



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Lucas Farias Falcchi Corrêa

**Estudo via equilíbrio líquido-líquido do potencial
da gama-valerolactona como solvente verde e
aditivo para (bio)combustíveis**

**Study of the potential of gamma-valerolactone
as green solvent and (bio)fuel additive through
liquid-liquid equilibria**

Campinas
2018

Lucas Farias Falcchi Corrêa

**Estudo via equilíbrio líquido-líquido do potencial da
gama-valerolactona como solvente verde e aditivo para
(bio)combustíveis**

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

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Roberta Ceriani

Coorientador: Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Este trabalho corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Lucas Farias Falcchi Corrêa e orientada pela Prof^ª. Dr^ª. Roberta Ceriani.

Campinas

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2016/25734-5; FAPESP, 2016/18253-0; FAPESP, 2014/21252-0; CNPq, 302146/2016-4; CNPq,454557/2014-0; CNPq, 304046/2016-7

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C817e Corrêa, Lucas Farias Falcchi, 1994-
Estudo via equilíbrio líquido-líquido do potencial da gama-valerolactona como solvente verde e aditivo para (bio)combustíveis / Lucas Farias Falcchi Corrêa. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Roberta Ceriani.

Coorientador: Rafael de Pelegrini Soares.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Modelagem termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Solventes. 4. Lactonas. 5. Química verde. I. Ceriani, Roberta, 1976-. II. Soares, Rafael de Pelegrini. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the potential of gamma-valerolactone as green solvent and (bio)fuel additive through liquid-liquid equilibria

Palavras-chave em inglês:

Thermodynamic modeling

Liquid-liquid equilibrium

Solvents

Lactones

Green chemistry

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roberta Ceriani [Orientador]

Klicia Araujo Sampaio

Patrícia Fazzio Martins Martinez

Guilherme José Maximo

Luís Fernando Mercier Franco

Data de defesa: 06-12-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Lucas Farias Falcchi Corrêa e aprovada em 06 de dezembro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Roberta Ceriani – Presidente
Faculdade de Engenharia Química –
Unicamp

Prof^a. Dr^a. Klicia Araujo Sampaio
Faculdade de Engenharia de Alimentos –
Unicamp

Prof^a. Dr^a. Patrícia Fazzio Martins
Martinez
Faculdade de Engenharia Química –
Unicamp

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

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha orientadora, profa. Roberta Ceriani, pelos anos de frutífero aprendizado e contínuo apoio, e também ao prof. Rafael de Pelegrini Soares, pela oportunidade concedida e pelo notório interesse em discutir as etapas deste projeto. Sou grato pelos ensinamentos inestimáveis que ambos me propiciaram, e por serem exemplos de integridade e excelência profissional a serem seguidos.

Agradeço aos colegas do LPT, na Unicamp, e do LVPP, na UFRGS, pelos momentos e discussões compartilhadas, que me ensinaram muito sobre a complexidade do mundo.

Também agradeço a todos os membros da banca por aceitarem avaliar este trabalho e contribuir com suas críticas e sugestões, todas igualmente importantes para assegurar a qualidade do mesmo.

À minha família e amigos, agradeço o carinho, compreensão e apoio para superar todos os momentos críticos. Em especial, agradeço à Karine por seu companheirismo e afeto ilimitados, sem os quais o caminho trilhado durante este trabalho seria muito mais árido.

Finalmente, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de mestrado concedida (processo nº 2016/25734-5, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)) e aos demais apoios financeiros da FAPESP (processos 2016/18253-0 e 2014/21252-0), do FAEPEX (processo 2407/16) e do CNPq (processos 302146/2016-4, 454557/2014-0 e 304046/2016-7), que possibilitaram a execução deste projeto.

Resumo

À medida que novas matérias primas e processos produtivos são explorados, compostos alternativos passam a ser o foco de interesse do setor industrial e do meio científico. Na última década, os resultados apresentados por estudos utilizando a γ -valerolactona como solvente, aditivo ou matéria prima para outros produtos fizeram com que esforços fossem concentrados em estudos envolvendo a síntese, as possíveis aplicações e a representação física desta molécula e de sistemas que a contêm. Em especial, o composto mostra-se como um excelente solvente para pré-tratamento de material lignocelulósico e como parte integrante do processo de produção de polímeros a partir de biomassa. Em vista da lacuna na descrição de propriedades físicas e do equilíbrio de fases destes sistemas, este trabalho concentrou-se na determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido binários e ternários de sistemas contendo γ -valerolactona, *n*-tetradecano e (ácido butanoico ou ácido hexanoico ou miristato de metila ou triacetina). Para isso, utilizou-se uma metodologia de quantificação indireta através de propriedades físicas da mistura (massa específica e índice de refração) e da detecção visual do ponto de névoa (limite de miscibilidade). Os resultados apontam para possível separação de fases ao se utilizar a γ -valerolactona como aditivo para combustíveis, em especial para o diesel, e também para possibilidade de uso do composto como solvente para extração de ácidos carboxílicos de correntes ricas em hidrocarbonetos. Os parâmetros binários dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram ajustados adequadamente aos dados experimentais, com desvio global máximo de 1,1%, e a capacidade preditiva do modelo F-SAC foi testada. Ademais, evidenciou-se as limitações de diferentes versões do método UNIFAC em representar moléculas contendo o grupo lactona, devido à falta de parâmetros disponíveis na literatura aberta. Em todos os casos, os resultados da predição não corresponderam ao comportamento experimental, demonstrando a atual inabilidade destes métodos em representar os sistemas estudados.

Palavras-chave: Modelagem termodinâmica. Equilíbrio líquido-líquido. Solventes. Lactonas. Química verde.

Abstract

As new feedstock and production processes are explored, unconventional chemical compounds may interest both the industrial and the scientific sectors. During the last decade, novel studies on γ -valerolactone have demonstrated its broad range of applicability and, consequently, have set in motion works regarding the synthesis, application and physical description of this molecule and its systems. Particularly, the compound is an efficient solvent for lignocellulosic pretreatment and can be used during the production of polymers from biomass. Hence, this work focuses on determining experimental binary and ternary liquid-liquid equilibrium data for systems containing γ -valerolactone, *n*-tetradecane and (butanoic acid or hexanoic acid or methyl myristate or triacetin). This was accomplished by using an indirect quantification methodology based on the physical properties of the mixture (density and refractive index) and the visual detection of the cloud point (miscibility limit). The results indicate a risk of phase splitting if γ -valerolactone was to be used as fuel additive, especially in diesel, and they also demonstrate that this compound could be used as a solvent to extract carboxylic acids from hydrocarbon-rich streams. Binary parameters for the NRTL and UNIQUAC thermodynamic models were satisfactorily adjusted to the experimental data, with maximum global deviation of 1.1% and the predictive capacity of the F-SAC model was assessed. Moreover, the limitation of different UNIFAC versions was demonstrated, as the methods are currently unable to represent molecules containing the lactone group with the released parameters. The results of these calculations do not correspond to the experimental behavior, which demonstrates the current inability of such methods to accurately represent these systems.

Keywords: Thermodynamic modeling. Liquid-liquid equilibrium. Solvents. Lactones. Green chemistry.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura química da molécula de γ -valerolactona.	21
Figura 2 – Exemplo da representação das misturas binárias (a) propanol + <i>n</i> -butano e (b) etanol + <i>n</i> -hexano utilizando o conceito de grupos funcionais.	32
Figura 3 – Matriz de parâmetros do método UNIFAC-DMD, evidenciando o ano de lançamento dos mesmos.	35
Figura 4 – Distribuição de cargas aparentes induzidas na superfície da γ -valerolactona contida em uma cavidade de um condutor perfeito, calculada utilizando o GAMESS (FERRARINI et al., 2018; GERBER; SOARES, 2011).	36
Figura 5 – Perfil σ correspondente à distribuição superficial de cargas da γ -valerolactona, calculada utilizando o GAMESS (FERRARINI et al., 2018; GERBER; SOARES, 2011).	37
Figura 6 – Perfil σ utilizado pelo F-SAC para descrever a γ -valerolactona.	38
Figura 7 – Esquemas dos diagramas para representação do equilíbrio líquido-líquido de sistemas (a) binários e (b) ternários.	39
Figura 8 – Esquemas dos métodos do ponto de névoa a temperatura ou composição constantes para sistemas (a) binários e (b) ternários.	40
Figura 9 – Estruturas químicas dos compostos utilizados neste trabalho, obtidas utilizando o programa Avogadro (vermelho - oxigênio, cinza - carbono, branco - hidrogênio).	42
Figura 10 – Esquema experimental utilizado para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido, no qual: a) banho ultratermostatizado (Tecnal TE-2005), b) célula de equilíbrio de vidro ($V = 20$ mL), c) barra magnética para agitação, d) agitador magnético (Fisatom 752) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).	44
Figura 11 – Representação da coleta de amostras das fases em equilíbrio contidas em uma célula encamisada. (Autoria própria)	45
Figura 12 – Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água (1) + 1-hexanol (2) + ácido acético (3) a $T = 293,15$ K (Este trabalho: curva binodal – ●, linhas de amarração – ■; Homrich (2015) – ○; Senol (2004) – □).	51
Figura 13 – Índice de refração (n_D) em função da fração mássica de água (w_1) e suas respectivas incertezas a $T = 293,15$ K (Este trabalho: curva binodal – ●, linhas de amarração – ■; Homrich (2015): curva binodal – ○, linhas de amarração – □).	52

Figura 14 – Massa específica (ρ) em função da fração mássica de água (w_1) e suas respectivas incertezas a $T = 293,15$ K (Este trabalho: curva binodal – ●, linhas de amarração – ■; Homrich (2015): curva binodal – ○, linhas de amarração – □).	53
Figura 15 – Dados binários de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo GVL + hidrocarbonetos (^a Klajmon et al. (2015b)) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).	55
Figura 16 – Dados do ponto de névoa (●), linhas de amarração experimentais (■) e calculadas pelos modelos NRTL (○), UNIQUAC (□) e F-SAC (△) para o sistema contendo GVL (1), <i>n</i> -tetradecano (2) e ácido butanoico (3) a $T = 298,15$ K ($u(T) = 0,05$ K).	60
Figura 17 – Dados do ponto de névoa (●), linhas de amarração experimentais (■) e calculadas pelos modelos NRTL (○), UNIQUAC (□) e F-SAC (△) para o sistema contendo GVL (1), <i>n</i> -tetradecano (2) e ácido hexanoico (3) a $T = 298,15$ K ($u(T) = 0,05$ K).	61
Figura 18 – Dados do ponto de névoa (●), linhas de amarração experimentais (■) e calculadas pelos modelos NRTL (○), UNIQUAC (□) e F-SAC (△) para o sistema contendo GVL (1), <i>n</i> -tetradecano (2) e miristato de metila (3) a $T = 298,15$ K ($u(T) = 0,05$ K).	62
Figura 19 – Dados do ponto de névoa (●), linhas de amarração experimentais (■) e calculadas pelos modelos NRTL (○) e UNIQUAC (□) para o sistema contendo GVL (1), <i>n</i> -tetradecano (2) e triacetina (3) a $T = 298,15$ K ($u(T) = 0,05$ K).	63
Figura 20 – Sobreposição dos diagramas ternários, em base molar, dos sistemas contendo GVL (1), <i>n</i> -tetradecano (2) e (ácido butanoico - ○, ácido hexanoico - □ ou miristato de metila - △) (3), a $T = 298,15$ K.	64
Figura 21 – Dados de massa específica (ρ) da curva binodal (○), da linha de amarração (□) e calculados pela curva de calibração (linha tracejada) para o sistema GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano + ácido butanoico (3) a $T = 298,15$ K.	67
Figura 22 – Dados de massa específica (ρ) da curva binodal (○), da linha de amarração (□) e calculados pela curva de calibração (linha tracejada) para o sistema GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano + ácido hexanoico (3) a $T = 298,15$ K.	68
Figura 23 – Dados de massa específica (ρ) da curva binodal (○), da linha de amarração (□) e calculados pela curva de calibração (linha tracejada) para o sistema GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano + miristato de metila (3) a $T = 298,15$ K.	68
Figura 24 – Dados de massa específica ($\rho^{(E)}$) da curva binodal (○), da linha de amarração (□) e calculados pela curva de calibração (linha tracejada) para o sistema GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano + triacetina (3) a $T = 298,15$ K na fase extrato.	69

Figura 25 – Frações mássicas da curva binodal experimentais (●) e hipotéticos (Δ), das linhas de amarração experimentais (■) e calculadas pelos modelos NRTL (\circ) e UNIQUAC (\square) para o sistema contendo GVL (1), *n*-tetradecano (2) e triacetina (3). 71

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades termofísicas de diferentes compostos oxigenados - adaptado de Horvath et al. (2008).	22
Tabela 2 – Equacionamento do método UNIFAC original e comparação com modificações posteriores.	34
Tabela 3 – Caracterização dos reagentes utilizados neste trabalho. ^a Pureza (fração mássica w) declarada pelo fornecedor (Sigma-Aldrich), teor de água determinado por titulação Karl Fischer (fração mássica w_w).	43
Tabela 4 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário água (1) + 1-hexanol (2) + ácido acético (3), obtidos a $T = 293,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	50
Tabela 5 – Parâmetros das funções* relacionando propriedades físicas às frações mássicas de água (w_1) e de ácido acético (w_3) a $T = 293,15$ K, e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) e desvios relativos médios (DRM^\dagger).	52
Tabela 6 – Dados de solubilidade mútua para o sistema binário GVL (1) + n -tetradecano (2) a diferentes temperaturas ($p = 94,5$ kPa) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).*	54
Tabela 7 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário GVL (1) + n -tetradecano (2) + ácido butanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	56
Tabela 8 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário GVL (1) + n -tetradecano (2) + ácido hexanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	57
Tabela 9 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário GVL (1) + n -tetradecano (2) + miristato de metila (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	58
Tabela 10 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário GVL (1) + n -tetradecano (2) + triacetina (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	59
Tabela 11 – Parâmetros utilizados para calcular a composição no equilíbrio líquido-líquido a partir das curvas de calibração (3.1 e 3.2) acompanhados de suas respectivas incertezas,* em parênteses.	65
Tabela 12 – Coeficientes de determinação (R^2) das equações ajustadas aos dados experimentais usando o Statistica [®]	65
Tabela 13 – Resultados dos ajustes dos parâmetros de interação binária (a_{ij} e b_{ij}) e de não aleatoriedade (α_{ij}) do modelo NRTL (2.26) e seus respectivos desvios globais (δ) calculados.	70

Tabela 14 – Resultados dos ajuste dos parâmetros de interação binária (c_{ij} e d_{ij}) do modelo UNIQUAC (2.27) e seus respectivos desvios globais (δ) calculados.	70
Tabela 15 – Parâmetros de componentes puros ajustados a dados experimentais para representar os grupos GVL e o COOH e coeficiente de determinação da regressão.	72
Tabela 16 – Parâmetros binários para representar as ligações de hidrogênio no modelo F-SAC	73
Tabela B.1 – Coeficientes de atividade para os componentes da mistura binária GVL (1) e <i>n</i> -tetradecano (2) calculados utilizando o modelo NRTL e seus respectivos desvios relativos (DR) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).	85
Tabela B.2 – Coeficientes de atividade para os componentes da mistura binária GVL (1) e <i>n</i> -tetradecano (2) calculados utilizando o modelo UNIQUAC e seus respectivos desvios relativos (DR) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).	86
Tabela C.1 – Dados de solubilidade mútua para o sistema binário GVL (1) + diesel comercial B S-10 (2) a diferentes temperaturas ($p = 94,5$ kPa) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).*	87
Tabela D.1 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário água (1) + 1-hexanol (2) + ácido acético (3), obtidos a $T = 293,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	88
Tabela D.2 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano (2) + ácido butanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	88
Tabela D.3 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano (2) + ácido hexanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	89
Tabela D.4 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano (2) + miristato de metila (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	89
Tabela D.5 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano (2) + triacetina (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	89
Tabela D.6 – Composições calculadas pelo método de quantificação indireta a partir de propriedades físicas para o sistema ternário GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano (2) + ácido butanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	90
Tabela D.7 – Composições calculadas pelo método de quantificação indireta a partir de propriedades físicas para o sistema ternário GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano (2) + ácido hexanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	90

