



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

BRUNA ELISA REIS PAZ

**ESTUDO DA GAMA-VALEROLACTONA COMO SOLVENTE VERDE PARA  
REMOÇÃO DE COMPOSTOS OXIGENADOS**

Campinas – São Paulo

2019

BRUNA ELISA REIS PAZ

**ESTUDO DA GAMA-VALEROLACTONA COMO SOLVENTE VERDE PARA  
REMOÇÃO DE COMPOSTOS OXIGENADOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

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

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Bruna Elisa Reis Paz e orientada pela Prof<sup>ca</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roberta Ceriani.

Campinas – São Paulo

2019

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

P298e Paz, Bruna Elisa Reis, 1993-  
Estudo da gama-valerolactona como solvente verde para remoção de compostos oxigenados / Bruna Elisa Reis Paz. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

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

1. Solventes. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Modelagem termodinâmica. I. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of gamma-valerolactone as a green solvent to oxygenated compounds removal

**Palavras-chave em inglês:**

Solvents

Liquid-liquid equilibrium

Thermodynamic modeling

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Roberta Ceriani [Orientador]

Cintia Bernardo Gonçalves

Alessandra Lopes de Oliveira

**Data de defesa:** 30-07-2019

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

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-3905-6381>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9135340033984914>

Folha de Aprovação da defesa de Dissertação de Mestrado por Bruna Elisa Reis Paz, aprovada em 30 de Julho de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roberta Ceriani**  
Orientadora - FEQ/ Unicamp

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cintia Bernardo Gonçalves**  
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA)/ USP

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alessandra Lopes de Oliveira**  
Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA)/USP

Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus queridos pais, Selma Paz e Antônio Carlos Paz, que não mediram esforços e tornaram possível que eu chegasse até aqui.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pelas inúmeras oportunidades que colocou no meu caminho e que possibilitaram o meu crescimento.

Aos meus pais, Selma e Antônio Carlos, que fizeram muitos sacrifícios pessoais para que eu tivesse a chance de estar aqui hoje.

À minha irmã, Carolina, por ser exemplo de força e resiliência. Tenho muito orgulho da pessoa que você se tornou.

Aos meus colegas de laboratório, pelos ensinamentos e presteza em me ajudar quando foi preciso.

Aos meus amigos e família, em especial, Gabriela, Lourival, Naiara, Rafaella e Kaíque, pelo suporte.

À minha orientadora Roberta, pela chance de pesquisar nessa área tão fascinante que é a Termodinâmica, pelo auxílio durante todo o percurso do meu mestrado e por incentivar o meu crescimento como pesquisadora.

À UNICAMP e todos os seus funcionários, pelo espaço físico, pelas aulas, pelo suporte e oportunidades que eu tive na universidade.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e investimentos feitos na minha formação acadêmica. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A química verde é uma área de pesquisa que tem recebido cada vez mais atenção no Brasil e no mundo. Alguns dos seus objetivos como área de estudo são a redução do impacto ambiental e a procura pelo aumento da sustentabilidade nos processos. Dentro desse contexto, tem-se estudado os solventes verdes, como a gama-valerolactona (GVL). A GVL é um éster cíclico, de baixa toxicidade e pode ser produzida a partir de matérias-primas renováveis, destacando-se como um solvente com propriedades muito atrativas. Dessa forma, o objetivo do presente projeto é o estudo da aplicação da gama-valerolactona como solvente verde na remoção de compostos oxigenados de uma corrente resultante do processo de Fischer-Tropsch. Para tal, os sistemas ternários constituídos de solutos oxigenados (1-heptanol, propanona, 2-butanona ou 2-heptanona) + GVL + n-tetradecano foram estudados a 25 °C. Os resultados de equilíbrio líquido-líquido foram ajustados aos modelos moleculares NRTL e UNIQUAC, sendo as médias dos desvios de todos os sistemas de 0,696 % e 1,202 %, respectivamente. Ficou evidente que a miscibilidade do sistema cresce com o aumento da cadeia apolar do soluto, sendo a propanona o composto com a maior região bifásica e maiores valores de seletividades obtidos. Esses diagramas poderão contribuir, futuramente, para o projeto de uma extração líquido-líquido aplicada ao refino do óleo bruto sintético (*syncrude*) resultante do processo de Fischer-Tropsch.

**Palavras-chave:** Equilíbrio líquido-líquido, gama-valerolactona, compostos oxigenados, Fischer-Tropsch.

## ABSTRACT

Green chemistry is a research area that has received much attention in Brazil and in the world. As a research area, some of its goals are reduction of environmental impact and searching for increase in process sustainability. In this context, green solvents, like the gamma-valerolactone (GVL), have been studied. The GVL is a low toxicity cyclic ester, that can be produced from renewable raw material, characteristics that make it a solvent with very attractive properties. Thus, the objective of the present project is to study gamma-valerolactone application as a green solvent in the removal of oxygenated compounds from a Fischer-Tropsch process stream. To achieve this objective, ternary systems composed of oxygenated solutes (1-heptanol, propanone, 2-butanone or 2-heptanone) + GVL + tetradecane were studied at 25 °C. The liquid-liquid equilibrium results were adjusted to molecular models such as NRTL and UNIQUAC, with deviations of 0.696 % and 1.202 % for all systems, respectively. It was evidenced that the system miscibility increases with the increase of the apolar chain, and the propanone is the compound with the largest biphasic region and the highest values of selectivities. These diagrams may contribute in the future to the design of a liquid-liquid extraction process applied to the refining of Fischer-Tropsch syncrude oil.

**Keywords:** Liquid-liquid equilibria, gamma-valerolactone, oxygenated compounds, Fischer-Tropsch.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
2.1. O processo de Fischer-Tropsch.....	14
2.2. O solvente Gama-Valerolactona (GVL).....	17
2.3. Extração Líquido-Líquido.....	21
2.4. Equilíbrio líquido-líquido .....	22
2.4.1. Modelagem termodinâmica .....	24
3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS .....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1. Reagentes .....	32
4.2. Equipamentos e materiais .....	32
4.3. Metodologia experimental .....	33
4.3.1. Determinação da curva binodal pelo método do ponto de névoa.....	33
4.3.2. Preparo de pontos de mistura e determinação das linhas de amarração...	35
4.4. Metodologia computacional .....	35
4.4.1. Construção de curvas de calibração a partir de modelagem matemática .	35
4.4.2. Quantificação das fases em equilíbrio .....	36
4.4.3. Qualidade dos dados experimentais .....	36
4.4.4. Modelagem termodinâmica utilizando o software Aspen Plus® v.10 .....	37
4.4.5. Flash líquido-líquido no programa Aspen Plus® v.10 .....	38
4.4.6. Cálculo do desvio global .....	39
5. RESULTADOS .....	40
5.1.1. Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.....	40

5.1.2.	Modelagem matemática dos dados experimentais .....	46
5.1.3.	Quantificação das fases a partir do método indireto e avaliação das propriedades físicas .....	49
5.1.4.	Qualidade dos dados experimentais .....	52
5.1.5.	Seletividades e coeficientes de distribuição calculados .....	54
5.1.6.	Modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio de fases.....	58
6.	CONCLUSÃO.....	63
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	64
	APÊNDICES .....	72
	Apêndice A – Cálculo das incertezas das composições das fases extrato e refinado.	72
	Apêndice B – Propriedades físicas das fases extrato e refinado .....	74
	Apêndice C – Pontos de mistura e composições das fases calculadas .....	78
	Apêndice D – Gráficos que representam a modelagem matemática da massa específica e composições calculadas a partir dos modelos .....	80

## 1. INTRODUÇÃO

Esse projeto de mestrado encaixa-se na área de pesquisa de “Química Verde”, também conhecida por “Química Sustentável”. Essa área da Engenharia Química é um campo que se dedica a estudar e projetar processos que se propõem a gerar menor impacto ao meio ambiente, minimizando a formação e utilização de substâncias perigosas. Para tal, objetiva-se a criação de rotas sintéticas, com metodologias a serem executadas de forma controlada, visando reduzir, ou até eliminar, o impacto ambiental. Assim, os reagentes classificados como “verdes” são a base para o desenvolvimento dessas metodologias alternativas que, sempre que possível, empregam condições de reação amenas, procedimentos experimentais simples e solventes seguros (RODRÍGUES *et al.*, 2005).

A literatura referente à química verde disponível está se expandindo rapidamente, por meio de livros, periódicos e publicações diretas na Internet. No ano de 2000 e 2001 foram publicadas pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) edições especiais da revista *Pure and Applied Chemistry* com temáticas relacionadas à química sustentável. O crescimento da atenção às questões ambientais resultou na criação do periódico bimestral *Green Chemistry*, pela Sociedade Real de Química Britânica, cujo enfoque são as tecnologias ditas limpas. Além disso, tem-se incentivado cada vez mais a procura por alternativas e tecnologias que resultem em processos que gerem menor impacto ao meio ambiente. Dessa maneira, é essencial que as pesquisas brasileiras acompanhem essa tendência global da busca pelo aumento da sustentabilidade nos processos e contribuam de forma efetiva nessa área do conhecimento tão importante que é a Química Verde (LENARDÃO *et al.*, 2003).

Nesse contexto da Química Sustentável, tem-se estudado os solventes verdes. Nos últimos anos, a legislação e diretivas ambientais têm incentivado a redução da emissão de solventes, como por exemplo, através da Diretiva da União Europeia de Emissão de Solventes. No entanto, a maior parte dos processos existentes faz uso de solventes tóxicos, e países em desenvolvimento têm aumentado o consumo desses químicos, como por exemplo, o diclorometano (CLARK *et al.*, 2018). Assim, a maior parte das indústrias de manufatura é dependente de solventes ou de água para se manter em funcionamento. Como consequência, aproximadamente 15 bilhões de quilogramas de solventes orgânicos ou halogenados são produzidos por ano no mundo (DESIMONE, 2002). Nos processos industriais, a recuperação de solventes normalmente gira em torno de 50 a 80 %, uma recuperação relativamente baixa.

Portanto, devido à toxicidade dos solventes comumente utilizados, e porque alguns deles são provenientes de fontes não renováveis de energia, tem-se cada vez mais pesquisado alternativas que proporcionem maior segurança, utilizem reagentes provenientes de matérias-primas renováveis e apresentem menor toxicidade, como os solventes verdes (SPERRY; GARCÍA-ÁLVAREZ, 2016).

Os solventes verdes são compostos que minimizam o impacto ambiental atrelado ao seu uso, e se espera que sua utilização não resulte em impactos negativos na saúde de seres vivos, no custo e na segurança de processos. Assim, um solvente verde pode receber essa denominação por ser menos tóxico, por se originar de matérias-primas renováveis, por não produzir ou minimizar a formação de substâncias que são danosas ao meio ambiente (CAPELO; FISCHER; HUNGERBÜHLER, 2006). Ademais, é desejável que o solvente seja quimicamente e fisicamente estável, tenha baixa volatilidade, seja de fácil utilização e reutilizável (BUBALO *et al.*, 2018).

Além dessas características, para agregar maior sustentabilidade a um processo químico, o solvente pode atuar também como reagente, auxiliar na obtenção de um produto de alta qualidade, facilitar a separação do produto, reduzir o número de etapas sintéticas ou reduzir a formação de subprodutos (CLARK *et al.*, 2018). Assim, quando apresentam essas propriedades adicionais, os solventes verdes se tornam interessantes não só do ponto de vista ambiental, mas também econômico, o que por sua vez, o torna mais atrativo para as indústrias de uma forma geral. A utilização de solventes verdes, como a gama-valerolactona, a dihidro-levoglucosenona e outros, foi descrita por CLARK e colaboradores (2018) através de uma ampla citação de trabalhos empregando esses compostos.

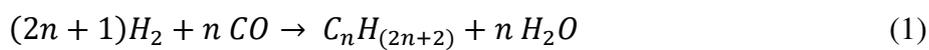
Nesse contexto, o presente projeto visa estudar a capacidade do solvente verde, a gama-valerolactona (GVL), de remover compostos oxigenados de uma corrente de produto do processo de Fischer-Tropsch. Para tal, propõe-se o estudo do equilíbrio líquido-líquido de solutos oxigenados (propanona, 2-heptanona, 1-heptanol ou 2-butanona), o solvente GVL e o diluente n-tetradecano, composto representativo da corrente de hidrocarbonetos resultante de um processo de Fischer-Tropsch (sistemas modelos). Os compostos oxigenados presentes no óleo sintético cru gerado nesse processo, embora beneficiem no aumento da octanagem de combustíveis, em excesso podem levar a uma performance pobre e aumentar emissões do exaustor (KLERK, 2008a).

A justificativa para a escolha dos compostos citados se baseia nos produtos principais obtidos em um processo de Fischer-Tropsch, que são hidrocarbonetos, compostos oxigenados e água. Dentre os compostos que foram estudados, o 1-heptanol foi escolhido porque dentre os álcoois produzidos no processo, a maioria deles são 1-álcoois lineares, de cadeia carbônica longa, com 6 ou mais carbonos. Já as cetonas, são substâncias que são geradas de tal maneira que a fase orgânica contém uma fração de todas as cetonas, sendo 10 % desta composta apenas de acetona (KLERK, 2008a). Dessa forma, além da propanona, foram escolhidas a 2-butanona e a 2-heptanona para compor os sistemas modelos. Por fim, o diluente n-tetradecano foi escolhido para representar a corrente de hidrocarbonetos produzida na síntese de Fischer-Tropsch. Essa escolha se baseia na constituição da corrente resultante desse processo, tendo em vista que os hidrocarbonetos saturados produzidos são em sua maioria n-parafinas e que sistemas modelos contendo o n-tetradecano para aplicação proposta nesse estudo foram estudados em trabalho anterior do grupo de pesquisa (CORRÊA, 2018). Tendo em vista as informações supracitadas, elaborou-se a revisão bibliográfica da próxima seção, sendo ela a base teórica a partir da qual o projeto de mestrado se fundamenta.

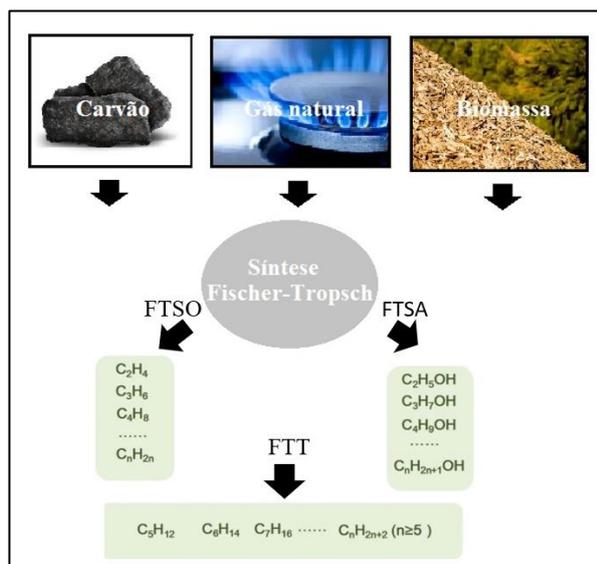
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O processo de Fischer-Tropsch

No ano de 1925, Franz Fischer e Hans Tropsch patentaram um processo que consiste na conversão catalítica de uma corrente de monóxido de carbono e hidrogênio, sendo esta obtida a partir de carvão, biomassa ou gás natural, em uma corrente de hidrocarbonetos, obtendo-se assim o óleo cru sintético ou *syncrude*. Esse último, por sua vez, pode ser refinado a combustíveis, como a gasolina, o combustível de avião e o diesel. Os produtos obtidos a partir do processo de Fischer-Tropsch dependem das condições empregadas, das matérias-primas e dos catalisadores utilizados. Além dos hidrocarbonetos obtidos no processo, também são produzidos cetonas, ésteres, álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos e outros compostos secundários (KLERK, 2008a). A reação simplificada que descreve o processo está representada na Equação 1 (ORDOMSKY; KHODAKOV, 2017) e a Figura 1 apresenta um fluxograma simplificado do processo.



**Figura 1.** Esquema da Síntese de Fischer-Tropsch. FTSO - Síntese de Fischer-Tropsch direcionada para geração de olefinas; FTT – Síntese de Fischer-Tropsch tradicional; FTSA – Síntese de Fischer-Tropsch direcionada para geração de álcoois. Adaptado de CHEN *et al.* (2018).



Muitas plantas, cujo propósito é a condução da síntese de Fischer-Tropsch (SFT), foram construídas durante a Segunda Guerra Mundial, destinadas à produção de energia e a prover segurança energética. Entretanto, essas plantas construídas nesse período foram desativadas ou destruídas (KLERK, 2008a). Atualmente, há um número razoável de plantas ao redor do mundo, sendo muitas delas localizadas na África do Sul, com construção iniciada durante a época do *Apartheid*. A empresa Sasol está envolvida na aplicação em grande escala da SFT, com duas plantas na África do Sul com capacidade aproximada de 16.5000 barris por dia e uma planta no Catar, com a capacidade de 34.000 barris por dia. A Shell também está envolvida na SFT, com uma planta no Catar e outra localizada na Malásia, com uma capacidade combinada aproximada das duas plantas de 15.4500 barris por dia (KLERK, 2008a; KISTAMURTHY; WESTSTRATE, 2016). A Tabela 1 ilustra o cenário industrial da aplicação da STF no mundo.

**Tabela 1.** Processos de Fischer-Tropsch em operação industrial. O syncrude produzido a altas temperaturas é indicado pela sigla HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*) e a baixas temperaturas pela sigla LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*). Adaptado (KLERK, 2008b).

<b>Tipo</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Reator</b>	<b>Operador</b>	<b>Operação comercial</b>
HTFT	Fe fundido	Leito fluidizado	PetroSA	África do Sul
HTFT	Fe fundido	Leito fluidizado	Sasol	África do Sul
LFTT	Fe precipitado	Leito fixo	Sasol	África do Sul
LFTF	Fe precipitado	Coluna de bolhas	Sasol	África do Sul
LFTF	Co-SiO <sub>2</sub>	Leito fixo	Shell	Malásia
LFTH	Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coluna de bolhas	Sasol	Catar

O processo de catálise da síntese pode ser efetuado a partir dos metais de transição cobalto, ferro e rutênio, e a escolha do metal irá resultar em diferenças nos produtos obtidos. Sistemas contendo rutênio possuem a melhor performance, entretanto é um metal muito caro. Já a utilização de ferro torna o processo mais barato, mas exibe menor atividade para a síntese. Por fim, catalisadores baseados em cobalto são normalmente utilizados quando deseja-se direcionar a síntese para a produção de diesel, apresentando como característica proeminente a alta seletividade para a produção de hidrocarbonetos lineares (RIBEIRO *et al.*, 2018). A temperatura em que se realiza a reação catalisada é outro parâmetro importante, sendo que processos catalíticos a baixa temperatura empregam entre 200 – 280 °C e a alta temperatura entre 300 – 360 °C (RAI *et al.*, 2018). Atualmente, também se tem investigado o efeito de nanocatalisadores baseados em cobalto, ferro ou molibdênio dispersos em suportes sólidos,

como óxidos e materiais carbônicos mesoporosos, sendo a catálise do processo de Fischer-Tropsch uma área bastante estudada (CHEN *et al.*,2018).

O óleo cru sintético produzido na síntese de Fischer-Tropsch diferencia-se do óleo cru de petróleo na sua composição e em outros aspectos. O *syncrude* é rico em parafinas, aromáticos e oxigenados, enquanto que o óleo cru contém parafinas, aromáticos e heteroátomos como o enxofre, o nitrogênio e o oxigênio. Além disso, o óleo cru sintético é mais reativo que o óleo cru, devido ao seu grande teor de oxigenados e olefinas, podendo ocasionar maior incidência de corrosão de tubulações e reatores (KLERK, 2008a). Essas diferenças, dentre outras informações, podem ser melhor visualizadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Comparação de compostos presentes no óleo cru e óleo cru sintético utilizando catalisador baseado em ferro na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). O *syncrude* produzido a altas temperaturas é indicado pela sigla HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*) e a baixas temperaturas pela sigla LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*). Adaptado (KLERK, 2008a).

<b>Componente</b>	<b>Óleo cru</b>	<b>HTFT syncrude</b>	<b>LTFT syncrude</b>
Parafinas acíclicas	Grande ocorrência	>10%	>30%
Naftênicos	Grande ocorrência	<1%	<1%
Oleofinas	-	>60%	>20%
Aromáticos	Grande ocorrência	5-10%	-
Oxigenados	<1%	5-15%	5-15%
Componentes sulfurados	0,1-5%	-	-
Componentes nitrogenados	<1%	-	-
Metais	Cl, porfirinas	Carboxilatos	Carboxilatos
Água	0-2%	Produto STF	Produto STF

Dessa forma, devido às diferenças mencionadas, tanto o *syncrude* como o óleo cru possuem especificidades quanto ao refino. Sendo assim, uma refinaria de óleo bruto não pode ser utilizada para óleo cru sintético. O estudo do refino de uma corrente resultante do processo de Fischer-Tropsch ainda possui bastante espaço para publicações e pesquisas. O número de estudos nessa área é reduzido devido à dificuldade de se obterem produtos resultantes do processamento de Fischer-Tropsch em quantidades suficientes para uma pesquisa significativa (KLERK, 2008a). Sendo assim, a remoção de oxigenados é a etapa do refino do *syncrude* a ser estudada e discutida neste projeto.

Dentre os compostos oxigenados produzidos na síntese de Fischer-Tropsch, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos são os produtos primários, enquanto que as cetonas são formadas como produtos secundários pela hidrogenação dos ácidos carboxílicos. Os compostos oxigenados minoritários presentes são os éteres, os furanos e os fenóis. Entretanto, a concentração dos compostos oxigenados permitida nos produtos da SFT é determinada por normas e influenciada por questões políticas que variam conforme a localização geográfica. Além disso, apenas alguns desses oxigenados são aceitos nos combustíveis (KLERK, 2008a).

Dessa maneira, é prudente se evitar a produção integrada dos compostos oxigenados e de óleo sintético, visto que a legislação que governa a inclusão dos compostos oxigenados ao combustível está em constante mudança. Assim, a remoção de oxigenados faz parte do refino do óleo cru sintético. Como a maioria das misturas encontradas nas refinarias de Fischer-Tropsch não são ideais, encontrar modelos termodinâmicos acurados para essas misturas é considerada uma tarefa desafiadora e há muito o que ser atingido em termos de informações experimentais desses sistemas (KLERK, 2008a). Os compostos oxigenados contidos nos sistemas estudados nessa dissertação de mestrado são o 1-heptanol, a propanona, a 2-butanona e a 2-heptanona.

## **2.2.O solvente Gama-Valerolactona (GVL)**

Os solventes são substâncias importantes como agentes de separação para que sejam realizados processos e reações químicas, como por exemplo, o processo de extração líquido-líquido (WONG *et al.*, 2016). A maioria dos solventes disponível atualmente é produzida artificialmente a partir de fontes fósseis (WYPYCH, 2001). Dessa maneira, o estudo dos impactos ambientais e na saúde não foram seriamente considerados até a emergência da área de estudo da química verde. Anteriormente, os solventes eram desenvolvidos com o foco nas suas propriedades físico-químicas e os seus impactos não recebiam tanta atenção como atualmente recebem (WONG *et al.*, 2016).

Nesse contexto, o reciclo de solventes orgânicos é bastante comum nas indústrias de uma forma geral, sendo essencial para que o processo seja mais viável economicamente e para atenuar o impacto ambiental vinculado à utilização destes. Para otimizar, ou mesmo projetar o reciclo de solventes, e para modelar um processo de separação aplicando a extração líquido-líquido, é essencial obter-se informações termodinâmicas acuradas e confiáveis, como a pressão

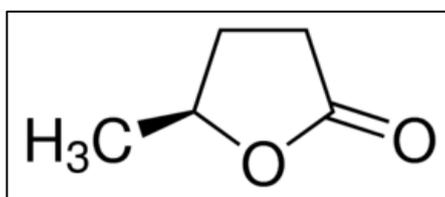
de vapor dos componentes puros e o equilíbrio de fases da mistura a ser empregada no processo. Portanto, o conhecimento da termodinâmica de equilíbrio auxilia na seleção de uma rota otimizada para a purificação de compostos de correntes industriais e pode ser um fator essencial para a viabilidade econômica do processo (ZAITSEVA *et al.*, 2016).

