlab® para reajuste dos parâmetros de interação de grupos e aprimoramento do método ASOG voltado para sistemas de interesse da tecnologia de lipídeos

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

##### 3.1.1. Utilização da isoatividade como critério de equilíbrio

O estado de equilíbrio termodinâmico químico e físico representa um conhecimento fundamental no desenvolvimento de processos industriais, uma vez que ele impõe limites no avanço de uma reação ou separação de componentes. Por exemplo, em um reator, uma reação química pode se estender até atingir a conversão de equilíbrio e, similarmente, a separação máxima obtida em correntes que saem de cada estágio de uma coluna de destilação ou extração é aquela referente à composição do equilíbrio entre as fases ali existentes. Consequentemente, não se pode obter uma separação que torne as composições das correntes mais puras do que a composição de equilíbrio sem alguma outra intervenção. Para que o processo avance, é necessário operá-lo a outras condições de temperatura, pressão ou até mesmo composição. Dessa forma, entender os fundamentos do equilíbrio termodinâmico, bem como saber determinar os valores de variáveis de processos nesse estado se torna uma ferramenta extremamente valiosa em etapas de *design* e otimização industrial.

No equilíbrio termodinâmico de fases não há gradiente de temperatura, pressão ou potencial químico, o que implica na ausência de transferência espontânea de calor, quantidade de movimento e massa, respectivamente (TOSUN, 2013). Assim, essas grandezas são iguais em todas as fases, como mostrado nas Eqs.1-3:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (1)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad (2)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi, \quad i = 1,2,3 \dots, N \quad (3)$$

nas quais  $T$  é a temperatura,  $P$  é a pressão,  $\mu_i$  é o potencial químico de cada componente  $i$  nas fases I, II, ...,  $\pi$  e  $N$  corresponde ao número total de componentes.

Embora macroscopicamente o sistema se mostre estático, a nível molecular, há uma dinâmica ocorrendo, representada pela passagem contínua de moléculas entre as fases. A tendência de “escape” de uma molécula de um meio para o outro é igual entre todas as fases (BAUMAN, 1978). Assim, o número de moléculas atravessando a interface entre elas é igual em ambos os sentidos, o que resulta num fluxo de massa nulo, mantendo o equilíbrio (BAUMAN, 1978).

Uma maneira matematicamente mais simples de se definir o potencial químico (LUPIS, 1983) e generalizada a todos os tipos de fases é por meio do conceito de fugacidade (Eq. 4). Apesar de ser um artifício matemático, é possível abstrair-lhe um significado mais físico ao se considerá-lo como a tendência do “escape” da molécula na fase em que ela se encontra. Como será mostrada adiante, no equilíbrio, essa tendência de escape é igual entre fases, assim como o é a fugacidade de cada componente.

$$(d\mu_i)_T = RT(d\ln\hat{f}_i)_T \quad (4)$$

na qual  $\mu_i$  é o potencial químico do componente  $i$ ;  $T$  é a temperatura;  $R$  é a constante universal dos gases e  $\hat{f}_i$  é a fugacidade do componente  $i$  na mistura.

A Eq. 5 é resultado da integral da Eq. 4 entre dois estados que se diferem apenas na pressão (LUPIS, 1983). Assumindo-se o mesmo estado padrão para cada substância em todas as fases – normalmente,  $P^\circ = 1 \text{ atm}$  e  $f^\circ = 1 \text{ atm}$  (LUPIS, 1983) – e que, no equilíbrio, todo o sistema se encontra na mesma temperatura, a Eq. 6 é resultado direto das Eqs. 3 e 5 e revela o princípio da isofugacidade.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P^\circ) + RT\ln(\hat{f}_i/f^\circ) \quad (5)$$

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (6)$$

nas quais  $P$  é a pressão do sistema;  $P^\circ$  é a pressão do estado padrão;  $f^\circ$  é a fugacidade no estado padrão; e  $I$  e  $II$  correspondem, respectivamente, às fases 1 e 2 em equilíbrio.

Quando se misturam substâncias diferentes, o resultado pode ser uma solução com comportamento ideal ou não ideal. Enquanto na ideal, a fugacidade de

cada componente é diretamente proporcional à sua fração molar e à sua fugacidade como componente puro nas mesmas condições de pressão e temperatura da mistura (Eq. 7), seu valor apresenta outro comportamento na não ideal, ou seja, se afasta da idealidade. Uma modelagem adequada desses tipos de mistura requer a consideração desse afastamento, mensurado pelo coeficiente de atividade, cuja definição é dada na Eq. 8. Em uma mistura ideal, seu valor é unitário para qualquer composição, enquanto ele se torna função da temperatura, pressão e composição nas misturas não ideais (LUPIS, 1983).

Uma vez que as fases se encontram sob a mesma temperatura e pressão – condição necessária do equilíbrio – a fugacidade do componente puro é a mesma em ambos os lados da igualdade. Logo, considerando que a atividade é definida como o produto entre a fração molar e o coeficiente de atividade, o princípio da isoatividade (Eq. 9) como condição necessária ao equilíbrio de fases é obtido de imediato a partir da Eq. 6.

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (7)$$

$$\gamma_i \equiv \hat{f}_i / \hat{f}_i^{id} = \hat{f}_i / x_i f_i \quad (8)$$

$$(x_i \gamma_i)^I = (x_i \gamma_i)^{II} \quad (9)$$

nas quais  $\hat{f}_i^{id}$  é a fugacidade do componente  $i$  em uma mistura ideal;  $x_i$  é a fração molar;  $f_i$  é a fugacidade do componente  $i$  puro; e  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade.

A resolução da Eq. 9 consiste em uma das formas de se calcularem as composições do ELL. Sua aplicação depende de modelos ou métodos para o cálculo do coeficiente de atividade com elevada capacidade de representar as não idealidades do meio para se garantir a convergência para composições tão próximas quanto possível de resultados reais. Além disso, sua resolução também depende de bons algoritmos para se garantir que o resultado obtido, dentre todos os possíveis, seja o mais adequado segundo critérios termodinâmicos.

### ***3.1.2. O método de contribuição de grupos ASOG como forma alternativa para se calcular o coeficiente de atividade***

Há na literatura diversos modelos e métodos para o cálculo do ELL. As duas abordagens mais frequentes são a utilização de modelos moleculares e de métodos preditivos baseados no conceito de contribuição de grupos.

Dentro da primeira abordagem – a mais comum – os dois modelos de maior destaque são o NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e o UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Ambos são encontrados em vários estudos de sistemas graxos e apresentam resultados de modelagem de elevada acurácia (ANSOLIN et al., 2013; VOLL et al., 2013; BASSO, 2013; KANDA; VOLL; CORAZZA, 2013; LEE; LO; LIN, 2010a; MAZUTTI et al., 2013; PINHEIRO et al., 2014). Apesar de apresentarem equacionamento mais simples frente aos métodos de contribuição de grupos, sua aplicabilidade se torna mais limitada, uma vez que dependem de parâmetros binários de interação energética entre moléculas, determinados a partir de dados experimentais. Tendo em vista a grande variedade de misturas existentes de interesse industrial, a quantidade de parâmetros requerida é elevada e a modelagem se torna cada vez mais comprometida, devido à dificuldade ou à indisponibilidade de dados experimentais envolvendo uma dada classe de compostos.

A segunda abordagem de maior frequência está baseada no conceito de contribuição de grupos. Uma mistura líquida é vista como um aglomerado de grupos, que constituem as moléculas presentes, e as propriedades dessa fase são resultantes das interações entre esses grupos. Essas interações têm caráter aditivo (MUZENDA, 2013) e são consideradas independentes de outros grupos – uma abordagem não necessariamente válida, porém capaz de gerar boas aproximações (AZNAR et al., 1997). Dentro dessa abordagem, o método mais comum é o UNIFAC, que tem sido objeto de estudo há anos na tentativa de aprimorar sua aplicação em várias versões, tais como: UNIFAC-original (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) UNIFAC-LL (MAGNUSSEN, 1981), UNIFAC-Dortmund (WEIDLICH; GMEHLING, 1987), UNIFAC-Lyngby (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987), UNIFAC-HIRATA (HIRATA et al., 2013), e NIST-modified-UNIFAC (KANG; DIKY; FRENKEL, 2015).

O ASOG é um outro método de contribuição de grupos de uso menos recorrente em relação ao UNIFAC e ainda pouco explorado na tecnologia de lipídeos. Ele foi primeiramente apresentado por Derr e Deal (1969) e posteriormente redefinido por Kojima e Tochigi (1979). Assim como o UNIFAC, o método ASOG considera que o coeficiente de atividade é resultado de uma contribuição combinatorial (ou entrópica), devido à diferença entre tamanho das moléculas (MUZENDA, 2013; AZNAR et al., 1997; KOJIMA; TOCHIGI, 1979) e uma contribuição residual (ou entálpica), devido às interações entre os pares de grupos das moléculas (AZNAR et al., 1997; WILSON; DEAL, 1962). A porção combinatorial é baseada na teoria de Flory-Huggins para soluções atérmicas de moléculas de tamanhos desiguais (MUZENDA, 2013; AZNAR et al., 1997; WILSON; DEAL, 1962), enquanto a porção residual está baseada no conceito de solução de grupos de Derr e Deal (1969). Assim, o coeficiente de atividade de um composto  $i$  é dado pela Eq. 10:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G \quad (10)$$

em que  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade;  $\gamma_i^{FH}$  é a contribuição combinatorial e  $\gamma_i^G$  é a contribuição residual.

O termo combinatorial é dado pela Eq. 11:

$$\ln \gamma_i^{FH} = \ln \frac{\vartheta_i^{FH}}{\sum_j \vartheta_j^{FH} x_j} + 1 - \frac{\vartheta_i^{FH}}{\sum_j \vartheta_j^{FH} x_j} \quad (11)$$

na qual  $\vartheta_j^{FH}$  é o número de átomos diferentes de hidrogênio na molécula  $i$  e  $x_j$  é a fração molar do componente  $j$  na fase líquida.

O termo residual é dado pela Eq. 12:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k \vartheta_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (12)$$

em que  $\vartheta_{ki}$  é o número de átomos, exceto hidrogênio do grupo  $k$  na molécula  $i$ ;  $\Gamma_k$  é coeficiente de atividade do grupo  $k$ ; e  $\Gamma_k^{(i)}$  é o coeficiente de atividade do grupo  $k$  em uma fase com apenas moléculas  $i$  nas mesmas condições

da mistura em questão (MUZENDA, 2013; AZNAR et al., 1997; WILSON; DEAL, 1962).

O coeficiente de atividade do grupo  $k$  (Eq. 13) é função apenas da fração deste grupo na mistura líquida e se baseia na equação de Wilson (AZNAR et al., 1997; KOJIMA; TOCHIGI, 1979).

$$\ln \Gamma_k = - \ln \sum_l X_l a_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}} \quad (13)$$

na qual  $a_{kl}$  é o parâmetro de interação de grupo referente aos grupos  $k$  e  $l$ , sendo que o parâmetro inverso,  $a_{lk}$ , possui normalmente um valor diferente;  $X_l$  representa a fração do grupo  $l$  na solução, dada pela Eq. 14.

$$X_l = \frac{\sum_i x_i \vartheta_{li}}{\sum_i x_i \sum_k \vartheta_{ki}} \quad (14)$$

Os parâmetros de grupos de Wilson  $a_{kl}$  e  $a_{lk}$  são função apenas da temperatura. Para calculá-los, também é necessário conhecer o par de parâmetros de grupos  $m_{kl}$  e  $n_{kl}$  entre os grupos indicados em seus subíndices. Por meio da Eq. 15, pode-se determinar o parâmetro de interação de grupos  $a_{kl}$ :

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (15)$$

em que  $T$  é a temperatura,  $m_{kl}$  e  $n_{kl}$  são os pares de parâmetros de interação de grupos independentes da temperatura.

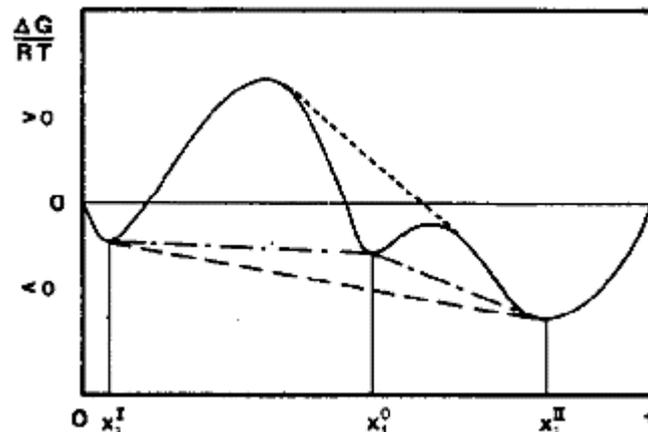
Os pares de parâmetros de interação de grupo do ASOG são também ajustáveis a dados experimentais, assim como os parâmetros dos modelos moleculares. No entanto, uma vez que esses parâmetros representam a interação entre grupos – e não entre moléculas – sua aplicação pode ser estendida a outras misturas cujas moléculas são compostas pelos mesmos grupos para se calcularem propriedades ou dados de equilíbrio. Dessa forma, eles permitem a realização de cálculos preditivos, o que amplia sua aplicação e os torna uma ferramenta bastante atraente em trabalhos de desenvolvimento de processos, sobretudo na área de sistemas graxos, na qual muitos sistemas envolvem grupos similares. Essa ampla

aplicação requer cuidado de que o método seja capaz de gerar resultados preditivos precisos em relação aos dados experimentais. Por isso, trabalhos verificando a validade de parâmetros da literatura são de grande importância, junto com uma possível melhora em sua aplicação, por meio de regressão de parâmetros baseada em amplos bancos de dados para tentar assegurar uma maior abrangência do uso dos novos parâmetros.

### **3.1.3. Métodos tradicionais para a determinação das composições em ELL**

O algoritmo escolhido para se calcularem as composições de fases líquidas em equilíbrio é tão importante quanto bons métodos e modelos de cálculo de isoatividade. Enquanto a isoatividade é apenas um critério necessário ao estado de equilíbrio, a solução numérica que representa a menor energia de Gibbs para o sistema é, de fato, a condição suficiente para tal estado, e o algoritmo utilizado deve ser capaz de encontrá-la. A Figura 1 ilustra um comportamento da energia de Gibbs de um sistema bifásico e binário em função da composição. Quatro possíveis soluções numéricas são observadas e todas cumprem o critério da isoatividade, porém apenas uma é fisicamente correta. De imediato, observa-se que uma delas é formada por pontos de máximo da curva de energia do sistema. Já as outras duas errôneas englobam o ponto de mínimo local posicionado no centro da figura, gerando duas fases com composições  $(x_1^I, x_1^0)$  e  $(x_1^0, x_1^{II})$ . A composição correta corresponde àquela cuja tangente significa uma minimização da energia global do sistema e que, no caso, geram as fases de frações molares  $(x_1^I, x_1^{II})$ . Para facilitar a compreensão visual, um sistema binário foi escolhido, mas a explicação é válida para a superfície de energia de Gibbs formada por sistemas multicomponentes, nas quais se tem planos tangentes às composições corretas e não mais retas tangentes.

**Figura 1.** Energia de Gibbs de um sistema bifásico e binário e suas múltiplas soluções



Soluções: (- - -) pontos de máximo; (-.-.-) pontos de mínimo local; (- - -) solução verdadeira, correspondendo ao mínimo global.

**Fonte:** SØRENSEN et al., 1979

O cálculo das composições de fases líquidas em equilíbrio é feito tradicionalmente por meio de duas metodologias: 1) resolução do critério da isoatividade (*flash* isotérmico líquido-líquido ou método do valor do  $K$ ); 2) minimização da energia de Gibbs (Li et al., 2015; Li et al., 2016a; Marcila et al., 2015; Michelsen, 1982; Sorensen et al., 1979).

Segundo o primeiro método, para um sistema de duas fases líquidas ( $I$  e  $II$ ) em equilíbrio, o critério da isoatividade é expresso de acordo com a Eq. 9

$$(x_i \gamma_i)^I = (x_i \gamma_i)^{II} \quad (9)$$

em que  $x_i$  é a fração molar do composto  $i$ ;  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do composto  $i$ ; e  $I$  e  $II$  referem-se às fases líquidas em equilíbrio termodinâmico.

Simultaneamente, restrições segundo um balanço de massa para o sistema devem ser resolvidas. Uma explicação detalhada dessa metodologia se encontra no Apêndice A desse trabalho. Apesar de ser numericamente mais fácil de resolver e apresentar uma modelagem mais simples e de menor esforço computacional (Li et al., 2016a), esse método tem sido desconsiderado por diversos autores, pois representa uma condição necessária – e não suficiente – ao equilíbrio de fases e apresenta uma alta sensibilidade ao valor da estimativa inicial da composição utilizada para se iniciar o processo iterativo de cálculo (Marcila et al.,

2015). Para sistemas binários, ele apresenta boa convergência para a solução correta, porém, em sistemas multicomponentes, a convergência se torna um processo mais complicado, e a minimização da Energia de Gibbs se torna mais aconselhável (Marcila et al., 2016). A resolução da Eq. 9, como mostrada, também representa os pontos estacionários da energia de Gibbs do sistema (Figura 1), mas não os distingue entre ponto de mínimo (local ou global), máximo ou sela, e um teste de estabilidade é necessário para essa caracterização.

Um conjunto de pontos representando a composição de uma fase líquida estável é um ponto de mínimo na superfície formada pela energia de Gibbs. O teste do Hessiano pode ser aplicado para a classificação desse ponto (SORENSEN et al., 1979c; LI et al., 2014). Assim, para uma determinada solução da Eq. 9, se a matriz hessiana for definida positiva, ou seja, seus autovalores (LI et al., 2014) forem positivos, a função é convexa no ponto, caracterizando-o como um ponto de mínimo. Esse teste, portanto, exclui soluções que representam ponto de máximo e de sela, mas não distingue mínimos locais de globais. Conseqüentemente, uma solução de mínimo local pode ser adotada como correta – o que é termodinamicamente errado e ela não representa a composição real da fase líquida – ou, no caso da existência de diversas soluções, pode não ser possível escolher a que representa o mínimo global em detrimento das que são mínimos locais apenas por meio desse teste (LI et al., 2014), exigindo o cálculo e comparação da energia de Gibbs dessas soluções para a escolha correta. O uso desse critério de estabilidade junto com o critério da isofugacidade no cálculo da composição do ELL acaba requerendo o mesmo tempo computacional que o método da minimização da energia de Gibbs (SORENSEN et al., 1979b).

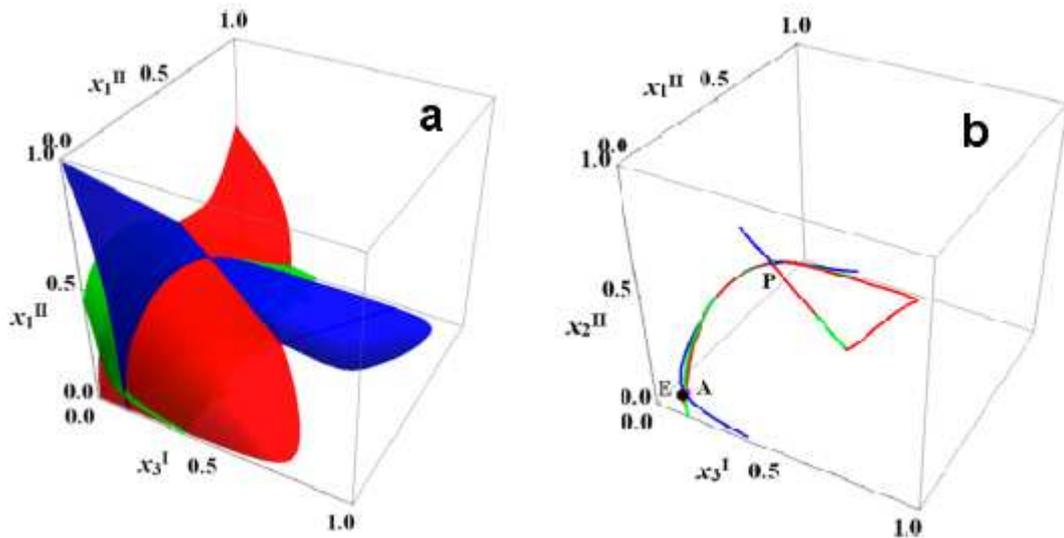
O método da minimização da energia de Gibbs satisfaz a condição necessária e suficiente para o equilíbrio de fases e tem sido utilizado com mais frequência nos cálculos de ELL (LI et al., 2014; Marcila et al., 2015). A alta não linearidade da equação, devido aos modelos de coeficiente de atividade, exige maior esforço computacional para resolução. De forma semelhante ao critério da isoatividade, há aqui também a possibilidade de se encontrar um mínimo local e não global, assumindo-se uma solução incorreta como sendo a que representa o sistema experimental (LI et al., 2014; LI et al., 2016a; MARCILA et al., 2015). Assim, esse método vem sendo aplicado seguido de um critério de estabilidade conhecido como Distância do Plano Tangente – ou *Tangent Plane Distance (TPD)* (LI et al., 2014; LI

et al., 2016A; MARCILA et al., 2015). Michelsen (1982) descreve alguns passos essenciais do desenvolvimento desse critério e apresenta algumas formas de implementá-lo. Segundo Michelsen (1982), o teste é aplicável a sistemas com uma ou mais fases e requer que o hiperplano tangente à composição que representa a estabilidade de uma ou mais fases não intercepte a superfície formada pela energia de Gibbs. Quando diversas fases coexistem em equilíbrio, um plano tangente comum às composições dessas fases deve existir satisfazendo a condição citada (Marcila et al., 2015). Na Figura 1, observa-se que a tangente comum aos pontos de máximos e mínimos locais, se prolongada, interceptaria a curva de energia, contrariando o teste. A tangente formada pelo ponto de mínimo global é a única que realmente atende ao TPD.

#### **3.1.4. Estrutura das Soluções das Equações da Isoatividade**

A fim de contornar os problemas mostrados pelos métodos tradicionais, uma outra abordagem dada à determinação da composição de fases líquidas em equilíbrio foi desenvolvida por Li et al. (2014) e aprimorada em Li et al. (2016a), incluindo nesse último trabalho a minimização da energia de Gibbs. Apoiados no critério da isoatividade, pela simplicidade e menor esforço computacional (LI et al., 2014), o estudo dos autores se concentrou na estrutura das respostas dessa equação e numa forma de classificá-las e separá-las até que a solução correta fosse encontrada. O sistema analisado em seu trabalho foi retirado da base de dados DECHEMA (SORENSEN et al., 1980) e consiste em uma mistura bifásica ternária a 25 °C de tetracloreto de carbono (1), 2-propanol (2) e água (3). Para que o sistema tenha grau de liberdade zero, uma composição teve seu valor fixo e outras duas foram reescritas por meio de balanço de massa, restando três composições como variáveis e três equações de isofugacidade. Um mil estimativas iniciais foram dadas com as variáveis assumindo valores entre 0 e 1 e as soluções foram analisadas. Na Figura 2, encontram-se as superfícies formadas pelo conjunto de pontos que satisfazem os três critérios de isoatividade. As interseções dessas superfícies representam as soluções em comum entre as três equações.

**Figura 2.** Conjunto de pontos que satisfazem o critério de isoatividade.



- a) Superfície formada pelos pontos que solucionam as equações de isoatividade para os compostos tetracloreto de carbono (cor vermelha), 2-propanol (cor verde) e água (cor azul) a 25 °C; b) Pontos que satisfazem as três equações simultaneamente.

**Fonte:** Li et al., 2014

Li et al. (2014) utilizam então um critério baseado no resíduo da razão entre as atividades das fases em equilíbrio para cada substância e classificam as soluções restantes em três tipos: I) soluções exatas, cujos resíduos são próximos à zero (totalizando três no exemplo estudado); II) soluções simétricas, cujos pontos formam a reta na Figura 1b; III) soluções aproximadas, cujos resíduos são variáveis e baixos. Aplicando o teste do Hessiano, os autores conseguiram eliminar uma das três soluções exatas, e a identificação da solução correta foi feita por meio do critério da solubilidade, ou seja: a fase 1 deve ser a rica no componente 1 e a fase 2 rica no componente 2. Os autores propõem, portanto, o seguinte algoritmo para se determinar a composição do ELL: 1) resolver o critério da isoatividade com 1000 estimativas iniciais sob restrição de balanço de massa; 2) eliminar soluções aproximadas usando o critério do resíduo; 3) reconhecer e eliminar as soluções simétricas; 4) escolher a solução exata por meio do critério da solubilidade; 5) verificar a convexidade da solução (opcional).

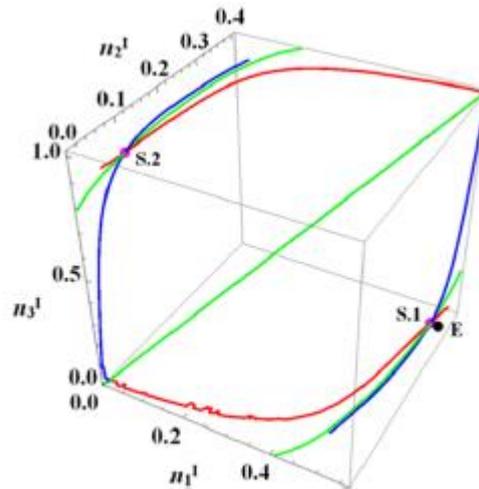
Apesar dos autores chegarem à solução correta, Marcila et al. (2015) criticaram o trabalho de Li et al. (2014). As razões mencionadas são a já existência

de um método para se identificar a solução correta – referindo-se ao teste da Distância do Plano Tangente – e a utilização do critério da solubilidade mútua para se identificar a solução exata. Marcila et al. (2015) dizem que este critério é questionável, pois: 1) falsas soluções podem se encontrar próximas à solução correta e assim, esse critério não seria aplicável; 2) a solubilidade entre componentes pode mudar consideravelmente com a adição de uma nova substância na mistura.

Em um segundo trabalho, o qual foi utilizado nessa pesquisa, Li et al. (2016a) propuseram uma modificação em sua metodologia de análise da estrutura das soluções das equações da isoatividade. As estimativas iniciais agora não são mais feitas com base na composição de uma fase, mas sim no número de mols de cada componente em uma das fases, com o número total de mols de cada substância fixo (Li et al., 2016a). O cálculo da energia de Gibbs também é feito nessa nova metodologia a fim de se mostrar que a solução encontrada possui a menor energia, satisfazendo o critério termodinâmico necessário e suficiente. Uma explicação detalhada desse novo método se encontra na seção 4.4 desse trabalho.

Em Li et al. (2016a), a equação da isoatividade ainda é resolvida com 1000 estimativas iniciais para o mesmo sistema descrito anteriormente e as soluções são analisadas. De forma análoga, Li et al. (2016a) perceberam que há um conjunto de soluções que satisfaz as três equações simultaneamente. A Figura 3 representa esse conjunto.

**Figura 3.** Conjunto de soluções da equação da isoatividade para o sistema (1) tetracloreto de carbono (cor vermelha) + (2) 2-propanol (cor verde) + (3) água (cor azul) a 25 °C.



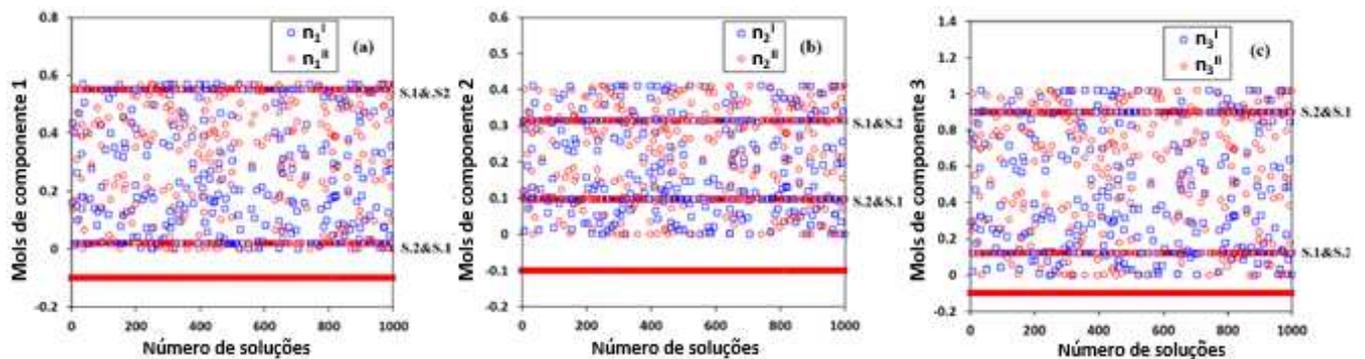
O ponto *E* representa a solução experimental, enquanto que os pontos S.1 e S.2 foram calculados e representam a mesma solução exata de forma inversa.

**Fonte:** Li et al., 2016

Por meio do mesmo cálculo de resíduo feito anteriormente, excluem-se as soluções que apresentam resíduos mais elevados e os autores nomearam as soluções restantes de *accurate solution* – ou, sob livre tradução, soluções precisas – que se dividem em duas: (1) soluções simétricas (triviais), apresentando a mesma composição nas duas fases; (2) solução exata, que corresponde à solução que representa a resposta experimental. A solução simétrica é dada pelos pontos da diagonal do cubo da Figura 3, enquanto a solução exata são os pontos S1 e S2, que apresentam as mesmas composições, porém em fases invertidas. Nessa mesma figura, o ponto E corresponde à composição experimental. A solução simétrica e a exata ocorreram 244 e 175 vezes, respectivamente, totalizando 419 soluções precisas (Li et al., 2016). Ou seja, de um total de 1000 estimativas, houve uma probabilidade de encontrar a solução exata em 17,5 % delas. As soluções precisas ocorreram diversas vezes com suas composições sempre constantes. Para as soluções simétricas, no entanto, o número de mols de cada fase varia, enquanto que, para a solução exata, ele é sempre o mesmo. Os autores também criaram a Figura 4 para ilustrar esse comportamento das respostas. Nela, mostra-se o valor do número de mols de cada substância em cada fase para cada solução, e fica

evidente o comportamento constante da solução exata – gerando as linhas horizontais – e variável das soluções simétricas – dado pelos pontos aleatórios nessa figura. As soluções excluídas receberam o valor de  $-0.1$ , gerando a linha horizontal mais abaixo. As outras duas linhas superiores ocorrem devido à solução exata aparecer com composição inversa entre as fases 1 e 2.

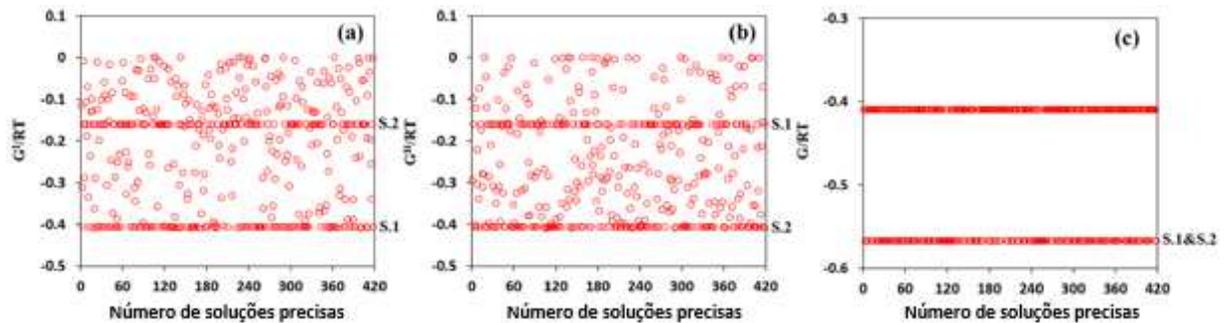
**Figura 4.** Estrutura das soluções das equações da isoatividade para o sistema (1) tetracloreto de carbono, (2) 2-propanol e (3) água a 25 °C



**Fonte:** Li et al., 2016 (adaptada)

Os autores também avaliaram o valor da energia de Gibbs para todas as soluções precisas para verificar seu comportamento e se a solução identificada como exata apresenta de fato o menor valor dentre as calculadas. A Figura 5 foi criada pelos autores para se ilustrar o comportamento obtido. As soluções simétricas apresentaram energia de Gibbs variada nas fases 1 e 2 – explicando os pontos aleatórios nas Figuras 5a-c –, mas quando as energias de Gibbs das fases conjugadas são somadas, elas apresentam sempre o mesmo valor total, sendo a faixa horizontal superior na Figura 5c. Já as soluções exatas mostraram sempre o mesmo valor de energia de Gibbs, uma vez que ocorrem sempre com o mesmo número de mols, justificando a formação das linhas horizontais nas Figuras 5a-c. Ocorre a formação de duas linhas, pois, conforme já exposto, essa solução apresenta composição invertidas entre as fases 1 e 2. A energia de Gibbs total das soluções exatas apresenta o menor valor, correspondendo à horizontal inferior na Figura 5c.

**Figura 5.** Energia de Gibbs das soluções precisas das fases I, II e global para o sistema (1) tetracloreto de carbono, (2) 2-propanol e (3) água a 25 °C



a) Energia das soluções exatas e simétricas para a fase I; b) Energia das soluções exatas e simétricas para a fase II; c) Energia total das soluções exatas e simétricas.

**Fonte:** Li et al., 2016 (adaptada)

O método ESEI foi avaliado em 12 sistemas multicomponentes (ternários, quaternários e quinários) com o modelo NRTL e calculou as composições de fases corretamente (Li et al., 2016), tornando-o atrativo. Os autores, no entanto, não o aplicaram em sistemas binários. Esse trabalho se propôs a utilizá-lo no ELL de sistemas graxos, classe de compostos diferentes dos testados pelos autores, juntamente com o método de contribuição de grupo ASOG em misturas com dois a seis componentes, trazendo uma abordagem mais abrangente. Por estar baseado no princípio da isoatividade com restrições impostas pelo balanço de massa e considerar diretamente a energia das soluções, o método requer menos esforço computacional devido ao menor número de operações e a não haver a necessidade de se classificarem as soluções encontradas como ponto de mínimo global, local ou de sela. Ele exige também um algoritmo menos robusto do que o tradicional método da minimização da energia de Gibbs seguido pelo critério da Distância do Plano Tangente (*Tangent Plane Distance - TPD*).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. ATUALIZAÇÃO DO BANCO DE DADOS BDCGB-LPT-ELL DE CORRÊA ET AL. (2014)

A atualização e a extensão do banco de dados de ELL foram feitas através do sistema de referências de periódicos eletrônicos disponível em todas as unidades da UNICAMP, bem como do sistema de bibliotecas da UNICAMP. A principal plataforma de busca foi o *Web of Science*, pois permite acesso às revistas de conteúdo científico mais importantes na área. Em cada pesquisa, seus filtros de busca foram ajustados para limitar os resultados obtidos ao intervalo de tempo desejado nesse trabalho, e uma nova combinação de palavra chave envolvendo *liquid-liquid equilibr\** junto com outros termos comuns na área foi testada. Após identificação de um artigo com conteúdo pertinente ao trabalho, seus dados foram inseridos ao BDCGB-LPT-ELL (Corrêa et al., 2014).

### 4.2. ARQUIVO PARA DADOS DE ENTRADA A RESPEITO DAS MISTURAS ANALISADAS DO BANCO DE DADOS

A primeira etapa do desenvolvimento das rotinas necessárias em Matlab® para cálculo do ELL consistiu na criação de uma forma bastante organizada de inserir o elevado número de dados experimentais do banco no *software* a fim de facilitar sua identificação, evitar a relação entre dados e artigos trocados, e proporcionar a leitura e utilização desses dados por todas as rotinas desenvolvidas nesse projeto. Assim, criou-se um arquivo de extensão “.txt” para representar cada artigo do banco. Esse tipo de arquivo é compatível com o *software* utilizado e gera a vantagem de poder ser aberto e editado em qualquer computador, ainda que este não contenha o Matlab®.

Cada arquivo “.txt” foi nomeado de acordo com uma numeração dada a cada artigo do banco de dados ao qual ele se refere. Todas as informações necessárias a respeito de um sistema em si e para a aplicação do cálculo de composição de fases por meio do método ASOG (KOJIMA; TOCHIGI, 1979) e para os testes de qualidade foram inseridas.

As informações iniciais inseridas nos arquivos “.txt” são um resumo do título do artigo e o nome do seu autor principal para se deixar claramente evidenciado a qual trabalho ele se refere, evitando confusões. Em seguida, o arquivo contém: número total de sistemas publicados no artigo em questão; dados do tipo de mistura – (pseudo)binária, (pseudo)ternária, (pseudo)quaternária ou (pseudo)quinária; tipo de diagrama ternário – tipo 1,2 ou 3, de acordo com Sorensen et al. (1979b); se houve e qual foi a aplicação de métodos/equações de estado, identificados pela primeira letra do nome de cada método – UNIFAC (U), ASOG (A), SAFT (S), CPA-EoS (C) e GCA-EoS (G); quais os componentes na mistura, identificados de forma numérica; número de componentes; número de linhas de amarração; temperatura da mistura; massa molecular dos componentes presentes; composições em base mássica globais, da fase leve e da fase pesada; quantos e quais grupos do ASOG de acordo com Tochigi et al. (1990) são necessários na modelagem da mistura em questão; e números de átomos para cálculo da contribuição entrópica e entálpica do método. Todos os dados citados são colocados na mesma ordem até que todos os sistemas de um artigo tenham sido considerados. A Figura 6 apresenta um modelo de arquivo “.txt” utilizado para representar um artigo. Para que o Matlab® possa abrir esses arquivos e extrair suas informações, os comandos *fopen* e *fscanf* são utilizados. Para os sistemas (pseudo)binários, o arquivo sofre uma pequena mudança na forma de representar a temperatura, pois cada valor desta se associa a uma composição. Assim, ao invés de um único valor, é inserido um vetor contendo todos seus valores experimentais.

Uma outra vantagem que esse tipo de inserção de dados experimentais proporcionou foi a flexibilidade para se fazerem as simulações, pois permite “rodar” quaisquer conjuntos de artigos que se deseja. Além disso, com pequenas alterações em como os dados estão no arquivo, é possível escolher quais sistemas e *tie lines* são simuladas.

**Figura 6.** Modelo de arquivo “.txt” para alimentação dos dados

```

PredLLEsystVegOilFattyAcidAndGlycerol → Nome do artigo
Batista A → Nome do autor principal
NS=5 → Número de sistemas
Ternario → Tipo de mistura
Diagrama=1 → Tipo de diagrama
MCG=AU → Método de contribuição de grupo
Compostos=4813 → Compostos presentes
ncolunas=3 → Número de compostos
nlinhas=5 → Número de linhas
T=293.15 → Temperatura
885.44 46.0688 282.47 → Massa molecular
0.4269 0.5451 0.0280 }
0.4048 0.5428 0.0524 } Composição global
0.4029 0.5203 0.0768 }
0.4014 0.4973 0.1013 }
0.3801 0.4931 0.1268 }
0.8388 0.1397 0.0215 }
0.7937 0.1628 0.0435 } Composição da fase óleo
0.7407 0.1924 0.0669 }
0.6820 0.2316 0.0864 }
0.5953 0.2925 0.1122 }
0.0489 0.9196 0.0315 }
0.0648 0.8770 0.0582 } Composição da fase solvente
0.0842 0.8286 0.0872 }
0.1216 0.7681 0.1103 }
0.1827 0.6839 0.1334 }

ngrupos=5 → Número de grupos dos ASOG
1 2 6 12 13 → Identificação dos grupos
63 3 20 → Número de átomos em cada molécula
47.8 2 15 }
6 0 2 } Número de átomos total de cada grupo em cada
0 1 0 } molécula
9 0 0 }
0 0 3 }

```

**Fonte:** Autoria própria

As composições foram sempre inseridas de acordo com a seguinte sequência: o primeiro composto era o predominante na fase óleo – normalmente um glicérido ou éster graxo; o segundo composto era o predominante na fase pesada – normalmente um álcool (etanol ou metanol) ou água; e o terceiro composto (e os demais para misturas (pseudo)quaternárias ou (pseudo)quinárias) eram aqueles considerados como soluto ou presentes em menores quantidades. Essa sequência é importante para a plotagem de diagramas durante a rotina de cálculo de composição de fases, pois os eixos dos diagramas são fixos em relação aos componentes. Dessa forma, a rotina “chama” esses componentes corretamente, pois eles estão sempre na mesma ordem, e os plota em seus devidos lugares. Essa sequência também é fundamental para a aplicação dos testes de qualidade, pois o soluto e os

componentes predominantes em cada fase são variáveis que devem ser inseridas em lugares específicos durante o processo de linearização de acordo com as equações de cada teste e, portanto, dessa forma, sabe-se que cada componente está sendo identificado corretamente e inserido para cálculo no lugar certo.

A massa molar é um dado fundamental durante a modelagem, pois os cálculos de ELL são feitos em base molar. No entanto, ela nem sempre foi dada em cada artigo. Quando apresentada, ela foi utilizada como dada pelo autor. Do contrário, seu valor precisou ser retirado da literatura ou calculado de acordo com as seguintes situações: i) se os compostos presentes estavam claramente identificados, as massas molares foram retiradas da literatura e utilizadas (caso em que a abordagem do pseudo componente não foi necessária); ii) foi necessário adotar a abordagem de um pseudocomponente. Assim, se o autor apresentasse quais eram as substâncias e suas proporções na mistura a ser representada pelo pseudocomponente, uma massa molar média foi calculada por meio do somatório do produto da massa molar e fração molar de cada componente. Em seguida, a substância de maior fração molar foi adotada como o pseudocomponente da mistura. Se o autor não mencionasse essas informações, procurava-se no banco de dados alguma outra referência que as apresentasse para possibilitar a determinação de uma massa molar média e do pseudocomponente.

#### 4.3. TESTES DE QUALIDADE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Uma vez que os dados experimentais foram utilizados para testar e aprimorar a capacidade preditiva do método ASOG, é fundamental a verificação *a priori* de sua qualidade. Assim, quatro testes de natureza diferente foram aplicados aos sistemas do banco e seus resultados comparados.

Os testes de Hand (1930) e Othmer e Tobias (1942) foram aplicados apenas aos sistemas (pseudo)ternários e consistem em ajustar uma reta aos dados experimentais de composição de fases, conforme mostrado nas Eqs. 16 e 17 respectivamente. O teste de Hand (1930) é destinado a sistemas nos quais o solvente e o diluente possuem baixa solubilidade, e o soluto está presente em baixa concentração em ambas as fases, enquanto o teste de Othmer e Tobias (1942) é voltado a sistemas compostos por líquidos muito imiscíveis. Os ajustes foram feitos

em Matlab® por meio do comando *polyfit*. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que revela a qualidade do ajuste e, conseqüentemente dos dados, foi calculado por meio da Eq. 18, programada no *software*.

$$\log(w_{23}/w_{33}) = k_H \cdot \log(w_{23}/w_{33}) + const_H \quad (16)$$

$$\log(1 - w_{33}/w_{33}) = k_{OT} \cdot \log(1 - w_{11}/w_{11}) + const_{OT} \quad (17)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y - y_{calc})^2}{\sum(y - \bar{y})^2} \quad (18)$$

nas quais:  $w_{ij}$  é a fração mássica do componente  $i$  na fase rica em  $j$ ;  $k_H$  e  $const_H$  são os coeficientes angular e linear da equação da reta do teste de Hand (H) respectivamente;  $k_{OT}$  e  $const_{OT}$  são os coeficientes angular e linear da equação da reta do teste de Othmer-Tobias (OT) respectivamente;  $y$  e  $y_{calc}$  correspondem ao lado esquerdo das Equações (16) e (17), calculados com os valores de composição experimental e pela regressão (por meio do comando *polyval* em Matlab®) respectivamente; e  $\bar{y}$  corresponde à média dos valores de  $y$ .

O teste de Marcila, Ruiz e Garcia (1995) está baseado em um balanço de massa e consiste em calcular o desvio entre a massa total do sistema medida no ponto de mistura e a massa total do sistema dada pela soma das massas de cada fase que o compõe, calculadas por meio de um balanço de massa. Os autores indicam que um desvio superior a 0,5% representa uma baixa qualidade dos dados experimentais. Dessa forma, sabendo-se experimentalmente a massa no ponto de mistura e as frações mássicas de cada fase, é possível montar o seguinte sistema de equações para um sistema bifásico ternário (Eqs. 19a-c):

$$M^{PM} \cdot w_1^{PM} = M^I \cdot w_1^I + M^{II} \cdot w_1^{II} \quad (19a)$$

$$M^{PM} \cdot w_2^{PM} = M^I \cdot w_2^I + M^{II} \cdot w_2^{II} \quad (19b)$$

$$M^{PM} \cdot w_3^{PM} = M^I \cdot w_3^I + M^{II} \cdot w_3^{II} \quad (19c)$$

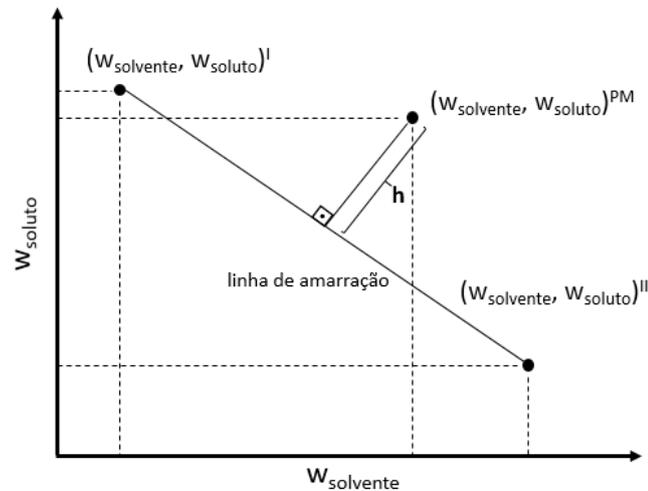
nas quais  $M^{PM}$ ,  $M^I$  e  $M^{II}$  correspondem às massas totais do ponto de mistura, da fase I e da fase II respectivamente;  $w_i^j$  corresponde à fração mássica com componente  $i$  ( $i=1,2$  ou  $3$ ) nas fases I ou II ( $j=I$  ou  $II$ ).

Segundo Marcila, Ruiz e Garcia (1995), o balanço de massa assume a forma matricial  $M = BP$ , sendo:  $M$  a matriz formada pelas frações no ponto de mistura;  $B$  a matriz formada pelas frações mássicas das duas fases; e  $P$  a matriz formada pelas massas das duas fases. Após manipulação, isola-se  $P$  (Eq. 20) e seus valores podem ser calculados por meio de ajuste de mínimos quadrados (MARCILA; RUIZ; GARCIA, 1995). A soma deles representa a massa total calculada para o sistema e é comparada à massa total experimental ( $M^{PM}$ ).

Como não é comum que trabalhos da literatura contenham a massa total experimental, o método foi adaptado para aplicação nesse trabalho. Assim, o vetor  $P$  é considerado, na verdade, como sendo a razão entre a massa de cada fase e a massa total do sistema. Portanto, a soma de seus elementos deve possuir valor unitário e, caso o desvio obtido seja superior em 0,5% em relação a esse valor, a linha de amarração em questão é considerada de baixa qualidade.

O último teste usado nesse trabalho foi aplicado a sistemas (pseudo)binários e (pseudo)ternários e consiste em medir a distância entre o ponto de mistura e a linha de amarração a qual ele originou (ANTON; RORRES, 2005). Como a linha de amarração passa sobre o ponto de mistura, idealmente, a distância entre eles deveria ser zero. A Figura 7 ilustra a base desse teste, mostrando a distância  $h$  do ponto de mistura a uma linha de amarração. Dessa forma, quanto maior seu valor, menor a qualidade do dado experimental. A distância é calculada pelas Eq. 20a-d.

**Figura 7.** Ilustração geométrica da distância do ponto de mistura à linha de amarração



**Fonte:** baseado em de Oliveira e Aznar, 2011

$$h = \frac{|aw_{solvente}^{PM} + bw_{soluto}^{PM} + c|}{\sqrt{a^2 + b^2}} \quad (20a)$$

$$a = w_{soluto}^I - w_{soluto}^{II} \quad (20b)$$

$$b = w_{solvente}^{II} - w_{solvente}^I \quad (20c)$$

$$c = w_{solvente}^I w_{soluto}^{II} - w_{solvente}^{II} w_{soluto}^I \quad (20d)$$

nas quais  $h$  corresponde à distância do ponto de mistura à linha de amarração;  $w$  é a fração mássica do solvente ou soluto no ponto de mistura (PM), fase 1 (I) ou fase 2 (II); e  $a$ ,  $b$  e  $c$  correspondem aos coeficientes da equação da distância do ponto de mistura à linha de amarração.

#### 4.4. CÁLCULO DA ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE ISOATIVIDADE

A base do algoritmo de Li et al. (2016a) está mostrada na Eq. 9, a qual representa o princípio da isoatividade. Para facilitar a demonstração do método, será assumido um sistema ternário, e a extensão para sistemas binários, quaternários, quinários ou com mais componentes se dá de forma análoga. Para os três componentes na mistura, deduzem-se as Eqs. 21a-c a partir Eq. 9:

$$x_1^I \gamma_1^I = x_1^{II} \gamma_1^{II} \quad (21a)$$

$$x_2^I \gamma_2^I = x_2^{II} \gamma_2^{II} \quad (21b)$$

$$x_3^I \gamma_3^I = x_3^{II} \gamma_3^{II} \quad (21c)$$

nas quais  $x_i^j$  é a fração molar do componente  $i$  nas fases  $I$  ou  $II$ ; e  $\gamma_i^j$  corresponde ao coeficiente de atividade do componente  $i$  nas fases  $I$  ou  $II$ .

O coeficiente de atividade é calculado por qualquer modelo e ou método termodinâmico, sendo utilizado nesse trabalho o método ASOG, conforme descrito no item 2.1.2. Essas três equações devem ser resolvidas seguindo as restrições de balanço de massa, segundo as Eqs. 22a-c.

$$n_1^I + n_1^{II} = n_1 \quad (22a)$$

$$n_2^I + n_2^{II} = n_2 \quad (22b)$$

$$n_3^I + n_3^{II} = n_3 \quad (22c)$$

nas quais  $n_i$  representa o número de mols total do componente  $i$  na mistura; e  $n_i^j$  representa o número de mols do componente  $i$  nas fases  $I$  ou  $II$ . O número total de mols de um certo componente pode ser obtido somando-se as composições dele nas duas fases – o que é dado pelas próprias frações molares experimentais dos artigos compilados no banco de dados.

Fixando-se o número total de mols e rearranjando-se as Eqs. 22a-c, é possível reescrever o número de mols de cada  $i$  na segunda fase em função de seu número de mols na primeira fase e, calculando a fração molar, realizar a substituição de variável nas equações de isoatividade, deixando o sistema com apenas três variáveis – o número de mols de cada composto na fase 1 – e três equações – que representam as isoatividades dos três componentes. O grau de liberdade do sistema se torna igual a zero, permitindo solução. Após a transformação, o sistema não linear foi resolvido em Matlab® sob o comando *fsolve*, que utiliza os modelos de otimização “trust-region-dogleg” (*default*), “trust-region-reflective” ou Levenberg-

Marquardt. A minimização desse sistema de equações após a aplicação da mudança de variável significa satisfazer a condição necessária de equilíbrio de fases e, simultaneamente, o balanço de massa. Para estimativa inicial da rotina do *fsolve*, são gerados aleatoriamente números de mols com valores entre 0 e  $n_i$  para todos os compostos na fase 1. O comando *rand* do Matlab® é utilizado para se gerar uma distribuição homogênea de valores entre 0 e 1. Essa distribuição é então multiplicada pelo valor  $n_i$  para a obtenção aleatória dentro do intervalo desejado.

Li et al. (2016a) utilizam um total de 1000 valores iniciais para cada cálculo de composição de fases. Após a solução do sistema para cada valor, excluem-se as soluções em que o número de mols na fase 1 é menor que 0 e maior que  $n_i$ . Também é feita uma exclusão de solução baseada nos resíduos das equações de isoatividade, de acordo com a Eq. 23, na qual um valor de  $10^{-7}$  pode ser atribuído a  $\sigma$ , segundo os próprios autores.

$$\sigma = \left( x_1^I \gamma_1^I / x_1^{II} \gamma_1^{II} \right) - 1 \quad (23)$$

na qual  $\sigma$  é o valor do resíduo.

Para as soluções restantes, é feita a transformação do número de mols de cada fase para fração molar e calculada a energia de Gibbs total do sistema de acordo com a Eq. 24. O cálculo da energia de Gibbs adimensional para cada fase da mistura é dada pelas Eqs. 24 e 25.

$$G/RT = G^I/RT + G^{II}/RT \quad (24)$$

$$G^j/RT = \left( g_{ID}^j/RT + g_{Ex}^j/RT \right) \cdot n^j = \left( \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i x_i \ln \gamma_i \right) \cdot n^j \quad (25)$$

nas quais  $G$  é a energia de Gibbs total da mistura;  $G^j$  é a energia de Gibbs da fase  $j$ ;  $R$  é a constante universal dos gases;  $T$  é a temperatura da mistura;  $g_{ID}^j$  é a energia de Gibbs referente à mistura ideal  $j$ ; e  $g_{Ex}^j$  é a energia de Gibbs em excesso da mistura  $j$ .

Após determinadas as frações molares e a energia de Gibbs de cada solução, dois tipos de respostas são observadas: 1) uma resposta em que as frações molares de cada componente são iguais nas duas fases, chamada de solução simétrica; 2) uma solução cujas composições aparecem alternadas entre as fases 1 e 2, chamada de solução exata. A solução exata possui sempre energia de Gibbs menor que a solução simétrica e, como seu próprio nome sugere, é a solução que apresenta a composição correta do sistema.

Supondo-se não saber o número de fases do sistema, após a exclusão das soluções simétricas, o número correto de fases bem como a solução exata são determinados segundo os seguintes passos (LI et al., 2016a):

1. Se não houve solução exata, não há separação de fases;
2. Se houver uma solução exata, o sistema é bifásico e ela representa a composição correta;
3. Se houver mais de uma solução exata, o sistema é trifásico;
  - 3.1. Resolver o conjunto de equações de isoatividade para um sistema trifásico com as composições da solução exata como estimativa inicial;
  - 3.2. Excluir a solução simétrica e de duas fases;
  - 3.3. Caso a solução inicial não seja identificada, repetir passo 3.1.

Alternativamente, sabendo-se *a priori* que o sistema é bifásico, após a exclusão inicial de respostas, sabe-se que a menor energia de Gibbs corresponde à solução exata e não à simétrica e aquela é identificada de imediato. Para esse caso, apenas os passos 1 e 2 são necessários.

#### 4.5. ANÁLISE DA CAPACIDADE PREDITIVA DO MÉTODO ASOG

Após o cálculo das composições de fases, a avaliação da capacidade preditiva do ASOG é feita por meio de sua comparação com os valores experimentais retirados dos artigos do banco de dados. Essa análise quantitativa está baseada no desvio quadrático médio (*DQM*), dada pela Eq. 26.

$$DQM (\%) = 100. \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N [(w_{j,i}^{I,exp} - w_{j,i}^{I,calc})^2 + (w_{j,i}^{II,exp} - w_{j,i}^{II,calc})^2]}{2MN}} \quad (26)$$

na qual  $DQM$  representa o desvio quadrático médio em porcentagem;  $w$  é a fração mássica do composto  $i$  na linha de amarração  $j$  da fase 1 ( $I$ ) ou fase 2 ( $II$ ), calculada pelo método ASOG ( $calc$ ) ou dada experimentalmente ( $exp$ ) nos artigos do banco de dados;  $M$  é o número total de linhas de amarração do sistema considerado;  $N$  é o número de composto do sistema considerado.

A capacidade preditiva do método ASOG é inversa ao valor de  $DQM$ , ou seja, um alto valor de  $DQM$  significa um alto desvio entre a composição calculada e experimental e, portanto, baixa capacidade preditiva. Paralelamente a análise quantitativa, foi feita também uma avaliação qualitativa da capacidade preditiva do ASOG por meio dos diagramas de fases gerados na simulação para todos os sistemas analisados. Assim, pode-se compreender a qualidade de sua predição em relação à miscibilidade parcial entre as fases e solubilidade do soluto em cada fase.

#### 4.6. ESTRUTURA DO PROGRAMA DE AJUSTE DE PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS

A metodologia adotada para realizar o ajuste de parâmetros do método ASOG baseia-se nos trabalhos propostos por Stragevitch (1999) e Stragevitch e D'Ávila (1999). A regressão proposta pelos autores consiste em duas etapas de minimização sucessivas: a primeira objetiva a geração de estimativas iniciais para as variáveis a serem otimizadas, enquanto que a segunda consiste no real ajuste dos parâmetros, levando em consideração as restrições necessárias. O algoritmo proposto por esses autores é bastante versátil, pois, por meio de uma extensa manipulação de matrizes, ele permite o trabalho simultâneo com misturas com qualquer número de componentes – por exemplo, (pseudo)binárias, (pseudo)ternárias, (pseudo)quaternárias, (pseudo)quinárias ou mais – e que possuem número de linhas de amarração desigual entre os sistemas experimentais, refletindo a realidade do banco de dados criado. Além disso, a alta flexibilidade do programa permite que a regressão de parâmetros seja feita considerando diversas restrições nos cálculos de otimização, ou seja, mais de um tipo de equilíbrio de fases. Ainda que essa não seja a intenção desse trabalho, que lida apenas com o ELL, o desenvolvimento dessa rotina em Matlab<sup>®</sup> se torna uma ferramenta de importância, pois pode ser complementada para uso em trabalhos envolvendo equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, por exemplo.