Tabela D.8–Composições calculadas pelo método de quantificação indireta a partir de propriedades físicas para o sistema ternário GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano (2) + miristato de metila (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	90
Tabela D.9–Composições calculadas pelo método de quantificação indireta a partir de propriedades físicas para o sistema ternário GVL (1) + <i>n</i> -tetradecano (2) + triacetina (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*	91

Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
COSMO-SAC	<i>COSMO Segment Activity Coefficient</i>
COSMO-RS	<i>COSMO for Real Solvents</i>
DRM	Desvio relativo médio
F-SAC	<i>Functional-Segment Activity Coefficient</i>
GVL	γ -valerolactona
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NIST-UNIFAC	UNIFAC modificado (NIST)
NRTL	<i>Non-Random Two Liquid</i>
UNIFAC	<i>UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients</i>
UNIFAC-DMD	UNIFAC modificado (Dortmund)
UNIFAC-LBY	UNIFAC modificado (Lyngby)
UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical</i>

Lista de símbolos

Letras latinas

\hat{a}	Atividade de um componente presente em uma mistura
C	Número total de espécies químicas
f	Fugacidade de um componente puro, [kPa]
\hat{f}	Fugacidade de um componente presente em uma mistura, [kPa]
F	Número total de fases
G	Energia de Gibbs, [J]
g	Energia de Gibbs molar, [J mol ⁻¹]
\bar{G}	Energia de Gibbs parcial molar, [J mol ⁻¹]
H	Entalpia, [J]
m	Massa, [kg]
n	Número de mols, [mol]
n_D	Índice de refração
p	Pressão, [kPa]
q, Q	Parâmetro de área superficial, [m ²]
r, R	Parâmetro de volume, [m ³]
R^2	Coefficiente de determinação
S	Entropia, [J K ⁻¹]
s	Desvio padrão
T	Temperatura, [K]
U	Energia interna, [J]
$u(\epsilon)$	Incerteza associada a variável ϵ
V	Volume, [m ³]

v	Volume molar, [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]
w	Fração mássica
x	Fração molar na fase líquida
y	Fração molar na fase vapor
z	Fator de coordenação do modelo UNIQUAC

Letras gregas

α	Parâmetro de não-aleatoriedade do modelo NRTL
γ, Γ	Coefficiente de atividade
δ	Desvio global
Δ	Variação
ϵ	Propriedade física qualquer
θ, Θ	Fração de área superficial
μ	Potencial químico, [J mol^{-1}]
ν	Número de grupos funcionais em uma dada espécie química
ρ	Massa específica, [kg m^{-3}]
σ	Densidade de carga, [C m^{-3}]
τ	Parâmetro de interação energética
ϕ	Fração de volume
Ψ	Parâmetro de interação energética
ω	Parâmetro de ligação de hidrogênio, [J mol^{-1}]

Subscritos

i, j, k, l, m, n	Espécie química ou grupo funcional
t	Total

Sobrescritos

(E)	Fase extrato, rica em solvente
ex	Grandeza excedente

(j)	Fase qualquer
mis	Propriedade de mistura
(R)	Fase refinado, rica em diluente
∞	Diluição infinita
$+, -$	Sentido da carga

Sumário

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Motivação	20
1.2	Objetivos	24
1.2.1	Objetivo geral	24
1.2.2	Objetivos específicos	24
1.3	Produção científica	25
1.4	Fomento à pesquisa	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	Princípios da termodinâmica de equilíbrio	26
2.1.1	Relação fundamental da termodinâmica	26
2.1.2	Equilíbrio de fases	27
2.1.2.1	Critérios de equilíbrio	27
2.1.3	Fugacidade e atividade	28
2.1.3.1	Modelos para energia de Gibbs excedente	30
2.1.3.2	Métodos preditivos	31
2.2	Determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido	38
2.2.1	Determinação do limite de miscibilidade	39
2.2.1.1	Método do ponto de névoa	39
2.2.2	Quantificação do equilíbrio de fases	40
2.2.2.1	Curvas de calibração	41
3	MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1	Reagentes	42
3.2	Equipamentos	43
3.3	Métodos experimentais	43
3.3.1	Quantificação do limite de miscibilidade	43
3.3.2	Dados de equilíbrio líquido-líquido	45
3.4	Métodos computacionais	46
3.4.1	Determinação das curvas de calibração	46
3.4.2	Correlação entre composição e propriedades físicas	47
3.4.3	Modelagem termodinâmica	47
3.4.3.1	Parâmetros binários para modelos moleculares	47
3.4.3.2	Parâmetros do modelo F-SAC	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

4.1	Treinamento na metodologia proposta	50
4.2	Determinação da curva binodal e propriedades físicas	53
4.2.1	Mistura binária: GVL + C14	53
4.2.2	Misturas ternárias: GVL + C14 + ácido carboxílico ou éster	55
4.2.2.1	Ajuste das curvas de calibração	64
4.3	Quantificação do equilíbrio de fases	65
4.3.1	Resultados experimentais	65
4.3.2	Ajuste dos parâmetros de modelos moleculares	69
4.3.3	Ajuste de parâmetros do modelo F-SAC	71
5	CONCLUSÃO	74
5.1	Sugestões de trabalhos futuros	74
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICES	82
	APÊNDICE A – METODOLOGIA DE PROPAGAÇÃO DE ERROS	83
	APÊNDICE B – INFLUÊNCIA DA UMIDADE NOS DADOS EXPERIMENTAIS	85
	APÊNDICE C – SOLUBILIDADE MÚTUA DE γ-VALEROLACTONA E DIESEL COMERCIAL	87
	APÊNDICE D – DADOS DE PROPRIEDADES FÍSICAS E COMPOSIÇÕES NO EQUILÍBRIO	88

1 Introdução

1.1 Motivação

O consumo mundial de petróleo apresentou crescimento acelerado nos últimos anos (BP GLOBAL, 2018), ainda que estudos apontem que a prospecção desta matéria-prima pode estar próxima de atingir o máximo de sua capacidade nas próximas décadas (SORRELL et al., 2010). Tais evidências intensificam o debate sobre a manutenção da atual matriz energética e estimulam o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de energia e outros produtos químicos, a partir de fontes renováveis que sejam menos agressivas ao meio ambiente. De fato, esta transição já foi iniciada, visto que instabilidades político-econômicas limitam o acesso e afetam o preço de comercialização do petróleo (HORVATH et al., 2008).

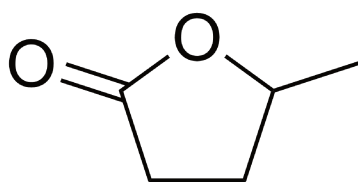
Neste cenário, a biomassa tem se destacado como potencial matéria-prima renovável para produção de biocombustíveis (NIGAM; SINGH, 2011) e outros bens de consumo, como oleoquímicos, plastificantes, materiais poliméricos e plataformas químicas (GALLEZOT, 2012). A complexidade estrutural desta matéria-prima – constituída majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina (VASSILEV et al., 2010) – justifica tal variedade de produtos, que é um dos principais fatores do interesse comercial na mesma (GALLEZOT, 2012). Adicionalmente, a distribuição geograficamente homogênea deste recurso permite o desenvolvimento local de tecnologias para sua conversão, o que possibilita o fortalecimento científico e econômico de países em desenvolvimento (NIGAM; SINGH, 2011). Sua utilização também pode auxiliar na manutenção do balanço de dióxido de carbono emitido para a atmosfera e no cumprimento de metas climáticas globais (MISSION INNOVATION, 2018), desde que sejam estabelecidas boas práticas de cultivo, colheita e distribuição destes recursos (VASSILEV et al., 2010). Em vista destas oportunidades, constata-se intensa atividade científica na identificação de produtos e processos que utilizem esta matéria-prima, em especial no desenvolvimento de líquidos sustentáveis empregados como combustíveis ou aditivos para estes, bem como solventes e reagentes alternativos para processos industriais (BOHRE et al., 2015; CLIMENT; CORMA; IBORRA, 2014; DAWES et al., 2015; GALLEZOT, 2012; LANZAFAME; CENTI; PERATHONER, 2013; MOITY et al., 2012; NIGAM; SINGH, 2011; VENDERBOSCH, 2015).

As principais características de um líquido sustentável são: (i) possibilidade de utilizá-lo para a produção de energia e de compostos contendo carbono, (ii) facilidade e segurança de transporte, manuseio e armazenagem, (iii) baixo ponto de fusão e elevado ponto de ebulição, (iv) odor suficientemente marcante para facilitar a detecção de vazamentos, (v) toxicidade baixa ou nula, (vi) solubilidade em água para auxiliar a biodegradação,

(vii) baixa pressão de vapor a fim de minimizar emissões, (viii) reatividade nula com água e oxigênio em condições ambientes e, finalmente, (ix) ser renovável, garantindo sua disponibilidade a longo prazo (HORVATH et al., 2008). Dentre os inúmeros compostos que apresentam tais características, a γ -valerolactona (GVL) surge como uma alternativa promissora para produção sustentável de hidrocarbonetos, de energia e de outros produtos de interesse (ALONSO; WETTSTEIN; DUMESIC, 2013; HORVATH et al., 2008; ZHANG, 2016).

A GVL, um éster cíclico com cinco carbonos (Figura 1) encontrado naturalmente em frutas (KLAJMON et al., 2015b), apresenta propriedades que a classificam como um líquido sustentável (Tabela 1). O composto pode ser produzido através da hidrogenação catalítica do ácido levulínico ou de levulinatos alquílicos que, por sua vez, podem ser obtidos a partir da hidrólise ácida de material lignocelulósico por rota economicamente eficiente, cuja corrente efluente é uma solução aquosa de ácido levulínico, ácido fórmico e traços de ácido sulfúrico (BOZELL et al., 2000). Atualmente, a produção mundial de GVL é pequena e apenas algumas indústrias, concentradas na China, se dedicam a produção em larga escala deste composto (MARKET RESEARCH, 2018). Ainda que o mercado desta lactona ainda seja incipiente, iniciativas recentes demonstram o interesse na produção industrial deste reagente. É o caso do consórcio GreenSolRes (2018), que combina o esforço de companhias como Henkel e GFBiochemicals¹ na tentativa de estabelecer uma rota comercialmente viável de converter biomassa lignocelulósica em ácido levulínico e, a partir deste, sintetizar simultaneamente 2-metiltetrahidrofurano, 1-metil-1,4-butanodiol e GVL, aplicáveis na produção de diversos polímeros (GREENSOLRES, 2018).

Figura 1 – Estrutura química da molécula de γ -valerolactona.



Devido à elevada estabilidade (WONG et al., 2017) e à baixa toxicidade (Tabela 1) da GVL, a molécula pode ser utilizada como aditivo para combustíveis (BERECZKY et al., 2014; HORVATH et al., 2008), para produzir hidrocarbonetos líquidos (ALONSO et al., 2010; BOND et al., 2011; SERRANO-RUIZ; WANG; DUMESIC, 2010), para o tratamento de biomassa (ALONSO et al., 2017) e para sintetizar outras moléculas de interesse, como ácido valérico e 1,3-propanodiol, entre outras (ZHANG, 2016). Seu uso como biocombustível para transporte é limitado dados os baixos limites de mistura, sua baixa densidade energética e sua alta solubilidade em água (ALONSO; BOND; DUMESIC, 2010; DECHAMBRE; THIEN; BARDOW, 2017). Entretanto, o composto apresenta propriedades interessantes quando comparado a outros oxigenados (Tabela 1).

¹ Uma das maiores produtoras mundiais de ácido levulínico (SILVA et al., 2018).

Tabela 1 – Propriedades termofísicas de diferentes compostos oxigenados - adaptado de Horvath et al. (2008).

<i>Propriedade</i>	<i>Etanol</i>	<i>GVL</i>	<i>Metanol</i>	<i>MTBE^a</i>
Massa molar/g mol ⁻¹	46,07	100,12	32,04	88,15
Carbono (% m/m)	52,2	60	37,5	66,1
Hidrogênio (% m/m)	13,1	8	12,6	13,7
Oxigênio (% m/m)	34,7	32	49,9	18,2
Temperatura normal de ebulição/°C	78	207-208	65	55
Temperatura de fusão/°C	-114	-31	-98	-109
Massa específica/g cm ⁻³	0,8	1,05	0,7910	0,74
$LD_{50}^{\text{oral, ratos}}$ /mg kg ^{-1b}	7060	8800	5628	4800

^a Metil-*tert*-butil éter

^b Dose letal mediana requerida para matar metade da população de teste (ratos).

O MTBE (metil-*tert*-butil éter), outrora incorporado à gasolina para atuar como redutor de emissão de poluentes, teve seu uso prejudicado devido aos custos exorbitantes com monitoramento de possíveis vazamentos e tratamentos de áreas contaminadas em decorrência destes (KELLER et al., 1998). A mesma limitação devido à toxicidade se estende ao metanol, além de ser necessário o desenvolvimento de rota de produção sustentável para este combustível (HORVATH et al., 2008). Embora o etanol seja considerado um combustível sustentável, sua produção sofre com limitações de concentração em água, devido a sua toxicidade para a matéria biológica presente no biorreator, ao contrário da GVL, que é produzida através de conversão química (HORVATH et al., 2008). Ademais, a purificação de soluções aquosas contendo etanol é conhecidamente dificultada pela formação de azeótropos, situação inexistente na separação entre água e GVL (HAVASI; MIZSEY; MIKA, 2016; ZAITSEVA et al., 2016). Ao se avaliar o desempenho de gasolina aditivada com etanol ou GVL, notou-se que ambas as moléculas têm efeitos similares no combustível; contudo, a menor pressão de vapor da GVL acarreta em sutil melhoria na combustão no motor (HORVATH et al., 2008).

Ainda no contexto de biocombustíveis, nota-se o surgimento de rotas alternativas à transesterificação (produção do biodiesel) para conversão de óleos/gorduras em outros combustíveis veiculares, que incorporam o glicerol em compostos miscíveis (aditivos) no produto final, formado majoritariamente por ésteres graxos metílicos ou etílicos. Assim, evita-se a geração do resíduo (glicerol) e eleva-se a produtividade do processo (CALERO et al., 2015). Como exemplo, o Gliperol[®], formado por uma mistura de 3 mol de éster graxo metílico e 1 mol de triacetina (composto miscível), pode ser produzido pela interesterificação de acetato de metila e triacilglicerol em meio ácido (KIJENSKI et al., 2007).

Potenciais aplicações da GVL também envolvem seu uso como solvente verde em processos de extração líquido-líquido. Uma vez que apresenta baixo ponto de fusão, elevado ponto de ebulição, baixa toxicidade e aroma facilmente identificável, conforme apresentado

anteriormente (Tabela 1), o composto pode ser considerado uma excelente alternativa verde para solventes convencionais (ZHANG, 2016). O primeiro passo ao analisar a possibilidade de substituição de solventes avaliar e comparar suas propriedades físico-químicas. Neste sentido, trabalhos recentes (DURAND et al., 2011; MOITY et al., 2012) realizaram a classificação de 153 solventes tradicionais e 138 solventes verdes em 10 grupos diferentes, utilizando o modelo COSMO-RS (KLAMT, 1995) para representar os compostos. Este utiliza cálculos de química quântica para estimar o coeficiente de atividade, considerando para tanto a energia de solvatação das moléculas em solução. A GVL é classificada como um solvente aprótico altamente dipolar, sendo indicada como possível substituta para a acetonitrila e o sulfolano, solventes tradicionais que se encontram na mesma classificação (MOITY et al., 2012). Particularmente, estes dois compostos foram apontados (CELE et al., 2016; REDHI; BAHADUR; XHAKAZA, 2015; XHAKAZA et al., 2015) como possíveis solventes para a extração de ácidos carboxílicos de correntes oriundas da síntese de Fischer-Tropsch, que permite a síntese de hidrocarbonetos e compostos oxigenados a partir de gás de síntese. Finalmente, a lactona também destaca-se como solvente para o fracionamento de biomassa lignocelulósica, gerando considerável redução no custo operacional deste processo e, assim, aumentando a competitividade da estratégia de biorefinaria proposta (ALONSO et al., 2017).