A gama-valerolactona, solvente considerado nesse trabalho, é um solvente verde e sustentável, sendo o seu potencial como líquido sustentável comprovado no trabalho de Horváth e colaboradores (2008). É um composto estável, não reagindo com a água por várias semanas se utilizada a temperaturas até 60 °C (WONG *et al.*, 2016). A GVL é encontrada naturalmente nas frutas, sendo um éster cíclico com nome IUPAC *5-Methyldihydrofuran-2(3H)-one* (KLAJMON *et al.*, 2015a). Apesar de os enantiômeros (S) e (R) da GVL serem conhecidos, a maioria dos estudos utilizam sua forma racêmica, ou seja, mistura em quantidades iguais dos dois enantiômeros da molécula (WONG *et al.*, 2016). A Tabela 3 relata algumas das propriedades da gama-valerolactona e a Figura 2 apresenta a sua estrutura.

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas e termodinâmicas da gama-valerolactona (BRUNO; WOLK; NAYDICH, 2010).

Propriedades	Descrição
Número CAS	108-29-2
Sinônimos	$\gamma$ -pentalactona, $\gamma$ - metil- $\gamma$ -butirolactona
Temperatura de ebulição (°C)	207,6
Temperatura de fusão (°C)	-31
Massa específica a 25 °C (g/mL)	1,0491
Índice de refração a 20 °C	1,433

**Figura 2.** Estrutura química da gama-valerolactona (SIGMA-ALDRICH, 2018).



A GVL além de ser um solvente verde, possui diversas outras aplicações, como por exemplo, a sua utilização como combustível líquido, como aditivo alimentício e como intermediário na síntese de outros compostos. Outra aplicação atrativa da GVL é na preparação

de outros derivados, como o 4-metoxivalerato de metila (*methyl 4-methoxyvalerate*) e 4-etoxivalerato de etila (*ethyl 4-ethoxyvalerate*), compostos que são outros prováveis solventes verdes (GU; JÉRÔME, 2013).

Dentre estas aplicações, o emprego da gama-valerolactona como aditivo de combustíveis, como o diesel e a gasolina, parece ser bastante promissor. Segundo estudos de Bereczky e colaboradores (2014), a adição de GVL ao diesel tem pouco efeito na performance do motor, mas reduz de forma significativa a concentração de monóxido de carbono (CO) no exaustor, assim como a porcentagem de combustível não queimado e a quantidade de fumaça gerada. Entretanto, sua adição à gasolina pode estar restrita devido à sua solubilidade limitada com alguns hidrocarbonetos (KLAJMON *et al.*, 2015a). Côrrea e colaboradores (2019a) estudaram a adição de GVL em diesel comercial à diferentes temperaturas, confirmando a baixa solubilidade da substância no combustível. Entretanto, os autores sugerem que a aplicação da GVL como aditivo na gasolina pode ser mais promissora, uma vez que a solubilidade nesta é maior em relação ao diesel.

A produção do solvente GVL está bastante consolidada na literatura. Por não formar azeótropo com a água, pode ser removida por destilação durante o seu processo de produção. Assim, gasta-se menos energia na sua separação do produto final no processo produtivo do solvente, comparada por exemplo, ao solvente etanol absoluto que forma azeótropo com a água e não pode ser separado por destilação convencional (HORVÁTH *et al.*, 2008). Sobre os métodos de produção da GVL, destacam-se para esse trabalho os provenientes de biomassa, que contribuem na caracterização da substância como um solvente sustentável. Um desses processos é a conversão em várias etapas dos carboidratos de lignoceluloses usando catalisadores produzidos a partir de metais preciosos (rutênio e platina) na conversão de açúcares em ácido levulínico e do último em GVL, utilizando hidrogênio molecular (BUI *et al.*, 2013).

Entretanto, uma das dificuldades associadas com o processo produtivo descrito anteriormente, é que ele é relativamente caro em larga escala porque faz uso de metais preciosos, alta pressão de hidrogênio ou emprega um número excessivo de operações unitárias. Dessa maneira, recentemente vem sendo estudado por Bui e colaboradores (2013) um método de produção a partir do furfural, composto que pode ser produzido a partir da hemicelulose, não prejudicando, dessa maneira, a sustentabilidade do processo de produção da GVL. O processo produtivo se baseia em reações de transferência-hidrogenação e reações de hidrólise catalisadas

por zeólitas, utilizando o furfural como matéria-prima. Esse método, publicado recentemente (2013), não requer metais preciosos, ou hidrogênio molecular a alta pressão e possui 80% de rendimento, características essas que podem baratear o processo de produção da GVL em larga escala, tornando o solvente ainda mais interessante para as indústrias. É importante o estudo de mecanismos para tornar a produção dos solventes verdes mais barata, e como consequência, torná-los mais atrativos às indústrias, uma vez que para estas o aspecto econômico é essencial na escolha das matérias-primas (BUI *et al.*, 2013).

Outra informação adicional sobre a GVL, é que ela possui um odor de ervas único que facilita o seu reconhecimento em casos de derramamentos ou vazamentos, sendo que esse odor não é desconfortável para seres humanos (GU; JÉRÔME, 2013). A GVL encontra-se na mesma classe (solventes apróticos dipolares) da acetonitrila e do sulfolano, solventes reconhecidamente tóxicos (MOITY *et al.*, 2012). Há trabalhos publicados na literatura (REDHI; BAHADUR; ZHAKAZA, 2015; XHAKAZA *et al.*, 2015; CELE; REDHI; EBENSO, 2016) utilizando esses solventes (acetonitrila e sulfolano) para a aplicação pretendida nesse trabalho, ou seja, o refino de uma corrente resultante de um processo de Fischer-Tropsch. A vantagem da metodologia empregada no projeto de mestrado é a aplicação de um solvente verde para a realização desse processo, tornando assim, os impactos ambientais acarretados por ele menores, além de aumentar a segurança dos processos ao empregar um solvente de menor toxicidade e risco aos operadores. De fato, as doses letais medianas ( $LD_{50}^{oral}$  ratos, em mg/kg) da acetonitrila (PATNAIK, 2007), do sulfolano (POHANISH, 2011) e da GVL são, respectivamente, 269, 1846-2500 e 8800 (HORVÁTH *et al.*, 2008).]

Nesse sentido, Corrêa *et al.* (2019a, 2019b) estudaram misturas binárias de GVL + n-tetradecano em diferentes temperaturas (15 à 60 °C) concluindo que a solubilidade desses compostos é baixa e não altera significativamente com a temperatura. Esse estudo permitiu a escolha da temperatura ambiente para posterior determinação do equilíbrio líquido-líquido dos compostos (ácido butanoico, ácido hexanoico ou miristato de metila) + GVL + n-tetradecano, a 25 °C. Visando ampliar a gama de funções orgânicas representantes dos compostos oxigenados nas misturas ternárias, incluindo três cetonas e um álcool, essa dissertação de mestrado propôs dados de equilíbrio líquido-líquido inéditos, ampliando o banco de dados disponível na literatura acerca da solubilidade e do equilíbrio de misturas ternárias contendo GVL.

### 2.3.Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido se caracteriza pelo contato entre uma alimentação líquida e uma segunda fase líquida, o solvente, com o objetivo de extrair um ou mais compostos dessa corrente de alimentação. Essa técnica é bastante conhecida no meio científico, apesar de não ser tão amplamente aplicada como as técnicas de destilação, *stripping* e absorção (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010). As vantagens desse método são a simplicidade, o custo relativamente baixo comparado com outras técnicas mais laboriosas e a facilidade de dimensionamento (MAZZOLA *et al.*, 2008). O emprego da extração líquido-líquido se torna especialmente interessante quando o soluto encontra-se diluído em baixas concentrações no sistema e também quando são requeridos produtos sensíveis a temperaturas elevadas, quando se deseja alto grau de pureza ou estão disponíveis solventes com alta seletividade ao que se deseja separar (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010). Para a utilização dessa extração, uma corrente de alimentação é colocada em contato com um solvente, gerando uma fase extrato contendo o solvente e rica no soluto que se deseja separar, e em outra fase refinado, rica no diluente.

O mecanismo a partir do qual ocorre a separação é a transferência de massa do soluto de uma fase líquida para uma segunda fase também líquida, imiscível com a primeira. É aplicada, majoritariamente, quando a metodologia de destilação não é prática ou sua utilização for muito onerosa (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010). O entendimento da separação dos componentes utilizando essa técnica requer o conhecimento da termodinâmica de equilíbrio de fases líquidas. O conhecimento dessa partição pode ser utilizado como ferramenta estratégica para a seleção da razão de alimentação para o solvente que entra no processo. Também é interessante o estudo da termodinâmica de equilíbrio para avaliar as taxas de transferência de massa ou eficiências de estágio teóricas obtidas em um equipamento de extração líquido-líquido (PERRY; GREEN, 1997).

Um tópico muito importante da extração líquido-líquido é a seleção apropriada do solvente. Sobre esse tema, é essencial destacar quais são as características desejáveis para esta substância. Para tal, é necessário o conhecimento de algumas propriedades do solvente, como por exemplo, o coeficiente de partição ( $K_i$ ) expresso na Equação 2.

$$K_i = \frac{w_i^H}{w_i^L} \quad (2)$$

Nessa equação,  $w_i^I$  é a fração mássica do componente  $i$  na fase extrato e  $w_i^I$  a composição do componente  $i$  na fase refinado quando é atingido o equilíbrio. A partir desse parâmetro, pode ser calculada a seletividade, propriedade definida na Equação 3.

$$S_{i/j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (3)$$

Nessa equação,  $S_{i/j}$  é a seletividade de  $i$  em relação a  $j$ , sendo  $K_i$  e  $K_j$  os coeficientes de distribuição dos componentes  $i$  e  $j$ , respectivamente. Nesse caso,  $i$  representa o soluto e  $j$  o diluente. Dessa forma, espera-se que a seletividade do composto de interesse seja a maior possível, com o valor mínimo de 1, para que seja viável a separação. Portanto, a seletividade indica o grau de afinidade do soluto ou composto de interesse pela fase extrato, em relação a outros compostos presentes no sistema.

A recuperabilidade, outra propriedade importante, se refere à sua capacidade de recuperação ao final do processo, permitindo o seu posterior reuso. Dessa maneira, é desejável alta seletividade, recuperabilidade e razão de partição para um solvente utilizado em um processo de separação.

## 2.4. Equilíbrio líquido-líquido

A expressão matemática que é base para a definição do equilíbrio líquido-líquido emprega o critério das isofugacidades das fases formadas e está representada na Equação 4 (SANDLER, 2006).

$$\overline{f}_i^E(T, P, \underline{x}^E) = \overline{f}_i^R(T, P, \underline{x}^R) \quad (4)$$

Na Equação 4,  $E$  representa a fase extrato, e  $R$  a fase refinado e  $\overline{f}_i$  representa a fugacidade da espécie  $i$  na mistura. Da definição de coeficiente de atividade aplicada na Equação 4, obtém-se a Equação 5 (SANDLER, 2006).

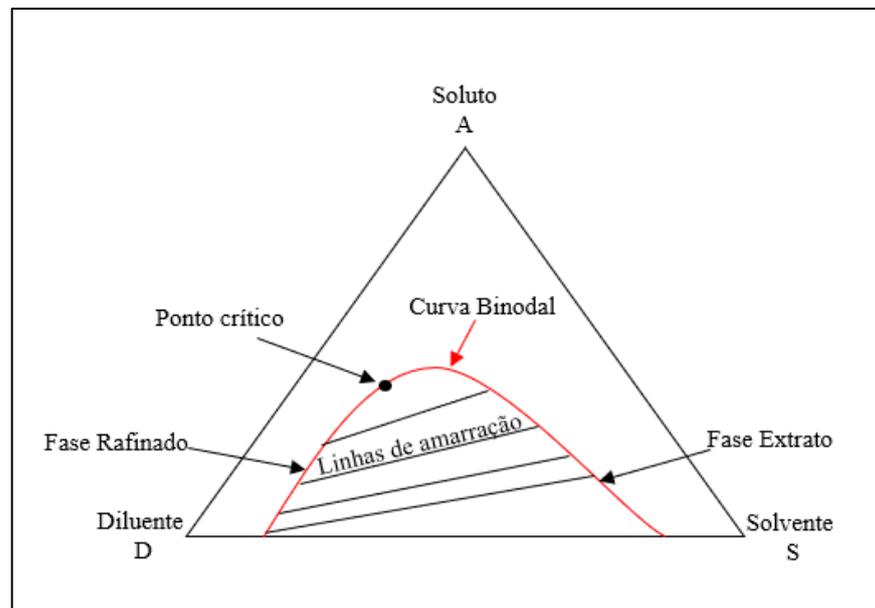
$$\gamma_i^E(T, P, \underline{x}^E) x_i^E f_i(T, P) = \gamma_i^R(T, P, \underline{x}^R) x_i^R f_i(T, P) \quad (5)$$

Nessa equação,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade da espécie  $i$  nas fases e  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  nas fases extrato e refinado. Como as fugacidades dos componentes líquidos puros em ambos lados da equação são as mesmas, elas se anulam, e assim, obtém-se a Equação 6 (SANDLER, 2006).

$$\gamma_i^E(T, P, \underline{x}^E)x_i^E = \gamma_i^R(T, P, \underline{x}^R)x_i^R \quad (6)$$

Para sistemas com três componentes, há a representação do equilíbrio entre fases por meio de diagramas ternários, sendo um exemplo desses diagramas representado na Figura 3.

**Figura 3.** Diagrama ternário de equilíbrio para 3 componentes. Adaptado (SEADER; HENLEY; ROPER, 2010).



Sobre a terminologia usada para diagramas representativos do equilíbrio líquido-líquido, tem-se a classificação dos sistemas em 3 categorias: Tipo I, Tipo II e Tipo III. Essa divisão diz respeito ao número de pares com miscibilidade parcial que um sistema possui. Quando o sistema apresenta somente um par parcialmente miscível o sistema é de Tipo I, dois pares é de Tipo II e por fim, quando há 3 pares o sistema é de Tipo III.

Muitos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo uma variedade de componentes já estão disponíveis na literatura, inclusive disponibilizados em *softwares* comerciais, como por exemplo, o programa Aspen Plus® v10. Entretanto, para os sistemas trabalhados nessa dissertação de mestrado não há, até o momento, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido reportados na literatura.

De fato, poucos dados estão reportados para misturas contendo GVL, sendo grande parte dos trabalhos existentes relativos ao processo de produção do solvente. Klajmon *et al.* (2015a) avaliaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários contendo GVL + hidrocarboneto (n-heptano, n-decano, n-dodecano, ciclohexano e 2,4,4-trimetil-1-penteno) e, em trabalho posterior, de sistemas ternários contendo GVL + tolueno + hidrocarboneto (n-heptano, n-

decano, n-dodecano e ciclohexano) (KLAJMON *et al.*, 2015b) . Além desses trabalhos, Zaitseva e colaboradores (2016) e Havasi, Mizsey e Mika (2016) estudaram o equilíbrio líquido-vapor de GVL e água. No mesmo ano, foi publicado um trabalho acerca do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas contendo GVL + (metanol, etanol ou 2-propanol) (HAVASI *et al.*, 2016). Adicionalmente, Havasi e colaboradores (2017) publicaram dados acerca do equilíbrio líquido-vapor de GVL + ácido fórmico.

No grupo de pesquisa do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, Corrêa e colaboradores (2017; 2019a) mediram dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários contendo GVL + n-tetradecano entre 15 °C e 60 °C. Na sequência, dados de equilíbrio líquido-líquido foram medidos por Corrêa e colaboradores (2019b) a 25 °C para sistemas ternários contendo GVL + n-tetradecano + (ácido butanoico, ácido hexanoico, metil miristato). Dessa maneira, é evidente a lacuna na literatura de trabalhos contendo o equilíbrio líquido-líquido de misturas com GVL, dados estes essenciais para o projeto e a otimização de processos de separação empregando o solvente verde.

#### 2.4.1. Modelagem termodinâmica

##### 2.4.1.1. Modelos empíricos

A partir da análise da Equação 6, expressão que é a base para o equilíbrio de fases líquidas, denota-se a necessidade do conhecimento do coeficiente de atividade das fases extrato e refinado. Para tal, é de grande importância o conhecimento da energia de Gibbs em excesso parcial molar ( $\overline{G}_i^E$ ) aplicada à definição da fugacidade ( $f$ ). A expressão que mostra a relação entre essas propriedades está expressa na Equação 7 (KORETSKY, 2007).

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{ideal} = \mu_i - \mu_i^{ideal} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{ideal}} \quad (7)$$

Sendo,  $\mu_i$  nessa equação o potencial químico da substância  $i$ , R a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura. Aplicando o conceito de coeficiente de atividade na Equação 7, obtém-se a Equação 8 (KORETSKY, 2007).

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (8)$$

Assim, a partir da Equação 8, é possível inferir a relevância da propriedade da energia de Gibbs em excesso parcial molar para a termodinâmica de misturas. Com base nela, é possível se obter, utilizando-se de modelos para essa propriedade, os coeficientes de atividade para todos os componentes de uma mistura. Portanto, com o auxílio da energia de Gibbs parcial molar em excesso as informações sobre o equilíbrio líquido-líquido de fases de um sistema são inferidas.

A área de termodinâmica de misturas não ideais é um tema bastante estudado, sendo que o estudo do equilíbrio de fases resultou em dados que permitem, dentre as aplicações possíveis, a validação de métodos e modelos (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Nesse sentido, os modelos são importantes para a análise e discussão de dados experimentais de sistemas multicomponentes, além de possibilitar a simulação e otimização de processos. Dentre esses modelos, o Non-Random Two Liquid (NRTL) e UNiversal QUAsi-Chemical (UNIQUAC) são baseados na energia de Gibbs parcial molar e utilizam o conceito de composição local, fornecendo boa representação do equilíbrio de fases.

O conceito de composição local foi introduzido por Wilson e tem como princípio o conceito de que quando uma solução é vista microscopicamente, uma mistura líquida não é homogênea. Dessa forma, a composição em um ponto pode não ser a mesma de outro ponto de uma mistura. Para aplicação de ambos os modelos, NRTL e UNIQUAC, aos dados experimentais, é necessária a regressão dos seus parâmetros binários a partir dos dados do equilíbrio de fases obtidos em laboratório.

O primeiro desses modelos, o modelo *Non-Random Two Liquid* (NRTL), foi apresentado como uma evolução da equação de Wilson para representação de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido para sistemas binários e multicomponentes (RENON, 1985). O modelo NRTL pode ser utilizado para modelar sistemas com comportamento altamente não ideal, como aqueles que apresentam miscibilidade parcial e misturas de compostos orgânicos com água, possuindo aplicação a uma grande variedade de misturas (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975).

As expressões matemáticas referentes ao modelo NRTL podem ser visualizadas nas Equações 9, 10 e 11 (RENON; PRAUSNITZ, 1968).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^N x_i \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad (9)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (10)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (11)$$

Na Equação 10,  $g_{ij}$  é o parâmetro da energia de interação entre binários,  $\alpha_{ij}$  é definido como um parâmetro de não-aleatoriedade da mistura e  $\tau_{ji}$  é um parâmetro de interação binária entre duas moléculas (RENON; PRAUSNITZ, 1968).

Já o outro modelo de composição local, o modelo *UNIversal QUAsi-Chemical* (UNIQUAC), foi proposto em 1975 por Abrams e Prausnitz. Os efeitos do tamanho e da forma das moléculas são aplicados a partir de parâmetros estruturais obtidos dos componentes puros e utilizando o conceito da entropia combinatória de Staverman. O modelo UNIQUAC requer apenas dois parâmetros ajustáveis por binários. Quando aplicado a sistemas multicomponentes, não requer parâmetros adicionais de ternários ou parâmetros de ordem superior. As Equações 12, 13, 14 e 15 (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) representam as expressões matemáticas do modelo para um sistema multicomponente.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (12)$$

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (13)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (14)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1) \quad (15)$$

Na Equação 15, os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  estão relacionados ao volume e área superficial da molécula  $i$ , respectivamente. Esses parâmetros, característicos de cada substância, são utilizados para o cálculo de  $\phi_i$  e  $\theta_i$  empregados nas Equações 13 e 14, correspondendo à fração de volume e de área da espécie  $i$  em mistura, respectivamente.  $Z$  é o número de coordenação e por fim, os parâmetros  $\tau_{ij}$  levam em consideração as interações binárias entre os compostos.

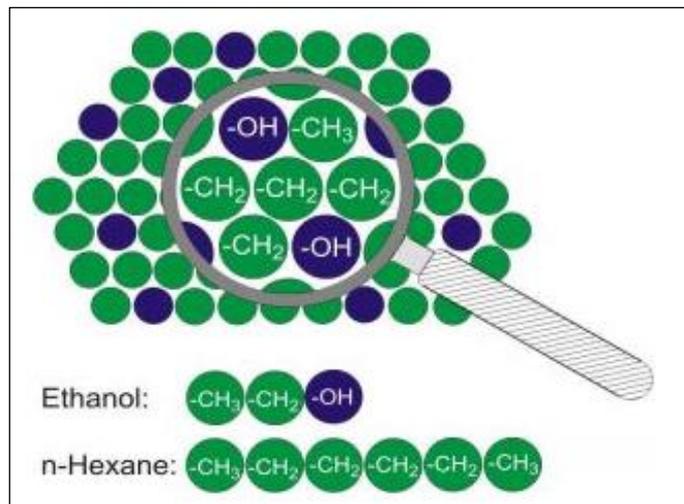
As equações que são base do modelo UNIQUAC podem ser empregadas para misturas contendo compostos polares e apolares que não são eletrólitos, como cetonas, éteres, aminas, álcoois, nitrilas, água e muitos outros. É apropriado tanto para o equilíbrio líquido-líquido quanto o equilíbrio líquido-vapor desses compostos (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Dessa maneira, o modelo é atrativo para correlacionar os dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas escolhidos para estudo nesse trabalho de mestrado.

### 2.4.1.2. Métodos preditivos

Com a evolução das pesquisas em termodinâmica e a ampliação do interesse das indústrias, como por exemplo as petroquímicas, em obter informações acerca do comportamento de misturas, surgiu o interesse em métodos que dispensariam a parte de coleta de dados experimentais para prever o comportamento de uma substância na presença de outras. Assim, surgiram os métodos preditivos, diferenciando-se de modelos como o NRTL e UNIQUAC porque não requerem ajuste de parâmetros aos dados de misturas.

Quando os parâmetros necessários estão disponíveis, os métodos preditivos apresentam a vantagem de não requererem dados experimentais *a priori*, podendo gerar boas previsões para sistemas multicomponentes quando parâmetros acurados são utilizados. Os métodos de contribuição de grupos, consideram as moléculas divididas em grupos e subgrupos que interagem entre si, sendo que a contribuição de cada grupo funcional é somada para a realização da previsão. A Figura 4 demonstra uma possível divisão em grupos das substâncias etanol e n-hexano.

**Figura 4.** Divisão das substâncias etanol e n-hexano em grupos funcionais (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>, -OH) (THE UNIFAC CONSORTIUM, 2018).