A primeira etapa de otimização utiliza o método *simplex* modificado, proposto por Nelder-Mead (1965), que se encontra no *Optimization Toolbox* do Matlab® sob o comando *fminsearch*. Nela, minimizam-se os desvios da equação da isoatividade para todos os componentes das misturas envolvidas no ajuste de parâmetros. Sua função objetivo é mostrada na Eq. 27. As composições e temperatura para cada linha de amarração são mantidas fixas e são iguais aos valores experimentais, retirados de um arquivo com a estrutura apresentada na Figura 6 (seção 4.2). A minimização é feita então em relação aos parâmetros de interação binários dos grupos para os quais se deseja a regressão. Essa etapa é feita visando-se à obtenção de uma boa estimativa inicial para ser utilizada no processo de otimização seguinte. O algoritmo de Nelder-Mead (1965), por ser da classe de busca direta, não é indicado para esse tipo de otimização, principalmente se ela contiver um elevado número de parâmetros (STRAGEVITCH, 1999). Apesar da convergência lenta, o que se deseja nesse momento é apenas a determinação de um conjunto de valores para ser utilizado como estimativa inicial na próxima etapa. Assim, a minimização não necessita ser completa e bons parâmetros já são encontrados com poucas iterações (STRAGEVITCH, 1999).

$$FO_1 = \sum_k^K \sum_j^M \sum_i^N (x_{kji}^I \gamma_{kji}^I - x_{kji}^{II} \gamma_{kji}^{II})^2 \quad (27)$$

na qual  $FO_1$  é a função objetivo baseada no princípio da isoatividade;  $x$  e  $\gamma$  correspondem à fração molar e ao coeficiente de atividade nas fases *I* e *II*;  $k$  corresponde ao número de conjunto de dados experimentais;  $j$  é o número de linhas de amarração do conjunto  $k$ ;  $i$  representa o número de componentes da linha de amarração  $j$  do conjunto  $k$ ;  $K$  é o número total de conjunto de dados experimentais; e  $M$  e  $N$  são o número total de linha de amarração e de componentes, respectivamente, referentes a cada conjunto de dados.

A segunda etapa de otimização consiste em minimizar a função objetivo descrita pela Eq. 28a, baseada na diferença entre as composições experimentais e calculadas em cada etapa do processo iterativo por um *flash* isotérmico líquido-líquido (STRAGEVITCH, 1999; STRAGEVITCH; D'ÁVILA, 1999). Sorensen et al. (1997c) também indicam essa abordagem no ajuste de parâmetros, em detrimento da diferença da atividade, por gerar resultados calculados de maior acurácia quando se comparam resultados de composição calculados e experimentais. O algoritmo de

otimização utilizado é o de Levenberg-Marquardt (STRAGEVITCH, 1999; STRAGEVITCH; D'ÁVILA, 1999; SORENSEN,1997c), desenvolvido para o ajuste de curvas em problemas de otimização não linear por meio do método dos mínimos quadrados. Ele também está presente no *Optimization Toolbox* do Matlab® sob o comando *lsqnonlin*.

$$FO_2 = \sum_k^K \sum_j^M \sum_i^N \left[ (w_{kji}^{I,calc} - w_{kji}^{I,exp})^2 + (w_{kji}^{II,calc} - w_{kji}^{II,exp})^2 \right] \quad (28a)$$

na qual  $FO_2$  corresponde à função objetivo utilizada nessa etapa de regressão;  $w$  é a fração mássica calculada pelo *flash (calc)* ou experimental (*exp*) nas fases *I* ou *II*;  $k$  corresponde ao número de conjunto de dados experimentais;  $j$  é o número de linhas de amarração do conjunto  $k$ ;  $i$  representa o número de componentes da linha de amarração  $j$  do conjunto  $k$ ;  $K$  é o número total de conjunto de dados experimentais;  $M$  é o número total de linhas de amarração; e  $N$  é o número total de componentes.

Uma vez que os algoritmos *fminsearch* e *lsqnonlin* com o método de Levenberg-Marquardt não aceitam a entrada de um intervalo de busca para os valores dos parâmetros que estão sendo ajustados, um termo de regularização foi adicionado à Eq. 28a. O uso desse termo de regularização (PEREDERIC et al., 2018; BALSLEV; ABILDSKOV, 2002) faz com que os valores dos parâmetros não se desviem muito em relação à estimativa inicial dada a eles, pois isso elevaria o valor da função objetivo, fazendo com que o programa, em suas iterações, volte a ajustar o parâmetro em valores próximos à estimativa inicial. A Eq. 28b representa de fato a função objetivo utilizada nesse trabalho. No entanto, ambas se encontram programadas e o usuário pode escolher com qual se deseja trabalhar.

$$FO_3 = FO_2 + \frac{\alpha}{\delta} \sum_p \sum_q \left[ (m_{p,q}^{ajuste} - m_{p,q}^0)^2 + (n_{p,q}^{ajuste} - n_{p,q}^0)^2 \right], \quad p \neq q \quad (28b)$$

na qual  $FO_3$  representa a função objetivo utilizada nesse trabalho;  $\alpha$  é um parâmetro cujo valor pode ser a razão entre o número de pontos experimentais e o número de parâmetros sendo ajustados (BALSLEV; ABILDSKOV, 2002) ou ter um valor unitário (PEREDERIC et al., 2018), sendo essa a abordagem usada nesse trabalho;  $\delta$  um parâmetro cujo valor é  $10^5$  (PEREDERIC et al., 2018; BALSLEV; ABILDSKOV, 2002);  $p$  e  $q$  representam os grupos do método ASOG a serem

ajustados;  $m_{p,q}^{ajuste}$  e  $n_{p,q}^{ajuste}$  são os parâmetros de interação entre os grupos  $p$  e  $q$  do método ASOG para ajuste; e  $m_{p,q}^0$  e  $n_{p,q}^0$  representam os valores iniciais dos parâmetros de interação entre os grupos  $p$  e  $q$  do método ASOG.

Os parâmetros estimados na etapa precedente são utilizados como estimativa inicial. Nessa etapa, a cada iteração, um novo conjunto de parâmetros é determinado e utilizado para se calcularem também as composições de todas as linhas de amarrações por meio de um *flash* líquido-líquido isotérmico, sendo essas as composições aplicadas na Eq. 28b. Um detalhamento de como o *flash* líquido-líquido foi feito se encontra no Apêndice A. Apesar dos autores Stragevitch (1999) e Stragevitch e D'ávila (1999) utilizarem o Princípio da Máxima Verossimilhança nesta etapa, esse procedimento não foi adotado, pois há muitos trabalhos na literatura que não citam as incertezas experimentais, além de seu uso proporcionar uma maior dificuldade na convergência do método. No entanto, esses autores também citam que a Eq. 28a pode ser utilizada, além de funções objetivos desse tipo terem sido usadas em trabalhos atuais no reajuste de parâmetros para cálculo de equilíbrio de fases (ROBLES; GRABER; AZNAR, 2010; HIRATA et al., 2013; CASAS et al., 2014; ROBLES; CISTERNAS, 2015a, 2015b; BESSA et al., 2016).

Após a segunda etapa de ajuste, a rotina também deve realizar um teste de estabilidade para verificar se as composições calculadas por meio dos parâmetros reajustados consistem de fases estáveis. Apesar do critério da isoatividade ser cumprido, ele é apenas um critério necessário e não suficiente ao ELL. O teste de estabilidade aplicado consiste na análise da convexidade da superfície da energia de Gibbs por meio do teste do hessiano. A matriz hessiana ( $H$ ) gerada contém as derivadas segundas da energia de Gibbs para  $(c-1)$  componentes da mistura analisada ( $c$  representa o número de componentes), tendo dimensão  $(c-1) \times (c-1)$ . As composições calculadas são consideradas estáveis se a superfície da energia de Gibbs é estritamente convexa, ou seja, a matriz hessiana deve ser definida positiva, o que é dado pela relação  $(x^T \cdot H \cdot x^T) > 0$ . Do contrário, sendo a matriz semidefinida negativa, a superfície é côncava e a relação  $(x^T \cdot H \cdot x^T) \leq 0$  é observada. Caso isso aconteça para algum ponto, um novo ajuste de parâmetros é feito e o processo é repetido até que o teste de estabilidade se cumpra. Uma explicação de seu cálculo é apresentada no Apêndice B.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. ATUALIZAÇÃO DO BANCO DE DADOS

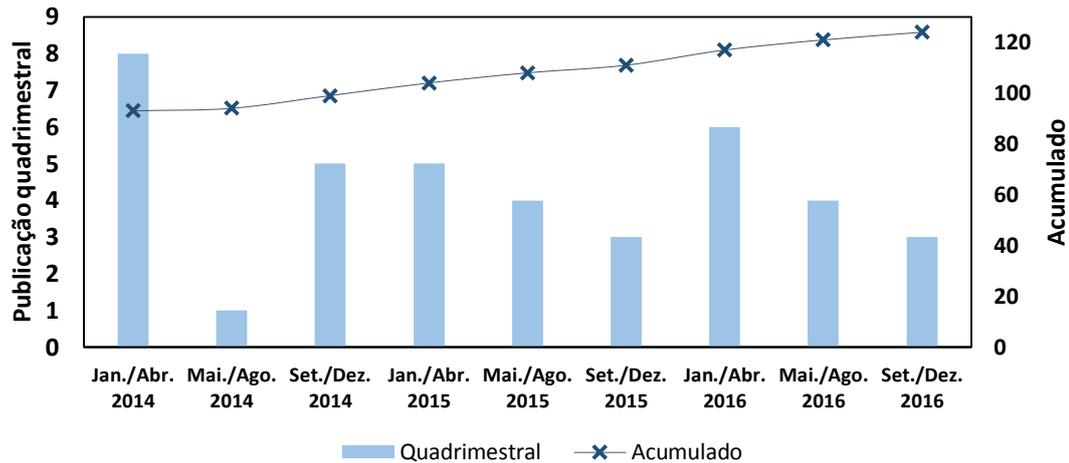
A etapa inicial deste trabalho consistiu na atualização do banco de dados experimentais a ser utilizado na avaliação da capacidade preditiva do método ASOG (KOJIMA; TOCHIGI, 1979) e na regressão de seus parâmetros de interação de grupos. Os dados encontrados foram integrados ao Banco de Dados de Compostos Graxos e Biodiesel do grupo de pesquisa do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (BDCGB-LPT-FEQ), que já possuía 85 artigos e 329 sistemas publicados entre os anos de 1990 e 2013 (CORRÊA; RIBEIRO; CERIANI, 2014).

A atualização foi feita com base na plataforma *Web of Science* cobrindo o período de janeiro de 2014 a dezembro de 2016. A palavra chave *liquid liquid equilibr\** foi utilizada juntamente com mais 60 palavras chaves em inglês que referenciam algum composto normalmente encontrado em sistemas graxos. Como exemplo, podem ser citadas: *biodiesel, edible oil, fatty acid, (mono-, di-, tri-) acylglycerol, vegetable oil, glycerol, 1,2,3-propanetriol, (methyl ou ethyl) ester, paraffins, olefins*, entre outros. Combinações menos frequentes – como *waste oil, animal fat, bovine fat, frying oil, algae e fish* – também foram testadas a fim de diversificar o banco, apesar de serem estudadas com menor frequência. Por último, combinações triplas também foram testadas a fim de se direcionar mais a busca – como, por exemplo, *liquid liquid equilibr\* + methyl/ethyl + oil/oleate/stearate/biodiesel*. Ao término da atualização, 40 artigos com 228 misturas e 1.707 linhas de amarração foram encontrados. No entanto, desse total, 1 artigo com 4 sistemas e 47 linhas de amarração foi publicado anteriormente ao período de busca. Uma revisão nos artigos que já compunham o banco também foi feita e foram identificadas mais 52 misturas que não tinham sido consideradas, dando destaque entre elas para as (pseudo)binárias que até o momento não faziam parte do banco.

O rápido crescimento no número de publicações entre os anos de 2014 e 2016 (Figura 8) confirma o interesse da comunidade científica nas pesquisas envolvendo a tecnologia de compostos graxos, impulsionada pelo aumento de seu processamento industrial e a falta de dados experimentais e de modelagem. O número de artigos no banco de dados publicados dentro do período de busca

corresponde a quase metade do número de artigos que o compunha inicialmente (CORRÊA; RIBEIRO; CERIANI, 2014). No total, o banco de dados é composto por 125 artigos, totalizando 4.699 linhas de amarração.

**Figura 8.** Publicação de artigo com dados exclusivos de linhas de amarração para o equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos entre os anos de 2014 e 2016.



**Fonte:** Autoria própria

A atualização do banco de dados deixou-o com 609 misturas, das quais 37,4% foram publicadas nos últimos dois anos, correspondendo a 228, como mostrado na Tabela 1. Uma simples razão entre número de artigos publicados pelo período de busca mostra que aproximadamente 3 misturas eram publicadas por ano entre os anos de 1900 e 2013. Em contrapartida, para os três anos entre 2014 e 2016, esse valor subiu para 76 misturas publicadas por ano. Percebe-se que os sistemas pseudoternários são os de maior interesse de análise, compreendendo 49,1% de todos os sistemas estudados, atingindo 71,9% quando incluídos também os sistemas ternários (Tabela 1). Em seguida, os sistemas (pseudo)quaternários são os mais estudados, compreendendo 15% do banco, tendo um nível de atenção bem maior do que os sistemas (pseudo)binários, cuja frequência é de 8,4% (Tabela 1). Essa atualização no banco de dados também revelou que as misturas com cinco ou mais componentes são as de menor interesse de pesquisa e possuem uma frequência menor que 5% no total do banco de dados. Acredita-se que o grande interesse nas misturas com três e quatro componentes aconteça por representarem mais fielmente os sistemas encontrados nas indústrias do setor oleoquímico. Evidentemente, os processamentos industriais não lidam com sistemas (pseudo)binários e, portanto, extrapolar o comportamento de miscibilidade obtido em

laboratório para representar a realidade da indústria se torna bastante impreciso. Já as misturas com cinco ou mais componentes podem ser de menor interesse, pois o preço alto dos compostos graxos e o aumento na complexidade da obtenção de dados experimentais, principalmente nas metodologias analíticas, não as tornam mais atrativas de serem estudadas para representarem sistemas industriais do que as ternárias e quaternárias.

**Tabela 1.** Classificação das misturas do banco de dados

<b>Mistura</b>	<b>1900-2013</b>	<b>2014-2016</b>	<b>Total</b>	<b>Total Geral (%)</b>
binária	2	8	10	1,6
pseudobinária	19	22	41	6,7
ternária	61	77	138	22,7
pseudoternária	222	78	300	49,3
quaternária	9	9	18	3,0
pseudoquaternária	64	9	73	12,0
cinco ou mais componentes	4	25	29	4,8
<b>Total</b>	<b>381</b>	<b>228</b>	<b>609</b>	<b>100,0</b>

**Fonte:** Autoria própria

As misturas presentes em todos os artigos foram analisadas quanto a critérios relevantes ao projeto e também para se traçar os perfis dos estudos feitos na literatura envolvendo o ELL de misturas graxas. A primeira análise envolveu a identificação dos componentes que formam as misturas (pseudo)binárias e multicomponentes publicadas, mostrando também o número de vezes em que elas aparecem no banco (Tabela 2). Percebe-se claramente a alta influência da indústria do biodiesel nas pesquisas nessa área pela frequência e estudo de cada tipo de mistura.

A produção de biodiesel ocorre por meio da reação de transesterificação em fase líquida entre um acilglicerol e um álcool, sendo normalmente metanol ou etanol. Como produtos, formam-se um éster graxo (metílico ou etílico) e glicerol, e formam-se duas fases, cada uma rica em uma dessas substâncias. Entre os produtos citados, ainda podem ser encontrados: ácidos graxos, acilgliceróis não reagidos, álcool (pois é utilizado em excesso estequiométrico) e catalisadores. Após a separação das fases, a purificação da fase éster pode ser feita por meio de um processo de lavagem, extraindo álcool e catalisador do biodiesel. A maioria das misturas presentes no banco envolve uma ou mais substâncias desse processo. No total, 338 misturas (correspondendo a 55,5%) possuem componentes envolvendo

água, éster graxo, óleo vegetal, álcool (metanol ou etanol) e glicerol, podendo ser perfeitamente encontrados nesse tipo de indústria. Seus estudos foram realizados visando-se o entendimento da miscibilidade desses sistemas e da qualidade de sua modelagem, apoiados numa aplicação para produção de biodiesel.

Os componentes graxos (ácido e éster) de maior destaque foram os de cadeia orgânica com 18 carbonos, estando entre eles os derivados de ácido oleico (18:1), linoleico (18:2), seguidos pelos derivados de ácido esteárico (18:0) e palmítico (16:0). Outras cadeias observadas com mais frequência foram as derivadas de ácido ricinoleico (18:1:OH), linolênico (18:3), pamitoleico (16:1), mirístico (14:0) e láurico (12:0). Os números entre parênteses ( $x:y$ ) se referem ao número  $x$  de carbono e ao número  $y$  de insaturação. Essas substâncias compõem os óleos vegetais mais frequentes utilizados nos estudos de equilíbrio de fases, sendo eles: óleo de algodão, soja, mamona, milho, *Jatropha curcas* (pinhão-manso), canola, macaúba, arroz, palma, coco e girassol. Os estudos contemplando biodiesel produziram-no também a partir de um desses óleos.

Outras misturas encontradas no banco de dados são referentes aos processos de desacidificação e desodorização de óleos vegetais. Dentre elas, encontram-se sistemas contendo óleos vegetais, ácidos graxos, ácido acético, etil lactato, dimetilsulfóxido, esqualeno, acetato de etila, acetona, orizanol, tocoferol e aldeídos, além de água, etanol ou metanol, utilizados como solvente. Esses sistemas correspondem a 172 misturas, representando 28,2% do banco de dados. Os 16,2% das misturas restantes englobam diversos tipos de sistemas com menor representatividade, possuindo entre eles: hidrocarbonetos, benzeno, tolueno, fenol, glicerolcarbonato, cloreto de tetrametilamônia, amina, tetrahidrofuranos, limoneno, citronela e cariofileno.

**Tabela 2.** Identificação dos componentes nas misturas (pseudo)binárias e multicomponentes do banco de dados

continua

Mistura	Componentes	Total
Binária	Glicerol + acetato de etila	1
	Glicerol + metil éster graxo	1
	Glicerol + hidrocarboneto (pentano ou hexano ou heptano)	3
	Trioleína + (metanol ou glicerol ou água)	3
	Água + (1-butanol ou n-heptano)	2

**Tabela 2.** Identificação dos componentes nas misturas (pseudo)binárias e multicomponentes do banco de dados

continuação

<b>Mistura</b>	<b>Componentes</b>	<b>Total</b>
	Total	10
Pseudobinária	Etil éster + água	2
	Etil éster + glicerol	2
	Etil lactato + esqualeno	1
	Metil éster + água	2
	Metil éster + glicerol	4
	Óleo vegetal + glicerol	1
	Óleo vegetal + metanol	8
	Óleo vegetal + etanol	13
	Óleo vegetal + outros álcoois	2
	Óleo vegetal + etil lactato	4
	Óleo vegetal + dimetilsulfóxido	1
	Óleo vegetal + ácido acético	1
	Total	41
Ternária	Ácido graxo + trioleína + etanol	4
	Ácido oleico + água + álcool	7
	Etilenoglicol + heptano + (o, m ou p)-cresol	8
	Glicerol + acetato de etila + (metanol ou etanol)	6
	Glicerol + etileno carbonato + (glicerol carbonato ou etilenoglicol)	6
	Glicerol + dimetil carbonato + (glicerol carbonato ou metanol)	6
	Glicerol + água + (2-butanol ou 2-metil-2-butanol)	5
	Glicerol + 2-propanol + isopropilacetato	3
	Glicerol + 1,2-o-isopropilidenglicerol + acetona	3
	Glicerol + mono-terc-butil éter de glicerol + (di- ou tri-)terc-butil éter de glicerol	8
	Glicerol + di-terc-butil éter de glicerol + tri-terc-butil éter de glicerol	4
	Glicerol + (etanol ou metanol ou propanol) + benzeno	9
	Glicerol + tolueno + decano	2
	Metil éster graxo + metanol + água	6
	Metil éster graxo + metanol + glicerol	18
	Metil éster graxo + metanol + hidrocarboneto	7
	Metil éster graxo + etanol + glicerol	9
	Metil éster graxo + água + glicerol	4
	Metil éster graxo + monooleína + glicerol	1
	Etil éster graxo + etanol + glicerol	16
	Etil éster graxo + etanol + água	6
	Total	138

**Tabela 2.** Identificação dos componentes nas misturas (pseudo)binárias e multicomponentes do banco de dados

continuação

<b>Mistura</b>	<b>Componentes</b>	<b>Total</b>
Pseudoternária	Ácido graxo + etanol + água	6
	Biodiesel + água + triacetina	1
	Biodiesel + diesel + álcool	7
	Etil éster graxo + metanol + óleo vegetal	1
	Etil éster graxo + etanol + água	23
	Etil éster graxo + etanol + glicerol	29
	Etil éster graxo + etanol + óleo vegetal	9
	Etil éster graxo + glicerol + água	8
	Metil éster graxo + glicerol + etanol	9
	Metil éster graxo + metanol + glicerol	46
	Metil éster graxo + metanol + água	18
	Metil éster graxo + metanol + óleo vegetal	9
	Metil éster graxo + glicerol + água	8
	Metil éster graxo + glicerol + óleo vegetal	3
	Óleo de fritura + metanol + glicerol	3
	Óleo vegetal + etanol + ácido graxo	43
	Óleo vegetal + etanol + aldeído	3
	Óleo vegetal + etanol + água	6
	Óleo vegetal + etanol + glicerol	2
	Óleo vegetal + etanol + hexano	12
	Óleo vegetal + etanol + ácido carboxílico	3
	Óleo vegetal + metanol + ácido graxo	6
	Óleo vegetal + metanol + água	4
	Óleo vegetal + metanol + glicerol	10
	Óleo vegetal + metanol + éter	3
	Óleo vegetal + metanol + Tetrahydrofurano	3
	Óleo vegetal + metanol + n-butilamina	9
	Óleo vegetal + água + (ácido acético ou ácido láurico)	2
	Óleo vegetal + álcool + ácido oleico	3
	Óleo vegetal + etil lactato + ácido oleico	2
	Óleo vegetal + dimetilsulfóxido + ácido oleico	1
	Óleo vegetal + etil lactato + (tocoferol ou escaleno ou água)	6
Óleo de rícino + Óleo de soja + hexano	2	
	<b>Total</b>	<b>300</b>
Quaternária	Ácido oleico + água + 1-butanol + n-heptano	3
	Cariofileno + eugenol + etanol + água	1
	Glicerol + água + 1-butanol + cloreto de sódio	3
	Glicerol + éster etílico + etanol + cloreto de sódio	1
	Glicerol + metanol + glicerol carbonato + dimetilcarbonato	3

**Tabela 2.** Identificação dos componentes nas misturas (pseudo)binárias e multicomponentes do banco de dados

		concluído
<b>Mistura</b>	<b>Componentes</b>	<b>Total</b>
Quaternária	Glicerol + etilenoglicol + glicerol carbonato + etilenocarbonato	3
	Metil éster + metanol + dodecano + tetradecano	1
	Metil éster + metanol + glicerol + hexano	1
	Metil éster + metanol + ácido oleico + água	1
	Limoneno + citronela + etanol + água	1
	<b>Total</b>	<b>18</b>
Pseudoquaternária	Biodiesel + metanol + glicerol + água	4
	Biodiesel + metanol + glicerol + óleo de soja	1
	Biodiesel + etanol + água + óleo vegetal	3
	Biodiesel + etanol + glicerol + água	4
	Biodiesel + etanol + glicerol + hidróxido de sódio	4
	Glicerol + etanol + butanona + cloreto de tetrametilamônia	1
	Glicerol + etanol + butanona + cloreto de colina	1
	Óleo vegetal + etanol + água + hexano	3
	Óleo vegetal + etanol + ácido graxo + (hexano ou oryzanol)	2
	Óleo vegetal + etanol + ácido graxo + água	44
	Óleo vegetal + glicerol + água + (metanol ou etanol)	6
	<b>Total</b>	<b>73</b>
Cinco ou mais componentes	Óleo de oliva + óleo de oliva epoxidado + ácido acético + água + peróxido de hidrogênio	4
	Cariofileno + eugenol + metil eugenol + etanol + água	1
	Óleo vegetal + etanol + ácido graxo + água + oryzanol	1
	Óleo vegetal + etanol + água + ácido oleico + ácido palmítico	1
	Óleo vegetal (TAG) + DAG + MAG + etanol + ácido graxo <sup>1</sup>	6
	Óleo vegetal (TAG) + DAG + MAG + etanol + etil éster	10
	Óleo vegetal (TAG) + DAG + MAG + ácido graxo + etanol + água	1
	Óleo vegetal (TAG) + DAG + MAG + ácido graxo + etil éster graxo + etanol	4
	Óleo vegetal (TAG) + ácido graxo + etanol + água + oryzanol + tocols	1
	<b>Total</b>	<b>29</b>

1) TAG, DAG e MAG correspondem a triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol, respectivamente.

**Fonte:** Autoria própria

Essas misturas também foram analisadas de acordo com critérios pertinentes ao projeto, como por exemplo, aplicação de teste de qualidade e modelagem. Os sistemas do banco revelaram que o uso de teste de qualidade não é frequente na literatura, uma vez que não houve sua aplicação para 444 das 609 misturas encontradas (Tabela 3). Focando-se primeiramente nas misturas

(pseudo)ternárias, percebe-se a baixa atenção dada a esse tipo de análise, uma vez que a qualidade dos dados experimentais de 294 das 438 misturas não foi avaliada. Entre os testes aplicados, o mais frequente é o de Othmer-Tobias (1942), presente em 131 misturas. Os outros dois testes encontrados foram de Hand (1930) e o de Balanço de Massa (MARCILA; RUIZ; GARCÍA, 1995), presentes em 30 e 11 misturas respectivamente. Por serem testes bastante conhecidos e desenvolvidos para sistemas ternários, os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1942) se revelaram bastante impopulares nos últimos tempos. A atualização do banco também revelou que esses tipos de testes são ainda menos frequentes para os sistemas com quatro componentes, aparecendo em 11 de 91 misturas. Ainda que não tenham sido desenvolvidos para elas, os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1942) foram aplicados em 11 e 2 misturas, respectivamente. Já o teste do Balanço de Massa (MARCILA; RUIZ; GARCÍA, 1995) foi utilizado em apenas três, apesar de ser o mais adequado. Seguindo a mesma tendência, apenas 7 de 29 sistemas com mais de cinco componentes foram avaliados. Nesse caso, exclusivamente pelo teste do Balanço de Massa (MARCILA; RUIZ; GARCÍA, 1995).

**Tabela 3.** Aplicação de teste de qualidade nos sistemas do banco de dados

<b>Teste</b>	<b>Número de misturas</b>	<b>Total (%)</b>
Balanço de Massa	21	3,4
Hand	2	0,3
Hand/Othmer-Tobias	30	4,9
Othmer-Tobias	112	18,4
Nenhum	444	72,9
<b>Total</b>	<b>609</b>	<b>100</b>

**Fonte:** Autoria própria

Uma outra análise de relevância é o mapeamento da frequência de aplicação da modelagem nos trabalhos da literatura envolvendo ELL de sistemas graxos, bem como quais modelos/métodos são escolhidos com maior frequência. Esse assunto se revelou de grande importância e preocupação dos autores, pois em apenas 15 dos 125 artigos (12%) não ocorreu nenhum tipo de modelagem. Isso corresponde a um total de 71 misturas, sendo 5 (pseudo)binárias, 61 pseudoternárias e 5 pseudoquaternárias. Nos outros trabalhos, o cálculo do ELL foi feito com pelo menos um modelo molecular, equação de estado ou método de

contribuição de grupos. A Tabela 4 apresenta todos os modelos/métodos aplicados nas misturas do banco de dados. Nela, não se consideraram aqueles trabalhos que aplicaram apenas o UNIFAC. Os modelos moleculares NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) são notavelmente os mais aplicados, presentes em 344 e 275 misturas do banco respectivamente (Tabela 4), ou seja, em 56,5% e 45,1% do banco. O NRTL foi o modelo mais aplicado em todos os tipos de misturas, seguido pelo UNIQUAC (Tabela 5). Em seguida, o método UNIFAC, considerando aqui suas diversas versões – UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1977), UNIFAC-LLE (MAGNUSSEN, 1981), UNIFAC-Dortmund (WEIDLICH; GMEHLING, 1987), UNIFAC-Lingby (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987), UNIFAC-HIR (HIRATA et al., 2013) e UNIFAC-NIST-modificado (KANG; DIKY; FRENKEL, 2015) – foram os mais recorrentes, presente em 16,7% das 609 misturas do banco. O método ASOG (KOJIMA; TOCHIGI, 1979) revelou-se inexplorado, aparecendo na modelagem de cinco sistemas graxos de apenas um artigo (BATISTA et al., 1999a). Um outro trabalho avaliando a capacidade preditiva do método ASOG nos mesmos tipos de sistemas também foi encontrado (DO CARMO et al., 2014), porém não compõe o banco de dados desse trabalho por não apresentar novos dados experimentais, ou seja, a avaliação foi feita utilizando um banco de dados menor criado a partir da literatura.

**Tabela 4.** Métodos utilizados na modelagem do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos do banco de dados

continua

<b>Método empregado na modelagem</b>	<b>Número de sistemas</b>
ASOG	5
CPA-EoS	26
GCA-EoS	24
GC-PPC-SAFT	3
gSAFT/PC-SAFT	1
gSAFT/PC-SAFT/RK-ASPEN	3
K-Ratio (balanço de massa)	2
NRTL	185
NRTL/UNIQUAC	152
NRTL/Wilson-NRF	6

**Tabela 4.** Métodos utilizados na modelagem do equilíbrio líquido-líquido de sistemas graxos do banco de dados

Método empregado na modelagem	concluído	
	Número de sistemas	
UNIQUEAC	122	
Wilson/NRTL/UNIQUEAC	1	
Nenhum <sup>1</sup>	79	
<b>Total</b>	<b>609</b>	

1) Não se consideraram artigos que utilizaram apenas UNIFAC nessa contagem.

**Fonte:** Autoria própria

**Tabela 5.** Modelagem do equilíbrio líquido-líquido por tipo de sistema

	Número de misturas			
	NRTL	UNIQUEAC	UNIFAC	Nenhum
(pseudo)binária	20	19	10	5
(pseudo)ternária	231	203	75	61
(pseudo)quaternária	64	45	2	5
(pseudo)quinária	29	8	15	-
<b>Total</b>	<b>344</b>	<b>275</b>	<b>102</b>	<b>71</b>

**Fonte:** Autoria própria

A forma como os dados de composição são apresentados nos artigos é importante para as etapas subsequentes do projeto. A apresentação dos dados é feita de forma gráfica ou em tabela – em alguns casos, os autores apresentam das duas maneiras. Apesar dos diagramas serem melhores para se visualizar o comportamento da miscibilidade dos componentes e a comparação entre os dados experimentais e preditos, a leitura de composições em gráfico não é tão precisa. Isso interfere diretamente na análise da capacidade preditiva do método e no reajuste de parâmetros (objetivos desse trabalho). Portanto, dados experimentais apresentados apenas em diagramas não foram considerados nos cálculos desse trabalho e apenas misturas com composições claramente definidas para todos os componentes e apresentadas em tabelas foram escolhidas. A Tabela 6 mostra a quantidade de misturas e *tie lines* (linhas de amarração) por tipo de apresentação de dados. A maior tendência na literatura é a apresentação de dados em tabela e, portanto, a maior parte dos dados do banco pode ser utilizada.

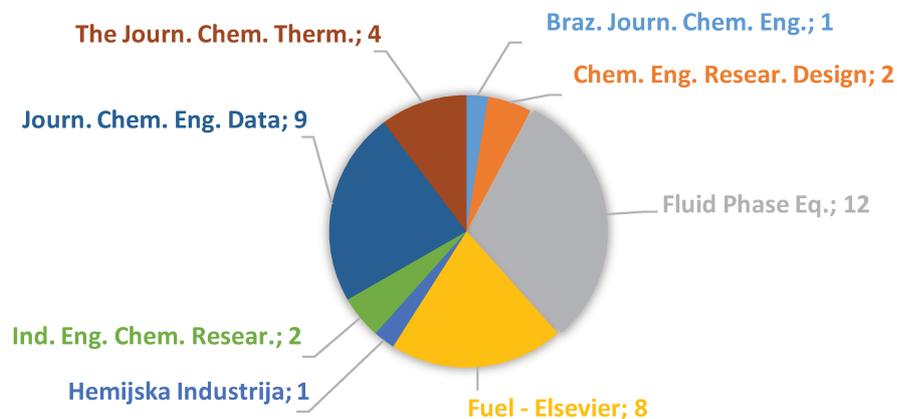
**Tabela 6.** Forma de apresentação dos dados de equilíbrio líquido-líquido na literatura

	Misturas	Números	Tie-line
<b>Gráfico</b>	(pseudo)binária	4	82
	(pseudo)ternária	20	281
	seis componentes	1	4
	<b>Total</b>	25	367
<b>Tabela</b>	(pseudo)binária	11	29
	(pseudo)ternária	83	601
	(pseudo)quaternária	9	103
	(pseudo)quinária	6	58
	<b>Total</b>	109	791
<b>Gráfico/Tabela</b>	(pseudo)binária	36	284
	(pseudo)ternária	335	2240
	(pseudo)quaternária	82	831
	(pseudo)quinária	22	186
	<b>Total</b>	475	3541

**Fonte:** Autoria própria

Por último, verificaram-se quais periódicos têm sido os mais importantes para veiculação de informação e dados na área de sistemas graxos. Dentro do período de atualização, o *Fluid Phase Equilibria* foi o periódico com mais publicações, totalizando 12, seguido pelo *Journal of Chemical Engineering & Data*, conforme mostra a Figura 9.

**Figura 9.** Publicações de dados de ELL de sistema graxo por revista nos anos de 2014 e 2016



**Fonte:** Autoria própria

## 5.2. APLICAÇÃO DOS TESTES DE QUALIDADE

A análise da qualidade dos dados das misturas que compõem o banco foi feita por meio dos testes de Hand (1930), Othmer-Tobias (1945), Marcila (1995) ou Anton e Rorres (2005), dependendo do número de componentes presentes.

Os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1945) foram aplicados a 333 misturas, totalizando 2.102 linhas de amarração. Cinco misturas ternárias foram excluídas do teste, pois possuíam apenas uma linha de amarração – sendo o ajuste, portanto, impossível – ou possuíam duas linhas de amarração, gerando obrigatoriamente um ajuste perfeito ( $R^2 = 1$ ). Ao publicar um conjunto de *tie lines* para um sistema ternário, muitos autores também analisam a miscibilidade parcial para um caso em que não há soluto. Esses pontos não foram incluídos no teste de Hand (1930), pois zerariam o argumento do logaritmo na Eq. 16 ( $w_{23} = w_{21} = 0$ ), impedindo a linearização.

A fim de se verificar a validade da rotina criada e da aplicação dos testes, uma comparação entre todos os  $R^2$  calculados e os presentes nos artigos foi feita. A Tabela 7 apresenta algumas dessas comparações para exemplificação, trazendo os resultados de 14 artigos (totalizando 55 sistemas) que os utilizaram. Os resultados obtidos foram bastante próximos aos da literatura, revelando que os métodos foram aplicados corretamente e os  $R^2$  calculados são, portanto, confiáveis. Os únicos maiores desvios ocorreram para os três sistemas linoleato de metila + água + metanol (298,2 K, 308,2 K e 318,2 K) publicados por Lee et al. (2010b), para os quais os valores calculados foram menores que os da literatura.

**Tabela 7.** Comparação entre os  $R^2$  calculados e apresentados na literatura para os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1945)

continua

Autor	Mistura	Hand (1930)		Othmer-Tobias (1945)	
		$R^2_{literatura}$	$R^2_{calc}$	$R^2_{literatura}$	$R^2_{calc}$
Ardila et al. (2013)	biodiesel de óleo de soja + etanol + água (298.2 K)	0,993	0,995	0,991	0,991
	biodiesel de óleo de soja + etanol + água (333.2 K)	0,989	0,989	0,986	0,986
	biodiesel de óleo de rícino + etanol + água (298,2 K)	0,979	0,979	0,995	0,995

**Tabela 7.** Comparação entre os  $R^2$  calculados e apresentados na literatura para os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1945)

continuação

Autor	Mistura	Hand (1930)		Othmer-Tobias (1945)	
		$R^2_{literatura}$	$R^2_{calc}$	$R^2_{literatura}$	$R^2_{calc}$
Ardila et al. (2013)	biodiesel de óleo de rícino + etanol + água (333,2 K)	0,981	0,981	0,987	0,987
Machado et al. (2011)	biodiesel de óleo de rícino + etanol + glicerol (298,2 K)	0,999	0,999	0,994	0,994
	biodiesel de óleo de rícino + etanol + glicerol (333,2 K)	0,996	0,996	0,996	0,996
Pinheiro et al. (2014)	biodiesel de óleo de soja + metanol + água (293,15 K)	0,930	0,939	0,910	0,924
	biodiesel de óleo de soja + metanol + água (333,15 K)	0,940	0,950	0,940	0,950
	biodiesel de óleo de milho + metanol + água (293,15 K)	0,990	0,996	0,980	0,988
	biodiesel de óleo de milho + metanol + água (333,15 K)	0,990	0,992	0,990	0,990
	biodiesel de óleo de coco + metanol + água (293,15 K)	0,930	0,943	0,960	0,971
	biodiesel de óleo de coco + metanol + água (333,15 K)	0,990	0,993	0,990	0,995
Serres et al. (2015)	ácido graxo de óleo de soja + etanol + água (303,2 K)	0,972	0,970	0,998	0,998
	ácido graxo de óleo de soja + etanol + água (323,2 K)	0,997	0,996	0,992	0,991
	etil éster de óleo de soja + etanol + água (303,2 K)	0,997	0,997	0,992	0,991
	etil éster de óleo de soja + etanol + água (323,2 K)	0,994	0,995	0,997	0,998
Katayama e Satoh (2015)	glicerol + benzeno + etanol (288,15 K)	0,988	0,991	0,995	0,998
	glicerol + benzeno + etanol (298,15 K)	0,992	0,989	0,996	0,998
	glicerol + benzeno + etanol (308,15 K)	0,994	0,993	0,997	0,998
	glicerol + benzeno + etanol (288,15 K)	0,994	0,993	0,995	0,994
	glicerol + benzeno + etanol (298,15 K)	0,999	0,999	0,999	0,999
	glicerol + benzeno + etanol (308,15 K)	0,999	0,999	0,999	0,999
	glicerol + benzeno + etanol (288,15 K)	0,991	0,991	0,990	0,990
	glicerol + benzeno + etanol (298,15 K)	0,987	0,986	0,983	0,982
	glicerol + benzeno + etanol (308,15 K)	0,993	0,993	0,993	0,993
Homrich e Ceriani (2016)	óleo de girassol refinado + etanol + n-hexanal (298,15 K)	0,959	0,961	0,938	0,939
	óleo de girassol refinado + etanol + 2-nonenal (298,15 K)	0,996	0,995	0,998	0,997
	óleo de girassol refinado + etanol + 2,4-decadienal (298,15 K)	0,995	0,996	0,995	0,995

**Tabela 7.** Comparação entre os  $R^2$  calculados e apresentados na literatura para os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1945)

continuação

Autor	Mistura	Hand (1930)		Othmer-Tobias (1945)		
		$R^2_{literatura}$	$R^2_{calc}$	$R^2_{literatura}$	$R^2_{calc}$	
Andrade et al. (2012)	estearato de etila + etanol + glicerol (313,15 K)	-	0,981	-	0,985	
	estearato de etila + etanol + glicerol (323,15 K)	-	0,969	-	0,968	
Basso et al. (2013)	biodiesel de polpa de macaúba + etanol + glicerol (298 K)	-	0,99	0,989	1,000	
França et al. (2013)	biodiesel + etanol + glicerol (298 K)	-	0,999	-	0,999	
	biodiesel + etanol + água (298 K)	-	0,973	-	0,975	
França et al. (2009)	biodiesel + glicerol + metanol (298,15 K)	-	0,984	-	0,980	
Lee et al. (2010b)	oleato de metila + água + metanol (298,2 K)	-	0,993	0,993	0,919	
	oleato de metila + água + metanol (308,2 K)	-	0,997	0,99	0,924	
	oleato de metila + água + metanol (318,2 K)	-	0,990	0,992	0,907	
	linoleato de metila + água + metanol (298,2 K)	-	0,988	0,983	0,733	
	linoleato de metila + água + metanol (308,2 K)	-	0,999	0,993	0,750	
	linoleato de metila + água + metanol (318,2 K)	-	0,999	0,99	0,713	
	oleato de metila + glicerol + metanol (298,2 K)	-	0,997	0,998	0,997	
	oleato de metila + glicerol + metanol (308,2 K)	-	0,985	0,988	0,986	
	oleato de metila + glicerol + metanol (318,2 K)	-	0,988	0,992	0,989	
	linoleato de metila + glicerol + metanol (298,2 K)	-	0,978	0,975	0,977	
	linoleato de metila + glicerol + metanol (308,2 K)	-	0,994	0,995	0,995	
	linoleato de metila + glicerol + metanol (318,2 K)	-	0,987	0,989	0,988	
	Mesquita et al. (2012a)	biodiesel de coco + glicerol + etanol (293,15 K)	-	0,965	0,961	0,970
		biodiesel de coco + glicerol + etanol (323,15 K)	-	0,999	0,998	0,990

**Tabela 7.** Comparação entre os  $R^2$  calculados e apresentados na literatura para os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1945)

concluído

Autor	Mistura	Hand (1930)		Othmer-Tobias (1945)	
		$R^2_{literatura}$	$R^2_{calc}$	$R^2_{literatura}$	$R^2_{calc}$
Mesquita et al. (2012b)	biodiesel de semente de algodão + glicerol + etanol (293,15 K)	-	0,993	0,99	0,995
	biodiesel de semente de algodão + glicerol + etanol (313,15 K)	-	0,991	0,99	0,991
	biodiesel de semente de algodão + glicerol + etanol (333,15 K)	-	0,996	0,99	0,995
Mesquita et al. (2011)	biodiesel de óleo de soja + glicerol + etanol (293,15 K)	-	0,98	0,98	0,978
	biodiesel de óleo de soja + glicerol + etanol (323,15 K)	-	0,98	0,98	0,974
	biodiesel de óleo de girassol + glicerol + etanol (293,15 K)	-	0,97	0,97	0,963
	biodiesel de óleo de girassol + glicerol + etanol (323,15 K)	-	0,95	0,91	0,980

**Fonte:** Autoria própria

A Tabela 8 apresenta os valores de  $R^2$  classificados por intervalo para todos os sistemas analisados. A quantidade desigual de sistemas em cada uma das faixas de coeficiente de determinação evidencia que os testes empregados resultam em qualidades diferentes para um mesmo conjunto de dados experimentais. Essa diferença pode ser mais evidenciada nos sistemas oleato de metila + água + metanol (298,2 K, 308,2 K e 318,2 K) e linoleato de metila + água + metanol (298,2 K, 308,2 K e 318,2 K) publicados por Lee et al. (2010b), mostrados na Tabela 7. Isso diminui a confiabilidade no julgamento quanto à qualidade dos dados e diminui a relevância dos testes como critério de escolha de quais conjuntos de dados experimentais serem ou não usados no ajuste de parâmetros.

**Tabela 8.** Resultado dos testes de qualidade dos dados (pseudo)ternários

Resultado do Teste	Número de sistemas	
	Hand	Othmer-Tobias
$R^2 \geq 0,99$	161	111
$0,95 \leq R^2 < 0,99$	103	136
$0,90 \leq R^2 < 0,95$	24	31
$0,85 \leq R^2 < 0,90$	10	14
$0,70 \leq R^2 < 0,85$	13	16
$R^2 < 0,70$	22	25
<b>Total</b>	333	333

Fonte: Autoria própria

Há trabalhos na literatura que criticam a utilização de tais métodos, como o de Carniti et al. (1978), abordando a insensibilidade deles a erros numéricos e a equivalência de *tie lines*, ou seja, uma *tie line* incorreta pode não diminuir o valor de  $R^2$ , levando à conclusão de que ela representa de fato um dado experimental coerente junto com os outros. Esses testes têm perdido sua relevância para esse tipo de análise e há uma tendência dos mesmos caírem em desuso. Assim, os resultados desses testes foram um auxílio nas escolhas dos dados para o reajuste de parâmetros, mas não representaram um critério único para sua exclusão.

Os sistemas (pseudo)ternários também foram analisados segundo os testes de Marcila, Ruiz e García (1995) e Anton e Rorres (2005). A vantagem da aplicação desses testes é que os resultados de qualidade dos dados experimentais são dados em relação a cada linha de amarração e não sobre o sistema como um todo. Para aquele teste, 189 *tie lines* ficaram com desvios superiores a 0,5%, enquanto que, para esse, 190 *tie lines* ficaram com desvios superiores a 0,1 – nesse caso, o desvio se encontra com unidade de fração mássica. Apesar do número similar de resultados considerados com baixa qualidade, eles apontam sistemas diferentes. Desse total, 118 são comuns aos dois testes, sendo o restante sistemas distintos. Já para os sistemas binários, todos os sistemas se enquadraram dentro dos critérios de qualidade para ambos os testes.

O único teste aplicável a todos os sistemas do banco é o de Marcila, Ruiz, García (1995), uma vez que é baseado em um balanço de massa, e os resultados se encontram na Tabela 9. Cerca de 17% dos dados se encontram acima do critério de qualidade adotado, sendo que, por sistema, os com quatro componentes foram

os que apresentaram uma maior porcentagem de dados com menor qualidade. Como exposto, os testes de qualidade adotados resultam em qualidade diferentes, no geral, para um mesmo conjunto de dados experimentais. Dessa forma, não há como afirmar com confiança qual deve ser adotado na seleção de dados. Como os de Marcila, Ruiz e García (1995) e Antos e Rorres (2005) geram informação por linha de amarração, seus resultados foram usados como base na exclusão de dados a serem aplicados na etapa de ajuste de parâmetros, permitindo assim um maior aproveitamento de dados. Já em relação aos testes de ajuste linear, apenas os sistemas com resultados de  $R^2$  muito baixos foram excluídos. O Apêndice C traz uma relação do número de linhas de amarração fora do critério de qualidade segundo esses testes para cada referência.

**Tabela 9.** Dados experimentais com desvio elevado segundo o teste do balanço de massa de Marcila, Ruiz e García (1995)

<b>Sistema</b>	<b>Número de dados com desvios acima do critério</b>	<b>Número de linhas de amarração</b>	<b>Dados com desvios acima do critério por tipo de sistema (%)</b>
(Pseudo)binário	0	80	0,0
(Pseudo)ternário	189	1503	12,6
(Pseudo)quaternário	217	703	30,9
Cinco ou seis componentes	39	253	15,4
<b>Total</b>	<b>445</b>	<b>2539</b>	<b>17,5</b>

**Fonte:** Autoria própria

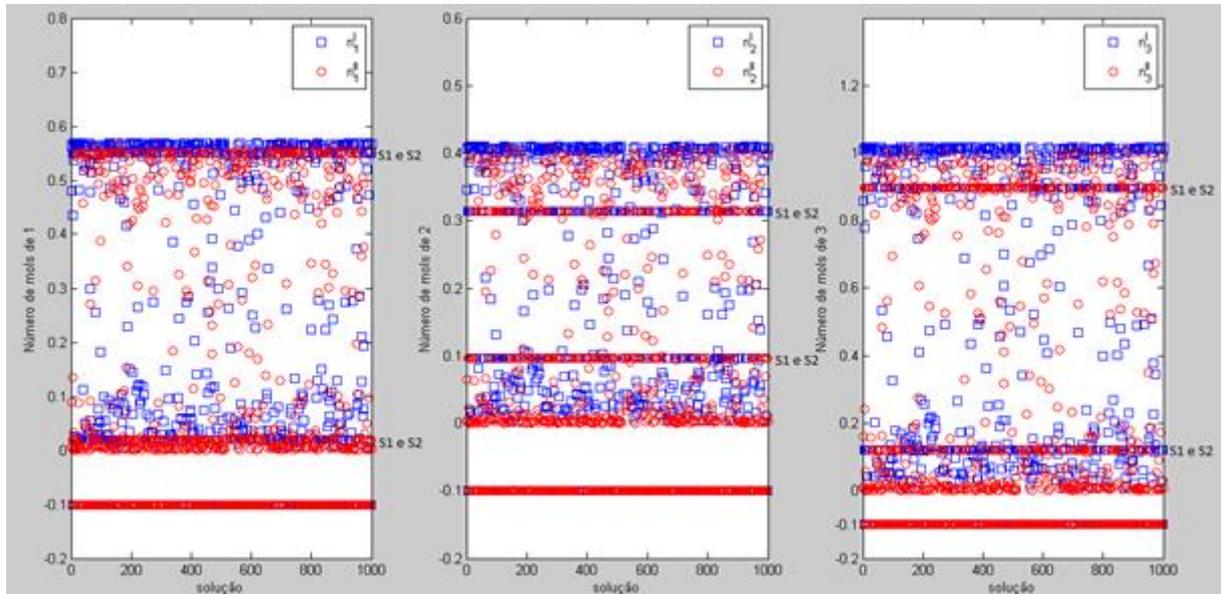
### 5.3. VALIDAÇÃO DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DA ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DA ISOATIVIDADE

Antes da abordagem de Li et al. (2016a) ser aplicada nos sistemas do banco de dados, ela e o algoritmo criado em Matlab® foram testados a fim de se verificar se ela de fato oferece facilidade de convergência e identificação da solução correta para diversos sistemas, além de possíveis erros de programação. Os autores citam que obtiveram uma composição calculada próxima à experimental para todos os sistemas estudados sem problemas (LI et al., 2016a). Assim, tentou-se primeiramente reproduzir os resultados para o sistema ternário citado no artigo e, em seguida, os que os autores apresentaram na seção de material suplementar.

O trabalho de Li et al. (2016a) apresenta e discute a sua metodologia baseando-se principalmente no sistema ternário composto por tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C, cujos dados das composições experimentais foram retirados do *DECHEMA Chemistry Data Series* (SORENSEN et al., 1980). O número total de mols para cada componente foi adotado como a soma de suas frações molares em cada fase, ou seja:  $n_1 = 0,56972$  ( $0,56812 + 0,00160$ ),  $n_2 = 0,41035$  ( $0,31166 + 0,09869$ ) e  $n_3 = 1,01992$  ( $0,12022 + 0,89970$ ). Seguindo a metodologia proposta, 1.000 estimativas iniciais para o número de mols de cada componente na fase I foram geradas aleatoriamente e utilizados para se resolverem as equações de isoatividade. Das 1000 soluções, 198 apresentaram número de mols na fase I fora do intervalo entre zero e número de mols total de alguma das três substâncias presentes e foram excluídas. Por meio da Eq. 23, excluíram-se as soluções cujo resíduo do critério da isoatividade foram superiores a  $10^{-7}$ , restando 648 soluções precisas – ou *accurate solutions*, como os autores as denominam.

Dentro da classificação das soluções precisas, encontram-se as soluções simétricas e as soluções exatas. Essas ocorreram 180 vezes, ou seja, partindo-se de 1.000 pontos iniciais, obteriam-se apenas 180 respostas que realmente correspondem à composição experimental, o que representa 18% das respostas. A fim de comparar os resultados obtidos com os do trabalho original, fizeram-se os gráficos representando o número de mols de cada componente nas duas fases para todas as substâncias. Às soluções excluídas, atribuiu-se o valor de -0.1. A Figura 10 mostra os resultados obtidos.

**Figura 10.** Distribuição das 1.000 soluções obtidas em número de mols para o sistema tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980)



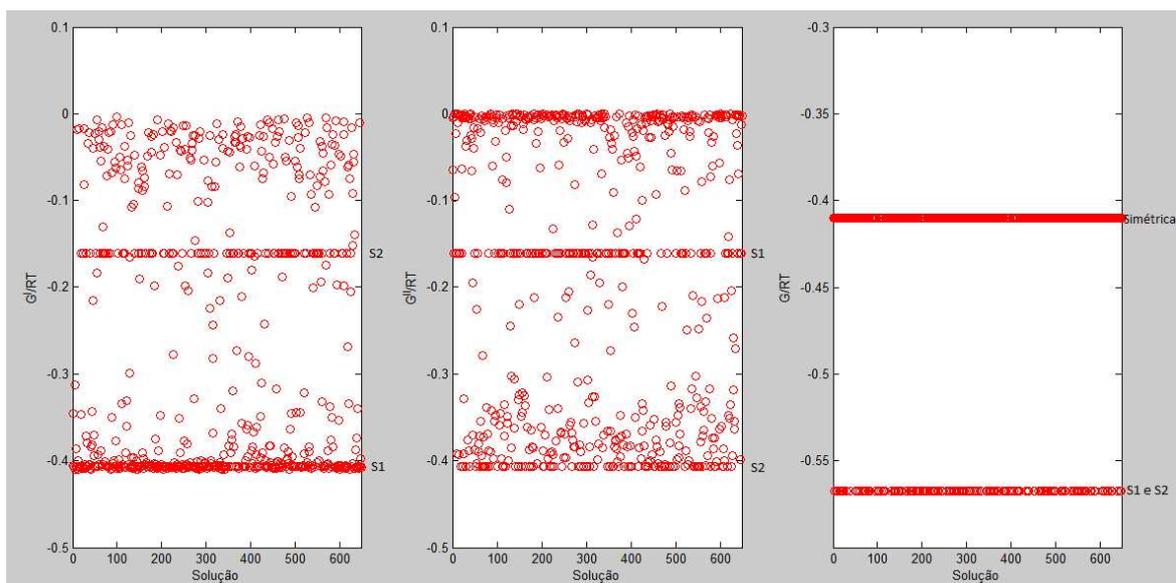
**Fonte:** Autoria própria

Percebe-se pela Figura 10 que as soluções apresentam uma grande distribuição no resultado do número de mols para todos os componentes. As soluções que aparecem aleatoriamente na região central do gráfico e concentradas nas extremidades representam as soluções simétricas. Todas, quando o número de mols é convertido em fração molar, apresentam a mesma composição:  $x_1^I = x_1^{II} = 0,0188$ ,  $x_2^I = x_2^{II} = 0,0951$  e  $x_3^I = x_3^{II} = 0,8861$ . Há um outro padrão de resposta perceptível nos gráficos, gerado por um conjunto de soluções que se repetem, formando uma faixa horizontal. No primeiro gráfico, apesar da grande quantidade de soluções simétricas nas regiões limites do gráfico, ainda é possível observar uma sequência de soluções sistemáticas formando uma linha horizontal, confirmando a presença da solução exata. Transformando-a em fração molar, obtêm-se os seguintes valores:  $x_1^I = 0,5585$ ,  $x_2^I = 0,3183$ ,  $x_3^I = 0,1232$ ,  $x_1^{II} = 0,0188$ ,  $x_2^{II} = 0,0951$  e  $x_3^{II} = 0,8861$ . A solução exata apresenta também a propriedade de aparecer invertida, ou seja: as composições da fase I ora aparecem como sendo da fase II e as da fase II ora aparecem como sendo da fase I. Esse comportamento explica o porquê do número de mols da fase I – representada sempre pelo quadrado azul – e do número de mols da fase II – dada pelo círculo vermelho – se sobreporem nas

duas linhas horizontais. Os gráficos mostrados na Figura 10 apresentam o mesmo comportamento daqueles obtidos por Li et al. (2016a), dados na Figura 4.

Também se verificou o comportamento da energia de Gibbs por meio do adimensional  $G/RT$  para o conjunto de soluções precisas. O valor obtido para a solução simétrica foi de  $-0,4099$  enquanto que, para a solução exata, foi de  $-0,5673$ . Todos os valores calculados de composição e desse adimensional são iguais aos do trabalho de Li et al. (2016a), revelando o êxito na reprodução do artigo. Os gráficos desse adimensional para se analisar o comportamento da energia de Gibbs por solução também foram criados e comparados com o do trabalho original, dado na Figura 5. A Figura 11 mostra um resultado obtido similar.

**Figura 11.** Energia de Gibbs das soluções precisas para as fases I e II e global para o sistema ternário tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980)



**Fonte:** Autoria própria

Os pontos espalhados pelos dois primeiros gráficos representam a energia de Gibbs das fases I e II das soluções simétricas. Apesar dessas soluções apresentarem a mesma fração molar nas duas fases, o que também gera os mesmos valores de coeficiente de atividade para seus compostos, a energia de Gibbs das fases apresenta diversos valores, pois a quantidade de mols total presente em cada uma delas varia para cada solução simétrica. Esse é um dos dados utilizados no cálculo da energia de Gibbs, conforme pode ser notado na Eq.