De maneira geral, poucos trabalhos acerca do equilíbrio de fases envolvendo a GVL são encontrados na literatura. Klajmon et al. (2015b) 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 (KLAJMON et al., 2015a), de sistemas ternários contendo GVL + tolueno + hidrocarboneto (*n*-heptano, *n*-decano, *n*-dodecano e ciclohexano). Os resultados destes trabalhos apontam para baixa solubilidade mútua entre GVL e hidrocarbonetos, em especial em alcanos, um efeito esperado dada a dissimilaridade destas moléculas. Por outro lado, Bruno, Wolk e Naydich (2010) reportaram separação de fases em misturas de diesel e GVL quando a concentração do último excedeu 2,5 % (v/v), enquanto a adição de até 30 % (v/v) da lactona em gasolina não acarretou em separação, nas mesmas condições. Já que a composição de combustíveis pode variar dependendo de sua origem, os autores apontam para a necessidade de realizar estudos mais detalhados acerca do comportamento de fases destas misturas.

Mais recentemente, Zaitseva et al. (2016) avaliaram a massa específica e a pressão de vapor da GVL em função da temperatura, além de estudar o equilíbrio líquido-vapor do sistema GVL + água, com avaliação da capacidade preditiva dos métodos COSMO-RS e UNIFAC Dortmund. Havasi, Mizsey e Mika (2016) também estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema GVL + água à pressão atmosférica e reportam a inexistência de azeótropos na faixa de concentrações estudadas. O equilíbrio líquido-vapor do sistema GVL + ácido fórmico, encontrado no efluente do processo de produção de GVL em um reator (BOZELL et al., 2000; ZHANG, 2016), foi avaliado a $p = 51$ kPa por Havasi et al.

(2017), que demonstraram a inexistência de azeótropo nas condições utilizadas. Também foi estudado o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários contendo GVL + (metanol, etanol ou 2-propanol) (HAVASI et al., 2016).

Fica evidente, então, a existência de uma lacuna a ser preenchida relativa ao equilíbrio de fases de sistemas contendo a GVL, tanto em relação à obtenção de dados experimentais quanto na modelagem termodinâmica dos mesmos. Em vista das potenciais aplicações do composto como aditivo para (bio)combustíveis e solvente verde, este trabalho concentra-se no mapeamento e análise do equilíbrio líquido-líquido em misturas de interesse para o uso da GVL. Especificamente, os sistemas escolhidos buscam representar – de modo sintético (sistemas modelo) – o uso da lactona em misturas contendo hidrocarbonetos (*n*-tetradecano) como solvente para a extração de ácidos carboxílicos (ácidos butanoico e hexanoico) e como aditivo para biocombustíveis (representados por miristato de metila e triacetina), além de avaliar o comportamento de diesel comercial aditivado com GVL.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar o potencial de uso da γ -valerolactona (GVL) como solvente verde e aditivo para (bio)combustíveis a partir da determinação experimental, modelagem termodinâmica e análise de dados de equilíbrio líquido-líquido de misturas binárias e ternárias envolvendo a GVL a 25 °C.

1.2.2 Objetivos específicos

Para que o objetivo principal seja alcançado, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- a) Determinar dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema binário GVL + *n*-tetradecano pela metodologia do ponto de névoa em diferentes temperaturas;
- b) Determinar os diagramas de equilíbrio líquido-líquido de quatro sistemas ternários contendo GVL + *n*-tetradecano + soluto (ácido butanoico ou ácido hexanoico ou triacetina ou metil miristato) a 25 °C pela metodologia do ponto de névoa e quantificação das fases por metodologia indireta;
- c) Determinar a qualidade dos dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido pelo princípio de conservação da matéria;
- d) Ajustar modelos moleculares para os coeficientes de atividade aos dados do equilíbrio líquido-líquido utilizando o simulador Aspen Plus[®];

- e) Avaliar a acurácia de diferentes métodos preditivos ao representar os dados de equilíbrio líquido-líquido;
- f) Discutir sobre o potencial da GVL como solvente verde e aditivo para combustíveis e biocombustíveis.

1.3 Produção científica

Os resultados e discussões provenientes deste trabalho originaram os seguintes trabalhos científicos:

- a) CORRÊA, L. F. F.; SOARES, R. P.; CERIANI, R. Solubility behavior of gamma-valerolactone + n-tetradecane or diesel at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 484 (1), p. 239–244, 2019;
- b) CORRÊA, L. F. F.; SOARES, R. P.; CERIANI, R. Liquid-liquid equilibria for ternary mixtures of γ -valerolactone + n-tetradecane + (butanoic acid or hexanoic acid or methyl myristate) at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018. – submetido.

1.4 Fomento à pesquisa

Este projeto de mestrado foi financiado com bolsa de mestrado no âmbito do convênio FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo/CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (processo 2016/25734-5). Os trabalhos produzidos em decorrência deste projeto também contaram com auxílio financeiro do CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processos: 302146/2016-4, 454557/2014-0 e 304046/2016-7), do FAEPEX – Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e Extensão (processo: 2407/16) e da própria FAPESP (processos: 2016/18253-0 e 2014/21252-0).

As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP e da CAPES.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Princípios da termodinâmica de equilíbrio

O estado de equilíbrio pode ser entendido como a situação em que não há tendência de mudança espontânea nas propriedades macroscópicas do sistema (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Nesta situação, as taxas resultantes de transferência de calor, massa e momento no sistema são nulas e, assim, suas propriedades são constantes no tempo. Então, o sistema permanecerá em equilíbrio até que um processo perturbe seu estado. Esta alteração é classificada como reversível caso ocorra sem perda de informação sobre o sistema, isto é, de modo que possibilite retornar o sistema e sua vizinhança a seus respectivos estados iniciais utilizando a mesma quantidade de energia. Do contrário, a transformação é dita irreversível e a extensão de sua irreversibilidade pode ser quantificada pela variação de entropia (S) resultante. A conexão entre estes princípios é formalizada matematicamente pela relação fundamental da termodinâmica.

2.1.1 Relação fundamental da termodinâmica

A energia interna (U) de um sistema puro, homogêneo e fechado pode ser descrita como função da entropia (S) e do volume (V) do mesmo, levando a uma relação do tipo:

$$U = U(S, V) \quad (2.1)$$

que fornece informação suficiente para determinar o estado termodinâmico deste sistema. Dado o comportamento de U , seu diferencial total será:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (2.2)$$

Por outro lado, reconhecendo que as fronteiras deste sistema são móveis e diatérmicas¹ e que ocorre apenas trabalho de expansão/compressão, a combinação da primeira e da segunda leis da termodinâmica resultarão na relação fundamental da termodinâmica:

$$dU \leq TdS - pdV \quad (2.3)$$

na qual a igualdade é mantida em processos reversíveis. Ao considerar que a variação na energia interna do sistema resulta de uma transformação desta natureza, a combinação de (2.2) e (2.3) mostra que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (2.4)$$

¹ Isto é, permitem transferência de calor.

A generalização de (2.2) para um sistema aberto contendo C espécies químicas resulta em:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

na qual o potencial químico da espécie i (μ_i) é definido como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_k \neq i} \quad (2.6)$$

2.1.2 Equilíbrio de fases

Sob certas condições, o estado de equilíbrio de um sistema é atingido quando neste coexistem dois ou mais estados físicos (fases) distintos. Ainda que temperatura e pressão sejam as mesmas para as diferentes fases em equilíbrio, suas composições podem ser significativamente diferentes, fato que possibilita a separação de compostos presentes em uma mistura. Por esta razão, o estudo do equilíbrio de fases é fundamental para o desenvolvimento de processos, em especial os de separação, e atrai esforços tanto da academia quando do setor industrial.²

2.1.2.1 Critérios de equilíbrio

A segunda lei da termodinâmica fornece informações sobre o sentido de processos, postulando (SANDLER, 1999) que a variação de entropia de um sistema isolado será sempre positiva:

$$dS \geq 0 \quad (2.7)$$

e, assim, que esta grandeza será máxima quando o mesmo estiver em equilíbrio. Deseja-se, então, determinar quais as condições necessárias para que o sistema atinja esta condição. A homogeneidade de temperatura e pressão são condições esperadas para o equilíbrio térmico e mecânico, mas a observação experimental de que as composições das fases em equilíbrio podem ser distintas evidencia que essas grandezas não determinam diretamente a condição de equilíbrio químico. O formalismo apresentado a seguir (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999) estabelece os fundamentos necessários para a quantificação do equilíbrio de fases.

Suponha um sistema fechado no qual coexistem F fases contendo C espécies químicas cada. Uma fase j , então, contém $n_i^{(j)}$ mols da espécie i e encontra-se a $T^{(j)}$ e $p^{(j)}$. O sistema é mantido em repouso por tempo suficiente para que atinja o equilíbrio, situação na qual sua energia interna será mínima (CALLEN, 1985). Esta, por sua vez,

² Para uma perspectiva ampla do uso do ferramental da termodinâmica na indústria de processos, ver Gmehling et al. (2012) e Kontogeorgis e Folas (2010).

será função da entropia ($S^{(j)}$), do volume ($V^{(j)}$) e da quantidade de matéria ($n_i^{(j)}$) de cada fase j constituinte do sistema (2.5). Assim, o diferencial total de U será:

$$dU = \sum_{j=1}^F dU^{(j)} \quad (2.8)$$

$$dU = \sum_{j=1}^F T^{(j)} dS^{(j)} - \sum_{j=1}^F p^{(j)} dV^{(j)} + \sum_{j=1}^F \left[\sum_{i=1}^C \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} \right] \quad (2.9)$$

Contudo, as variações em cada fase estão sujeitas às condições de entropia, volume e quantidade de matéria *totais* constantes, de modo que:

$$dS_t = \sum_{j=1}^F dS^{(j)} = 0 \quad (2.10)$$

$$dV_t = \sum_{j=1}^F dV^{(j)} = 0 \quad (2.11)$$

$$dn_{i,t} = \sum_{j=1}^F dn_i^{(j)} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (2.12)$$

Substituindo as $C + 2$ equações resultantes de (2.10) a (2.12) em (2.9):

$$dU = \sum_{j=2}^F [T^{(j)} - T^{(1)}] dS^{(j)} - \sum_{j=2}^F [p^{(j)} - p^{(1)}] dV^{(j)} + \sum_{j=2}^F \left\{ \sum_{i=1}^C [\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(1)}] dn_i^{(j)} \right\} \quad (2.13)$$

Portanto, para que $dU = 0$:

$$T^{(1)} = T^{(j)}, \quad j = 2, 3, \dots, F \quad (2.14a)$$

$$p^{(1)} = p^{(j)}, \quad j = 2, 3, \dots, F \quad (2.14b)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(j)}, \quad j = 2, 3, \dots, F \text{ e } i = 1, 2, \dots, C \quad (2.14c)$$

resultando, assim, nos critérios necessários para os equilíbrios térmico (2.14a), mecânico (2.14b) e químico (2.14c). Finalmente, reconhecendo que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_k \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_k \neq i} = \bar{G}_i \quad (2.15)$$

nota-se que a descrição do potencial químico no equilíbrio a partir da energia de Gibbs parcial molar (\bar{G}_i) satisfaz simultaneamente os três critérios necessários para o equilíbrio, visto que a última grandeza é calculada a temperatura e pressão constantes.

2.1.3 Fugacidade e atividade

Para simplificar a descrição de transformações realizadas em substâncias reais, define-se o conceito de fugacidade (f) que, quando relacionado com a variação isotérmica

do potencial químico em relação a um estado de referência, fornece:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (2.16)$$

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (2.17)$$

na qual \hat{f}_i é a fugacidade do componente i em mistura, f_i^o é a fugacidade do mesmo composto em seu estado de referência e seu quociente, \hat{a}_i , é a atividade do componente na mistura. Como o estado de referência para uma substância é o mesmo independente da fase em que esta se encontre, a combinação de (2.14c) e (2.16) fornece:

$$\left[\mu_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right]^{(1)} = \left[\mu_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right]^{(j)} \quad (2.18)$$

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(j)} \quad (2.19)$$

Então, é evidente que o critério de isofugacidade (2.19) obedece as três condições necessárias para o equilíbrio e, assim, será o ponto de partida das deduções posteriores. Uma maneira conveniente de representar o equilíbrio de fases de soluções líquidas parcialmente miscíveis (equilíbrio líquido-líquido) é utilizando o conceito de coeficiente de atividade (γ_i), que pode ser definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} \quad (2.20)$$

na qual x_i é a fração molar da espécie i . Assim, combinando (2.15), (2.16), (2.17) e (2.20) e tomando a solução ideal a T e p do sistema como estado de referência:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{ideal} = \bar{G}_i^{ex} = RT \ln \gamma_i \quad (2.21)$$

Por outro lado, a combinação das equações (2.17) e (2.20) fornecem uma maneira conveniente de representar o critério de isofugacidade para soluções:

$$(x_i \gamma_i)^{(1)} = (x_i \gamma_i)^{(j)} \quad (2.22)$$

Então, a composição no equilíbrio pode ser calculada usando um modelo para representar a energia de Gibbs excedente da mistura (G^{ex}). Este método, contudo, pode gerar soluções triviais³ ou instáveis⁴, que não correspondem à situação real. Assim, a alternativa comumente empregada para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido é a minimização da energia de Gibbs que, apesar de apresentar maior complexidade matemática, elimina parte das soluções sem sentido físico. Em ambos os casos, é necessário submeter as soluções encontradas a testes a fim de garantir que a resposta seja consistente com as observações experimentais e com a teoria desenvolvida (SØRENSEN et al., 1979b).

³ Mesma composição em todas as fases.

⁴ Energia de Gibbs não corresponde ao mínimo global.

2.1.3.1 Modelos para energia de Gibbs excedente

Para líquidos contidos em recipientes a pressões suficientemente baixas, a energia de Gibbs excedente molar (g^{ex}) pode ser considerada função apenas da temperatura e da composição da mistura. Como o comportamento do líquido puro é o mesmo da mistura ideal, os seguintes limites são estabelecidos para misturas binárias:

$$g^{ex} = 0, \text{ para } x_1 = 0 \quad (2.23a)$$

$$g^{ex} = 0, \text{ para } x_2 = 0 \quad (2.23b)$$

O modelo mais simples a atender estes limites é chamado equação de Margules com dois sufixos e é útil somente para a representação de misturas binárias contendo moléculas com tamanho, forma e natureza química similares (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Neste caso:

$$g^{ex} = Ax_1x_2 \quad (2.24)$$

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{Ax_2^2}{RT}\right) \quad (2.25)$$

É evidente que a complexidade de sistemas reais não poderá ser representada por uma equação simples como (2.25) e, de fato, inúmeros modelos foram propostos para aprimorar a descrição das propriedades de soluções (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010). Destes, os modelos NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) são amplamente utilizados na literatura por sua capacidade de representar adequadamente o comportamento de misturas contendo moléculas que diferem significativamente em tamanho e forma. Ambos possuem bases da termodinâmica molecular e, ao considerar apenas interações binárias, são facilmente extensíveis para representar misturas multicomponentes. Dado o embasamento teórico do seu desenvolvimento, podem ser classificados como modelos semiempíricos.