Assim com o UNIQUAC, os métodos UNIFAC também admitem duas contribuições no cálculo dos coeficientes de atividade, a contribuição combinatorial e a residual. A equação relativa à contribuição combinatorial é a mesma do método UNIQUAC (Equação 13). Já para o cálculo da parte residual, com a introdução do conceito de uma solução de grupos que

interagem entre si, as expressões são distintas do modelo UNIQUAC e estão representadas nas Equações 16 e 17 (FREDESLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975).

$$\ln \gamma_i = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad (16)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (17)$$

Nas Equações 16 e 17,  $\Gamma_k$  correspondem aos coeficientes de atividade dos  $k$  grupos quando em mistura e  $\Gamma_{k,i}$  aos da espécie pura.  $\theta_k$  é a fração de área superficial do grupo  $k$  e  $\Psi_{mk}$  são os parâmetros de interações binárias entre os grupos funcionais presentes na mistura.

A partir do método original, outros se desenvolveram propondo modificações nas equações visando aprimorar as predições. Dentre eles, encontram-se os métodos UNIFAC Dortmund (GMEHLING; LI, SCHILLER, 1993), UNIFAC Lingby (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987) e o NIST-UNIFAC (KANG; DIKY; FRENEKL, 2015). As variações do modelo UNIFAC, apesar de suas limitações, se tornam especialmente interessantes quando a obtenção dos dados experimentais se torna onerosa, difícil ou requer muito tempo (KANG; DIKY; FRENEKL, 2015).

Entretanto, para os métodos UNIFAC e suas variações não estão disponíveis até o momento todos os parâmetros de grupos necessários para realizar as predições. O único que possui todos os parâmetros necessários é o UNIFAC Dortmund, entretanto esses dados só estão disponíveis para membros do consórcio. Os parâmetros não disponíveis são relativos ao grupo lactona e suas interações com outros grupos funcionais. Dessa maneira, não foi possível se empregar o método UNIFAC e suas variações nos sistemas estudados nesse trabalho.

A vantagem dos métodos UNIFAC é que para a predição de dados de misturas que possuam parâmetros acurados de seus grupos funcionais não são necessários experimentos laboratoriais. Nessa situação, a aplicação dos métodos UNIFAC é vantajosa, pois muitas vezes os reagentes requeridos em experimentos podem gerar custos proibitivos, tanto pela pureza requerida, quanto pelo processo de produção da substância de interesse acarretar um custo elevado. Adicionalmente, para a confecção de, por exemplo, um diagrama de equilíbrio de fases é consumido bastante tempo e requer experimentalistas bem treinados para tal. Assim, é de grande interesse de indústrias e de pesquisadores, modelos preditivos acurados, com parâmetros confiáveis para uma variedade de compostos de interesse.

Por fim, recentemente tem sido pesquisados métodos que se utilizam unicamente dos dados dos compostos puros para realizar previsões. Dentre eles, o método preditivo *Conductor-Like Screening Model – Segment Activity Coefficient* (COSMO-SAC) possui uma abordagem diferente das descritas anteriormente. Essa diferença existe porque os métodos baseados em COSMO consideram os átomos individuais, ao invés de grupos funcionais, como base para prever o equilíbrio de fases. O COSMO-SAC emprega cálculos da mecânica estatística baseando-se na energia de solvatação das moléculas em uma solução, descrevendo os campos elétricos na superfície molecular das espécies que são polarizáveis.

Uma vantagem do seu emprego, é que a química quântica pode prover informações termodinâmicas a custo e tempo menores comparados à obtenção experimental das mesmas (KLAMT, 1995). Além disso, enquanto os modelos UNIFAC possuem parâmetros baseados em dados experimentais, os métodos baseados em COSMO não requerem dados experimentais para o cálculo de seus parâmetros. Dessa maneira, apenas dados dos compostos puros são necessários para as previsões. Entretanto, a sua acurácia em muitos casos não é o suficiente para a simulação de processos químicos. Sendo assim, muitos Engenheiros Químicos e outros profissionais optam por modelos termodinâmicos empíricos como o UNIQUAC e o NRTL ou mesmo os métodos de contribuição de grupos, como o UNIFAC (KLAMT, 2005).

### 3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O presente projeto de pesquisa teve como objetivo principal a obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido dos solutos oxigenados (1-heptanol, propanona, 2-butanona, 2-heptanona), do solvente gama-valerolactona e do diluente n-tetradecano, a 25 °C. Como consequência, o potencial da gama-valerolactona como solvente verde aplicada ao refino de uma corrente resultante do processo de Fischer-Tropsch foi avaliado. Sendo que o processo de refino corresponde, no estudo realizado, à etapa de remoção de compostos oxigenados. Para tal, os objetivos específicos foram dispostos a seguir:

- Realizar testes de solubilidade das misturas binárias entre os compostos oxigenados (1-heptanol, propanona, 2-butanona e 2-heptanona), GVL e n-tetradecano e assim determinar a região bifásica das misturas binárias;
- Obter dados da curva binodal pela metodologia do ponto de névoa (OLIVEIRA; AZNAR, 2010) a 25 °C para cada um dos sistemas estudados;
- Preparar pontos de mistura dentro da região bifásica dos sistemas estudados para posterior quantificação das fases em equilíbrio e das linhas de amarração resultantes a partir da metodologia indireta (OLIVEIRA; AZNAR, 2010) a 25 °C;
- Medir as propriedades densidade e índice de refração das amostras com composições relativas à curva binodal e das fases geradas pelos pontos de mistura;
- Determinar a qualidade dos dados experimentais por balanço de massa utilizando os testes de Anton e Rorres (2005) e de Marcilla, Ruiz e García (1995) adaptado por Rodrigues e colaboradores (2005);
- Calcular os parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC a partir dos dados experimentais;
- Calcular os parâmetros seletividade e razão de partição para os sistemas trabalhados;

Assim, o estudo realizado se propôs a obter dados de equilíbrio líquido-líquido envolvendo compostos oxigenados + GVL + n-tetradecano a 25 °C, e assim contribuir para possíveis aplicações deste solvente à etapa de separação de oxigenados do processo de Fischer-Tropsch.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

Os reagentes descritos na Tabela 4 foram utilizados na determinação dos dados experimentais desse trabalho, sem purificação adicional.

**Tabela 4.** Reagentes utilizados na determinação dos dados experimentais desse trabalho. Teor de água determinada por titulação de Karl Fischer (fração mássica  $w_a$ ). Pureza declarada pelo fabricante. Massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração ( $n$ ) a 25 °C. Incerteza da propriedade ( $u$ ).

Reagente	Número CAS	Pureza (%)	$n$	$u(n)$ .10 <sup>4</sup>	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ .10 <sup>5</sup> (g cm <sup>-3</sup> )	$w_a$ (%)
$\gamma$ -valerolactona	108-29-2	>97,5	1,4312	1	1,04907	1	0,52
n-tetradecano	629-59-4	>99	1,4268	1	0,75908	1	0,13
1-Heptanol	111-70-6	>97,5	1,4224	0	0,81875	1	0,18
Propanona	67-64-1	>99,5	1,3560	0	0,78549	1	0,63
2-Butanona	78-93-3	>99,5%	1,3766	0	0,80000	1	0,20
2-Heptanona	110-43-0	>99%	1,4068	1	0,81124	2	0,26

### 4.2. Equipamentos e materiais

- Células de equilíbrio líquido-líquido de vidro encamisadas (volume interno de 20 mL);
- Banho ultratermostatizado (Tecnal, modelo TE-2005);
- Agitador magnético (Fisatom, modelo 752);
- Agitador tipo vórtex (Marconi, modelo MA162);
- Balança analítica (Shimadzu, modelo ATY224);
- Densímetro (Mettler-Toledo, modelo DM45);
  - Precisão de 0,00001 g.cm<sup>-3</sup>;
  - Repetibilidade de 0,00005 g.cm<sup>-3</sup>.
- Refratômetro (Mettler-Toledo, modelo RM40);
  - Resolução de 0,0001;
  - Repetibilidade de 0,0005;
  - Intervalo de medição de 1,3200 a 1,7000;

- Intervalo de operação de 5 a 100 °C.

### 4.3. Metodologia experimental

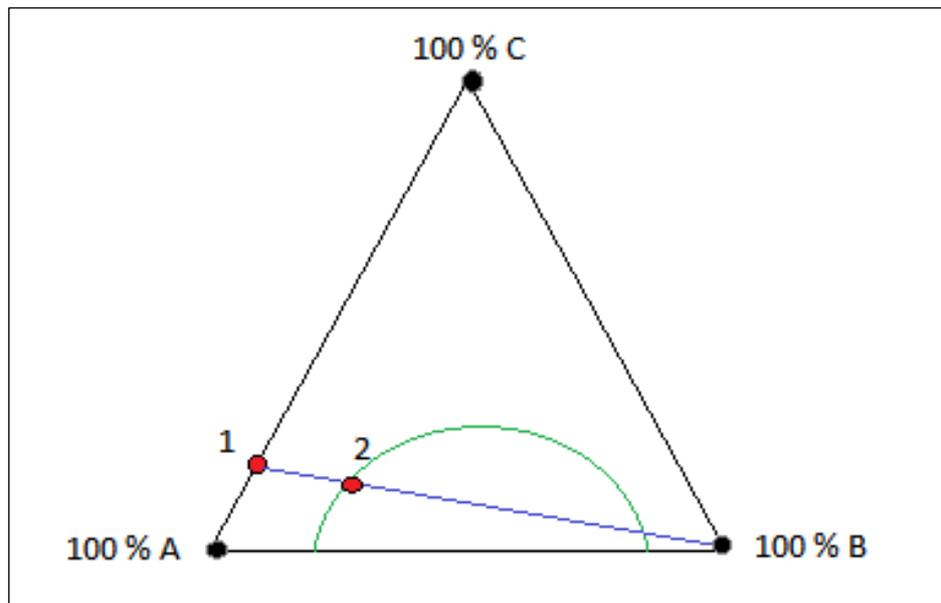
#### 4.3.1. *Determinação da curva binodal pelo método do ponto de névoa*

O método do ponto de névoa utilizado para a determinação da curva binodal foi proposto por Briggs e Comings (1943) e modificado por Letcher e colaboradores (1986). Esse método apresenta como vantagens o custo baixo e emprego de equipamentos mais simples, como o densímetro e o refratômetro. Entretanto, para a execução deste, requer bastante cuidado, minúcia e treinamento do experimentalista.

Primeiramente, é adicionada a uma célula de equilíbrio imersa em banho termostático a 25 °C uma quantidade conhecida de um composto. Para os sistemas desse trabalho, os componentes são a GVL ou o n-tetradecano. Utilizando-se uma seringa, goteja-se lentamente o outro composto até que se observa a formação de turbidez. É repetido o procedimento invertendo-se o composto gotejado, de forma que a GVL é gotejada em uma quantidade conhecida de n-tetradecano, e o n-tetradecano é gotejado também em uma quantidade conhecida de GVL até a formação de turbidez no sistema. Assim, após esse procedimento, obtém-se a composição dos binários. Os dados dos binários a temperatura de 25 °C foram obtidos a partir do trabalho de Corrêa e colaboradores (2019b).

Para a determinação do diagrama ternário, são preparadas misturas binárias conhecidas de dois dos compostos do sistema (soluto oxigenado + GVL + n-tetradecano) sob agitação constante e temperatura de 25 °C. Essa temperatura foi escolhida baseada no trabalho de Corrêa e colaboradores (2017) que demonstrou pouca variação da solubilidade da GVL em n-tetradecano, com a temperatura variando entre 15 e 60 °C. Dessa maneira, para diminuir gastos energéticos do processo optou-se pela temperatura ambiente. Após a preparação das misturas binárias, goteja-se lentamente o terceiro composto, sendo ele o responsável por ocasionar a diminuição da solubilidade e posterior separação de fases, até se observar que o conteúdo da célula apresentou turbidez. A turbidez indica que uma nova fase está se formando no sistema. As massas iniciais e finais das seringas são anotadas durante todo o processo de adição. Portanto, a composição da mistura na célula é conhecida.

**Figura 5.** Descrição do método do ponto de névoa. A e B são compostos parcialmente miscíveis, formando uma região bifásica. Partindo-se de 1 (solução binária de A e C) goteja-se o composto B, que causa diminuição da miscibilidade, seguindo o caminho indicado pela linha azul. Ao observar-se turbidez, indicado em 2, é encontrado 1 ponto pertencente a curva binodal. Fonte: Próprio autor.



Após essa etapa, para evitar a posterior separação de fases durante a retirada da mistura da célula, goteja-se uma gota do soluto, composto que irá aumentar a solubilidade da mistura. Essa possível separação de fases que pode ocorrer ao se realizar as medidas nos equipamentos (densímetro e refratômetro) é ocasionada pela diferença de temperatura do meio externo em relação à temperatura do interior da célula. Por fim, retira-se a mistura da célula com o auxílio de uma seringa e realiza-se a medida da massa específica em triplicata, utilizando cerca de 1 g de amostra, no densímetro. Também são feitas medidas em triplicata do índice de refração no refratômetro à 25 °C.

O procedimento de preparo dos pontos da curva binodal é realizado para pelo menos 7 pontos (e suas duplicatas) de cada lado da curva. A medida da massa específica e índice de refração dos pontos da curva binodal são feitos para posterior determinação das linhas de amarração pelo método indireto de Oliveira e Aznar (2010). Esse método se baseia na construção de curvas de calibração das propriedades físicas em função da composição das misturas turvas pertencentes à curva binodal.

### 4.3.2. *Preparo de pontos de mistura e determinação das linhas de amarração*

Com os pontos da curva binodal já plotados em um diagrama ternário, escolhem-se e preparam-se ao menos 6 pontos de mistura dentro da região bifásica. As misturas, cujas composições são previamente planejadas, são preparadas com o auxílio da balança, pesando-se a seringa antes e após a adição do composto na célula de equilíbrio. Após a adição, a mistura é agitada por 30 minutos e deixada em repouso por pelo menos 12 h. Decorrido esse período, alíquotas das fases são retiradas com o auxílio de uma seringa e são medidas as propriedades conforme foi descrito na seção 4.3.1. As propriedades físicas, massa específica e índice de refração, foram relacionadas à composição das fases retiradas a partir do método indireto de Oliveira e Aznar (2010). Assim, com a determinação da composição por esse método das duas fases formadas tem-se a inclinação das linhas de amarração correspondentes à cada ponto de mistura do sistema.

## 4.4. Metodologia computacional

### 4.4.1. *Construção de curvas de calibração a partir de modelagem matemática*

Após obterem-se os pontos pertencentes à curva binodal, a composição destes pode ser relacionada às propriedades físicas da mistura, como a massa específica, o índice de refração ou a velocidade do som (OLIVEIRA; AZNAR, 2010). Assim, os valores de massa específica e índice de refração medidos são correlacionados às composições dos pontos a partir de funções matemáticas. Estas são delineadas a partir de *softwares* especializados, como o *Statistica*® v.8, utilizado nesse trabalho com um intervalo de confiança de 95%. A metodologia utilizada na modelagem matemática consistiu na determinação de funções genéricas,  $f_1$  e  $f_2$ , conforme mostram as Equações 19 e 20.

$$\rho = f_1(w_3) \quad (19)$$

$$w_1 = f_2(w_3) \quad (20)$$

Nessa equação,  $w_1$  e  $w_3$  correspondem às frações mássicas do composto 1 (soluto oxigenado) e 3 (n-tetradecano), respectivamente, sendo que as funções ( $f_1$  e  $f_2$ ) não possuem significado físico atrelado. No processo de obtenção dessas funções são fatores importantes os

valores e as incertezas dos parâmetros, bem como o ajuste da curva aos pontos. Essas variáveis irão afetar diretamente as incertezas das frações mássicas calculadas (Apêndice A), cujos valores devem ser os menores possíveis.

#### 4.4.2. *Quantificação das fases em equilíbrio*

Para a obtenção das composições das fases, foram medidas as propriedades massa específica e índice de refração, tanto da fase extrato, quanto da fase refinado. Assim, com base nas Equações 19 e 20 obtidas para cada sistema, estabeleceu-se um problema de otimização para cada ponto de mistura preparado utilizando a ferramenta *Solver*, pertencente ao programa *Excel*®. Para tal, minimizou-se a soma da diferença quadrática entre a densidade calculada (Equação 19) e a experimental, variando-se a composição de n-tetradecano nas fases extrato e refinado. Além disso, estabeleceu-se como restrição que a distância ( $h$ ) da linha de amarração gerada ao ponto de mistura fosse menor que 0,005, permitindo que essa distância tenha flexibilidade para abarcar possíveis incertezas inerentes a todo procedimento experimental e ao mesmo tempo, garantindo a qualidade dos dados experimentais. Na próxima seção será explicado com maior detalhe como essa distância é calculada.

#### 4.4.3. *Qualidade dos dados experimentais*

As informações de equilíbrio líquido-líquido não podem ser avaliadas utilizando-se os testes de consistência termodinâmica derivados da equação de Gibbs-Duhem, utilizados por exemplo, para o equilíbrio líquido-vapor. Assim, os dados de equilíbrio líquido-líquido são normalmente submetidos a testes semi-empíricos como os de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1942). As Equações 21 e 22 correspondem, respectivamente, aos testes de Hand e ao de Othmer-Tobias (CARTINI; CORI; RAGAINI, 1978).

$$\log \frac{w_{32}}{w_{22}} = k_H \log \frac{w_{31}}{w_{11}} + c_H \quad (21)$$

$$\log \frac{1-w_{22}}{w_{22}} = k_{OT} \log \frac{1-w_{11}}{w_{11}} + c_{OT} \quad (22)$$

Nas Equações 21 e 22,  $w_{ij}$  representa a fração mássica do componente  $i$  na fase rica em  $j$  e  $k_H$ ,  $c_H$ ,  $k_{OT}$  e  $c_{OT}$  são constantes. A Equação 21 é apropriada quando os componentes 1 e 2 são pouco solúveis e o soluto (componente 3) está presente em baixa concentração nas duas fases (TREYBAL, 1963). Já a Equação 22 tem base empírica e inclui sistemas além dos substancialmente imiscíveis (CARTINI; CORI; RAGAINI, 1978).

A qualidade dos dados utilizando-se essas correlações é avaliada a partir do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da curva pelo método de regressão de mínimos quadrados, com base no ajuste linear realizado na aplicação das Equações 21 e 22.

Além desses dois métodos, há uma abordagem algébrica que considera a distância ( $h$ ) da linha de amarração ao ponto de mistura que gerou as duas fases (ANTON; RORRES, 2005). As expressões correspondentes a essa metodologia, estão indicadas nas Equações 23, 24, 25 e 26.

$$h = \frac{|aw_{solvente}^{MI} + bw_{soluto}^{MI} + c|}{\sqrt{a^2 + b^2}} \quad (23)$$

$$a = w_{soluto}^I - w_{soluto}^{II} \quad (24)$$

$$b = w_{solvente}^{II} - w_{solvente}^I \quad (25)$$

$$c = w_{solvente}^I w_{soluto}^{II} - w_{solvente}^{II} w_{soluto}^I \quad (26)$$

Sendo nessas equações,  $MI$  a mistura inicial que dará origem às fases,  $w_i^j$  a fração mássica do componente  $i$  na fase  $j$  (I – refinado, II-extrato).

#### 4.4.4. Modelagem termodinâmica utilizando o software Aspen Plus® v.10

A modelagem termodinâmica tem como base a tendência de um sistema a evoluir espontaneamente para um estado que minimize a energia de Gibbs. Quando há separação de fases, pode-se concluir que esta separação foi ocasionada porque a configuração de duas fases líquidas, ao invés de uma, irá conduzir a uma energia de Gibbs do sistema menor. Assim, nesse caso, se estabelece o equilíbrio líquido-líquido de fases (KORETSKY, 2007).

Posta a extensa aplicabilidade e eficiência dos modelos NRTL e UNIQUAC na descrição dos dados de equilíbrio líquido-líquido de misturas altamente não-ideais, estes foram escolhidos para a modelagem termodinâmica dos sistemas do projeto de mestrado. Os parâmetros de

interação binária foram obtidos utilizando-se o software Aspen Plus® v.10, configurado no modo regressão. As equações utilizadas no simulador para os modelos NRTL e UNIQUAC, as quais podem ser facilmente encontradas utilizando a ferramenta “*Help*” do programa, estão representadas nas Equações 27 e 28, respectivamente.

$$\tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}; \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (27)$$

$$\ln \tau_{ij} = c_{ij} + \frac{d_{ij}}{T}; \ln \tau_{ii} = \ln \tau_{jj} = 0 \quad (28)$$

Para o par GVL + n-tetradecano, os dados dos parâmetros binários utilizados foram obtidos do trabalho de Corrêa e colaboradores (2019b), para ambos os modelos. Assim, como a temperatura foi constante durante os experimentos, foram regredidos os parâmetros  $b_{ij}$  para o modelo NRTL, e  $d_{ij}$  para o UNIQUAC, sendo a utilização desses parâmetros adequada quando o banco de dados é obtido a uma única temperatura. Ademais, os parâmetros de volume ( $r$ ) e área superficial ( $q$ ), aplicados na Equação 15, são calculados facilmente pelo programa *Aspen Plus*, com base nas moléculas dos reagentes.

O ajuste de parâmetros foi feito usando as configurações do algoritmo pré-selecionadas no simulador, sendo elas o método de inicialização de Deming e o algoritmo de Britt-Luecke para a minimização da função objetivo com o critério de máxima verossimilhança. A função objetivo está indicada na Equação 29.

$$FO = \sum_k \left[ \left( \frac{T_k^{calc} - T_k^{exp}}{s_T} \right)^2 + \sum_{ij} \left( \frac{x_{i,j,k}^{calc} - x_{i,j,k}^{exp}}{s_{x_{i,j,k}}} \right)^2 \right] \quad (29)$$

Nessa equação,  $i$ ,  $j$  e  $k$  correspondem aos números de componentes, fases e linhas de amarração, respectivamente. A temperatura é indicada por  $T$ , a composição por  $x$  e o desvio padrão da variável por  $s$ .

#### 4.4.5. Flash líquido-líquido no programa Aspen Plus® v.10

Para a execução do flash líquido-líquido foram utilizados blocos *decanter*, disponibilizados pelo programa Aspen Plus® v.10. As correntes de entrada utilizadas nos blocos corresponderam aos pontos de mistura experimentais na região bifásica, nas condições de temperatura e pressão de 25 °C e 1 atm. Os blocos *decanter* fornecem as duas correntes resultantes da simulação de

um flash líquido-líquido, utilizando os parâmetros dos modelos regredidos para o cálculo das composições. Assim, foi verificado se de fato ocorreu separação das fases e se o valor das composições estimadas pelo modelo é coerente com as composições calculadas a partir da modelagem matemática dos dados experimentais.

#### 4.4.6. Cálculo do desvio global

Os dados experimentais e calculados a partir dos modelos foram comparados em termos de desvios absolutos médios (DAM), calculados a partir da Equação 30.

$$\delta_w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^P [w_{i,n}^{I,exp} - w_{i,n}^{I,calc}]^2 + [w_{i,n}^{II,exp} - w_{i,n}^{II,calc}]^2}{2NP}} \quad (30)$$

Na Equação 30,  $N$  é o número de linhas de amarração em cada sistema,  $P$  é o número de componentes do sistema,  $w_{i,n}$  é a fração molar do componente  $i$  na linha de amarração  $N$ , e por fim,  $I$  e  $II$  indicam as duas fases formadas.