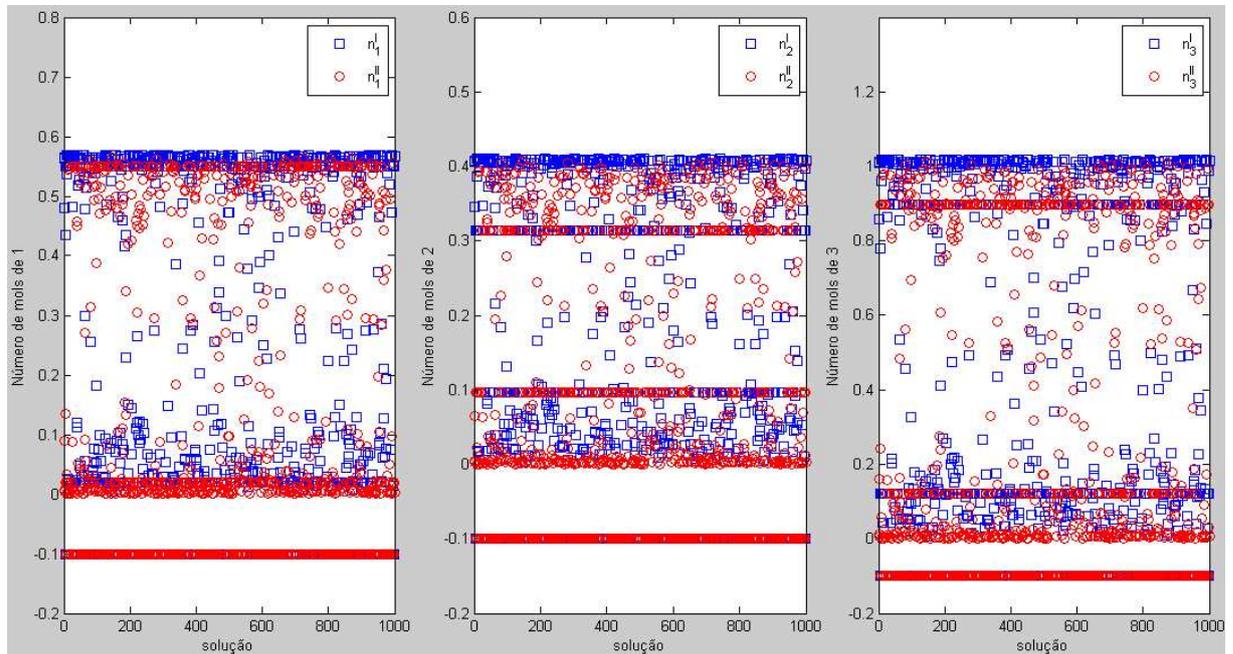
24. No entanto, a energia total para essas soluções mantém sempre um mesmo valor, representado pela linha horizontal superior no terceiro gráfico. Para a solução exata, cada uma das linhas horizontais nos dois primeiros gráficos representa a energia de Gibbs associada a uma de suas fases. Diferentemente do que ocorre para a solução simétrica, a solução exata apresenta sempre o mesmo número de mols para cada componente em sua resposta, como já foi discutido anteriormente e observado nas Figuras 4 e 11. Logo, a energia de cada fase apresenta sempre o mesmo valor, o que gera as duas linhas horizontais nos dois primeiros gráficos. Somando-se as energias de Gibbs das duas fases, percebe-se no terceiro gráfico que a solução exata possui a energia de Gibbs total de menor valor, o que é esperado termodinamicamente, já que ela representa a solução da composição experimental.

Nesse trabalho, não foi possível, utilizando a Eq. 23 e um resíduo de  $10^{-7}$ , separar as soluções simétricas e exatas tão bem quanto em Li et al. (2016a) e, portanto, as Figuras 10 e 11 apresentaram mais soluções que as Figuras 4 e 5, criadas pelos autores do método. Uma outra forma de fazer a exclusão das soluções baseada nos resíduos da isoatividade foi testada e consiste na diferença absoluta entre a atividade das fases, como mostrada na Eq. 29. Esse critério foi testado na tentativa de se obter uma forma mais eficaz na separação entre as soluções simétricas e exatas.

$$\sigma = |x_1^I \gamma_1^I - x_1^H \gamma_1^H| \quad (29)$$

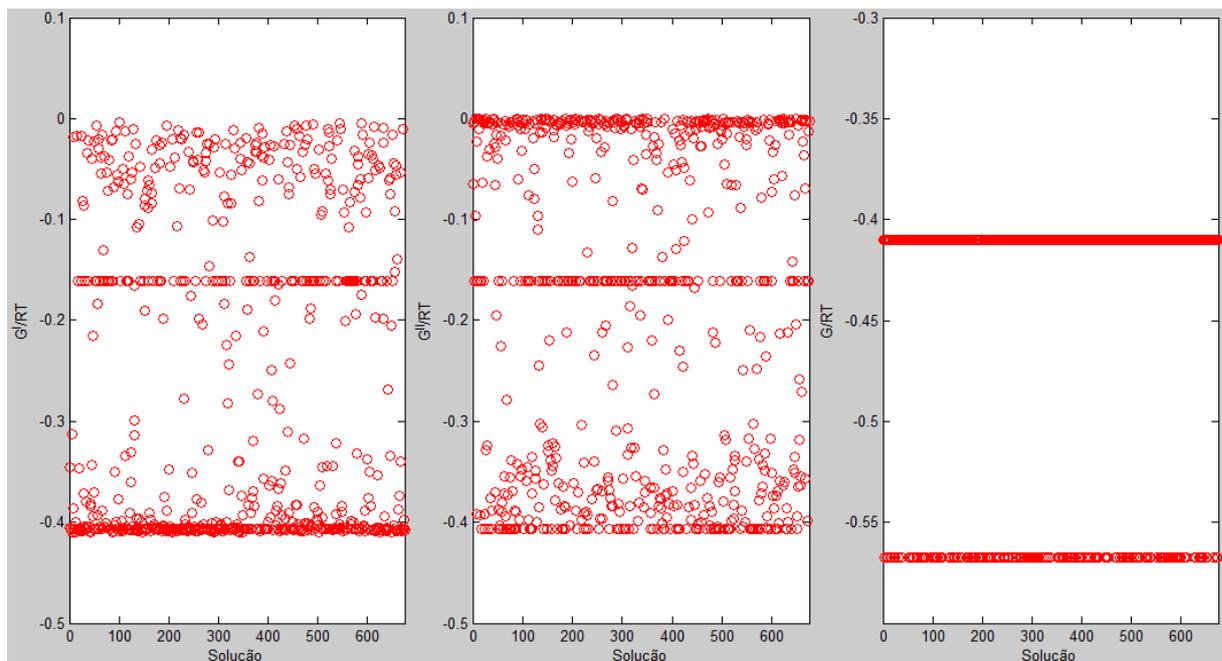
A definição do resíduo como mostrado na Eq. 29 se mostrou tão ineficiente quanto a de Li et al. (2016a) devido aos resíduos de ambas as soluções continuarem similarmente baixos. Mantido o valor de  $10^{-7}$ , criaram-se as Figuras 12 e 13, que apresentam o mesmo padrão de resposta das Figuras 10 e 11, mostrando que ambas as definições de resíduo como critério de exclusão de soluções geram o mesmo resultado.

**Figura 12.** Distribuição das soluções após exclusão por meio do resíduo absoluto da Eq. 29 para o sistema ternário tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980)



Fonte: Autoria própria

**Figura 13.** Energia de Gibbs das soluções após exclusão por meio do resíduo absoluto da Eq. 29 para o sistema ternário tetracloreto de carbono (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980)



Fonte: Autoria própria

Em nenhum dos casos foi possível separar as soluções exatas das simétricas por completo. Acredita-se que o critério dos resíduos da isoatividade (Eqs. 23 e 29) não seja um passo tão eficaz e determinante para a identificação da solução exata. Além do motivo citado, não é garantido que, para todos os sistemas, os resíduos terão a mesma magnitude e um valor de  $10^{-7}$  pode não ser tão eficaz para se separarem as soluções das diversas misturas estudadas, tendo de ser reajustado para cada caso. Dessa forma, após a filtragem inicial nas respostas, buscar diretamente a menor energia de Gibbs é um critério mais direto, pois essa condição deve ser satisfeita independente do sistema. O menor valor para a energia de Gibbs está atrelado a apenas uma resposta que aparece com inversão na composição das fases e, nesse caso, não há problema em utilizar o critério da solubilidade mútua para identificar qual é a composição correta que corresponde às fases I e II.

Utilizando-se essa estratégia, o método também foi testado para três sistemas bifásicos binários, ternários, quaternários e quinários, utilizando-se o NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) como modelo de cálculo do coeficiente de atividade e os resultados obtidos podem ser vistos no Apêndice D. Para todos os sistemas testados, foi possível encontrar uma solução semelhante à experimental e os desvios quadráticos médios da Eq. 26 são em geral pequenos. Os sistemas binários apresentaram os melhores resultados com desvios da ordem de  $10^{-4}$  %. Para os sistemas ternários, os resíduos variaram entre 0,549% e 1,502% estando sempre um pouco acima dos desvios trazidos pelas respectivas fontes. Já os sistemas quaternários e quinários obtiveram resíduos abaixo de 1 % e, em alguns casos, seu valor foi menor que o da própria literatura com a qual foram comparados. Os resultados da validação do método de Li et al. (2016) revelaram inicialmente que a abordagem desses autores é uma ferramenta capaz de calcular o ELL de forma direta e simplificada, dando suporte à sua aplicação na análise da capacidade preditiva do método ASOG em sistemas graxos.

#### 5.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DO MÉTODO ASOG

O cálculo preditivo de composição de fases do ELL de sistemas graxos foi feito utilizando o método ASOG junto com a metodologia da Estrutura das Soluções das Equações de Isoatividade (Li et al., 2016a). A aplicação do método ASOG exige que se saiba os parâmetros de interação dos grupos presentes nas misturas. Os parâmetros envolvendo os grupos típicos de sistemas graxos – como C=C, COOH, COO e OH – foram retirados do trabalho de Batista et al. (1999a), que os regrediu baseado nesses sistemas. Já os parâmetros envolvendo todos os outros grupos funcionais necessários foram retirados de Tochigi et al. (1990). O Apêndice E apresenta todos os valores de parâmetros utilizados nesse trabalho. Além dos parâmetros, a contagem do número de átomos total de cada molécula, bem como do número de átomos total por grupo de cada molécula presente nas fases líquidas analisadas também são outros dados necessários. Para exemplificação de como essa contagem foi feita, no Apêndice E, também são mostrados um exemplo para os principais compostos encontrados nesse trabalho.

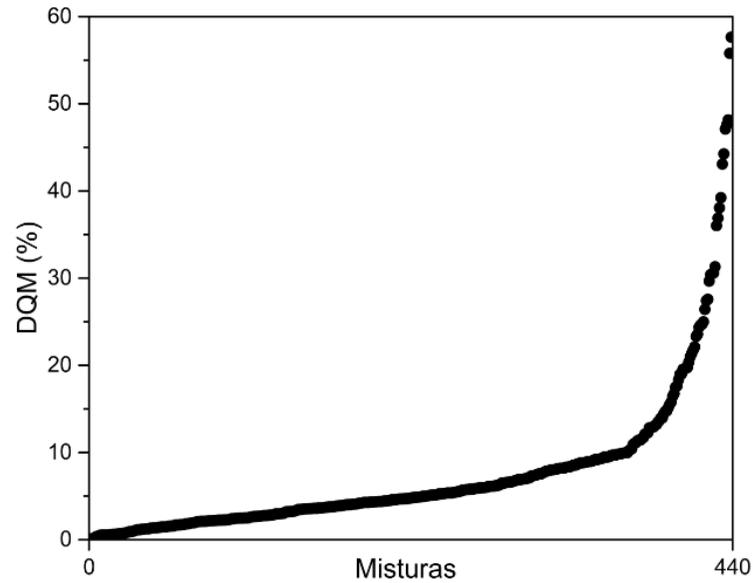
No total, 440 sistemas, somando 3.018 pontos experimentais de ELL foram simulados, sendo retirados de 89 artigos. Esses números não representam integralmente o banco apresentado na seção 5.1, pois alguns dados tiveram de ser excluídos da análise. Dentre eles, citam-se dados cujas composições foram apresentadas apenas em gráficos, pois levariam à imprecisão na leitura e composições não especificadas claramente (por exemplo, os casos de solvente hidratados, cuja composição solvente + água foi dada com um único valor). Além disso, a inexistência de grupos e a falta de disponibilidade de parâmetros de interação entre grupos existentes do método ASOG na literatura foi outra razão para a exclusão de dados. Os sistemas mais comprometidos, nesse caso, são os que envolvem sais, moléculas orgânicas com cadeias cíclicas e a interação dimetilsulfóxido com o grupo carboxila.

O desvio quadrático médio global obtido foi de 9,93%, concordando com a Figura 14, na qual se observa que a maior parte das misturas apresentaram desvios inferiores a 10%. Os valores mais elevados ocorreram para casos específicos e serão mencionados mais adiante. As misturas foram divididas em oito categorias de acordo com os tipos de substâncias e grupos presentes (Tabela 10). Um perfil dos

desvios por categoria é apresentado nas Figuras 41-48 do Apêndice F. A maior parte dos dados são referentes à indústria de produção de biodiesel e se enquadram nas categorias 1 a 3. Ésteres graxos e óleos vegetais de diversas fontes se encontram dentro dessa categoria, como: óleo de soja, girassol, coco, semente de algodão, milho, mamona, canola, palma, crambe, colza, macaúba, castanha do Brasil e pinhão-manso (*Jatropha curcas*). Além disso, percebeu-se também que a presença de misturas com metanol e etanol, álcoois usados na produção de biodiesel, também é muito superior a estudos envolvendo outras moléculas da mesma função química. Os dados referentes à desacidificação e desodorização de óleos vegetais se concentram principalmente na categoria 4. Nela, os ácidos mais presentes são oleico, linoleico e palmítico, pois compõem em proporções mais significativas a maioria dos óleos citados. Alguns sistemas de estudos voltados a essa indústria também se encontram em outras categorias, contendo, por exemplo, aldeído e hexano. No entanto, essas categorias (categorias 5 a 7) foram destinadas às moléculas cujos grupos possuem estruturas mais diferentes daqueles encontrados em sistemas graxos industriais no geral, por exemplo, cadeias longas de hidrocarbonetos, moléculas aromáticas e aldeídos. Por último, o grupo 8 foi destinado apenas aos sistemas binários.

Na Tabela 10, observa-se que os sistemas voltados ao biodiesel, no geral, apresentaram os menores desvios, sendo 5,56% (categorias 1 e 3). Já as outras categorias mostraram piores resultados com desvios entre 9 e 11%, sendo seguidas pelos sistemas binários, com os piores desvios, tendo um valor de aproximadamente 20%. A Tabela 29 no Apêndice G apresenta os desvios obtidos para cada mistura especificamente. Independente da categoria, é possível observar sempre uma mesma tendência nos resultados, que variaram de altas a baixas concordâncias entre os valores de composição experimentais e calculados, seja por causa do método ASOG ou por causa do método ESEI.

**Figura 14.** Desvio quadrático médio (DQM) obtido para as misturas analisadas.



Fonte: Autoria própria

**Tabela 10.** Misturas por categorias e seus desvios

continua

Categoria	Componentes	Linhas de amarração	Sistemas	Artigos	DQM <sup>a</sup> da categoria (%)			
					Menor	Maior	Global	
1	Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo e/ou álcool	198		41	8	0,08	12,85	5,56
	1.1 Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo (metílico ou etílico)							
	1.2 Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo (metílico) + metanol							
	1.3 Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol							
	1.4 Glicerol + água + 2-butanol ou 2-metil-2-butanol							

Tabela 10. Misturas por categorias e seus desvios

continuação

Categoria	Componentes	Linhas de amarração	Sistemas	Artigos	DQM <sup>a</sup> da categoria (%)		
					Menor	Maior	Global
2	Glicerol + éster + álcool	559	96	35	1,52	24,7	10,41
	2.1 Glicerol + alquil éster de ácido graxo (metílico) + metanol (+ acilglicerol)						
	2.2 Glicerol + alquil éster de ácido graxo (metílico ou etílico) + etanol						
	2.3 Glicerol + acetato de isopropila + 2-propanol						
3	Alquil éster de ácido graxo ou acilglicerol + álcool + água	516	84	22	0,55	15,52	5,55
	3.1 Alquil éster de ácido graxo (metílico) + metanol + água						
	3.2 Alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol + óleo						
	3.3 Alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol + água						
	3.4 Alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol + óleo + água						
	3.5 Alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol + (mono-,di-,tri-) acilglicerol						
	3.6 Acilglicerol + etanol ou metanol + água						
4	Misturas com ácidos (graxos)	1014	122	31	0,36	48,16	9,86
	4.1 Ácido butírico, valérico ou caprílico + óleo + etanol						
	4.2 Ácido graxo + água + etanol						
	4.3 Ácido graxo + água + isopropanol ou 1-propanol ou 1-butanol ou 1-hexanol ou 1-octanol						
	4.4 Ácido graxo + óleo + etanol ou metanol						
	4.5 Ácido graxo + óleo + isopropanol ou 1,2-butanodiol ou cis-2-buteno-1,4-diol						
	4.6 Ácido graxo + óleo + água + etanol						
	4.7 Ácido graxo + Alquil éster de ácido graxo + água + metanol						
	4.8 Ácido graxo + (mono-,di-,tri-)acilglicerol+ etanol						
	4.9 Ácido graxo + (mono-,di-,tri-)acilglicerol + etanol + Alquil éster de ácido graxo (etílico) ou água						

**Tabela 10.** Misturas por categorias e seus desvios

concluído

Categoria	Componentes	Linhas de amarração	Sistemas	Artigos	DQM <sup>a</sup> da categoria (%)		
					Menor	Maior	Global
5	Misturas com compostos aromáticos	184	19	3	0,54	19,57	9,49
	5.1 Benzeno + glicerol + metanol, etanol ou propanol						
	5.2 Tolueno + glicerol + decano						
	5.3 Fenol + etileno glicol + 1-hepteno						
	5.4 (o-,m-,p-)cresol + etileno glicol + 1-heptano						
6	Misturas com hidrocarbonetos	215	24	6	1,34	31,31	10,67
	6.1 Hexano + óleo + etanol						
	6.2 Hexano + óleo + etanol + água ou ácido graxo						
	6.3 n-undecano ou n-dodecano ou n-tridecano ou n-tetradecano ou n-pentadecano ou n-hexadecano ou (n-dodecano + n-tetradecano) + alquil éster de ácido graxo (etílico) + metanol <sup>b</sup>						
7	Misturas com outros compostos	90	15	2	2,63	14,45	9,31
	7.1 n-hexanal ou 2-nonenal ou 2,4-decadienal + óleo de soja refinado + etanol						
	7.2 Glicerol + tert-butil éteres de glicerol <sup>c</sup>						
8	Misturas binárias	242	39	9	0,17	57,67	19,96
	8.1 Acilglicerol + metanol ou etanol ou glicerol ou dimetilsulfóxido						
	8.2 Glicerol + hidrocarboneto ou acetato de etila						
	8.3 Alquil éster de ácido graxo + água						
	8.4 Alquil éster de ácido graxo + glicerol						
	8.5 Óleo de soja refinado + ácido acético ou lactato de etila						

**Fonte:** Autoria própria

a) Desvio quadrático médio (DQM) em base mássica, calculado de acordo com a Eq. 26.

b) Uma mistura é composta por n-dodecano + n-tetradecano

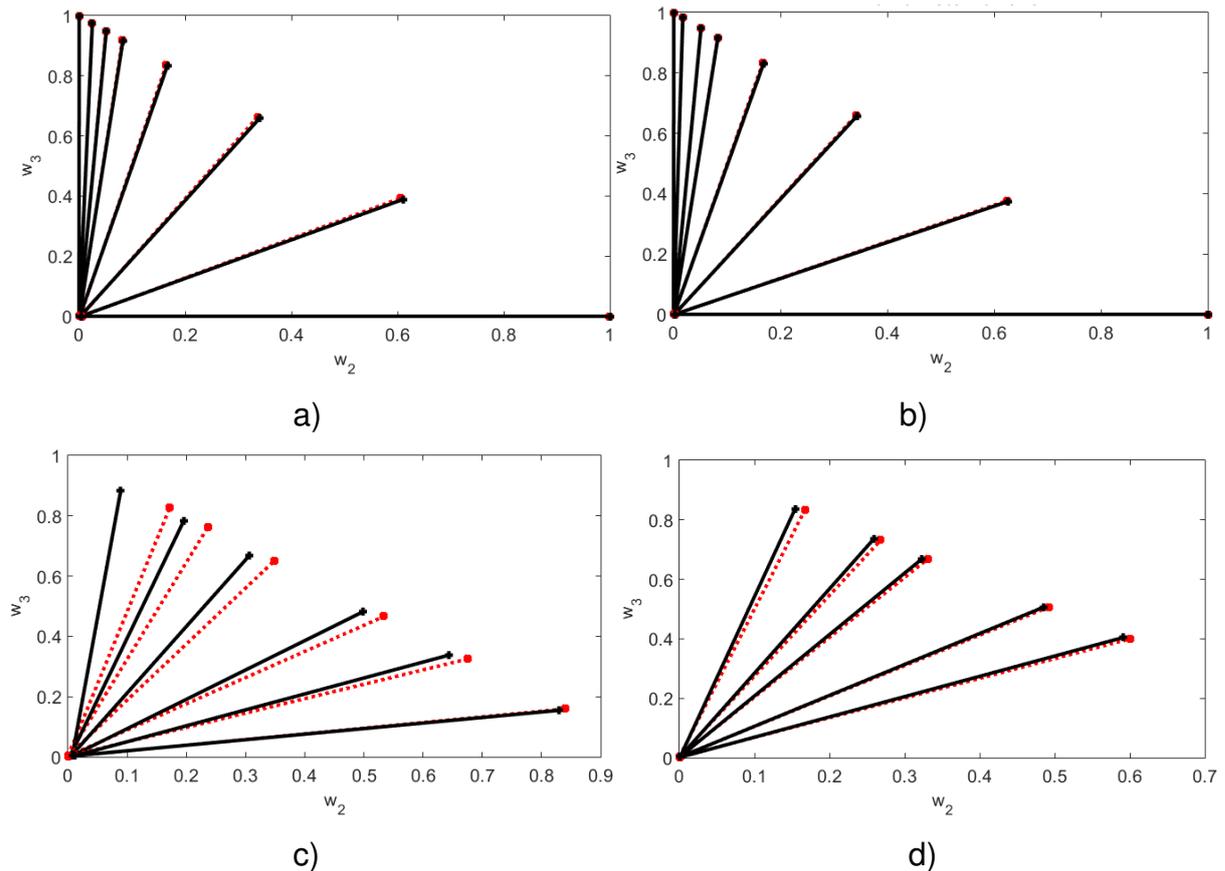
c) As misturas ternárias são compostas por uma das combinações de éteres: mono-tert-butil éter de glicerol + di-tert-butil-éter de glicerol, ou mono-tert-butil éter de glicerol + tri-tert-butil éter de glicerol, ou di-tert-butil éter de glicerol + tri-tert-butil éter de glicerol.

#### **5.4.1. Análise dos resultados para os sistemas típicos da indústria do biodiesel**

Um perfil dos desvios obtidos para as categorias 1 a 3 pode ser vistos nas Figuras 41-43 (Apêndice F). No geral, as misturas com glicerol e outros compostos polares de cadeia curta (água, metanol e etanol) resultaram em modelagens de maior acurácia (Figuras 15a-d) e, portanto, em desvios menores, no geral, mais baixos que 10%. Os sistemas que possuem água (categoria 1) permitiram uma melhor modelagem com os parâmetros da literatura, resultado observado não só pela Tabela 10, mas ao se compararem os desvios das subcategorias nas Figuras 41-43 (Apêndice F). Ainda assim, bons resultados também foram observados na presença de moléculas de cadeias longas (como ésteres graxos) e ausência de água, encontrados nas misturas glicerol + alquil éster de ácido graxo (metílico ou etílico) + metanol ou etanol (subcategorias 2.1 e 2.2 respectivamente) nas Figuras 16a-c. No entanto, o conjunto de parâmetros utilizados não pode modelar com a mesma precisão a presença de álcoois maiores, como 2-butanol, 2-metil-2-butanol (subcategoria 1.4) e 2-propanol (subcategoria 2.3), ainda que os grupos sejam os mesmos presentes nas outras misturas similares. Nesses casos, o método resultou em fases homogêneas para alguns pontos experimentais ou as composições calculadas, de fato, não foram próximas ao esperado (Figuras 17a-b). Dessa forma, o método permite uma modelagem razoável para sistemas da indústria de biodiesel, mas sua extensão para sistemas semelhantes (com álcoois maiores) não se mostrou possível. O menor desvio ocorreu para a mistura ternária metil oleato + água + glicerol a 333,15 K (Figura 15b). Em todas essas misturas, os compostos polares foram subestimados na fase biodiesel. Assim, essa fase foi modelada sendo mais pura do que de fato é. Contrariamente, suas composições na fase polar foram superestimadas, principalmente o etanol e o glicerol. Dessa forma, muitas linhas de amarração tiveram inclinações diferentes das vistas experimentalmente (Figura 15c e Figuras 16a-c). Em relação à categoria 3, a qual não possui glicerol, muitos resultados também se encontram abaixo de 10%. As composições calculadas revelaram, muitas vezes, uma miscibilidade incompatível com a experimental, podendo ser maior ou menor que o esperado. A modelagem do triacilglicerol nessa categoria pode ser feita de duas maneiras: i) considerando-se todo o óleo como um único triacilglicerol, abordagem mais comum; ii) separando-o em mono-, di- e

triacilglicerol, uma vez que os artigos de origem publicaram essas informações. Os resultados dos desvios para ambos os casos foram equivalentes, tornando a simplificação mais vantajosa.

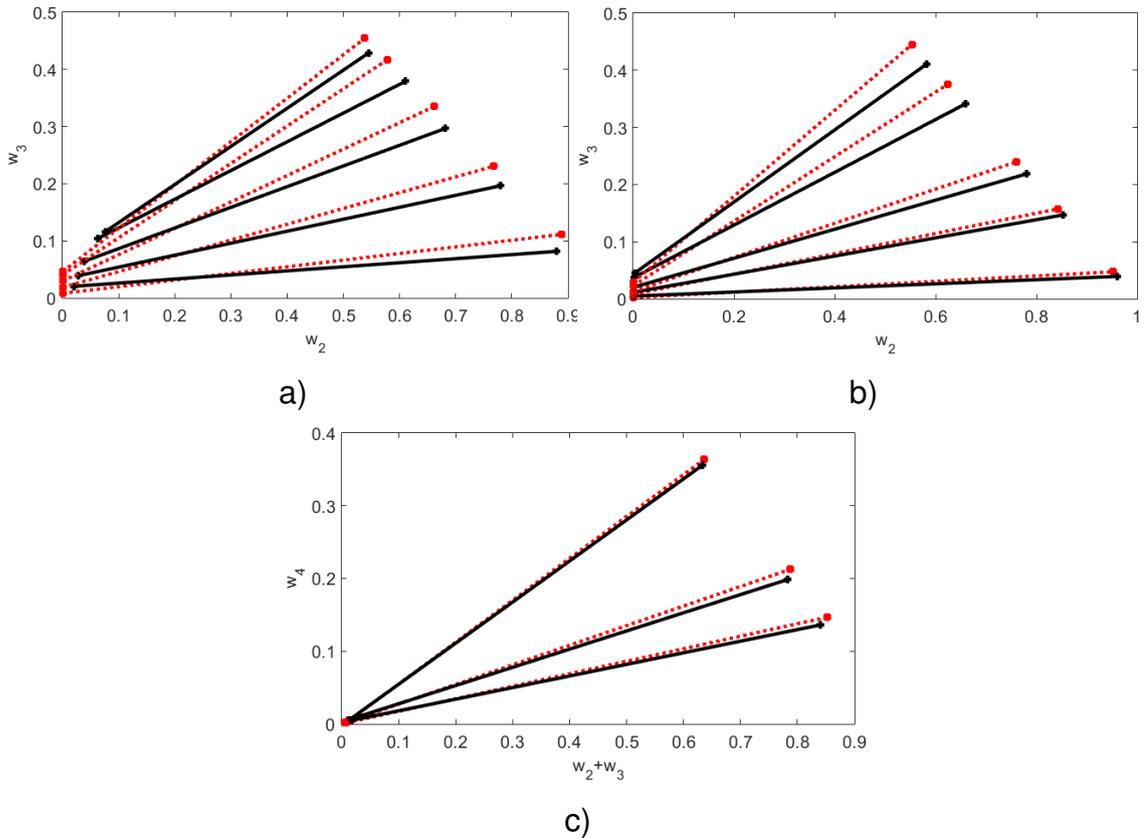
**Figura 15.** Diagrama de fases para os sistemas éster graxo + glicerol + água



**Fonte:** Autoria própria

a) laurato de metila (1) + água (2) + glicerol (3) a 333,15 K (BELL et al., 2013); b) oleato de metila (1) + água (2) + glicerol (3) a 333,15 K (BELL et al., 2013); c) metil éster graxo de óleo de soja (1) + glicerol (2) + água (3) a 318,15 K (MAZUTTI et al., 2013); d) metil éster graxo de *Jatropha curcas* (1) + glicerol (2) + água (3) a 318,15 K (SILVA et al., 2013). (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura. Diagrama em base mássica.

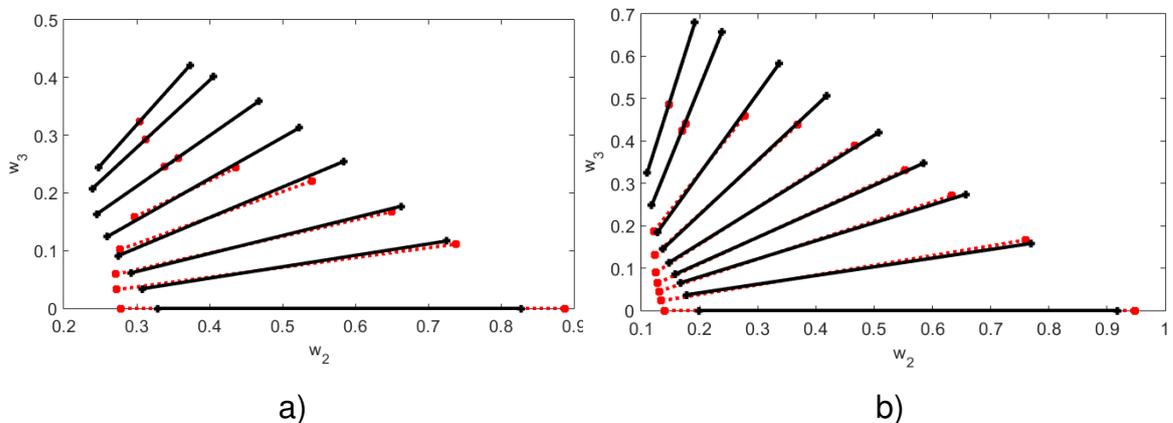
**Figura 16.** Diagrama de fases para as misturas éster graxo + glicerol + álcool



**Fonte:** Autoria própria

a) metil éster graxo de óleo de soja (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 323,15 K (MESQUITA et al., 2011); b) oleato de metila (1) + glicerol (2) + metanol (3) a 333,15 K (NEGI et al., 2006); c) etil éster graxo de *Jatropha curcas* (1) + glicerol (2) + metanol (3) + água (4) a 303,15 K (SILVA et al., 2013). (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura. Diagrama em base mássica.

**Figura 17.** Diagrama de fases para os sistemas 2-butanol ou 2-metil-2-butanol (1) + água (2) + glicerol (3) a 323,2 K (CHÁFER et al., 2014)



**Fonte:** Autoria própria

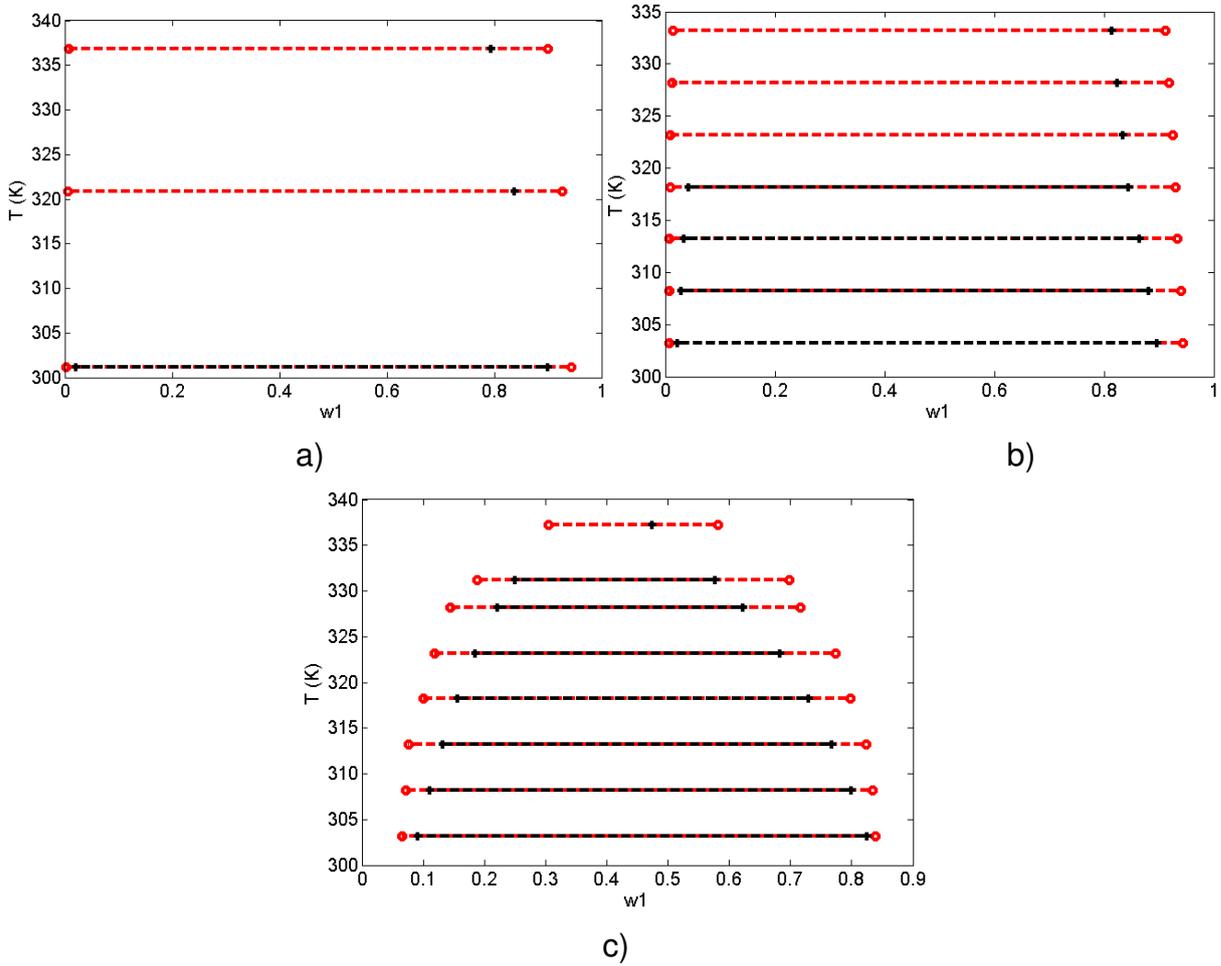
a) 2-butanol (1); b) 2-metil-2-butanol (1). (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura. Diagrama em base mássica.

Mais de 80% dos sistemas binários analisados também se enquadrariam dentro da indústria de biodiesel uma vez que são compostos por alquil éster graxo + (água ou metanol ou etanol ou glicerol). Os resultados obtidos para esses sistemas também apresentaram um comportamento bastante amplo e com alguns problemas que culminaram no alto desvio desse grupo (categoria 8). Em alguns casos, o método gerou composições previstas de excelente qualidade para uma faixa de temperatura de aproximadamente 45 K para sistemas compostos de óleo vegetal (triacilglicerol) + metanol ou etanol entre 290 K e 335 K. Em outros casos, no entanto, os resultados discordaram do observado experimentalmente, revelando uma maior miscibilidade entre as fases ou até mesmo uma formação de fases homogêneas. A previsão de miscibilidade total ocorreu apenas nas linhas de amarração de maiores temperaturas em sistemas contendo triacilglicerol + etanol ou metanol. No total, isso foi observado em 7 sistemas diferentes que somam 15 linhas de amarração, sendo a razão pelo alto desvio atribuído aos sistemas binários (Tabela 10, categoria 8). Observa-se pela Figura 47 (Apêndice E), que a maioria dos sistemas apresentou desvios menores que 10% e o desvio extremamente elevado desses 7 sistemas foi suficiente para elevá-lo para toda a categoria.

Acredita-se que essa previsão errônea esteja associada ao método ASOG e não à utilização do método da Estrutura das Soluções das Equações da Isoatividade, pois simulações para esses sistemas foram realizadas diversas vezes e com diferentes números de estimativas iniciais. Em todos os casos, as mesmas linhas de amarração apresentaram ser miscíveis. Além disso, pelo diagrama de fases, é possível observar que o método superestima a miscibilidade parcial dos componentes e a elevação da temperatura agrava esse resultado. Dessa forma, pode-se esperar que não ocorra mais separação de fases após uma certa temperatura.

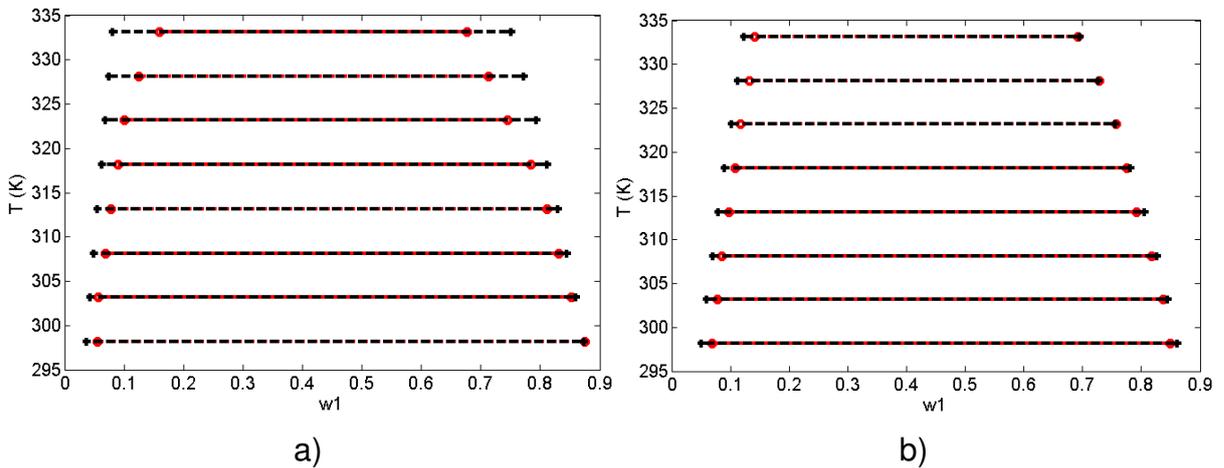
É importante mencionar que esse comportamento também pode estar associado à qualidade dos dados experimentais, porquanto, para outros sistemas análogos na mesma faixa de temperatura, a miscibilidade parcial foi prevista para todas as linhas de amarração. Reparou-se que seis de oito sistemas pseudobinários compostos por óleo vegetal e álcool publicados por Andreatta e Arposio (2014) apresentaram esse comportamento (Figuras 18a-c) bem como o único publicado por Casas et al. (2014). Esse resultado já não foi observado para nenhum dos quatro sistemas (Figuras 19a-d) publicados por Mazzuti et al. (2013) e Silva et al. (2013).

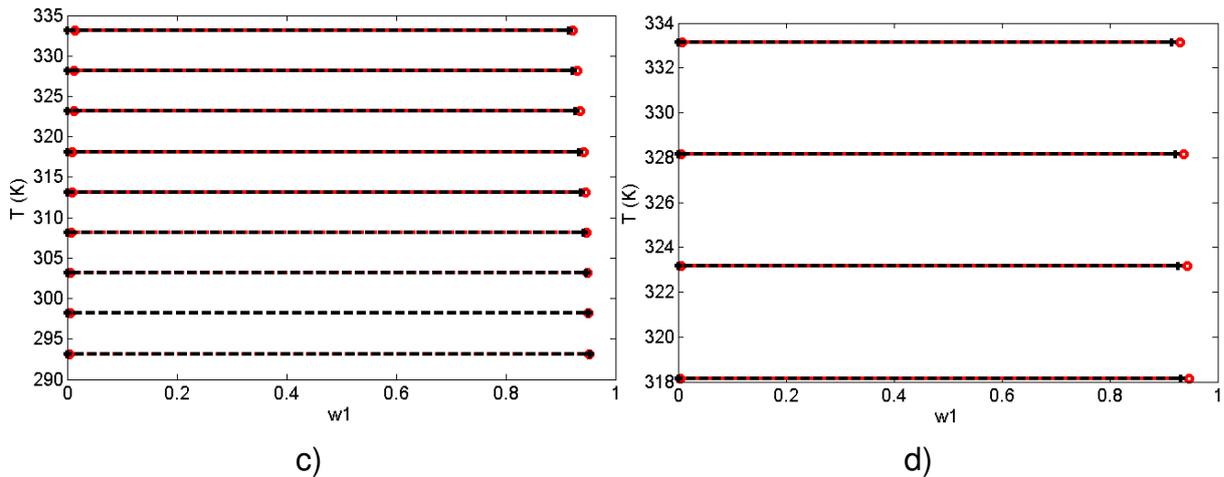
**Figura 18.** Diagrama de fases em base mássica para os sistemas pseudobinários óleo de soja (1) + álcool (2) nos quais houve formação de fase homogênea: a) metanol (2) (Casas et al., 2014); b) metanol (2) (Andreatta e Arposio, 2014); c) etanol (2) (Andreatta e Arposio, 2014); (●) ASOG; (●) experimental. Diagramas em base mássica.



Fonte: Autoria própria

**Figura 19.** Diagrama de fases em base mássica para os sistemas pseudobinários óleo vegetal (1) + álcool (2)





Fonte: Autoria própria

- a) óleo de milho (1) + etanol (2) (SILVA et al., 2010b); b) óleo de *Jatropha curcas* (1) + etanol (2) (SILVA et al., 2010b); c) óleo de palma refinado (1) + metanol (2) (HUANG et al., 2014); d) óleo de palma refinado (1) + metanol (2) (HUANG et al., 2014); (●) ASOG; (●) experimental. Diagramas em base mássica.

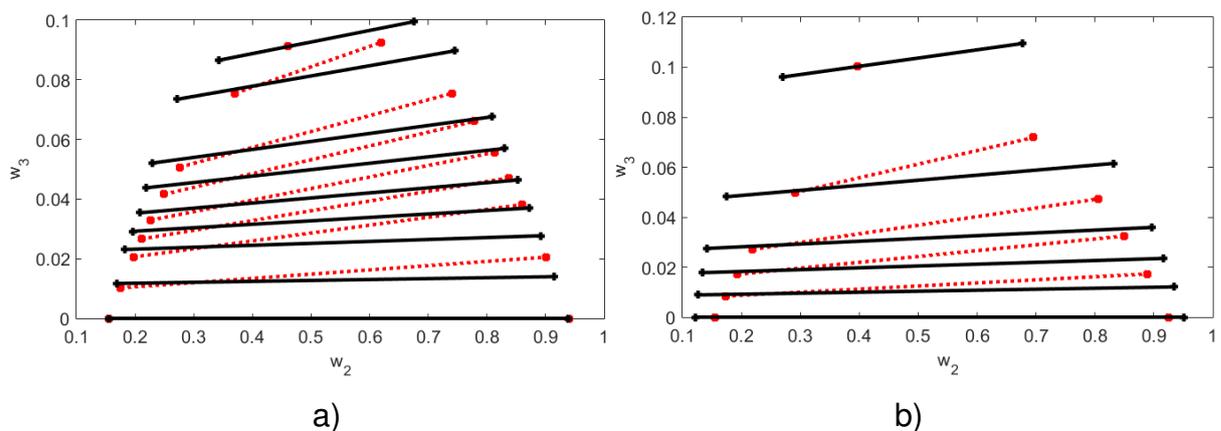
#### 5.4.2. Análise dos resultados para os sistemas contendo ácidos graxos

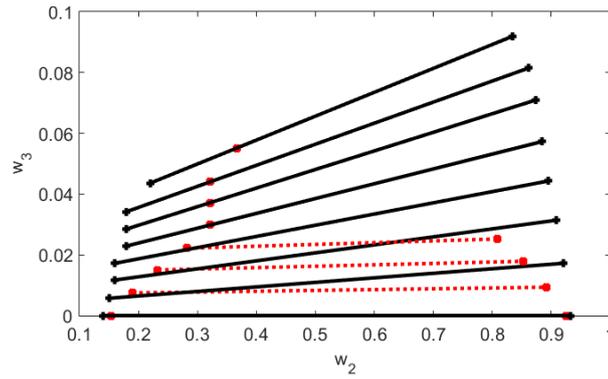
A categoria 4, voltada a sistemas de desacidificação, apresentou um dos desvios mais elevados. Um dos motivos foi a presença constante de linhas de amarração preditas como homogêneas, ocorrendo sempre nas regiões superiores dos diagramas de fases, ou seja, nas linhas experimentais com maior quantidade de ácido no ponto de mistura (Figuras 20a-c). Essas regiões estão mais próximas ao ponto crítico e, portanto a miscibilidade entre as fases é de fato maior. Em alguns casos, pelo diagrama, observa-se que os resultados das simulações superestimam a solubilidade das fases nessa direção, podendo prever uma região heterogênea menor que a esperada. Os menores desvios foram observados na ausência desse problema. Nesses casos, os resultados preditos conseguiram gerar resultados de maior precisão.

Uma melhor concordância para sistemas com ácidos graxos era mais esperada uma vez que os parâmetros utilizados foram ajustados em sistemas com essas substâncias. No entanto, ainda que os grupos sejam os mesmos, para misturas que continham ácidos carboxílicos menores – como, por exemplo, butírico, valérico ou caprílico (subcategoria 4.1) – esses mesmos parâmetros não puderam gerar resultados satisfatórios, resultando na maioria dos casos em fases homogêneas (Figura 20c). A separação de fases, quando indicada, ocorreu para as

linhas de amarração com menor presença desses ácidos. Os desvios para esses sistemas foram 30,40% (óleo de girassol refinado + etanol + ácido butírico), 29,65% (óleo de girassol refinado + etanol + ácido valérico) e 23,57% (óleo de girassol refinado + etanol + ácido caprílico), ajudando a elevar o desvio global dessa categoria. De acordo com May (2016), outros modelos de contribuição de grupos geram melhores resultados preditivos. Os desvios reportados para os métodos UNIFAC-LLE e UNIFAC-HIR são 5,76% e 9,98% (ácido butírico), 5,92% e 12,45% (ácido valérico) e 6,34% e 4,80% (ácido caprílico), respectivamente. Enquanto o UNIFAC-LLE superestima a região bifásica, o UNIFAC-HIR prediz uma região menor, assim como o método ASOG nas poucas *tie lines* preditas. Outras previsões com resultados de baixa acurácia incluíram a presença de álcoois de maiores cadeias, como o 1-hexanol e 1-octanol (subcategoria 4.3). Nesse caso, a maior cadeia carbônica para a qual os resultados da simulação apresentaram boa acurácia foi 1-butanol (Figura 21c), tendo composições calculadas de cada componente muito próximas às experimentais em cada fase. Utilizando um banco de dados similar, Hirata et al. (2013) e Bessa et al. (2016) reportaram um melhor desempenho do método UNIFAC-LLE após reajuste de parâmetros. Seus trabalhos indicaram desvios de 6,23% e 5,72%, respectivamente. No entanto, eles não incluem sistemas com ácidos de cadeia menores.

**Figura 20.** Diagrama de fases para os sistemas com ácido graxo nos quais houve formação de fase homogênea



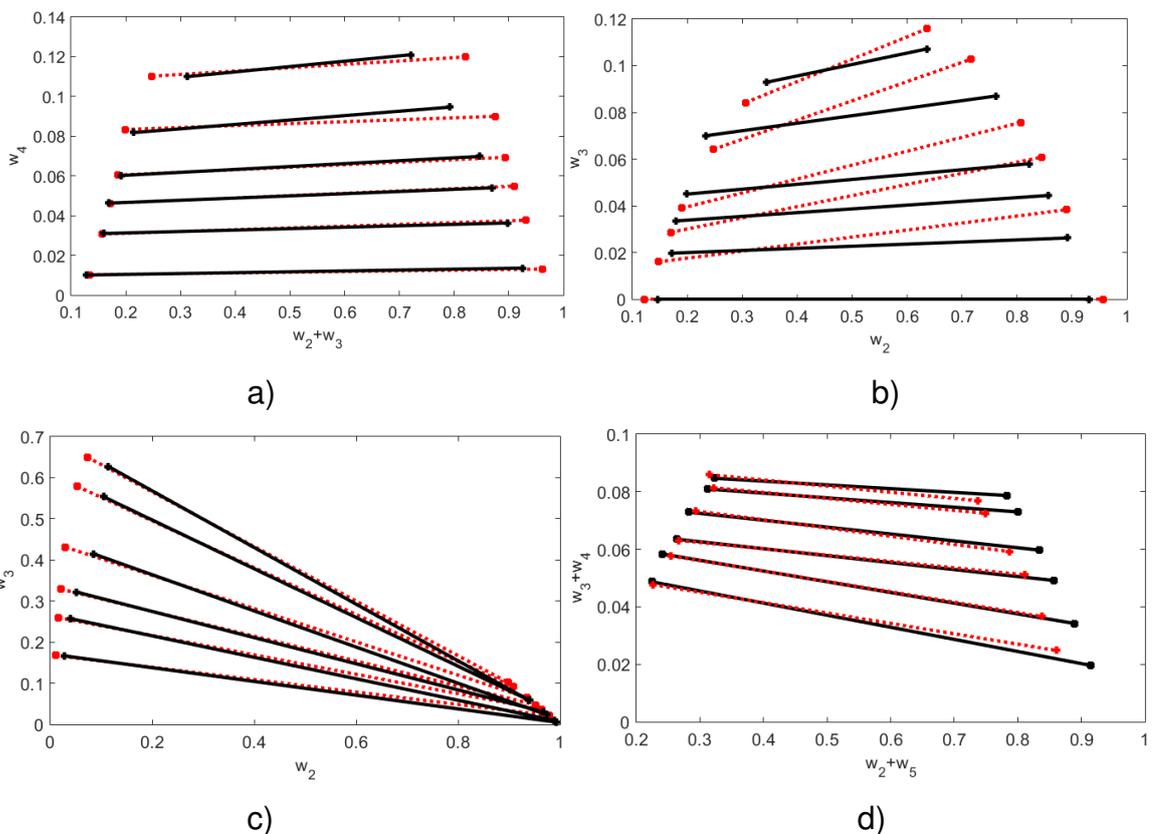


c)

Fonte: Autoria própria

a) óleo de canola (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial a 303,15 K (BATISTA et al., 1999b); b) óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010); c) óleo de girassol refinado (1) + etanol (2) + ácido caprílico (3) a 298,15 K (MAY; CERIANI; 2016). (●) Experimental; (●) ASOG. Diagramas em base mássica.

**Figura 21.** Diagrama de fases para os sistemas da categoria 4 com melhores resultados



a)

b)

c)

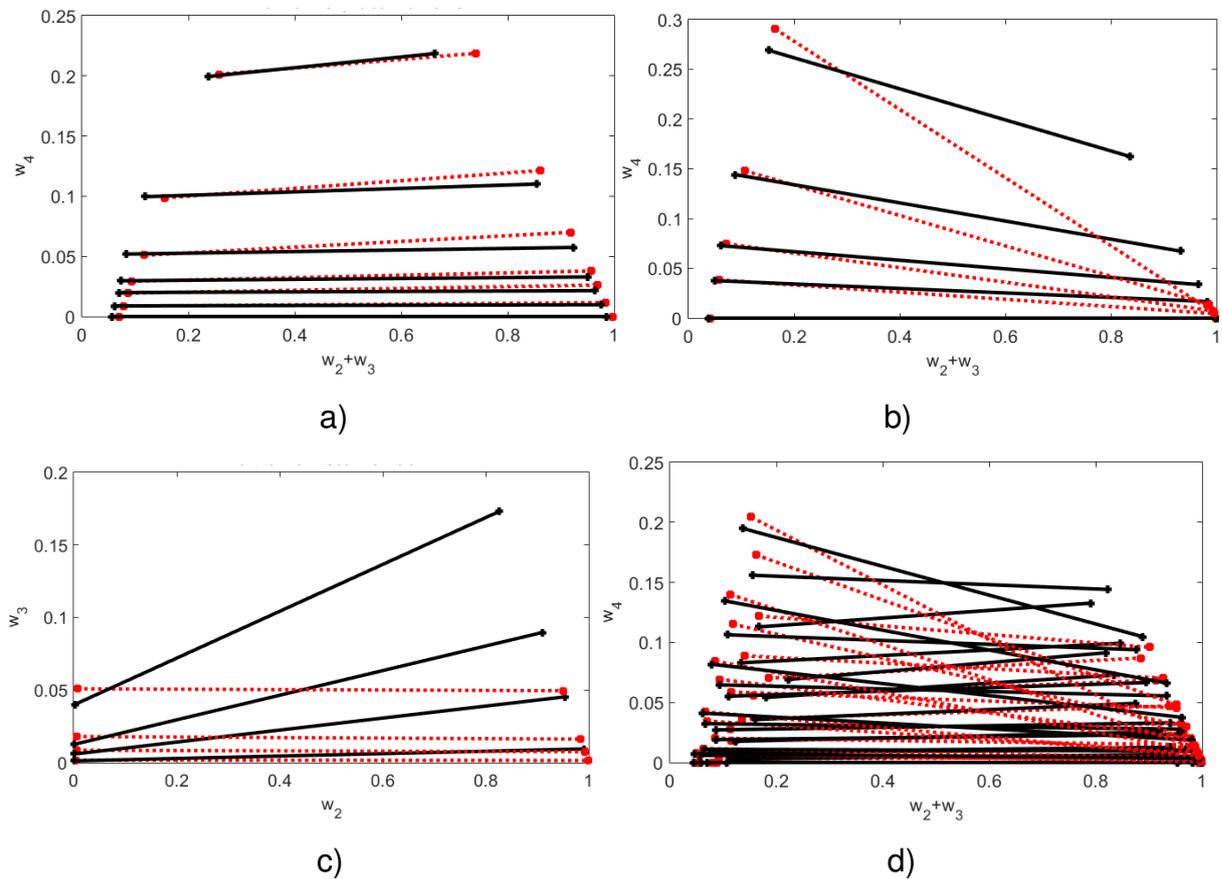
d)

Fonte: Autoria própria

a) óleo de soja bruto (1) + etanol (2) + água (3) + ácido linoleico (4) a 313,15 K (ANSOLIN et al., 2013); b) óleo de semente de algodão pré-tratado (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) a 298,2 K (RODRIGUES et al., 2005a); c) ácido oleico (1) + água (2) + 1-butanol (3) a 313,15 K (SANTOS et al., 2015); d) óleo de farelo de

arroz refinado (triacilglicerol) (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) + diacilglicerol (4) + monoacilglicerol (5) a 318,15 K (SHIOZAWA et al., 2015).  
 (●) Experimental; (●) ASOG. Diagramas em base mássica.

**Figura 22.** Diagramas de fases para as misturas da categoria 4 contendo água



**Fonte:** Autoria própria

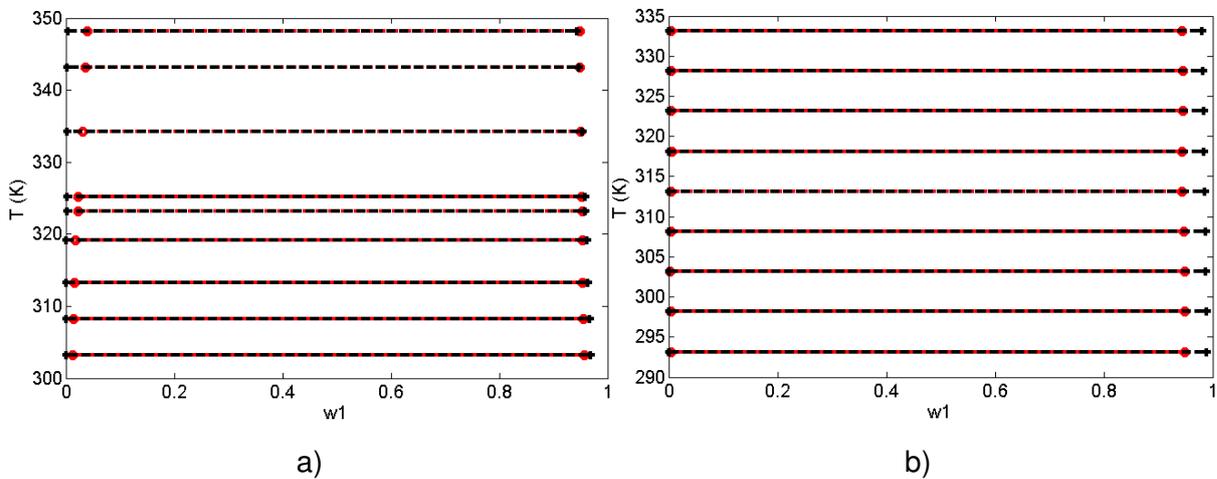
a) óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + água (6,32% no solvente) (3) + ácido oleico comercial a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010); b) óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + água (18,95% no solvente) (3) + ácido linoleico comercial a 298,2 K; (CUEVAS et al., 2010); c) ácido oleico (1) + água (2) + etanol (3) a 293,15 K (ZHANG; HILL, 1991); d) óleo de babassu refinado (1) + etanol (2) + água (3) + ácido láurico (4) a 303,2 K (REIPERT; RODRIGUES; MEIRELLES, 2011);  
 (●) Experimental; (●) ASOG. Diagramas em base mássica.