O modelo NRTL (2.26) estende o conceito de composição local (WILSON, 1964), incluindo um parâmetro de não-aleatoriedade (α_{ij}) para representar sistemas contendo líquidos parcialmente miscíveis. Neste caso, a equação para o coeficiente de atividade da espécie i em uma mistura multicomponente será:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^C x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^C x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{l=1}^C x_l G_{lj}} \right) \right] \quad (2.26a)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2.26b)$$

nas quais τ_{ij} é um parâmetro de interação binária.

O modelo UNIQUAC (2.27) apresenta resultados similares aos calculados pelo NRTL; contudo, aquele utiliza apenas dois parâmetros por par de espécies químicas,

enquanto este introduz um terceiro (α_{ij}), elevando consideravelmente a quantidade de variáveis necessárias para representar sistemas multicomponentes. O UNIQUAC considera que o coeficiente de atividade de uma espécie química (2.27a) é resultado de uma contribuição combinatorial, relacionada com o tamanho e o formato das espécies presentes na solução e independente da temperatura (2.27b), e uma residual, que tem relação com a energia de interação entre estas espécies (2.27c). Assim, o equacionamento para o coeficiente de atividade segundo o modelo será:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (2.27a)$$

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^C x_j l_j \quad (2.27b)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^C \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^C \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^C \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.27c)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1) \quad (2.27d)$$

na qual ϕ_i e θ_i são as frações de volume e de área da espécie i na mistura, respectivamente, calculadas a partir dos parâmetros de volume (r_i) e de área superficial (q_i) da mesma; z é o número de coordenação, definido como 10, e τ_{ij} é um parâmetro de interação binária.

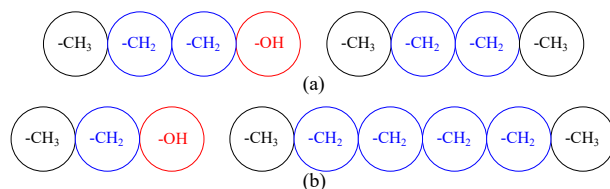
Em ambos os casos, os parâmetros de interação binária podem ser ajustados a dados experimentais para representar com acurácia satisfatória o equilíbrio de fases. Uma vez obtidos, estes parâmetros servirão para o cálculo do equilíbrio do par de compostos estudados. Assim, a determinação de parâmetros para misturas a diferentes temperaturas confere uma capacidade de representação apreciável, com alta capacidade de interpolação das variáveis dentro da faixa de temperatura e composição estudadas. Contudo, novos experimentos serão necessários sempre que espécies não mapeadas forem adicionadas à análise. Em vista da miríade de moléculas existentes e da possibilidade de síntese de espécies ainda desconhecidas, é fundamental que se desenvolva modelos que superem essa limitação e possam prever o comportamento de soluções com base na extrapolação de resultados obtidos para outros sistemas.

2.1.3.2 Métodos preditivos

Os métodos preditivos visam reduzir (ou mitigar) a dependência de dados experimentais no cálculo de propriedades termodinâmicas. Dada a inequívoca vantagem de conseguir representar sistemas para os quais não há dados experimentais disponíveis ou suficientes, o desenvolvimento e aprimoramento destes métodos tem motivado trabalhos acadêmicos com forte apoio do setor industrial (THE UNIFAC CONSORTIUM, 2018). Neste contexto, os métodos de contribuição de grupos foram os primeiros a demonstrar um grande potencial de aplicação, representando corretamente misturas de compostos com naturezas químicas diversas (GMEHLING et al, 2012).

Nos métodos de contribuição de grupos, considera-se que a mistura em questão não é constituída por moléculas mas sim por fragmentos destas, chamados grupos funcionais. Assim, as propriedades da solução podem ser calculadas considerando os efeitos de interação entre os diferentes grupos funcionais presentes na mistura. Deste modo, uma vez obtidos os parâmetros de interação binária para um par de grupos funcionais, estes podem ser utilizados sempre que estes pares estiverem presentes na mistura, *independentemente da molécula na qual estes se encontrem*. Assim, os mesmos grupos funcionais utilizados para representar uma mistura contendo propanol e *n*-butano podem ser utilizados para descrever a mistura etanol e *n*-hexano, por exemplo (Figura 2). Evidentemente, o número de grupos funcionais será muito menor do que a quantidade de moléculas que estes são capazes de representar, sendo esta a notória vantagem destes métodos (GMEHLING et al., 2012).

Figura 2 – Exemplo da representação das misturas binárias (a) propanol + *n*-butano e (b) etanol + *n*-hexano utilizando o conceito de grupos funcionais.



Seguramente, os métodos preditivos mais utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade são as diferentes modificações do método UNIFAC (THE UNIFAC CONSORTIUM, 2018). Sucessor do método ASOG (DERR; DEAL, 1969 apud GMEHLING et al., 2012), o UNIFAC (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975) utiliza o conceito de solução de grupos – assim como seu antecessor – para calcular o coeficiente de atividade de uma espécie *i* em solução (γ_i). Segundo este conceito, γ_i pode ser calculado considerando a diferença entre os coeficientes de atividade dos grupos *k* presentes na molécula *i* quando esta encontra-se em mistura (Γ_k) ou pura ($\Gamma_{k,i}$), ponderada pelo número de grupos *k* da molécula *i* ($\nu_{k,i}$), conforme explicitado em (2.28) (GMEHLING et al., 2012). Então, o método UNIFAC utiliza o equacionamento do modelo UNIQUAC, separando o coeficiente de atividade em contribuições combinatorial, também calculada por (2.27b), e residual, calculada utilizando (2.28). O efeito da concentração no coeficiente de atividades dos grupos é calculado por (2.29), na qual Θ_k é a fração de área superficial do grupo *k*, calculada a partir da área superficial do mesmo (Q_k) e Ψ é um parâmetro de interação binária, à semelhança de (2.27c).

$$\ln \gamma_i = \sum_k \nu_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad (2.28)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left(\frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (2.29)$$

Já que os grupos funcionais definidos devem representar corretamente a contribuição dos mesmos para o coeficiente de atividade de espécies de diferentes naturezas químicas, é necessário utilizar um extenso banco de dados contendo dados confiáveis para realizar o ajuste dos parâmetros. No caso da versão original do método UNIFAC, o banco de dados utilizado para a regressão contém mais de 200 referências bibliográficas diferentes de trabalhos reportando o equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido de misturas binárias (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). Os resultados obtidos pelo método original são satisfatórios mas, ainda que seu desenvolvimento represente um aumento gigantesco em capacidade preditiva, o método apresenta resultados indesejáveis quando utilizado para estimar (GMEHLING et al., 2012):

- a) coeficientes de atividade a diluição infinita (γ^∞), com desvios de, aproximadamente, 20 % do valor experimental na maioria dos casos (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975);
- b) entalpia excedente;
- c) sistemas em que os compostos possuem tamanho e forma muito diferentes.

Tendo em vista os resultados promissores obtidos pelo método UNIFAC original e suas limitações, diversos trabalhos posteriores propuseram modificações visando aprimorar a capacidade preditiva do mesmo (Tabela 2). A primeira modificação proposta (UNIFAC-DMD) trouxe alterações empíricas no equacionamento da fração volumétrica (ϕ') e propôs uma nova dependência da temperatura dos parâmetros de interação binária (Ψ_{mk}), além de incluir dados de γ^∞ , entalpia excedente, capacidade calorífica excedente, equilíbrio sólido-líquido e azeotrópicos na etapa de regressão destes parâmetros (GMEHLING et al., 2012; WEIDLICH; GMEHLING, 1987). Com isto, os resultados obtidos apresentaram melhora significativa quando comparados com a versão original do método, evidenciada pela comparação entre cálculos de equilíbrio líquido-vapor (GMEHLING et al., 2012). A eficácia singular deste método faz com que este seja encontrado em diversos simuladores comerciais, com forte incentivo da indústria de processos para o aprimoramento contínuo do mesmo (THE UNIFAC CONSORTIUM, 2018). Atualmente, o banco de dados deste método conta com 6716 parâmetros para 1790 pares de grupos (THE UNIFAC CONSORTIUM, 2017), conforme ilustrado na Figura 3.

Paralelamente à publicação do método UNIFAC-DMD, Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987) propuseram modificações no equacionamento do termo combinatorial e na dependência de temperatura do parâmetro binário a_{mk} do método UNIFAC original (Tabela 2). A versão obtida (UNIFAC-LBY) apresenta melhor capacidade preditiva do equilíbrio líquido-vapor e, especialmente, da entalpia excedente de misturas, fundamental para determinar a variação dos coeficientes de atividade com a temperatura. Mais recentemente, Kang, Diky e Frenkel (2015) reavaliaram os parâmetros do método UNIFAC-DMD utilizando a base de dados NIST, definindo 984 parâmetros de interação binários para 89

grupos. Nesta versão (NIST-UNIFAC), que utiliza o mesmo equacionamento do método UNIFAC-DMD (Tabela 2), dados de equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido, equilíbrio sólido-líquido, entalpia excedente e γ^∞ foram utilizados para a regressão dos parâmetros. Embora menos abrangente que o método em que se baseia, o NIST-UNIFAC disponibiliza seus parâmetros gratuitamente e apresenta capacidade preditiva similar a de seu antecessor.

Tabela 2 – Equacionamento do método UNIFAC original e comparação com modificações posteriores.

Método	Modificações	Equacionamento
UNIFAC ^a	Versão original	$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \phi_i + \ln \Phi_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$ $\theta_k = \frac{q_k}{\sum_j q_j x_j}$ $\phi = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$ $\Psi_{mk} = \exp \left(-\frac{a_{mk}}{T} \right)$
UNIFAC-DMD ^b	Equacionamento	$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \phi'_i + \ln \Phi'_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$ $\theta_k = \frac{q_k}{\sum_j q_j x_j}$ $\phi = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$ $\phi' = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j r_j^{\frac{3}{4}} x_j}$ $\Psi_{mk} = \exp \left(-\frac{a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^2}{T} \right)$
UNIFAC-LBY ^c	Equacionamento	$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \phi_i + \ln \Phi_i$ $\phi = \frac{r_i^{\frac{2}{3}}}{\sum_j r_j^{\frac{2}{3}} x_j}$ $\Psi_{mk} = \exp \left(-\frac{a_{mk}}{T} \right)$ $a_{mk} = a_{mk,1} + a_{mk,2} (T - T_0) + a_{mk,3} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right)$
NIST-UNIFAC ^d	Banco de dados	$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \phi'_i + \ln \Phi'_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$ $\theta_k = \frac{q_k}{\sum_j q_j x_j}$ $\phi = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$ $\phi' = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j r_j^{\frac{3}{4}} x_j}$ $\Psi_{mk} = \exp \left(-\frac{a'_{mk} + b'_{mk} T + c'_{mk} T^2}{T} \right)$

^a Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975).

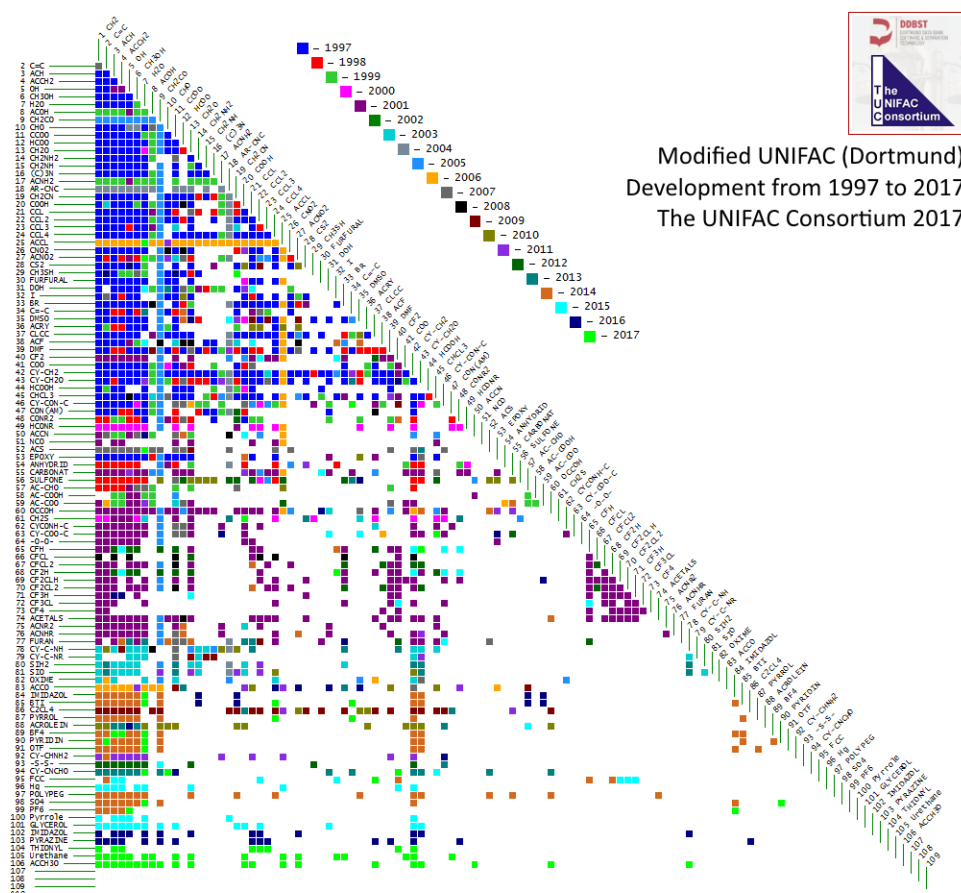
^b Weidlich e Gmehling (1987).

^c Larsen, Rasmussen e Fredenslund (1987); $T_0 = 298,15\text{K}$.

^d Kang, Diky e Frenkel (2015).

Contudo, os métodos de contribuição de grupos requerem o ajuste de parâmetros por pares de grupos, fazendo com que o número destas variáveis ainda seja proibitivo, não obstante sua inquestionável capacidade preditiva. Isto torna-se evidente ao avaliar a matriz de parâmetros do método UNIFAC-DMD (Figura 3) que, a despeito do esforço contínuo e notório do consórcio, ainda é bastante esparsa. Assim, é interessante desenvolver

Figura 3 – Matriz de parâmetros do método UNIFAC-DMD, evidenciando o ano de lançamento dos mesmos (disponível em: <http://unifac.ddbst.de/progress-visualization.html>).

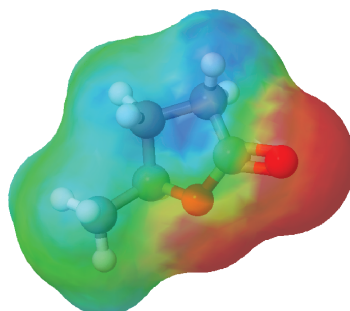


modelos que sejam capazes de descrever o comportamento de misturas baseados apenas em informações sobre as espécies puras (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Atualmente, as alternativas mais discutidas para esta finalidade são os modelos baseados na teoria COSMO (KLAMT; SCHUURMANN, 1993).

Esta teoria permite utilizar informações provenientes de cálculos de química quântica para descrever o comportamento de uma dada molécula em um condutor, resultados que são posteriormente utilizados para caracterizar seu comportamento em solução. De modo geral (GERBER, 2012), a molécula é inserida em uma cavidade hipotética cercada por um condutor perfeito, de maneira que a superfície da molécula coincida com a da cavidade. Ainda que a carga total da molécula seja nula, regiões com cargas deslocalizadas irão induzir cargas opostas com a mesma magnitude na superfície do condutor. Como nesta condição o campo elétrico resultante é nulo, a molécula não sofrerá efeito de espécies vizinhas e, portanto, pode ser considerada isolada. A química quântica será utilizada, então, para determinar a configuração molecular de menor energia, permitindo a realização dos cálculos COSMO para determinar a distribuição de cargas superficiais aparentes na molécula. Estes cálculos podem ser realizados em pacotes computacionais como MOPAC

(STEWART, 2009) e GAMESS (BALDRIDGE; KLAMT, 1997), que variam em grau de sofisticação, visto que o MOPAC apresenta métodos semiempíricos, e em tempo de solução, que difere em ordens de magnitude dependendo das aproximações utilizadas durante a solução (SOARES, 2011). O resultado deste método gera uma distribuição tridimensional hipotética⁵ de cargas aparentes na superfície da molécula (Figura 4), resultado que pode ser utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade.