## 5. RESULTADOS

### 5.1.1. Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido

Visando a obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido para o projeto de futuros processos de extração líquido-líquido na separação de compostos oxigenados empregando a GVL como solvente, foram construídos quatro diagramas de fases. Com base na metodologia do ponto de névoa, foram obtidos diagramas do Tipo I representados na Figura 6, com apenas uma região bifásica atribuída ao par GVL+ n-tetradecano. Apesar de demandar bastante cuidado e minúcia do experimentalista, a metodologia utilizada se demonstrou muito eficaz no processo de obtenção da curva binodal. As fases formadas, em geral, possuíram coloração transparente, sendo necessária bastante atenção durante a realização dos experimentos. A Tabela 5 traz os dados dos binários GVL + n-tetradecano, enquanto as Tabelas 6, 7, 8 e 9 apresentam os dados experimentais da curva binodal para os sistemas GVL + n-tetradecano + (1-heptanol, propanona, 2-butanona ou 2-heptanona), respectivamente. Nessas tabelas,  $\rho$  indica a massa específica,  $\eta$  o índice de refração,  $w_i$  as frações mássicas e  $u$  a incerteza da medida.

**Tabela 5.** Dados experimentais para os binários GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm (CÔRREA; SOARES, CERIANI, 2019b) \*.

$w_2$	$w_3$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$\eta$	$u(\eta)$ (.10 <sup>4</sup> )
0,9824	0,0176	1,04244	3	1,4310	0
0,9825	0,0175	1,04243	9	1,4311	0
0,0175	0,9825	0,76237	6	1,4267	0
0,0174	0,9826	0,76244	1	1,4267	0

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela 6.** Dados experimentais da curva binodal obtidos para o sistema 1-heptanol (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm.\*

$w_1$	$w_2$	$w_3$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$\eta$	$u(\eta)$ (.10 <sup>4</sup> )
0,2612	0,2524	0,4864	0,83197	28	1,4250	0
0,2599	0,2598	0,4803	0,83136	226	1,4255	1
0,1801	0,1248	0,6951	0,79497	11	1,4253	0
0,1775	0,1240	0,6985	0,79473	3	1,4253	1
0,0976	0,0657	0,8368	0,77715	17	1,4250	0
0,0997	0,0659	0,8344	0,77739	3	1,4257	1
0,1426	0,0955	0,7618	0,78613	8	1,4255	0
0,1385	0,0911	0,7705	0,78535	5	1,4255	0
0,0507	0,0435	0,9058	0,76957	2	1,4261	0
0,0526	0,0453	0,9021	0,77027	5	1,4261	0
0,2102	0,1654	0,6244	0,80643	44	1,4251	1
0,2119	0,1642	0,6239	0,80600	19	1,4251	1
0,0976	0,8641	0,0383	1,00579	0	1,4290	0
0,0968	0,8645	0,0387	1,00446	3	1,4290	0
0,2541	0,5862	0,1597	0,92317	3	1,4263	1
0,2543	0,5882	0,1575	0,92371	3	1,4263	1
0,1861	0,7356	0,0782	0,96684	8	1,4275	0
0,1866	0,7354	0,0781	0,96661	4	1,4275	0
0,1451	0,7992	0,0557	0,98554	4	1,4282	0
0,1438	0,8026	0,0536	0,98652	3	1,4283	0
0,2249	0,6681	0,1070	0,94712	1	1,4268	0
0,2248	0,6657	0,1095	0,94634	2	1,4269	0
0,0516	0,9226	0,0258	1,02313	1	1,4300	0
0,0500	0,9249	0,0251	1,02349	1	1,4300	0

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela 7.** Dados experimentais da curva binodal obtidos para o sistema propanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm.\*

$w_1$	$w_2$	$w_3$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$\eta$	$u(\eta)$ (.10 <sup>4</sup> )
0,0997	0,0249	0,8754	0,76330	2	1,4198	2
0,0994	0,0237	0,8769	0,76316	2	1,4201	4
0,1964	0,0247	0,7789	0,76430	10	1,3804	17
0,1961	0,0254	0,7785	0,76441	9	1,4124	1
0,2944	0,0251	0,6806	0,76624	6	1,3766	4
0,2945	0,0250	0,6805	0,76616	0	1,3765	3
0,3903	0,0277	0,5820	0,76999	8	1,3774	5
0,3903	0,0276	0,5820	0,76912	1	1,3751	1
0,4841	0,0356	0,4803	0,77334	1	1,3759	1
0,4821	0,0349	0,4829	0,77309	1	1,3800	7
0,5691	0,0541	0,3768	0,78043	2	1,3807	3
0,5675	0,0549	0,3776	0,78060	0	1,3806	3
0,0203	0,0188	0,9609	0,76223	9	1,4251	0
0,0400	0,0200	0,9399	0,76243	9	1,4234	2
0,0591	0,0215	0,9194	0,76271	9	1,4223	1
0,0800	0,0222	0,8978	0,76277	9	1,4212	3
0,1173	0,0219	0,8608	0,76289	9	1,4182	4
0,1566	0,0219	0,8215	0,76318	9	1,4152	6
0,1945	0,7733	0,0322	0,97806	5	1,4150	2
0,1948	0,7734	0,0318	0,97800	2	1,4149	3
0,2873	0,6679	0,0449	0,94729	1	1,4079	1
0,2873	0,6682	0,0444	0,94755	3	1,4077	2
0,3763	0,5632	0,0605	0,91756	4	1,4019	3
0,3766	0,5635	0,0599	0,91748	8	1,4022	2
0,4620	0,4569	0,0811	0,88893	6	1,3957	4
0,4620	0,4566	0,0813	0,88854	4	1,3959	3
0,1464	0,8269	0,0267	0,99334	1	1,4203	2
0,2414	0,7210	0,0377	0,96241	1	1,4115	5
0,3319	0,6166	0,0515	0,93200	1	1,4043	4

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela 8.** Dados experimentais da curva binodal obtidos para o sistema 2-butanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm.\*

$w_1$	$w_2$	$w_3$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$\eta$	$u(\eta)$ (.10 <sup>4</sup> )
0,1012	0,0429	0,8559	0,76938	1	1,4206	2
0,1012	0,0432	0,8557	0,76950	1	1,4208	1
0,1855	0,0823	0,7322	0,78150	2	1,4059	6
0,1864	0,0831	0,7304	0,78095	4	1,4056	1
0,2623	0,1307	0,6071	0,79484	1	1,4053	1
0,2629	0,1296	0,6075	0,79488	3	1,4081	61
0,3811	0,2380	0,3808	0,82755	2	1,4034	2
0,3810	0,2381	0,3810	0,82746	3	1,4060	6
0,3262	0,1874	0,4865	0,81168	2	1,4064	5
0,3264	0,1871	0,4865	0,81156	1	1,4062	1
0,0512	0,0288	0,9200	0,76511	1	1,4236	1
0,0519	0,0274	0,9207	0,76500	2	1,4064	5
0,0217	0,0238	0,9546	0,76340	1	1,4254	0
0,0405	0,0251	0,9344	0,76438	0	1,4242	1
0,0597	0,0294	0,9107	0,76581	0	1,4231	1
0,0795	0,0374	0,8831	0,76770	2	1,4217	3
0,0983	0,8701	0,0317	1,00861	5	1,4249	1
0,0991	0,8699	0,0310	1,00830	3	1,4248	1
0,1930	0,7639	0,0432	0,97702	1	1,4195	1
0,1937	0,7639	0,0424	0,97705	2	1,4193	1
0,2807	0,6498	0,0695	0,94473	2	1,4140	2
0,2806	0,6509	0,0684	0,94464	4	1,4142	2
0,3575	0,5346	0,1079	0,91205	4	1,4101	4
0,3574	0,5348	0,1078	0,91228	2	1,4096	1
0,0502	0,9255	0,0243	1,02491	1	1,4278	0
0,0504	0,9261	0,0235	1,02433	4	1,4277	0
0,4071	0,4053	0,1876	0,87548	1	1,4061	0
0,4072	0,4049	0,1878	0,87520	2	1,4061	1

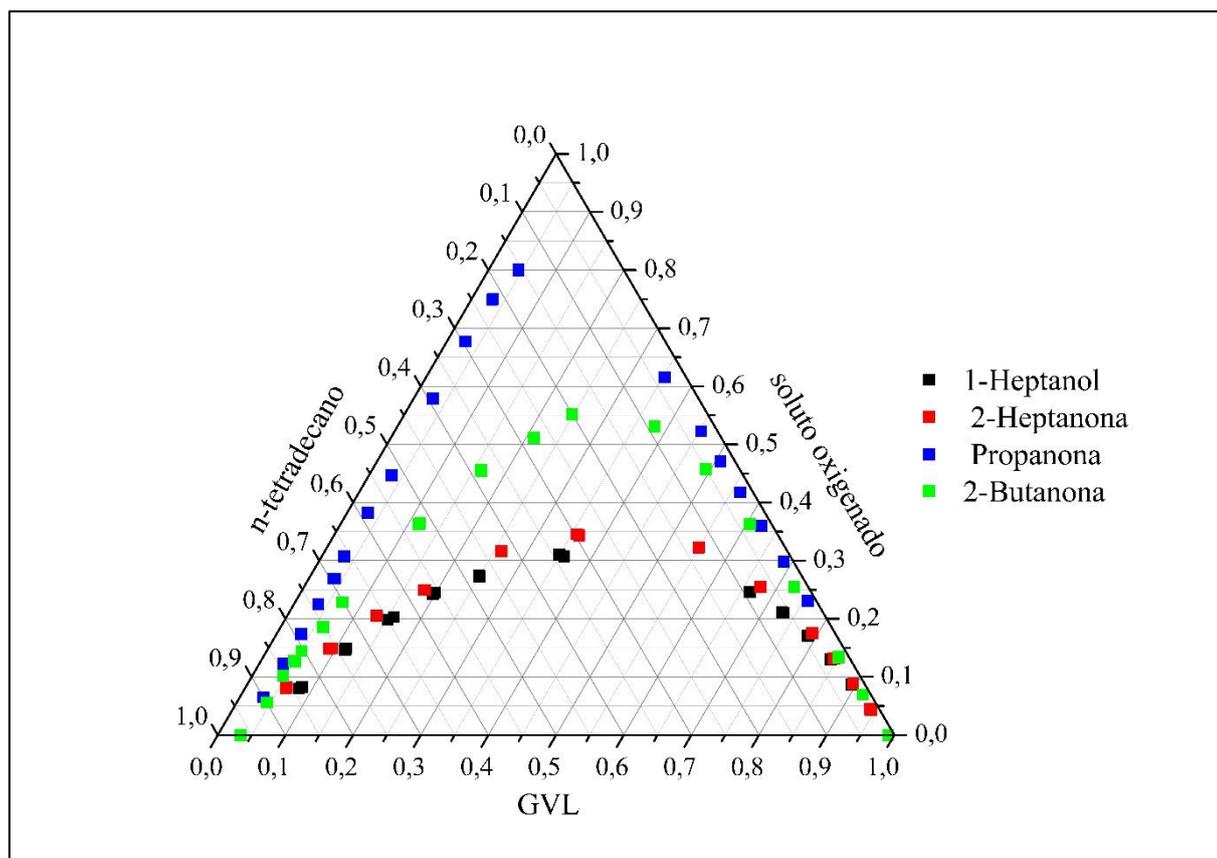
\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05^\circ\text{C}$ ;  $u(p) = 0,005 \text{ atm}$ ;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela 9.** Dados experimentais da curva binodal obtidos para o sistema 2-heptanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm.\*

$w_1$	$w_2$	$w_3$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ (10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$\eta$	$u(\eta)$ (.10 <sup>4</sup> )
0,1783	0,1125	0,7091	0,78930	6	1,4222	1
0,1785	0,1142	0,7073	0,78981	6	1,4223	1
0,0959	0,0511	0,8529	0,77430	6	1,4243	1
0,0963	0,0533	0,8503	0,77287	17	1,4244	2
0,2471	0,1787	0,5742	0,80934	0	1,4207	0
0,2469	0,1796	0,5735	0,81025	25	1,4210	3
0,2929	0,2714	0,4357	0,83601	0	1,4203	0
0,2939	0,2672	0,4388	0,83509	6	1,4202	1
0,0495	0,0327	0,9178	0,76678	0	1,4254	0
0,0507	0,0322	0,9171	0,76703	0	1,4253	0
0,1392	0,0793	0,7815	0,78109	15	1,4235	2
0,1393	0,0790	0,7817	0,78061	6	1,4233	1
0,0980	0,8695	0,0325	1,00768	0	1,4280	0
0,0976	0,8701	0,0323	1,00786	0	1,4280	0
0,0500	0,9247	0,0253	1,02444	6	1,4294	1
0,0486	0,9267	0,0247	1,02478	0	1,4294	0
0,1440	0,8104	0,0456	0,99042	6	1,4266	1
0,1439	0,8118	0,0444	0,99065	6	1,4265	1
0,2628	0,6105	0,1267	0,93213	6	1,4229	1
0,2620	0,6095	0,1285	0,93275	0	1,4229	0
0,1888	0,7480	0,0633	0,97210	0	1,4253	0
0,1884	0,7491	0,0625	0,97333	0	1,4252	0
0,3135	0,4691	0,2174	0,89123	0	1,4210	0
0,3149	0,4706	0,2145	0,89205	0	1,4210	0

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Figura 6.** Comparação das curvas bimodais geradas pelos sistemas: solutos oxigenados (1-heptanol, propanona, 2-butanona ou 2-heptanona) + GVL + n-tetradecano a 25 °C.



Pela análise da Figura 6, percebe-se visualmente que a região de separação diminui com o aumento da cadeia apolar do composto oxigenado. Assim, tem-se que a propanona é o soluto que resultou na maior região bifásica e por sua vez, o composto 1-heptanol gerou a menor região. Para compostos com o mesmo número de carbonos na cadeia apolar, sendo eles o 1-heptanol e a 2-heptanona, observa-se que a cetona resultou em uma maior região de separação de fases, sendo que o álcool aumentou ligeiramente a miscibilidade dos compostos GVL e n-tetradecano.

Os resultados enunciados no parágrafo anterior são consonantes com os obtidos por Corrêa e colaboradores (2019b). Assim, com o aumento da cadeia apolar aumenta-se a miscibilidade total do sistema. Comparando-se compostos de mesmo número de carbonos, mas de funções orgânicas distintas, tem-se que a 2-heptanona (cetona) apresentou região bifásica maior que o composto 1-heptanol (álcool). Outra comparação que pode ser feita é entre o ácido butanoico (ácido carboxílico), um dos solutos do trabalho de Corrêa e colaboradores (2019b), e a 2-butanona (cetona). O ácido proporcionou região de separação menor que a obtida para a cetona

de mesmo número de carbonos, a 2-butanona. Assim, utilizando como critério de classificação as diferentes funções orgânicas com o mesmo tamanho da cadeia apolar, tem-se que cetonas geram regiões bifásicas maiores que álcoois e ácidos carboxílicos. Portanto, na presença de GVL e n-tetradecano, a propanona resultou na maior região de separação de fases e por consequência, é o sistema que apresentou a menor região de miscibilidade total entre os compostos.

### 5.1.2. Modelagem matemática dos dados experimentais

Após a obtenção experimental dos dados das Tabelas 6, 7, 8 e 9, as frações mássicas de n-tetradecano ( $w_3$ ) foram correlacionadas às massas específicas medidas, e em seguida, as frações mássicas dos solutos oxigenados (1-heptanol, propanona, 2-butanona ou 2-heptanona) ( $w_1$ ) às frações mássicas de n-tetradecano. Assim, as Equações 31 a 44, organizadas nas Tabelas 10 a 13, representam respectivamente os sistemas (1-heptanol, propanona, 2-butanona ou 2-heptanona) + GVL + n-tetradecano. Essas equações, e os ajustes calculados a partir delas, foram alcançados utilizando o programa *Statistica*® v.8. Nas expressões, o subscrito  $E$  indica as frações calculadas da curva binodal que representam a fase extrato (rica no solvente GVL) e o subscrito  $R$ , por sua vez, indica a fase refinado (rica em n-tetradecano).

**Tabela 10.** Equações utilizadas para modelar os dados de massa específica e frações mássicas da curva binodal do sistema 1-heptanol + GVL + n-tetradecano.

<b>Dados da curva binodal utilizados</b>	<b>Equações para modelagem dos dados experimentais</b>
Ambos lados	$\rho(w_3) = 0,79 - a * \ln(b * w_3^{2,7375} + a * w_3)$ (31)
Lado rico em GVL	$w_{1E}(w_{3E}) = c - d * \exp(c * w_{3E}^{-0,7444})$ (32)
Lado rico em tetradecano	$w_{1R}(w_{3R}) = e - f * \exp(e * w_{3R}^{2,9293})$ (33)

**Tabela 11.** Equações utilizadas para modelar os dados de massa específica e frações mássicas da curva binodal do sistema propanona + GVL + n-tetradecano.

<b>Dados da curva binodal utilizados</b>	<b>Equações para modelagem dos dados experimentais</b>
Lado rico em GVL	$\rho(w_{3E}) = 0,09 - a * \ln(a * w_{3E}^{0,7340} - a * w_{3E})$ (34)
Lado rico em n-tetradecano	$\rho(w_{3R}) = 0,35 - b * \ln(c * w_{3R}^{0,9860} - b * w_{3R})$ (35)
Lado rico em GVL	$w_{1E}(w_{3E}) = d - e * \exp(d * w_{3E}^{-0,0950} - w_{3E})$ (36)
Lado rico em n-tetradecano	$w_{1R}(w_{3R}) = f - g * \exp(f * w_{3R}^{1,8017})$ (37)

**Tabela 12.** Equações utilizadas para modelar os dados de massa específica e frações mássicas da curva binodal do sistema 2-butanona + GVL + n-tetradecano.

<b>Dados da curva binodal utilizados</b>	<b>Equações para modelagem dos dados experimentais</b>
Lado rico em GVL	$\rho(w_{3E}) = 0,8 - a * \ln(b * w_{3E}^{0,8000} + a * w_{3E})$ (38)
Lado rico em n-tetradecano	$\rho(w_{3R}) = 0,8 - c * \ln(d * w_{3R}^{0,9990} + c * w_{3R})$ (39)
Lado rico em GVL	$w_{1E}(w_{3E}) = e - f * \exp(e * w_{3E}^{-1,4900})$ (40)
Lado rico em n-tetradecano	$w_1(w_{3R}) = g - h * \exp(g * w_{3R}^{0,9000})$ (41)

**Tabela 13.** Equações utilizadas para modelar os dados de massa específica e frações mássicas da curva binodal do sistema 2-heptanona + GVL + n-tetradecano.

<b>Dados da curva binodal utilizados</b>	<b>Equações para modelagem dos dados experimentais</b>
Ambos lados	$\rho(w_3) = 0,7 - a * \ln(b * w_3^{2,2000} + a * w_3)$ (42)
Lado rico em GVL	$w_{1E}(w_{3E}) = c - d * \exp(c * w_{3E}^{-0,1150})$ (43)
Lado rico em n-tetradecano	$w_{1R}(w_{3R}) = e - f * \exp(e * w_{3R}^{2,7800})$ (44)

Para a regressão dos parâmetros e obtenção das suas incertezas também o *software Statistica®* v.8 foi utilizado. Os valores estão representados na Tabela 14. O método utilizado para as regressões foi o de mínimos quadrados e o método de estimativa foi de Levenberg-Marquardt.

**Tabela 14.** Valores dos parâmetros regredidos e suas incertezas (em parênteses) utilizando as Equações 31 a 44 dos sistemas: soluto oxigenado (1-heptanol, propanona, 2-butanona ou 2-heptanona) + GVL + n-tetradecano. As colunas representam o soluto oxigenado de cada sistema e seus parâmetros obtidos a partir do *software Statistica®* v.8.

<b>Parâmetro</b>	<b>1-Heptanol</b>	<b>Propanona</b>	<b>2-Butanona</b>	<b>2-Heptanona</b>
<b>a</b>	0,0336 (0,0001)	0,1889 (0,0002)	0,0873 (0,0001)	0,04861 (0,00009)
<b>b</b>	2,27 (0,04)	0,05841 (0,00005)	1,501 (0,006)	0,253 (0,003)
<b>c</b>	-0,0839 (0,0007)	0,05927 (0,00006)	0,0709 (0,0006)	0,978 (0,004)
<b>d</b>	-0,473 (0,004)	1,507 (0,005)	1,699 (0,007)	0,2067 (0,0003)
<b>e</b>	-0,505 (0,001)	0,1677 (0,0005)	-0,0080 (0,0002)	-0,520 (0,002)
<b>f</b>	-0,813 (0,002)	-0,7278 (0,0007)	-0,456 (0,005)	-0,857 (0,003)
<b>g</b>	-	-1,471 (0,001)	0,932 (0,003)	-
<b>h</b>	-	-	0,3707 (0,0006)	-

Por fim, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram reportados, sendo que estes indicam a qualidade do ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos e estão expressos na Tabela 15.

**Tabela 15.** Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) calculados a partir do *software Statistica®* v.8 para os modelos matemáticos das Equações 31 a 44.

<b>Equação</b>	<b><math>R^2</math></b>
31	0,9997
32	0,9995
33	0,9999
34	0,9991
35	0,9988
36	0,9997
37	0,9999
38	0,9992
39	0,9993
40	0,9988
41	0,9998
42	0,9999
43	0,9994
44	0,9998

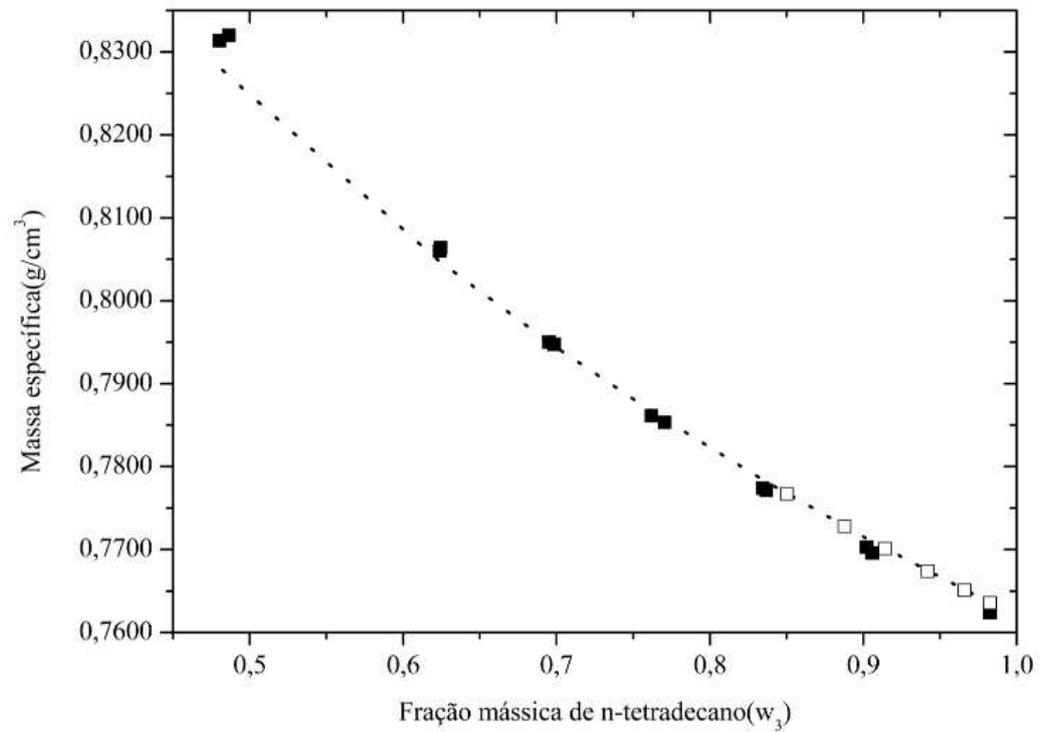
Analisando-se os dados da Tabela 15, percebe-se que os modelos matemáticos apresentados nas Equações 31 a 44 se adequaram muito bem aos dados experimentais, sendo a maioria dos coeficientes de determinação acima de 0,9990. Assim, as equações apresentadas nessa seção serviram de base para a quantificação das fases extrato e refinado, cujas origens são de pontos experimentais feitos dentro da região bifásica.