### 5.4.3. Análise dos resultados para os sistemas restantes

O restante dos sistemas analisados nesse trabalho envolvem misturas de substâncias menos comuns à indústria de produção de biodiesel e desacidificação de óleos voltados à alimentação. Elas se encontram nas categorias 5 a 7, além de alguns sistemas binários presentes na categoria 8. As limitações mais graves para o

uso do método ocorreram para duas misturas dessas categorias, compostas por óleo de soja refinado + ácido acético ou etil lactato (HOMRICH; CERIANI, 2017). O método não foi capaz de identificar separação de fases para nenhuma linha de amarração em nenhuma das temperaturas estudadas. Ambos os sistemas são compostos por uma molécula longa menos polar, de radical alquil (triacilglicerol) e uma molécula pequena com polaridade maior. Os grupos presentes nesses sistemas são os mesmos de outros compostos como triacilglicerol, éster, ácido e álcoois para os quais houve separação de fases. Os grupos retirados da literatura referentes a essas moléculas foram reajustados com bases em ácidos e ésteres graxos e, possivelmente, sua extensão para moléculas menores não representa corretamente as interações presentes entre os grupos. É importante mencionar que outros métodos de contribuição de grupos não foram capazes de prever a formação de duas fases para essas misturas. No caso, tanto o método UNIFAC-LL (MAGNUSSEN et al., 1981) quanto o método UNIFAC-HIR (HIRATA et al. 2013) não puderam prever a miscibilidade parcial na mistura contendo ácido acético, e o método UNIFAC-HIR também não previu formação de fases para a mistura contendo etil lactato (HOMRICH et al., 2017) . Por outro lado, os sistemas contendo glicerol + acetato de etila e óleo de soja refinado + dimetilsulfóxido puderam ser bem modelados. Nota-se, que a fase acetato de etila apresentou uma miscibilidade menor que o esperado, contendo, portanto, uma menor fração mássica de glicerol (Figura 23a), enquanto que a mistura contendo dimetilsulfóxido (Figura 23b), apresentou um comportamento inverso, e a fase rica nesse componente mostrou boa concordância entre os resultados preditos e calculados, mas a fase óleo se mostrou mais concentrada nesse componente do que os resultados experimentais. Os desvios quadráticos médios para elas foram 1,73% e 2,83% respectivamente. Para os nove sistemas contendo éteres de glicerol (subcategoria 7.2), as melhores concordâncias entre os resultados preditos e experimentais ocorreram na presença de moléculas maiores (glicerol + di-tert-butil éster de glicerol + tri-tert-butil éter de glicerol) (Figura 24), com um desvio mínimo de 2,63%. A combinação com menores moléculas (glicerol + mono-tert-butil éter de glicerol + di-tert-butil éter de glicerol) resultou no maior desvio, cujo valor foi 14,45%. Os métodos UNIFAC-Original, UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-LLE têm uma melhor *performance* na modelagem desses sistemas, com desvio mínimo de 0,0076% e máximo de 0,1444% (LIU et al., 2014).

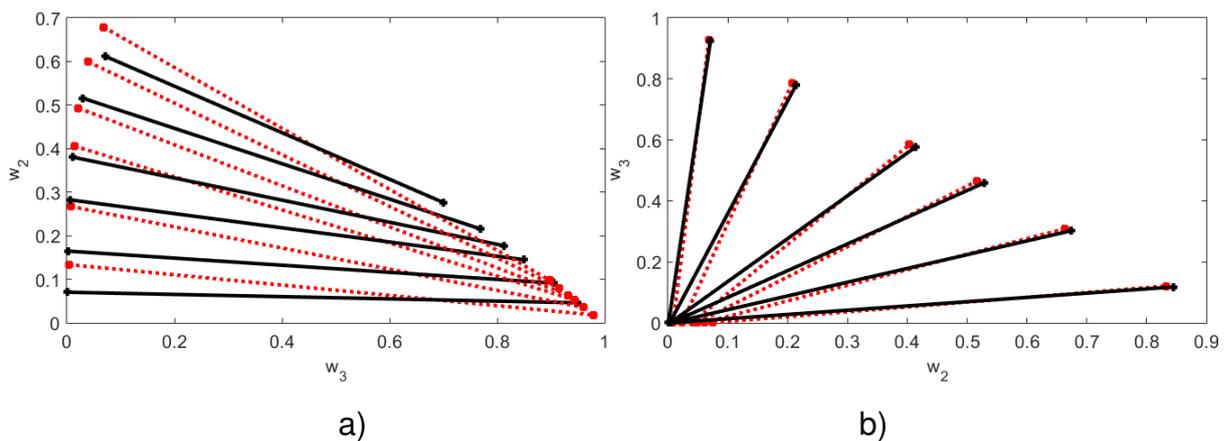
**Figura 23.** Diagrama de fases para sistemas pseudobinários contendo acetato de etila e dimetilsulfóxido



**Fonte:** Autoria própria

a) glicerol (1) + acetato de etila (2) (ANDREATTA; ARPOSIO, 2014); d) óleo de soja refinado (1) + dimetilsulfóxido (2); (●) Experimental; (●) ASOG. Diagramas em base mássica.

**Figura 24.** Diagrama de fases para misturas contendo glicerol + tert-butil éteres de glicerol



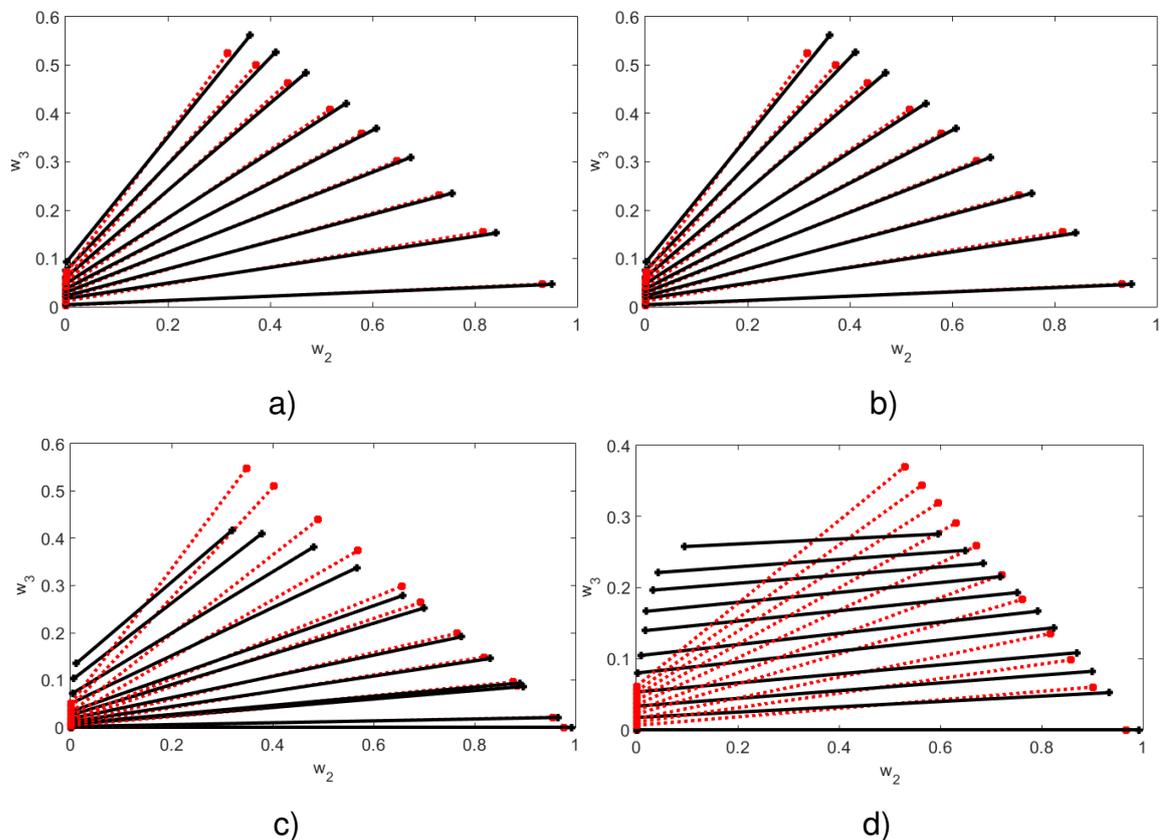
**Fonte:** Autoria própria

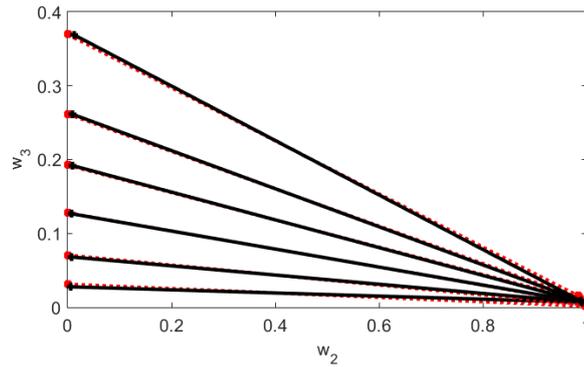
a) glicerol (1) + mono-terc-buti éster de glicerol (2) + tri-terc-buti éster de glicerol (3) a 373,2 K (LIU et al., 2014); b) glicerol (1) + di-terc-buti éster de glicerol (2) + tri-terc-buti éster de glicerol (3) a 373,2 K (LIU et al., 2014); (●) Experimental; (●) ASOG. Diagramas em base mássica.

Dentro da categoria 5, encontram-se misturas envolvendo compostos aromáticos com moléculas polares de cadeia curta (subcategoria 5.1: benzeno + glicerol + metanol, etanol ou propanol) e apolares como hidrocarbonetos

(subcategoria 5.2, 5.3 e 5.4, nas quais estão presentes 1-hepteno ou decano). As misturas dessas categorias resultaram em modelagens com resultados de baixos desvios, nas quais as linhas de amarração também apresentaram inclinações iguais às experimentais, indicando a seletividade correta de cada composto nas fases presentes (Figuras 25a-e). Nas misturas das categorias 5.2 e 5.3, houve apenas uma maior miscibilidade entre as fases (Figura 25c). Apesar de existirem grupos específicos para glicóis e um próprio para representar a molécula do etilenoglicol, devido à falta dos parâmetros entre eles e as interações de outros grupos, utilizou-se o grupo OH para representar as hidroxilas desta molécula. Os resultados, no entanto, foram satisfatórios. Os resultados mais destoantes foram obtidos para misturas com moléculas de álcool, como etanol e 1-propanol. Nesses casos, a solubilidade desses compostos na fase polar foi subestimada (Figura 25d). Nota-se aqui que, apesar de todas essas misturas serem modeladas com os mesmos grupos, os resultados obtidos variaram bastante, indo de baixa a alta concordância qualitativa e quantitativa, com as piores *performances* obtidas na presença do álcool.

**Figura 25.** Diagrama de fases para as misturas contendo compostos aromáticos





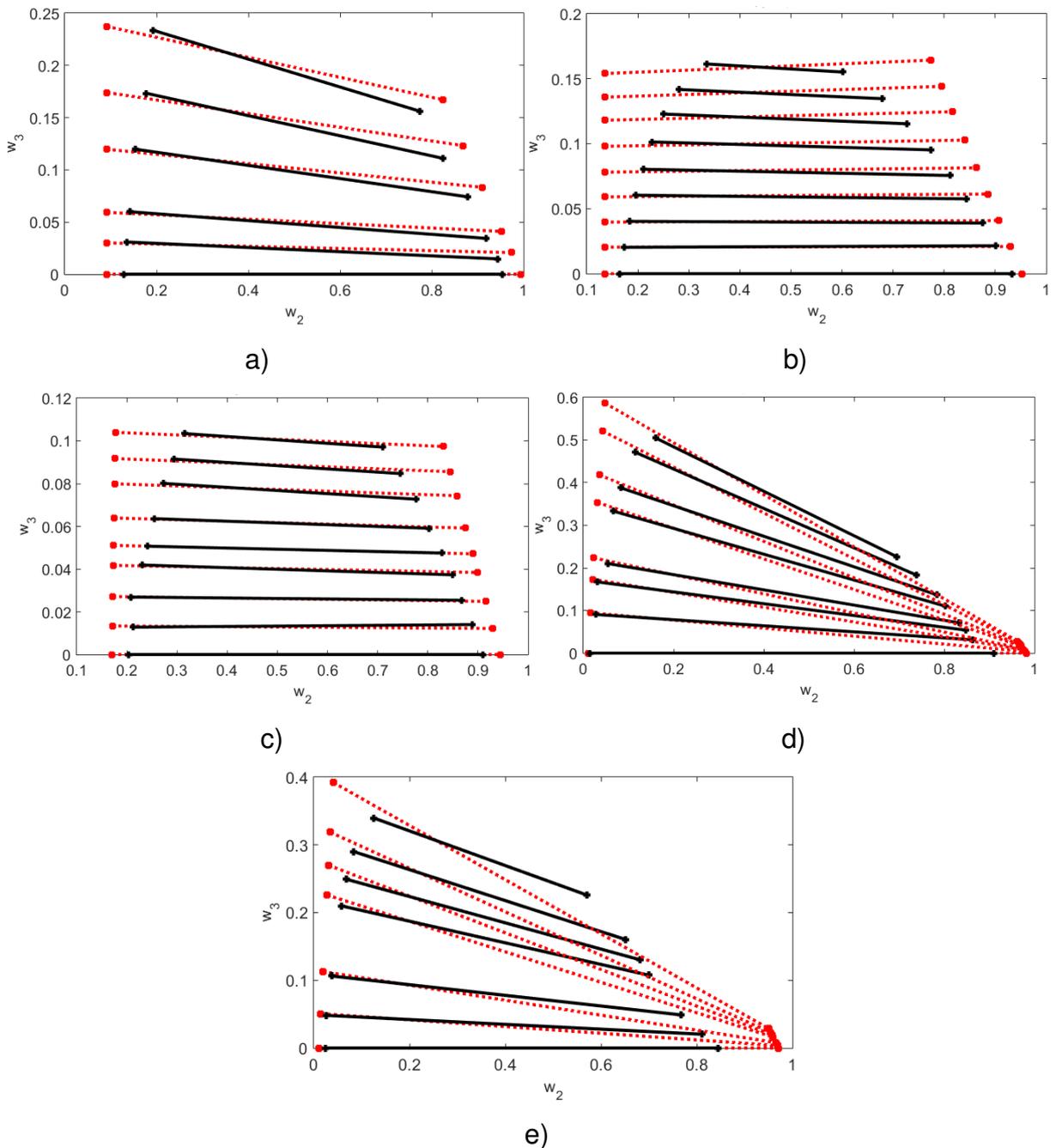
e)

**Fonte:** Autoria própria

a) 1-heptano (1) + etilenoglicol + p-cresol (3) a 343,15 K (DAI et al., 2016); b) 1-heptano (1) + etilenoglicol + fenol (3) a 323,15 K (DAI et al., 2016); c) benzeno (1) + glicerol (2) + metanol (3) a 288,15 K (KATAYAMA; SATOH, 2015); d) benzeno (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 308,15 K (KATAYAMA; SATOH, 2015); e) decano (1) + glicerol (2) + tolueno (3) a 333,15 K (MESQUITA et al., 2015). (●) Experimental; (●) ASOG. Diagramas em base mássica ( $w_1$ ).

A modelagem para sistemas contendo hidrocarbonetos entre seis e dezesseis carbonos misturados com compostos graxos e de cadeia polares menores, como água e etanol, também se mostrou limitada, principalmente conforme a miscibilidade entre as fases aumenta. Os resultados obtidos com os parâmetros utilizados geraram bons resultados para as linhas de amarrações experimentais na região onde a binodal é maior (Figuras 26a-e). Essa maior imiscibilidade perdurou inclusive nas regiões superiores do diagrama, onde as fases começam a se tornar mais miscíveis, elevando os desvios calculados. Os sistemas binários envolvendo hidrocarbonetos (glicerol + pentano ou hexano) apresentaram um boa concordância entre resultados experimentais e preditos nas duas fases para toda a faixa de temperatura (Figuras 27a-b). Os desvios médios quadráticos para ambos os sistemas foram baixos, correspondendo a 1,16% e 0,39%. Essa qualidade nos resultados provém provavelmente devido à alta diferença de polaridade entre as moléculas, o que torna as duas fases bastante imiscíveis (Figuras 27a-b).

**Figura 26.** Diagrama de fases para os sistemas contendo hidrocarbonetos

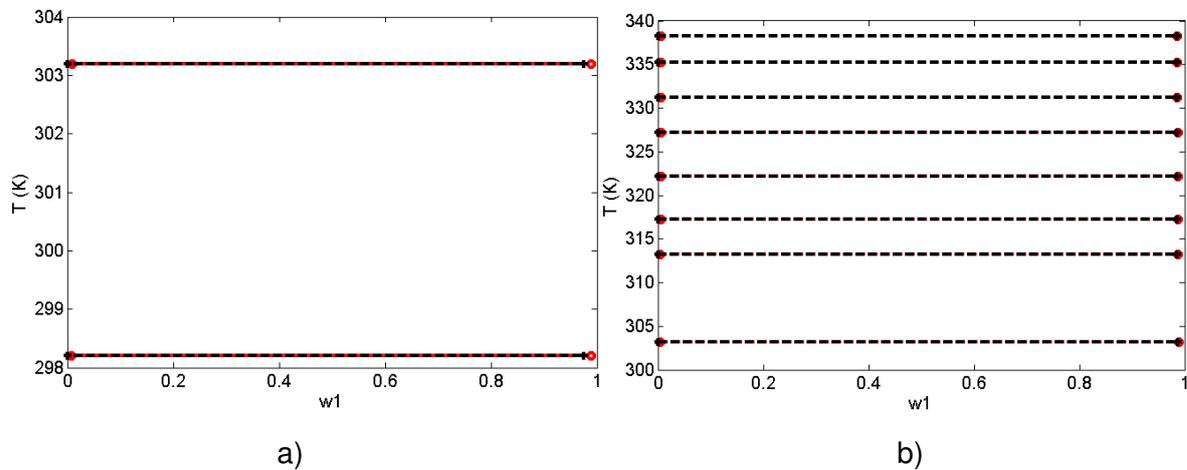


**Fonte:** Autoria própria

a) óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol (2) + água (4,40% no solvente) (3) + hexano (4) a 313,15 K (DALMOLIN et al., 2009); b) óleo de algodão pré-tratado (1) + etanol (2) + hexano (3) a 298,15 K (LANZA et al., 2008); c) óleo de canola (1) + etanol (2) + hexano (3) a 313,15 K (LANZA et al., 2009); d) n-tridecano (1) + metanol (2) + laurato de metila (3) a 303,15 K (LI et al., 2016b); e) n-hexadecano (1) + metanol (2) + miristato de metila (3) a 303,15 K (LI et al., 2016b).

(●) Experimental; (●) ASOG. Diagramas em base mássica.

**Figura 27.** Diagrama de fases para os sistemas pseudobinários contendo hidrocarbonetos



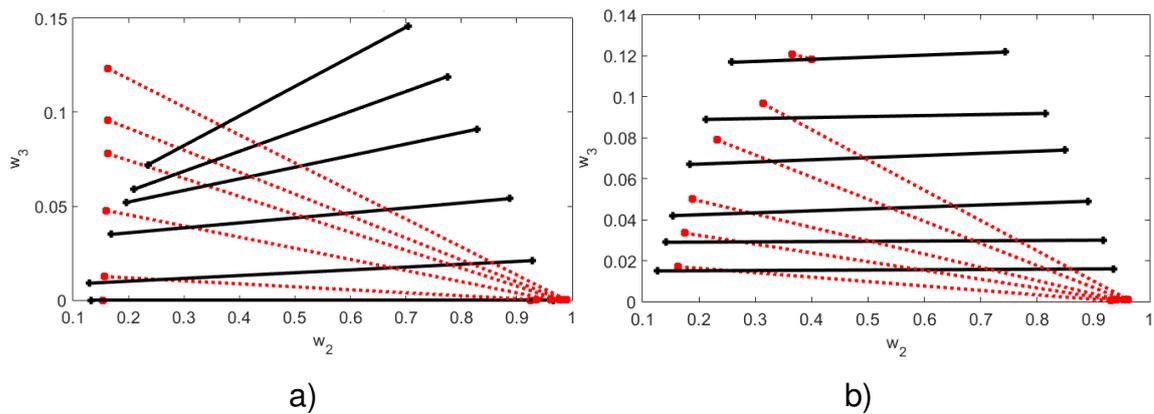
**Fonte:** Autoria própria

a) glicerol (1) + pentano (2) (Andreatta e Arposio, 2014); b) glicerol (1) + hexano (2) (Andreatta e Arposio, 2014); (●) ASOG; (●) Experimental. Diagramas em base mássica.

As predições envolvendo o grupo aldoxila (COH) apresentaram os piores resultados qualitativos. As misturas desse grupo envolvem óleo de soja refinado + etanol + aldeídos cuja cadeia carbônica apresenta mais de seis carbonos (subcategoria 7.1). Para todos os sistemas, enquanto a solubilidade do aldeído na fase rica em etanol foi menor do que o esperado experimentalmente, sua concentração na fase óleo foi maior (Figuras 28a-b). As linhas de amarração, portanto, não concordaram com o visto experimentalmente e predizem uma fase óleo com mais soluto e uma fase álcool mais pura. Outros métodos de contribuição de grupos, como UNIFAC-LLE, UNIFAC-Dortmund e UNIFAC-Lyngby mostraram resultado oposto, no qual a fase óleo possui menos álcool e aldeído e a fase polar é mais rica nesses dois compostos (HOMRICH; CERIANI; 2016). Em seu trabalho, os autores também mostraram que as *tie lines* preditas possuem inclinações diferentes das experimentais, assim como os resultados do método ASOG, e a região bifásica é maior do que esperado, com exceção dos resultados do método UNIFAC-HIR (HOMRICH; CERIANI, 2016). Quantitativamente, os resultados entre o ASOG e os outros métodos são comparáveis. Os desvios obtidos nesse trabalho foram 8,31% (soja refinado + etanol + hexanal), 7,43% (soja refinado + etanol + 2-nonenal) e 9,46% (soja refinado + etanol + 2,4-decadienal), enquanto que o UNIFAC-Dortmund e o UNIFAC-Lyngby geraram desvios entre 8% e 11% (HOMRICH; CERIANI; 2016).

O método UNIFAC-LLE apresentou o melhor resultado com desvio de 6,04%, enquanto o pior foi obtido pelo método UNIFAC-HIR com 14,70% (HOMRICH; CERIANI, 2016). A interação dos grupos do ASOG presentes na literatura entre a aldoxila e os outros grupos ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{OH}$  e  $\text{COO}$ ) não reflete a real interação entre esses grupos nas misturas uma vez que seu ajuste não ocorreu com moléculas desse tipo de sistemas.

**Figura 28.** Diagrama de fases para as misturas contendo aldeídos



**Fonte:** Autoria própria

a) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + n-hexanal (3) a 298,15 K (HOMRICH; CERIANI, 2016); b) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + 2,4-decadienal (3) a 298,15 K (HOMRICH; CERIANI, 2016); (●) Experimental; (●) ASOG. Diagramas em base mássica.

## 5.5. DESEMPENHO DO MÉTODO DAS ESTRUTURAS DAS SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DA ISOATIVIDADE (ESEI)

Além do ASOG, esse trabalho também apresentou uma abordagem desenvolvida mais recentemente para se calcularem as composições do ELL, a qual faz uso de um equacionamento simplificado e direto (LI et al., 2016a). Ela foi testada em todos os sistemas do banco de dados, compreendendo uma grande diversidade de misturas, e resultou em um padrão de respostas similar ao mencionado pelos autores do método (LI et al., 2016a) além de composições próximas às experimentais em muito casos, obedecendo ao critérios termodinâmicos necessários. Dessa forma, essa metodologia se mostrou uma ferramenta bastante atrativa, devido à sua aplicabilidade nesse tipo de problema e maior facilidade de programação.

O desenvolvimento do método ESEI está baseado na resolução das equações da isoatividade, condição necessária ao equilíbrio de fases termodinâmico. O método foi capaz de atendê-la para a maioria das linhas de amarração simuladas, uma vez que, para 90,2% dos resultados, o resíduo da isoatividade, de acordo com a Eq. 23, foi menor que  $10^{-9}$ , podendo chegar a valores tão baixos quanto  $10^{-19}$ . Para 8,2% das respostas obtidas, o resíduo da isoatividade se enquadrou entre  $10^{-9}$  e  $10^{-6}$ , enquanto que, para apenas 1,6% das composições calculadas, seu valor foi superior a  $10^{-6}$ . Essa variação nos valores dos resíduos ajuda a entender o motivo pelo qual a exclusão de solução por meio desse critério, conforme consta em de Li et al. (2016a), não foi aplicada nesse trabalho. Os parâmetros utilizados não geram uma mesma capacidade preditiva para a grande diversidade de misturas analisadas, logo, resíduos de isoatividade diferentes foram obtidos. Assim, adotar um valor muito baixo pode levar à exclusão da solução correta para um sistema, o que indicaria, no caso, que o ASOG não seria capaz de prever o equilíbrio desse sistema, já que a solução restante seria a trivial – ou homogênea – cujo resíduo é nulo. Calcular diretamente a energia das soluções obtidas e escolher a de menor valor é um critério mais abrangente e que, indiretamente, leva ao cumprimento da condição termodinâmica suficiente do equilíbrio de fases. Os resíduos da isoatividade também foram calculados com as próprias composições experimentais dos artigos e observou-se que os valores foram

elevados, sendo superiores a  $10^{-6}$ . Estando o método ESEI baseado nesse critério, não há como os valores de composições calculados serem iguais aos experimentais.

Para analisar se as composições calculadas realmente representam composições estáveis, o valor da energia de Gibbs associada a elas foi calculado e comparado com a energia das composições experimentais. As Tabelas 11 e 12 mostram seus valores adimensionalizados para alguns sistemas, a fim de ilustrar o comportamento obtido. No geral, ambas as energias (referente às composições preditas e experimentais) apresentaram valores muito próximos, cuja pequena discrepância pode ser atribuída ao fato das composições calculadas e experimentais serem ligeiramente diferentes, levando a energias diferentes. Essa similaridade, portanto, induz à conclusão que a resposta encontrada pelo método de Li et al. (2016a) corresponde a uma solução estável para as linhas de amarração calculadas com o conjunto de parâmetros de interação de grupo do ASOG. Nota-se também que, para as linhas de amarração em que não houve separação de fases, a energia de Gibbs calculada apresenta um valor menor e mais distante em relação à energia da linha de amarração experimental, como é o do sistema óleo de soja (1) + metanol (2) (Casas et al., 2014) a 336,85 K (Tabela 11), para a qual o valor de energia calculado das linhas de amarração foi -0,3913 (adimensional), enquanto que o experimental corresponde a -0,3554 (adimensional). Por esse resultado, acredita-se que, para essa *tie line*, o método ASOG prevê que a homogeneidade do sistema é sua condição termodinâmica mais estável, contrariando o observado experimentalmente. O mesmo se observa para o sistema óleo de soja (1) + metanol (2) (ANDREATTA; ARPOSIO, 2014). Já para o sistema óleo de soja (1) + etanol (2) (ANDREATTA; ARPOSIO, 2014), as energias para a linha de amarração a 337,2 K foram muito próximas e, portanto, o resultado obtido também revela que a homogeneidade é condição mais estável nas condições estudadas. Para esses casos, mesmo após diversas ressimulações, os resultados obtidos de homogeneidade continuaram acontecendo e, portanto, foi aceito que isso é proveniente dos parâmetros do método ASOG.

**Tabela 11.** Energia de Gibbs para sistemas em que houve predição de formação de fase homogênea para uma ou mais linhas de amarração

<b>óleo de soja (1) + metanol (2) (Casas et al., 2014)</b>		
<b>T (K)</b>	<b>(G/RT)<sup>calc</sup></b>	<b>(G/RT)<sup>exp</sup></b>
301,15	-0,3366	-0,3202
320,85	-0,3879	-0,3550
336,85	-0,3913	-0,3554
<b>óleo de soja (1) + metanol (2) (Andreatta e Arposio, 2014)</b>		
<b>T (K)</b>	<b>(G/RT)<sup>calc</sup></b>	<b>(G/RT)<sup>exp</sup></b>
303,2	-0,3408	-0,3236
308,2	-0,3571	-0,3351
313,2	-0,3627	-0,3388
318,2	-0,3775	-0,3485
323,2	-0,3893	-0,3561
328,2	-0,3981	-0,3617
333,2	-0,4040	-0,3654
<b>óleo de soja (1) + etanol (2) (Andreatta e Arposio, 2014)</b>		
<b>T (K)</b>	<b>(G/RT)<sup>calc</sup></b>	<b>(G/RT)<sup>exp</sup></b>
303,2	-0,2112	-0,2109
308,2	-0,2228	-0,2216
313,2	-0,2289	-0,2267
318,2	-0,2192	-0,2173
323,2	-0,2139	-0,2116
328,2	-0,1848	-0,1836
331,2	-0,1855	-0,1843
337,2	-0,1565	-0,1562

**Fonte:** Autoria própria

**Tabela 12.** Energia de Gibbs para os sistemas em que houve formação de duas fases para todas as linhas de amarração

continua

<b>óleo de <i>Jatropha curcas</i> (1) + etanol (2) (Silva et al., 2010b)</b>		
<b>T (K)</b>	<b>(G/RT)<sup>calc</sup></b>	<b>(G/RT)<sup>exp</sup></b>
298,15	-0,2024	-0,2021
303,15	-0,2043	-0,2042
308,15	-0,1981	-0,1980
313,15	-0,1895	-0,1893
318,15	-0,1892	-0,1892

**Tabela 12.** Energia de Gibbs para os sistemas em que houve formação de duas fases para todas as linhas de amarração

concluído

<b>óleo de <i>Jatropha curcas</i> (1) + etanol (2) (Silva et al., 2010b)</b>		
<b>T (K)</b>	<b>(G/RT)<sup>calc</sup></b>	<b>(G/RT)<sup>exp</sup></b>
323,15	-0,1892	-0,1892
328,15	-0,1816	-0,1815
333,15	-0,1700	-0,1700
<b>óleo de palma refinado (1) + metanol (2) (Huang et al., 2014)</b>		
<b>T (K)</b>	<b>(G/RT)<sup>calc</sup></b>	<b>(G/RT)<sup>exp</sup></b>
293,15	-0,2614	-0,2610
298,15	-0,2736	-0,2732
303,15	-0,2866	-0,2859
308,15	-0,2986	-0,2975
313,15	-0,3111	-0,3094
318,15	-0,3215	-0,3192
323,15	-0,3239	-0,3218
328,15	-0,3240	-0,3222
333,15	-0,3229	-0,3213

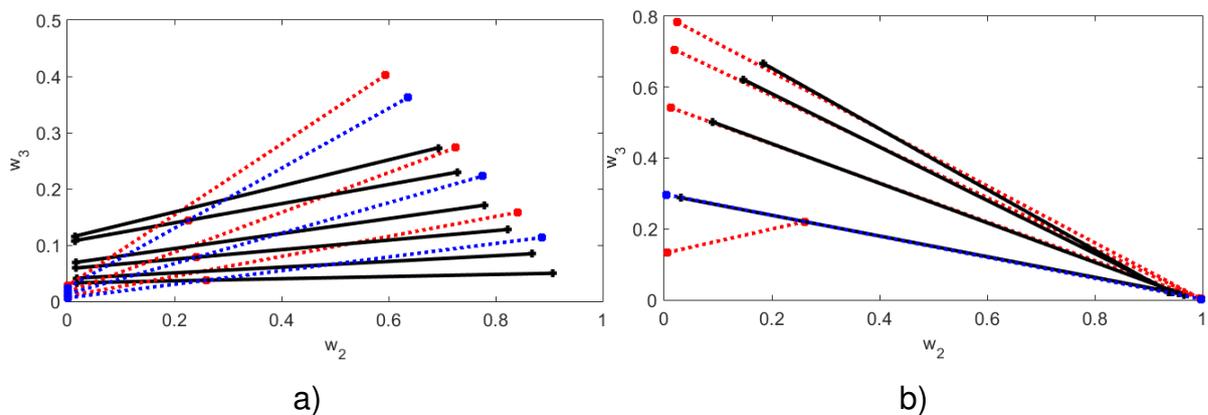
**Fonte:** Autoria própria

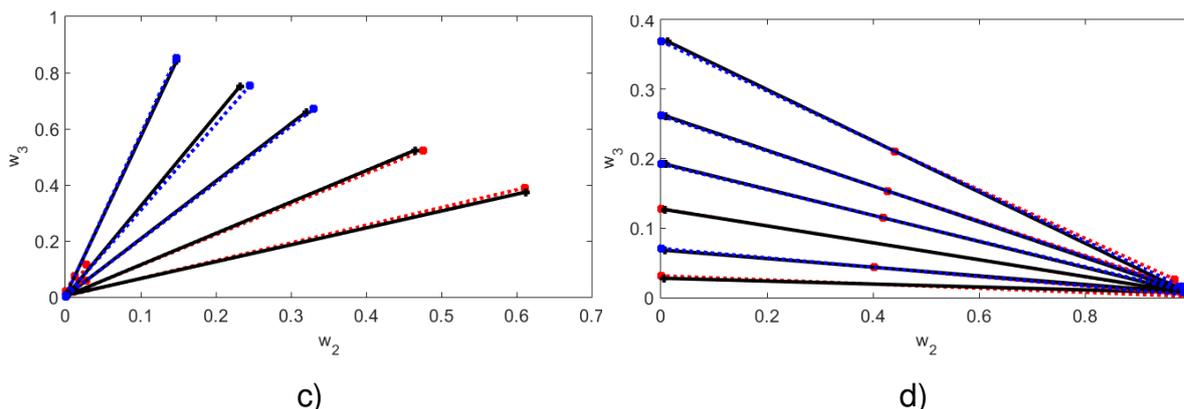
Além da predição de fases homogêneas (Figura 29a), outros problemas de convergência ocorreram na aplicação do método ASOG com o método ESEI, envolvendo também esse tipo de resultado. O método ESEI diz que a solução exata inversa ocorre repetidamente, assim como a solução exata correta (sem estarem nas fases invertidas). No entanto, em alguns casos apenas a solução inversa foi encontrada, elevando o desvio para a linha de amarração e, conseqüentemente, para o sistema. Em outras situações, a composição predita para algumas *tie lines* dentro de um conjunto de dados experimentais convergiu para um resultado que não condiz com os outros encontrados dentro desse mesmo conjunto. Assim, enquanto algumas predições convergiram para composições próximas às experimentais ou seguiram corretamente a solubilidade do soluto no sistema bifásico, outras predições de linhas de amarração desse mesmo conjunto de dados levaram a uma resposta que indicasse composições de equilíbrio longe do real valor ou outra solubilidade do soluto nas fases, como ilustrados nas Figuras 29b-d, não concordando com o restante dos resultados. Essas soluções erradas ocorreram para linhas de amarração “internas do diagrama”, se intercalando com soluções calculadas

corretamente ou até mesmo em linhas de amarração na extremidade superior ou inferior do diagrama. O que chamou a atenção para esses casos foi o fato de uma ou mais linhas de amarração apresentarem esse tipo de resultado, enquanto as restantes apresentaram um valor adequado. Assim uma análise visual do diagrama de fases facilmente leva à ideia de que ocorreram problemas de convergência, diferentemente dos resultados já expostos, em que se pode perceber um perfil de solubilidade maior entre as fases (Figura 18c) e linhas de amarração homogêneas mais acima no diagrama puderam ter acontecido pelo método ASOG de fato superestimar a solubilidade entre as fases.

Baseado nessa ideia, todas essas linhas de amarração foram ressimuladas na tentativa de se obter a solução exata, e a hipótese do problema de convergência do método ESEI se confirmou após o êxito em se obtê-la. Além disso, outros resultados que dão suporte a essa hipótese são: i) *tie lines* calculadas corretamente que, durante a ressimulação, apresentaram um novo resultado com alguns desses problemas; ii) o número de estimativas iniciais teve de ser aumentado para se obter a devida convergência. Assim, a primeira ressimulação foi feita mantendo-se o número de 1.000 estimativas iniciais para o número total de mols de cada substância na mistura (conforme metodologia apresentada) e seu valor foi aumentando a cada ressimulação. O número máximo utilizado chegou a 6.000. As Figuras 29a-d mostram as novas composições após ressimulação.

**Figura 29.** Problemas de convergência do método ESEI no cálculo do ELL





**Fonte:** Autoria própria

a) metil éster graxo de óleo de girassol (1) + glicerol (2) + etanol (3) a 293,15 K (MESQUITA et al., 2011); b) oleato de metila (1) + glicerol (2) + mono-oleína (3) a 408,15 K (NEGI et al., 2006); c) etil éster graxo de *Jatropha curcas* (1) + glicerol (2) + água (3) a 303,15 K (SILVA et al., 2013); d) decano (1) + glicerol (2) + tolueno (3) a 333,15 K (MESQUITA et al., 2015).

(●) Experimental; (●) ASOG; (●) ASOG após ressimulações da mesma linha de amarração

Não se pode chegar a uma conclusão dos motivos desses problemas de convergência analisando-se as estimativas iniciais. O comando *rand* utilizado em Matlab® gera uma estimativa homogênea de números. Assim, de acordo com a metodologia apresentada, tem-se um número total de mols fixos para cada componente da mistura e é necessário gerar estimativas iniciais de número de mols para cada componente entre o valor nulo e esse total. Assim, ao aumentar a quantidade de estimativas iniciais desejada, o comando continua gerando estimativas cobrindo toda a faixa de valores desejada na mesma proporção. Portanto, cada vez que a simulação é feita, o programa parte de estimativas iniciais muito similares e, *a priori*, os valores preditos de composições deveriam ser os mesmos. Aqui, abre-se espaço também para a hipótese desses resultados serem atribuídos não ao método ESEI, mas aos parâmetros do método ASOG. Li et al. (2016a) não reportam esse tipo de resultado em seu trabalho, que foi desenvolvido utilizando-se o modelo NRTL, cujos parâmetros são ajustados especificamente para uma dada mistura e, portanto, representam melhor suas condições termodinâmicas, podendo facilitar a convergência correta dos resultados. Durante a validação do ESEI realizada nesse trabalho, na qual se utilizou o modelo NRTL para todos os testes, esse problema também não ocorreu. Já aqui por se tratar de um método de contribuição de grupos, os ajustes e a aplicação dos parâmetros em cálculos

preditivos podem ser feitos em sistemas muito distintos e que, eventualmente, não proporcionem uma mesma facilidade de convergência e acurácia dos resultados em todos eles.

Em contrapartida, a obtenção de soluções apresentando apenas a solução exata inversa pode ser compreendida pelo próprio equacionamento do método ESEI. Como ele parte apenas do balanço de massa inserido nas equações de isoatividade (Eqs. 9 e 21), ambas as soluções exatas corretas e inversas satisfazem essa condição e, portanto, são passíveis de serem encontradas. Na verdade, a convergência para a solução exata inversa é de fato esperada e é parte da metodologia. No entanto, ela diz que a solução exata (sem inversão) também é encontrada, garantindo a convergência para o resultado correto. Assim, os resultados obtidos revelam um problema no uso da metodologia, devido à presença apenas da solução exata inversa. Comparando-se com o método do *flash* líquido-líquido, esse tipo de solução invertida não é esperada, pois o equacionamento envolve a resolução da Eq. 29, a qual contém como variável a composição global do ponto de mistura, a massa da fase 1 em relação à massa total do ponto de mistura ( $\psi$ ) e a razão entre os coeficientes de atividade de cada componente em cada fase (variável nomeada de  $K$ , Eq. 32). Conforme seu procedimento dedutivo, tem-se a razão entre os coeficientes de atividade da fase 1 em relação à fase 2. Invertendo-se de fases as composições, essa razão passaria a ter o valor inverso, ou seja, seria  $K^{-1}$  e não permitiria a resolução da equação Eq. 29 a menos que  $K_i=K_i^{-1}$ , implicando em ambas as fases com a mesma composição (solução simétrica ou homogênea). Logo, apesar de a metodologia ESEI apresentar uma abordagem mais simples e direta, conferindo-lhe uma maior facilidade de implementação, ela pode se tornar menos atraente em relação ao *flash*, dada que ela também apresenta problemas de convergência, além de requerer maior tempo computacional para calcular as composições em equilíbrio conforme o número inicial de estimativas aumenta. Nesse caso, partindo-se de 1000 estimativas iniciais, o tempo médio de cálculo de uma linha de amarração para um sistema pseudoternário e pseudoquaternário, mais comuns no banco, foi de 36 s e 63 s para os sistemas óleo de semente de algodão pré-tratado + etanol + ácido linoleico comercial a 298,2 K (RODRIGUES et al., 2005a) e óleo de soja bruto + etanol + água + ácido linoleico a 313,15 K (ANSOLIN et al., 2013). O uso de 1500 estimativas iniciais aumentou o tempo de cálculo proporcionalmente, exigindo 54 s e 94 s para os sistemas citados respectivamente.

Em contrapartida, o método *flash*, executado conforme a metodologia presente no Apêndice A, exigiu cerca de 0,03 s para o cálculo de uma linha de amarração para ambos os sistemas, permitindo, portanto, o cálculo com mais rapidez para um conjunto de dados experimentais de ELL. As simulações foram realizadas no *software* MATLAB® 2017a instalado em um computador Intel® Core™ i7-7700CPU com 3 GHz e 8 GB de memória RAM.

## 5.6. REAJUSTE DE PARÂMETROS DO MÉTODO ASOG

Após a avaliação da capacidade preditiva do método ASOG para o conjunto abrangente de misturas do banco de dados, o próximo objetivo consistiu na melhora da predição por meio do reajuste de parâmetros dos grupos já existentes para a categoria de maior necessidade. Dessa forma, escolheram-se os sistemas que contêm ácidos graxos em misturas com álcool (etanol ou metanol), água, éster graxo ou óleo vegetal e também que são formadas por aldeídos + óleo vegetal + etanol, ambas podendo ser enquadradas dentro do processamento industrial de desacidificação e desodorização de óleos. A escolha do grupo dos ácidos ocorreu motivada pelo seu alto desvio (Tabela 10) o qual está associado não só pelo próprio motivo de baixa acurácia do método para alguns dados, mas também pela ocorrência recorrente da predição errônea de homogeneidade (Figuras 20a-c). Já a escolha dos aldeídos ocorreu pela baixa qualidade da predição, indicando não só uma região de imiscibilidade destoante em relação à experimental, mas também pela solubilidade dos compostos em cada fase não concordar com a esperada. Além disso, na literatura, não há estudos recentes envolvendo o método ASOG e seus parâmetros em sistemas graxos ou outros.

Para o reajuste de parâmetros, o banco de dados teve de ser dividido em duas partes: uma voltada ao ajuste e a outra voltada à validação dos novos parâmetros, ambas com a mesma quantidade de sistemas. O banco de dados para os sistemas com ácidos também foi dividido entre aqueles que continham e não continham água para a realização de ajuste do grupo funcional específico dessa molécula. Logo, das 66 misturas envolvendo ácidos graxos + álcool + óleo vegetal e/ou éster graxo, 33 foram destinadas a cada banco, enquanto que os sistemas envolvendo ácidos graxos + água + álcool + óleo vegetal e/ou éster graxo possuíram 28 conjuntos de dados experimentais em cada. Devido ao baixo número de sistemas para os aldeídos, o banco de otimização obteve 2 sistemas, e o de validação obteve um único sistema.

Na etapa de ajuste, é crucial que os dados experimentais sejam o mais representativo possível ao que de fato é observado na prática, ou seja, estejam o mais livre possível de erros. Do contrário, esse fato levaria à obtenção de parâmetros que, no caso, predizem erroneamente a condição de equilíbrio, podendo

prejudicar, por exemplo, o *design* de projetos de processos industriais, além de poder descredibilizar dados experimentais por continuamente gerar previsões que discordam com esses dados. Por esse motivo, a fim de garantir a qualidade dos parâmetros ajustados, os resultados dos testes de qualidade mostrados na seção 5.2 foram utilizados para assegurar a confiabilidade das misturas do banco de validação. Todas as misturas (pseudo)ternárias inseridas nesse banco possuem excelente qualidade perante os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1945), possuindo um  $R^2$  superior a 0,90. Além da mistura como um todo, também é interessante analisar a qualidade das linhas de amarração individualmente, o que foi obtido por meio dos testes de Anton e Rorres (2015) e Marcila, Ruiz e García (1995). De acordo com aquele teste, 3 *tie lines* do banco de ajuste dos ácidos obtiveram resultado fora do critério de qualidade. Já por meio do segundo teste, 9 linhas de amarração do banco de ácido e 50 do banco contendo água estavam fora do critério de qualidade. Para garantir a utilização das misturas selecionadas, todas essas linhas de amarração foram excluídas, e a etapa de ajuste foi realizada sem elas. A Tabela 30 (Apêndice H) indica quais sistemas tiveram linhas de amarração excluídas.

O procedimento de ajuste de parâmetros ocorreu conforme descrito na seção 4.6, iniciando-se com uma pré-etapa de otimização baseada na equação da isoatividade e com valores da literatura como estimativa inicial dos parâmetros. Em seguida, ocorreu a segunda etapa de otimização, a qual está baseada nos desvios entre as composições preditas em cada iteração e as composições experimentais, tendo os parâmetros estipulados na pré-etapa como estimativa inicial. Ainda que nessa etapa as composições sejam calculadas com um *flash*, após seu término, um novo cálculo *flash* é feito com os valores finais dos parâmetros para todas as linhas de amarração para se avaliar se os parâmetros gerados, de fato, permitem que esse tipo de cálculo seja feito com facilidade, pois compreende a aplicação dos parâmetros. O teste do hessiano também é feito para se avaliar a estabilidade dos resultados obtidos.

A interação entre 10 pares diferentes de grupos foi reajustada nessa etapa. No entanto, como a interação entre os grupos “ $i \times j$ ” não apresenta o mesmo valor da interação entre “ $j \times i$ ”, o número de parâmetros ajustados corresponde ao dobro, como se fossem considerados 20 pares diferentes de grupos. Objetivou-se nesse trabalho reajustar grupos significantes a sistemas graxos e, portanto, os

grupos escolhidos foram: i) interações específicas de sistemas com ácidos (também presente nos sistemas com água):  $\text{CH}_3\text{xCOOH}$ ,  $\text{OH}_\text{x}\text{COOH}$  e  $\text{COO}_\text{x}\text{COOH}$ ; ii) interações específicas de sistemas com água:  $\text{CH}_3\text{xH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_\text{x}\text{COO}$  e  $\text{H}_2\text{O}_\text{x}\text{COOH}$ ; iii) interações específicas de sistemas com aldeídos:  $\text{CH}_3\text{xCOH}$  e  $\text{COH}_\text{x}\text{COO}$ ; iv) interações comuns a todo o banco de ajuste:  $\text{CH}_3\text{xC}=\text{C}$  e  $\text{OH}_\text{x}\text{COO}$ .

O processo de reajuste consistiu em três sucessivas etapas de otimização, envolvendo: interações específicas  $\rightarrow$  interações comuns  $\rightarrow$  interações específicas. Primeiramente, fez-se o ajuste dos parâmetros do item *i* por meio dos dados do banco de ajuste das misturas que contêm ácido graxo (com e sem água). Em seguida, mantendo-se os parâmetros obtidos fixos, ajustaram-se os parâmetros do item *ii*, exclusivos dos sistemas com água, apenas com os dados experimentais referentes a esse banco de ajuste. Então, foi feita a otimização para as interações específicas das misturas contendo aldeídos. Assumindo e mantendo fixos todos os parâmetros já otimizados, a próxima etapa consistiu na otimização dos parâmetros do item *iv* com todo o banco de ajuste e, por último, de forma análoga, repetiu-se o procedimento para os grupos específicos da água e dos aldeídos. Os parâmetros obtidos no término do processo se encontram na Tabela 13. Quando seus valores são comparados com os mostrados na Tabela 27 (Apêndice E), percebe-se que o valor do parâmetro  $n_{ij}$  quase não foi alterado, enquanto o parâmetro  $m_{ij}$  mostrou maior alteração em relação a seus valores iniciais. Isso pode ser explicado por uma menor sensibilidade do método ao parâmetro  $n_{ij}$  em relação ao passo do método iterativo, já que, de acordo com a Eq. 15, seu valor é dividido pela temperatura em Kelvin. Assim, um pequeno incremento no valor do parâmetro se torna mais perceptível no parâmetro  $m_{ij}$ , o qual, além de não estar dividido pela temperatura, apresenta um valor naturalmente mais baixo, contrariamente ao parâmetro  $n_{ij}$ . Ainda a respeito da variação, os parâmetros dos aldeídos foram os mais alterados, fato já esperado, já que os parâmetros da literatura não foram estimados com base nesses tipos de sistemas, e os dados da predição sem reajuste foram muito imprecisos. Já a interação referente ao grupo funcional dos ácidos foi retirada de um trabalho voltado a sistemas graxos (BATISTA et al., 1999a) e, servindo de estimativa inicial no processo, não necessitou de grande variação nos parâmetros. Muito provavelmente, se a estimativa inicial dos parâmetros fosse feita com um valor bastante diferente dos utilizados, o processo numérico convergiria para um conjunto de parâmetros bastante distante do obtido, porém com resultados preditivos similares.

**Tabela 13.** Parâmetros de interação de grupo do método ASOG após reajuste

Interações	k	l	$m_{kxl}$	$m_{ljk}$	$n_{kxl}$	$n_{ljk}$
Grupo do ácido graxo	COOH	CH3	-9,14342	13,31206	3904,854	-4107,854
	COOH	OH	-4,94385	-1,50753	2643,401	459,169
	COOH	COO	-3,36391	1,04223	829,719	93,586
Grupo da água	H2O	CH3	5,50339	-0,73485	-2383,031	-276,983
	H2O	COO	-9,44371	-1,37562	565,748	658,364
	H2O	COOH	0,76721	-4,03700	7,417	779,664
Grupo do aldeído	COH	CH3	18,73715	-31,75524	9,508	6,438
	COH	COO	-6,02731	1,11871	8,794	28,358
Grupos comuns a todo o banco	OH	COO	-0,11925	2,61463	-656,452	-861,664
	CH3	C=C	0,43377	0,01632	-92,363	-57,329

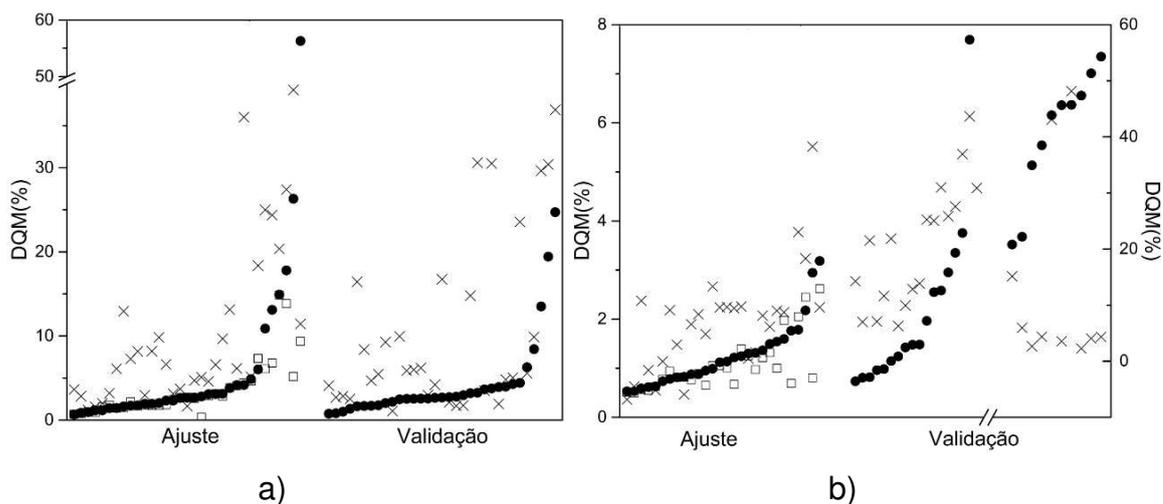
**Fonte:** Autoria própria

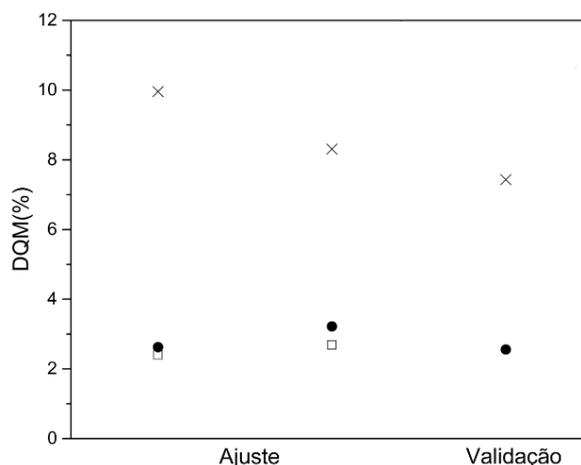
O novo conjunto de parâmetros permitiu que a maioria dos sistemas pudesse ser modelada com melhor acurácia. Para 98 dos 125 sistemas usados (78,4%), os desvios pós-otimização foram menores e, como observado na Figura 30, no geral, os desvios que se tornaram mais elevados não apresentam uma grande diferença de seu valor antes do procedimento de otimização. As únicas exceções ocorreram para algumas misturas menos frequentes e de composição diferente daquelas utilizadas no banco de ajuste. Por exemplo, elas contêm ácido graxo + água + álcool (etanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol ou octanol), se diferenciando das misturas do banco de ajuste por não conter um óleo ou éster graxo e apresentarem um álcool de cadeia mais longa. A outra mistura que apresentou os mesmos problemas continha ácido oleico + óleo de canola + isopropanol. Todos esses álcoois de cadeias maiores não são típicos dos sistemas industriais de produção de biodiesel e desacidificação e desodorização de óleos e se desviam um pouco da abordagem dada nesse trabalho.

O resultado obtido para esses sistemas tornou elevado o desvio de alguns conjuntos após o reajuste. A Tabela 14 mostra todos os desvios por banco de dados e por tipo de mistura. A coluna “Otimização (flash)” refere-se ao resultado obtido diretamente do processo de otimização, no qual se utilizou o *flash* líquido-líquido para cálculo das composições em equilíbrio e não se consideraram as linhas de amarração reprovadas no teste de qualidade. A coluna “ESEI após otimização” refere-se ao cálculo do ELL com os parâmetros reajustados e representam uma

comparação mais fiel aos cálculos preditivos antes do reajuste, pois é feita com a mesma metodologia e considerando-se os sistemas integralmente, ou seja, sem exclusão de linha amarração, como inicialmente. Observa-se na Tabela 14 que os desvios obtidos para todos os sistemas com aldeídos e ácidos são menores, enquanto que o mesmo só ocorreu com os sistemas com água no banco de ajuste, pois eles não contêm aqueles sistemas mencionados de composição atípica. Já a consideração deles (que são parte do banco de validação), tornou os desvios maiores que os calculados inicialmente, pois os maiores erros se concentram justamente neles. Assim, em relação aos parâmetros da literatura, os reajustados se tornaram melhores na predição de um conjunto de misturas mais específicas, falhando na expansão de sua aplicabilidade para sistemas com moléculas de álcool com cadeias mais longas e de ácidos carboxílicos de cadeia curta. Esse tipo de comportamento também já foi observado no método de contribuição de grupos UNIFAC-HIR, o qual mesmo sendo ajustado para sistemas contendo ácidos graxos perde uma significativa capacidade preditiva na presença de ácidos carboxílicos menores (MAY, 2016). Na ausência desses sistemas, as interações reajustadas mostraram melhor capacidade preditiva, conforme mostrado ao final da Tabela 14.

**Figura 30.** Comparação entre o desvio quadrático médio (DQM) antes e após reajuste de parâmetros





c)

Fonte: Autoria própria

a) sistemas contendo: ácido graxo + álcool + éster graxo ou óleo vegetal; b) sistemas contendo: ácido graxo + álcool + água + éster graxo ou óleo vegetal; c) sistemas contendo: óleo vegetal + etanol + aldeído. (x) antes do ajuste (ESEI); (●) após ajuste (ESEI); (□) *flash* durante ajuste.

Tabela 14. Desvio quadrático médio após reajuste de parâmetros

continua

Banco	Misturas	Número de misturas	DQM (%) <sup>a</sup>		
			Otimização ( <i>Flash</i> )	ESEI após otimização	ESEI antes da otimização
Ajuste	Ácido graxo + álcool + éster graxo ou óleo vegetal	33	4,22	9,92	12,35
	Ácido graxo + água + álcool + éster graxo ou óleo vegetal	28	1,05	1,21	2,28
	Óleo de soja refinado + etanol + aldeído	2	2,55	2,94	9,17
	Global	63	2,68	5,83	7,47
Validação	Ácido graxo + álcool + éster graxo ou óleo vegetal	33	-	6,37	14,70
	Ácido graxo + água + álcool + éster graxo ou óleo vegetal	28	-	15,84 <sup>b</sup>	9,60 <sup>b</sup>
	Óleo de soja refinado + etanol + aldeído	1	-	2,56	7,43
	Global	62	-	12,93 <sup>c</sup>	11,82 <sup>c</sup>
Total	Ácido graxo + álcool + éster graxo ou óleo vegetal	66	-	8,24	13,64

**Tabela 14.** Desvio quadrático médio após reajuste de parâmetros

Banco	Misturas	Número de misturas	DQM (%) <sup>a</sup>		
			Otimização ( <i>Flash</i> )	ESEI após otimização	ESEI antes da otimização
Total	Ácido graxo + água + álcool + éster graxo ou óleo vegetal	56	-	10,91 <sup>d</sup>	6,80 <sup>d</sup>
	Óleo de soja refinado + etanol + aldeído	3	-	2,82	8,63
	Global	125	-	9,96 <sup>e</sup>	9,84 <sup>e</sup>

**Fonte:** Autoria própria

a) Desvio quadrático médio (Eq. 26) em base mássica.

b) Retirando-se os sistemas que contêm ácido graxo + água + álcool, os desvios obtidos são 3,65 e 5,35 após e antes da otimização respectivamente.

c) Retirando-se os sistemas que contêm ácido graxo + água + álcool, os desvios obtidos são 4,97 e 10,42 após e antes da otimização respectivamente.