Figura 4 – Distribuição de cargas aparentes induzidas na superfície da γ -valerolactona contida em uma cavidade de um condutor perfeito, calculada utilizando o GAMESS (FERRARINI et al., 2018; GERBER; SOARES, 2011).



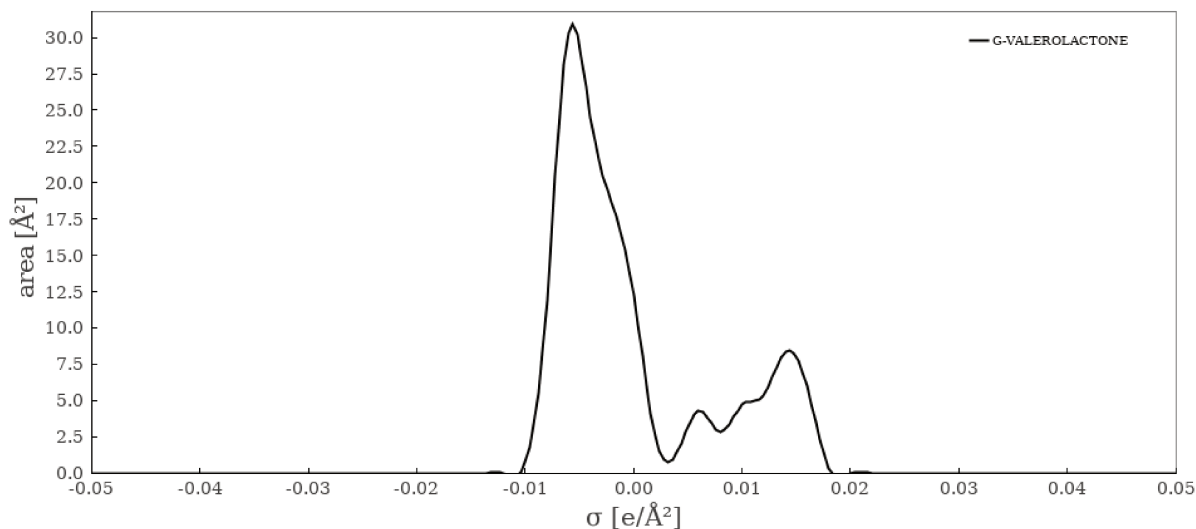
O primeiro modelo capaz de utilizar os resultados do COSMO para substâncias puras e utilizá-los para calcular o coeficiente de atividade de espécies em misturas foi o COSMO-RS (KLAMT, 1995), que trata as moléculas como conjuntos de segmentos de superfície e, avaliando o contato entre os mesmos, consegue determinar o potencial químico de cada espécie. A fim de eliminar certos problemas apresentados pela versão original, Lin e Sandler (2002) desenvolveram o método COSMO-SAC, que é baseado no COSMO-RS. Em ambas as variantes, o coeficiente de atividade é considerado como a soma de contribuições residuais e combinatoriais, de modo semelhante ao modelo UNIQUAC (2.27) e ao método UNIFAC. A primeira contribuição pode ser calculada de modo similar ao método UNIFAC-DMD (SOARES, 2011) e a segunda, utilizando a teoria de superfícies em contato.

Para tanto, é necessário traduzir a informação dada pelos cálculos COSMO (Figura 4) em dados que possam ser efetivamente utilizados. Assim, é criado um histograma, chamado perfil σ , que relaciona a densidade de carga induzida na superfície das moléculas (σ) com a probabilidade de encontrar um segmento com determinada carga (Figura 5). Esses resultados são utilizados, então, para calcular a probabilidade de contato entre os segmentos das moléculas usando um tratamento de termodinâmica estatística. Finalmente, considerando a contribuição de cada segmento, o coeficiente de atividade de todas as moléculas da solução pode ser calculado (GERBER, 2012). Desta maneira, os modelos baseados em COSMO são capazes de estimar valores de γ utilizando apenas os resultados de química quântica e de um conjunto de parâmetros universal, que precisa ser ajustado

⁵ Já que a molécula é imersa em um condutor perfeito, que é hipotético.

apenas uma vez para todas as substâncias (KLAMT; ECKERT, 2000). Entretanto, os resultados obtidos por essa classe de modelos muitas vezes não atingem a precisão necessária para cálculos de engenharia (SOARES; GERBER, 2013). Para minimizar esta desvantagem, correções empíricas podem ser incluídas no modelo que, ao custo de perda de generalidade, apresenta resultados mais fiéis às observações experimentais.

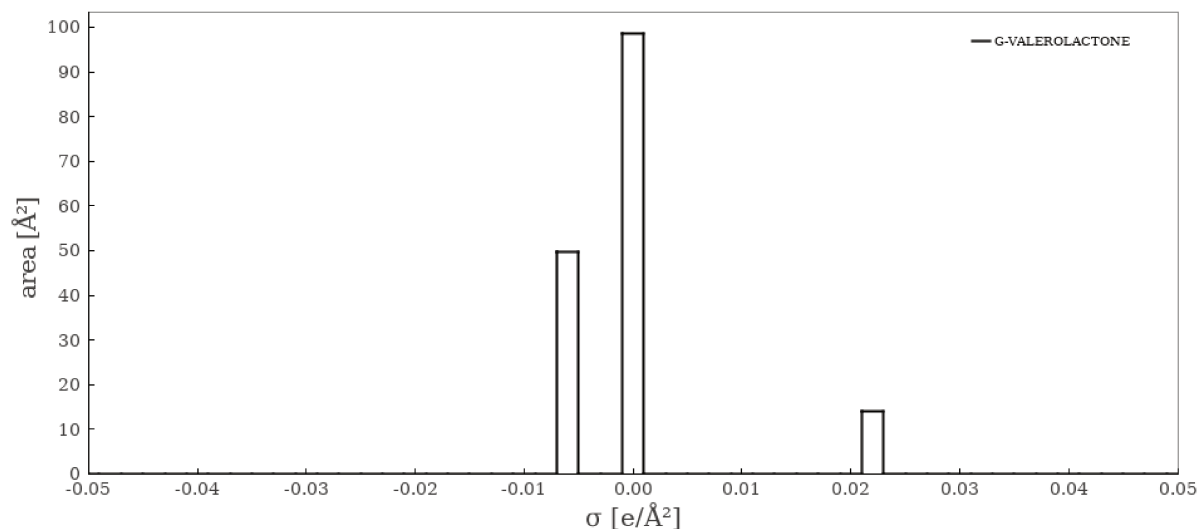
Figura 5 – Perfil σ correspondente à distribuição superficial de cargas da γ -valerolactona, calculada utilizando o GAMESS (FERRARINI et al., 2018; GERBER; SOARES, 2011).



Um dos esforços para o aprimoramento de tais modelos concentra-se no desenvolvimento do modelo F-SAC (GERBER, 2012; SOARES; GERBER, 2013), que utiliza o conceito de contribuição de grupos e calcula a energia de interação entre os mesmos utilizando formulação semelhante à do modelo COSMO-SAC. O modelo utiliza como parâmetros as cargas superficiais aparentes de cada grupo, resultando em um método de contribuição de grupos que necessita apenas de parâmetros dos grupos puros. Assim, os perfis σ das moléculas, antes calculados usando COSMO (Figura 5), são agora ajustados a dados experimentais (Figura 6). Em sua formulação original (SOARES; GERBER, 2013), o perfil σ é determinado através de três parâmetros ajustáveis que representam a área total do grupo funcional com cargas positiva (Q_k^+) e negativa (Q_k^-), além da densidade de carga do segmento positivo (σ_k^+). Sabendo que os grupos devem ser neutros, a densidade de carga do segmento negativo (σ_k^-) pode ser calculada através de um balanço de cargas (Figura 6); a área neutra do grupo (Q_k^o) pode ser calculada pela diferença entre sua área total (Q_k) e suas respectivas áreas carregadas. Finalmente, estes resultados podem ser utilizados para calcular a contribuição residual para o coeficiente de atividade usando equacionamento similar ao do COSMO-SAC. O modelo tem sido continuamente aprimorado para a representação de sistemas com associação de moléculas (SOARES et al., 2013), para a correlação simultânea de diferentes dados de equilíbrio (POSSANI et al., 2014) e,

mais recentemente, para a inclusão de interações dispersivas no equacionamento (FLÔRES; STAUDT; SOARES, 2016).

Figura 6 – Perfil σ utilizado pelo F-SAC para descrever a γ -valerolactona.



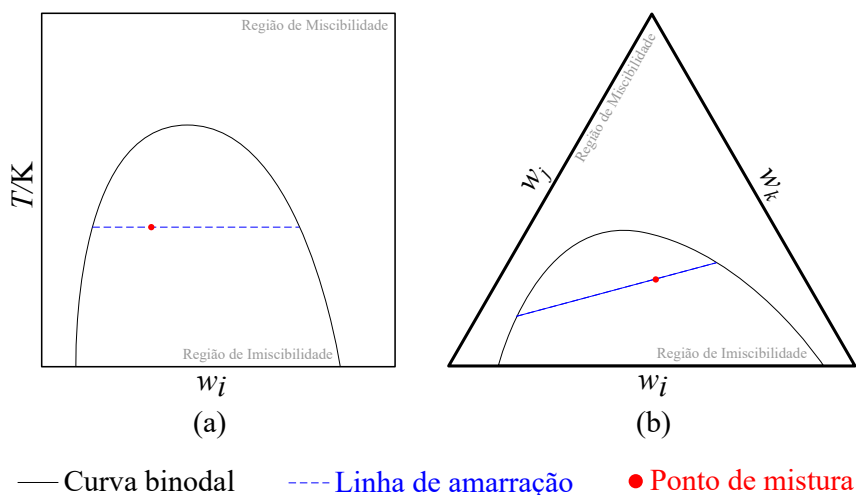
A representação de misturas a partir de informações sobre os grupos funcionais puros é mais difícil do que quando interações binárias são consideradas e, assim, é esperado que o F-SAC dependa de mais grupos do que o UNIFAC. Ainda assim, o número total de parâmetros necessários diminui ao utilizar o F-SAC: é necessário ajustar 103 parâmetros deste modelo para representar sistemas contendo 21 grupos e 43 subgrupos, enquanto os mesmos sistemas podem ser descritos através do UNIFAC-DMD com 18 grupos, 31 subgrupos e 501 parâmetros não nulos (SOARES; GERBER, 2013). Como neste caso a acurácia de ambos os métodos é comparável, fica evidente que o F-SAC eleva a capacidade preditiva de modelos baseados em COSMO, trazendo resultados comparáveis aos padrões de simulação de processos.

2.2 Determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido

Os diferentes métodos para a determinação experimental do equilíbrio líquido-líquido podem ser classificados como de análise ou de titulação (ALDERS, 1959 apud SØRENSEN et al., 1979a); ou ainda como métodos diretos e indiretos. Os diretos são assim nomeados por consistirem na quantificação direta dos componentes nas fases em equilíbrio. Assim, eles fornecem simultaneamente dados sobre a região de imiscibilidade da mistura (delimitada pela curva binodal) e sobre a separação de cada reagente entre as fases líquidas coexistentes, isto é, sobre as linhas de amarração deste sistema (Figura 7).

Nos métodos diretos amostras das diferentes fases são colhidas sem que haja perturbação em sua(s) interface(s) e as respectivas composições são determinadas através de um método analítico conveniente. Destaca-se, nesta etapa, o uso de cromatografia

Figura 7 – Esquemas dos diagramas para representação do equilíbrio líquido-líquido de sistemas (a) binários e (b) ternários.



gasosa para a quantificação dos componentes em cada fase (ALTWAY; PUJAR; HAAN, 2018; ZHOU et al., 2018). Em casos oportunos, pode-se combinar técnicas como titulação e gravimetria para realizar a quantificação direta do equilíbrio líquido-líquido (MAY; HOMRICH; CERIANI, 2016).

Entretanto, o custo relacionado aos métodos analíticos usados pode tornar-se desvantajoso conforme reduz-se o preço por volume de reagente e, assim, os métodos indiretos tornam-se uma alternativa interessante. Nestes, lança-se mão de restrições físicas dos experimentos para simplificar a quantificação das fases em equilíbrio (MERCHUK; ANDREWS; ANSENJO, 1998). Isto, contudo, acarreta em maior esforço experimental (determinação da curva binodal, ver subseção 2.2.1.1). Ainda assim, trabalhos anteriores aplicaram este tipo de técnica para gerar dados para regressão de parâmetros de modelos termodinâmicos demonstrando, assim, que a acurácia destes resultados é satisfatória (HOMRICH; CERIANI, 2016; OLIVEIRA; AZNAR, 2010; OLIVEIRA; AZNAR, 2011; ROCHA et al., 2014).

2.2.1 Determinação do limite de miscibilidade

A determinação da região de imiscibilidade de uma mistura líquida, ou seja, o mapeamento da curva binodal (Figura 7), é uma etapa fundamental para o uso de métodos indiretos. Conhecendo-se esta curva e, em alguns casos, a variação de propriedades físicas ao longo da mesma, torna-se possível a quantificação das fases em equilíbrio sem que seja mandatória a análise direta da composição de um ou mais reagentes.

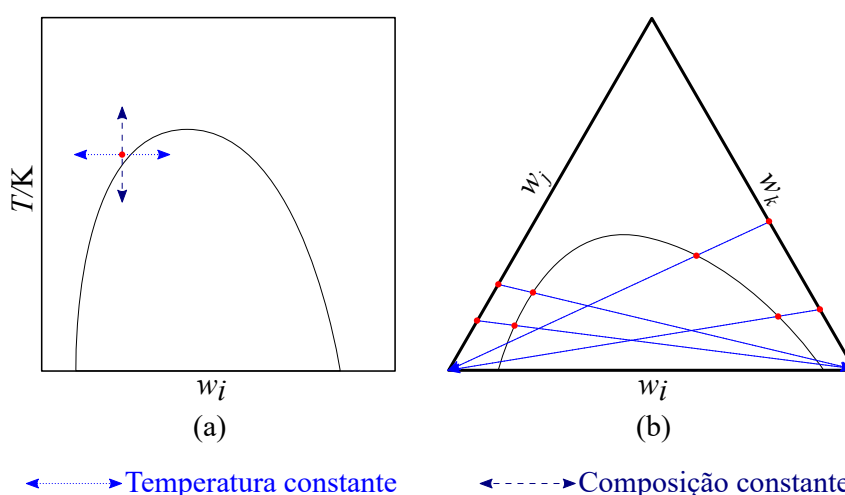
2.2.1.1 Método do ponto de névoa

O método do ponto de névoa é uma forma simples de determinar o limite de miscibilidade entre compostos líquidos e consiste, de modo geral, em encontrar tal ponto

avaliando visualmente a opacidade da mistura. No limite da formação de uma nova fase líquida, nota-se que a mistura torna-se túrbida (atinge seu ponto de névoa) e, assim, é possível quantificar sua miscibilidade. Procede-se, então, seguindo duas estratégias distintas.

Na primeira, comumente aplicada a sistemas binários, a composição da mistura é fixada e sua temperatura variada lentamente, até que o ponto de névoa seja encontrado⁶. Na segunda, a composição da amostra é alterada pela adição do componente que levará à separação de fases, mantendo a temperatura constante. Em ambos os casos, é aconselhável fazer flutuações nos valores de temperatura ou composição em torno do ponto de névoa, assegurando a acurácia dos resultados. Ao repetir os experimentos em diferentes temperaturas ou composições iniciais, é possível mapear completamente a região de imiscibilidade da mistura estudada (Figura 8).