### **5.1.3. Quantificação das fases a partir do método indireto e avaliação das propriedades físicas**

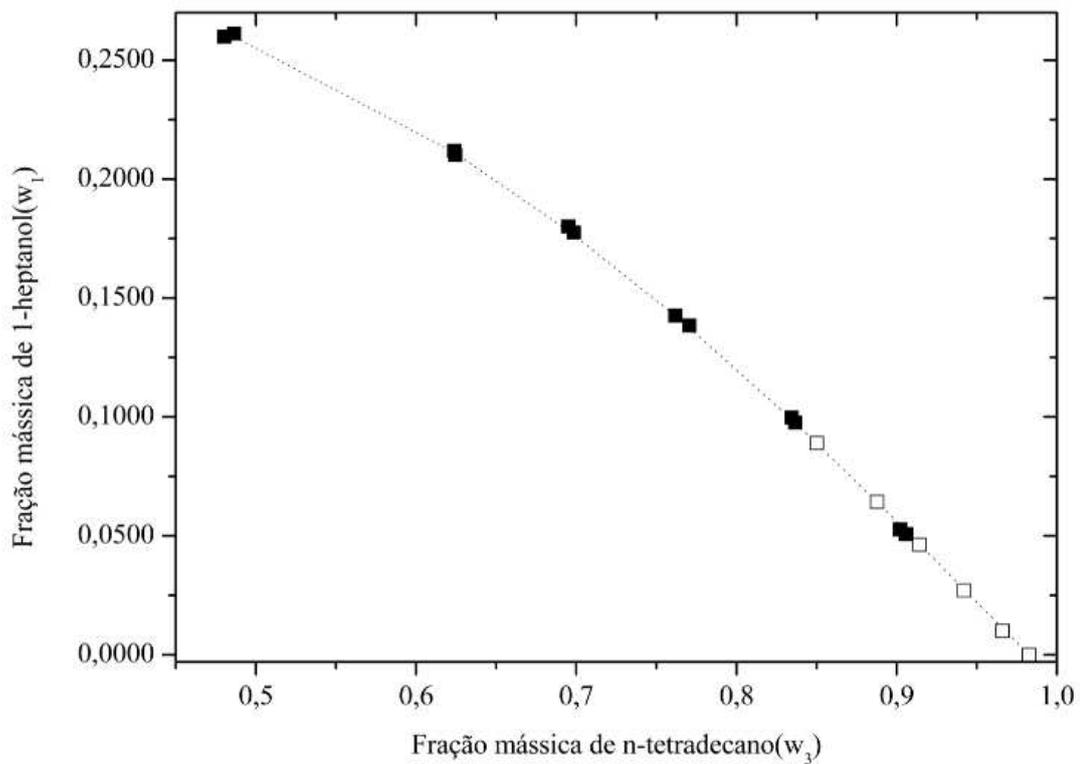
Dispondo das equações que correlacionam as massas específicas às frações mássicas de n-tetradecano e por sua vez, de equações que permitam obter a frações mássicas dos solutos oxigenados a partir das composições do diluente, pôde-se quantificar as fases produzidas a partir de pontos situados dentro da região bifásica. Em processos de extração líquido-líquido, esses pontos são conhecidos como pontos de mistura. Os pontos de mistura de cada sistema estão listados nas Tabelas C.1 a C.4 do Apêndice C. Nessas tabelas, também estão listadas as composições, calculadas com base nas Equações 31 a 44, das fases extrato e refinado para cada ponto de mistura feito, bem como as incertezas calculadas.

As Figuras 7 a 10 foram construídas visando a comparação das massas específicas experimentais e as calculadas a partir dos modelos matemáticos. Também foram comparadas as frações mássicas experimentais dos solutos oxigenados ( $w_1$ ) e as obtidas a partir dos modelos. Os pontos experimentais de referência para a construção desses gráficos corresponderam aos dados de pontos da curva binodal, porque há certeza das frações mássicas desses pontos, e como consequência, tem-se bons indicativos da eficiência dos modelos matemáticos no cálculo das composições das fases. As composições das fases extrato e refinado calculadas também foram plotadas nesses gráficos, para analisar se estas estavam dentro das curvas previstas pelos modelos.

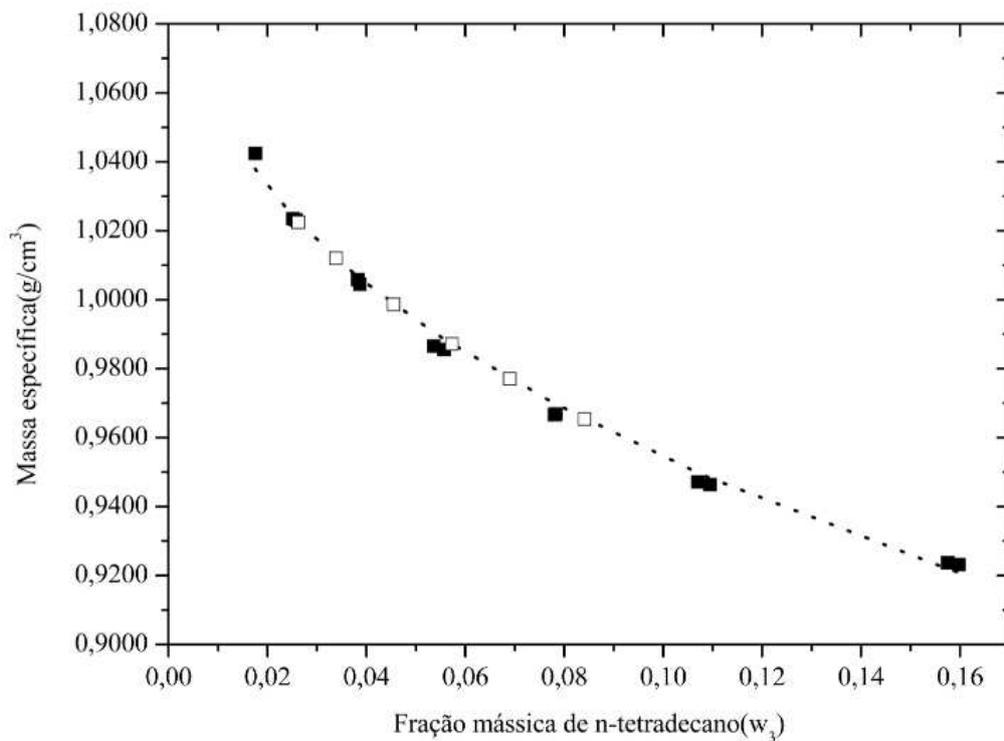
**Figura 7.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. massa específica para a curva binodal (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em n-tetradecano. Sistema 1-heptanol + GVL + n-tetradecano.



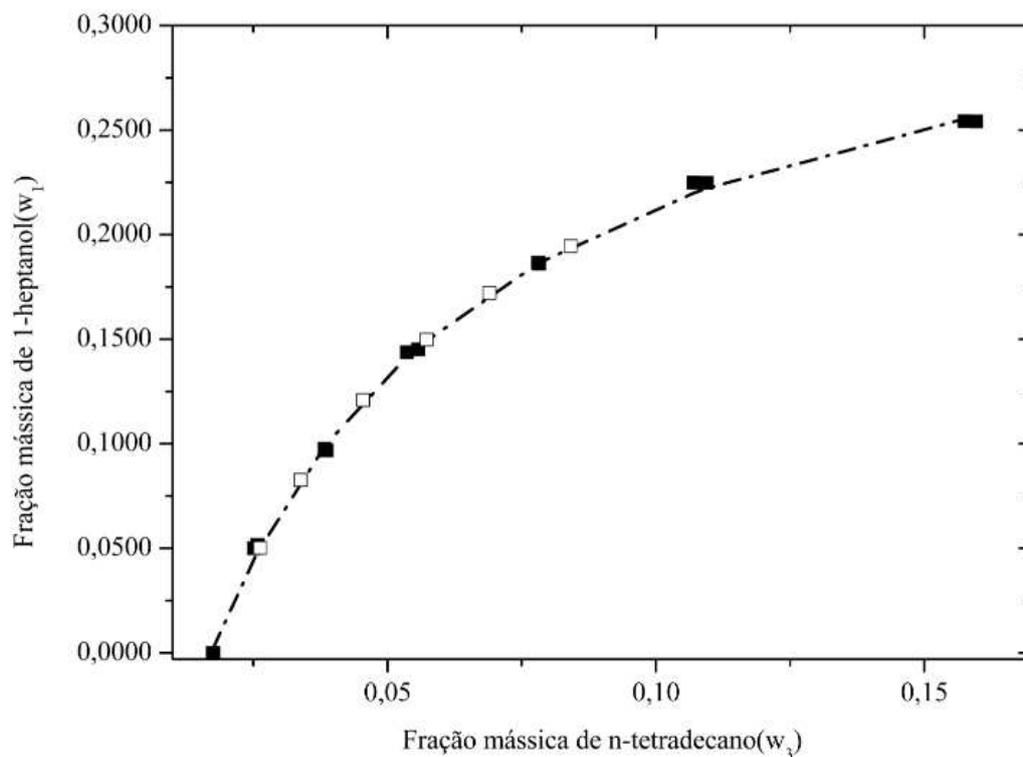
**Figura 8.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. fração mássica de 1-heptanol ( $w_1$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em n-tetradecano. Sistema 1-heptanol + GVL + n-tetradecano.



**Figura 9.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. massa específica para para a curva binodal (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em GVL. Sistema 1-heptanol + GVL + n-tetradecano.



**Figura 10.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. fração mássica de 1-heptanol ( $w_1$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em GVL. Sistema 1-heptanol + GVL + n-tetradecano.



Analisando os gráficos das Figuras 7 a 10 para o sistema 1-heptanol, além das Figuras D.1 a D.12 do Apêndice D que representam o restante dos sistemas, é indiscutível a eficiência do método indireto (OLIVEIRA; AZNAR, 2010) na utilização de propriedades físicas para quantificar as fases produzidas. Essa conclusão pode ser feita uma vez que os pontos dos gráficos estão baseados nas frações mássicas experimentais da curva binodal. Assim, a utilização do método indireto, com aplicação de modelagem matemática aos dados, foi justificada pelas figuras. Ademais, os gráficos fornecem visualmente outro indício de que os modelos desenvolvidos na parte de modelagem matemática são muito bons para os sistemas em questão, também pela proximidade dos dados experimentais aos modelados.

A grande vantagem da utilização do método indireto é que requer equipamentos mais simples, de mais fácil acesso e operação, que por exemplo, a cromatografia ou outros métodos de quantificação direta. Outra vantagem, é que a operação de, por exemplo, um densímetro pode ser substancialmente mais barata, não precisando de reagentes muito caros para a aferição. Portanto, os métodos indiretos de quantificação de fases são ferramentas valiosas para a quantificação do equilíbrio de fases quando o sistema permite tal utilização, ou seja, quando possui compostos com propriedades físicas não muito próximas. Sendo este caso da GVL e n-tetradecano, que possuem massas específicas distintas (1,04905 e 0,75908 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente).

#### **5.1.4. Qualidade dos dados experimentais**

Para verificar a qualidade dos dados de equilíbrio de fases de pontos experimentais dentro da região bifásica, foram utilizados os testes de qualidade de Hand (1930), Othmer e Tobias (1942) e o teste da distância ( $h$ ) do ponto de mistura à linha de amarração, aplicando conceitos de geometria analítica de Anton e Rorres (2005). As constantes e os coeficientes de determinação estão expressos na Tabela 16, enquanto os valores de  $h$  estão organizados na Tabela 17.

**Tabela 16.** Parâmetros e coeficientes de determinação dos testes de qualidade de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1942) para os sistemas (1-heptanol, propanona, 2-butanona ou 2-heptanona) + GVL + n-tetradecano.

Solutos	Hand			Othmer-Tobias		
	$k_H$	$C_H$	$R^2$	$k_{OT}$	$C_{OT}$	$R^2$
1-Heptanol	0,4590	-0,1235	0,9990	0,6748	0,1062	0,9990
Propanona	0,7207	0,397	0,9960	1,1194	0,7580	0,9718
2-Butanona	1,932	1,8371	0,8779	2,1103	1,7611	0,8801
2-Heptanona	1,1815	0,5384	0,9735	1,2625	0,4905	0,9764

**Tabela 17.** Distância  $h$  calculada pela metodologia de Anton e Rorres (2005) para cada linha de amarração gerada.

Solutos	Linhas de amarração	$h$
<b>1-Heptanol</b>	1	0,0009
	2	0,0029
	3	0,0001
	4	0,0021
	5	0,0008
	6	0,0010
<b>Propanona</b>	1	0,0050
	2	0,0050
	3	0,0050
	4	0,0046
	5	0,0050
	6	0,0007
<b>2-Butanona</b>	1	0,0040
	2	0,0027
	3	0,0070
	4	0,0090
	5	0,0090
	6	0,0070
	7	0,0055
<b>2-Heptanona</b>	1	0,0050
	2	0,0008
	3	0,0050
	4	0,0050
	5	0,0050
	6	0,0039
	7	0,0050

Pela análise da Tabela 16, nota-se que os coeficientes de determinação, tanto para o teste de Hand quanto para o de Othmer-Tobias, são bastante satisfatórios, sendo 0,8779 o menor valor encontrado e 75% dos valores são maiores que 0,9. Adicionalmente, as distâncias  $h$  enunciadas na Tabela 17 estão todas na terceira casa decimal. Assim, a distância do ponto de mistura à linha de amarração é bastante pequena, conforme é desejado.

No processo de otimização, usado para calcular a composição das fases a partir da ferramenta *Solver* do *software Excel*®, a restrição imposta para a distância foi de  $h < 0,005$  para todos os solutos, com exceção da 2-butanona, sendo que neste sistema específico a restrição aplicada foi de  $h < 0,009$ . É importante ressaltar, que embora essas distâncias tenham sido aplicadas como restrição, a maior parte delas (58 %) foi menor que a restrição aplicada. Essas características, somadas as outras apresentadas, reforçam a qualidade dos dados de equilíbrio de fases obtidos neste trabalho.

### 5.1.5. Seletividades e coeficientes de distribuição calculados

A partir dos dados experimentais das composições das fases calculados, foram calculadas as seletividades para cada sistema e suas incertezas. As equações utilizadas para o cálculo das incertezas das seletividades e dos coeficientes de partição foram as descritas no trabalho de May (2016). Os dados calculados relativos aos coeficientes de distribuição ( $k_i$ ) e seletividades ( $S_{ij}$ ) estão mostrados nas Tabelas 18 a 21.

**Tabela 18.** Seletividades e coeficientes de distribuição para cada linha de amarração (LA) do sistema 1-heptanol (1) +GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm.

<i>LA</i>	$k_1$	$u(k_1)$	$k_3$	$u(k_3)$	$S_{1/3}$	$u(S_{1/3})$
<b>1</b>	125	1560	0,027	0,001	4699	12
<b>2</b>	8	4	0,035	0,001	235,1	0,5
<b>3</b>	4,5	0,8	0,048	0,001	92,6	0,2
<b>4</b>	3,2	0,3	0,062	0,001	51,7	0,1
<b>5</b>	2,7	0,2	0,078	0,001	34,48	0,07
<b>6</b>	2,2	0,1	0,099	0,001	22,10	0,05

**Tabela 19.** Seletividades e coeficientes de distribuição para cada linha de amarração (LA) do sistema propanona (1) +GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm.

<i>LA</i>	<i>k<sub>1</sub></i>	<i>u (k<sub>1</sub>)</i>	<i>k<sub>3</sub></i>	<i>u (k<sub>3</sub>)</i>	<i>S<sub>1/3</sub></i>	<i>u (S<sub>1/3</sub>)</i>
<b>1</b>	6,2	0,9	0,027	0	241,4	0,1
<b>2</b>	5	2	0,031	0	175,7	0,3
<b>3</b>	4,8	0,5	0,038	0	124,6	0,1
<b>4</b>	11	13	0,021	0	543	1
<b>5</b>	3,6	0,1	0,056	0	63,29	0,03
<b>6</b>	2,77	0,08	0,066	0	42,05	0,03

**Tabela 20.** Seletividades e coeficientes de distribuição para cada linha de amarração (LA) do sistema 2-butanona (1) +GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm.

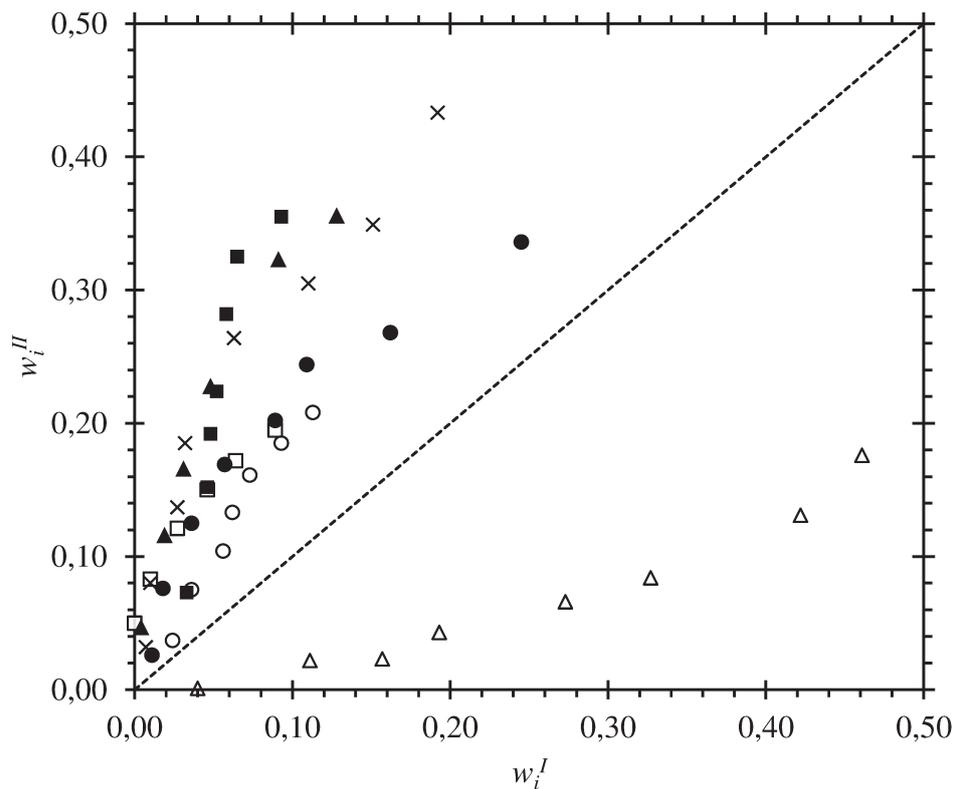
<i>LA</i>	<i>k<sub>1</sub></i>	<i>u (k<sub>1</sub>)</i>	<i>k<sub>3</sub></i>	<i>u (k<sub>3</sub>)</i>	<i>S<sub>1/3</sub></i>	<i>u (S<sub>1/3</sub>)</i>
<b>1</b>	3,3	0,3	0,041	0	79,9	0,1
<b>2</b>	2,2	0,3	0,029	0	76,8	0,1
<b>3</b>	4,3	0,4	0,055	0	77,17	0,09
<b>4</b>	4,9	0,4	0,073	0	67,08	0,08
<b>5</b>	5	0,4	0,094	0,001	52,95	0,08
<b>6</b>	3,8	0,2	0,122	0,001	31,06	0,04
<b>7</b>	3,9	0,4	0,048	0	82,14	0,09

**Tabela 21.** Seletividades e coeficientes de distribuição para cada linha de amarração (LA) do sistema 2-heptanona (1) +GVL (2) + n-tetradecano (3) a 25 °C e 1 atm.

<i>LA</i>	<i>k<sub>1</sub></i>	<i>u (k<sub>1</sub>)</i>	<i>k<sub>3</sub></i>	<i>u (k<sub>3</sub>)</i>	<i>S<sub>1/3</sub></i>	<i>u (S<sub>1/3</sub>)</i>
<b>1</b>	2,048	0,282	0,030	0	68, 2	0,1
<b>2</b>	2,163	0,169	0,047	0	46,14	0,08
<b>3</b>	1,988	0,099	0,073	0,001	27,13	0,05
<b>4</b>	1,528	0,335	0,023	0	65,8	0,2
<b>5</b>	1,879	0,179	0,038	0	49,77	0,09
<b>6</b>	2,218	0,144	0,060	0,001	37,76	0,06
<b>7</b>	1,837	0,073	0,093	0,001	19,77	0,04

Os valores dos coeficientes de distribuição obtidos para todos os sistemas foram todos acima de 1, indicando a maior afinidade dos solutos pela fase extrato, rica em GVL. Esse comportamento é desejado, visto que se trata da aplicação desse solvente verde em processos de extração líquido-líquido. A Figura 11 foi construída de forma a analisar a relação entre os coeficientes de distribuição e o tamanho da cadeia carbônica.

**Figura 11.** Comparação da distribuição do soluto entre a fase rica em n-tetradecano (I) e a fase rica em GVL (II) a 25 °C. Neste trabalho: 1-heptanol ( $\square$ ), propanona ( $\blacktriangle$ ), 2-butanona ( $\blacksquare$ ) e 2-heptanona ( $\circ$ ); Corrêa et al. (2019b): ácido butanoico ( $\times$ ), ácido hexanoico ( $\bullet$ ), miristato de metila ( $\triangle$ ).

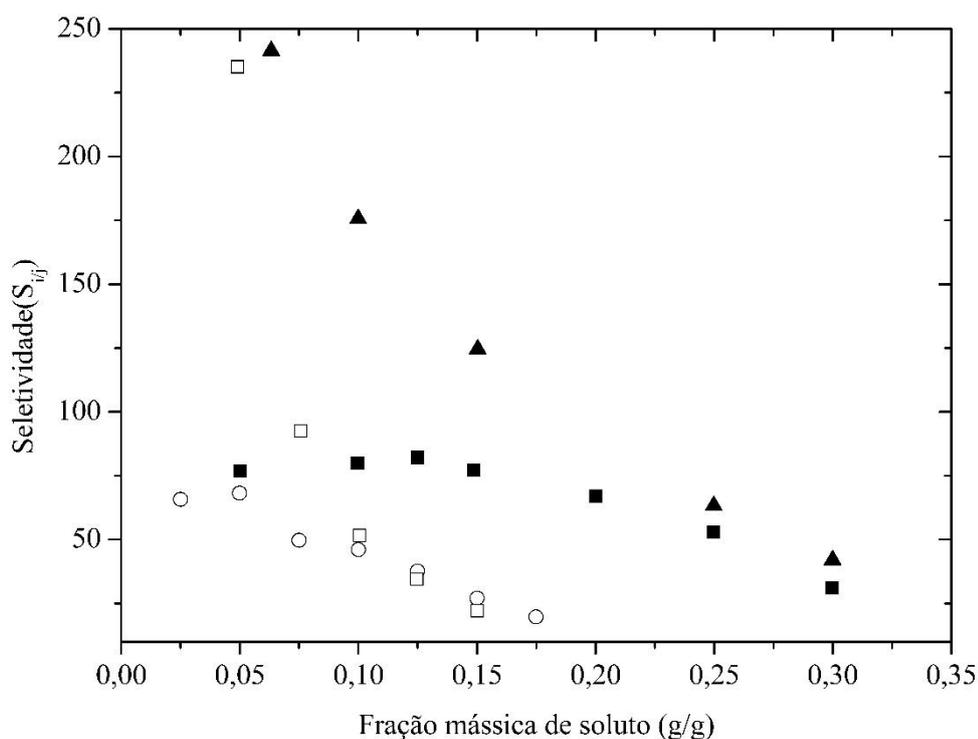


Pela análise da Figura 11, a partição dos solutos nas fases é claramente afetada pela polaridade dos compostos oxigenados, sendo essa propriedade dependente do comprimento de sua cadeia de carbono e do grupo oxigenado presente. De fato, os resultados mostram que a afinidade dos solventes para a fase rica em GVL reduz à medida que a cadeia apolar é aumentada. Entretanto, a 2-butanona em altas concentrações apresenta comportamento inesperado, o que sugere que a afinidade desse componente pela fase rica em GVL é mais forte do que a afinidade da propanona pela mesma fase. Esse resultado inesperado pode advir das incertezas dos coeficientes de partição calculados para pontos de mistura com maior concentração de soluto oxigenado. No entanto, os resultados em concentrações mais baixas, sendo estes mais significativos para a modelagem termodinâmica de processos de extração

líquido-líquido, são fisicamente consistentes. Dessa maneira, o desvio apresentado possivelmente não apresentou efeito prejudicial aos parâmetros resultantes.