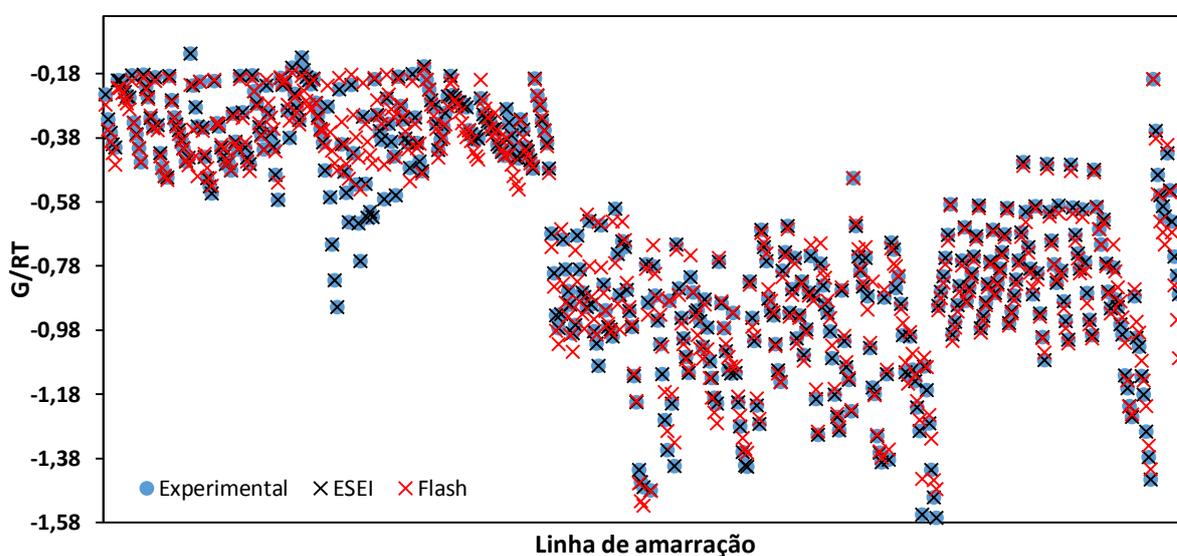
d) Retirando-se os sistemas que contêm ácido graxo + água + álcool, os desvios obtidos são 2,59 e 3,92 após e antes da otimização respectivamente.

e) Retirando-se os sistemas que contêm ácido graxo + água + álcool, os desvios obtidos são 5,45 e 8,97 após e antes da otimização respectivamente.

Mesmo em se tratando dos mesmos sistemas, o DQM após a otimização obtida pelo *flash* na etapa de otimização e pela metodologia ESEI diferem em todos os casos mostrados. Na Tabela 30 (Apêndice H), é possível ver essas diferenças por sistemas. Em alguns casos, a diferença se justifica, pois no reajuste de parâmetros foram excluídas linhas de amarrações, enquanto que, no cálculo pelo ESEI após reajuste, todas foram consideradas para uma comparação mais clara com o que foi feito antes da otimização. Dessa forma, esses dados experimentais contribuem no cálculo do desvio, justificando a diferença entre os resultados do *flash* e do ESEI. Além disso, baseado nos sistemas em que não houve exclusão de linha de amarração e, portanto, foram utilizados exatamente os mesmos dados nos cálculos preditivos por ambos os métodos, pode-se perceber que eles não convergiram necessariamente para os mesmos resultados preditos. A composição predita por ambos os métodos, em todos os casos, satisfaz a isoatividade, dado que seu valor foi sempre menor que  $10^{-6}$ , chegando a valores tão baixos quanto  $10^{-15}$ . Em relação à energia de Gibbs, o valor associado a cada composição predita por ambos os métodos se encontra próximo ao experimental, e não se pode afirmar que um método tende a dar composições mais estáveis (menor energia) do que o outro, dado que, para 56% das linhas de amarração usadas na etapa de ajuste de parâmetros, a energia correspondente foi menor pelo *flash* e se apresentou também

distribuída pelo conjunto de dados, não se concentrando, portanto, em um determinado tipo de mistura ou dados de uma mesma referência. A Figura 31 ilustra esse resultado. Nela, também se observa que a energia das soluções por ambos os métodos se encontra próximo à experimental, sendo que a associada ao método ESEI, no geral, está mais próxima. Dessa forma acredita-se que a diferença na composição predita obtida ocorra pelo próprio equacionamento de como o problema é abordado, fazendo com o resultado convirja para resultados levemente diferentes.

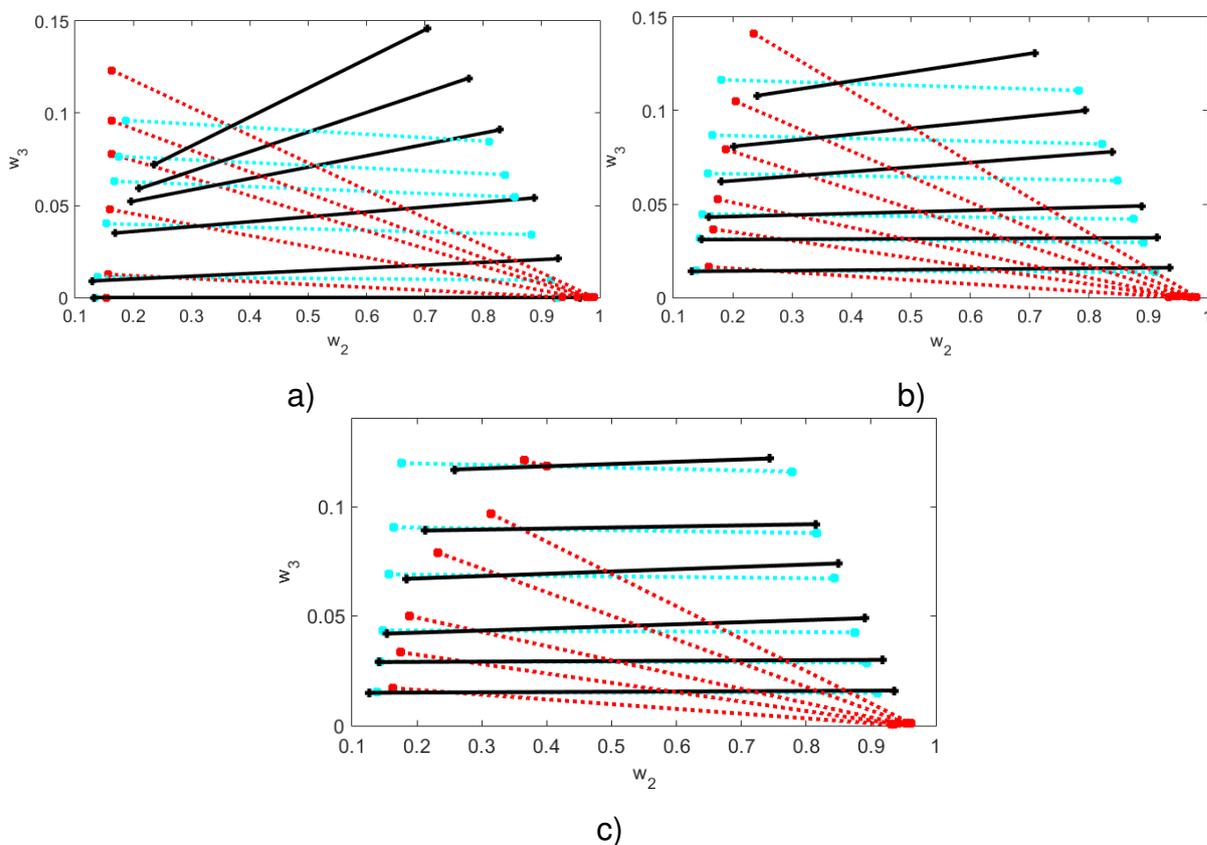
**Figura 31.** Energia de Gibbs das composições preditas pelo método Flash e ESEI durante a etapa de ajuste de parâmetros



Fonte: Autoria própria

O maior ganho em termos preditivos após essa etapa de reajuste ocorreu para os sistemas contendo aldeídos. Em relação aos resultados antigos, os novos parâmetros permitiram a descrição de uma região de separação mais próxima à experimental (Figuras 32b-c). A solubilidade do aldeído em ambas as fases também foi melhor representada, e as linhas de amarração mostraram inclinações mais adequadas, principalmente para as cadeias maiores desse composto ou quando ele se encontra em menor quantidade no sistema como um todo. Outro problema resolvido foi a predição da última linha de amarração do sistema contendo 2,4-decadienal (Figura 32c) para a qual não foi possível obter devida convergência mesmo após diversas simulações com os parâmetros antigos. O sistema contendo hexanal (Figura 32a) apresentou maior discrepância entre os resultados nas linhas de amarração em que ele se encontra com maior quantidade, pois o método ainda não foi capaz de prever o aumento de solubilidade do aldeído na fase álcool.

**Figura 32.** Diagrama de fases para os sistemas contendo aldeídos após reajuste de parâmetros

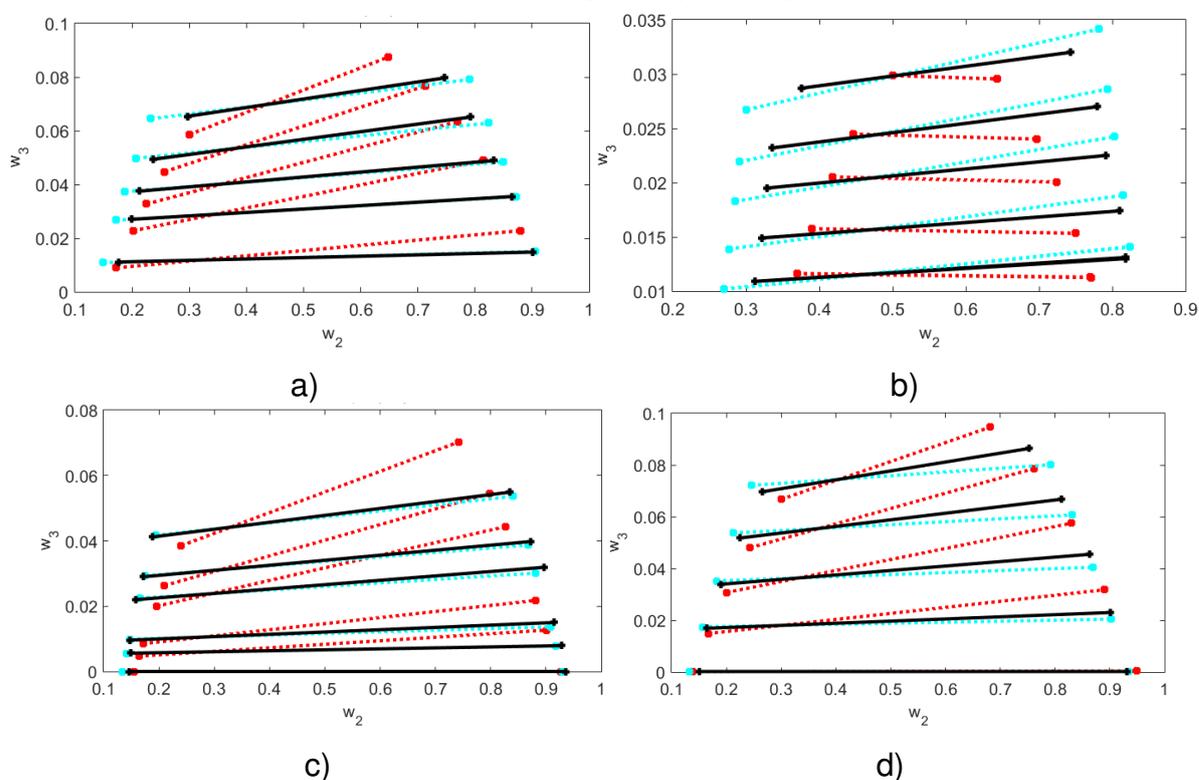


- Fonte:** Autoria própria
- a) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + n-hexanal (3) a 298,15 K; b) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + 2-nonenal (3) a 298,15 K; c) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + 2,4-decadienal (3) a 298,15 K (HOMRICH; CERIANI, 2016).  
 (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagramas em base mássica.

Para os sistemas contendo ácidos carboxílicos + álcool (metanol ou etanol) + óleo vegetal ou éster graxo, o maior ganho dos novos parâmetros foi a melhora na predição da solubilidade do ácido graxo em ambas as fases (óleo e álcool). Esse resultado fica evidente nos diagramas ternários das Figuras 33a-d e Figuras 34a-d, nas quais se observa uma inclinação das *tie lines* mais próxima à esperada, além de em vários casos a miscibilidade entre as fases também ter sido ajustada. De forma similar ao citado para os aldeídos, segundo os parâmetros da literatura, 62 dados experimentais foram preditos erroneamente, levando a fases homogêneas ou composições destoantes em relação ao resto do diagrama (Figura 20) mesmo após diversas simulações. Para a maioria dos casos esse problema foi

resolvido (Figura 34), restando apenas 14 predições homogêneas. Desse total, a maior parte está concentrada nas misturas óleo de girassol refinado + etanol + ácido de cadeia curta (butírico, valérico ou caprílico) (MAY; CERIANI, 2016) e óleo de girassol + ácido oleico + metanol ou etanol (Figura 35c) retiradas de uma única referência (MOHSEN-NIA; KHODAYARI, 2008a), a qual está associada à metade desses resultados. Repara-se que os sistemas dessa referência são compostos por moléculas e grupos comuns ao resto do banco de ajuste e validação e que foram modelados com maior precisão. Dessa forma, apesar de os dados terem passados no teste de qualidade, eles ainda podem conter algum erro experimental já que são os únicos sistematicamente sendo modelados com esse problema. Por último, a aplicação dos novos parâmetros a dois sistemas diferentes daqueles utilizados no banco de ajuste também geraram resultados de melhor concordância com o experimental (Figura 36). Eles são compostos por óleo de soja + ácido oleico + 1,2-butanodiol ou cis-2-buteno-1,4-diol e, em particular, destaca-se a melhora na predição da solubilidade do ácido em ambas as fases no último sistema.

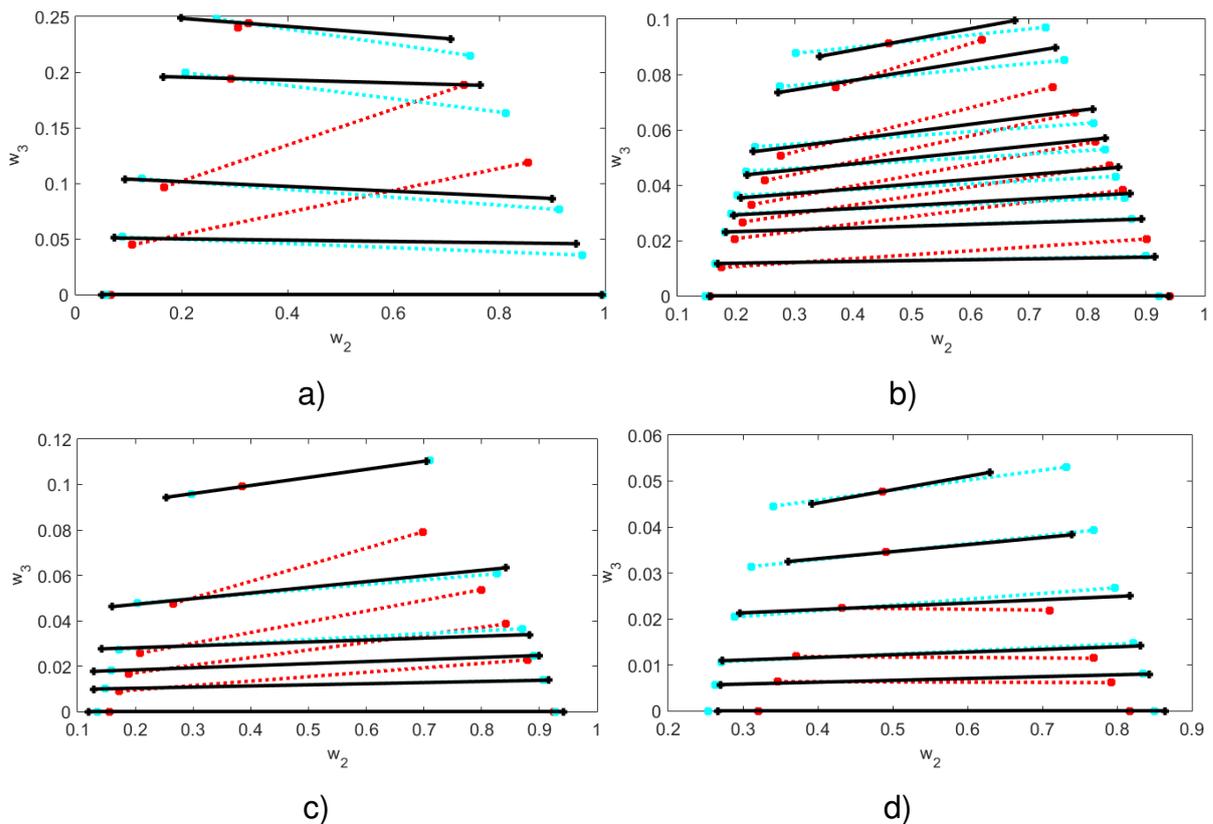
**Figura 33.** Diagrama de fases para os sistemas ternários contendo ácido graxo + álcool + óleo vegetal após reajuste



Fonte: Autoria própria

a) óleo de soja bruto (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) a 298,15 K (ANSOLIN et al., 2013); b) óleo de soja bruto (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) a 323,15 K (ANSOLIN et al., 2013); c) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) a 298,2 K (CHIYODA et al., 2016); d) óleo de *Jatropha Curcas* (1) + etanol (2) + ácido oleico (3) a 308,15 K (SILVA et al., 2010a) (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagramas em base mássica.

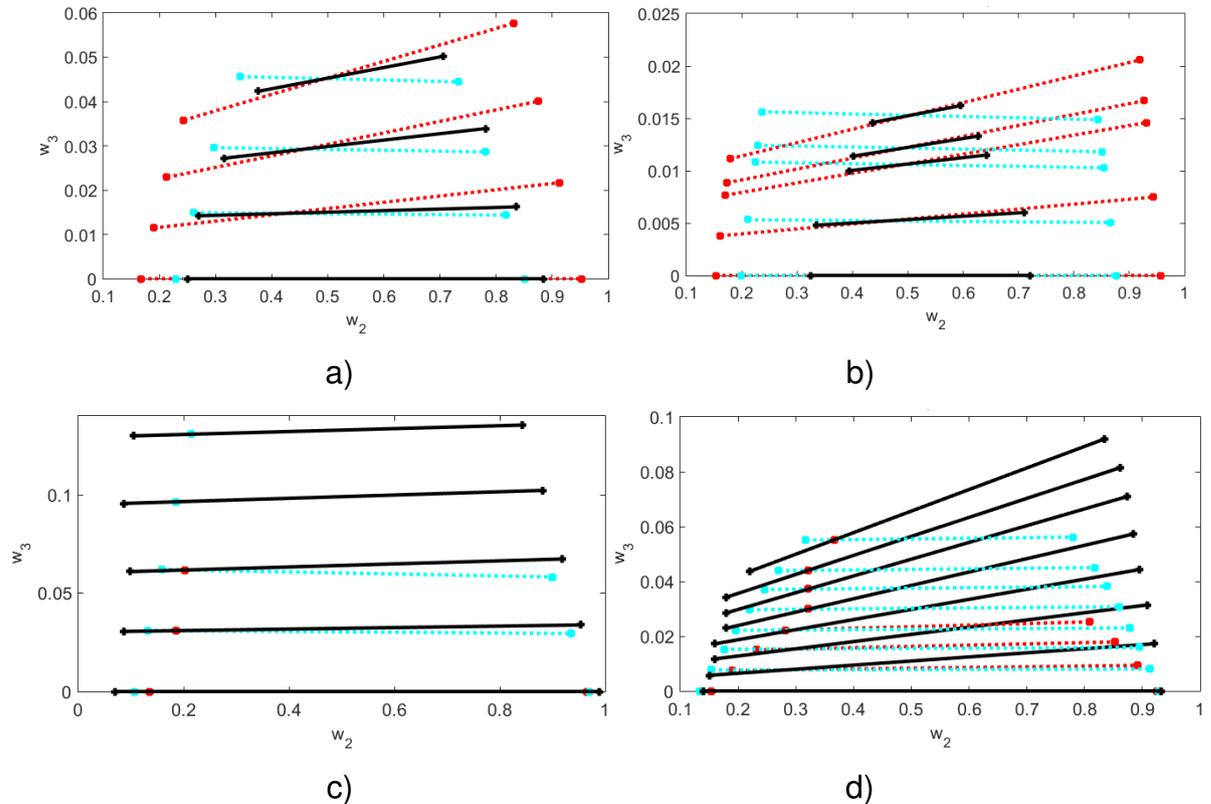
**Figura 34.** Diagrama de fases para os sistemas em que houve formação de fase homogênea antes do reajuste



**Fonte:** Autoria própria

a) óleo de canola (1) + metanol (2) + ácido oleico comercial (3) a 273,15 K (BATISTA et al., 1999b); b) óleo de canola (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) a 300,15 K (BATISTA et al., 1999b); c) óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010); d) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) a 323,2 K (RODRIGUES et al., 2007). (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagramas em base mássica.

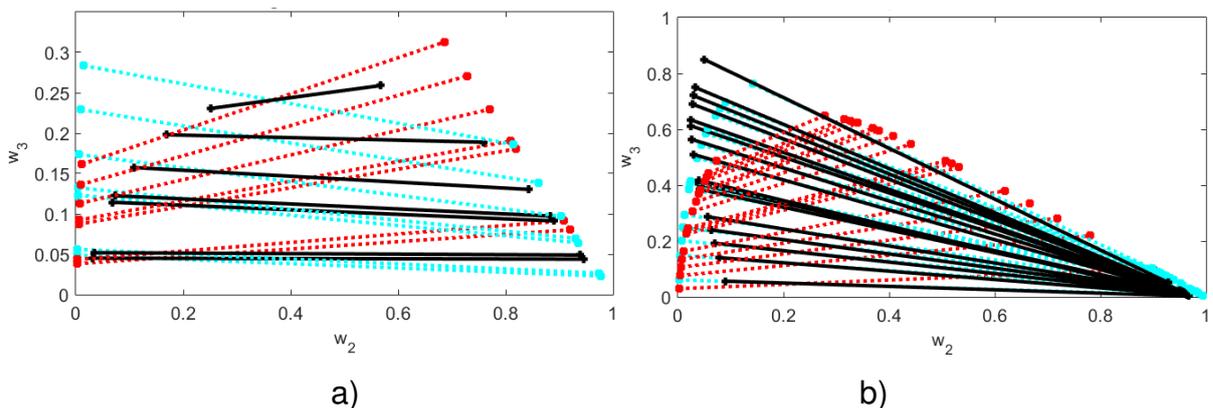
**Figura 35.** Diagrama de fases para os sistemas ácido graxo + álcool + óleo vegetal com maior desvio após reajuste



**Fonte:** Autoria própria

a) óleo de palma refinado (1) + etanol (2) + ácido palmítico (3) a 318,2 K (GONÇALVES; MEIRELLES, 2004); b) óleo de babaçu refinado (1) + etanol (2) + ácido láurico (3) a 303,2 K (REIPERT; RODRIGUES; MEIRELLES, 2011); c) óleo de girassol (1) + metanol (2) + ácido oleico (3) a 313,15 K (MOHSEN-NIA; KHODAYARI, 2008a); d) óleo de girassol refinado (1) + etanol (2) + ácido caprílico (3) a 298,15 K (MAY; CERIANI, 2016). (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagramas em base mássica.

**Figura 36.** Diagrama de fases após reajuste de parâmetros para os sistemas óleo de soja (1) + 1,2-butanodiol ou cis-2-buten-1,4-diol (2) + ácido oleico (3) a 298,15 K (APELBLAT et al., 1996)

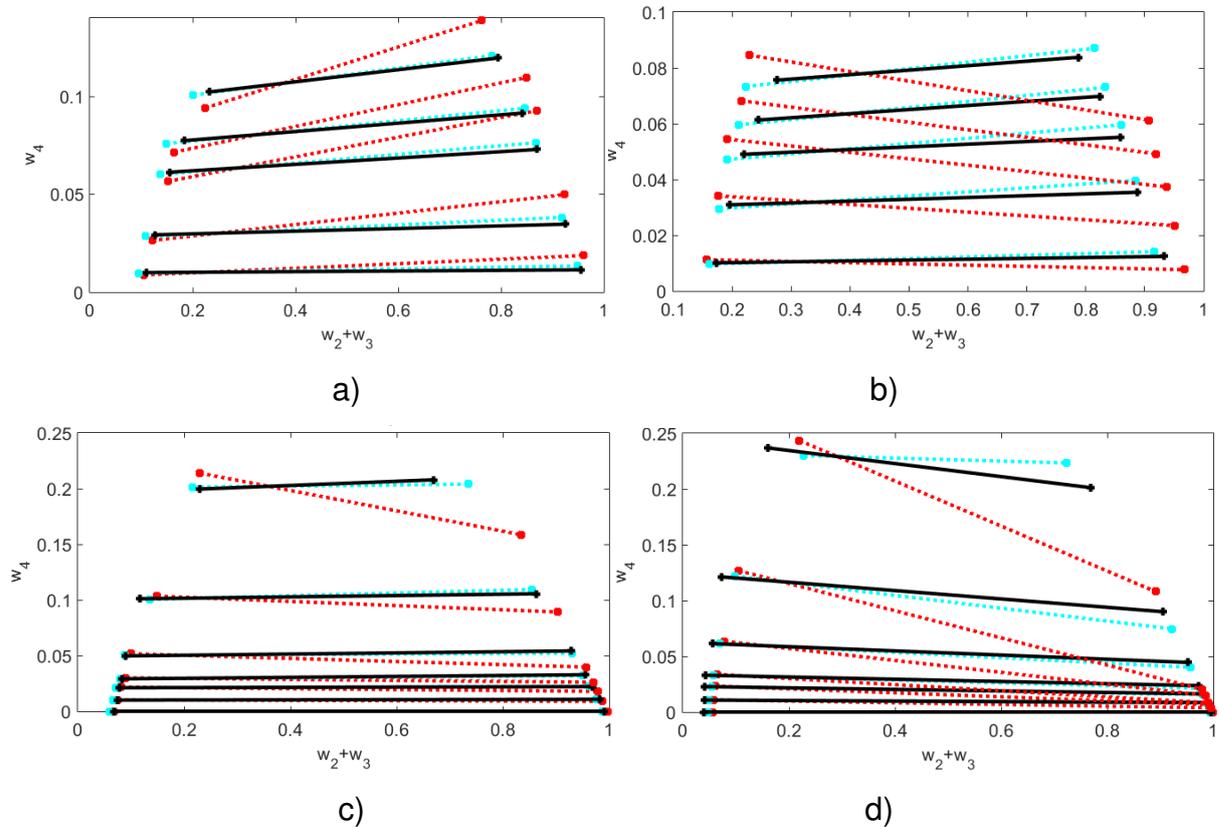


**Fonte:** Autoria própria

a) 1,2-butanodiol b) cis-2-buteno-1,4-diol. (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagramas em base mássica.

Por último, avaliaram-se quais as melhoras o reajuste de parâmetros causou nos sistemas contendo ácidos graxos e solvente hidratado. Analogamente, para sistemas contendo diversos ácidos graxos + solvente hidratado (etanol ou metanol + água) + éster graxo (metílico ou etílico) ou óleo vegetal, reparou-se que a miscibilidade entre as fases pode ser melhor representada, ou seja, os parâmetros geraram predições mais próximas à binodal vista experimentalmente, além da solubilidade do ácido em ambas as fases estar mais fiel à experimental. Nesse caso, em particular, os parâmetros da literatura geravam linhas de amarração distantes das experimentais para maiores quantidades de ácidos no sistema (ponto de mistura), pois previam uma baixa solubilidade para esse composto na fase solvente (polar). Os novos parâmetros reajustaram esse comportamento e, como visto na Figura 37 e Figura 38, sua solubilidade em ambas as fases apresenta uma concordância maior com a experimental. É comum que estudos envolvendo esses tipos de sistemas avaliem o efeito da água e, portanto, publiquem dados experimentais com o solvente com diversos teores de hidratação. Em termos de modelagem, observou-se que os novos parâmetros também puderam gerar melhores resultados para diversos teores de hidratação, no caso, variando de 5% a 30%, como visto na Figura 38. Antes do reajuste, principalmente para os casos de maior quantidade de água no solvente, a solubilidade do ácido nessa fase era subestimada (Figuras 38b,d,e) e tornou-se melhor representada com o novo conjunto de parâmetros. Tendo isso em vista, é possível que os novos parâmetros passaram a representar melhor a interação entre os grupos polares e apolares nas fases líquidas em equilíbrio.

**Figura 37.** Diagrama de fases após reajuste de parâmetros para os sistemas óleo vegetal + álcool + água + ácido graxo

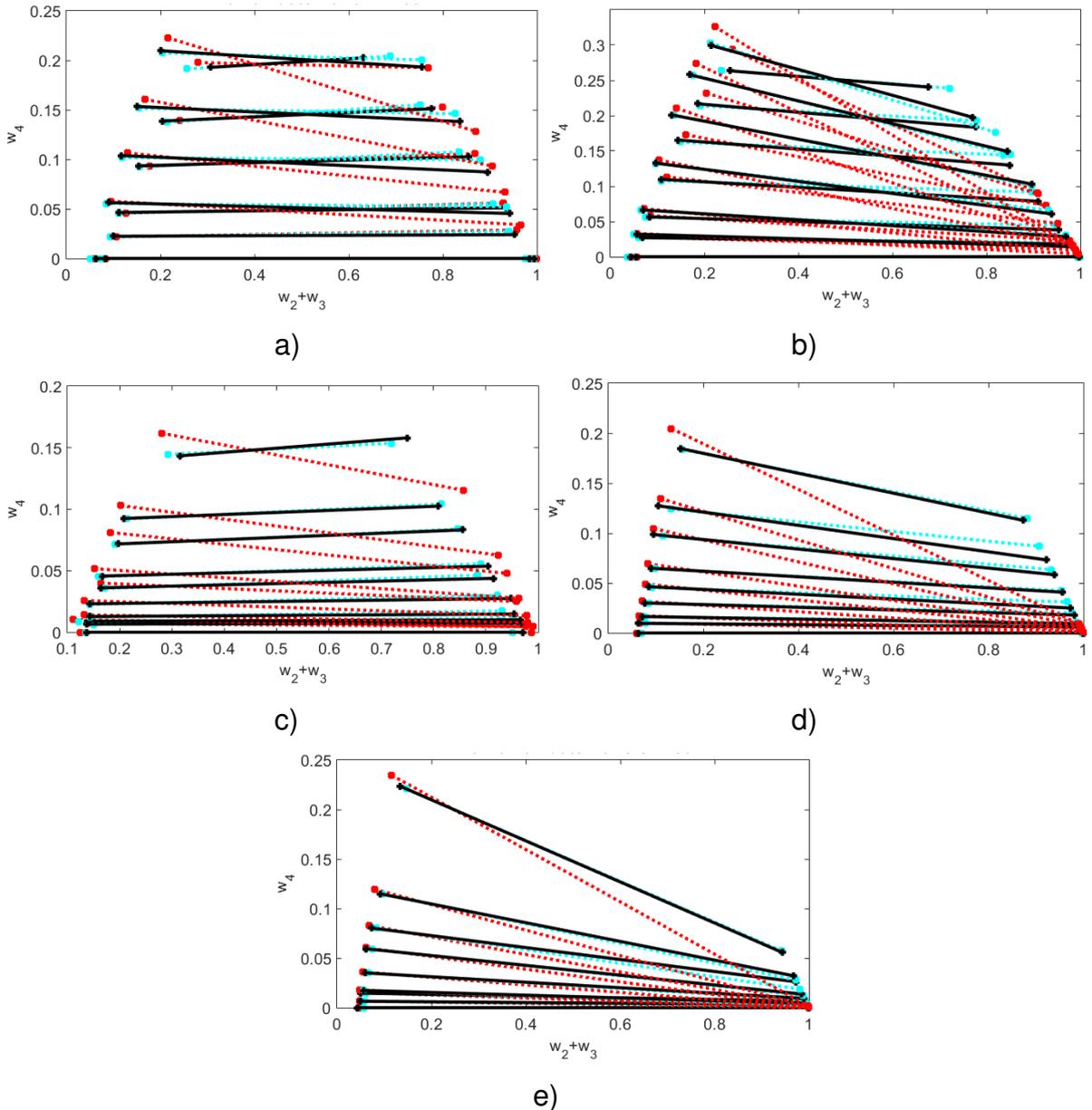


**Fonte:** Autoria própria

a) óleo de soja (1) + etanol (2) + água (3) + ácido linoleico comercial a 298,15 K (ANSOLIN et al., 2013); b) óleo de soja (1) + etanol (2) + água (3) + ácido linoleico comercial a 323,15 K (ANSOLIN et al., 2013); c) óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + água (6,32% no solvente) (3) + ácido oleico (3) a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010); d) óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + água (12,84% no solvente) (3) + ácido oleico (3) a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010).

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagramas em base mássica.

**Figura 38.** Diagrama de fases após reajuste para os sistemas óleo vegetal + álcool + água + ácido graxo com diversos teores de água no solvente

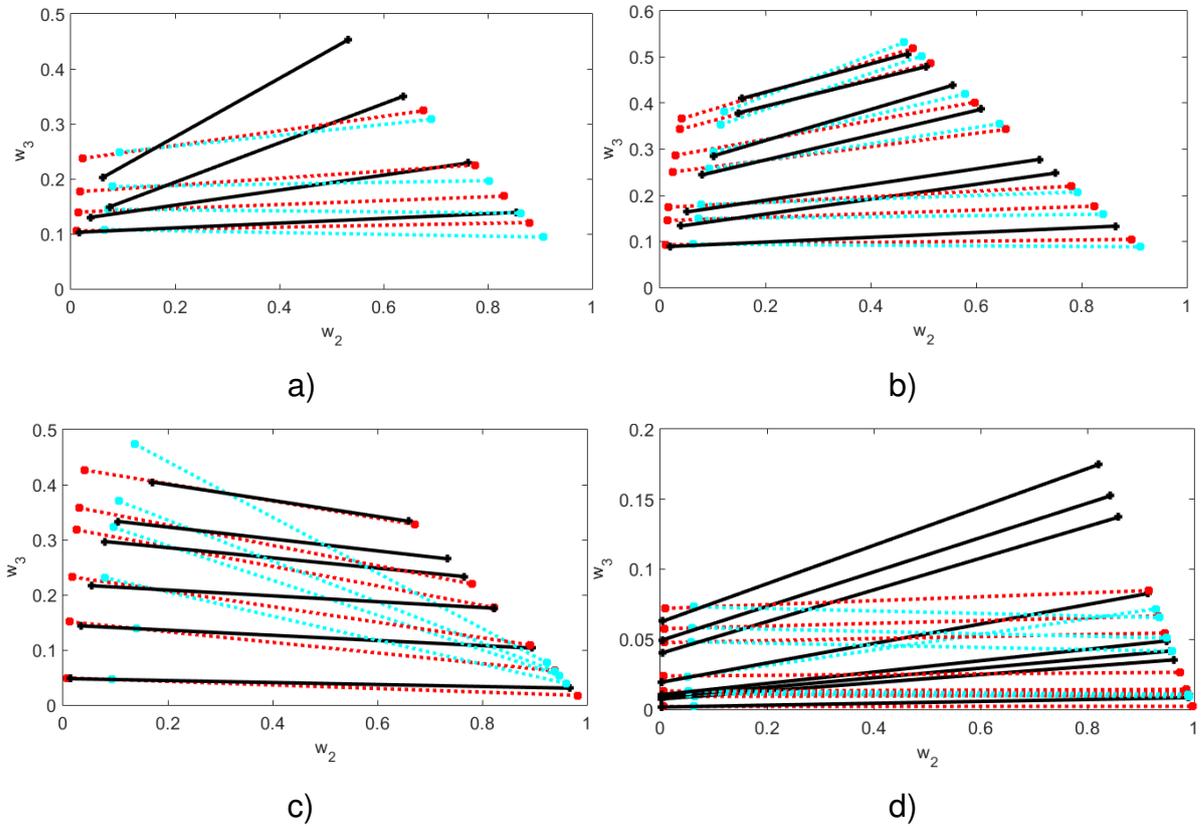


**Fonte:** Autoria própria

a) óleo de milho (1) + etanol (2) + água (5% e 8% no solvente) (3) + ácido oleico comercial (4) a 298,15 K (GONÇALVES; BATISTA; MEIRELLES et al., 2002); b) óleo de milho (1) + etanol (2) + água (12% e 18% no solvente) (3) + ácido oleico comercial (4) a 298,15 K (GONÇALVES; BATISTA; MEIRELLES et al., 2002); c) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + água (5,45% no solvente) (3) + ácido linoleico comercial (4) a 323,2 K (RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007); d) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + água (18,35% no solvente) (3) + ácido linoleico comercial (4) a 323,2 K (RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007); e) óleo de soja refinado (1) + etanol (2) + água (30,15% no solvente) (3) + ácido linoleico comercial (4) a 323,2 K (RODRIGUES; PEIXOTO; MEIRELLES, 2007).  
 (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagramas em base mássica.

Apesar do aprimoramento do método ASOG para as misturas citadas com solvente hidratado, houve alguns casos específicos nos quais o comportamento predito foi igual ou apresentou uma leve piora após reajuste. Esse comportamento ocorreu para as misturas contendo ácido graxo + água + álcool com diversos tamanhos de cadeia, como etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 1-hexanol e 1-octanol. Ambos os conjuntos de parâmetros apresentaram o comportamento comum de resultados preditivos piores conforme o tamanho da cadeia da molécula de álcool crescia. Assim, para os casos contendo o etanol, observou-se que as composições calculadas apresentaram aproximadamente o mesmo valor de desvio antes e após reajuste, não obtendo uma melhora significativa quanto à acurácia (qualidade) preditiva (Figuras 39a,b,d). No entanto, percebeu-se que o novo conjunto de parâmetros demonstrou um pior desempenho – nesses casos – pois dificultou a convergência dos cálculos, tornando-se comum a obtenção de respostas indicando homogeneidade do sistema. Os problemas de convergência ficaram evidenciados pela característica dos resultados, ou seja, pela presença de homogeneidade para linhas de amarração centrais no diagrama, intercalando-se com resultados de predição de duas fases, e também pelo fato de se obter a resposta correta após ressimulações. Para cadeias maiores, os parâmetros da literatura mostraram um melhor desempenho para as misturas contendo ácido graxo + água + 2-propanol ou isopropanol ou 1-butanol (Figura 39c). Os novos parâmetros deram origem a resultados com a fase álcool quase livre de ácido ou, até mesmo, homogênea, contradizendo os dados experimentais. Para os álcoois 1-hexanol e 1-octanol (nas misturas com ácido oleico + água + álcool), ambos os conjuntos de parâmetros não foram capazes de realizar a modelagem, gerando sistemas homogêneos ou com composições errôneas. Essas misturas, devido aos problemas observados, concentram a maior parte do erro obtido pós-otimização e são responsáveis pelo maior desvio mostrado na Tabela 10. Dessa forma, por representarem um conjunto de misturas de baixa presença no banco de dados, serem diferentes da maioria – por não apresentarem o éster ou óleo – e não terem sido utilizadas no conjunto de ajuste de parâmetros, os desvios obtidos após reajuste também foram calculados excluindo-as e apresentados junto à Tabela 14. Nessas circunstâncias, ficou evidenciado que a etapa de ajuste melhorou a capacidade preditiva do método, porém o restringiu a sistemas contendo ácidos graxos com solvente hidratado na presença também de óleo ou éster graxo.

**Figura 39.** Diagrama de fases após reajuste para os sistemas ácido graxo + álcool + água (ausência de óleo vegetal ou éster graxo)



**Fonte:** Autoria própria

a) ácido graxo do refino (*soapstock*) de óleo de soja (1) + etanol (2) + água (3) a 323,2 K (SERRES et al., 2015); b) ácido oleico (1) + etanol (2) + água (3) a 315,15 K (SANTOS et al., 2015); c) ácido oleico (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 315,15 K (SANTOS et al., 2015); d) ácido oleico (1) + etanol (2) + água (3) a 318,15 K (ZHANG; HILL, 1991). (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagramas em base mássica.

## 6. CONCLUSÃO

A capacidade preditiva do método de contribuição de grupos ASOG foi avaliada em um grande número de dados experimentais de sistemas graxos típicos da indústria de produção de biodiesel e relacionados a desacidificação e desodorização de óleos/gorduras. Essa avaliação também se estendeu, em menor proporção, para misturas contendo glicerol e outros compostos, já que esse é um coproduto cada vez mais abundante oriundo da produção do biodiesel. Um banco de dados montado a partir da literatura proveu as informações experimentais necessárias. Sua criação deixou evidente o interesse da comunidade científica no estudo de sistemas graxos, devido ao elevado número de trabalhos publicados nos últimos anos. Assim, é esperado que trabalhos nessa área continuem crescendo, sobretudo devido à importância econômica e social que a indústria de óleos tem ganhado, e que mais dados experimentais e avanços em modelagem sejam publicados, enriquecendo uma literatura que ainda é limitada nessa área.

Os métodos de contribuição de grupos também se mostraram menos frequente que a utilização de modelos moleculares no cálculo do ELL para esses sistemas. Dentre eles, o ASOG, estudado nesse trabalho, se revelou ainda mais inexplorado que outros métodos da mesma categoria como UNIFAC e suas variantes. No entanto, os resultados obtidos encorajam seu uso, uma vez que ele foi capaz de prever a composição de sistemas envolvendo óleo vegetal, álcoois, ésteres graxos, ácidos graxos, água, glicerol, aldeídos e compostos aromáticos com predições qualitativas e quantitativas comparáveis aos resultados do UNIFAC presentes na literatura. A rotina de otimização desenvolvida em Matlab® permitiu o proposto reajuste de parâmetros de interação de alguns grupos típicos desses sistemas, o qual aprimorou a capacidade preditiva do ASOG nas misturas contendo ácido graxo + álcool + óleo vegetal ou éster graxo, ácido graxo + álcool + água + óleo vegetal ou éster graxo, e óleo vegetal + etanol + aldeído. No geral, a solubilidade dos ácidos graxos e dos aldeídos nas fases óleo e álcool passou a ser predita com maior precisão e, além disso, o novo conjunto de parâmetros eliminou a predição errônea de homogeneidade para a maioria dos casos gerados com parâmetros da literatura. A única limitação do novo conjunto foi na sua aplicação em sistemas contendo ácido de cadeia curta e álcool de cadeia longa, cuja predição

ainda gerou altos desvios. Sem considerá-los, os novos desvios quadráticos médios em base mássica se tornaram 5,45%, sendo 8,97% o valor antes do reajuste.

Por último, a metodologia Estrutura das Soluções das Equações da Isoatividade (ESEI) também foi testada para se calcular a composição do ELL. Apesar de oferecer uma abordagem e um algoritmo mais simplificados, ela mostrou problemas de convergência, levando a respostas com composições de fases invertidas ou homogêneas, problema que foi contornado aumentando-se o número de estimativa inicial requerido para sua aplicação. Dessa forma, seu uso requer cautela e maior tempo computacional se for utilizado em etapas de *design* de projetos. Esse trabalho contribuiu com uma abordagem singular à modelagem do ELL de sistemas graxos ao fazer uso da metodologia ESEI, aprimorar a capacidade preditiva do método ASOG nesses sistemas e iniciar o desenvolvimento de uma rotina de otimização de parâmetros, permitindo a realização de outros estudos na área.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que esse trabalho se desenvolveu no campo da modelagem de sistemas graxos, as sugestões abordadas objetivam suprir algumas necessidades para o desenvolvimento da área:

- obter dados experimentais para misturas ainda escassas na literatura.

Dentre as necessidades observadas, encontram-se misturas com compostos graxos (óleos ou ésteres) e ácido carboxílico de cadeia curta, aldeídos, dimetilsulfóxido, tocoferóis e carotenos.

- explorar a criação de novos grupos do método ASOG e realizar o ajuste para grupos já existente, cujos valores dos parâmetros de interação ainda não estão disponíveis na literatura, a fim de melhorar sua capacidade preditiva e ampliar sua aplicabilidade. Trabalhos com tais objetivos podem ser desenvolvidos para as misturas citadas acima, desde que haja na literatura uma alta disponibilidade de dados experimentais.

- continuar o desenvolvimento da rotina de otimização criada em Matlab®, incluindo, por exemplo: outras funções objetivos, como a minimização da energia de Gibbs; outros critérios de estabilidade de fases, como a distância do plano tangente; e outros métodos de contribuição de grupos ou modelos moleculares para o cálculo do coeficiente de atividade.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. **AIChE Journal**, v. 21, p. 116-128, 1975.

AL-RASHED, O.A.; FAHIM, M.A.; SHAABAN, M. Prediction and measurement of phase equilibria for the extraction of BTX from naphtha reformat using BMIMPF<sub>6</sub> ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, v. 363, p. 248-262, 2014.

ANDRADE, E. F.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R.; CORAZZA, M. L. (Liquid + liquid) equilibrium for the system {ethyl stearate(1) + ethanol(2) + glycerol(3)}. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 47, p. 213-218, 2012.

ANDREATTA, A. E.; CASAS, L. M.; HEGEL, P.; BOTTINI, S. B.; BRIGNOLE, E. A. Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 15, p. 5157-5164, 2008.

ANDREATTA, A. E.; LUGO, R.; DE HEMPTINNE, J. C.; BRIGNOLE, E. A.; BOTTINI, S. Phase equilibria modeling of biodiesel related mixtures using the GCA-EoS model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, p. 75-81, 2010.

ANDREATTA, A. E. Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate + Ethanol + Glycerol at Atmospheric Pressure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p.9642-9651, 2012.

ANDREATTA, A. E.; ARPOSIO, A. Liquid-Liquid Equilibrium in Mixtures Containing Propane-1,2,3-triol and Mixtures Containing Vegetable Oils at Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, p. 2773-2780, 2014.

ANSOLIN, M.; BASSO, R. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Experimental data for liquid-liquid equilibrium of fatty systems with emphasis on the distribution of tocopherols and tocotrienols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 338, 78–86, 2013.

ANTON, H.; RORRES, C. Elementary Linear Algebra: Applications Version. 9th ed. **Wiley**, Hoboken, 2005.

APELBLAT, A.; ZAHAROSKIN, T.; WISNIAK, J.; KORNGOLD, E. Extraction of Oleic Acid from Soybean Oil and Jojoba Oilm Phase Diagrams. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 2, p. 239-244, 1996.

ARDILA, Y. C.; PINTO, G. M. F.; MACHADO, A. B.; MACIEL, M. R. W. Experimental Determination of Binodal Curves and Study of the Temperature in Systems Involved in the Production of Biodiesel with Ethanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 4592-4596, 2010.

ARDILA, Y. C.; MACHADO, A. B.; PINTO, G. M. F.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Liquid-Liquid Equilibrium in Ternary Systems Present in Biodiesel Purification from Soybean Oil and Castor Oil (298.2 and 333.2) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 605-610, 2013.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437-443, 2011.

AZNAR, M.; MATTEDI, S.; TAVARES, F.W.; CASTIER, M.; SILVA TELLES, A. A review of group contribution methods for the prediction of phase equilibria. **Latin American Applied Research**, v.27, p. 1-24, 1997.

BABER, T. M.; VU, D. T.; LIRA, C. T. Liquid-Liquid Equilibrium of the Castor Oil + Soybean Oil + Hexane Ternary System. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, p. 1502-1505, 2002.

BALSLEV, K.; ABILDSKOV, J. UNIFAC parameters for four new groups. **Ind Eng. Chem. Res.** v. 41, p. 2047-2057, 2002.

BARREAU, A.; BRUNELLA, I.; HEMPTINNE, J. C.; COUPARD, V.; CANET, X.; RIVOLLET, F. Measurements of Liquid-Liquid Equilibria for a Methanol + Glycerol + Methyl Oleate System and Prediction Using Group Contribution Statistical Associating Fluid Theory. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 12, p. 5800-5807, 2010.

BASSO, R. C.; MEIRELLES, A.J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium of pseudoternary systems containing glycerol + ethanol + ethyl biodiesel from crambe oil (*Crambe abyssinica*) at T/K = (298.2, 318.2, 338.2) and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 333, p. 55-62, 2012.

BASSO, R. C.; SILVA, C. A. S.; SOUSA, C. O.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. LLE experimental data, thermodynamic modeling and sensitivity analysis in the ethyl biodiesel from macauba pulp oil settling step. **Bioresource Technology**, v. 131, p.468-475, 2013.

BASSO, R. C.; MIYAKE, F. H.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C.; Liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling, at T/K = 298.2, in the washing step of ethyl biodiesel production from crambe, fodder radish and macauba pulp oils, **Fuel**, v. 117, p. 590-597, 2014.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C.G.; GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A.J.A. Prediction of liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids and ethanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1365-69, 1999a.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 44, n. 6, p. 1360-1364, 1999b.

BAUMAN, ROBERT P. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico**. São Paulo, SP: Edgard Blucher: Edusp, 1972. 139 p., il. (Série de Textos Básicos de Química).

BELL, J. C.; MESSERLY, R. A.; GEE, R.; HARRISON, A.; ROWLEY, R. L.; WILDING, W. V. Ternary Liquid-Liquid Equilibrium of Biodiesel Compounds for

Systems Consisting of a Methyl Ester + Glycerin + Water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 4, p. 1001-1004, 2013.

BENETI, S. C.; PRIAMO, W. L.; LANZA, M.; KUNITA, M. H.; MAZUTTI, M. A.; FILHO, L. C.; OLIVEIRA, J. V. Determination Of Liquid-Liquid Equilibrium Data For Biodiesel Containing Ternary Systems Using Near Infrared Technique. Brasil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 23-31, 2013.

BENETI, S. C.; LANZA, M.; MAZUTTI, M. A.; KUNITA, M. H.; CARDOZO-FILHO, L.; OLIVEIRA, J. V. Experimental (liquid + liquid) equilibrium data for ternary and quaternary mixtures of fatty acid methyl and ethyl esters (FAME/FAEE) from soybean oil. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 60-70, 2014.

BESSA, A. M. M.; PINHEIRO, R. S.; EVANGELISTA, N. S.; DO CARMO, F. R.; DE SANT'ANA, H. B.; DE SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Liquid-Liquid Equilibrium for Cottonseed Biodiesel + Water + Alcohol (Methanol/Ethanol) Systems at (293.15 and 313.15) K: Experimental Data and Thermodynamic Modeling. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, p. 707-713, 2015a.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; SHIOZAWA, S.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. (Liquid + liquid) equilibrium of systems involved in the stepwise ethanolysis of vegetable oils. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 89, p. 148-158, 2015b.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; ABREU, C. R. A.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. A new UNIFAC parametrization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 425, p. 98-107, 2016.

CARNITI, P.; CORI, L.; RAGAINI, V. A critical analysis of the Hand and Othmer-Tobias correlations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 2, p. 39-47, 1978.

CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PEREZ, Á. Product Separation after Chemical Interesterification of Vegetable Oils with Methyl Acetate. Part II: Liquid-Liquid Equilibrium **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 10201-10206, 2012.

CASAS, A.; RODRÍGUEZ, F.; DEL PESO, G. L.; RODRÍGUEZ, R.; VICENTE, G.; CARRERO, A. Liquid-liquid phase equilibria for soybean oil methanolysis: experimental, modeling, and data prediction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 3731-3736, 2014.

CERIANI, R.; GANI, R.; MEIRELLES, A.J. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. **Fluid Phase Equilibria**, v.283, n.1-2, p. 49-55, 2009.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C.; COUTINHO, J. Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. **Energy and Fuels**, v. 25, p. 3712-3717, 2011.

CERIANI, R.; GANI, R.; LIU, Y.A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 337, p. 53-59, 2013.

CHÁFER, A; TORRE, J.; LLADOSA, E.; MONTÓN, J. B. Measurements and correlation at different temperatures of liquid–liquid equilibria of 2-butanol or 2-methyl-2-butanol + 1,2,3-propanetriol + water ternary systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 377, p. 38-44, 2014.

CHEN, J.; DUAN, L. P.; MI, J. G.; FEI, W. Y.; LI, Z. C. Liquid-liquid equilibria of multi-component systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298,15 K and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, p. 109-119, 2000.

CHEN, F.; SUN, H.; NAKA, Y.; KAWASAKI, J. Reaction and Liquid-Liquid Distribution Equilibria in Oleic Acid/Methanol/Methyl Oleate/Water System at 73°C. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 34, n. 12, p. 1479-1485, 2001a.

CHEN, J.; MI, J.; FEI, W.; LI, Z. Liquid-liquid equilibria of quaternary and quinary systems including sulfolane at 298,15 K. **Journal of Chemical Engineering & Data**, v. 46, p. 169-171, 2001b.

CHEN, H.; DOU, M.; NAN, S. Liquid–liquid equilibria for saturated aqueous solution of glycerol + 1-butanol + water + sodium chloride at 303.15 K, 323.15 K and 343.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 305, p. 83-87, 2011.

CHENG, L. H.; CHENG, Y. F.; YEN, S. Y.; CHEN, J. Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil–FAME–MeOH **Journal of Membrane Science**, v. 330, p. 156-165, 2009.

CHIYODA, C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid –liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 1, p. 141-147, 2010.

CHONG, M. F.; CHEN, J.; OH, P. P.; CHEN, Z.S. Modeling study of chemical phase equilibrium of canola oil transesterification in a CSTR. **Chemical Engineering Science**. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 371-380, 2013.

CORRÊA, L.F.F.; RIBEIRO, L.F.J.; CERIANI, R. Levantamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de sistemas graxos e biodiesel. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis, SC.

CSERNICA, S. N.; HSU, J. T. Reverse-Phase Ternary Phase Diagram, Tie Lines, and Plait Point for Commercial Biodiesel-Glycerol-Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 1012-1016, 2011.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; GOMES, G. B.; MEIRELLES, A. J. A. Vegetable Oils Deacidification by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data

for Systems Containing Sunflower Seed Oil at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3859-3862, 2010.

DAGOSTIN, J. L. A.; MAFRA, M. R.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. Liquid-liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil + ethyl esters + (ethanol + water)}. **Fuel**, v. 141, p. 164-172, 2015.

DAI, F.; XIN, K.; SONG, Y.; SHI, M.; ZHANG, H.; LI, Q. Liquid-liquid equilibria for the extraction of phenols from alkane using ethylene glycol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 419, p. 50-56, 2016.

DALMOLIN, I., LANZA, M.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Refined Rice Bran Oil, Anhydrous Ethanol, Water, and Hexane **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 8, p. 2182-2188, 2009.

DE OLIVEIRA, L.H.; AZNAR, M. Liquid-Liquid Equilibria for {1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate or 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate}+ 4,6-Dimethyldibenzothiophene + Dodecane Systems at 298.2 K and 313.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 2005-2012, 2011.

DI FELICE, R.; FAVERI, D.; ANDREIS, P.; OTTONELLO, P. Component Distribution between Light and Heavy Phases in Biodiesel Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 20, p. 7862-7867, 2008.

DIAS, T. P. V. B.; NETO, P. M.; ANSOLIN, M.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium for ternary systems containing ethylic biodiesel + anhydrous ethanol + refined vegetable oil (sunflower oil, canola oil and palm oil): experimental data and thermodynamic modeling. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 3, p. 699-706, 2015.

DO CARMO, F.R.D.; EVANGELISTA, N.S.; SANTIAGO-AGUIAR, R.S.; FERNANDES, S.A.N.; SANT'ANA, H.B. Evaluation of Optimal Activity Coefficient Models for Modeling and Simulation of Liquid-Liquid Equilibrium of Biodiesel + Glycerol + Alcohol Systems. **Fuel**, v. 125, p. 57-65, 2014.

ESTEBAN, J.; LADERO, M.; MOLINERO, L.; GARCÍA-OCHOA, F. Liquid-liquid equilibria for the ternary systems DMC-methanol-glycerol, DMC-glycerol carbonate-glycerol and the quaternary system DMC-methanol-glycerol carbonate-glycerol at catalytic reacting temperatures. **Chemical engineering research and design**, v. 92, p. 2797-2805, 2014a.

ESTEBAN, J.; VORHOLT, A. J.; BEHR, A.; LADERO, M.; GARCIA-OCHOA, F. Liquid-Liquid Equilibria for the System Acetone + Solketal + Glycerol at (303.2, 313.2, and 323.2) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, p. 2850-2855, 2014b.

ESTEBAN, J.; LADERO, M.; GARCÍA-OCHOA, F. Liquid-liquid equilibria for the systems ethylene carbonate + ethylene glycol + glycerol; ethylene carbonate +

glycerol carbonate + glycerol and ethylene carbonate + ethylene glycol + glycerol carbonate + glycerol at catalytic reacting temperatures. **Chemical engineering research and design**, v. 94, p. 440-448, 2015.

FERREIRA, M. C.; BESSA, L. C. B. A.; SHIOZAWA, S.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium of systems containing triacylglycerols (canola and corn oils), diacylglycerols, monoacylglycerols, fatty acids, ester and ethanol at T/K = 303.15 and 318.15. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 32-41, 2015.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C.; OLIVEIRA, M. B.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ethyl Esters, Anhydrous Ethanol and Water at 298.15, 313.15, and 333.15 K. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 24, p. 12613-12619, 2010.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. **Fuel**, v. 94, p. 386-394, 2012.

FRANÇA, B. B.; PINTO, F. M.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. Liquid-liquid equilibria for castor oil biodiesel + glycerol + alcohol. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 54, p. 2359-2364, 2009.

FRANÇA, B. B.; VILLARDI, G. D. A.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. Liquid-liquid equilibrium for compounds of soybean ethyl biodiesel production by transesterification. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 58, p. 1927-1933, 2013.

FREDENSLUND, A.; JONES, R.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **Journal American Institute of Chemical Engineers**, v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975.

GONÇALVES, C. B.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, n. 3, p. 416-420, 2002.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 221, n. 1-2, p. 139-150, 2004.