Figura 8 – Esquemas dos métodos do ponto de névoa a temperatura ou composição constantes para sistemas (a) binários e (b) ternários.



2.2.2 Quantificação do equilíbrio de fases

Ao obter a curva binodal, pode-se determinar também uma curva de calibração relacionando a composição e as propriedades físicas da mistura (por exemplo: massa específica, índice de refração ou velocidade do som) (OLIVEIRA; AZNAR, 2010). Para tanto, é necessário garantir que a amostra utilizada não sofrerá separação de fases durante a medição de suas propriedades. Essas curvas de calibração são utilizadas, então, para determinar a composição de fases em equilíbrio com base em suas propriedades físicas, facilmente obtidas experimentalmente.

⁶ Em sistemas ternários, é mais usual utilizar o método de temperatura constante (SØRENSEN et al., 1979a)

2.2.2.1 Curvas de calibração

Ao atingir o ponto de névoa do sistema, tem-se uma situação em que um pequeno volume de líquido encontra-se disperso em outra fase líquida. Ao interromper a agitação do sistema, é natural que ocorra sua separação em fases límpidas com interface bem definida. Nesta situação, a medição das propriedades da mistura seria prejudicada, já que seriam encontradas propriedades relacionadas a cada fase. Assim, para gerar a curva de calibração de propriedades físicas em função da composição na curva binodal, deve-se garantir a homogeneidade da mistura analisada. Isto é realizado adicionando-se uma ou duas gotas de um dos componentes à mistura, passando assim para a região de miscibilidade total.

Evidentemente, apenas as frações molares ou mássicas de dois componentes são independentes em uma mistura ternária⁷. Assim, para gerar uma solução matemática única, é necessário (a) resolver simultaneamente duas equações relacionando duas propriedades físicas distintas às frações molares ou mássicas de dois componentes ou (b) relacionar uma propriedade física a fração molar/mássica de um dos componentes e esta à fração de outro componente da mistura. Em ambos os casos, pode-se optar por gerar sistemas válidos em toda a curva binodal ou dividi-los entre as regiões extrato, rica em solvente, e refinado, rica em diluente. Matematicamente, estes problemas podem ser generalizados como:

$$(a) \begin{cases} \rho = f_1(w_1, w_2) \\ n_D = f_2(w_1, w_2) \end{cases} \quad (b) \begin{cases} \rho = f_1(w_1) \\ w_2 = f_2(w_1) \end{cases} \quad (2.30)$$

As funções f_1 e f_2 são genéricas e não possuem significado físico. Contudo, sua definição deve ser realizada com cautela, visto que as incertezas associadas a seus parâmetros ajustáveis influenciam fortemente a qualidade dos dados obtidos pelo método (ver Apêndice A).

⁷ Visto que $\sum_{i=1}^C z_i = 1$.

3 Material e métodos

3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3 com suas respectivas purezas, em fração mássica (w), teor de água determinado por titulação Karl Fischer coulométrica (Metrohm 831), também em fração mássica (w_w), seus índices de refração (n) e massas específicas (ρ) medidos em triplicata a $T = 298,15\text{ K}$ e suas respectivas incertezas ($u(n)$ e $u(\rho)$). Suas estruturas químicas são apresentadas na Figura 9. Uma análise complementar acerca do teor de água nas amostras e sua influência nos dados experimentais é apresentada no Apêndice B.

Figura 9 – Estruturas químicas dos compostos utilizados neste trabalho, obtidas utilizando o programa Avogadro (vermelho - oxigênio, cinza - carbono, branco - hidrogênio).

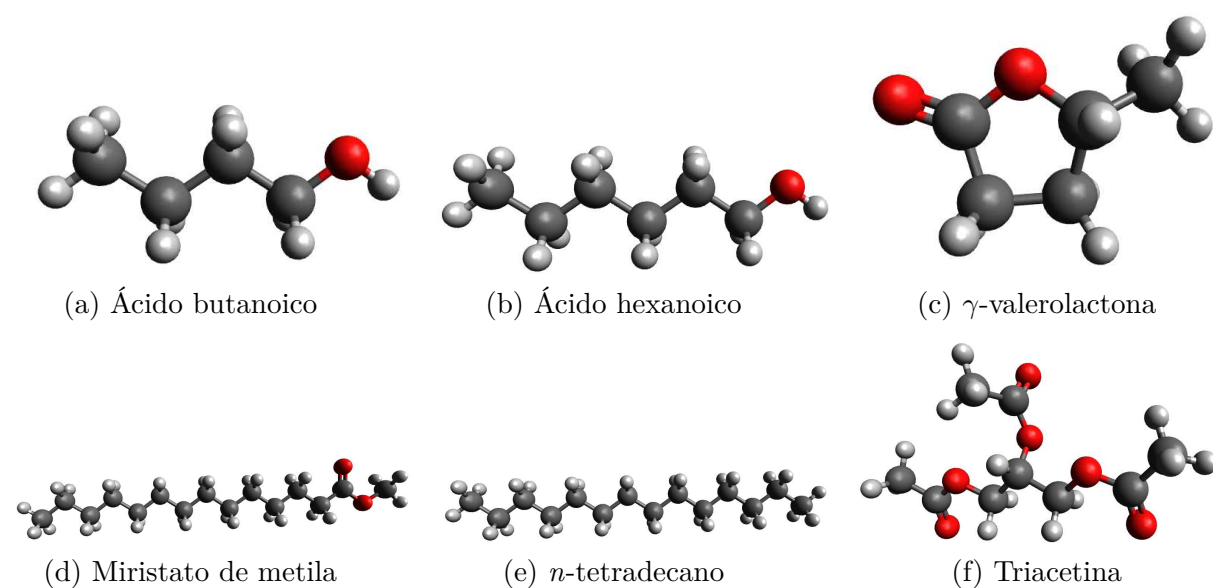


Tabela 3 – Caracterização dos reagentes utilizados neste trabalho.^a Pureza (fração mássica w) declarada pelo fornecedor (Sigma-Aldrich), teor de água determinado por titulação Karl Fischer (fração mássica w_w).

<i>Reagente</i>	w	w_w	$n^{(298,15\text{K})}$	$u(n) \cdot 10^5$	$\rho^{(298,15\text{K})}/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
Ácido butanoico	>99%	0,2%	1,3960	0	0,95317	0,6
Ácido hexanoico	>99%	0,3%	1,4147	0	0,92383	0,6
GVL	>99%	0,2%	1,4312	6	1,04925	0,6
Miristato de metila	>98%	0,02%	1,4349	0	0,86333	2
<i>n</i> -tetradecano	>99%	0,002%	1,4269	6	0,75938	0
Triacetina	>99%	0,07%	1,4293	0	1,15289	2

^a Índices de refração (n) e massas específicas (ρ) medidos em triplicata a $T = 298,15\text{K}$ e suas respectivas incertezas ($u(n)$ e $u(\rho)$).

3.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a realização do projeto. Todos foram operados seguindo rigorosamente as instruções apresentadas em seus manuais de uso. A calibração da balança analítica, do densímetro e do refratômetro foi devidamente realizada durante os experimentos.

- a) Agitador magnético (Fisatom, modelo 752);
- b) Agitador tipo vórtex (Marconi, modelo MA162);
- c) Balança analítica (Tecnal, modelo B-TEC 210 A);
- d) Banho ultratermostatizado (Tecnal, modelo TE-2005);
- e) Células de equilíbrio líquido-líquido de vidro encamisada (volume interno de 20 mL);
- f) Densímetro (Mettler-Toledo, modelo DM45);
- g) Estufa a vácuo (Marconi, modelo MA030);
- h) Refratômetro (Mettler-Toledo, modelo RM40);
- i) Seringas de plástico (volume interno de 10 mL);
- j) Titulador Karl-Fischer coulométrico (Metrohm 831).

3.3 Métodos experimentais

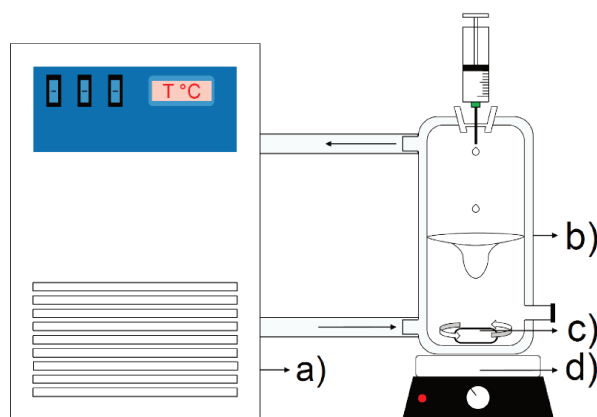
3.3.1 Quantificação do limite de miscibilidade

Para determinar a região de imiscibilidade dos sistemas binários e ternários investigados neste trabalho, é necessário mapear a curva binodal destes sistemas. Conforme exposto na subseção 2.2.1.1, isto pode ser realizado utilizando o método do ponto de

névoa que, em todos os casos, foi realizado a temperatura constante (sistema binário: $T = 288,15\text{ K}$ a $T = 333,15\text{ K}$, sistemas ternários: $T = 298,15\text{ K}$).

Inicialmente, preencheu-se células de equilíbrio de 20 mL com uma amostra conhecida de um dos compostos (GVL ou *n*-tetradecano) ou dois destes (GVL + soluto ou *n*-tetradecano + soluto), no caso dos sistemas ternários, formando uma mistura homogênea. As células foram mantidas a $T = 298,15\text{ K}$ ($u(T) = 0,05\text{ K}$) por meio de um banho ultratermostatizado (Tecnal TE-2005) e sob agitação constante (agitador magnético Fisatom 752), conforme o esquema apresentado na Figura 10. Em seguida, gotejou-se lentamente o segundo (ou terceiro) reagente (*n*-tetradecano ou GVL) até detectar-se o ponto de névoa. Nesta situação, a composição da mistura foi variada sutilmente em torno do ponto encontrado pela adição de algumas gotas de cada reagente, a fim de refinar o valor do ponto de névoa. A massa total adicionada às células foi então determinada por meio da diferença entre as massas inicial e final das seringas utilizadas para cada reagente.

Figura 10 – Esquema experimental utilizado para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido, no qual: a) banho ultratermostatizado (Tecnal TE-2005), b) célula de equilíbrio de vidro ($V = 20\text{ mL}$), c) barra magnética para agitação, d) agitador magnético (Fisatom 752) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).



Na situação do ponto de névoa, retira-se cuidadosamente uma alíquota da mistura para determinação, em triplicata, de suas propriedades físicas. Estas análises complementares à técnica do ponto de névoa permitem a determinação de funções matemáticas (ver subseção 3.4.1) que relacionam as características da mistura à sua composição ao longo da curva binodal. Neste trabalho, foram mensuradas a massa específica (densímetro Mettler-Toledo DM45) e o índice de refração (refratômetro Mettler-Toledo RM40) dos pontos obtidos na curva binodal. Tais propriedades podem ser facilmente obtidas em laboratório e foram previamente utilizadas neste tipo de estudo (OLIVEIRA; AZNAR, 2010; OLIVEIRA; AZNAR, 2011). Convém mencionar que, apesar da facilidade de obtenção destas propriedades, o método depende fortemente do treinamento do experimentalista para a detecção do limiar de separação de fases (ponto de névoa). Deste modo, a re-

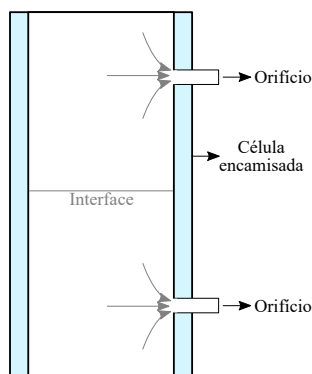
ção de imiscibilidade e suas propriedades físicas foram mapeadas através de sucessivos experimentos, alterando gradativamente a composição da mistura inicial.

3.3.2 Dados de equilíbrio líquido-líquido

Para quantificar a composição das fases líquidas em equilíbrio, misturas de composições conhecidas foram colocadas em células de vidro e agitadas vigorosamente por cerca de 1 h, permitindo o contato íntimo entre os líquidos coexistentes. Em seguida, a agitação foi interrompida e as misturas foram mantidas em repouso por no mínimo 12 h, para que fosse estabelecido o equilíbrio entre as fases. Ao final desta etapa, obteve-se fases límpidas com interfaces bem definidas, conforme desejado. Em seguida, coletou-se alíquotas das fases existentes, que foram utilizadas para medir suas propriedades físicas (índice de refração e massa específica). Nesta etapa, alguns cuidados devem ser tomados pelo experimentalista para garantir a qualidade dos resultados.

Primeiramente, é necessário reconhecer que a coleta de amostras causa um deslocamento de camadas do fluido o que, conseqüentemente, pode gerar perturbações na interface dos líquidos, tirando o sistema de sua condição de equilíbrio (Figura 11). Assim, as alíquotas foram tomadas com bastante cautela, garantindo que as fases coexistentes não se misturassem. Ademais, é interessante que a coleta não seja realizada próxima a esta interface, já que isto aumenta o risco de se retirar parte da outra fase e contaminar a amostra.

Figura 11 – Representação da coleta de amostras das fases em equilíbrio contidas em uma célula encamisada. (Autoria própria)



Em segundo lugar, as amostras coletadas devem ser manuseadas de modo a evitar sua separação. Na maioria dos casos, isto significa manter as alíquotas em temperatura igual ou maior do que a experimental, assegurando a miscibilidade mútua de todos os componentes da mistura.

Finalmente, há uma sequência lógica na coleta das amostras, que reduz as chances de erros experimentais e conseqüente desperdício de reagentes. Deve-se, inicialmente, coletar a alíquota da fase superior para, em seguida, amostrar a fase inferior. A execução

em ordem inversa pode gerar vazamento pelo orifício inferior da célula (Figura 11) e contaminação da amostra, resultando na invalidação do experimento.

3.4 Métodos computacionais

3.4.1 Determinação das curvas de calibração

Após mapear a curva binodal e a variação das propriedades físicas do sistema ao longo da mesma, foi possível formular equações que ajustassem com precisão os dados experimentais. Contudo, as curvas de superfície relacionando o índice de refração à fração mássica de um ou dois dos componentes da mistura não gerariam uma função injetora, já que os valores desta propriedade são bastante similares para as diferentes moléculas (Tabela 3), impossibilitando a quantificação das fases em equilíbrio. Assim, a massa específica (ρ), grandeza experimental, foi relacionada à fração mássica de solvente (w_1) ou de diluente (w_2) e o resultado foi utilizado para calcular a fração mássica de soluto (w_3).

Em um primeiro momento, utilizou-se a extensão *curve fitting tool* do MATLAB[®] para obter as equações que melhor ajustavam os dados experimentais. Após determiná-las, os dados e equações foram inseridos no programa Statistica[®] para o cálculo dos parâmetros e suas respectivas incertezas, com um intervalo de confiança de 95%. Como resultado, os seguintes conjuntos de equações foram obtidos para os sistemas do tipo I¹:

$$\rho = k_1 - a \cdot \ln [b \cdot w_2^{k_2} + a \cdot w_2] \quad (3.1a)$$

$$w_3^{(R)} = \pi - c \cdot \exp \left\{ d \cdot [w_2^{(R)}]^{k_3} - d \cdot w_2^{(R)} \right\} \quad (3.1b)$$

$$w_3^{(E)} = f - g \cdot \exp \left\{ (-1)^{k_4} \cdot f \cdot [w_2^{(E)}]^{k_5} \right\} \quad (3.1c)$$

e, para o sistema do tipo II²:

$$\rho^{(E)} = k_1 - a \cdot \ln \left\{ b \cdot [w_1^{(E)}]^{k_2} + a \cdot w_1^{(E)} \right\} \quad (3.2a)$$

$$w_3^{(R)} = \pi - c \cdot \exp \left\{ d \cdot [w_1^{(R)}]^{k_3} \right\} \quad (3.2b)$$

$$w_3^{(E)} = f - g \cdot \exp \left\{ (-1)^{k_4} \cdot f \cdot [w_1^{(E)}]^{k_5} \right\} \quad (3.2c)$$

nas quais k_1 , k_2 , k_3 , k_4 e k_5 são constantes arbitrárias; a , b , c , d , e , f e g são parâmetros ajustáveis; w_1 , w_2 e w_3 são as frações mássicas de GVL, n -tetradecano e de soluto; e os sobrescritos (E) e (R) referem-se às fases ricas em GVL e em n -tetradecano, respectivamente.