Ademais, como os valores de seletividade são altos para todos os solutos, foi confirmado que o solvente possui grande potencial para a aplicação estudada, o processo de separação de solutos oxigenados resultantes da síntese de Fischer-Tropsch. De fato, quanto maior a seletividade, menor é a quantidade de solvente e estágios necessários no projeto de uma coluna de extração líquido-líquido. Posta a importância desse parâmetro, foi construído o gráfico da Figura 12, para a comparação das seletividades entre os diferentes solutos estudados.

**Figura 12.** Seletividades calculadas para os sistemas 1-heptanol ( $\square$ ), propanona ( $\blacktriangle$ ), 2-butanona ( $\blacksquare$ ) ou 2-heptanona ( $\circ$ ) + GVL + n-tetradecano como função da fração mássica de soluto ( $w_1$ ) na mistura inicial que gerou as fases extrato e refinado. Dados dos sistemas a 25 °C e 1 atm.



Analisando-se o gráfico da Figura 12, observa-se que há uma correlação entre o tamanho da cadeia e a seletividade das cetonas, corroborando os resultados obtidos da análise da Figura 11 (coeficientes de partição). Assim, quanto menor a cadeia do composto oxigenado maior foi a seletividade, indicando uma tendência maior do soluto estar presente na fase extrato, contendo GVL. Ademais, quanto menor a fração mássica do soluto, maior a seletividade obtida. De fato, os resultados obtidos são fundamentados na polaridade dos compostos e são esperados. Como a propanona é o composto estudado que possui menor cadeia apolar, espera-se que as suas

moléculas apresentem a maior polaridade em comparação com os outros compostos. A GVL, por ser um composto altamente polar, tem maior afinidade por compostos semelhantes, ou seja, mais polares. Assim, entre as cetonas, a seletividade cresce na seguinte ordem 2-heptanona < 2-butanona < propanona. A maior seletividade da propanona é interessante para a aplicação estudada, visto que dentre os compostos presentes na fase orgânica parte significativa (10%) é propanona (KLERK, 2008a).

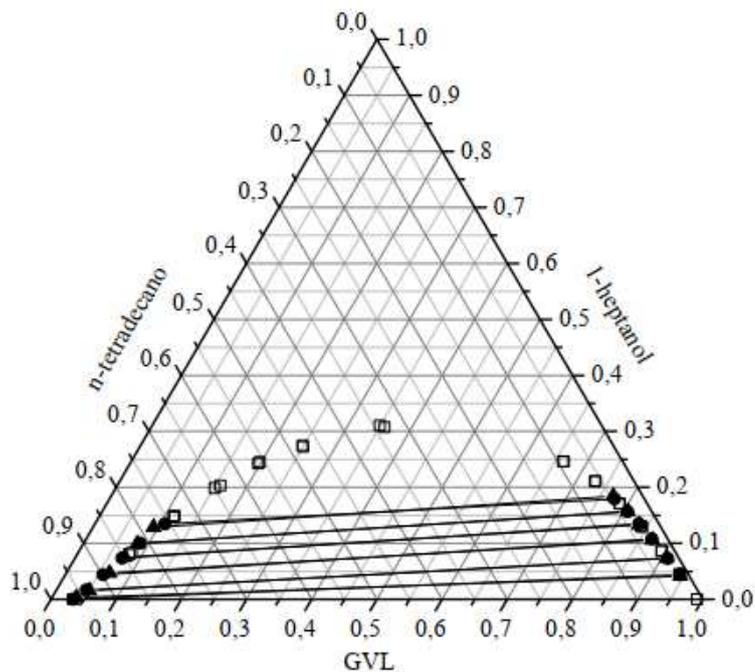
Já para compostos de mesmo tamanho da cadeia apolar, como é o caso do 1-heptanol e da 2-heptanona, observou-se que ambos apresentam seletividades semelhantes, principalmente para valores maiores de fração mássica de soluto ( $w_1$ ). A diferença entre os dois é mais pronunciada para baixas concentrações do soluto, sendo que nessa região específica do gráfico, o 1-heptanol proporcionou seletividades maiores. Assim, com base na similaridade das moléculas em termos de tamanho da cadeia apolar e através da similaridade das seletividades calculadas, pode-se inferir que esses compostos possuem polaridades semelhantes, sendo atraídos para a fase extrato de forma similar.

Outra conclusão que pode ser extraída do gráfico da Figura 12 é que a seletividade decresce à medida que a fração mássica de soluto na mistura inicial cresce. No caso de processos de extração líquido-líquido esse resultado é uma característica positiva, visto que normalmente esses processos são empregados quando há baixa concentração de soluto no diluente.

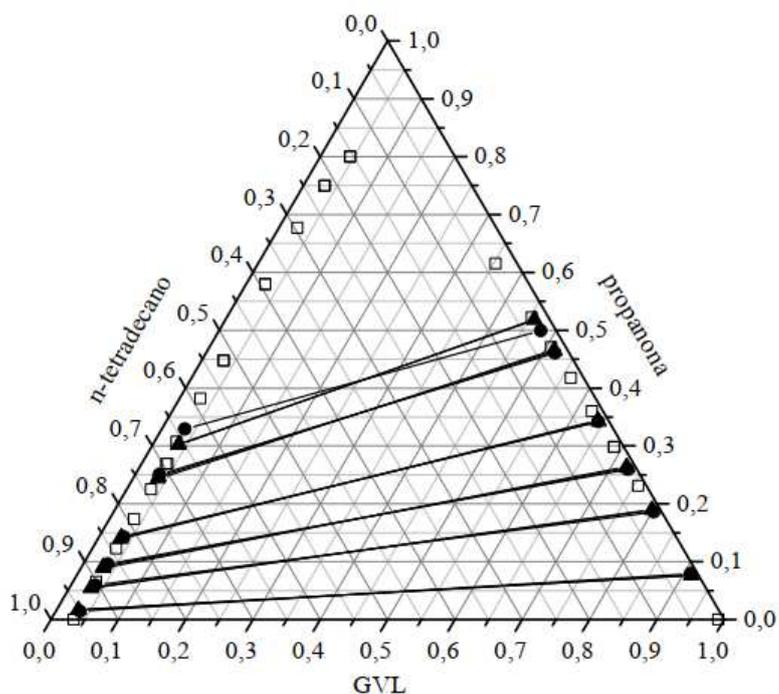
#### **5.1.6. Modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio de fases**

A modelagem termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio foi feita utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC, e o ajuste desses modelos pode ser visualizado nas Figuras 13 a 16. Esses modelos são amplamente aplicados em equilíbrio líquido-líquido e conseguem descrever muito bem sistemas altamente não ideais, como é o caso do equilíbrio líquido-líquido de fases.

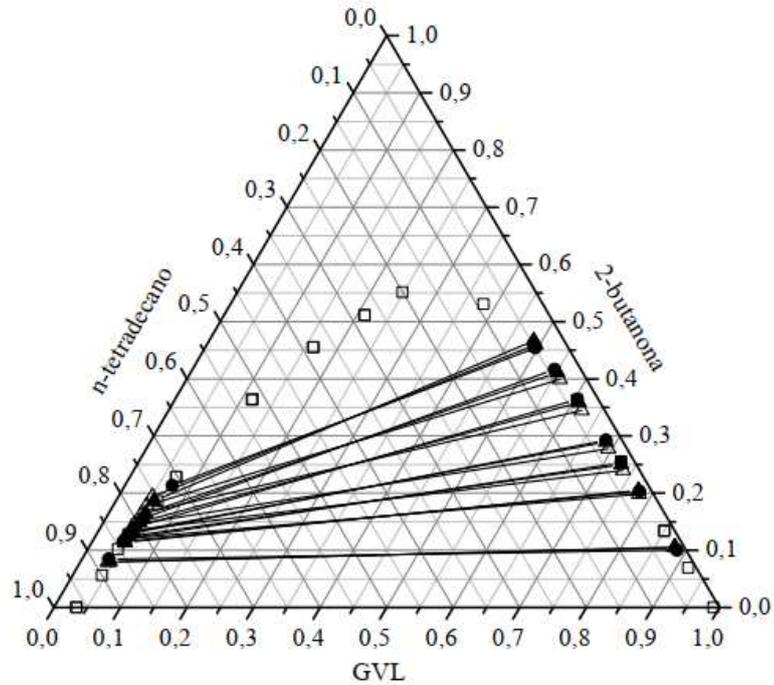
**Figura 13.** Diagrama ternário para o sistema 1-heptanol + GVL + n-tetradecano em fração molar. Pontos experimentais ( $\square$ ) da curva binodal determinados pelo método do ponto de névoa; pontos experimentais e respectivas linhas de amarração geradas a partir de pontos de mistura na região bifásica ( $\bullet$ ); pontos correspondentes ao modelo NRTL ( $\blacktriangle$ ) e suas respectivas linhas de amarração; pontos correspondentes ao modelo UNIQUAC ( $\triangle$ ) e suas respectivas linhas de amarração.



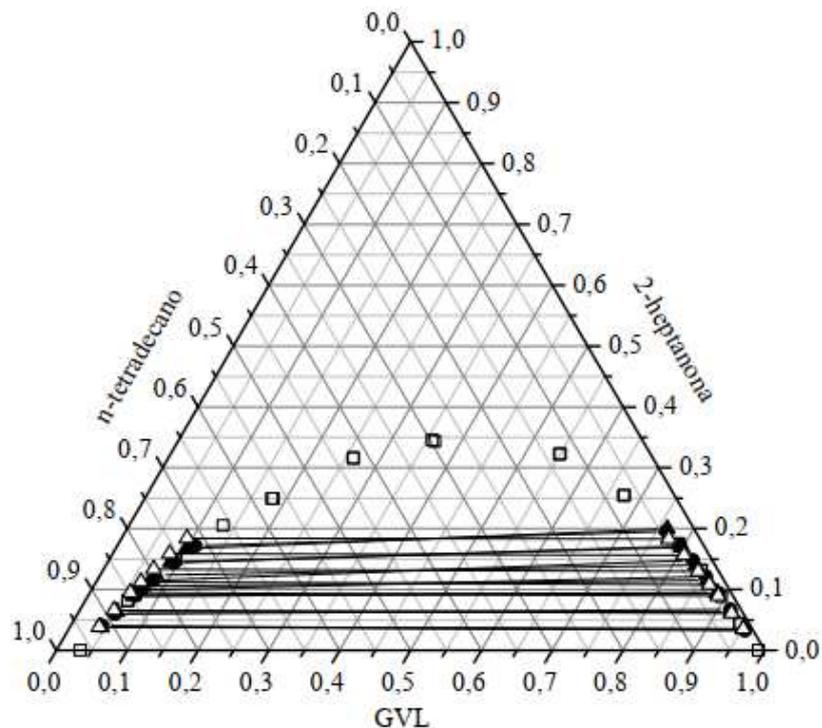
**Figura 14.** Diagrama ternário para o sistema propanona + GVL + n-tetradecano em fração molar. Pontos experimentais ( $\square$ ) da curva binodal determinados pelo método do ponto de névoa; pontos experimentais e respectivas linhas de amarração geradas a partir de pontos de mistura na região bifásica ( $\bullet$ ); pontos correspondentes ao modelo NRTL ( $\blacktriangle$ ) e suas respectivas linhas de amarração; pontos correspondentes ao modelo UNIQUAC ( $\triangle$ ) e suas respectivas linhas de amarração.



**Figura 125.** Diagrama ternário para o sistema 2-butanona + GVL + n-tetradecano em fração molar. Pontos experimentais ( $\square$ ) da curva binodal determinados pelo método do ponto de névoa; pontos experimentais e respectivas linhas de amarração geradas a partir de pontos de mistura na região bifásica ( $\bullet$ ); pontos correspondentes ao modelo NRTL ( $\blacktriangle$ ) e suas respectivas linhas de amarração; pontos correspondentes ao modelo UNIQUAC ( $\triangle$ ) e suas respectivas linhas de amarração.



**Figura 16.** Diagrama ternário para o sistema 2-heptanona + GVL + n-tetradecano em fração molar. Pontos experimentais ( $\square$ ) da curva binodal determinados pelo método do ponto de névoa; pontos experimentais e respectivas linhas de amarração geradas a partir de pontos de mistura na região bifásica ( $\bullet$ ); pontos correspondentes ao modelo NRTL ( $\blacktriangle$ ) e suas respectivas linhas de amarração; pontos correspondentes ao modelo UNIQUAC ( $\triangle$ ) e suas respectivas linhas de amarração.



Com base nos desvios absolutos médios (DAM) para cada modelo mostrados nas Tabelas 22 a 25 e pela análise visual das Figuras 13 a 16, percebe-se que os modelos NRTL e UNIQUAC se adequaram bem aos dados experimentais, com desvios globais inferiores a 0,95% e 1,8%, respectivamente. Portanto, estes foram adequados para as misturas dos compostos utilizados no projeto de mestrado, incrementando a extensa base de dados na literatura que confirmam o sucesso dos modelos moleculares de contribuição de grupos.

**Tabela 22.** Dados dos binários GVL + n-tetradecano para o modelo NRTL utilizados na modelagem termodinâmica e pertencentes ao trabalho de Côrrea e colaboradores (2019b).

Composto <i>i</i>	Composto <i>j</i>	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}/K$	$b_{ji}/K$	$\alpha_{ij}$	DAM (%)
GVL	n-tetradecano	-0,54788	-6,0240	1206,0	2402,9	0,22	0,07

**Tabela 23.** Dados dos binários GVL + n-tetradecano para o modelo UNIQUAC utilizados na modelagem termodinâmica e pertencentes ao trabalho de Côrrea e colaboradores (2019b).

Composto <i>i</i>	Composto <i>j</i>	$c_{ij}$	$c_{ji}$	$d_{ij}/K$	$d_{ji}/K$	DAM (%)
GVL	n-tetradecano	0,26824	1,2498	-55,264	-787,73	0,07

**Tabela 24.** Parâmetros regredidos do modelo NRTL e desvios médios globais (DAM) para cada sistema.

Composto <i>i</i>	Composto <i>j</i>	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}/K$	$b_{ji}/K$	$\alpha_{ij}$	DAM (%)
GVL	1-Heptanol	0	0	24,984	-170,824	0,3465	0,485
N-tetradecano	1-Heptanol	0	0	3832,8	0,464311	0,3633	
GVL	Propanona	0	0	-879,617	-25,2663	0,3	0,877
N-tetradecano	Propanona	0	0	-714,916	946,229	0,3	
GVL	2-Butanona	0	0	843,839	-220,398	0,22	0,933
N-tetradecano	2-Butanona	0	0	385,995	503,432	0,5	
GVL	2-Heptanona	0	0	727,546	-402,252	0,3	0,487
N-tetradecano	2-Heptanona	0	0	-254,076	1051,92	0,3	

**Tabela 25.** Parâmetros regredidos do modelo UNIQUAC e desvios médios globais (DAM) para cada sistema.

Composto i	Composto j	$c_{ij}$	$c_{ji}$	$d_{ij}/K$	$d_{ji}/K$	DAM (%)
GVL	1-Heptanol	0	0	-132,628	83,573	1,796
N-tetradecano	1-Heptanol	0	0	-151,301	63	
GVL	Propanona	0	0	60,0267	131,776	0,793
N-tetradecano	Propanona	0	0	30,0267	-150,454	
GVL	2-Butanona	0	0	-217,687	58,363	1,3
N-tetradecano	2-Butanona	0	0	-221,614	13,8682	
GVL	2-Heptanona	0	0	-132,628	83,573	0,921
N-tetradecano	2-Heptanona	0	0	-151,301	93,6598	

Com base nos resultados, é nítida a melhor eficiência do modelo NRTL, em contraste com o modelo UNIQUAC, para os sistemas estudados nesta dissertação de mestrado. Sendo assim, os parâmetros resultantes do modelo NRTL são melhores para descrever o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas propostos nesse trabalho. Esse resultado pode advir do fato de que o modelo NRTL apresenta um parâmetro a mais que o modelo UNIQUAC, o parâmetro de não-aleatoriedade. Assim, possivelmente esse parâmetro permitiu melhor refinamento da modelagem e tratamento dos dados experimentais.

Embora não sejam preditivos e necessitem de dados experimentais para a regressão dos seus parâmetros, os modelos NRTL e UNIQUAC forneceram desvios baixos. Por esse motivo, esses modelos ainda são muito aplicados atualmente, possuindo uma grande importância para os meios industrial e acadêmico. Assim, enquanto os métodos preditivos estão se desenvolvendo e avançando com vários estudiosos da área de Termodinâmica dedicados ao aprimoramento destes, há muito o que ser obtido em termos de exatidão preditiva para uma grande gama de compostos. Assim, até o presente momento, os modelos moleculares são ferramentas consolidadas e fornecem excelentes resultados, conforme os resultados enunciados neste trabalho demonstram.

## 6. CONCLUSÃO

Foram construídos quatro diagramas de equilíbrio líquido-líquido de fases para os sistemas soluto oxigenado (1-heptanol, propanona, 2-butanona ou 2-heptanona) + GVL +n-tetradecano, a 25 °C e 1 atm, utilizando o método de quantificação indireta. Observou-se, a partir desses diagramas, que o tamanho da região bifásica está diretamente atrelado ao tamanho da cadeia apolar do soluto oxigenado, crescendo na seguinte ordem 1-heptanol < 2-heptanona < 2-butanona < propanona. Quanto à seletividade do solvente, os maiores valores encontrados foram para o sistema propanona + GVL +n-tetradecano. Devido a propanona ser o composto mais polar dentre os estudados, esta possui maior afinidade com a fase extrato, rica em GVL. De forma geral, os ajustes ao modelo NRTL foi bem-sucedido, com o maior desvio médio global encontrado de 0,933 % para o modelo NRTL e 1,796 % para o UNIQUAC. Quanto aos métodos preditivos, ainda são necessários parâmetros adequados para representar adequadamente a molécula de GVL, especificamente o grupo lactona. Por esse motivo, no presente projeto não foram utilizados os métodos UNIFAC e suas variações para a realização das predições. Espera-se que os dados obtidos contribuam para o projeto de processos de extração líquido-líquido utilizando o solvente verde GVL para separação de compostos oxigenados de uma corrente de Fischer-Tropsch.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- A regressão de parâmetros para a gama-valerolactona utilizando o método UNIFAC e assim, poder aplicar esse método para a realização de predições;
- O estudo da interação de outros compostos oxigenados, de funções orgânicas distintas das trabalhadas nesse projeto, como por exemplo, aldeídos com o solvente GVL.

## 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 J.**, 21, 1975. 116-128.

ANTON, H.; RORRES, C. Elementary Linear Algebra: Applications version. 9<sup>th</sup>. Ed. [S.I]: Wiley, 2005.

BERECZKY, Á.; LUKÁCS, K.; FARKAS, M.; DÓBÉ, S. Effect of  $\gamma$ -valerolactone blending on engine performance, combustion characteristics and exhaust emissions in a diesel engine. **Nat. Resour.**, 5, 2014. 177– 191.

BRIGGS, S. W.; COMINGS, E. W. Effect of temperature on liquid-liquid equilibrium: benzene-acetone-water system and dodecane-1,6-diphenylhexane-furfural system. **J. Ind. Eng. Chem.**, 35, 1943. 411-417.

BRUNO, T. J.; WOLK, A.; NAYDICH, A. Composition-Explicit Distillation Curves for Mixtures of Gasoline and Diesel Fuel with  $\gamma$ -Valerolactone. **Energy Fuels**, 24, 2010. 2758-2767.

BUBALO, M. C.; VIDOVIĆ, S.; REDOVNIKOVIĆ, I. R.; JOKIĆ, S. New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents. **Food Bioprod Process**, 109, 2018. 52-73.

BUI, L.; LUO, H.; GUNTHER, W. R.; RÓMAN-LESHKOV, Y. Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of  $\gamma$ -Valerolactone from Furfural. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 52, 2013. 8022 -8025.

CAPELLO, C.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. **Green Chem.**, 9, 2007. 927-934.

CARTINI, P.; CORI, L.; RAGAINI, V. A Critical Analysis on the Hand and Othmer-Tobias Correlations. **Fluid Phase Equilibr.**, 2, 1978. 39-47.

CELE, N. P.; REDHI, G. C.; EBENSO, E. E. (Liquid + liquid) equilibria measurements for ternary systems (sulfolane + a carboxylic acid + n-heptane) at T = 303.15 K and at 0.1 Mpa. **J. Chem. Eng. Data**, 96, 2016. 169-274.

CHEN, W.; LIN, T.; DAI, Y.; AN, Y.; YU, F.; ZHONG, L.; LI, S.; SUN, Y. Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts. **Catal. Today**, 311, 2018. 8-22.

CORRÊA, L. F. F.; SOARES, R. P.; CERIANI, R. Solubility behavior of gamma-valerolactone + n-tetradecane at different temperatures, **IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada**, 23-27 de Outubro, Porto Alegre – Brasil, 2017.

CORRÊA, L. F. F.; PELEGRINI SOARES, R.; CERIANI, R. Solubility behavior of  $\gamma$ -valerolactone + n-tetradecane or diesel mixtures at different temperatures. **Fluid Phase Equilibr.**, 484, 2019a. 239-244.

CORRÊA, L. F. F.; PELEGRINI SOARES, R.; CERIANI, R. Liquid–Liquid Equilibria for Ternary Mixtures of  $\gamma$ -Valerolactone + n-Tetradecane + (Butanoic Acid or Hexanoic Acid or Methyl Myristate) at 298.15 K. **J. Chem. Eng. Data.**, 64, 2019b. 2045-2051.

CLARK, C. J.; TU, W.; LEVERS, O.; BRÖHL, A.; HALLETT, J. P. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. **Chem. Rev.**, 118, 2018. 747-800.

DESIMONE, J. M. Practical Approaches to Green Solvents. **Science**, 297, 2002. 799-803.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE J.**, 21, 1975. 1086-1099.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 32, 1993.178-193.

GMEHLING, J.; KLEIBER, M.; KOLBE, B.; RAREY, J. Chemical Thermodynamics for Process Simulation:1. ed. Weinheim:Wiley, 2012. 448p.

GU, Y.; JÉRÔME, F. Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. **Chem Soc Ver**, 42, 2013. 9550-9570.

HAND, D. B. Dimeric Distribution. **J Phys Chem**, 34, 1930. 1961-2000.

HAVASI, D.; MIZSEY, P.; MIKA, L. T. Vapor-liquid equilibrium study of the gamma-valerolactone-water binary system. **J. Chem. Eng. Data**, 61, 2016. 1502–1508.

HAVASI, D.; PÁTZAY, G.; KOLAROVSKZY, Z.; MIKA, L. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary mixtures of  $\gamma$ -valerolactone + methanol, ethanol, and 2-propanol. **J. Chem. Eng. Data**, 61, 2016. 3326-3333.