GONÇALVES, D.; KOSHIMA, C. C.; NAKAMOTO, K. T.; UMEDA, T. K.; ARACAVA, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Deterpenation of eucalyptus essential oil by liquid + liquid extraction: Phase equilibrium and physical properties for model systems at T = 298.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 69, p. 66-72, 2014a.

GONÇALVES, J. D.; AZNAR, M.; SANTOS, G. R. Liquid-liquid equilibrium data for systems containing Brazil nut biodiesel + methanol + glycerin at 303.15 K and 323.15 K. **Fuel**, v. 133, p. 292-298, 2014b.

HAND, D. B. Dimeric distribution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 34, p. 1961-2000, 1930.

HAKIM, M.; NAJAFABADI, H. A.; PAZUKI, G.; VOSSOUGH, M. Novel Approach for Liquid-Liquid Phase Equilibrium of Biodiesel (Canola and Sunflower) + Glycerol + Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 855-864, 2014.

HERNANDEZ, E. J.; LUNA, P.; STATEVA, R. P.; NAJDANOVIC-VISAK, V.; REGLERO, G.; FORNARI T. Liquid-Liquid Phase Transition of Mixtures Comprising Squalene, Olive Oil, and Ethyl Lactate: Application to Recover Squalene from Oil Deodorizer Distillates. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 2148-2152, 2011.

HIRATA, G. F.; ABREU, C. R. A.; BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium of fatty systems: A new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p. 379-392, 2013.

HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Liquid-liquid equilibrium data for the pseudoternary model system of refined sunflower seed oil + (n-hexanal, or 2-nonenal, or 2,4-decadienal) + anhydrous ethanol at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 61, p. 3069-3076, 2016.

HOMRICH, P. O. B.; MARIUTTI, L. R. B.; BRAGAGNOLO, N.; CERIANI, R. Solubility behavior of mixtures containing refined soybean oil and low-toxic solvents at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 442, p. 87-95, 2017.

HUANG, X.; BI, J.; WANG, J.; OUYANG, J.; XIAO, Y.; HAO, H.; BAO, Y.; WANG, Y.; YIN, Q. Liquid-liquid equilibrium of binary and ternary systems composed by palm oil or palm oil fractions with methanol/ethanol and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 17-25, 2015.

JANKOVIĆ, M.; SINADINOVIC-FISER, S.; LAMSHOEFT, M. Liquid-Liquid Equilibrium Constant for Acetic Acid in an Epoxidized Soybean Oil-Acetic Acid-Water System **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, p. 591-600, 2010.

JANKOVIĆ, M. R.; GOVEDARICA, O. M.; SINADINOVIĆ-FIŠER, S. V.; PAVLIČEVIĆ, J. M.; TEOFILOVIĆ, V. B.; VUKIĆ, N. R. Liquid-liquid equilibrium constant for acetic acid in an olive oil-epoxidized olive oil-acetic acid-hydrogen peroxide-water system. **Hemijaska Industrija**, v. 70, n. 2, p. 165-175, 2016.

JORQUEIRA, D.; HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Densidade, índice de refração e equilíbrio líquido-líquido do sistema modelo óleo de semente de girassol + n-hexanal + lactato de etila a 20 °C sob pressão atmosférica. In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, COBEQ-IC 2015, 2015, Campinas, SP.

KANDA, L. R.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. LLE for the systems ethyl palmitate (palmitic acid)(1) + ethanol(2) + glycerol (water)(3). **Fluid Phase Equilibria**, v. 354, p. 147-155, 2013.

KANG, J. W.; DIKY, V.; FRENKEL, M. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated phase equilibrium data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 388, p. 128-141, 2015.

KATAYAMA, H.; SATOH, T. Liquid-liquid equilibria of three ternary systems: {glycerol + benzene + methanol}, {glycerol + benzene + ethanol}, and {glycerol + benzene + 1-propanol}. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 60, p. 828-835, 2015.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method*. Elsevier: Amsterdam, 1979.

KOMERS, K.; TICHF, J.; SKOPAL, R. Ternäres Phasendiagramm Biodiesel-Methanol-Glyzerin. **Journal für praktische Chemie**, v. 337, p. 328-331, 1995.

KOSHIMA, C. C.; UMEDA, T. K.; NAKAMOTO, K. T.; VENÂNCIO, L. L.; ARACAVAL, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. (Liquid + liquid) equilibrium for systems composed of clove and allspice essential oil compounds and hydrous ethanol at  $T = 298.2$  K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 95, p. 54-62, 2016.

KUMAR, U. K. A.; MOHAN, R. Quinary and eight-component liquid-liquid equilibria of mixtures of alkanes, aromatics, and solvent (furfural). **Journal of Chemical Engineering & Data**, v. 58, p. 2194-2201, 2013.

LANZA, M.; NETO, W. B.; BATISTA, E.; POPPI, R. J.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Reactional Systems of Ethanolysis at 298.3 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 1, p. 5-15, 2008.

LANZA, M.; SANAIOTTI, G.; BATISTA, E. A. C.; POPPI, R. J.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Vegetable Oils, Anhydrous Ethanol, and Hexane at (313.15, 318.15, and 328.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 6, p. 1850-1859, 2009.

LARSEN, B.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 11, p. 2274-2286, 1987.

LEE, M. J.; KUO, Y. C.; LIEN, P. J.; LIN, H. M. Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures Containing Vegetable Oils, Methanol, and Cosolvents. **The Open Thermodynamics Journal**, v. 4, p. 122-128, 2010a.

LEE, M.; LO, Y.; LIN, H. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, n. 2, p. 180-190, 2010b.

LI, Z.; MUMFORD, K. A.; SHANG, Y.; SMITH, K. H.; CHEN, J.; WANG, Y.; STEVENS, G. W. Analysis of the NonRandom Two-Liquid Model for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, p. 2485-2489, 2014.

LI, Z.; MUMFORD, K. A.; SMITH, K. H.; CHEN, J.; WANG, Y.; STEVENS, G. W. Reply to "Comments on 'Analysis of the NonRandom Two-Liquid Model for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria'". **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, p. 1530-1531, 2015.

LI, Z.; MUMFORD, K. A.; SMITH, K. H.; CHEN, J.; WANG, Y.; STEVENS, G. W. Solution Structure of Isoactivity Equations for Liquid-Liquid Equilibrium Calculations Using NonRandom Two-Liquid Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 2852-2859, 2016a.

LI, H.; XIA, S.; LUO, H.; MA, P. Experimental and computational study on the compatibility of biodiesel/diesel/methanol blended fuel. **Fuel**, v. 173, p. 52-59, 2016b.  
LI, Y. X.; XU, Q.; LIU, S. L.; LI, H. M.; ZHANG, F. B.; ZHANG, G. L.; XIA, Q. Liquide-liquid equilibrium for the ternary system of isopropyl acetate + 2-propanol + glycerol at different temperatures under atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 412, p. 199-204, 2016c.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Soybean Oil and Fatty Acid Ethyl Esters + Ethanol + Glycerol). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 2, p. 359-362, 2008.

LIU, J.; YUAN, Y.; PAN, Y.; HUANG, Z.; YANG, B. Liquid-liquid equilibrium for systems of glycerol and glycerol tert-butyl ethers. **Fluid Phase Equilibria**, v. 365, p. 50-57, 2014.

LUPIS, C. H. P. **Chemical thermodynamics of materials**. New York, NY: North-Holland, c1983. 581p., il. ISBN 0444007792 (broch.).

MACHADO, A. B.; ARDILA, Y. C.; OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M.; MACIEL, M. R. W. Liquid-Liquid Equilibrium Study in Ternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol and Quaternary Castor Oil Biodiesel + Ethanol + Glycerol + NaOH Systems at (298.2 and 333.2) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2196-2201, 2011.

MACHADO, A. B.; ARDILA, Y. C.; OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M.; MACIEL, M. R. W. Liquid-Liquid Equilibria in Ternary and Quaternary Systems Present in Biodiesel Production from Soybean Oil at (298.2 and 333.2) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 5, p. 1417-1422, 2012.

MAGHAMI, M. J.; SEYF, Y.; SADRAMELI, S. M.; HAGHTALAB, A. Liquide-liquid phase equilibrium in ternary mixture of waste fish oil biodiesel-methanol-glycerol: Experimental data and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 409, p. 124-130, 2016.

MAKAREVICIENE, V.; SENDZIKIENE, E.; JANULIS, P. Solubility of multi-component biodiesel fuel systems. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 611-616, 2005.

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

MARCILA, A.; OLAYA, M. D. M.; REYES-LABARTA, J. A.; WISNIAK, J. Comments on 'Analysis of the NonRandom Two-Liquid Model for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria'. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, p. 1526-1529, 2015.

MAGNUSSEN, T. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Industrial and Engineering Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 331-339, 1981.

MAY, C. P. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas modelos formados por óleo de semente de girassol + ácidos carboxílicos de cadeia curta + etanol anidro a 25 °C**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2016.

MAY, C.P.; HOMRICH, P.O.B.; CERIANI, R. Pseudoternary liquid-liquid equilibria for refined sunflower seed oil + carboxylic acids + anhydrous ethanol at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, p. 297-302, 2016.

MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; OLIVEIRA, J. V. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (liquid + liquid) equilibrium data for soybean biodiesel. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 83-94, 2013.

MESQUISA, F. M. R.; FEITORA, F. X.; SOMBRA, N. E.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; SANT'ANA, H. B. Liquid-liquid equilibrium for ternary mixtures of biodiesel (soybean or sunflower) + glycerol + ethanol at different temperatures. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 56, p. 4061-4067, 2011.

MESQUISA, F. M. R.; EVANGELISTA, N. S.; SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Liquid-liquid equilibrium for the glycerol + alcohol + coconut biodiesel system at different temperatures and atmospheric pressure. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 57, p. 3557-3562, 2012a.

MESQUISA, F. M. R.; BESSA, A. M. M.; LIMA, D. D.; SANT'ANA, H. B.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 318, p. 51-55, 2012b.

MESQUITA, F. M. R.; PINHEIRO, R. S.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; SANT'ANA, H. B. Measurement of phase equilibria data for the extraction of toluene from alkane using different solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p.49-54, 2015.

MICHELSEN, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 9, p. 21-40, 1982.

MOHSEN-NIA, M.; DARGAHI, M.. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of (Corn Oil + Oleic Acid + Methanol or Ethanol) at (303.15 and 313.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 52, n. 3, p. 910-914, 2007.

MOHSEN-NIA, M.; KHODAYARI, A. De-acidification of sunflower oil by solvent extraction: (Liquid + liquid) equilibrium data at T = (303.15 and 313.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 8, p. 1325-1329, 2008a.

MOHSEN-NIA, M.; MODARRESS, H.; NABAVI, H. R. Measuring and Modeling Liquid-Liquid Equilibria for a Soybean Oil, Oleic Acid, Ethanol, and Water System. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n. 10, p. 973-978, 2008b.

MURTHY, A. K. S. Phase Equilibrium. In: CHOPEY, N.P. **Handbook of chemical engineering calculations**, 3 ed. McGraw-Hill, 2003. p. 3.1 – 3.19.

MUZENDA, E. From UNIQUAC to Modified UNIFAC Dortmund: A Discussion. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> *International Conference on Medical Sciences and Chemical Engineering*, Bangkok, Thailand, Dec 25-26. 2013.

NEGI, D. S.; SOBOTKA, F.; KIMMEL, T.; WOZNY, G.; SCHOMACKER, R. Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 10, p. 3693-3696, 2006.

NELDER, J. R.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **The Computer Journal**, v. 7, p. 308-313, 1965.

OLIVEIRA, M. B.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Modeling of Biodiesel Multicomponent Systems with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 1419-1427, 2010.

OLIVEIRA, M. B.; BARBEDO, S.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Liquid-liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system. **Fuel**, v. 90, n. 8, p. 2738-2745, 2011.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, Department of Economic and Social Affairs, Statistics Division (2018). **2018 Energy Statistics Pocketbook**. Disponível em: <<https://unstats.un.org/unsd/energy/pocket/default.htm>>. Acesso em: 14 de agosto de 2018.

OTHMER, D.F.; TOBIAS, P.E. The line correlation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, n. 6, p.693-696, 1942.

PEREDERIC, O. A.; CUNICO, L. P.; KALAKUL, S.; SARUP, B.; WOODLEY, J. M.; KONTOGEORGIS, G. M.; GANI, R. Systematic identification method for data analysis and phase equilibria modelling for lipids systems. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 121, p. 153-169, 2018.

PINHEIRO, R. S.; BESSA, A. M. M.; QUEIROZ, B. A.; DUARTE, A. M. S. F.; SANT'ANA, H. B. SANTIAGO-AGUIAR, R. S. Optimization of the methylic biodiesel purification process by intermediate of liquid-liquid equilibrium data for ternary systems containing methanol + water + (soybean, corn or brown shell of coconut) biodiesel. **Fluid Phase Equilibria**, v. 361, p. 361, 30–36, 2014.

PRIAMO, W. L.; LANZA, M., MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Refined Rice Bran Oil, Oleic Acid, Anhydrous Ethanol, and Hexane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 8, p. 2174-2181, 2009.

REIPERT, E. C. D.; RODRIGUES, C. E.C.; MEIRELLES, A. J.A. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 12, p. 1784-1790, 2011.

RENON, H. E.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in the thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, p. 135-144, 1968.

ROBLES, P. A.; GRABER, T. A.; AZNAR, M. Prediction of liquid-liquid equilibrium for ternary systems containing ionic liquids with the tetrafluoroborate anion using ASOG. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, p. 154-158, 2010.

ROBLES, P. A.; CISTERNAS, L. A. Correlation of Liquid-Liquid Equilibrium for Binary and Ternary Systems Containing Ionic Liquids with Tetrafluoroborate Anion Using ASOG. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 42-48, 2015a.

ROBLES, P. A.; CISTERNAS, L. A. Prediction of (liquid plus liquid) equilibrium for binary and ternary systems containing ionic liquids with the bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide anion using the ASOG method. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 90, p. 1-7, 2015b.

ROCHA, E. G. A.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; DUVOISIN, S., JR.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethylic palm oil biodiesel + ethanol + glycerol/water: Experimental data at 298.15 and 323.15 K and thermodynamic modeling. **Fuel**, v. 128, p. 356-365, 2014.

RODRIGUES, C. E. C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium Data for the System Rice Bran Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 2, p. 367-373, 2003.

RODRIGUES, C. E. C.; FILHO, P. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + -oryzanol + tocopherols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, p. 271-283, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; REIPERT, E. C. D.; SOUZA, A. F.; FILHO, P. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, n. 2, p. 193-203, 2005a.

RODRIGUES, C. E. C.; SILVA, F. A.; MARSAIOLI, A., JR.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of Brazil Nut and Macadamia Nut Oils by Solvent Extraction: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 517-523, 2005b.

RODRIGUES, C. E. C.; FILIPINI, A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase Equilibrium for Systems Composed by High Unsaturated Vegetable Oils + Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 1, p. 15-21, 2006.

RODRIGUES, C. E. C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1-2, p. 122–128, 2007.

RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Extraction of Free Fatty Acids from Peanut Oil and Avocado Seed Oil: Liquid-Liquid Equilibrium Data at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 8, p. 1698-1704, 2008.

RODRIGUEZ, N. R.; GUELL, J. F.; KROON, M. C. Glycerol-Based Deep Eutectic Solvents as Extractants for the Separation of MEK and Ethanol via Liquid-Liquid Extraction. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, p. 865-872, 2016.

ROSTAMI, M.; RAEISSI, S.; MAHMOODI, M.; NOWROOZI, M. Liquid-Liquid Equilibria in Biodiesel Production. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 1, p.147-154, 2013a.

ROSTAMI, M.; RAEISSI, S.; RANJBARAN, M.; MAHMOODI, M.; NOWROOZI, M.. Experimental investigation and modeling of liquid-liquid equilibria in two systems of concern in biodiesel production. **Fluid Phase Equilibria**, v. 353, p. 31-37, 2013b.

SANAIOTTI, G.; COIMBRA, J. S. R.; GOMES, J. C.; MINIM, L. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems Composed of Grape Seed Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at (283.2, 290.7, and 298.2) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 7, p. 1492-1497, 2008.

SANAIOTTI, G.; SILVA, C. A. S.; PARREIRA, A. G.; TÓTOLA, M. R.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Densities, Viscosities, Interfacial Tensions, and Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Composed of Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 5237-5245, 2010.

SANTOS, M. T. D.; GERBAUD, V.; ROUX, A. C. L. Beyond Biofuels: Economic Opportunities, Recent Advances and Challenges in Property Modeling for Vegetable Oils. **Green Processing and Synthesis**, v. 3, p. 401-410, 2014.

SANTOS, J. S.; CRAIG, A. P. L.; SANTANA, J. M. O.; SANTOS, A. F.; HEREDIA, M. F.; CORAZZA, M. L.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C. Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Water, Oleic Acid, and Alcohols at 313.15 K. Effect of Alcohol Chain Length. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 7, p. 2050-2056, 2015.

SARUP, B. Advances and Challenges in Modelling of Processing of Lipids. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 37, p. 117-122, 2015.

SERRES, J. D. S.; SOARES, D. ; CORAZZA, M. L.; KRIEGER, N.; MITCHELL, D. A. Liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling for systems related to the production of ethyl esters of fatty acids from soybean soapstock acid oil. **Fuel**, v. 147, p. 147-154, 2015.

SHIOZAWA, S; BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Monoacylglycerols and Diacylglycerols. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 8, p. 2371-2379, 2015.

SHIOZAWA, S.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-liquid equilibrium data for systems important in biodiesel production, involving vegetable oils + ethyl esters + monoacylglycerols and diacylglycerols + anhydrous ethanol, at 303.15 and 318.15 K. **Fuel**, v. 180, p. 332-342, 2016.

SILVA, C. A. S.; SANAIOTTI, G.; LANZA, M.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing *Jatropha curcas* Oil + Oleic Acid + Anhydrous Ethanol + Water at (288.15 to 318.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 7, p. 2416-2423, 2010a.

SILVA, C. A. S.; SANAIOTTI, G.; LANZA, M.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Mutual Solubility for Systems Composed of Vegetable Oil + Ethanol + Water at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, p. 440-447, 2010b.

SILVA, A. E.; LANZA, M.; BATISTA, E. A. C.; RODRIGUES, A. M. C.; MEIRELLES, A. J. A.; SILVA, L. H. M. Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Containing Palm Oil Fractions + Fatty Acids + Ethanol + Water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 1892-1898, 2011.

SILVA, J. R. F.; MAZUTTI, M. A.; VOLL, F. A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L.; LANZA, M.; PRIAMO, W. L.; J. OLIVEIRA, V. Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid + liquid) equilibrium data for *Jatropha curcas* biodiesel. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 467-475, 2013.

SILVA, C.; SOH, L., BARBERIO, A.; ZIMMERMAN, J.; SEIDER, W. D. Phase equilibria of triolein to biodiesel reactor systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 409, p. 171-192, 2016.

SILVEIRA, M. B.; DO CARMO, F. R.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; DE SANT'ANA, H. B. Ab-diesel: Liquid-liquid equilibrium and volumetric transport properties. **Fuel**, v. 119, p. 292-300, 2014.

STLOUKAL, R.; KOMERS, K.; MACHEK, J. Ternary Phase Diagram Biodiesel Fuel – Methanol – Water. **Journal für Praktische Chemie**, v. 339, n. 1, p. 485-487, 1997.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio líquido-líquido de misturas de não eletrólitos**. 1997. 360 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1997.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA S. G. Application of A Generalized Maximum Likelihood Method In The Reduction Of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 41-52, 1997.

SORENSEN, J. M.; ARLT, W.; MACEDO, M. E. A.; RASMUSSEN, P. **Dechema Chemistry Data Series**: Liquid-liquid data collection. Part I: Binary systems. DECHEMA: Frankfurt, Germany, 1979a.

SORENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Parte I: Retrieval. **Fluid Phase Equilibria**, v. 2, p. 297-309, 1979b.

SORENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Parte II: Correlation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, p. 47-82, 1979c.

SORENSEN, J. M.; ARLT, W.; MACEDO, M. E. A.; RASMUSSEN, P. **Dechema Chemistry Data Series**: Liquid-liquid data collection. Part II: Ternary systems. DECHEMA: Frankfurt, Germany, 1980.

TIZVAR, R.; MCLEAN, D. D.; KATES, M.; DUBE, M. A. Liquid-Liquid Equilibria of the Methyl Oleate-Glycerol-Hexane-Methanol System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 443-450, 2008.

TOSUN, I. Liquid-Liquid Equilibrium. In: **The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 477-507.

TOCHIGI, K.; TIEGS, D.; GMEHLING, J.; KOJIMA, K. Determination of new ASOG parameters. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 23, p. 453-463, 1990.

TOCHIGI, K.; YOSHIDA, K.; KURIHARA K.; OCHI, K.; MURATA, J.; URATA, S.; OTAKE, K. Determinations of ASOG Parameters for Selecting Azeotropic Mixtures Containing Hydrofluorethers. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194-197, p. 653-662. 2002.

TOCHIGI, K.; GMEHLING, J. Determination of ASOG Parameters – Extension and revision. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 44, n. 5, p. 304-306, 2011.

UNO, S.; MATSUDA, H.; KURIHARA, K.; TOCHIGI, K.; MIYANO, Y.; KATO, S.; YASUDA, H. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Tetrahydropyran and Alcohol Systems. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 2066-2071, 2008.

VICENTE, G.; PAIVA, A.; FORNARI, T.; NAJDANOVIC-VISAK, V. Liquid-liquid equilibria for separation of tocopherol from olive oil using ethyl lactate. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 879-884, 2011.

VOLL, F. A. P.; KANDA, L. R. S.; FILHO, L. C.; CORAZZA, M. L. (Liquid + liquid) equilibrium for the system (hydrolyzed palm oil + ethanol + water) for diacylglycerol enrichment. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 1-7, 2013.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A.; A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$ . **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 7, p. 1372–1381, 1987.

WILSON, G. M.; DEAL, C. H. Activity coefficients and molecular structure: activity coefficients in changing environments – solutions of group. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 1, n. 1, p. 20-23, 1962.

WINKELMAN, J. G. M.; KRAAI, G. N.; HEERES, H. J. Binary, ternary and quaternary liquid–liquid equilibria in 1-butanol, oleic acid, water and n-heptane mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 284, p. 71-79, 2009.

YOSHIDA, K.; YAMAMOTO, H.; TOCHIGI, K. Revision of ASOG Parameters for Systems Containing Hydrofluorethers. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 40, n. 1, p. 1-4, 2007.

ZHANG, Z.; HILL, G. A. Ternary Liquid-Liquid Equilibria of Water, Ethanol, and Oleic Acid. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 36, n. 4, p. 453-456, 1991.

ZHANG, C.; LUO, H.; XIA, S.; MA, P. Liquid-Liquid Equilibrium for the Ternary System of Methyl Laurate/Methyl Myristate + Ethanol + Glycerol at 318.15 and 333.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 5, 2016.

ZHOU, H.; LU, H.; LIANG, B. Solubility of Multicomponent Systems in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas* L. Oil with Methanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 3, p. 1130-1135, 2006.

## APÊNDICE A – CÁLCULO DO *FLASH* LÍQUIDO-LÍQUIDO ISOTÉRMICO

Durante a segunda etapa de otimização, descrita na seção 4.6, um cálculo do tipo *flash* líquido-líquido isotérmico é realizado para se calcularem as composições das fases líquidas em equilíbrio com os parâmetros de interação de grupo do ASOG ajustados na iteração vigente. De acordo com Murthy (2003), as equações a serem resolvidas nesse método são:

$$\text{Relação de Equilíbrio: } x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (9)$$

$$\text{Balanço material: } \Psi \cdot x_i^I + (1 - \Psi) \cdot x_i^{II} = x_i^{PM} \quad (30)$$

$$\text{Restrições: } \sum_i^N x_i^I = \sum_i^N x_i^{II} = 1 \quad (31)$$

nas quais  $x_i^I$  e  $x_i^{II}$  representam a fração molar do componente  $i$  na fase 1 ( $I$ ) ou na fase 2 ( $II$ ) respectivamente;  $\gamma_i^I$  e  $\gamma_i^{II}$  são o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase 1 ( $I$ ) ou na fase 2 ( $II$ ) respectivamente;  $\Psi$  é a razão entre o número de mols da fase líquida 1 e da mistura total;  $x_i^{PM}$  é a fração molar do componente  $i$  no ponto de mistura;  $N$  é o número de componentes na mistura.

As Eqs. 9, 30 e 31 são rearranjadas em busca da solução de  $\Psi$ , originando a Eq. 32. Dessa forma, a partir de um valor inicial de temperatura e composições em ambas as fases, a sequência de passos para a solução do problema é: 1) calculam-se o coeficiente de atividade e sua razão  $K$  (Eq. 33); 2) Resolve-se a Eq. 32 para encontrar a incógnita  $\Psi$ . Nessa etapa, comparou-se o desempenho do método Newton-Raphson programado com o comando *fzero* do Matlab® na resolução dessa equação. Como o último chegou ao resultado correto para um maior número de casos testados, ele foi o método escolhido para utilização nos programa de otimização; 3) Calculam-se as novas composições das fases líquidas pelas Eq. 34 e 35, seus valores de coeficiente de atividade e razão  $K$ ; 4) faz-se um teste de convergência baseado no valor de  $K$ . O teste consiste em calcular o valor médio de  $K$  considerando todos os componentes da mistura e comparar sua diferença entre duas iterações sucessivas. Caso o resultado seja menor que a tolerância adotada, houve convergência e o processo se encera. Do contrário, retorna-se à etapa 2,

utilizando-se os últimos valores calculados de composição, coeficiente de atividade e  $K$ .

$$f(\Psi) = \sum_{i=1}^N (x_i^I - x_i^{II}) = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^{PM} \cdot (1 - \gamma_i^I / \gamma_i^{II})}{\Psi + (1 - \Psi) \cdot \gamma_i^I / \gamma_i^{II}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^{PM} \cdot (1 - K_i)}{\Psi + (1 - \Psi) \cdot K_i} = 0 \quad (32)$$

$$K_i = \gamma_i^I / \gamma_i^{II} \quad (33)$$

$$x_i^I = \frac{x_i^{PM}}{\Psi + (1 - \Psi) \cdot K_i} \quad (34)$$

$$x_i^{II} = x_i^I K_i \quad (35)$$

nas quais  $\Psi$  é a razão entre o número de mols da fase líquida 1 e da mistura total;  $x_i^I$  e  $x_i^{II}$  representam a fração molar do componente  $i$  na fase 1 ( $I$ ) ou na fase 2 ( $II$ ) respectivamente;  $N$  é o número de componentes na mistura;  $x_i^{PM}$  é a fração molar do componente  $i$  no ponto de mistura;  $\gamma_i^I$  e  $\gamma_i^{II}$  são o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase 1 ( $I$ ) ou na fase 2 ( $II$ ) respectivamente;  $K_i$  é a razão entre os coeficientes de atividade da fase 1 e fase 2 do componente  $i$ .

A temperatura usada nos cálculos é a própria do sistema experimental, retirada do banco de dados. Para facilitar a convergência dos cálculos, a composição utilizada como estimativa inicial é também a própria composição experimental. Há também uma grande dependência entre a convergência dos cálculos e o valor inicial de  $\Psi$ . Dessa forma, a partir das composições experimentais, faz-se um balanço de massa para se estimar o valor de  $\Psi$  inicial. Esse procedimento foi essencial para ajudar na convergência do *flash* programado.

Outros cuidados também foram tomados durante o procedimento de cálculo. O controle no passo dado ao  $\Psi$  em cada iteração foi um deles. Caso a diferença entre os valores de duas iterações sucessivas fosse superior a 0,2, o próximo valor de  $\Psi$  se tornava 5% superior ao valor da iteração anterior. Caso fosse inferior a -0,2, seu próximo valor era decrescido de 5% do valor da iteração anterior. Para evitar que seu valor saísse do intervalo [0,1], perdendo seu significado físico, quando isso acontecia, o próximo valor de  $\Psi$  assumia um valor dentro desse

intervalo. Em alguns casos, durante o processo iterativo, observou-se também que o valor da razão  $K$  (passo 3) tendia a valores de infinito positivo ou negativo, interrompendo a sequência de cálculo. Nesses casos, assumiam-se novamente as composições experimentais e o  $K$  calculado a partir delas para dar continuidade ao processo iterativo.

## APÊNDICE B – APLICAÇÃO DO TESTE DE ESTABILIDADE DE FASES

### B.1 – EXPLICAÇÃO DO TESTE DO HESSIANO

Para se certificar que as composições calculadas pelos parâmetros ajustados sejam de fato pontos de mínimo – e não pontos de máximo ou sela – o teste do Hessiano é aplicado para cada fase de todas as linhas de amarração, avaliando-se sua estabilidade, conforme o algoritmo proposto no trabalho de Stragevitch (1999) e Stragevitch e D'Ávila (1999).

Uma fase é estável se sua composição corresponde a um ponto de mínimo na superfície da energia de Gibbs, ou seja, se a superfície for estritamente convexa no ponto. Dessa forma, sendo  $H$  a matriz hessiana da energia de Gibbs e  $x$  o vetor com as frações molares da fase analisada, se  $x^T \cdot H \cdot x > 0$ , a matriz hessiana é definida positiva, e a superfície é estritamente convexa. Se  $x^T \cdot H \cdot x \leq 0$ , a matriz hessiana é semidefinida negativa, e a superfície é côncava.

Em sua aplicação ao ELL, a matriz hessiana  $H$  é composta por todas as derivadas segundas da energia livre de Gibbs em relação a  $N-1$  componentes, sendo  $N$  o número de componentes total da mistura (STRAGEVITCH, 1999; SORENSEN et al., 1979c). Dessa forma, para um sistema binário, essa matriz contém apenas um elemento (dimensão 1x1); para um sistema ternário, contém quatro elementos (dimensão 2x2) e assim sucessivamente (SORENSEN et al., 1979c). Os elementos da matriz  $H$  são calculados de acordo com a Eq. 36, na qual as derivadas da atividade (Eq. 37) são feitas considerando-se as  $N$  composições como independentes entre si (STRAGEVITCH, 1999; SORENSEN et al., 1979c).

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial \ln a_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \ln a_N}{\partial x_j} - \frac{\partial \ln a_i}{\partial x_N} + \frac{\partial \ln a_N}{\partial x_N} \quad i, j = 1, 2, \dots, N \quad (36)$$

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (37)$$

na qual  $G$  é a energia de Gibbs da fase analisada;  $a_i$  é a atividade do componente  $i$ ;  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ;  $N$  é o número total de componentes na mistura;  $\gamma_i$  é a fração molar do componente  $i$

A derivada do logaritmo neperiano da atividade do componente  $i$  é calculada de duas formas: i) a derivada é feita também em relação à fração molar do componente  $i$  ( $i=j$ , Eq. 38); ii) a derivada é feita em relação a fração molar de outro componente ( $i \neq j$ , Eq. 39).

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i} = \frac{1}{x_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \quad (38)$$

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_j} = \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} \quad (39)$$

nas quais  $a_i$  é a atividade do componente  $i$ ;  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ;  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$ .

## B.2 – DERIVADA DO MÉTODO ASOG

A montagem da matriz hessiana da energia livre de Gibbs exige o cálculo da derivada do coeficiente de atividade em relação às frações molares das substâncias na mistura, conforme mostram as Eqs. 38 e 39. No caso, como o foco desse trabalho é a aplicação do método ASOG, o coeficiente de atividade dado por suas equações é o objeto dessa derivada. Ela é feita considerando-se as  $N$  composições das misturas como independentes entre si, conforme indicado por Sorensen et al. (1979b) e Stragevitch (1999) na definição da matriz hessiana, mostrada pela Eq. 36. A Eq. 40 mostra a base dessa derivada, obtida a partir da equação do coeficiente de atividade (Eq. 10).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G \quad (10)$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} = \gamma_i \cdot \left( \frac{1}{\gamma_i^{FH}} \cdot \frac{\partial \gamma_i^{FH}}{\partial x_j} + \frac{1}{\gamma_i^G} \cdot \frac{\partial \gamma_i^G}{\partial x_j} \right) \quad (40)$$

Para facilitar o manuseio das equações, define-se  $\theta_i := \theta_i(x_1, x_2, \dots, x_N)$  (Eq. 41) para uso no cálculo da componente entrópica (Eq. 11). Em seguida, define-

se a derivada dessa componente (Eq. 42), chegando-se em sua expressão final, dada pela Eq. 43.

$$\theta_i := \frac{\vartheta_i^{FH}}{\sum_j \vartheta_j^{FH} x_j} \quad (41)$$

$$\ln \gamma_i^{FH} = \ln \frac{\vartheta_i^{FH}}{\sum_j \vartheta_j^{FH} x_j} + 1 - \frac{\vartheta_i^{FH}}{\sum_j \vartheta_j^{FH} x_j} = \ln \theta_i + 1 - \theta_i \quad (11)$$

$$\frac{\partial \gamma_i^{FH}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\ln \theta_i + 1 - \theta_i) \cdot \gamma_i^{FH} \quad (42)$$

$$\frac{\partial \gamma_i^{FH}}{\partial x_j} = \theta_j \cdot (\theta_i - 1) \cdot \gamma_i^{FH} \quad (43)$$

A derivada da componente entálpica é feita de forma análoga. Define-se  $\alpha_i := \alpha_i(x_1, x_2, \dots, x_N)$  (Eq. 44) para utilização no cálculo dessa componente (Eq. 12). Em seguida, define-se a sua derivada (Eq. 45)

$$\alpha_i := \sum_k \vartheta_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (44)$$

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k \vartheta_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) = \alpha_i \quad (12)$$

$$\frac{\partial \gamma_i^G}{\partial x_j} = \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_j} \cdot \gamma_i^G \quad (45)$$

Para se calcular a derivada de  $\alpha_i$  é necessário conhecer a derivada do coeficiente de atividade de cada grupo na mistura (Eq. 46). Já seu valor para uma fase líquida de um único componente é zero, pois não é função das frações molares (fase pura em  $i$ , logo  $x_i = 1$ ).

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial x_j} = \sum_k \vartheta_{ki} \cdot \frac{1}{\Gamma_k} \cdot \frac{\partial \Gamma_k}{\partial x_j} \quad (46)$$

A fração de grupo na mistura foi definida na Eq. 14 e sua derivada encontra-se na Eq. 47. Nessa etapa, é importante observar que se calcula a variação na fração de grupo em relação às frações molares.

$$X_l = \frac{\sum_i x_i \vartheta_{li}}{\sum_i x_i \sum_k \vartheta_{ki}} \quad (14)$$

$$\frac{\partial X_l}{\partial x_j} = \frac{\vartheta_{lj}}{\sum_j x_j \sum_k \vartheta_{kj}} - \frac{X_l \sum_k \vartheta_{kj}}{\sum_j x_j \sum_k \vartheta_{kj}} \quad (47)$$

A partir da Eq. 47, se torna possível o cálculo da derivada do coeficiente de atividade dos grupos. A função  $\beta_k := \beta_k(x_1, x_2, \dots, x_N)$  é definida (Eq. 48) para simplificar a equação desse coeficiente (Eq. 13). Em seguida, é feita o início de sua derivada (Eq. 49), resultando na Eq. 50. Os parâmetros de grupo de Wilson ( $a_{kl}$ ) são calculados conforme Eq. 15.

$$\beta_k = -\ln \sum_l X_l a_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}} \quad (48)$$

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_l X_l a_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}} = \beta_k \quad (13)$$

$$\frac{\partial \Gamma_k}{\partial x_j} = \frac{\partial \beta_k}{\partial x_j} \cdot \Gamma_k \quad (49)$$

$$\frac{\partial \beta_k}{\partial x_j} = \frac{-1}{\sum_l X_l a_{kl}} \cdot \left( \sum_l \frac{\partial X_l}{\partial x_j} \cdot a_{kl} \right) - \sum_l \left\{ \left[ \frac{\frac{\partial X_l}{\partial x_j} a_{lk}}{\sum_m X_m a_{lm}} \right] - \left[ \frac{(X_l a_{lk}) \cdot \left( \sum_m \frac{\partial X_m}{\partial x_j} a_{lm} \right)}{(\sum_m X_m a_{lm})^2} \right] \right\} \quad (50)$$

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (15)$$

Dessa forma, juntando-se as Eqs. 45, 46, 49 e 50, chega-se à derivada da componente entálpica (Eq. 51). Por fim, a derivada do coeficiente de atividade é dada na Eq. 52, juntando-se as Eqs. 40, 43 e 51.

$$\frac{\partial \gamma_i^G}{\partial x_j} = \left( \sum_k \vartheta_{ki} \cdot \frac{\partial \beta_k}{\partial x_j} \right) \cdot \gamma_i^G \quad (51)$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} = \gamma_i \cdot \left[ \theta_j \cdot (\theta_i - 1) + \left( \sum_k \vartheta_{ki} \cdot \frac{\partial \beta_k}{\partial x_j} \right) \right] \quad (52)$$

## APÊNDICE C – RESULTADOS DOS TESTES DE QUALIDADE

**Tabela 15.** Número de linha de amarração fora do teste de qualidade de acordo com as referências utilizadas

continua

Referência	Linhas de amarração fora do critério de qualidade	
	Marcila, Ruiz, García (1995)	Anton e Serres (2005)
Ansolin et al., 1995	6	-
Ardila et al., 2010	3	4
Barreau et al., 2010	11	6
Basso et al., 2014	-	2
Batista et al., 1999b	2	-
Benetti et al., 2014	1	1
Bessa et al., 2015a	5	5
Chiyoda et al., 2010	12	-
Cuevas et al., 2010	22	-
Dalmolin et al., 2009	4	-
Dias et al., 2015	1	-
Esteban et al., 2014a	3	-
Esteban et al., 2014b	10	5
Esteban et al., 2015	15	1
Follegatti-Romero et al., 2010	8	8
Follegatti-Romero et al., 2012	7	10
França et al., 2009	7	7
França et al., 2013	5	1
Gonçalves et al., 2002	20	-
Gonçalves et al., 2004	9	-
Gonçalves et al., 2014b	-	1
Li et al., 2016c	8	6
Liu et al., 2008	6	6
Machado et al., 2011	2	1
Machado et al., 2012	-	1
Maghami et al., 2016	2	4
Mazutti et al., 2013	24	9
Mesquita et al., 2011	2	1
Mesquita et al., 2012a	8	6
Mesquita et al., 2012b	5	4
Mesquita et al., 2015	1	-
Mohsen-Nia et al., 2008a	1	-

**Tabela 15.** Número de linha de amarração fora do teste de qualidade de acordo com as referências utilizadas

concluído

Referência	Linhas de amarração fora do critério de qualidade	
	Marcila, Ruiz, García (1995)	Anton e Serres (2005)
Mohsen-Nia et al., 2008b	13	-
Mohsen-Nia, 2007	5	-
Pinheiro et al., 2014	3	-
Reipert et al., 2011	15	-
Rocha et al., 2014	1	1
Rodrigues et al., 2003	6	1
Rodrigues et al., 2004	10	-
Rodrigues et al., 2005a	17	-
Rodrigues et al., 2005b	16	-
Rodrigues et al., 2007	8	-
Rodrigues et al., 2008	7	2
Rostami et al., 2013a	7	11
Rostami et al., 2013b	7	12
Santos et al., 2015	11	7
Serres et al., 2015	6	9
Silva et al., 2010a	1	-
Silva et al., 2010b	30	34
Silva et al., 2011	2	-
Silveira et al., 2014	2	-
Stloukal et al., 1997	7	6
Tizvar et al., 2008	9	-
Voll et al., 2013	4	-

**Fonte:** Autoria própria

## APÊNDICE D – REPRODUÇÃO DE DADOS DA LITERATURA COM A METODOLOGIA DE LI ET AL. (2016a)

Neste apêndice, encontram-se os resultados de todos os sistemas utilizados para a avaliação preditiva do modelo proposto por Li et al. (2016a). Os sistemas citados aqui, com exceção dos binários, também foram utilizados pelos autores do método para comprovar as conclusões de seu trabalho.

Em todas as tabelas presentes neste apêndice,  $x_i$  representa a fração molar do componente  $i$  na fase indicada. Para todos os casos, o modelo de coeficiente de atividade utilizado foi o NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968), dados nas Eqs. 53-55.

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} E_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N E_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j E_{ij}}{\sum_{k=1}^N E_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \tau_{lj} E_{lj}}{\sum_{k=1}^N E_{kj} x_k} \right) \quad (53)$$

$$E_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \quad (54)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(e_{ji} - e_{ii})}{RT} \quad (55)$$

nas quais  $e_{ij}$  é a energia de interação entre as moléculas  $i$  e  $j$ ;  $\tau_{ij}$  é o parâmetro de energia adimensional;  $\alpha_{ij}$  é um parâmetro de não aleatoriedade;  $R$  é a constante universal dos gases;  $T$  é a temperatura do sistema;  $x_j$  é a fração molar do componente  $j$ ; e  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$ . Os parâmetros de interação binária do NRTL retirados do Dechema (Sorensen et al., 1979) já se encontram adimensionalizados por meio da Eq. 54.

As Tabelas 16-26 apresentadas neste apêndice também mostram a energia de Gibbs total da mistura calculada para cada composição experimental por meio do modelo NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) como forma de se calcular o coeficiente de atividade. Seu cálculo foi feito por meio das Eq. 24 e 25, mostradas na seção 4.4 deste trabalho. A capacidade preditiva do modelo foi avaliada pelo valor do desvio quadrático médio ( $DQM$ ) em base mássica, calculado pela Eq. 26. Os valores obtidos por meio do modelo em teste ( $DQM^{calc}$ ) e o de cada fonte ( $DQM^{Fonte}$ ) se encontram em cada tabela, exceto para os sistemas binários, pois não são apresentados no Dechema (SORENSEN et al., 1979a, 1980).

## D.1 – SISTEMAS BINÁRIOS

**Tabela 16.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema 3-metoxi-propionitrilo (1) + água (2) (SORENSEN et al., 1979a)

T (°C)	T (K)	DADOS DECHEMA						CALCULADO - SOLUÇÃO EXATA				G/(RT)
		FASE I		FASE II		NRTL <sup>1</sup>		FASE I		FASE II		
		x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\tau_{12}$	$\tau_{12}$	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	
10	283,15	0,655	0,345	0,072	0,928	9,2065	863,43	0,655	0,345	0,072	0,928	-0,257
15	288,15	0,612	0,388	0,082	0,918	19,642	882,93	0,612	0,388	0,082	0,918	-0,278
20	293,15	0,568	0,432	0,091	0,909	51,168	911,39	0,568	0,432	0,091	0,909	-0,297
25	298,15	0,518	0,482	0,102	0,898	85,973	943,57	0,518	0,482	0,102	0,898	-0,3157
30	303,15	0,462	0,538	0,118	0,882	120,13	973,00	0,462	0,538	0,118	0,882	-0,335
35	308,15	0,385	0,615	0,136	0,864	177,02	1034,20	0,385	0,615	0,136	0,864	-0,3546
											<b>DQM<sup>calc</sup> (%)</b>	1,194E-04

1) Para todos os casos,  $\alpha_{ij} = 0,2$ ;

Fonte: Autoria própria

**Tabela 17.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema triclorometano (1) + perfluorheptano (2) (SORENSEN et al., 1979a)

T (°C)	T (K)	DADOS DECHEMA						CALCULADO - EXATA				G/(RT)
		FASE I		FASE II		NRTL <sup>1</sup>		FASE I		FASE II		
		x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\tau_{12}$	$\tau_{12}$	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	
50	323,15	0,969	0,031	0,363	0,637	1296,0	114,7	0,969	0,031	0,363	0,637	-0,253
60	333,15	0,958	0,042	0,440	0,560	1327,7	182,6	0,958	0,042	0,440	0,560	-0,290
70	343,15	0,929	0,071	0,545	0,455	1313,1	242,8	0,929	0,071	0,545	0,455	-0,331
											<b>DQM<sup>calc</sup> (%)</b>	7,884E-04

1) Para todos os casos,  $\alpha_{ij} = 0,2$ ;

Fonte: Autoria própria

**Tabela 18.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema glicerol (1) + 2-butanona (2) (SORENSEN et al., 1979a)

continuação

T (°C)	T (K)	DADOS DECHEMA						CALCULADO - EXATA				G/(RT)
		FASE I		FASE II		NRTL <sup>1</sup>		FASE I		FASE II		
		x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	$\tau_{12}$	$\tau_{12}$	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	
60	333,15	0,936	0,064	0,064	0,936	614,18	618,16	0,936	0,064	0,064	0,936	-0,104
80	353,15	0,919	0,081	0,072	0,928	585,98	655,15	0,919	0,081	0,072	0,928	-0,121
100	373,15	0,893	0,107	0,084	0,916	543,16	689,77	0,893	0,107	0,084	0,916	-0,147

**Tabela 18.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema glicerol (1) + 2-butanona (2) (SORENSEN et al., 1979a)

		DADOS DECHEMA						CALCULADO - EXATA				continuação	
T (°C)	T (K)	FASE I		FASE II		NRTL <sup>1</sup>		FASE I		FASE II		G/(RT)	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\tau_{12}$	$\tau_{12}$	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>		
120	393,15	0,860	0,140	0,108	0,892	514,19	692,31	0,860	0,140	0,108	0,892	-0,179	
140	413,15	0,793	0,207	0,160	0,840	465,40	672,10	0,793	0,207	0,160	0,840	-0,238	
160	433,15	0,612	0,388	0,278	0,722	342,54	700,96	0,612	0,388	0,278	0,722	-0,337	
											<i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)	2,461E-04	

1) Para todos os casos,  $\alpha_{ij} = 0,2$ ;

Fonte: Autoria própria

## D.2 – SISTEMAS TERNÁRIOS

**Tabela 19.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema tetraclorometano (1) + 2-propanol (2) + água (3) a 25 °C (SORENSEN et al., 1980)

DECHEMA						CALCULADO - SOLUÇÃO EXATA						G/(RT)	
FASE I			FASE II			FASE I			FASE II				
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>		
98,479	1,521	0,000	0,013	3,681	96,306	95,200	3,380	1,420	0,095	1,780	97,270	-0,169	
96,005	3,995	0,000	0,026	5,373	94,601	92,070	6,130	1,800	1,080	3,150	95,780	-0,241	
89,635	9,567	0,798	0,041	6,749	93,210	86,440	10,910	2,650	1,310	5,280	93,410	-0,334	
70,749	23,740	5,511	0,114	8,896	90,990	69,280	23,820	6,900	1,790	8,870	89,350	-0,497	
56,812	31,166	12,022	0,160	9,869	89,970	55,850	31,830	12,320	1,880	9,510	88,610	-0,567	
43,737	37,152	19,111	0,207	10,649	89,144	41,910	37,840	20,240	1,930	9,890	88,180	-0,621	
33,492	39,782	26,726	0,302	11,446	88,252	31,520	40,440	28,040	2,000	10,510	87,500	-0,644	
19,658	39,488	40,855	0,486	12,916	86,598	18,090	40,140	41,770	2,170	12,460	85,360	-0,637	
14,461	37,273	48,266	0,755	14,742	84,503	12,980	38,090	48,930	2,300	14,060	83,640	-0,624	
					<i>DQM<sup>fonte</sup></i> (%)	1,21						<i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)	1,50

Fonte: Autoria própria

**Tabela 20.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema hexano (1) + hexadecanoado de metila (2) + acetonitrila (3) a 20 °C (SORENSEN et al., 1980)

DECHEMA						CALCULADO - SOLUÇÃO EXATA						G/(RT)	
FASE I			FASE II			FASE I			FASE II				
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>		
79,636	8,222	12,142	5,015	0,342	94,643	78,180	8,070	13,750	5,310	0,380	94,310	-0,518	
66,803	13,698	19,499	4,644	0,575	94,781	65,230	13,340	21,430	5,000	0,680	94,320	-0,702	
37,137	22,447	40,237	4,514	0,711	94,775	36,150	20,630	43,230	3,930	1,490	94,580	-0,862	
11,188	26,091	62,721	1,825	1,916	96,259	11,000	24,050	64,950	1,730	3,320	94,950	-0,710	
					<i>DQM<sup>fonte</sup></i> (%)	0,95						<i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)	1,27

Fonte: Autoria própria

**Tabela 21.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema heptano (1) + triclorometanol (2) + anilina a 18 °C (SORENSEN et al., 1980)

DECHEMA						CALCULADO						G/(RT)
FASE I			FASE II			FASE I			FASE II			
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
87,228	4,887	7,885	5,957	4,604	89,439	87,820	4,890	7,290	5,180	4,600	90,220	-0,584
78,111	11,410	10,479	7,996	10,836	81,168	77,650	11,430	10,920	8,060	10,810	81,130	-1,057
71,361	15,147	13,492	10,036	14,477	75,487	70,930	15,190	13,880	10,460	14,440	75,100	-1,284
67,904	16,714	15,382	11,064	16,027	72,908	67,820	16,770	15,410	11,730	15,980	72,290	-1,372
54,390	22,311	23,299	18,386	21,725	59,889	54,120	22,380	23,500	18,680	21,660	59,660	-1,659
43,554	24,689	31,758	26,306	24,375	49,318	44,750	24,760	30,490	24,980	24,300	50,710	-1,773
<i>DQM<sup>fonte</sup></i> (%)					0,25		<i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)					0,549

**Fonte:** Autoria própria

## D.3 – SISTEMAS QUATERNÁRIOS

**Tabela 22.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-hexano (1) + n-octano (2) + benzeno (3) + sulfolano (4) a 25 °C (CHEN et al., 2000)

Chen et al., 2000								CALCULADO								G/(RT)			
FASE I				FASE II				FASE I				FASE II							
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>				
0,173	0,655	0,153	0,019	0,020	0,007	0,104	0,869	0,190	0,658	0,152	0,001	0,004	0,005	0,105	0,886	-1,129			
0,552	0,187	0,240	0,021	0,017	0,003	0,181	0,799	0,562	0,191	0,243	0,004	0,017	0,003	0,179	0,801	-1,315			
0,288	0,353	0,340	0,019	0,011	0,009	0,260	0,720	0,289	0,358	0,343	0,009	0,013	0,008	0,258	0,721	-1,493			
0,282	0,171	0,524	0,023	0,031	0,012	0,426	0,531	0,274	0,167	0,519	0,040	0,036	0,014	0,430	0,520	-1,510			
0,154	0,138	0,618	0,100	0,053	0,036	0,563	0,347	0,152	0,134	0,617	0,097	0,052	0,036	0,557	0,355	-1,456			
<i>DQM<sup>fonte</sup></i> (%)								0,99		<i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)								0,78	

Fonte: Autoria própria

**Tabela 23.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-octano (1) + tolueno (2) + xileno (3) + sulfolano (4) a 25 °C (CHEN et al., 2000)

Chen et al., 2000								CALCULADO								G/(RT)			
FASE I				FASE II				FASE I				FASE II							
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>				
0,65	0,15	0,18	0,01	0,01	0,06	0,041	0,89	0,661	0,151	0,182	0,006	0,006	0,063	0,045	0,886	-1,173			
0,55	0,24	0,19	0,02	0,01	0,11	0,057	0,83	0,553	0,242	0,192	0,013	0,009	0,108	0,053	0,831	-1,379			
0,52	0,18	0,27	0,03	0,01	0,08	0,088	0,83	0,523	0,179	0,283	0,016	0,008	0,079	0,080	0,833	-1,403			
0,37	0,43	0,18	0,03	0,02	0,22	0,069	0,7	0,359	0,418	0,180	0,043	0,016	0,219	0,064	0,700	-1,571			
0,25	0,17	0,51	0,07	0,02	0,09	0,209	0,68	0,256	0,170	0,504	0,071	0,011	0,091	0,208	0,689	-1,533			
<i>DQM<sup>fonte</sup></i> (%)								0,66		<i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)								0,57	

Fonte: Autoria própria

## D.4 – SISTEMAS QUINÁRIOS

**Tabela 24.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-hexano (1) + n-octano (2) + benzeno (3) + tolueno (4) + sulfolano (5) a 25 °C (CHEN et al., 2000)

Chen et al., 2000										CALCULADO										G/(RT)
FASE I					FASE II					FASE I					FASE II					
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	
0,696	0,118	0,083	0,1	0,004	0,015	0,002	0,055	0,042	0,887	0,697	0,120	0,081	0,100	0,002	0,017	0,001	0,057	0,042	0,882	-1,250
0,232	0,488	0,17	0,098	0,012	0,007	0,009	0,121	0,043	0,821	0,233	0,494	0,170	0,099	0,004	0,008	0,006	0,121	0,042	0,823	-1,631
0,213	0,243	0,396	0,117	0,031	0,019	0,014	0,31	0,067	0,59	0,210	0,243	0,393	0,119	0,035	0,023	0,016	0,314	0,066	0,581	-1,951
0,154	0,13	0,133	0,494	0,088	0,032	0,02	0,112	0,334	0,502	0,149	0,127	0,134	0,497	0,092	0,034	0,020	0,110	0,327	0,509	-1,917
<i>DQM<sup>fonte</sup></i> (%)										0,42					<i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)					0,34

Fonte: Autoria própria

**Tabela 25.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-heptano (1) + dodecano (2) + benzeno (3) + tolueno (4) + furfural (5) a 45 °C (KUMMAR et al., 2013)

Kummar et al., 2013										CALCULADO										G/(RT)
FASE I					FASE II					FASE I					FASE II					
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	
0,630	0,202	0,032	0,033	0,104	0,046	0,010	0,022	0,016	0,906	0,634	0,208	0,033	0,032	0,093	0,043	0,004	0,021	0,017	0,915	-2,111
0,568	0,201	0,054	0,068	0,109	0,048	0,007	0,041	0,033	0,872	0,570	0,202	0,056	0,065	0,107	0,046	0,006	0,039	0,036	0,873	-2,322
0,532	0,168	0,093	0,082	0,125	0,055	0,007	0,063	0,050	0,827	0,528	0,168	0,091	0,083	0,130	0,057	0,007	0,065	0,049	0,823	-2,371
0,484	0,165	0,106	0,106	0,139	0,060	0,009	0,082	0,065	0,785	0,480	0,164	0,107	0,106	0,144	0,060	0,009	0,081	0,065	0,785	-2,480
0,437	0,154	0,125	0,127	0,157	0,065	0,010	0,099	0,081	0,745	0,433	0,152	0,125	0,127	0,163	0,067	0,012	0,099	0,081	0,741	-2,529
0,394	0,141	0,140	0,145	0,180	0,079	0,013	0,119	0,099	0,691	0,390	0,137	0,141	0,145	0,186	0,076	0,015	0,117	0,098	0,695	-2,572
0,343	0,119	0,155	0,157	0,226	0,087	0,015	0,136	0,112	0,650	0,352	0,120	0,157	0,158	0,213	0,088	0,018	0,135	0,112	0,647	-2,518
<i>DQM<sup>fonte</sup></i> (%)										0,242					<i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)					0,362

Fonte: Autoria própria

**Tabela 26.** Comparação entre os dados calculados e experimentais para o sistema n-hexano (1) + n-heptano (2) + tolueno (3) + m-xileno (4) + sulfolano (5) a 25 °C (CHEN et al., 2001a)

Chen et al., 2001										CALCULADO										G/(RT)
FASE I					FASE II					FASE I					FASE II					
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	
0,227	0,492	0,132	0,138	0,011	0,004	0,009	0,051	0,034	0,902	0,230	0,502	0,130	0,132	0,005	0,005	0,008	0,054	0,041	0,892	-1,468
0,407	0,166	0,198	0,21	0,019	0,012	0,006	0,091	0,067	0,824	0,407	0,169	0,199	0,209	0,016	0,015	0,005	0,091	0,070	0,819	-1,697
0,204	0,314	0,283	0,176	0,023	0,008	0,012	0,125	0,058	0,797	0,206	0,319	0,279	0,173	0,023	0,010	0,012	0,131	0,063	0,784	-1,768
0,280	0,150	0,171	0,364	0,035	0,015	0,008	0,076	0,131	0,770	0,281	0,152	0,166	0,361	0,039	0,016	0,007	0,081	0,136	0,760	-1,753
0,162	0,139	0,472	0,136	0,091	0,019	0,018	0,236	0,065	0,662	0,173	0,152	0,460	0,141	0,074	0,022	0,018	0,266	0,067	0,628	-1,748
<b><i>DQM<sup>fonte</sup></i> (%)</b>									0,86	<b><i>DQM<sup>calc</sup></i> (%)</b>									0,86	

Fonte: Autoria própria

## APÊNDICE E – DADOS PARA APLICAÇÃO DO MÉTODO ASOG

Nesta seção, encontram-se os dados necessários para o cálculo da componente entrópica e entálpica do método ASOG. A Tabela 27 apresenta os parâmetros de interação de grupo, utilizados na componente entálpica. Seus valores foram retirados dos trabalhos de Tochigi et al. (1990), que revisaram e aumentaram a disponibilidade de grupos desse método, e de Batista et al. (1999a), que reajustaram alguns grupos típicos de sistemas graxos, a partir de dados desses tipos de sistemas. Duas interações entre grupos foram retiradas do trabalho de Tochigi e Gmehling (2011), que abordou o uso do método em misturas contendo furfural, dimetilsulfóxido, moléculas orgânicas de estrutura cíclica, glicóis e ligações duplas e triplas entre carbonos.

A Tabela 28 apresenta uma exemplificação da contagem atômica exigida pelo método ASOG. A componente entrópica considera o número de átomos total da molécula analisada. Já a componente entálpica necessita do número total de átomos de cada grupo em cada molécula. Para essa componente, o número de átomos referente aos grupos água, carbono terciário e quaternário devem ser:  $v_{H_2O,i} = 1,6$ ;  $v_{CH,i} = 0,8$ ; e  $v_{C,i} = 0,5$  (KOJIMA; TOCHIGI, 1979; TOCHIGI et al., 1990). Em ambas as contagens, o átomo de hidrogênio não é considerado.