¹ Sistemas nos quais há apenas um par de substâncias parcialmente miscíveis (TREYBAL, 1963).

² Sistemas nos quais há dois pares de substâncias parcialmente miscíveis (TREYBAL, 1963).

3.4.2 Correlação entre composição e propriedades físicas

Tendo definido as curvas de calibração e obtido experimentalmente as propriedades físicas de fases em equilíbrio, há informação necessária para a quantificação do equilíbrio líquido-líquido. Utilizando as funções em uma das formas apresentadas em (3.1) e (3.2) e os dados experimentais mencionados, é possível definir um problema de minimização do quadrado das diferenças entre os valores experimentais e calculados das propriedades físicas da mistura, calculando assim sua composição.

Para esta solução, aplica-se uma restrição física inerente ao experimento. Sabe-se que, durante sua execução, não há vazamentos, evaporação ou reação (WONG et al., 2017) entre compostos presentes na mistura. Assim, a conservação da matéria garante que:

$$m^{(E)} + m^{(R)} = m \quad (3.3)$$

$$m^{(E)}w_i^{(E)} + m^{(R)}w_i^{(R)} = m_i, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (3.4)$$

Para um sistema ternário, é possível manipular as equações de balanço de massa global (3.3) e por componente (3.4) e derivar a seguinte expressão:

$$\frac{w_1(w_2^{(E)} - w_2^{(R)}) - w_2(w_1^{(E)} - w_1^{(R)})}{w_1^{(R)}w_2^{(E)} - w_1^{(E)}w_2^{(R)}} - 1 = 0 \quad (3.5)$$

Ainda que (3.5) traduza uma verdade física, a incerteza associada às variáveis calculadas fará com que a igualdade não seja respeitada em algumas situações. Através de uma análise de dados experimentais, definiu-se que o limite aceitável para a variação no balanço de massa é de 0,5% (MARCILLA; RUIZ; GARCÍA, 1995) e, assim:

$$\left| \frac{w_1(w_2^{(E)} - w_2^{(R)}) - w_2(w_1^{(E)} - w_1^{(R)})}{w_1^{(R)}w_2^{(E)} - w_1^{(E)}w_2^{(R)}} - 1 \right| \leq 0,005 \quad (3.6)$$

Uma vez que é possível garantir a conservação de matéria no volume de controle estudado, pode-se então utilizar (3.6) como restrição para a solução do problema de minimização, garantindo então que a resposta obtida respeite o balanço de massa. Assim, a metodologia incorpora testes de qualidade dos dados experimentais na própria solução, excluindo antecipadamente resultados sem base física. Os cálculos de minimização foram realizados utilizando o Solver do Excel[®] e as incertezas das variáveis foram calculadas a partir das incertezas dos parâmetros das equações utilizadas (ver Apêndice A).

3.4.3 Modelagem termodinâmica

3.4.3.1 Parâmetros binários para modelos moleculares

Os parâmetros de interação binária dos modelos NRTL (2.26) e UNIQUAC (2.27) foram obtidos através de ajuste aos dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais. Para

isso, os resultados obtidos foram convertidos para base molar e inseridos no simulador Aspen Plus[®] v. 10, que foi configurado para o modo *Regressão*. A dependência dos parâmetros de interação binária (τ_{ij}) com a temperatura foi definida como:

$$\text{NRTL.} \quad \tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (3.7)$$

$$\text{UNIQUAC.} \quad \ln \tau_{ij} = c_{ij} + \frac{d_{ij}}{T}, \quad \ln \tau_{ii} = \ln \tau_{jj} = 0 \quad (3.8)$$

Os dados para o par GVL + *n*-tetradecano foram tomados a diferentes temperaturas ($T = 288,15$ K a $T = 333,15$ K, com incremento $\Delta T = 5$ K), enquanto os dados dos outros pares deste estudo foram obtidos a uma única temperatura ($T = 298,15$ K). Assim, definiu-se que os parâmetros a_{ij} e c_{ij} seriam não nulos apenas para o par GVL + *n*-tetradecano, a fim de evitar a obtenção de um efeito errôneo da temperatura nos parâmetros τ_{ij} .

O ajuste dos parâmetros se deu utilizando o método de inicialização de Deming e o algoritmo de Britt-Luecke para a minimização de uma função objetivo (FO) de máxima verossimilhança, que são os padrões para regressão de parâmetros no simulador utilizado. A FO foi definida conforme (3.9), definindo como variáveis a temperatura calculada T_k^{calc} e a composição $x_{i,j,k}$ de cada componente i em cada fase j por linha de amarração k (GMEHLING et al., 2012). Ademais, garantiu-se que o teste de estabilidade de fases fosse realizado pelo próprio simulador durante a regressão.

$$FO = \sum_k \left[\left(\frac{T_k^{calc} - T_k^{exp}}{s_T} \right)^2 + \sum_{i,j} \left(\frac{x_{i,j,k}^{calc} - x_{i,j,k}^{exp}}{s_{x_{i,j,k}}} \right)^2 \right] \quad (3.9)$$

na qual s é o desvio padrão da variável correspondente.

As respostas obtidas passaram por avaliação no próprio simulador para assegurar os resultados da regressão. Por fim, os desvios dos resultados obtidos em relação aos valores experimentais foram determinados pelo desvio global (δ) da composição para cada sistema. δ é calculado através de:

$$\delta/\% = 100 \cdot \sqrt{\sum_{i,j,k} \left[\frac{(w_{i,j,k}^{exp} - w_{i,j,k}^{calc})^2}{2NC} \right]} \quad (3.10)$$

na qual N é o número de linhas de amarração e C é o número de componentes na mistura.

3.4.3.2 Parâmetros do modelo F-SAC

Novos parâmetros de área superficial positiva (Q_k^+), negativa (Q_k^-) e de densidade de carga positiva (σ_k^+) foram definidos para os grupos ácido carboxílico (CHOOH) e γ -valerolactona (GVL). Também foram estimados os parâmetros binários de ligação de hidrogênio (ω_{ij}) para os pares GVL-água, GVL-COOH, COOH-COOH. Para os novos grupos (CHOOH, GVL), também calculou-se os respectivos volumes (R_k) e área

(Q_k) utilizando o pacote computacional GAMESS (FERRARINI et al., 2018; GERBER; SOARES, 2011). Após este cálculo, fixou-se R_k e otimizou-se Q_k . No total, foram estimados novos 11 parâmetros para o modelo F-SAC.

Dada a existência de múltiplos mínimos na formulação do F-SAC, foi necessário combinar duas estratégias diferentes de otimização para obter soluções razoáveis. Inicialmente, utilizou-se um método de otimização global para obter uma estimativa coerente. Em seguida, um método de busca local foi utilizado para determinar o melhor resultado. O desvio global do resultado obtido (3.10) foi calculado e, caso necessário, este procedimento foi refeito. Um detalhamento da metodologia de otimização é apresentado por Schneider, Gerber e Soares (2018).

Todos os cálculos mencionados foram realizados utilizando o programa JCosmo (FERRARINI et al., 2018; GERBER; SOARES, 2011), desenvolvido pelo Laboratório Virtual de Predição de Propriedades da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, coordenado pelo Prof. Rafael de Pelegrini Soares.

4 Resultados e discussão

4.1 Treinamento na metodologia proposta

Visando o treinamento nos métodos experimentais empregados neste trabalho, os dados do sistema ternário contendo água (1), 1-hexanol (2) e ácido acético (3) foram obtidos a $T = 293,15$ K e comparados com os valores reportados na literatura (HOMRICH, 2015; SENOL, 2004). O treinamento faz-se necessário devido à natureza do método escolhido para a determinação dos dados de miscibilidade (método do ponto de névoa), que depende fortemente da capacidade do experimentalista de observar o limite de separação de fases. A escolha do sistema de treinamento está relacionada à facilidade de detecção do ponto de névoa nesta mistura, evidenciada em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa.

Os resultados obtidos pelo método do ponto de névoa para o sistema de treinamento (Tabela 4) reproduzem com sucesso a tendência observada na literatura (Figura 12), evidenciando a capacitação do aluno para o uso da técnica do ponto de névoa. Conforme esperado, as curvas relacionando o índice de refração (n_D) e a massa específica (ρ) com a fração mássica de água (w_1) (Figuras 13 e 14, respectivamente) confirmam a similaridade entre os resultados experimentais.

Tabela 4 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário água (1) + 1-hexanol (2) + ácido acético (3), obtidos a $T = 293,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

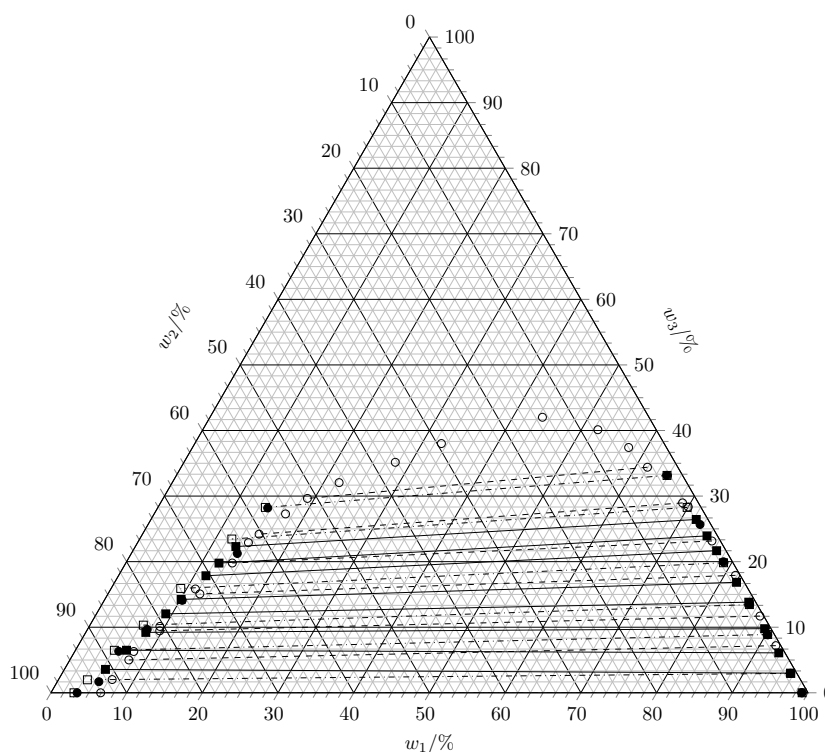
w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,9920	0,0080	0,0000	1,3337	0,0	0,99722	1,7
0,9623	0,0080	0,0297	1,3359	0,0	1,00148	0,6
0,9026	0,0091	0,0883	1,3402	0,0	1,00957	1,5
0,8557	0,0097	0,1346	1,3436	0,0	1,01579	1,0
0,7884	0,0118	0,1998	1,3483	0,0	1,02378	4,2
0,7290	0,0143	0,2567	1,3523	0,0	1,03042	0,6
0,6474	0,0210	0,3317	1,3577	0,0	1,03661	0,0
0,0346	0,9654	0,0000	1,4159	0,0	0,82477	0,0
0,0549	0,9282	0,0169	1,4140	0,0	0,83092	0,0
0,0579	0,8788	0,0633	1,4120	0,0	0,84039	0,0
0,0789	0,8245	0,0966	1,4095	0,0	0,85032	0,0
0,1029	0,7561	0,1410	1,4061	0,0	0,86423	0,0
0,1400	0,6476	0,2124	1,4015	0,0	0,88649	0,0
0,1454	0,5727	0,2818	1,3987	0,0	0,90308	0,0

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Seguindo a metodologia proposta para quantificação de fases, obteve-se duas funções quadráticas relacionando uma propriedade física qualquer (ϵ) às frações molares de água (w_1) e ácido acético (w_3), cujos parâmetros são apresentados na Tabela 5. Todas as regressões foram feitas utilizando o método dos mínimos quadrados implementado em planilha Excel[®].

Usando as funções apresentadas na Tabela 5 e os dados experimentais das propriedades físicas (Apêndice D) quantificou-se a composição das fases em equilíbrio, obtendo-se assim um conjunto de linhas de amarração (Figura 12). Esta quantificação foi, na maioria dos pontos, satisfatória. Maiores desvios são encontrados nas regiões de baixa e elevada concentração de ácido acético, possivelmente devido a menor quantidade de dados experimentais nestas regiões. Outro fator importante para justificar os desvios encontrados é a metodologia de ajuste de curvas.

Figura 12 – Dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema água (1) + 1-hexanol (2) + ácido acético (3) a $T = 293,15$ K (Este trabalho: curva binodal – ●, linhas de amarração – ■; Homrich (2015) – ○; Senol (2004) – □).



O Excel[®] foi utilizado para possibilitar maior compreensão sobre o método empregado, mas esta ferramenta não calcula o desvio padrão e/ou o intervalo de confiança dos parâmetros, dados fundamentais para avaliar a incerteza das frações mássicas calculadas. Programas especializados neste tipo de cálculo, como o Statistica[®] ou a extensão *curve fitting tool* do MATLAB[®], apresentam estes resultados, porém tornam-se meras ferramentas operacionais caso os conceitos envolvidos não estejam claros para o usuário. Por estes

motivos, optou-se por utilizar o Excel[®] durante o treinamento e, nas etapas posteriores, empregar outros programas para a regressão dos parâmetros.

Figura 13 – Índice de refração (n_D) em função da fração mássica de água (w_1) e suas respectivas incertezas a $T = 293,15$ K (Este trabalho: curva binodal – ●, linhas de amarração – ■; Homrich (2015): curva binodal – ○, linhas de amarração – □).