HAVASI, D.; HAJNAL, A. PÁTZAY, G., MIKA, L. Vapor-liquid equilibrium of  $\gamma$ -valerolactone and formic acid at  $p = 51$  kpa. **J. Chem. Eng. Data**, 62, 2017. 1058–1062.

HORVÁTH, I. T.; MEHDI, H.; FÁBOS, V.; BODA, L.; MIKA, L. T.  $\gamma$ -Valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. **Green Chem.**, 10, 2008. 238-242.

KANG, J. W.; DIKY, V.; FRENEKL, M. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated equilibrium data. **Fluid Ph. Equilibria**, 388, 2015. 128-141.

KISTAMURTHY, D.; WESTSTRATE, C. J. The role of carboxylic acid in cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalyst deactivation. **Catal. Today**, 275, 2016. 127-134.

KLAJMON, M.; REHÁK, K.; MORÁVEK, P.; MATOUSOVA, M. Binary Liquid-Liquid Equilibria of  $\gamma$ -Valerolactone with Some Hydrocarbons. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 60, 2015a. 1362-1370.

KLAJMON, M.; REHÁK, K.; MATOUSOVÁ, M.; MORÁVEK, P. Experimental and Computational Study on Liquid-Liquid Equilibrium in Ternary Systems of  $\gamma$  Valerolactone, Toluene, and Hydrocarbons. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 61, 2015b. 391-397.

KLAMT, A. A conductor like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. **J. Phys. Chem.**, 99, 1995. 2224-2235.

KLAMT, A. COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design. **Elsevier**, 2005. 234 p.

KLERK, A. **Fischer-Tropsch Refining**. University of Pretoria. Pretoria. 2008a.

KLERK, A. Fischer–Tropsch refining: technology selection to match molecules. **Green Chem.**, 10,2008b. 1249-1279.

KORETSKY, M. D. Termodinâmica para engenharia química: 1 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 501 p.

LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 26, 1987. 2274-2286.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quím. Nova**, 26, 2003. 123-129.

LETCHER, T. M.; WOOTTON, S.; SHUTTLEWORTH, B.; HEYWARD, C. Phase equilibria for (n-heptane + water + an alcohol) at 298.2 K. **J. Chem. Thermodyn.**, 18, 1986. 1037-1042.

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

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. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Desenvolvimento de Processos e Produtos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. 86 p.

MAZZOLA, P. G.; LOPES, A. M.; HASMANN, F. A.; JOZALA, A. F.; PENNA, T. CV.; MAGALHAES, P. O.; RANGEL-YAGUI, C. O.; PESSOA JR., A. Liquid–liquid extraction of biomolecules: an overview and update of the main techniques. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 83, 2008. 143-157.

MOITY, L.; DURAND, M.; BENAZZOUZ, A.; PIERLOT, C.; MOLINIER, V.; AUBRY, J. M. Panorama of sustainable solvents using the COSMOS-RS approach. **Green Chemistry**, 14, 2012. 1132-1145.

OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M. (Liquid-Liquid) Equilibrium of water + phenol + (1-butanol, or 2-butanol, or tert-butanol) systems. **J. Chem. Thermodyn.**, 42, 2010. 1379-1385.

ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y. Syngas to Chemicals: The Incorporation of Aldehydes into Fischer–Tropsch Synthesis. **ChemCatChem**, 9, 2017. 1040-1046.

PATNAIK, P. A **Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances**. 3<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.

POHANISH, R. P. **Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens**. 6<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Elsevier, 2011.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Chemical Engineering Handbook: 7 ed.** Nova York: **McGraw-Hill**, 1997. 2640 p.

RAI, A.; ANAND, M.; FAROOQUI, S. A.; SIBI, M. G.; SINHA, A. K. Kinetics and computational fluid dynamics study for Fischer–Tropsch synthesis in microchannel and fixed-bed reactors. **React Chem Eng**, 3, 2018. 319-332.

REDHI, G. C.; BAHADUR, I.; XHAKAZA, N. M. Liquid–liquid equilibria measurements of ternary systems (acetonitrile + a carboxylic acid + dodecane) at 303.15 K. **Fluid Ph. Equilibria**, 388, 2015. 1-5.

RENON, H. NTRL: An empirical equation or an inspiring model for fluid mixtures properties? **Fluid Ph. Equilibria**, 24, 1985. 87-114.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE J.**, 14, 1968.135-144.

RIBEIRO, A. T. S.; BEZERRA, V. V. L.; BARTOLOMEU, R. A. C.; ABREU, C. A. M.; FILHO, N. M. L.; SILVA, A. O. S.; MARANHÃO, L. C. A.; MERINO, D.; SANZ, O.; MONTES, M.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L. C. Influence of sucrose addition and acid treatment of silica-supported Co-Ru catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel**, 231, 2018. 157-164.

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

SANDLER, S. I. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics: 4 ed. Nova Jersey: **John Wiley Incorporated**, 2006.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. Separation Process Principles – Chemical and Biochemical Operations: 3 ed. Nova Jersey: **John Wiley Incorporated**, 2010. 848 p.

SPERRY, J.; GARCÍA-ÁLVAREZ, J. Special Issue: “Organic Reactions in Green Solvents”. **Molecules**, 21, 2016. 1527.

**Sigma-Aldrich.** (S)- $\gamma$ -Valerolactone. Disponível em:  
<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/61238?lang=pt&region=BR>>. Acesso em 28 de abril de 2018.

**The UNIFAC CONSORTIUM.** UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund), PSRK, VTPR. Disponível em: < <http://unifac.ddbst.de/>>. Acesso em 28 de dezembro de 2018.

TREYBAL, R.E. Liquid Extraction: 2 ed. New York: **McGraw-Hill**, 1963. 621 p.

XHAKAZA, N. M.; BAHADUR, I.; REDHI, G. C.; EBENSO, E. E. Phase equilibria measurements of ternary mixtures (sulfolane + a carboxylic acid + pentane) at 303.15 K. **Fluid Ph. Equilibria**, 404, 2015. 26-31.

ZAITSEVA, A., POKKI, J.; LE, H. Q.; ALOPAEUS, V.; SIXTA, H. Vapor–Liquid Equilibria, Excess Enthalpy, and Density of Aqueous  $\gamma$ -Valerolactone Solutions. **J. Chem. Eng. Data**, 61, 2016. 881-890.

WONG, C. Y. Y.; CHOI, A. W. C.; LUI, M. Y.; FRIDRICH, B.; HORVÁTH, A. K.; MIKA, L. T.; HORVÁTH, I. T. Stability of gamma-valerolactone under neutral, acidic, and basic conditions. **J. Struct. Chem.**, 28, 2016. 423-429.

WYPYCH, G. Handbook of solvents: 1 ed. Toronto: **ChemTec Publishing**, 2001. 1704 p.

## APÊNDICES

### Apêndice A – Cálculo das incertezas das composições das fases extrato e refinado

O método de propagação de erros consiste em se obter uma função geral  $\Psi$  que relaciona variáveis independentes ( $x_i$ ) na forma da Equação A.1.

$$y = \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{A.1})$$

Obtendo-se essa função genérica, a incerteza combinada da variável  $y$  pode ser calculada a partir da Equação A.2.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (\text{A.2})$$

Tomando-se como por exemplo as equações obtidas na modelagem matemática dos dados experimentais da 2-butanona, tem-se a Equação 38 para o lado rico em GVL, que pode ser expressa para o cálculo da incerteza na forma da Equação A.3.

$$\Psi = \rho - 0,8 + a * \log(b * w_{3E}^{0,8000} + a * w_{3E}) = 0 \quad (\text{A.3})$$

Assim, para o cálculo das incertezas é preciso calcular as derivadas para aplicação na Equação A.2. Derivando-se a equação A.3, obtém-se as Equações A.4 a A.6.

$$\frac{\partial w_{3E}}{\partial \rho} = \frac{-bw_{3E}^{0,8} - a*w_{3E}}{0,8*abw_{3E}^{-0,2} + a} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial w_{3E}}{\partial a} = \frac{-\ln(bw_{3E}^{0,8} + a*w_{3E})(bw_{3E}^{0,8} + a*w_{3E}) - a*w_{3E}}{0,8abw_{3E}^{-0,2} + a^2} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial w_{3E}}{\partial b} = \frac{-w_{3E}^{0,8}}{0,8bw_{3E}^{-0,2} + a} \quad (\text{A.6})$$

Em seguida, substituíram-se os parâmetros regredidos  $a$ ,  $b$  e os valores das frações mássicas de n-tetradecano calculadas da fase extrato ( $w_{3E}$ ) nas Equações A.4, A.5 e A.6. Logo após, os valores das derivadas parciais resultantes foram substituídos na Equação A.2, juntamente com os desvios das massas específicas experimentais e as incertezas dos parâmetros fornecidas pelo programa *Statistica*® v.8, obtendo-se as incertezas da variáveis  $w_{3E}$ . O mesmo procedimento é feito para a Equação 39 para o cálculo das incertezas de  $w_3$  da fase refinado ( $w_{3R}$ ). Como a forma das Equações 38 e 39 é similar, tem-se derivadas parciais semelhantes, distinguindo-se apenas nos valores das constantes e parâmetros.

Para o cálculo das incertezas das frações mássicas de 2-butanona ( $w_1$ ) o mesmo procedimento explanado anteriormente é feito, resultando nas Equações A.7, A.8 e A.9 para a fase extrato.

$$\frac{\partial w_1}{\partial w_{3E}} = 1,49efw_{3E}^{-2,49}\exp(e * w_3^{-1,49}) \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial w_1}{\partial e} = 1 - f * \exp(e * w_3^{-1,49})w_3^{-1,49} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial w_1}{\partial f} = \exp(e * w_3^{-1,49}) \quad (\text{A.9})$$

Da mesma maneira, substitui-se as derivadas parciais calculadas e os erros dos parâmetros na Equação A.2 para o cálculo das incertezas das variáveis  $w_{1E}$ . Como as Equações 40 e 41 são similares, as derivadas parciais vão seguir a mesma forma, mudando-se apenas os parâmetros e seus respectivos erros. Como a fração mássica de GVL ( $w_2$ ) =  $1-w_3-w_1$ , a incerteza de  $w_2$  é calculada a partir das Equações A.10 e A.11.

$$\frac{\partial w_2}{\partial w_3} = \frac{\partial w_2}{\partial w_1} = -1 \quad (\text{A.10})$$

$$u_c(w_2) = \sqrt{u_c^2(w_3) + u_c^2(w_1)} \quad (\text{A.11})$$

O cálculo das incertezas para os outros sistemas é análogo aos apresentados para a 2-butanona.

## Apêndice B – Propriedades físicas das fases extrato e refinado

**Tabela B.1** – Propriedades físicas massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração ( $n_D$ ) medidas das fases para o sistema 1-heptanol (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.\*

Pontos de mistura			Fase rica em GVL (extrato)				Fase rica em n-tetradecano (refinado)			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$n_D$	$u(n_D)$ (.10 <sup>4</sup> )	$\rho$	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$n_D$	$u(n_D)$ (.10 <sup>4</sup> )
0,0249	0,4502	0,5249	1,02247	99	1,4300	0	0,76355	4	1,4266	1
0,0490	0,4507	0,5003	1,01199	10	1,4293	0	0,76510	2	1,4264	0
0,0758	0,4486	0,4756	0,99864	2	1,4288	0	0,76740	4	1,4262	0
0,1005	0,4497	0,4499	0,98715	4	1,4283	0	0,77011	3	1,4227	57
0,1247	0,4517	0,4235	0,97705	2	1,4278	0	0,77279	5	1,4260	1
0,1502	0,4501	0,3997	0,96535	7	1,4275	1	0,77673	5	1,4257	0

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela B.2** – Propriedades físicas massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração ( $n_D$ ) medidas das fases para o sistema propanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.\*

Pontos de mistura			Fase rica em GVL (extrato)				Fase rica em n-tetradecano (refinado)			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$\rho$	$u(\rho)$	$n_D$	$u(n_D)$	$\rho$	$u(\rho)$	$n_D$	$u(n_D)$
			(g.cm <sup>-3</sup> )	(.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )		(.10 <sup>4</sup> )		(.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )		(.10 <sup>4</sup> )
0,0633	0,4498	0,4869	1,00564	5	1,4220	2	0,76259	1	1,4259	1
0,0999	0,4501	0,4500	0,98826	8	1,4180	5	0,76297	5	1,4250	1
0,1503	0,4489	0,4009	0,96684	3	1,4126	3	0,76265	3	1,4251	1
0,0198	0,4506	0,5296	1,02887	1	1,4278	1	0,76234	2	1,4264	1
0,2499	0,4500	0,3001	0,93377	2	1,4043	3	0,76344	1	1,4229	2
0,3000	0,4509	0,2492	0,92264	2	1,4016	4	0,76329	3	1,4228	1

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela B.3** – Propriedades físicas massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração ( $n_D$ ) medidas das fases para o sistema 2-butanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.\*

Pontos de mistura			Fase rica em GVL (extrato)				Fase rica em n-tetradecano (refinado)			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$n_D$	$u(n_D)$ (.10 <sup>4</sup> )	$\rho$	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$n_D$	$u(n_D)$ (.10 <sup>4</sup> )
0,0996	0,4505	0,4499	0,99043	13	1,4215	1	0,76487	1	1,4246	0
0,0501	0,4500	0,4998	1,01395	1	1,4258	0	0,76354	1	1,4257	1
0,1487	0,4493	0,4020	0,96939	2	1,4181	1	0,76604	1	1,4237	1
0,2001	0,4500	0,3499	0,94963	7	1,4148	1	0,76701	3	1,4230	1
0,2498	0,4499	0,3004	0,93287	4	1,4122	1	0,76730	30	1,4222	1
0,2998	0,4495	0,2507	0,91805	3	1,4102	2	0,77009	2	1,4209	1
0,1250	0,4492	0,4257	0,97917	3	1,4197	1	0,76507	4	1,4241	1

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela B.4** – Propriedades físicas massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração ( $n_D$ ) medidas das fases para o sistema 2-heptanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.\*

Pontos de mistura			Fase rica em GVL (extrato)				Fase rica em n-tetradecano (refinado)			
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$n_D$	$u(n_D)$ (.10 <sup>4</sup> )	$\rho$	$u(\rho)$ (.10 <sup>5</sup> .g.cm <sup>-3</sup> )	$n_D$	$u(n_D)$ (.10 <sup>4</sup> )
0,0499	0,4496	0,5005	1,01718	13	1,4288	0	0,76505	1	1,4258	1
0,1000	0,4499	0,4501	0,99555	1	1,4268	0	0,76853	1	1,4250	0
0,1500	0,4505	0,3995	0,97388	2	1,4251	0	0,77268	1	1,4242	1
0,0250	0,4498	0,5252	1,02946	7	1,4298	0	0,76356	3	1,4263	1
0,0750	0,4497	0,4753	1,00645	4	1,4278	0	0,76816	30	1,4255	0
0,1249	0,4501	0,4250	0,98400	3	1,4261	0	0,77024	2	1,4246	0
0,1749	0,4502	0,3749	0,96305	3	1,4244	0	0,77502	4	1,4246	0

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

## Apêndice C – Pontos de mistura e composições das fases calculadas

**Tabela C.1** - Composições calculadas pelo método de quantificação indireta para o sistema 1-heptanol (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.\*

Pontos de mistura			Fase rica em GVL (extrato)					Fase rica em n-tetradecano (refinado)						
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$u(w_1)$	$w_2$	$u(w_2)$	$w_3$	$u(w_3)$	$w_1$	$u(w_1)$	$w_2$	$u(w_2)$	$w_3$	$u(w_3)$
0,0249	0,4502	0,5249	0,050	0,004	0,924	0,004	0,026	0,001	0,000	0,005	0,017	0,008	0,983	0,006
0,0490	0,4507	0,5003	0,083	0,003	0,883	0,003	0,034	0,000	0,010	0,005	0,024	0,008	0,966	0,006
0,0758	0,4486	0,4756	0,121	0,003	0,834	0,003	0,046	0,001	0,027	0,005	0,031	0,008	0,942	0,006
0,1005	0,4497	0,4499	0,150	0,003	0,793	0,003	0,057	0,001	0,046	0,004	0,039	0,007	0,914	0,006
0,1247	0,4517	0,4235	0,172	0,003	0,759	0,003	0,069	0,001	0,064	0,004	0,048	0,007	0,888	0,006
0,1502	0,4501	0,3997	0,195	0,003	0,721	0,003	0,084	0,001	0,089	0,004	0,061	0,007	0,850	0,005

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela C.2** - Composições calculadas pelo método de quantificação indireta para o sistema propanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.\*

Pontos de mistura			Fase rica em GVL (extrato)					Fase rica em n-tetradecano (refinado)						
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$u(w_1)$	$w_2$	$u(w_2)$	$w_3$	$u(w_3)$	$w_1$	$u(w_1)$	$w_2$	$u(w_2)$	$w_3$	$u(w_3)$
0,0633	0,4498	0,4869	0,116	0,007	0,859	0,007	0,025	0,000	0,019	0,002	0,020	0,003	0,962	0,002
0,0999	0,4501	0,4500	0,166	0,007	0,805	0,007	0,029	0,000	0,031	0,010	0,020	0,014	0,949	0,010
0,1503	0,4489	0,4009	0,228	0,006	0,736	0,006	0,036	0,000	0,048	0,005	0,021	0,007	0,931	0,005
0,0198	0,4506	0,5296	0,047	0,008	0,933	0,008	0,020	0,000	0,004	0,005	0,019	0,007	0,977	0,005
0,2499	0,4500	0,3001	0,323	0,005	0,627	0,005	0,050	0,000	0,091	0,002	0,022	0,003	0,887	0,002
0,3000	0,4509	0,2492	0,356	0,005	0,588	0,005	0,056	0,000	0,128	0,003	0,023	0,004	0,848	0,003

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

**Tabela C.3** - Composições calculadas pelo método de quantificação indireta para o sistema 2-butanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.\*

Pontos de mistura			Fase rica em GVL (extrato)					Fase rica em n-tetradecano (refinado)						
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$u(w_1)$	$w_2$	$u(w_2)$	$w_3$	$u(w_3)$	$w_1$	$u(w_1)$	$w_2$	$u(w_2)$	$w_3$	$u(w_3)$
0,0996	0,4505	0,4499	0,152	0,005	0,810	0,005	0,038	0,000	0,046	0,004	0,026	0,007	0,927	0,006
0,0501	0,4500	0,4998	0,073	0,004	0,899	0,004	0,027	0,000	0,033	0,005	0,022	0,007	0,945	0,006
0,1487	0,4493	0,4020	0,224	0,005	0,725	0,005	0,051	0,000	0,052	0,004	0,028	0,007	0,919	0,005
0,2001	0,4500	0,3499	0,282	0,005	0,651	0,005	0,067	0,000	0,058	0,004	0,030	0,007	0,912	0,005
0,2498	0,4499	0,3004	0,325	0,005	0,590	0,005	0,085	0,000	0,065	0,005	0,033	0,008	0,902	0,007
0,2998	0,4495	0,2507	0,355	0,005	0,539	0,005	0,106	0,000	0,093	0,004	0,044	0,006	0,863	0,005
0,1250	0,4492	0,4257	0,192	0,005	0,764	0,005	0,045	0,000	0,048	0,004	0,027	0,007	0,925	0,006

\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

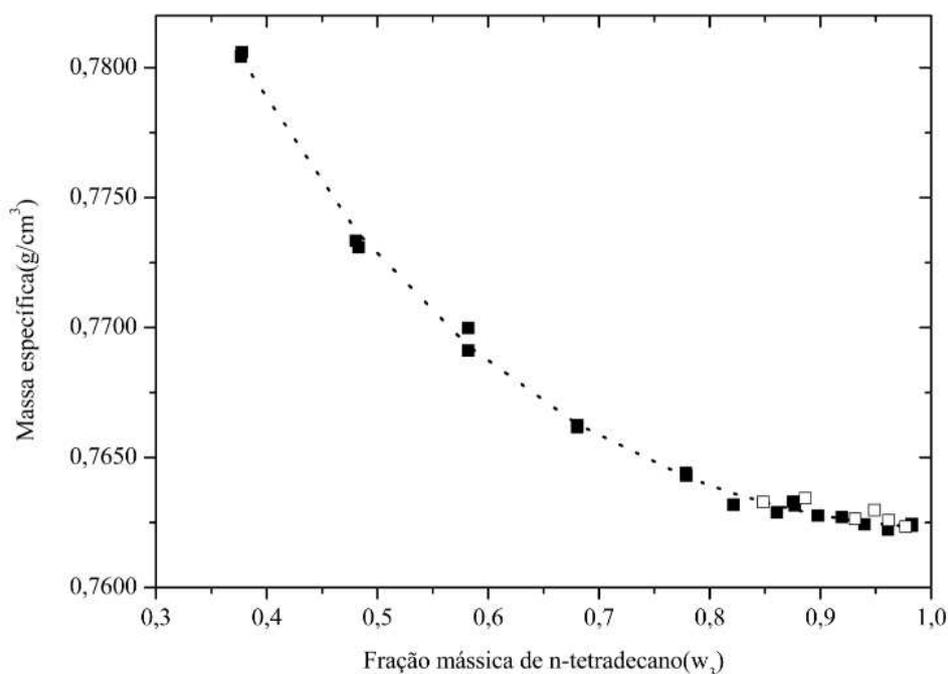
**Tabela C.4** - Composições calculadas pelo método de quantificação indireta para o sistema 2-heptanona (1) + GVL (2) + n-tetradecano (3) a temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm.\*

Pontos de mistura			Fase rica em GVL (extrato)					Fase rica em n-tetradecano (refinado)						
$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_1$	$u(w_1)$	$w_2$	$u(w_2)$	$w_3$	$u(w_3)$	$w_1$	$u(w_1)$	$w_2$	$u(w_2)$	$w_3$	$u(w_3)$
0,0499	0,4496	0,5005	0,075	0,002	0,897	0,002	0,028	0,000	0,036	0,005	0,028	0,007	0,935	0,005
0,1000	0,4499	0,4501	0,133	0,002	0,824	0,002	0,042	0,000	0,062	0,005	0,039	0,007	0,900	0,005
0,1500	0,4505	0,3995	0,185	0,002	0,753	0,002	0,063	0,000	0,093	0,005	0,053	0,006	0,854	0,004
0,0250	0,4498	0,5252	0,037	0,003	0,941	0,003	0,022	0,000	0,024	0,005	0,023	0,007	0,953	0,005
0,0750	0,4497	0,4753	0,104	0,002	0,861	0,002	0,034	0,000	0,056	0,005	0,036	0,007	0,908	0,005
0,1249	0,4501	0,4250	0,161	0,002	0,787	0,002	0,052	0,000	0,073	0,005	0,044	0,006	0,884	0,004
0,1749	0,4502	0,3749	0,208	0,001	0,715	0,002	0,076	0,001	0,113	0,004	0,064	0,006	0,823	0,004

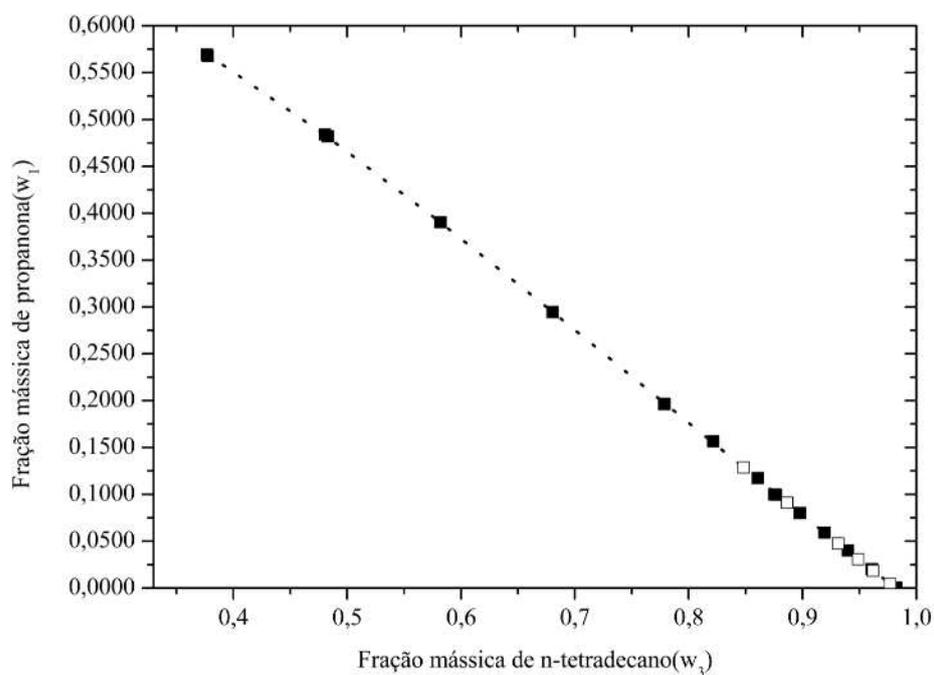
\*Incerteza das variáveis:  $u(T) = 0,05$  °C;  $u(p) = 0,005$  atm;  $u(w_i) = 0,0001$ .