**Tabela 27.** Parâmetros de interação de grupo do método ASOG

continua

k	l	$m_{k,l}$	$m_{l,k}$	$n_{k,l}$	$n_{l,k}$
a)CH3	C=C	0,7767	-0,4816	-94,4	-58,9
a)CH3	ArCH	-0,7457	0,7297	146	-176,8
a)CH3	H2O	-0,2727	0,5045	-277,3	-2382
a)CH3	OH	-41,25	4,7125	7686,4	-3060
a)CH3	ArOH	-9,5152	-3,809	0,7	0,5
a)CH3	CO	2,6172	-1,7588	-865,1	169,6
a)CH3	O	-13.836	0.7666	606.4	-444
a)CH3	CHO	0,1147	-1,1266	0,1	0,2
a)CH3	COO	-15,262	-0,3699	515	162,6
a)CH3	COOH	9,7236	-10,972	-3798	4022
a)CH3	DMSO	1,1476	-0,8839	-340,7	-93,8

**Tabela 27.** Parâmetros de interação de grupo do método ASOG

continuação

<b>k</b>	<b>l</b>	<b>m<sub>k,l</sub></b>	<b>m<sub>l,k</sub></b>	<b>n<sub>k,l</sub></b>	<b>n<sub>l,k</sub></b>
a)C=C	ArCH	-0,0622	0,0744	-140	88,8
a)C=C	H2O	0,839	-9,5958	-331	498,6
b)C=C	OH	1,1926	-4,4229	-146,17	-1881,6
a)C=C	ArOH	11,708	-6,4189	-4899	1634,6
a)C=C	CO	-1,093	2,8184	367,8	-1213
a)C=C	O	-0,0489	-0,8602	-407,5	476,9
a)C=C	CHO	3,358	4,9564	-1057	1355,3
b)C=C	COO	-0,84113	6,1262	710,96	-1584,8
b)C=C	COOH	0,2369	13,152	435,01	-3000
c)C=C	DMSO	0,3592	-0,4881	-95,8	-41,46
c)ArCH	H2O	-0,0649	-2,1939	-252,4	150,3
a)ArCH	OH	2,2682	-0,5859	-1112	-939,1
a)ArCH	ArOH	-5,8576	-2,6414	1	0,6
a)ArCH	CO	0,9273	-0,4021	-185,8	-216,8
a)ArCH	O	-0,4061	-2,4476	370,9	562,6
a)ArCH	CHO	0,1448	-0,5546	0,1	-0,1
a)ArCH	COO	-0,5812	-0,1541	-249,3	97,5
a)ArCH	COOH	1,4405	-0,2256	-492,9	-213,7
a)ArCH	DMSO	0,4226	-0,4264	-59,9	-41,9
a)H2O	OH	1,4318	-5,8341	-280,2	1582,5
c)H2O	ArOH	0,7186	0,8632	-320,2	-357,2
a)H2O	CO	0,0585	0,3198	-278,8	-91,2
a)H2O	O	-0,3108	-32,419	369,2	1037,9
a)H2O	CHO	7,98	-5,0228	-2721	1562
a)H2O	COO	-2,4686	-25,548	565,7	659,9
a)H2O	COOH	-0,4492	-2,1113	7,4	779,7
a)H2O	DMSO	-0,0058	-0,3146	-181,9	321,6
a)OH	ArOH	-0,2115	0,9971	-0,2	0,1
a)OH	CO	-0,7262	0,3283	2,9	1,3
a)OH	O	0,4251	-12,619	-474,9	380,7
a)OH	CHO	-1,7642	0,9824	0,1	-0,1
b)OH	COO	0,06637	2,1034	-654,97	-859,16

**Tabela 27.** Parâmetros de interação de grupo do método ASOG  
concluído

k	l	$m_{k,l}$	$m_{l,k}$	$n_{k,l}$	$n_{l,k}$
b)OH	COOH	-1,18819	-4,646	459,17	2643,4
a)OH	DMSO	-1,2893	0,1689	-185,6	275,2
a)ArOH	CO	-4,3851	-12,348	2209,5	363
a)ArOH	O	d)ND	ND	ND	ND
a)ArOH	CHO	ND	ND	ND	ND
a)ArOH	COO	-0,0404	0,8646	0,4	0
a)ArOH	COOH	ND	ND	ND	ND
a)ArOH	DMSO	ND	ND	ND	ND
a)CO	O	-0,266	0,265	-0,1	0,2
a)CO	CHO	-1,4943	0,3871	176,3	72,9
a)CO	COO	-2,5152	-0,1212	489,5	180
a)CO	COOH	1,0434	1,8864	-626	-543
a)CO	DMSO	0,3948	-0,5942	-17,2	31,2
a)O	CHO	-0,4918	0,4562	0	0,1
a)O	COO	-7,8816	1,005	-0,3	0,7
a)O	COOH	3,9356	-4,8241	41,4	1433
a)O	DMSO	ND	ND	ND	ND
a)CHO	COO	-1,1887	0,5393	0	0,1
a)CHO	COOH	-5,329	3,32	579,7	-775,3
a)CHO	DMSO	ND	ND	ND	ND
b)COO	COOH	1,6842	-2,332	109,39	868,94
a)COO	DMSO	0,1131	-0,6784	3,4	3,3
a)COOH	DMSO	ND	ND	ND	ND

**Fonte:** Autoria própria

- a) Parâmetros retirados do trabalho de Tochigi et al. (1990).  
 b) Parâmetros retirados do trabalho de Batista et al. (1999a).  
 c) Parâmetros retirados do trabalho de Tochigi e Gmehling (2011).  
 d) ND" significa "não disponível".

**Tabela 28.** Número de átomos por molécula e por grupo para o cálculo das componentes entálpicas e entrópicas do método ASOG

continua

k \ l	${}^a \vartheta_{k,i}$										${}^b \vartheta_i^{FH}$
	CH3	C=C	ArCH	H2O	OH	ArOH	CHO	COO	COOH	DMSO	
Água	-	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-	1
Acetato de etila	3	-	-	-	-	-	-	3	-	-	6

**Tabela 28.** Número de átomos por molécula e por grupo para o cálculo das componentes entálpicas e entrópicas do método ASOG

concluído

$\begin{matrix} k \\ i \end{matrix}$	${}^a \vartheta_{k,i}$										${}^b \vartheta_i^{FH}$
	CH3	C=C	ArCH	H2O	OH	ArOH	CHO	COO	COOH	DMSO	
Ácido acético	1	-	-	-	-	-	-	-	3	-	4
Ácido butírico	3	-	-	-	-	-	-	-	3	-	6
Ácido oleico	15	2	-	-	-	-	-	-	3	-	20
Benzeno	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	6
Cresol	1	-	6	-	-	1	-	-	-	-	8
Dimetilsulfóxido	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	4
Etanol	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	3
Fenol	-	-	6	-	-	1	-	-	-	-	7
Glicerol	2,8	-	-	-	3	-	-	-	-	-	6
Hexanal	5	-	-	-	-	-	2	-	-	-	7
Hexano	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6
Lactato de etila	4	-	-	-	1	-	-	3	-	-	7
Linoleato de etila	15	4	-	-	-	-	-	3	-	-	22
Metanol	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	2
Trioleína	47,8	6	-	-	-	-	-	9	-	-	63

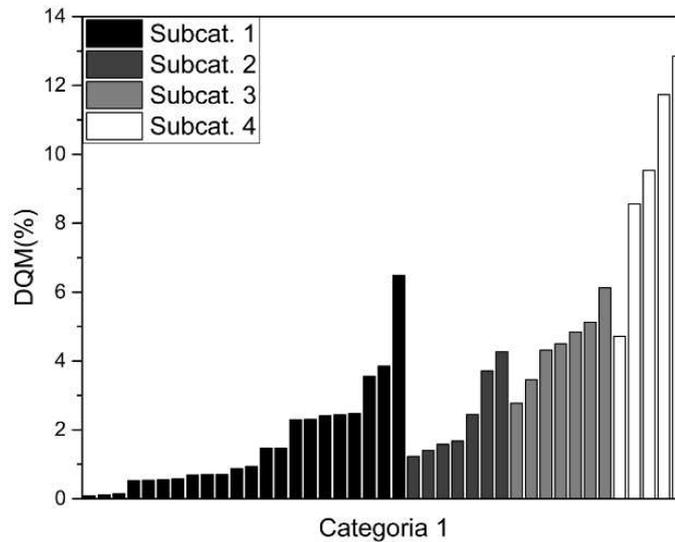
**Fonte:** Autoria própria

a)  $\vartheta_{ki}$  é o número total de átomos (exceto hidrogênio) do grupo  $k$  na molécula  $i$ .

b)  $\vartheta_i^{FH}$  é o número total de átomos (exceto hidrogênio) na molécula  $i$ .

## APÊNDICE F – PERFIL DOS DESVIOS DE CADA MISTURA POR CATEGORIA

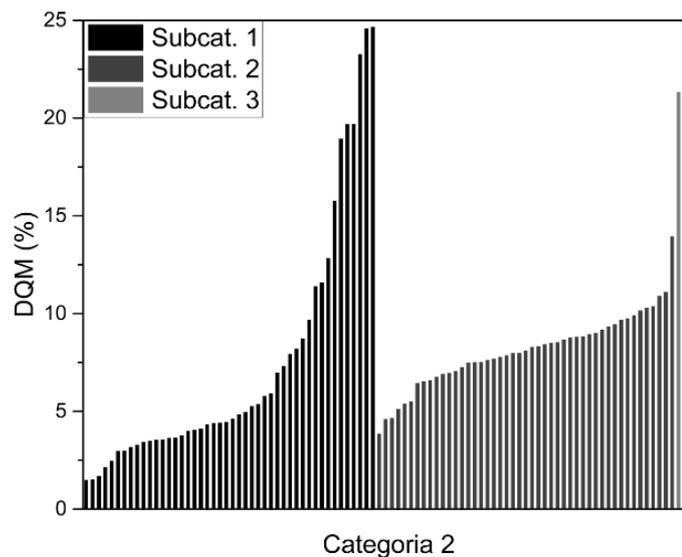
**Figura 40.** Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 1: Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo e/ou álcool<sup>a</sup>



**Fonte:** Autoria própria

- a) Subcategorias: 1.1 Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo (metílico ou etílico)  
 1.2 Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo (metílico) + metanol  
 1.3 Glicerol + água + alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol  
 1.4 Glicerol + água + 2-butanol ou 2-metil-2-butanol

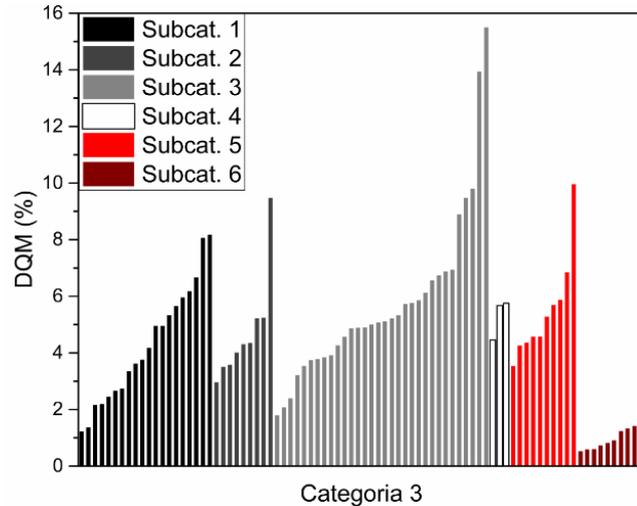
**Figura 41.** Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 2: Glicerol + éster + álcool<sup>a</sup>



**Fonte:** Autoria própria

- a) Subcategorias: 2.1 Glicerol + alquil éster de ácido graxo (metílico) + metanol (+ acilglicerol)  
 2.2 Glicerol + alquil éster de ácido graxo (metílico ou etílico) + etanol  
 2.3 Glicerol + acetato de isopropila + 2-propanol

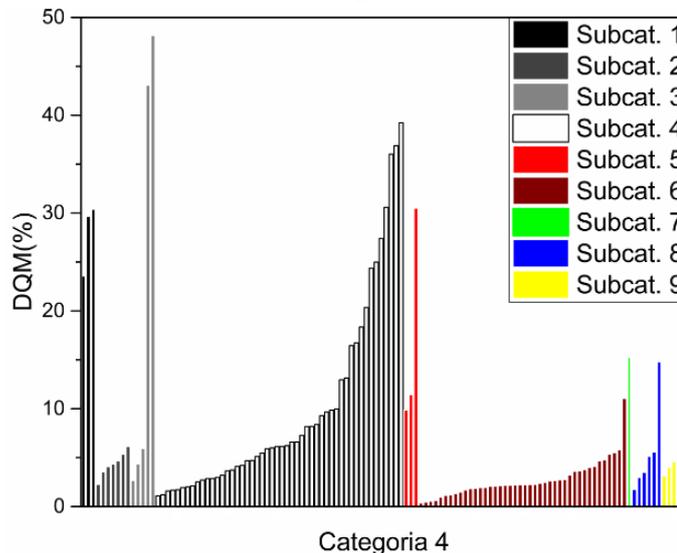
**Figura 42.** Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 3: Alquil éster de ácido graxo ou acilglicerol + álcool + água



**Fonte:** Autoria própria

- a) Subcategorias:
- 3.1 Alquil éster de ácido graxo (metílico) + metanol + água
  - 3.2 Alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol + óleo
  - 3.3 Alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol + água
  - 3.4 Alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol + óleo + água
  - 3.5 Alquil éster de ácido graxo (etílico) + etanol + (mono-,di-,tri-) acilglicerol
  - 3.6 Acilglicerol + etanol ou metanol + água

**Figura 43.** Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 4: Misturas com ácidos (graxos)

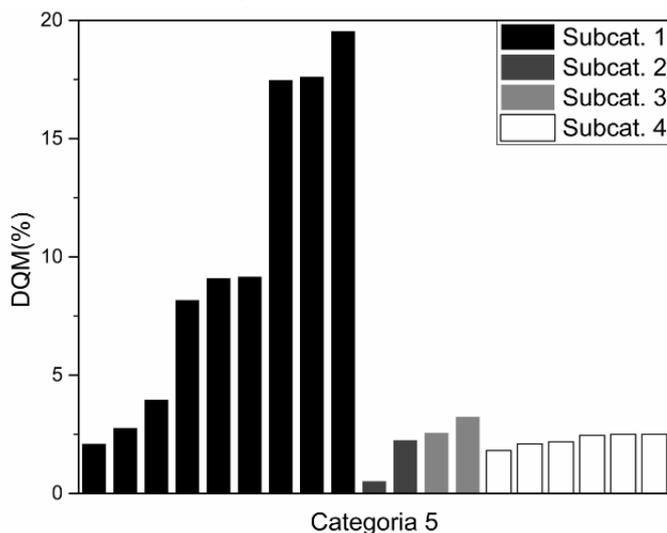


**Fonte:** Autoria própria

- a) Subcategorias:
- 4.1 Ácido butírico, valérico ou caprílico + óleo + etanol
  - 4.2 Ácido graxo + água + etanol
  - 4.3 Ácido graxo + água + isopropanol ou 1-propanol ou 1-butanol ou 1-hexanol ou 1-octanol
  - 4.4 Ácido graxo + óleo + etanol ou metanol
  - 4.5 Ácido graxo + óleo + isopropanol ou 1,2-butanodiol ou cis-2-buteno-1,4-diol
  - 4.6 Ácido graxo + óleo + água + etanol

- 4.7 Ácido graxo + alquil éster de ácido graxo + água + metanol  
 4.8 Ácido graxo + (mono-,di-,tri-)acilglicerol+ etanol  
 4.9 Ácido graxo + (mono-,di-,tri-)acilglicerol + etanol + Alquil éster de ácido graxo (etílico) ou água

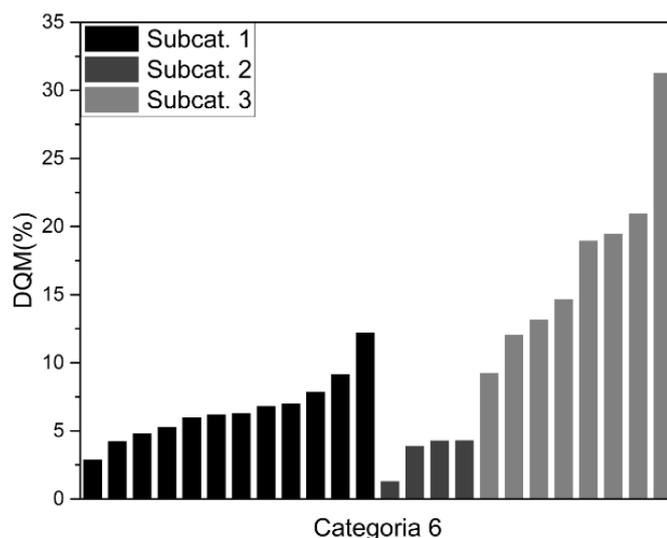
**Figura 44.** Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 5: Misturas com compostos aromáticos



**Fonte:** Autoria própria

- a) Subcategorias: 5.1 Benzeno + glicerol + metanol, etanol ou propanol  
 5.2 Tolueno + glicerol + decano  
 5.3 Fenol + etileno glicol + 1-hepteno  
 5.4 (o-,m-,p-)cresol + etileno glicol + 1-heptano

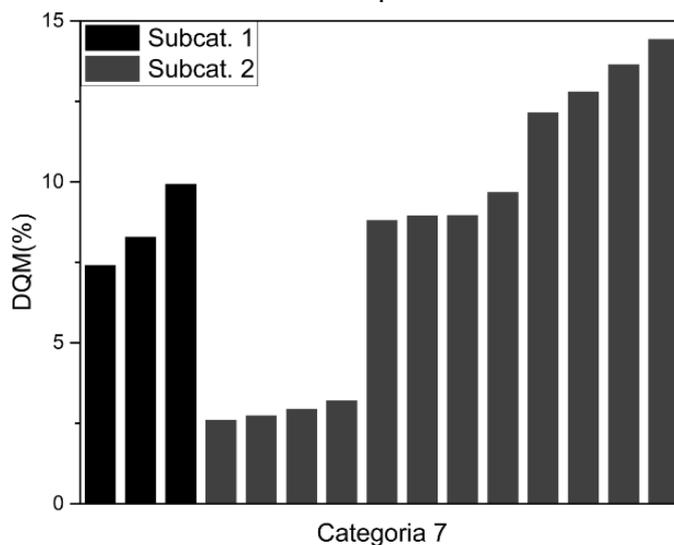
**Figura 45.** Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 6: Misturas com hidrocarbonetos



**Fonte:** Autoria própria

- a) Subcategorias: 6.1 Hexano + óleo + etanol  
 6.2 Hexano + óleo + etanol + água ou ácido graxo  
 6.3 n-undecano ou n-dodecano ou n-tridecano ou n-tetradecano ou n-pentadecano ou n-hexadecano ou (n-dodecano + n-tetradecano) + alquil éster de ácido graxo (etílico) + metanol

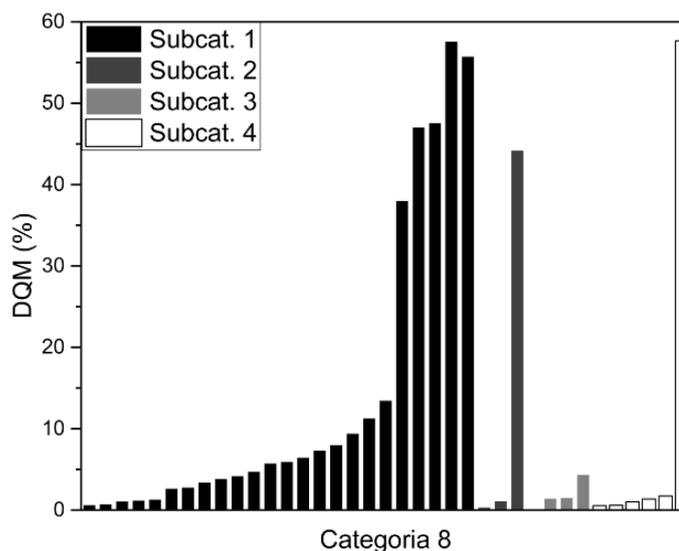
**Figura 46.** Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 7: Misturas com outros compostos



**Fonte:** Autoria própria

- a) Subcategorias: 7.1 n-hexanal ou 2-nonenal ou 2,4-decadienal + óleo de soja refinado + etanol  
 7.2 Glicerol + misturas de tert-butil éteres de glicerol: mono-tert-butil éter de glicerol + di-tert-butil-éter de glicerol, ou mono-tert-butil éter de glicerol + tri-tert-butil éter de glicerol, ou di-tert-butil éter de glicerol + tri-tert-butil éter de glicerol.

**Figura 47.** Desvio quadrático médio (DQM) por mistura da categoria 8: Misturas binárias



**Fonte:** Autoria própria

- a) Subcategorias: 8.1 Triacilglicerol + metanol ou etanol ou glicerol ou dimetilsulfóxido  
 8.2 Glicerol + hidrocarboneto ou acetato de etila  
 8.3 Alquil éster de ácido graxo + água  
 8.4 Alquil éster de ácido graxo + glicerol

## APÊNDICE G – DESVIOS OBTIDOS PARA AS MISTURAS ANALISADAS

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continua

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
metil oleato + glicerol + água	ternária	333,15	8	0,08	BELL et al., 2013
metil palmitato + glicerol + água	ternária	333,15	7	0,11	BELL et al., 2013
metil laurato + glicerol + água	ternária	333,15	8	0,15	BELL et al., 2013
óleo de soja (metílico) + água	pseudobinária	303,15 - 318,15 - 333,15	3	0,17	MAZUTTI et al., 2012
óleo de soja + ácido linoleico comercial + etanol + água (5%, 8%, 11% e 14% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	12	0,36	SANAIOTTI et al., 2010
glicerol + hexano	binária	303,2 - 313,2 - 317,2 - 322,2 - 327,2 - 331,2 - 335,2 - 338,2-	8	0,39	ANDREATTA et al., 2014
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol + água (4,00% e 5,58% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	12	0,47	SANAIOTTI et al., 2008
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + água	pseudoternária	318,15	5	0,53	SILVA et al., 2010a
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + água	pseudoternária	333,15	5	0,53	SILVA et al., 2010a
glicerol + decano + tolueno	ternária	333,15	6	0,54	MESQUITA et al., 2015
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol	pseudobinária	303,15 - 318,15 - 333,15	3	0,55	SILVA et al., 2010b
óleo de canola + etanol + água	pseudoternária	298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	8	0,55	SILVA et al., 2010b
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol + água (4,00% e 5,58% no solvente)	pseudoquaternária	290,2	12	0,55	SANAIOTTI et al., 2008
biodiesel de óleo de soja (etílico) + glicerol + água	pseudoternária	318,15	3	0,55	BENETI et al., 2013

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + água	pseudoternária	318,15	5	0,58	SILVA et al., 2010a
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol	pseudobinária	303,15 - 318,15 - 333,15	3	0,60	SILVA et al., 2010b
oleína de palma refinada + etanol + água	pseudoternária	293,15 - 298,15 - 303,08 - 308,15	4	0,61	HUANG et al., 2015
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + etanol + água	pseudoternária	298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	8	0,62	SILVA et al., 2010b
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol + água (4,00% e 5,58% no solvente)	pseudoquaternária	283,2	12	0,63	SANAIOTTI et al., 2008
biodiesel de óleo de soja (metílico) + glicerol	pseudobinária	299,15 - 319,35 - 341,35	3	0,68	CASAS et al., 2014
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + água	pseudoternária	333,15	5	0,69	SILVA et al., 2010a
biodiesel de óleo de soja (metílico) + glicerol + água	pseudoternária	333,15	3	0,70	BENETI et al., 2014
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + água	pseudoternária	303,15	5	0,70	SILVA et al., 2010a
óleo de palma refinado + metanol + água	pseudoternária	293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	9	0,75	HUANG et al., 2015
óleo de palma refinada + metanol	pseudobinária	293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	9	0,79	HUANG et al., 2015

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
oleína de palma refinada + metanol + água	pseudoternária	293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	9	0,84	HUANG et al., 2015
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + água	pseudoternária	303,15	5	0,88	SILVA et al., 2010a
estearina de palma + metanol + água	pseudoternária	313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	5	0,93	HUANG et al., 2015
biodiesel de óleo de soja (etílico) + glicerol + água	pseudoternária	303,15	3	0,94	BENETI et al., 2013
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol + água (2% e 4% no solvente)	pseudoquaternária	298,15	10	0,96	SILVA et al., 2010a
óleo de soja (metílico) + glicerol	pseudobinária	303,15 - 318,15 - 333,15	3	1,02	MAZUTTI et al., 2012
óleo de macadâmia + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	7	1,09	RODRIGUES et al., 2005b
estearina de palma refinada + metanol	pseudobinária	318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	4	1,13	HUANG et al., 2015
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol + água (2% e 4% no solvente)	pseudoquaternária	288,15	10	1,14	SILVA et al., 2010a
glicerol + pentano	binária	298,2 - 303,2	2	1,16	ANDREATTA et al., 2014
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,15	5	1,20	ANSOLIN et al., 2013
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	298,15	5	1,20	ANSOLIN et al., 2013
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol + água	pseudoquaternária	303,15	3	1,23	SILVA et al., 2010a

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
oleína de palma refinada + metanol	pseudobinária	293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15 - 313,15	10	1,24	HUANG et al., 2015
biodiesel de milho + metanol + água	pseudoternária	293,15	6	1,25	PINHEIRO et al., 2013
óleo de palma refinado + etanol + água	pseudoternária	293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	9	1,26	HUANG et al., 2015
oleína de palma + ácido oleico comercial + etanol + água (5,46% no solvente)	pseudoquaternária	298,15	6	1,32	SILVA et al., 2011
óleo de farelo de arroz refinado + etanol + água + hexano (4,14%, 9,84% e 14,79% no solvente)	pseudoquaternária	298,15	18	1,34	DALMOLIN et al., 2009
estearina de palma + etanol + água	pseudoternária	313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	10	1,35	HUANG et al., 2015
óleo de soja (etílico) + glicerol	pseudobinária	303,15 - 318,15 - 333,15	3	1,36	MAZUTTI et al., 2012
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + etanol	pseudobinária	298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	8	1,37	SILVA et al., 2010b
óleo de soja (metílico) + água + metanol	pseudoternária	318,15	6	1,39	MAZUTTI et al., 2012
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol + água	pseudoquaternária	318,15	3	1,41	SILVA et al., 2010a

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de milho + etanol + água	pseudoternária	298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	8	1,44	SILVA et al., 2010b
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + água	pseudobinária	303,15 - 318,15 - 333,15	3	1,47	SILVA et al., 2010b
biodiesel de óleo de soja + glicerol + glicerol	pseudoternária	303,15	3	1,47	BENETI et al., 2013
biodiesel de óleo de soja (metílico) + glicerol + água	pseudoternária	318,15	3	1,47	BENETI et al., 2014
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol + água (2% e 4% no solvente)	pseudoquaternária	308,15	10	1,48	SILVA et al., 2010a
biodiesel de óleo de soja (metílico) + óleo de soja + glicerol + metanol	pseudoquaternária	296,15 - 318,85 - 338,85	3	1,52	CASAS et al., 2014
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	333,15	5	1,55	NEGI et al., 2006
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etilico) + água	pseudobinária	303,15 - 318,15 - 333,15	3	1,56	SILVA et al., 2010b
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol + água	pseudoquaternária	333,15	3	1,58	SILVA et al., 2010a
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	283,2	6	1,58	SANAIOTTI et al., 2008
óleo de soja (metílico) + glicerol + água + metanol	pseudoquaternária	303,15	3	1,67	MAZUTTI et al., 2012
óleo de farelo de arroz + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	5	1,67	RODRIGUES et al., 2003
óleo de sésamo refinado + ácido linoleico + etanol + água (6,22%, 12,27% e 18,07% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	17	1,70	RODRIGUES et al., 2006
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol	pseudoternária	318,15	4	1,71	SILVA et al., 2010a
glicerol + acetato de etila	binária	303,2 - 308,2 - 313,2 - 319,2 - 325,2 - 334,2 - 343,2 - 348,2	9	1,73	ANDREATTA et al., 2014
biodiesel de óleo de peixe (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	328,15	7	1,73	MAGHAMI et al., 2015

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	303,15	6	1,75	SHIOZAWA et al., 2015
biodiesel de algodão (metílico) + metanol + água	pseudoternária	293,15	6	1,81	BESSA et al., 2015a
etilenoglicol + 1-heptano + p-cresol	ternária	343,15	8	1,81	DAI et al., 2016
óleo de palma + ácido oleico + etanol + água	pseudoquaternária	318,2	10	1,84	GONÇALVES et al., 2004
óleo de macadâmia + ácido oleico comercial + etanol + água (6,22% e 12,27% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	17	1,86	RODRIGUES et al., 2005b
óleo de semente de algodão pré tratado + ácido linoleico comercial + etanol + água (6%, 12% e 19% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	8	1,90	RODRIGUES et al., 2005a
óleo de semente de algodão pré tratado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	1,93	RODRIGUES et al., 2005a
óleo de castanha do Pará + ácido oleico comercial + etanol + água (6,22% e 12,27% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	16	1,94	RODRIGUES et al., 2005b
óleo gárlico + ácido linoleico + etanol + água (6,22%, 12,27% e 18,07% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	25	1,95	RODRIGUES et al., 2006
trioleína + ácido esteárico + etanol	ternária	303,15	2	2,01	BATISTA et al., 1999 <sup>a</sup>
óleo de semente de girassol refinado + ácido oleico comercial + etanol + água (6,32% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	7	2,07	CUEVAS et al., 2010
óleo de macaúba + etanol + água	pseudoternária	298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	8	2,07	SILVA et al., 2010b
biodiesel de óleo de rícino (etílico) + etanol + água	pseudoternária	298,2	6	2,09	ARDILA et al., 2013
etilenoglicol + 1-heptano + m-cresol	ternária	343,15	9	2,10	DAI et al., 2016
óleo de amendoim + ácido oleico comercial + etanol + água (6,22% e 12,57% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	17	2,10	RODRIGUES et al., 2008
oleína de palma + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,15	6	2,11	SILVA et al., 2011
glicerol + metanol + benzeno	ternária	308,15	10	2,12	KATAYAMA et al., 2015

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	298,15	5	2,14	ANSOLIN et al., 2013
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (5,45%, 18,35% e 30,15% no solvente)	pseudoquaternária	323,2	28	2,17	RODRIGUES et al., 2007
biodiesel de soja + metanol + água	pseudoternária	293,15	6	2,18	PINHEIRO et al., 2013
etilenoglicol + 1-heptano + p-cresol	ternária	323,15	8	2,18	DAI et al., 2016
óleo de palma refinado + ácido oleico + ácido palmítico + etanol + água (6,10% e 10,41% no solvente)	pseudoquinária	318,2	13	2,18	GONÇALVES et al., 2004
biodiesel de óleo de palma (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	293,15	1	2,19	DIFELICE et al., 2008
biodiesel de coco + metanol + água	pseudoternária	313,15	6	2,21	PINHEIRO et al., 2013
óleo de farelo de arroz + ácido oleico comercial + etanol + água (2,40%, 6,38%, 10,59% e 12,41% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	21	2,22	RODRIGUES et al., 2003
óleo de canola + ácido oleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	303,15	6	2,24	BATISTA et al., 1999b
oleína de palma + ácido oleico comercial + etanol + água (5,46% e 10,42% no solvente)	pseudoquaternária	318,15	12	2,24	SILVA et al., 2011
óleo de semente de abacate + ácido oleico comercial + etanol + água (6,22% e 12,57% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	17	2,25	RODRIGUES et al., 2008
ácido oleico + etanol + água	pseudoternária	333,15	4	2,26	ZHANG et al., 1991
óleo de palma refinado + ácido palmítico + etanol + água (6,10% e 10,41% no solvente)	pseudoquaternária	318,2	13	2,26	GONÇALVES et al., 2004
glicerol + decano + tolueno	ternária	303,15	4	2,27	MESQUITA et al., 2015
óleo de semente de uva + ácido linoleico + etanol + água (6,22%, 12,27% e 18,07% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	25	2,28	RODRIGUES et al., 2006
óleo de soja (etílico) + água + glicerol	pseudoternária	318,15	3	2,30	MAZUTTI et al., 2012
óleo de soja (metílico) + água + glicerol	pseudoternária	303,15	6	2,30	MAZUTTI et al., 2012
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol + água (2% e 4% no solvente)	pseudoquaternária	318,15	8	2,38	SILVA et al., 2010a
óleo de soja (metílico) + água + glicerol	pseudoternária	318,15	6	2,41	MAZUTTI et al., 2012
óleo de soja (etílico) + água + etanol	pseudoternária	303,15	3	2,42	MAZUTTI et al., 2012
óleo de soja (etílico) + água + glicerol	pseudoternária	333,15	3	2,44	MAZUTTI et al., 2012

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de soja (metílico) + glicerol + água + metanol	pseudoquaternária	318,15	3	2,45	MAZUTTI et al., 2012
etilenoglicol + 1-heptano + m-cresol	ternária	323,15	8	2,45	DAI et al., 2016
biodiesel de óleo de colza (metílico) + metanol + água	pseudoternária	323,15	4	2,47	STLOUKAL et al., 1997
estearina de palma + ácido palmítico + etanol + água (5,46% e 10,42% no solvente)	pseudoquaternária	323,15	12	2,47	SILVA et al., 2011
óleo de soja (metílico) + água + glicerol	pseudoternária	333,15	6	2,47	MAZUTTI et al., 2012
etilenoglicol + 1-heptano + o-cresol	ternária	323,15	8	2,49	DAI et al., 2016
biodiesel de óleo de peixe (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	313,15	7	2,50	MAGHAMI et al., 2015
etilenoglicol + 1-heptano + o-cresol	ternária	343,15	9	2,50	DAI et al., 2016
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol	pseudoternária	298,15	5	2,51	SILVA et al., 2010a
etilenoglicol + 1-heptano + fenol	ternária	343,15	9	2,58	DAI et al., 2016
óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água (5,57%, 10,45%, 20,29% e 29,72% no solvente)	pseudoquaternária	303,2	27	2,61	REIPERT et al., 2011
glicerol + di-terc-butil ester + tri-terc-butil ester	ternária	373,2	6	2,63	LIU et al., 2013
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	313,15	6	2,67	ANSOLIN et al., 2013
ácido oleico + 1-butanol + água	ternária	313,15	6	2,67	SANTOS et al., 2015
biodiesel de milho + metanol + água	pseudoternária	313,15	6	2,68	PINHEIRO et al., 2013
óleo de oliva + metanol	pseudobinária	308,2 - 313,2 - 318,2 - 323,2 - 328,2 - 333,2 - 338,2	6	2,70	ANDREATTA et al., 2014
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	290,2	6	2,71	SANAIOTTI et al., 2008
óleo de semente de girassol refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (6,32% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	7	2,73	CUEVAS et al., 2010
biodiesel de coco + metanol + água	pseudoternária	293,15	6	2,76	PINHEIRO et al., 2013
glicerol + di-terc-butil ester + tri-terc-butil ester	ternária	363,2	6	2,77	LIU et al., 2013
óleo de soja + ácido oleico comercial + etanol + água (5%, 10%, 15% e 18% no solvente)	pseudoquaternária	303,15	24	2,77	MOHSEN-NIA et al., 2008b

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de soja (etílico) + glicerol + água + etanol	pseudoquaternária	318,15	2	2,78	MAZUTTI et al., 2012
glicerol + metanol + benzeno	ternária	298,15	11	2,79	KATAYAMA et al., 2015
óleo de soja refinado + dimetil sulfóxido	pseudobinária	293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	9	2,83	HOMRICH et al., 2017
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol	pseudoternária	288,15	5	2,84	SILVA et al., 2010a
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	313,15	6	2,86	ANSOLIN et al., 2013
óleo de soja refinado + etanol + hexano	pseudoternária	328,15	7	2,93	LANZA et al., 2009
óleo de farelo de arroz refinado + ácido oleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	318,15	6	2,96	SHIOZAWA et al., 2015
glicerol + di-terc-butil ester + tri-terc-butil ester	ternária	353,2	6	2,97	LIU et al., 2013
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol	pseudoternária	308,15	5	2,97	SILVA et al., 2010a
biodiesel de óleo de girassol refinado (etílico) + óleo de girassol refinado + etanol	pseudoternária	303,15	7	2,99	DIAS et al., 2015
biodiesel de óleo de peixe (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	298,15	6	3,00	MAGHAMI et al., 2015
biodiesel de óleo de rícino (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	298,15	7	3,03	FRANÇA et al., 2008
óleo de girassol com alto teor oleico + etil oleato + DAG + MAG + ácido oleico + etanol	pseudohexanária	318,15	11	3,13	BESSA et al., 2015b
trioleína + ácido oleico + etanol	ternária	303,15	8	3,21	BATISTA et al., 1999a
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	313	11	3,21	ANDREATTA et al., 2008
glicerol + di-terc-butil ester + tri-terc-butil ester	ternária	343,2	6	3,23	LIU et al., 2013
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	313,15	5	3,23	ANSOLIN et al., 2013
biodiesel de óleo de rícino (etílico) + etanol + água	pseudoternária	333,2	6	3,24	ARDILA et al., 2013
etilenoglicol + 1-heptano + fenol	ternária	323,15	8	3,26	DAI et al., 2016
óleo de soja (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	333,15	6	3,32	MAZUTTI et al., 2012

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
biodiesel de óleo de colza (metílico) + metanol + água	pseudoternária	298,15	4	3,37	STLOUKAL et al., 1997
óleo de soja (etílico) + glicerol + água + etanol	pseudoquaternária	333,15	3	3,46	MAZUTTI et al., 2012
óleo de soja refinado + etanol	pseudobinária	288,95 - 293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15	9	3,47	HOMRICH et al., 2017
biodiesel de óleo de fritura (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	303,15	5	3,48	ROSTAMI et al., 2013b
óleo de algodão refinado + ácido linoleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	318,15	5	3,50	SHIOZAWA et al., 2015
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	473,15	3	3,52	BARREAU et al., 2010
óleo de soja + biodiesel de óleo de soja (etílico) + etanol	pseudoternária	300,15	4	3,53	LIU et al., 2008
ácido oleico + etanol + água	pseudoternária	318,15	8	3,55	ZHANG et al., 1991
óleo de soja (etílico) + água + glicerol	pseudoternária	303,15	3	3,55	MAZUTTI et al., 2012
óleo de milho + etil linoleato + DAG + MAG + etanol	pseudoquinária	318,15	11	3,56	FERREIRA et al., 2015
óleo de soja (etílico) + água + etanol	pseudoternária	318,15	3	3,56	MAZUTTI et al., 2012
biodiesel de óleo de canola (metanol) + glicerol + metanol	pseudoternária	293,15	5	3,58	ROSTAMI et al., 2013a
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	333	10	3,60	ANDREATTA et al., 2008
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	323,15	5	3,60	ANSOLIN et al., 2013
biodiesel de óleo de soja (etílico) + óleo de soja + etanol	pseudoternária	313,15	7	3,60	DAGOSTIN et al., 2014
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298	6	3,64	CHIYODA et al., 2010
óleo do milho + ácido oleico comercial + etanol + água (5%, 8%, 12% e 18% no solvente)	pseudoquaternária	298,15	25	3,64	GONÇALVES et al., 2002
óleo de soja (metílico) + água + metanol	pseudoternária	303,15	5	3,64	MAZUTTI et al., 2012
biodiesel de óleo de girassol (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	303,15	5	3,67	ROSTAMI et al., 2013a
biodiesel de óleo de soja (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	333,15	3	3,68	BENETI et al., 2014

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
biodiesel de óleo de palma (metílico) + glicerol + metanol + água (3% e 7% no solvente)	pseudoquaternária	293,15	2	3,71	DIFELICE et al., 2008
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,15	5	3,71	ANSOLIN et al., 2013
óleo de soja (etílico) + água + etanol	pseudoternária	333,15	3	3,76	MAZUTTI et al., 2012
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	323,15	5	3,77	ANSOLIN et al., 2013
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + metanol + água	pseudoternária	333,15	5	3,78	SILVA et al., 2010a
biodiesel de óleo de milho (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	313,15	5	3,79	ROSTAMI et al., 2013b
biodiesel de óleo de soja (etílico) + etanol + água	pseudoternária	298,2	5	3,80	ARDILA et al., 2013
biodiesel de óleo de soja + glicerol + glicerol	pseudoternária	318,15	3	3,85	BENETI et al., 2013
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + etanol + água	pseudoternária	318,15	5	3,87	SILVA et al., 2010a
óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	303,15	6	3,89	MAZUTTI et al., 2012
óleo de canola + etanol	pseudobinária	298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	8	3,90	SILVA et al., 2009
biodiesel de óleo de soja (etílico) + etanol + água	pseudoternária	333,2	5	3,94	ARDILA et al., 2013
óleo de farelo de arroz refinado + etanol + água + hexano (4,40%no solvente)	pseudoquaternária	313,15	6	3,94	DALMOLIN et al., 2009
glicerol + metanol + benzeno	ternária	288,15	12	3,98	KATAYAMA et al., 2015
óleo de semente de girassol refinado + ácido oleico comercial + etanol + água (12,84% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	7	4,01	CUEVAS et al., 2010
biodiesel de óleo de fritura (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	313,15	5	4,02	ROSTAMI et al., 2013b
óleo de palma hidrolisado (TAG) + ácido graxo + DAG + MAG + etanol + água	pseudohexanária	318,15	4	4,03	VOLL et al., 2013
biodiesel de óleo de canola refinado (etílico) + óleo de canola refinado + etanol	pseudoternária	323,15	8	4,03	DIAS et al., 2015
ácido oleico + etanol + água	pseudoternária	303,15	4	4,08	ZHANG et al., 1991
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	303,15	6	4,08	SILVA et al., 2010a

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de semente de girassol refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (12,84% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	7	4,10	CUEVAS et al., 2010
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	4,10	SANAIOTTI et al., 2008
biodiesel de óleo de milho (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	293,15	5	4,16	ROSTAMI et al., 2013b
biodiesel de soja + metanol + água	pseudoternária	313,15	6	4,20	PINHEIRO et al., 2013
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	313,15	5	4,21	ANSOLIN et al., 2013
óleo de milho + etanol	pseudobinária	298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	8	4,22	SILVA et al., 2010b
óleo de soja (metílico) + glicerol + água + metanol	pseudoquaternária	333,15	3	4,27	MAZUTTI et al., 2012
óleo de soja refinado + etanol + hexano	pseudoternária	313,15	11	4,28	LANZA et al., 2009
óleo de milho + etil linoleato + DAG + MAG + etanol	pseudoquinária	303,15	11	4,28	FERREIRA et al., 2015
biodiesel de óleo de crambe (etílico) + etanol + água	pseudoternária	298,2	6	4,28	BASSO et al., 2013B
óleo de semente de algodão refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (6%, 12% e 19% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	24	4,30	RODRIGUES et al., 2005a
óleo de soja (etílico) + glicerol + água + etanol	pseudoquaternária	303,15	4	4,32	MAZUTTI et al., 2012
biodiesel de óleo de canola refinado (etílico) + óleo de canola refinado + etanol	pseudoternária	303,15	8	4,32	DIAS et al., 2015
óleo de farelo de arroz refinado + etanol + água + hexano	pseudoquaternária	298,15	4	4,34	BENETI et al., 2014
óleo de farelo de arroz refinado + ácido oleico comercial + etanol + hexano	pseudoquaternária	298,15	22	4,34	PRIAMO et al., 2009
ácido oleico + etanol + água	pseudoternária	293,15	4	4,35	ZHANG et al., 1991
biodiesel de óleo de fritura (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	293,15	5	4,36	ROSTAMI et al., 2013b
ácido oleico + isopropanol + água	ternária	313,15	6	4,37	SANTOS et al., 2015
biodiesel de óleo de girassol refinado (etílico) + óleo de girassol refinado + etanol	pseudoternária	323,15	7	4,37	DIAS et al., 2015

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de soja refinado + DAG + MAG + etil linoleato comercial + etanol	pseudoquinária	318,15	5	4,38	SHIOZAWA et al., 2016
óleo de soja (etílico) + água	pseudobinária	303,15 - 318,15 - 333,15	3	4,40	MAZUTTI et al., 2012
biodiesel de óleo de milho (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	303,15	5	4,44	ROSTAMI et al., 2013b
biodiesel de óleo de girassol (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	293,15	5	4,45	ROSTAMI et al., 2013a
biodiesel de óleo de soja (etílico) + óleo de soja + etanol + água	pseudoquaternária	313,15	3	4,46	DAGOSTIN et al., 2014
óleo de soja (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	318,15	6	4,50	MAZUTTI et al., 2012
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + etanol + água	pseudoquaternária	333,15	3	4,50	SILVA et al., 2010a
biodiesel de óleo de soja + etanol + água	pseudoternária	303,15	3	4,59	BENETI et al., 2013
óleo de girassol + etil linoleato + DAG + MAG + etanol	pseudoquinária	303,15	12	4,59	BESSA et al., 2015b
óleo de soja refinado + DAG + MAG + etil linoleato comercial + etanol	pseudoquinária	303,15	5	4,60	SHIOZAWA et al., 2016
óleo de canola + etil oleato + ácido oleico + DAG + MAG + etanol	pseudohexanária	318,15	12	4,60	FERREIRA et al., 2015
óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	333,15	6	4,63	MAZUTTI et al., 2012
biodiesel de óleo de soja (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	303,15	3	4,67	BENETI et al., 2014
ácido graxo de óleo de soja (soapstock) + etanol + água	pseudoternária	323,2	4	4,67	SERRES et al., 2015
óleo de semente de girassol refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (12,84% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	5	4,68	CUEVAS et al., 2010
óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	318,15	4	4,69	MAZUTTI et al., 2012
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	323,15	5	4,70	ANSOLIN et al., 2013
óleo de castanha do Pará + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	7	4,71	RODRIGUES et al., 2005b
glicerol + água + 2-butanol	ternária	323,2	8	4,72	CHÁFER et al., 2015

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de soja + etanol	pseudobinária	278,15-283,15- 288,15-293,15- 298,15-303,15- 308,15-313,15- 318,15-323,15- 328,15-333,15- 334,15-335,15- 336,15-336,65- 338,15-343,15- 348,15	14	4,76	DAGOSTIN et al., 2014
óleo de canola + etil oleato + ácido oleico + DAG + MAG + etanol	pseudohexanária	303,15	11	4,81	FERREIRA et al., 2015
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + etanol + água	pseudoquaternária	303,15	3	4,84	SILVA et al., 2010a
óleo de soja (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	303,15	7	4,87	MAZUTTI et al., 2012
óleo de milho pré-tratado + etanol + hexano	pseudoternária	298,15	9	4,88	LANZA et al., 2007
biodiesel de óleo de soja (etílico) + etanol + água	pseudoternária	298	8	4,89	FRANÇA et al., 2013
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + etanol + água	pseudoternária	303,15	5	4,90	SILVA et al., 2010a
biodiesel de algodão (etílico) + etanol + água	pseudoternária	293,15	6	4,92	BESSA et al., 2015a
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + metanol + água	pseudoternária	303,15	5	4,97	SILVA et al., 2010a
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + metanol + água	pseudoternária	318,15	5	4,97	SILVA et al., 2010a
biodiesel de óleo de canola (metanol) + glicerol + metanol	pseudoternária	303,15	5	5,01	ROSTAMI et al., 2013a
biodiesel de óleo de rabanete (etílico) + etanol + água	pseudoternária	298,2	6	5,02	BASSO et al., 2013B
óleo de girassol com alto teor oleico + etil oleato + DAG + MAG + ácido oleico + etanol	pseudohexanária	303,15	12	5,05	BESSA et al., 2015b
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + etanol + água	pseudoternária	333,15	5	5,09	SILVA et al., 2010a
óleo de semente de abacate + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	5,11	RODRIGUES et al., 2008

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + etanol + água	pseudoquaternária	318,15	3	5,13	SILVA et al., 2010a
etil laurato + etanol + água	ternária	313,15	6	5,13	FOLLEGATI et al., 2010
biodiesel de soja (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	323,15	5	5,15	MESQUITA et al., 2011
óleo de farelo de arroz refinado + ácido oleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	303,15	6	5,16	SHIOZAWA et al., 2015
etil miristato + etanol + água	ternária	313,15	6	5,24	FOLLEGATI et al., 2010
biodiesel de óleo de soja (etílico) + óleo de soja + etanol	pseudoternária	298,15	7	5,24	DAGOSTIN et al., 2014
biodiesel de óleo de soja (etílico) + óleo de soja + etanol	pseudoternária	333,15	3	5,26	DAGOSTIN et al., 2014
óleo de semente de algodão + DAG + MAG + etil linoleato comercial + etanol	pseudoquinária	318,15	5	5,30	SHIOZAWA et al., 2016
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	333,15	5	5,30	SILVA et al., 2010a
óleo de farelo de arroz refinado + etanol + hexano	pseudoternária	313,15	5	5,33	PRIAMO et al., 2009
biodiesel de óleo de soja + etanol + água	pseudoternária	318,15	3	5,35	BENETI et al., 2013
metil linoleato + metanol + água	ternária	298,2	8	5,36	LEE et al., 2010b
ácido oleico + etanol + água	ternária	313,15	7	5,36	SANTOS et al., 2015
biodiesel de óleo de soja (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	318,15	3	5,41	BENETI et al., 2014
biodiesel de girassol (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	313,15	6	5,43	MESQUITA et al., 2011
oleína de palma + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	318,15	4	5,46	SILVA et al., 2011
óleo de semente de girassol refinado + ácido oleico comercial + etanol + água (12,84% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	5	5,52	CUEVAS et al., 2010
estearato etílico + glicerol + etanol	ternária	323,15	11	5,53	ANDRADE et al., 2012
óleo de algodão refinado + ácido linoleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	303,15	6	5,57	SHIOZAWA et al., 2015
biodiesel de óleo de soja (etílico) + óleo de soja + etanol + água	pseudoquaternária	333,15	6	5,67	DAGOSTIN et al., 2014
metil oleato + metanol + água	ternária	298,2	5	5,68	LEE et al., 2010b

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de farelo de arroz + DAG + MAG + etil oleato comercial + etanol	pseudoquinária	318,15	6	5,72	SHIOZAWA et al., 2016
etil laurato + etanol + água	ternária	333,15	6	5,75	FOLLEGATI et al., 2010
biodiesel de óleo de soja (etílico) + óleo de soja + etanol + água	pseudoquaternária	298,15	7	5,76	DAGOSTIN et al., 2014
etil palmitato + etanol + água	ternária	298,15	6	5,78	KANDA et al., 2013
óleo de macaúba + etanol	pseudobinária	298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	8	5,80	SILVA et al., 2010b
biodiesel de óleo de girassol (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	313,15	5	5,82	ROSTAMI et al., 2013a
óleo de amendoim + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	5,88	RODRIGUES et al., 2008
biodiesel de algodão (etílico) + etanol + água	pseudoternária	303,15	6	5,88	BESSA et al., 2015a
óleo de farelo de arroz + DAG + MAG + etil oleato comercial + etanol	pseudoquinária	303,15	6	5,90	SHIOZAWA et al., 2016
ácido oleico + 1-propanol + água	ternária	313,15	6	5,95	SANTOS et al., 2015
biodiesel de óleo de canola (metanol) + glicerol + metanol	pseudoternária	313,15	5	5,95	ROSTAMI et al., 2013a
estearina de palma refinada + etanol	pseudobinária	313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	5	5,97	HUANG et al., 2015
metil oleato + metanol + água	ternária	308,2	5	5,98	LEE et al., 2010b
óleo gárlico + ácido linoleico + etanol	pseudoternária	298,2	6	5,98	RODRIGUES et al., 2006
óleo de farelo de arroz refinado + etanol + hexano	pseudoternária	298,15	9	6,03	PRIAMO et al., 2009
óleo de canola + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	303,15	9	6,10	BATISTA et al., 1999b
biodiesel de óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol + água	pseudoquaternária	298	6	6,12	FRANÇA et al., 2013
ácido graxo de óleo de soja (soapstock) + etanol + água	pseudoternária	303,2	4	6,13	SERRES et al., 2015
etil palmitato + etanol + água	ternária	313,15	6	6,14	KANDA et al., 2013
estearina de palma + ácido palmítico + etanol	pseudoternária	323,15	5	6,15	SILVA et al., 2011

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
metil linoleato + metanol + água	ternária	308,2	8	6,20	LEE et al., 2010b
óleo de sésamo refinado + ácido linoleico + etanol	pseudoternária	298,2	6	6,21	RODRIGUES et al., 2006
óleo de canola pré-tratado + etanol + hexano	pseudoternária	298,15	10	6,24	LANZA et al., 2007
óleo de canola refinado + etanol + hexano	pseudoternária	313,15	9	6,33	LANZA et al., 2009
etil miristato + glicerol + etanol	ternária	333,15	6	6,48	ZHANG et al., 2013
metil miristato + glicerol + água	ternária	333,15	8	6,48	BELL et al., 2013
óleo de oliva + etanol	pseudobinária	304,2 - 308,2 - 314,2 - 318,2 - 323,2 - 328,2 - 333,2 - 337,2	8	6,49	ANDREATTA et al., 2014
biodiesel de girassol (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	298,15	6	6,57	MESQUITA et al., 2011
biodiesel de óleo de soja (soapstock) (etílico) + etanol + água	pseudoternária	323,2	4	6,59	SERRES et al., 2015
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	323,15	6	6,59	ANSOLIN et al., 2013
óleo de semente de algodão refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	6,62	RODRIGUES et al., 2005a
biodiesel de óleo de canola (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	303,15	5	6,63	OLIVEIRA et al., 2011
metil oleato + metanol + água	ternária	318,2	5	6,69	LEE et al., 2010b
etil miristato + etanol + água	ternária	298,15	7	6,76	FOLLEGATI et al., 2010
biodiesel de óleo de palma (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	323,15	8	6,80	ROCHA et al., 2014
óleo de soja refinado + etanol + hexano	pseudoternária	298,15	12	6,87	LANZA et al., 2007
óleo de semente de algodão + DAG + MAG + etil linoleato comercial + etanol	pseudoquinária	303,15	4	6,87	SHIOZAWA et al., 2016
biodiesel de algodão (metílico) + metanol + água	pseudoternária	303,15	6	6,90	BESSA et al., 2015a
estearato etílico + glicerol + etanol	ternária	313,15	11	6,94	ANDRADE et al., 2012
etil laurato + etanol + água	ternária	298,15	7	6,96	FOLLEGATI et al., 2010
metil laurato + glicerol + etanol	ternária	333,15	6	6,99	ZHANG et al., 2013
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	333,15	6	7,01	BARREAU et al., 2010
óleo de palma refinado + etanol + hexano	pseudoternária	318,15	9	7,05	LANZA et al., 2009

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
metil laurato + glicerol + etanol	ternária	318,15	6	7,09	ZHANG et al., 2013
trioleína + ácido oleico + etanol	ternária	293,15	6	7,29	BATISTA et al., 1999a
biodiesel de óleo de palma (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	298,15	7	7,30	ROCHA et al., 2014
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	318,15	6	7,35	SILVA et al., 2010a
óleo de palma refinado + etanol	pseudobinária	293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	9	7,40	HUANG et al., 2015
óleo de girassol refinado + etanol + 2-nonenal	pseudoternária	298,15	6	7,43	HOMRICH et al., 2016
biodiesel de algodão (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	333,15	6	7,53	MESQUITA et al., 2012b
etil oleato + glicerol + etanol	ternária	353,15	6	7,55	FOLLEGATI et al., 2011
etil linoleato + glicerol + etanol	ternária	323,15	7	7,55	FOLLEGATI et al., 2011
etil palmitato + glicerol + etanol	ternária	353,15	6	7,66	FOLLEGATI et al., 2011
biodiesel de óleo de soja + glicerol + etanol	pseudoternária	298,2	4	7,72	MACHADO et al., 2012
biodiesel de soja (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	293,15	5	7,82	MESQUITA et al., 2011
etil linoleato + glicerol + etanol	ternária	353,15	7	7,89	FOLLEGATI et al., 2011
óleo de algodão pré-tratado + etanol + hexano	pseudoternária	298,15	9	7,91	LANZA et al., 2007
biodiesel de castanha-do-Pará (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	323,15	5	7,97	GONÇALVES et al., 2014b
biodiesel de algodão (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	293,15	6	8,01	MESQUITA et al., 2012b
biodiesel de coco (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	323,15	5	8,03	MESQUITA et al., 2012a
óleo de soja + etanol	pseudobinária	303,2 - 308,2 - 313,2 - 318,2 - 323,2 - 328,2 - 331,2 - 337,2	8	8,05	ANDREATTA et al., 2014
óleo de soja (metílico) + água + metanol	pseudoternária	333,15	6	8,08	MAZUTTI et al., 2012
biodiesel de algodão (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	313,15	6	8,13	MESQUITA et al., 2012b

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de palma refinado + ácido palmítico + etanol	pseudoternária	318,2	4	8,16	GONÇALVES et al., 2004
metil linoleato + metanol + água	ternária	318,2	7	8,19	LEE et al., 2010b
óleo de canola + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	293,15	6	8,20	BATISTA et al., 1999b
glicerol + etanol + benzeno	ternária	308,15	11	8,20	KATAYAMA et al., 2015
biodiesel comercial (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	298,15	9	8,23	CSERNICA et al., 2010
óleo de girassol refinado + etanol + hexanal	pseudoternária	298,15	6	8,31	HOMRICH et al., 2016
biodiesel de óleo de rícino + glicerol + etanol	pseudoternária	298,2	6	8,33	MACHADO et al., 2011
biodiesel de coco (metílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	293,15	6	8,36	MESQUITA et al., 2012a
óleo de palma refinado + ácido oleico + etanol	pseudoternária	318,2	3	8,39	GONÇALVES et al., 2004a
etil miristato + glicerol + etanol	ternária	318,15	6	8,46	ZHANG et al., 2013
biodiesel de óleo de rícino + glicerol + etanol	pseudoternária	333,2	7	8,54	MACHADO et al., 2011
glicerol + água + 2-butanol	ternária	303,2	8	8,56	CHÁFER et al., 2015
biodiesel de óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	323,15	5	8,56	LIU et al., 2008
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	318,15	4	8,70	SILVA et al., 2010a
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	403,15	5	8,76	BARREAU et al., 2010
etil palmitato + glicerol + etanol	ternária	313,15	5	8,80	KANDA et al., 2013
glicerol + mono-terc-butil ester + tri-terc-butil ester	ternária	373,2	6	8,82	LIU et al., 2013
biodiesel de crambe oil (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	298,2	6	8,84	BASSO et al., 2012
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	303,15	4	8,86	SILVA et al., 2010a
biodiesel de óleo de soja (soapstock) (etílico) + etanol + água	pseudoternária	303,2	4	8,91	SERRES et al., 2015
etil palmitato + glicerol + etanol	ternária	298,15	6	8,96	KANDA et al., 2013
glicerol + mono-terc-butil ester + tri-terc-butil ester	ternária	343,2	6	8,98	LIU et al., 2013
glicerol + mono-terc-butil ester + tri-terc-butil ester	ternária	353,2	6	8,98	LIU et al., 2013
biodiesel de óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	298	6	9,03	FRANÇA et al., 2013
glicerol + etanol + benzeno	ternária	288,15	12	9,12	KATAYAMA et al., 2015
glicerol + etanol + benzeno	ternária	298,15	12	9,19	KATAYAMA et al., 2015
óleo de canola refinado + etanol + hexano	pseudoternária	328,15	8	9,20	LANZA et al., 2009

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
biodiesel de óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	343,15	5	9,22	LIU et al., 2008
óleo de semente de girassol refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	9,27	CUEVAS et al., 2010
metil miristato + metanol + n-hexadecano	ternária	303,15	8	9,30	LI et al., 2016b
biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	333,15	4	9,36	SILVA et al., 2010a
óleo de girassol + etanol	pseudobinária	303,2 - 308,2 - 313,2 - 318,2 - 323,2 - 328,2 - 333,2 - 338,2	8	9,48	ANDREATTA et al., 2014
biodiesel de crambe oil (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	318,2	6	9,49	BASSO et al., 2012
biodiesel de óleo de palma refinado (etílico) + óleo de palma refinado + etanol	pseudoternária	318,15	7	9,49	DIAS et al., 2015
biodiesel de óleo de polpa de macauba (etílico) + etanol + água	pseudoternária	298,2	5	9,50	BASSO et al., 2013B
glicerol + água + 2-metil-2-butanol	ternária	323,2	9	9,53	CHÁFER et al., 2015
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoquaternária	323,2	6	9,68	RODRIGUES et al., 2007
glicerol + mono-terc-butil ester + tri-terc-butil ester	ternária	363,2	6	9,70	LIU et al., 2013
biodiesel de castanha-do-Pará (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	303,15	5	9,71	GONÇALVES et al., 2014b
biodiesel de óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	300,15	5	9,71	LIU et al., 2008
etil palmitato + glicerol + etanol	ternária	323,15	7	9,79	FOLLEGATI et al., 2011
etil miristato + etanol + água	ternária	333,15	6	9,82	FOLLEGATI et al., 2010
óleo de semente de girassol refinado + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	9,84	CUEVAS et al., 2010
óleo de soja + ácido oleico + 1,2-butanodiol	pseudoternária	298,15	7	9,87	APELBLAT et al., 1996
etil oleato + glicerol + etanol	ternária	323,15	7	9,93	FOLLEGATI et al., 2011
óleo de girassol refinado + etanol + 2,4-decadienal	pseudoternária	298,15	6	9,96	HOMRICH et al., 2016
óleo de semente de uva + ácido linoleico + etanol	pseudoternária	298,2	6	9,96	RODRIGUES et al., 2006
óleo de girassol + etil linoleato + DAG + MAG + etanol	pseudoquinária	318,15	11	9,98	BESSA et al., 2015b
biodiesel de óleo de soja + glicerol + etanol	pseudoternária	333,2	5	10,20	MACHADO et al., 2012

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
biodiesel de óleo de soja (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	298,15	3	10,33	BENETI et al., 2014
etil laurato + glicerol + etanol	ternária	353,15	6	10,41	FOLLEGATI et al., 2011
biodiesel de crambe oil (etílico) + glicerol + etanol	pseudoternária	338,2	6	10,94	BASSO et al., 2012
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (5,45%, 18,35% e 30,15% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	25	11,06	CHIYODA et al., 2010
etil laurato + glicerol + etanol	ternária	323,15	5	11,14	FOLLEGATI et al., 2011
oleína de palma refinado + etanol	pseudobinária	293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15 - 328,15 - 333,15	9	11,35	HUANG et al., 2015
biodiesel de óleo de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	298,15	3	11,43	ZHOU et al., 2006
óleo de canola + ácido oleico comercial + isopropanol	pseudoternária	283,15	4	11,44	BATISTA et al., 1999b
biodiesel de óleo de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	318,15	5	11,63	ZHOU et al., 2006
glicerol + água + 2-metil-2-butanol	ternária	283,2	11	11,73	CHÁFER et al., 2015
metil miristato + metanol + n-pentadecano	ternária	303,15	11	12,12	LI et al., 2016b
glicerol + mono-terc-butyl ester + di-terc-butyl ester	ternária	373,2	6	12,18	LIU et al., 2013
óleo de palma refinado + etanol + hexano	pseudoternária	328,15	7	12,27	LANZA et al., 2009
glicerol + mono-terc-butyl ester + di-terc-butyl ester	ternária	363,2	6	12,82	LIU et al., 2013
glicerol + água + 2-butanol	ternária	283,2	12	12,85	CHÁFER et al., 2015
biodiesel de óleo de <i>Jatropha curcas</i> (metílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	308,15	3	12,88	ZHOU et al., 2006
óleo de milho + ácido oleico + etanol	pseudoternária	298,15	5	12,95	BATISTA et al., 1999a
óleo de milho + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	303,15	5	13,13	MOHSEN-NIA et al., 2007
metil laurato + metanol + n-tetradecano	ternária	303,15	7	13,23	LI et al., 2016

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
óleo de milho + etanol	pseudobinária	303,2 - 308,2 - 313,2 - 318,2 - 323,2 - 327,2 - 335,2	7	13,52	ANDREATTA et al., 2014
glicerol + mono-terc-butil ester + di-terc-butil ester	ternária	353,2	6	13,67	LIU et al., 2013
biodiesel de óleo de palma (etílico) + etanol + água	pseudoternária	323,15	8	13,95	ROCHA et al., 2014
biodiesel de polpa de macaúba (etílico) + etanol + glicerol	pseudoternária	298,15	6	13,98	BASSO et al., 2013
glicerol + mono-terc-butil ester + di-terc-butil ester	ternária	343,2	6	14,45	LIU et al., 2013
metil miristato + metanol + n-tetradecano	ternária	303,15	10	14,71	LI et al., 2016b
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	318,15	5	14,79	SHIOZAWA et al., 2015
ácido oleico + metil oletato + metanol + água	quaternária	346	5	15,14	CHEN et al., 2001a
biodiesel de óleo de palma (etílico) + etanol + água	pseudoternária	298,15	7	15,52	ROCHA et al., 2014
biodiesel de óleo de <i>Jatropha curcas</i> (etílico) + glicerol + metanol	pseudoternária	328,15	4	15,81	ZHOU et al., 2006
óleo de canola + ácido oleico comercial + metanol	pseudoternária	303,15	5	16,44	BATISTA et al., 1999b
óleo de canola + ácido oleico comercial + metanol	pseudoternária	293,15	5	16,75	BATISTA et al., 1999b
glicerol + propanol + benzeno	ternária	298,15	12	17,50	KATAYAMA et al., 2015
glicerol + propanol + benzeno	ternária	308,15	13	17,65	KATAYAMA et al., 2015
trioleína + ácido esteárico + etanol	ternária	318,15	1	18,35	BATISTA et al., 1999a
metil linoleato + glicerol + metanol	ternária	318,2	7	18,98	LEE et al., 2010b
metil laurato + metanol + n-dodecano	ternária	303,15	7	19,00	LI et al., 2016b
metil laurato + metanol + n-tridecano	ternária	303,15	6	19,53	LI et al., 2016b
glicerol + propanol + benzeno	ternária	288,15	14	19,57	KATAYAMA et al., 2015
metil linoleato + glicerol + metanol	ternária	308,2	7	19,72	LEE et al., 2010b
metil linoleato + glicerol + metanol	ternária	298,2	7	19,74	LEE et al., 2010b
óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol	pseudoternária	303,2	5	20,36	REIPERT et al., 2011
metil laurato + metanol + n-undecano	ternária	303,15	5	20,99	LI et al., 2016b

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

continuação

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
glicerol + 2-propanol + isopropil acetato	ternária	318,15	10	21,36	LI et al., 2016c
glicerol + 2-propanol + isopropil acetato	ternária	308,15	10	21,75	LI et al., 2016c
glicerol + 2-propanol + isopropil acetato	ternária	298,2	10	22,11	LI et al., 2016c
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	298,2	7	23,31	LEE et al., 2010b
óleo de girassol refinado + etanol + ácido caprílico	pseudoternária	298,15	8	23,57	MAY et al., 2016
óleo de girassol + ácido oleico + etanol	pseudoternária	303,15	5	24,37	MOHSEN-NIA et al., 2008a
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	308,2	7	24,62	LEE et al., 2010b
metil oleato + glicerol + metanol	ternária	318,2	7	24,70	LEE et al., 2010b
óleo de milho + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	313,15	5	24,99	MOHSEN-NIA et al., 2007
óleo de girassol + ácido oleico + etanol	pseudoternária	313,15	5	27,42	MOHSEN-NIA et al., 2008a
óleo de girassol refinado + etanol + ácido valérico	pseudoternária	298,15	7	29,65	MAY et al., 2016
óleo de girassol refinado + etanol + ácido butírico	pseudoternária	298,15	7	30,40	MAY et al., 2016
óleo de soja + ácido oleico + cis-2-buteno-1,4-diol	pseudoternária	298,15	16	30,51	APELBLAT et al., 1996
óleo de milho + ácido oleico comercial + metanol	pseudoternária	303,15	5	30,60	MOHSEN-NIA et al., 2007
metil laurato + metanol + n-dodecano + n-tetradecano	quaternária	303,15	6	31,31	LI et al., 2016b
óleo de milho + ácido oleico comercial + metanol	pseudoternária	313,15	5	36,02	MOHSEN-NIA et al., 2007
óleo de girassol + ácido oleico + metanol	pseudoternária	313,15	5	36,89	MOHSEN-NIA et al., 2008a
óleo de soja + metanol	pseudobinária	303,2 - 308,2 - 313,2 - 318,2 - 323,2 - 328,2 - 333,2	7	38,06	ANDREATTA et al., 2014
óleo de girassol + ácido oleico + metanol	pseudoternária	303,15	5	39,24	MOHSEN-NIA et al., 2008a
ácido oleico + 1-hexanol + água	ternária	313,15	6	43,08	SANTOS et al., 2015

**Tabela 29.** Desvios obtidos entre composições experimentais e calculadas pelo método ASOG por mistura

concluído

Mistura	Tipo	Temperatura (K)	Linhas de amarração	DQM (%)	Referência
glicerol + heptano	binária	308,2 - 313,2 - 323,2 - 328,2 - 333,2	5	44,25	ANDREATTA et al., 2014
óleo de soja + metanol	pseudobinária	301,15 - 320,85 - 336,85	3	47,11	CASAS et al., 2014
óleo de milho + metanol	pseudobinária	303,2 - 308,2 - 313,2 - 318,2 - 323,2 - 328,2 - 332,2	6	47,60	ANDREATTA et al., 2014
ácido oleico + 1-octanol + água	ternária	313,15	6	48,16	SANTOS et al., 2015
óleo de girassol + metanol	pseudobinária	303,2 - 313,2 - 319,2 - 323,2 - 328,2 - 333,2	6	55,80	ANDREATTA et al., 2014
óleo de soja + glicerol	pseudobinária	300,15 - 319,35 - 341,85	3	57,65	CASAS et al., 2014
biodiesel de óleo de palma (metílico) + glicerol	pseudobinária	293,15 - 313,15 - 338,15	3	57,66	DIFELICE et al., 2008
óleo de soja refinado + ácido acético	pseudobinária	288,95 - 293,15 - 298,15 - 303,15 - 308,15 - 313,15 - 318,15 - 323,15	8	Miscível	HOMRICH et al., 2017
óleo de soja refinado + lactato de etila	pseudobinária	283,15 - 285,65 - 288,15 - 290,65 - 293,15 - 295,65 - 298,15 - 300,65	8	Miscível	HOMRICH et al., 2017

**Fonte:** Autoria própria

## APÊNDICE H – DESVIOS OBTIDOS ANTES E APÓS REAJUSTE DE PARÂMETROS PARA O BANCO DE AJUSTE E DE VALIDAÇÃO

**Tabela 30.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de ajuste

continua

Mistura	Tipo	T(K)	Linhas de amarração	Linhas de amarração excluídas no ajuste	Teste de Hand (R <sup>2</sup> em %)	Teste de Othmer-Tobias (R <sup>2</sup> em %)	DQM (%) no ajuste (Flash)	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
<b>Ácido graxo + álcool + éster graxo ou óleo vegetal</b>										
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298	6	-	1,00	0,98	0,72	0,67	3,64	CHIYODA et al., 2010
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	283,2	6	-	1,00	0,99	0,95	1,17	1,58	SANAIOTTI et al., 2008
trioleína + ácido esteárico + etanol	ternária	303,15	2	-	-	-	1,57	1,18	2,01	BATISTA et al., 1999a
trioleína + ácido oleico + etanol	ternária	303,15	8	-	1,00	0,97	1,77	1,43	3,21	BATISTA et al., 1999a
óleo de canola + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	303,15	9	-	0,99	0,98	1,42	1,44	6,10	BATISTA et al., 1999b
óleo de milho + ácido oleico + etanol	pseudoternária	298,15	5	-	1,00	0,98	1,49	1,63	12,95	BATISTA et al., 1999a
trioleína + ácido oleico + etanol	ternária	293,15	6	-	1,00	0,98	2,17	1,73	7,29	BATISTA et al., 1999a
óleo de palma refinado + ácido palmítico + etanol	pseudoternária	318,2	4	-	1,00	0,98	1,69	1,75	8,16	GONÇALVES et al., 2004
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	323,15	5	-	1,00	0,90	2,05	1,78	3,77	ANSOLIN et al., 2013
óleo de farelo de arroz refinado + ácido oleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	318,15	6	-	-	-	1,81	1,94	2,96	SHIOZAWA et al., 2015

**Tabela 30.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de ajuste

continuação

Mistura	Tipo	T(K)	Linhas de amarração	Linhas de amarração excluídas no ajuste	Teste de Hand (R <sup>2</sup> em %)	Teste de Othmer-Tobias (R <sup>2</sup> em %)	DQM (%) no ajuste (Flash)	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de canola + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	293,15	6	-	1,00	0,99	1,74	1,95	8,20	BATISTA et al., 1999b
óleo de semente de girassol refinado + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	-	1,00	0,97	1,78	2,03	9,84	CUEVAS et al., 2010
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	313,15	5	-	1,00	0,97	2,45	2,18	3,23	ANSOLIN et al., 2013
óleo de semente de algodão refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	-	1,00	0,99	1,81	2,33	6,62	RODRIGUES et al., 2005a
óleo de girassol com alto teor oleico + etil oleato + DAG + MAG + ácido oleico + etanol	pseudohexanária	318,15	11	-	-	-	2,45	2,33	3,13	BESSA et al., 2015b
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,15	5	-	1,00	0,97	2,67	2,64	3,71	ANSOLIN et al., 2013
óleo de farelo de arroz + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	5	1	1,00	1,00	2,72	2,67	1,67	RODRIGUES et al., 2003
óleo de castanha do Pará + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	7	-	1,00	0,99	2,57	2,69	4,71	RODRIGUES et al., 2005b
óleo de semente de abacate + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	2	1,00	1,00	0,33	2,82	5,11	RODRIGUES et al., 2008
óleo de canola + etil oleato + ácido oleico + DAG + MAG + etanol	pseudohexanária	318,15	12	-	-	-	2,90	3,08	4,60	FERREIRA et al., 2015
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	323,15	6	-	1,00	0,98	3,12	3,11	6,59	ANSOLIN et al., 2013
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoquaternária	323,2	6	-	-	-	2,85	3,13	9,68	RODRIGUES et al., 2007

**Tabela 30.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de ajuste

continuação

Mistura	Tipo	T(K)	Linhas de amarração	Linhas de amarração excluídas no ajuste	Teste de Hand (R <sup>2</sup> em %)	Teste de Othmer-Tobias (R <sup>2</sup> em %)	DQM (%) no ajuste (Flash)	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de milho + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	303,15	5	1	0,99	0,99	3,85	3,80	13,13	MOHSEN-NIA et al., 2007
estearina de palma + ácido palmítico + etanol	pseudoternária	323,15	5	-	0,99	1,00	4,08	4,16	6,15	SILVA et al., 2011
óleo de milho + ácido oleico comercial + metanol	pseudoternária	313,15	5	-	1,00	0,95	4,43	4,19	36,02	MOHSEN-NIA et al., 2007
óleo de farelo de arroz refinado + ácido oleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	303,15	6	-	-	-	4,65	4,87	5,16	SHIOZAWA et al., 2015
trioleína + ácido esteárico + etanol	ternária	318,15	1	-	-	-	7,34	6,03	18,35	BATISTA et al., 1999a
óleo de milho + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	313,15	5	-	0,99	0,99	6,10	10,88	24,99	MOHSEN-NIA et al., 2007
óleo de girassol + ácido oleico + etanol	pseudoternária	303,15	5	1	1,00	0,97	6,79	13,11	24,37	MOHSEN-NIA et al., 2008a
óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol	pseudoternária	303,2	5	-	1,00	1,00	14,86	14,92	20,36	REIPERT et al., 2011
óleo de girassol + ácido oleico + etanol	pseudoternária	313,15	5	2	1,00	1,00	13,85	17,81	27,42	MOHSEN-NIA et al., 2008a
óleo de girassol + ácido oleico + metanol	pseudoternária	303,15	5	2	1,00	0,96	5,16	26,31	39,24	MOHSEN-NIA et al., 2008a
óleo de canola + ácido oleico comercial + isopropanol	pseudoternária	283,15	4	-	0,97	1,00	9,37	56,31	11,44	BATISTA et al., 1999b

**Tabela 30.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de ajuste

continuação

Mistura	Tipo	T(K)	Linhas de amarração	Linhas de amarração excluídas no ajuste	Teste de Hand (R <sup>2</sup> em %)	Teste de Othmer-Tobias (R <sup>2</sup> em %)	DQM (%) no ajuste (Flash)	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
<b>Ácido graxo + álcool + água + éster graxo ou óleo vegetal</b>										
óleo de soja + ácido linoleico comercial + etanol + água (5%, 8%, 11% e 14% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	12	-	-	-	0,51	0,53	0,36	SANAIIOTTI et al., 2010
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol + água (4,00% e 5,58% no solvente)	pseudoquaternária	283,2	12	-	-	-	0,49	0,53	0,63	SANAIIOTTI et al., 2008
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol + água (2% e 4% no solvente)	pseudoquaternária	318,15	8	-	-	-	0,57	0,59	2,38	SILVA et al., 2010a
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol + água (2% e 4% no solvente)	pseudoquaternária	298,15	10	-	-	-	0,55	0,62	0,96	SILVA et al., 2010a
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol + água (4,00% e 5,58% no solvente)	pseudoquaternária	290,2	12	-	-	-	0,63	0,63	0,55	SANAIIOTTI et al., 2008
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol + água (2% e 4% no solvente)	pseudoquaternária	288,15	10	-	-	-	0,78	0,73	1,14	SILVA et al., 2010a
óleo de palma refinado + ácido oleico + ácido palmítico + etanol + água (6,10% e 10,41% no solvente)	pseudoquinária	318,2	13	3	-	-	0,94	0,78	2,18	GONÇALVES et al., 2004
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol + água (2% e 4% no solvente)	pseudoquaternária	308,15	10	-	-	-	0,81	0,82	1,48	SILVA et al., 2010a
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol + água (4,00% e 5,58% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	12	-	-	-	0,82	0,82	0,47	SANAIIOTTI et al., 2008

**Tabela 30.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de ajuste

continuação

Mistura	Tipo	T(K)	Linhas de amarração	Linhas de amarração excluídas no ajuste	Teste de Hand (R <sup>2</sup> em %)	Teste de Othmer-Tobias (R <sup>2</sup> em %)	DQM (%) no ajuste (Flash)	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	313,15	6	-	1	-	0,79	0,87	2,86	ANSOLIN et al., 2013
óleo de semente de algodão pré tratado + ácido linoleico comercial + etanol + água (6%, 12% e 19% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	8	-	-	-	0,77	0,88	1,90	RODRIGUES et al., 2005a
óleo de amendoim + ácido oleico comercial + etanol + água (6,22% e 12,57% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	17	3	-	-	0,90	0,88	2,10	RODRIGUES et al., 2008
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	298,15	5	-	1	-	1,00	0,95	1,20	ANSOLIN et al., 2013
óleo de sésamo refinado + ácido linoleico + etanol + água (6,22%, 12,27% e 18,07% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	17	2	-	-	0,65	0,95	1,70	RODRIGUES et al., 2006
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	313,15	6	-	-	-	1,06	0,99	2,67	ANSOLIN et al., 2013
oleína de palma + ácido oleico comercial + etanol + água (5,46% e 10,42% no solvente)	pseudoquaternária	318,15	12	-	-	-	1,05	1,12	2,24	SILVA et al., 2011
óleo de semente de abacate + ácido oleico comercial + etanol + água (6,22% e 12,57% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	17	2	-	-	1,01	1,14	2,25	RODRIGUES et al., 2008
óleo de farelo de arroz + ácido oleico comercial + etanol + água (2,40%, 6,38%, 10,59% e 12,41% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	21	5	-	-	0,67	1,22	2,22	RODRIGUES et al., 2003

**Tabela 30.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de ajuste

continuação

Mistura	Tipo	T(K)	Linhas de amarração	Linhas de amarração excluídas no ajuste	Teste de Hand (R <sup>2</sup> em %)	Teste de Othmer-Tobias (R <sup>2</sup> em %)	DQM (%) no ajuste (Flash)	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de palma refinado + ácido palmítico + etanol + água (6,10% e 10,41% no solvente)	pseudoquaternária	318,2	13	-	-	-	1,39	1,25	2,26	GONÇALVES et al., 2004
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,15	5	1	1,00	0,97	1,25	1,30	1,20	ANSOLIN et al., 2013
oleína de palma + ácido oleico comercial + etanol + água (5,46% no solvente)	pseudoquaternária	298,15	6	-	-	-	0,97	1,31	1,32	SILVA et al., 2011
óleo de semente de girassol refinado + ácido oleico comercial + etanol + água (6,32% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	7	-	-	-	1,21	1,36	2,07	CUEVAS et al., 2010
óleo de palma + ácido oleico + etanol + água	pseudoquaternária	318,2	10	5	-	-	1,32	1,50	1,84	GONÇALVES et al., 2004
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (5,45%, 18,35% e 30,15% no solvente)	pseudoquaternária	323,2	28	8	-	-	1,00	1,54	2,17	RODRIGUES et al., 2007
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	298,15	5	-	-	-	1,97	1,60	2,14	ANSOLIN et al., 2013
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (5,45%, 18,35% e 30,15% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	25	12	-	-	0,69	1,76	11,06	CHIYODA et al., 2010
óleo de semente de girassol refinado + ácido oleico comercial + etanol + água (12,84% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	5	2	-	-	0,80	2,95	5,52	CUEVAS et al., 2010

**Tabela 30.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de ajuste

concluído

Mistura	Tipo	T(K)	Linhas de amarração	Linhas de amarração excluídas no ajuste	Teste de Hand (R <sup>2</sup> em %)	Teste de Othmer-Tobias (R <sup>2</sup> em %)	DQM (%) no ajuste (Flash)	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de canola + ácido oleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	303,15	6	2	-	-	2,62	3,19	2,24	BATISTA et al., 1999b
<b>Óleo vegetal + álcool + aldeído</b>										
óleo de girassol refinado + etanol + 2,4-decadienal	pseudoternária	298,15	6	-	1,00	1,00	2,40	2,63	9,96	HOMRICH et al., 2016
óleo de girassol refinado + etanol + hexanal	pseudoternária	298,15	6	-	0,96	0,94	2,69	3,22	8,31	HOMRICH et al., 2016

Fonte: Autoria própria

**Tabela 31.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de validação

continua

Mistura	Tipo	T (K)	Linhas de amarração	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
<b>Ácido graxo + álcool + éster graxo ou óleo vegetal</b>						
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	0,76	4,10	SANAIIOTTI et al., 2008
óleo de semente de uva + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	290,2	6	0,82	2,71	SANAIIOTTI et al., 2008
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol	pseudoternária	288,2	5	1,00	2,84	SILVA et al., 2010a
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol	pseudoternária	298,2	5	1,35	2,51	SILVA et al., 2010a
óleo de canola + ácido oleico comercial + metanol	pseudoternária	303,2	5	1,64	16,44	BATISTA et al., 1999b

**Tabela 31.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de validação

continuação

Mistura	Tipo	T (K)	Linhas de amarração	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de palma refinado + ácido oleico + etanol	pseudoternária	318,2	3	1,68	8,39	GONÇALVES et al., 2004
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	323,2	5	1,71	4,70	ANSOLIN et al., 2013
oleína de palma + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	318,2	4	1,76	5,46	SILVA et al., 2011
óleo de semente de girassol refinado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	2,04	9,27	CUEVAS et al., 2010
óleo de macadâmia + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	7	2,18	1,09	RODRIGUES et al., 2005b
óleo de semente de uva + ácido linoleico + etanol	pseudoternária	298,2	6	2,48	9,96	RODRIGUES et al., 2006
óleo de amendoim + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	2,52	5,88	RODRIGUES et al., 2008
óleo gárlico + ácido linoleico + etanol	pseudoternária	298,2	6	2,54	5,98	RODRIGUES et al., 2006
óleo de sésamo refinado + ácido linoleico + etanol	pseudoternária	298,2	6	2,56	6,21	RODRIGUES et al., 2006
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol	pseudoternária	308,2	5	2,56	2,97	SILVA et al., 2010a
óleo de soja bruto + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	313,2	5	2,64	4,21	ANSOLIN et al., 2013
óleo de canola + ácido oleico comercial + metanol	pseudoternária	293,2	5	2,69	16,75	BATISTA et al., 1999b
oleína de palma + ácido oleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	2,73	2,11	SILVA et al., 2011
óleo de <i>Jatropha curcas</i> + ácido oleico + etanol	pseudoternária	318,2	4	2,79	1,71	SILVA et al., 2010 <sup>a</sup>

**Tabela 31.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de validação

continuação

Mistura	Tipo	T (K)	Linhas de amarração	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	303,2	6	2,96	1,75	SHIOZAWA et al., 2015
óleo de soja refinado + ácido linoleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	318,2	5	3,20	14,79	SHIOZAWA et al., 2015
óleo de milho + ácido oleico comercial + metanol	pseudoternária	303,2	5	3,25	30,60	MOHSEN-NIA et al., 2007
óleo de algodão refinado + ácido linoleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	318,2	5	3,66	3,50	SHIOZAWA et al., 2015
óleo de soja + ácido oleico + cis-2-buteno-1,4-diol	pseudoternária	298,2	16	3,77	30,51	APELBLAT et al., 1996
óleo de semente de algodão pré tratado + ácido linoleico comercial + etanol	pseudoternária	298,2	6	3,93	1,93	RODRIGUES et al., 2005a
óleo de canola + etil oleato + ácido oleico + DAG + MAG + etanol	pseudohexanária	303,2	11	3,99	4,81	FERREIRA et al., 2015
óleo de girassol com alto teor oleico + etil oleato + DAG + MAG + ácido oleico + etanol	pseudohexanária	303,2	12	4,29	5,05	BESSA et al., 2015b
óleo de girassol refinado + etanol + ácido caprílico	pseudoternária	298,2	8	4,43	23,57	MAY et al., 2016
óleo de algodão refinado + ácido linoleico comercial + diacilglicerol comercial + monoacilglicerol comercial + etanol	pseudoquinária	303,2	6	6,29	5,57	SHIOZAWA et al., 2015
óleo de soja + ácido oleico + 1,2-butanodiol	pseudoternária	298,2	7	8,44	9,87	APELBLAT et al., 1996
óleo de girassol refinado + etanol + ácido valérico	pseudoternária	298,2	7	13,51	29,65	MAY et al., 2016

**Tabela 31.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de validação

continuação

Mistura	Tipo	T (K)	Linhas de amarração	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de girassol refinado + etanol + ácido butírico	pseudoternária	298,2	7	19,43	30,40	MAY et al., 2016
óleo de girassol + ácido oleico + metanol	pseudoternária	313,2	5	24,72	36,89	MOHSEN-NIA et al., 2008a
<b>Ácido graxo + álcool + água + éster graxo ou óleo vegetal</b>						
óleo de soja + ácido oleico comercial + etanol + água (5%, 10%, 15% e 18% no solvente)	pseudoquaternária	303,2	24	0,73	2,77	MOHSEN-NIA et al., 2008b
óleo de castanha do Pará + ácido oleico comercial + etanol + água (6,22% e 12,27% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	16	0,81	1,94	RODRIGUES et al., 2005b
óleo de farelo de arroz refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água	pseudoquaternária	323,2	5	0,82	3,60	ANSOLIN et al., 2013
óleo gárlico + ácido linoleico + etanol + água (6,22%, 12,27% e 18,07% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	25	0,96	1,95	RODRIGUES et al., 2006
estearina de palma + ácido palmítico + etanol + água (5,46% e 10,42% no solvente)	pseudoquaternária	323,2	12	0,98	2,47	SILVA et al., 2011
óleo do milho + ácido oleico comercial + etanol + água (5%, 8%, 12% e 18% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	25	1,15	3,64	GONÇALVES et al., 2002
óleo de macadâmia + ácido oleico comercial + etanol + água (6,22% e 12,27% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	17	1,24	1,86	RODRIGUES et al., 2005b
óleo de semente de uva + ácido linoleico + etanol + água (6,22%, 12,27% e 18,07% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	25	1,43	2,28	RODRIGUES et al., 2006
óleo de babaçu refinado + ácido láurico + etanol + água (5,57%, 10,45%, 20,29% e 29,72% no solvente)	pseudoquaternária	303,2	27	1,48	2,61	REIPERT et al., 2011

**Tabela 31.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de validação

continuação

Mistura	Tipo	T (K)	Linhas de amarração	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
óleo de semente de girassol refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (6,32% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	7	1,48	2,73	CUEVAS et al., 2010
óleo de palma hidrolisado (TAG) + ácido graxo + DAG + MAG + etanol + água	pseudohexanária	318,2	4	1,97	4,03	VOLL et al., 2013
óleo de semente de girassol refinado + ácido oleico comercial + etanol + água (12,84% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	7	2,55	4,01	CUEVAS et al., 2010
óleo de semente de girassol refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (12,84% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	5	2,58	4,68	CUEVAS et al., 2010
óleo de semente de girassol refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (12,84% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	7	2,95	4,10	CUEVAS et al., 2010
óleo de semente de algodão refinado + ácido linoleico comercial + etanol + água (6%, 12% e 19% no solvente)	pseudoquaternária	298,2	24	3,35	4,30	RODRIGUES et al., 2005a
ácido oleico + etanol + água	ternária	313,2	7	3,76	5,36	SANTOS et al., 2015
ácido graxo de óleo de soja (soapstock) + etanol + água	pseudoternária	303,2	4	7,69	6,13	SERRES et al., 2015
ácido graxo de óleo de soja (soapstock) + etanol + água	pseudoternária	323,2	4	8,45	4,67	SERRES et al., 2015
ácido oleico + metil oletato + metanol + água	quaternária	346	5	20,82	15,14	CHEN et al., 2001a
ácido oleico + 1-propanol + água	ternária	313,2	6	22,20	5,95	SANTOS et al., 2015
ácido oleico + 1-butanol + água	ternária	313,2	6	34,93	2,67	SANTOS et al., 2015
ácido oleico + isopropanol + água	ternária	313,2	6	38,50	4,37	SANTOS et al., 2015
ácido oleico + 1-hexanol + água	ternária	313,2	6	43,87	43,08	SANTOS et al., 2015
ácido oleico + etanol + água	pseudoternária	318,2	8	45,65	3,55	ZHANG et al., 1991

**Tabela 31.** Desvio quadrático médio (DQM) para o banco de validação

concluído

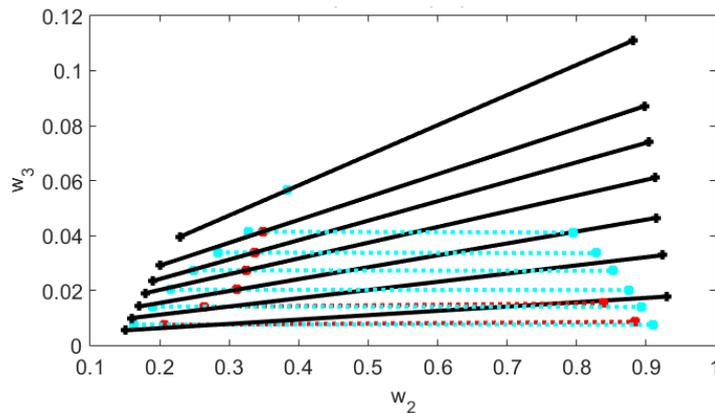
Mistura	Tipo	T (K)	Linhas de amarração	DQM (%) após ajuste (ESEI)	DQM (%) antes do ajuste	Referência
ácido oleico + 1-octanol + água	ternária	313,2	6	45,72	48,16	SANTOS et al., 2015
ácido oleico + etanol + água	pseudoternária	333,2	4	47,36	2,26	ZHANG et al., 1991
ácido oleico + etanol + água	pseudoternária	303,2	4	51,34	4,08	ZHANG et al., 1991
ácido oleico + etanol + água	pseudoternária	293,2	4	54,32	4,35	ZHANG et al., 1991
<b>Óleo vegetal + álcool + aldeído</b>						
óleo de girassol refinado + etanol + 2-nonenal	pseudoternária	298,2	6	2,56	7,43	HOMRICH et al., 2016

Fonte: Autoria própria

## APÊNDICE I – DIAGRAMA DE FASES PARA SISTEMAS APÓS REAJUSTE

### I.1. – DIAGRAMAS DE FASES APÓS REAJUSTE PARA OS SISTEMAS ÁCIDO CARBOXÍLICO + ÁLCOOL + ÓLEO VEGETAL OU ÉSTER GRAXO

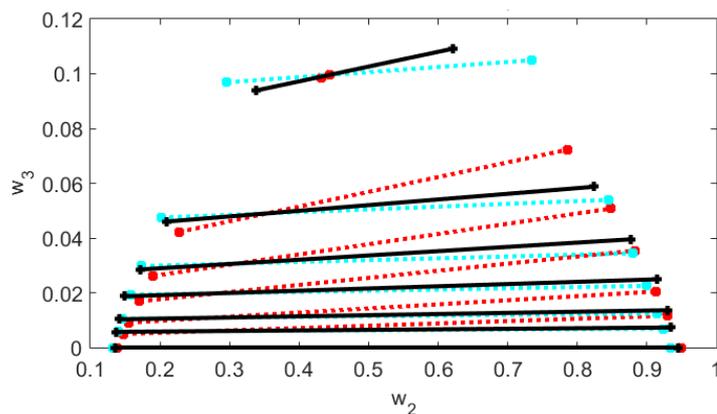
**Figura 48.** Diagrama de fases para o sistema óleo de girassol refinado (1) + etanol (2) + ácido valérico (3) a 298,15 K (MAY, 2016)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

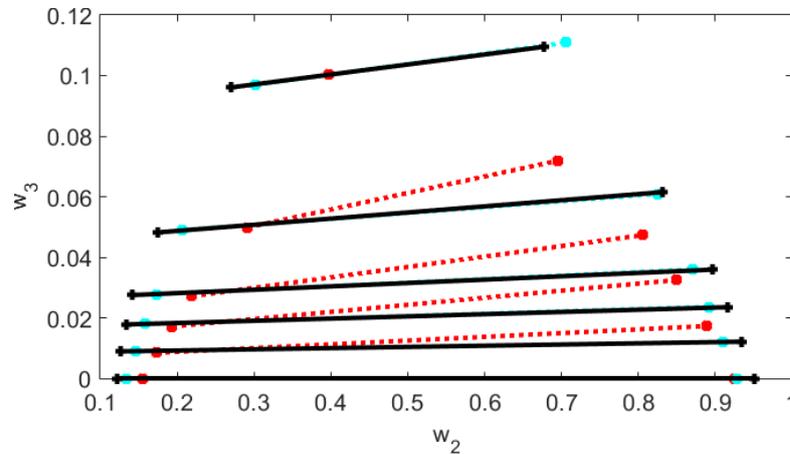
**Figura 49.** Diagrama de fases para o sistema óleo de castanha do Pará (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) a 298,2 K (RODRIGUES et al., 2005b)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

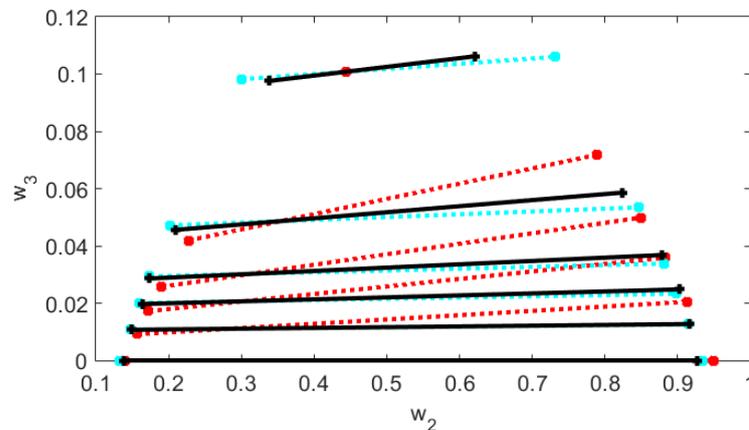
**Figura 50.** Diagrama de fases para o sistema óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + ácido linoleico (3) a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

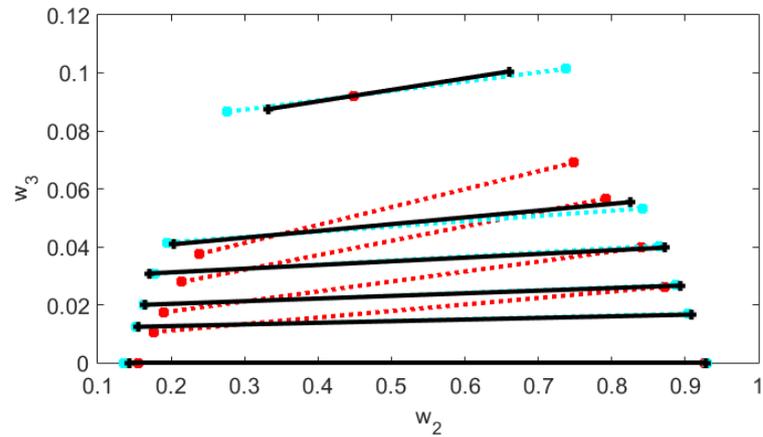
**Figura 51.** Diagrama de fases para o sistema óleo de abacate (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) a 298,2 K (RODRIGUES; MEIRELLES, 2008)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

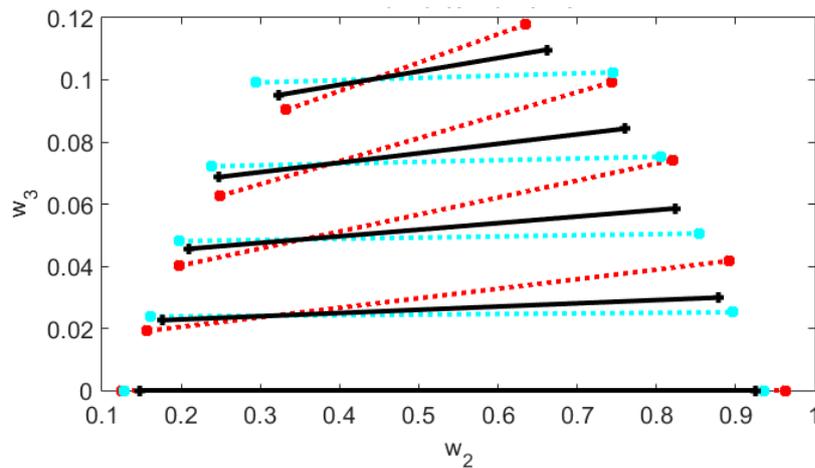
**Figura 52.** Diagrama de fases para o sistema óleo de semente de algodão refinado (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (4) a 298,2 K (RODRIGUES et al., 2005a)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

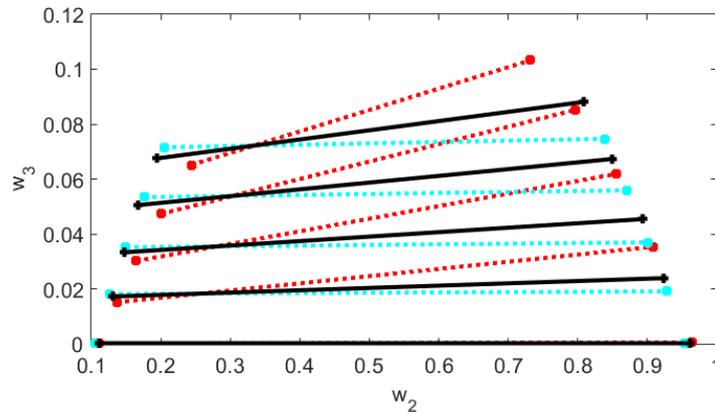
**Figura 53.** Diagrama de fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) a 298,2 K (RODRIGUES; ANTONIASSI; MEIRELLES, 2003)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

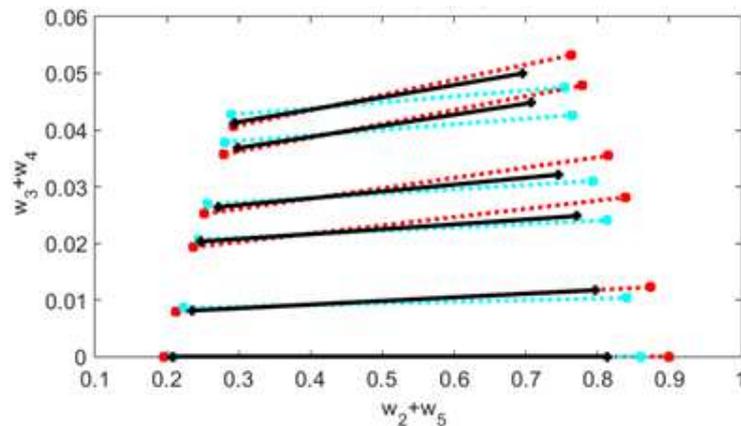
**Figura 54.** Diagrama de fases para o sistema óleo de *Jatropha curcas* (1) + etanol (2) + ácido oleico (3) a 288,15 K (SILVA et al., 2010a)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

**Figura 55.** Diagrama de fases para o sistema óleo de farelo de arroz (TAG) (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) + DAG (4) + MAG (5) a 318,15 K (SHIOZAWA et al., 2015)<sup>1</sup>

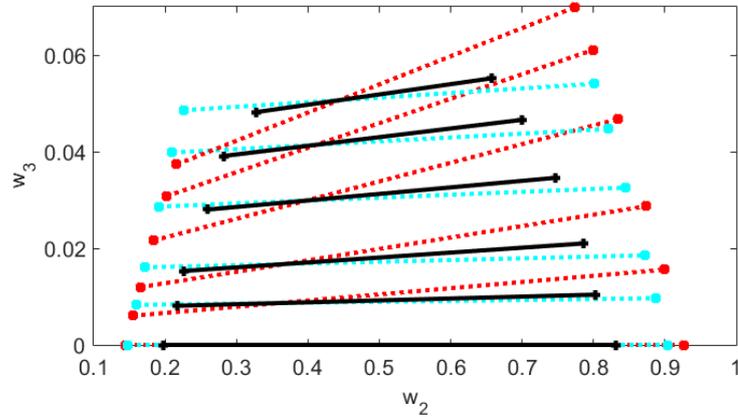


**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

<sup>1</sup>) TAG, DAG e MAG correspondem a triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol respectivamente.

**Figura 56.** Diagrama de fases para o sistema óleo de farelo de arroz (TAG) (1) + etanol (2) + ácido oleico comercial (3) + DAG (4) + MAG (5) a 303,15 K (SHIOZAWA et al., 2015)<sup>1</sup>

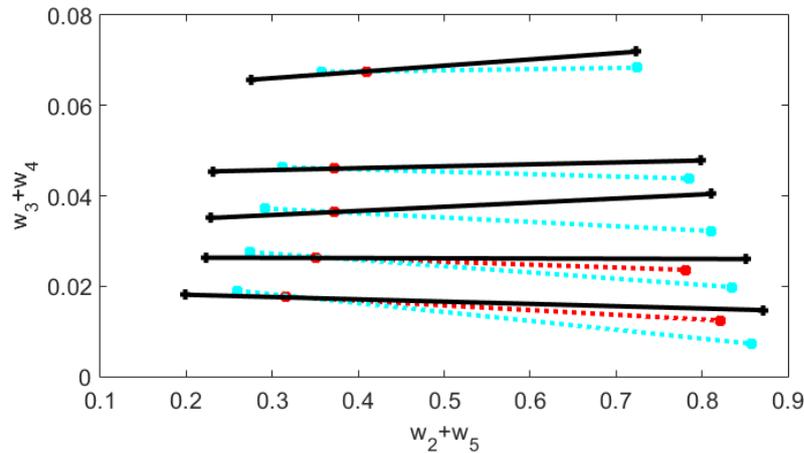


**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

1) TAG, DAG e MAG correspondem a triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol respectivamente.

**Figura 57.** Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (TAG) (1) + etanol (2) + ácido linoleico comercial (3) + DAG (4) + MAG (5) a 318,15 K (SHIOZAWA et al., 2015)<sup>1</sup>



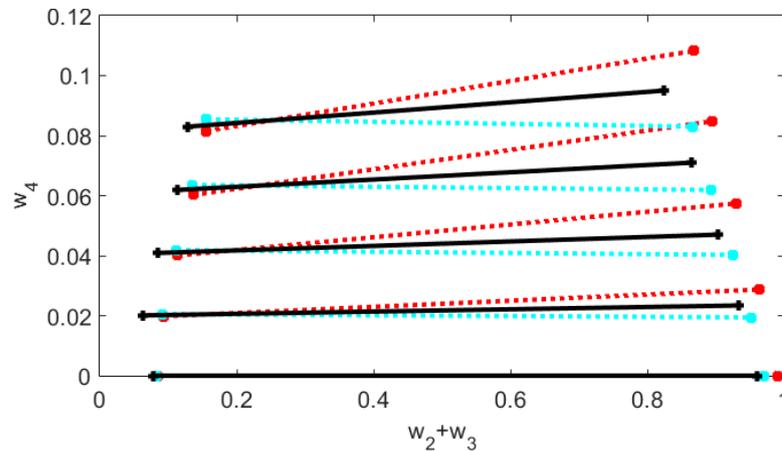
**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

1) TAG, DAG e MAG correspondem a triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol respectivamente.

## I.2. – DIAGRAMAS DE FASES APÓS REAJUSTE PARA OS SISTEMAS ÁCIDO CARBOXÍLICO + ÁLCOOL + ÁGUA + ÓLEO VEGETAL OU ÉSTER GRAXO

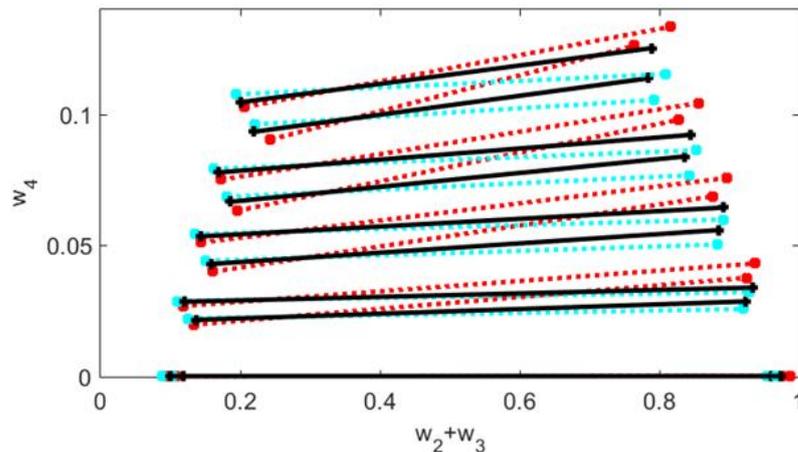
**Figura 58.** Diagrama de fases para o sistema óleo de farelo de arroz refinado (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico comercial (4) a 298,15 K (ANSOLIN et al., 2013)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

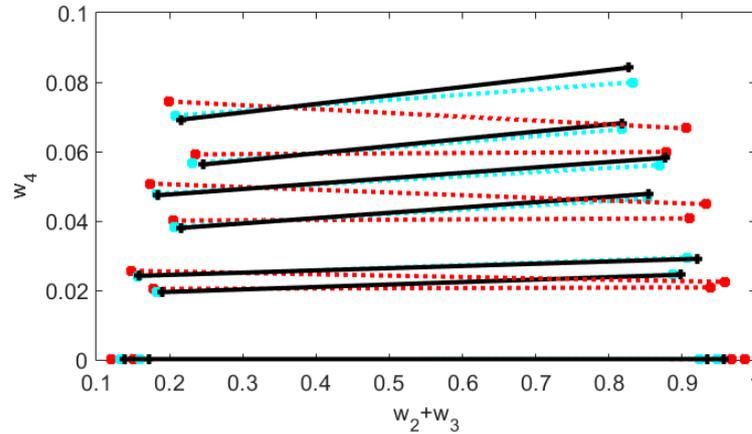
**Figura 59.** Diagrama de fases para o sistema óleo de *Jatropha curcas* (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico (4) a 298,15 K (SILVA et al., 2010a)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

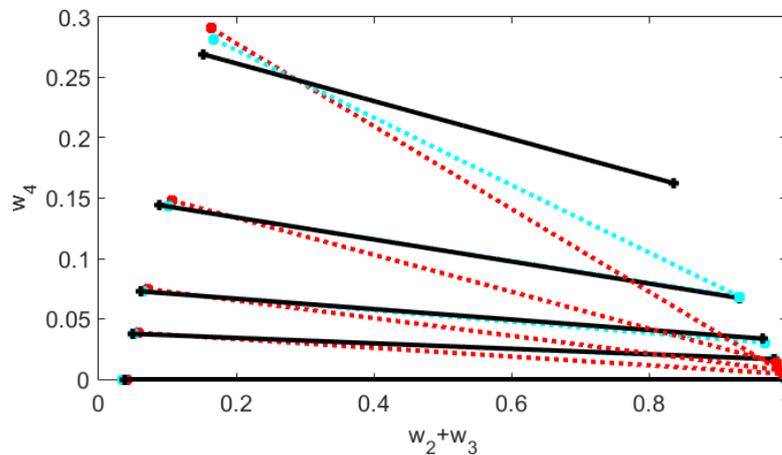
**Figura 60.** Diagrama de fases para o sistema óleo de *Jatropha curcas* (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico (4) a 318,15 K (SILVA et al., 2010a)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

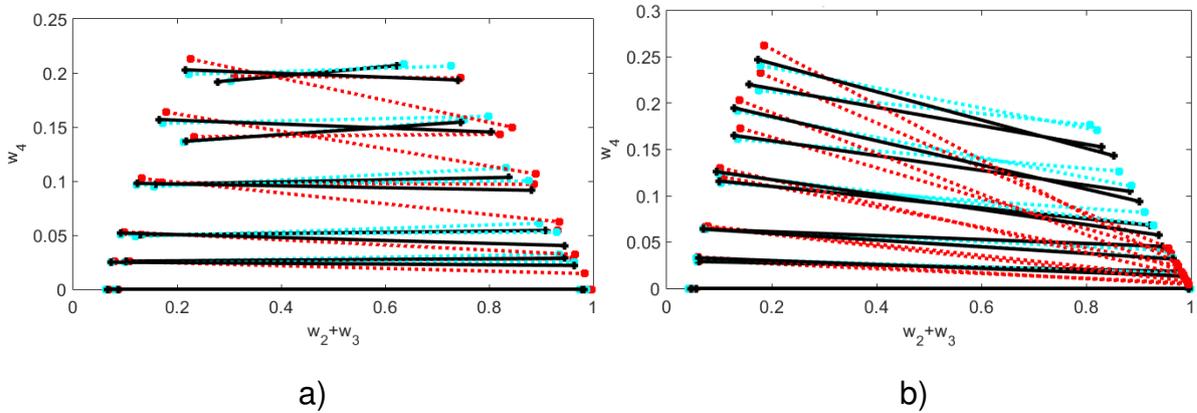
**Figura 61.** Diagrama de fases para o sistema óleo de semente de girassol refinado (1) + etanol (2) + água (3) + ácido linoleico (4) a 298,2 K (CUEVAS et al., 2010)



**Fonte:** Autoria própria

(●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

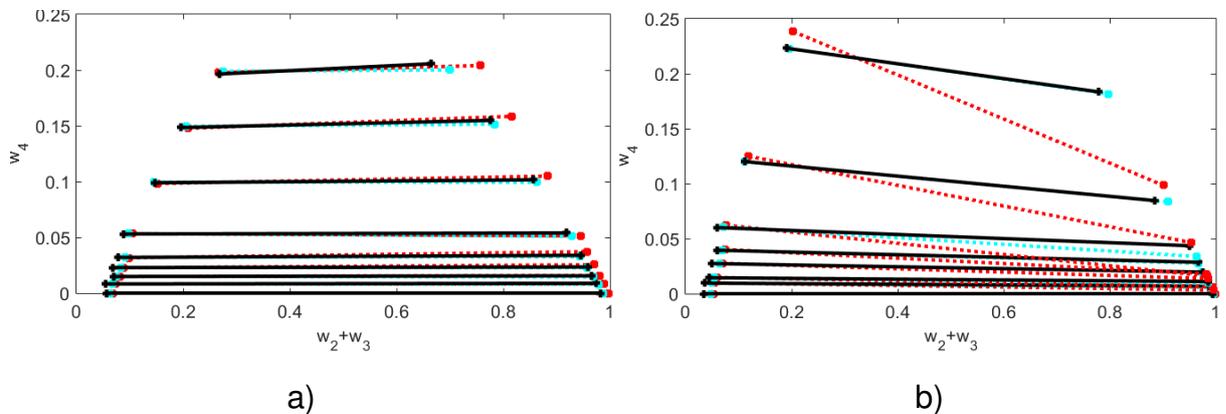
**Figura 62.** Diagrama de fases para o sistema óleo de soja (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico comercial (4) a 303,15 K (MOHSEN-NIA; MODARRESS; NABAVI, 2008b)



**Fonte:** Autoria própria

a) 5% e 10% de água no solvente; b) 15% e 18% de água no solvente.  
 (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

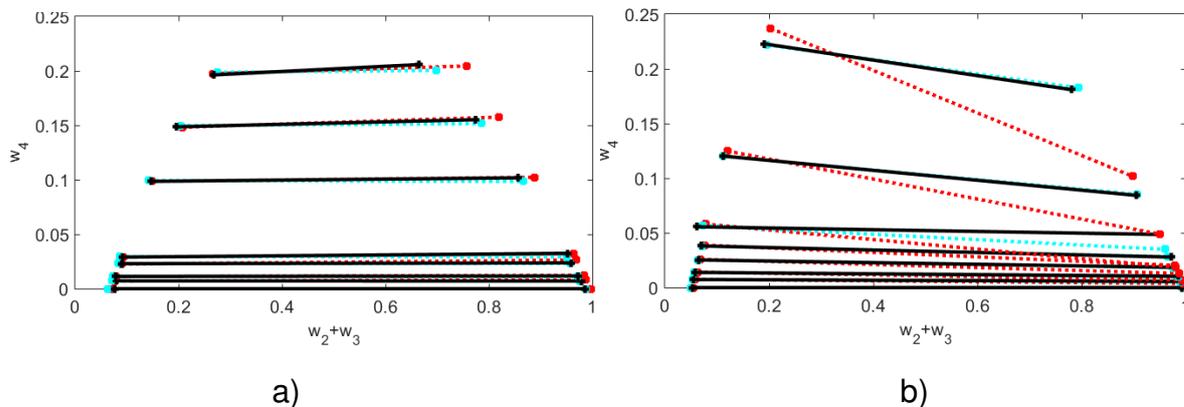
**Figura 63.** Diagrama de fases para o sistema óleo de abacate (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico comercial (4) a 298,2 K (RODRIGUES; MEIRELLES, 2008)



**Fonte:** Autoria própria

a) 6,22% de água no solvente; b) 12,27% de água no solvente. (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.

**Figura 64.** Diagrama de fases para o sistema óleo de castanha do Pará (1) + etanol (2) + água (3) + ácido oleico comercial (4) a 298,2 K (RODRIGUES et al., 2005b)



**Fonte:** Autoria própria

a) 6,22% de água no solvente; b) 12,27% de água no solvente. (●) Experimental; (●) ASOG com parâmetros da literatura; (●) ASOG com parâmetros reajustados nesse trabalho. Diagrama em base mássica.