## Apêndice D – Gráficos que representam a modelagem matemática da massa específica e composições calculadas a partir dos modelos

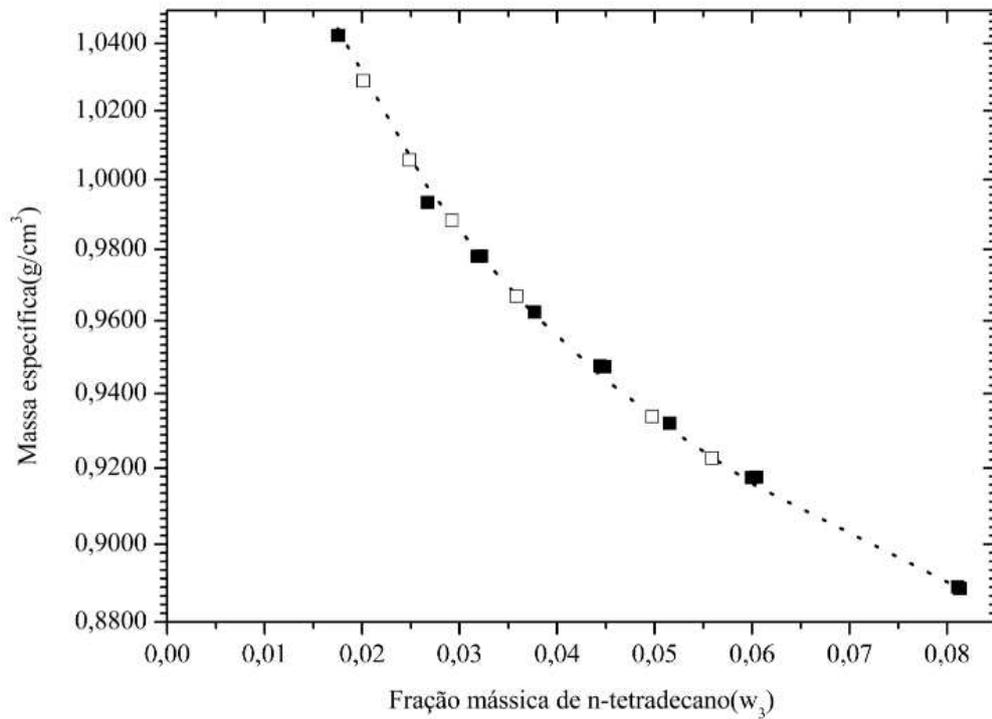
**Figura D.1.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. massa específica para a curva binodal (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em n-tetradecano. Sistema propanona + GVL +n-tetradecano.



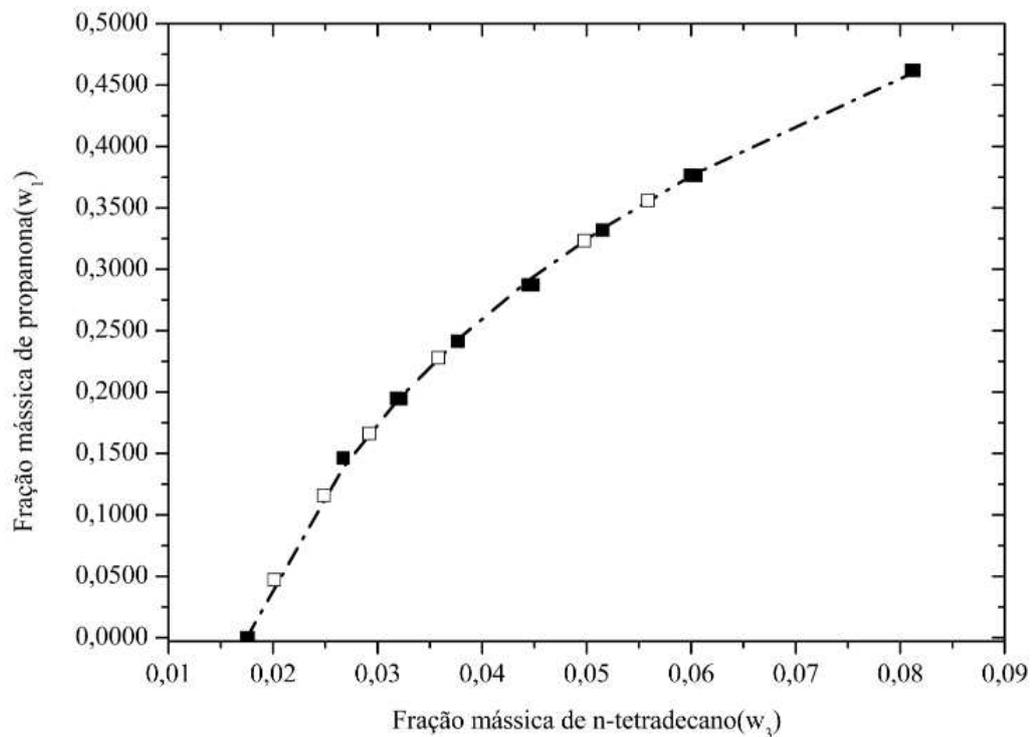
**Figura D.2.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. fração mássica de propanona ( $w_1$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em n-tetradecano. Sistema propanona + GVL +n-tetradecano.



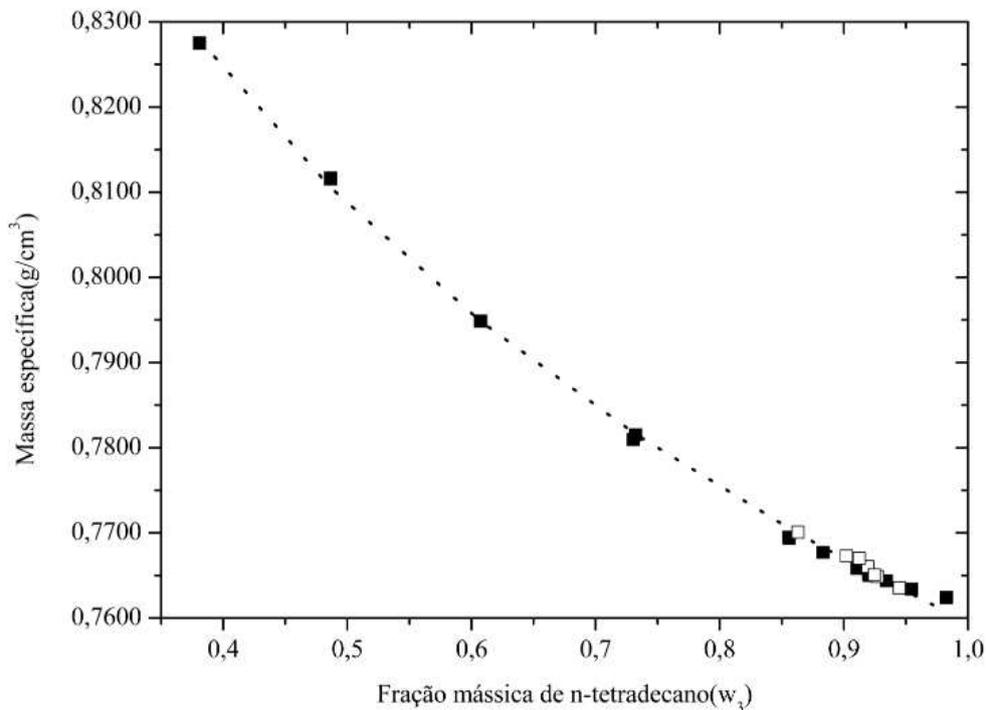
**Figura D.3.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. massa específica para a curva binodal (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em GVL. Sistema propanona + GVL + n-tetradecano.



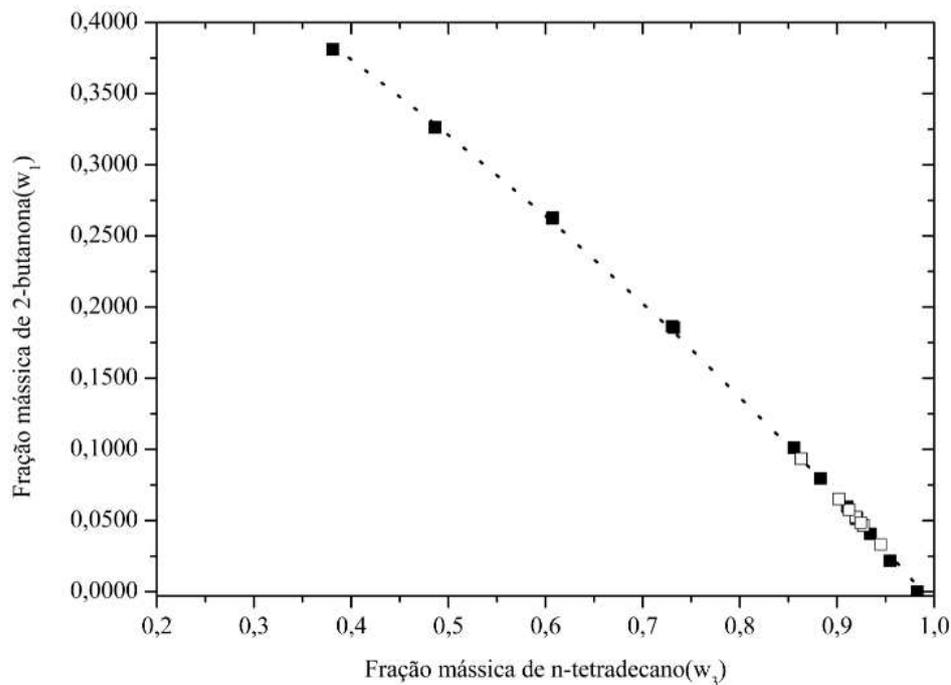
**Figura 13.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. fração mássica de propanona ( $w_1$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em GVL. Sistema propanona + GVL + n-tetradecano.



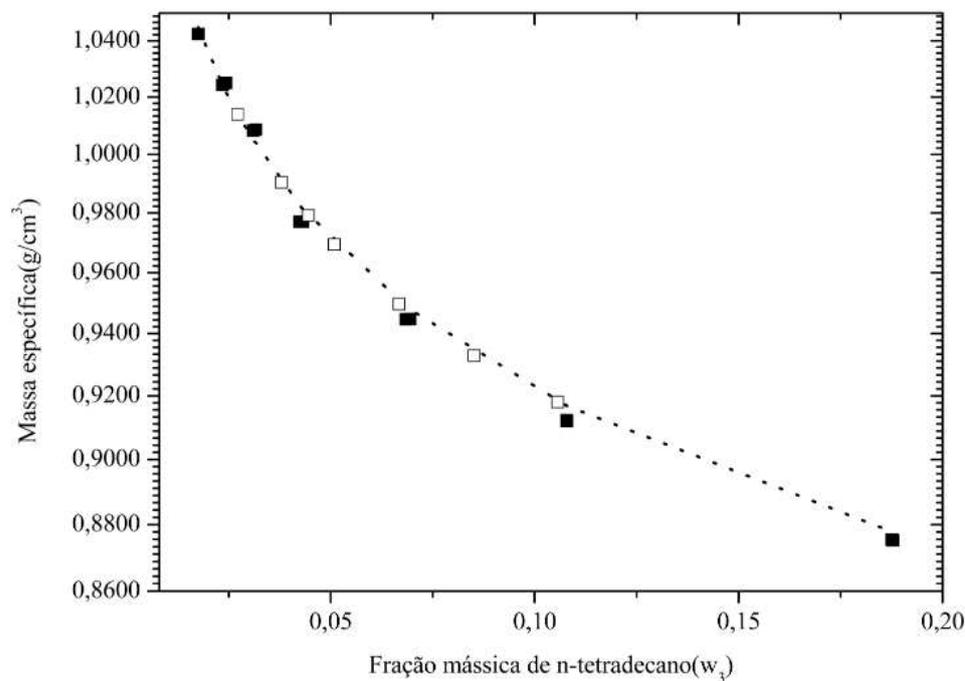
**Figura D.5.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. massa específica para a curva binodal (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em n-tetradecano. Sistema 2-butanona + GVL +n-tetradecano.



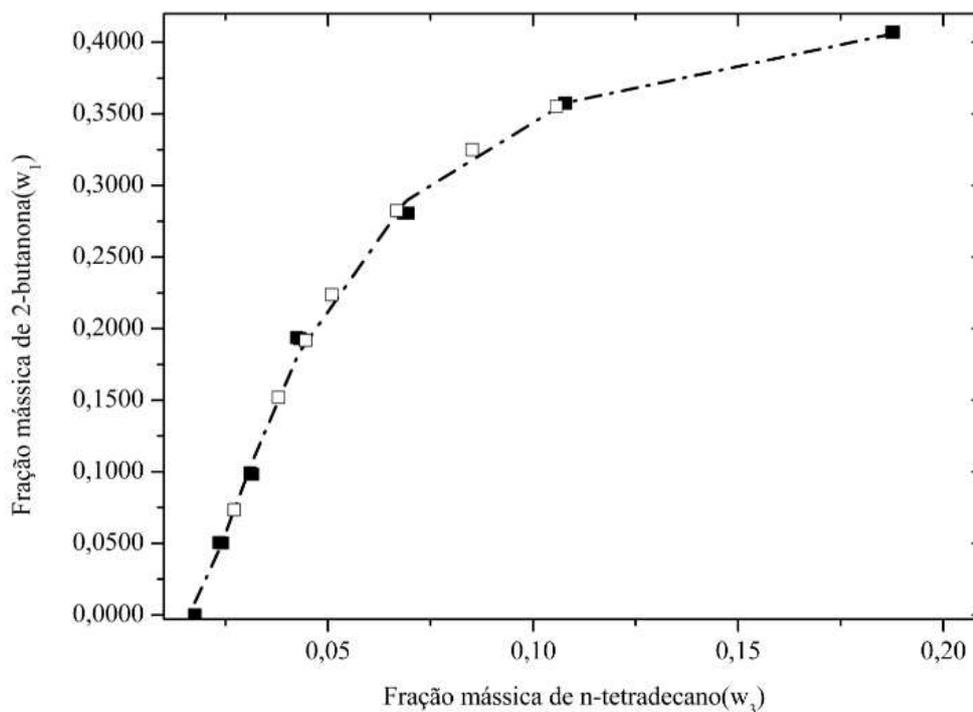
**Figura D.6.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. fração mássica de 2-butanona ( $w_1$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em n-tetradecano. Sistema 2-butanona + GVL +n-tetradecano.



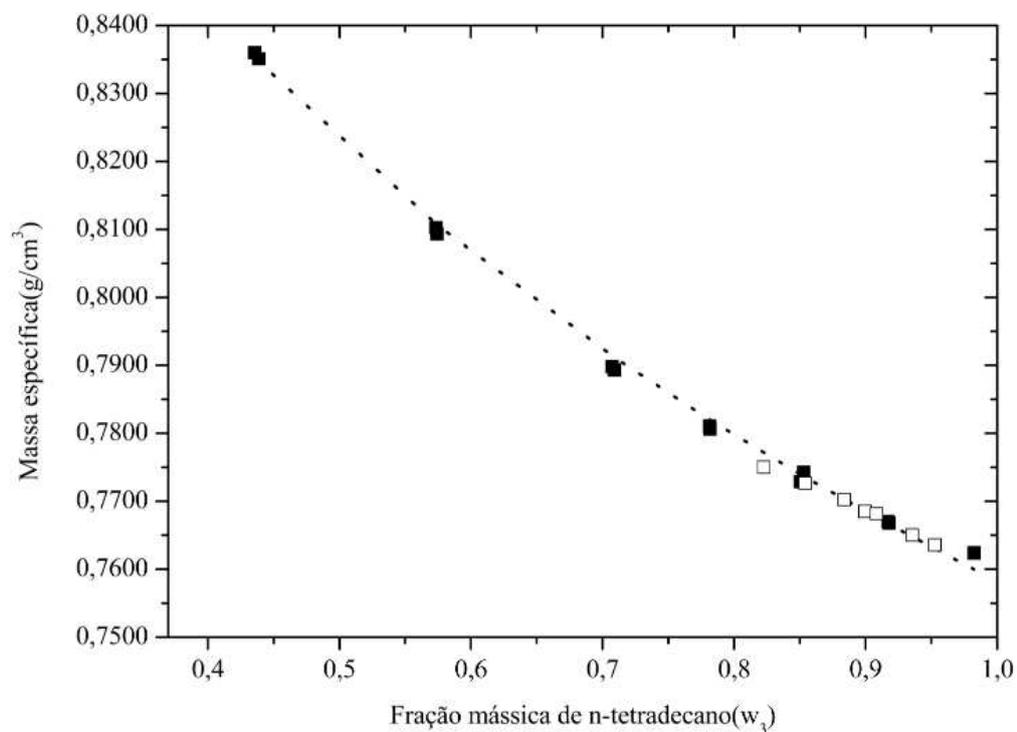
**Figura D.7.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. massa específica ( $\rho$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em GVL. Sistema 2-butanona + GVL +n-tetradecano.



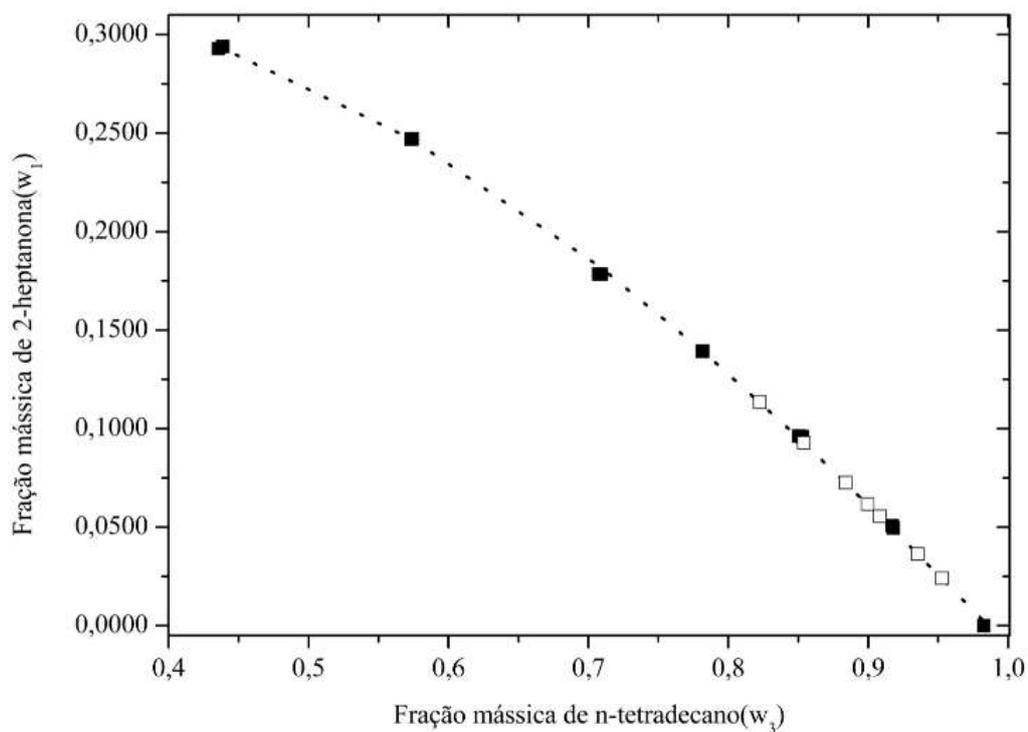
**Figura 14.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. fração mássica de 2-butanona ( $w_1$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em GVL. Sistema 2-butanona + GVL +n-tetradecano.



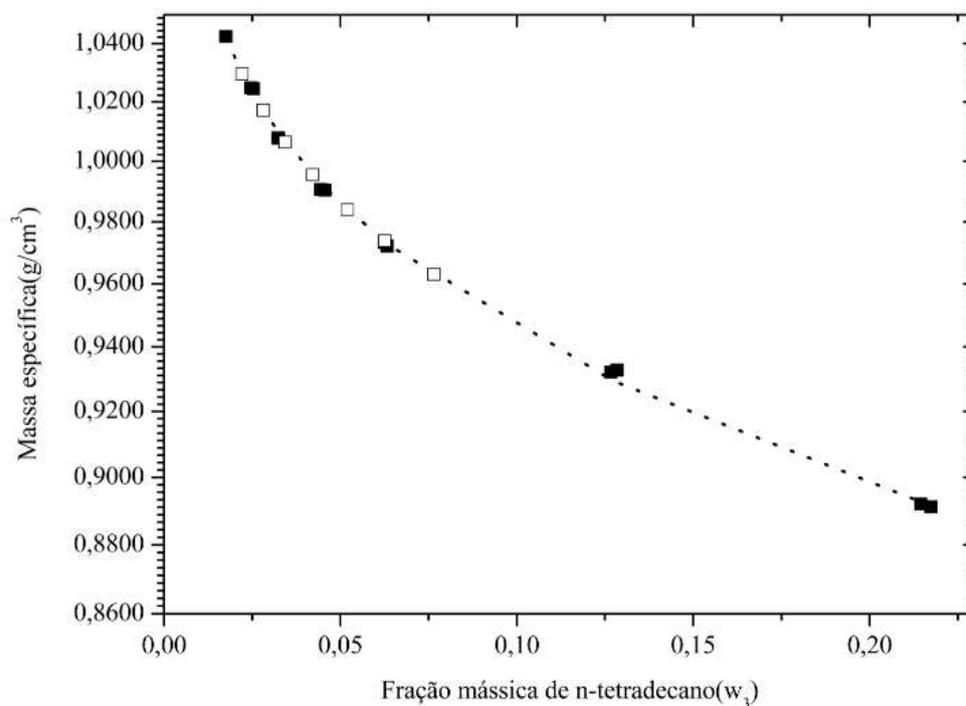
**Figura D.9.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. massa específica para a curva binodal (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em n-tetradecano. Sistema 2-heptanona+ GVL +n-tetradecano.



**Figura 15.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. fração mássica de 2-heptanona ( $w_1$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em n-tetradecano. Sistema 2-heptanona + GVL +n-tetradecano.



**Figura D.11.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. massa específica ( $\rho$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em GVL. Sistema 2-heptanona + GVL +n-tetradecano.



**Figura 16.** Gráfico fração mássica de n-tetradecano ( $w_3$ ) vs. fração mássica de 2-heptanona ( $w_1$ ) (■), para as linhas de amarração (□) e para o modelo (linha tracejada). Dados utilizados correspondentes ao lado da curva binodal rico em GVL. Sistema 2-heptanona + GVL +n-tetradecano.