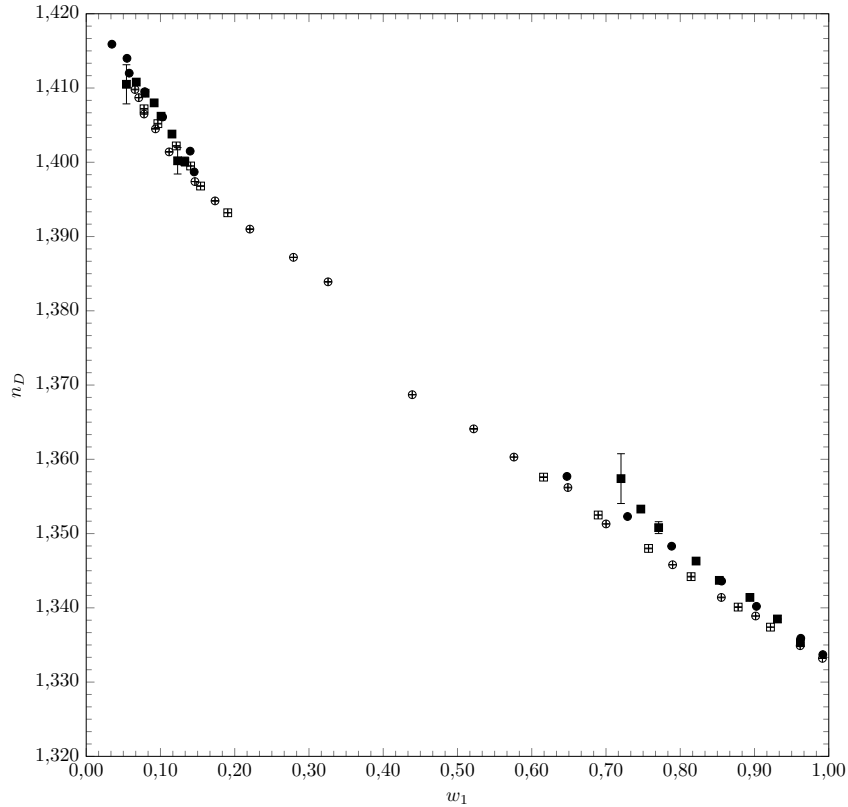


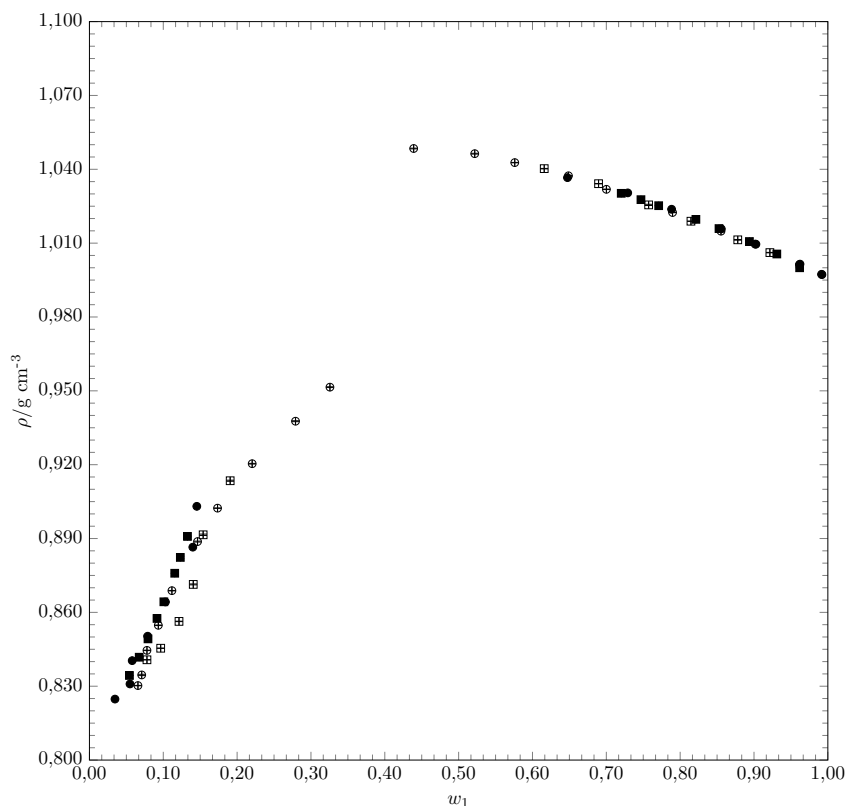
Tabela 5 – Parâmetros das funções* relacionando propriedades físicas às frações mássicas de água (w_1) e de ácido acético (w_3) a $T = 293,15$ K, e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2) e desvios relativos médios (DRM^\dagger).

Propriedade (ϵ)	A	B	C	D	E	F	R^2	$DRM/\%$
n_D	1,418	-0,028	-0,057	0,003	-0,041	0,014	0,9999	0,01
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	0,827	0,174	0,0005	0,261	0,161	0,303	0,9984	0,24

* Equação: $\epsilon = A + B \cdot w_1^2 + C \cdot w_1 + D \cdot w_1 \cdot w_3 + E \cdot w_3 + F \cdot w_3^2$

$\dagger DRM = \frac{100}{N} \sum_{i=0}^N \left| \frac{\epsilon_i^{calc} - \epsilon_i^{exp}}{\epsilon_i^{exp}} \right|$

Figura 14 – Massa específica (ρ) em função da fração mássica de água (w_1) e suas respectivas incertezas a $T = 293,15$ K (Este trabalho: curva binodal – ●, linhas de amarração – ■; Homrich (2015): curva binodal – ○, linhas de amarração – □).



4.2 Determinação da curva binodal e propriedades físicas

4.2.1 Mistura binária: GVL + C14

O objetivo principal deste trabalho é quantificar e modelar o equilíbrio de fases de misturas binárias e ternárias que geram uma fase rica em GVL e outra rica em hidrocarboneto (neste trabalho, *n*-tetradecano). Assim, antes de determinar experimentalmente o comportamento de misturas ternárias, faz-se necessário avaliar o perfil de solubilidade do binário GVL + *n*-tetradecano a diferentes temperaturas. Seguindo o método apresentado na subseção 3.3.1, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 6, que evidenciam a baixa miscibilidade mútua dos compostos, cuja variação com a temperatura é pouco sensível. Estes dados seguem o comportamento descrito na literatura (KLAJMON et al., 2015b), que mostram redução significativa na solubilidade entre GVL e alcanos lineares conforme a cadeia destes aumenta (Figura 15), devido a diferença de polaridade entre as moléculas e possíveis efeitos estéricos. De fato, ao comparar o momento de dipolo resultante (μ) do *n*-tetradecano ($\mu_{C_{14}} \approx 0$ D) ao da GVL ($\mu_{GVL} = (4,71 \pm 0,05)$ D), percebe-se nítido exemplo de imiscibilidade por polaridades distintas (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2014).

Ao adicionar o *n*-tetradecano à GVL, sem agitação, o hidrocarboneto formará uma

camada sobrenadante com interface bem definida. Assim, as moléculas que constituem a fase superior (apolares) sofrem forças de atração dispersivas, muito menos intensas que as forças de atração dipolo-dipolo existentes na fase inferior (polar). Ao promover agitação do sistema, as forças de atração entre as moléculas de GVL e de *n*-tetradecano (novamente, forças dispersivas) também serão fracas, resultando assim em uma variação de entalpia na mistura (ΔH^{mis}) positiva (PARICAUD; GALINDO; JACKSON, 2003), o que favorece a separação de fases no sistema¹. Com o aumento da temperatura, a mobilidade das moléculas (isto é, sua energia cinética) será elevada, promovendo maior afastamento entre as mesmas e, assim, reduzindo a variação de entalpia na mistura. Ademais, o aumento da temperatura também eleva a contribuição entrópica de mistura, que favorece a miscibilidade das fases. Por este motivo, ao elevar a temperatura do sistema, nota-se aumento do limite de solubilidade mútua destas moléculas (Tabela 6).

Tabela 6 – Dados de solubilidade mútua para o sistema binário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) a diferentes temperaturas ($p = 94,5$ kPa) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).*

T/K	Fase rica em GVL		Fase rica em <i>n</i> -tetradecano	
	w_1	$u(w_1)$	w_1	$u(w_1)$
288,15	0,9852	0,0001	0,0118	0,0005
293,15	0,9837	0,0006	0,0148	0,0002
298,15	0,9817	0,0002	0,0168	0,0003
303,15	0,9797	0,0005	0,0197	0,0005
308,15	0,9770	0,0001	0,0239	0,0005
313,15	0,9737	0,0002	0,0276	0,0005
318,15	0,9696	0,0001	0,0320	0,0006
323,15	0,9655	0,0001	0,0360	0,0004
328,15	0,9610	0,0001	0,0440	0,0002
333,15	0,9537	0,0007	0,0511	0,0003

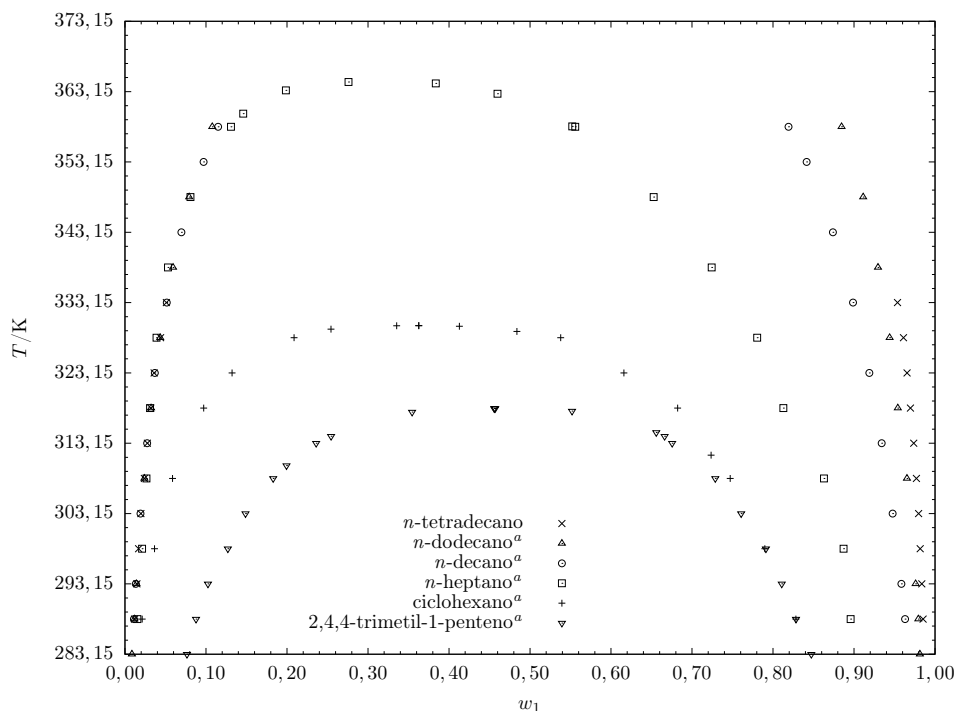
*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Por outro lado, a presença de insaturações e de cadeias cíclicas nos hidrocarbonetos reduz significativamente a região heterogênea e, em especial, intensifica o efeito da temperatura na miscibilidade destes binários (Figura 15). Assim, o possível uso de GVL como aditivo para combustíveis fósseis pode ser eventualmente descartado devido ao baixo limite de miscibilidade desta molécula em hidrocarbonetos. Contudo, visto que tais combustíveis contêm uma miríade de compostos com diferentes estruturas moleculares, sugere-se o estudo de miscibilidade de GVL nestes combustíveis, e não apenas em moléculas representativas dos mesmos, antes de descartar o uso desta lactona como aditivo. De fato, os dados de solubilidade da lactona em diesel comercial (ver Apêndice C) demonstram um

¹ Lembrando que a T e p constantes: $\Delta G^{mis} = \Delta H^{mis} - T\Delta S^{mis}$.

limite de solubilidade maior neste combustível do que na parafina estudada neste e em outros trabalhos (KLAJMON et al., 2015b), o que aponta para uma maior flexibilidade em seu uso. Ainda assim, é evidente que sua utilização como aditivo estaria associada a um risco de separação de fases do combustível, em especial em regiões de clima frio.

Figura 15 – Dados binários de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo GVL + hidrocarbonetos (^a Klajmon et al. (2015b)) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).



4.2.2 Misturas ternárias: GVL + C14 + ácido carboxílico ou éster

Conforme apresentado anteriormente, foram selecionados dois ácidos carboxílicos (ácidos butanoico e hexanoico) e dois ésteres (miristato de metila e triacetina), tendo em vista a avaliação de possíveis aplicações da GVL como solvente para recuperação de compostos oxigenados e como aditivo de biocombustíveis, respectivamente. Dentre os compostos estudados, são encontrados dois pares parcialmente miscíveis (*n*-tetradecano + GVL e *n*-tetradecano + triacetina) gerando, assim, três diagramas do tipo I (Figuras 16 a 18) e um diagrama do tipo II (Figura 19), de acordo com a classificação proposta por Treybal (1963). O método do ponto de névoa novamente mostrou-se bastante eficaz e pouco custoso para a determinação da região de imiscibilidade em todos os casos (Tabelas 7 a 10).

Ao sobrepor os diagramas ternários do tipo I (em base molar), nota-se uma relação entre a redução da cadeia apolar da molécula de soluto e o aumento da região de imiscibilidade (Figura 20). O argumento para justificar este comportamento é similar ao apresentado na subseção 4.2.1, que leva em conta as interações entre moléculas com

polaridades distintas. Em todos os solutos, os grupos oxigenados criam uma região polarizada, que interage com as moléculas de lactona através de forças dipolo-dipolo. Por este motivo, as regiões de separação possuem comportamentos semelhantes na região rica em GVL. Contudo, conforme a cadeia apolar é reduzida, diminui também a intensidade das interações dispersivas entre as moléculas de soluto e de *n*-tetradecano. Assim, o potencial químico dos compostos em mistura será elevado, até a situação limítrofe em que a separação em duas fases distintas minimizará a energia do sistema. Em especial, a comparação dos dados de imiscibilidade dos sistemas contendo os ácidos butanoico ou hexanoico evidencia que a afinidade do par diluente-soluto tem maior influência na região de separação do que a do par solvente-soluto. Como todos os solutos utilizados possuem porções polares, as regiões de separação são notadamente vastas e, na situação limítrofe de polaridade do soluto (triacetina), obtém-se um sistema com dois pares de compostos parcialmente miscíveis (tipo II).

Tabela 7 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + ácido butanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,9064	0,0210	0,0726	1,4290	0	1,03520	2
0,8646	0,0242	0,1113	1,4279	0	1,03107	3
0,8459	0,0248	0,1294	1,4273	0	1,02880	1
0,8424	0,0260	0,1317	1,4273	0	1,02837	8
0,7292	0,0356	0,2352	1,4241	0	1,01565	5
0,7265	0,0378	0,2357	1,4240	0	1,01527	10
0,5836	0,0601	0,3562	1,4198	0	0,99467	3
0,5855	0,0602	0,3543	1,4198	0	0,99477	0,6
0,5140	0,0793	0,4067	1,4179	0	0,98287	3
0,5137	0,0807	0,4056	1,4179	6	0,98255	5
0,4363	0,1113	0,4524	1,4158	6	0,96722	6
0,4338	0,1133	0,4530	1,4158	0	0,96607	6
0,1773	0,4091	0,4136	1,4142	20	0,87003	500
0,1761	0,4124	0,4115	1,4144	50	0,87333	30
0,1263	0,5111	0,3626	1,4143	100	0,84967	30
0,1208	0,5186	0,3606	1,4144	100	0,84728	20
0,0721	0,6385	0,2894	1,4178	6	0,82110	4
0,0754	0,6417	0,2828	1,4180	0	0,82090	3
0,0457	0,7575	0,1968	1,4204	6	0,79911	4
0,0454	0,7614	0,1932	1,4202	70	0,79834	50
0,0365	0,8557	0,1078	1,4219	20	0,78303	90
0,0300	0,8579	0,1121	1,4226	60	0,78186	30
0,0228	0,9043	0,0729	1,4237	40	0,77411	20
0,0230	0,9043	0,0728	1,4244	6	0,77446	10

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela 8 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + ácido hexanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,8733	0,0273	0,0993	1,4297	6	1,02530	1
0,8735	0,0279	0,0986	1,4297	0	1,02554	0
0,7448	0,0473	0,2079	1,4280	6	1,00403	2
0,7603	0,0461	0,1937	1,4281	6	1,00674	3
0,5167	0,1274	0,3560	1,4250	0	0,95678	50
0,5163	0,1295	0,3542	1,4250	0	0,95694	40
0,6434	0,0756	0,2810	1,4266	0	0,98483	20
0,6444	0,0727	0,2829	1,4266	0	0,98528	9
0,9256	0,0220	0,0524	1,4304	0	1,03365	1
0,9241	0,0224	0,0534	1,4304	0	1,03380	1
0,7999	0,0379	0,1621	1,4288	6	1,01383	1
0,7998	0,0375	0,1627	1,4283	50	1,01361	4
0,1018	0,6383	0,2600	1,4238	30	0,81953	100
0,1014	0,6386	0,2600	1,4239	30	0,81989	200
0,0295	0,9119	0,0586	1,4261	6	0,77203	4
0,0289	0,9122	0,0588	1,4260	6	0,77171	2
0,1754	0,4922	0,3324	1,4234	30	0,85619	200
0,1720	0,5001	0,3279	1,4237	6	0,84877	500
0,1355	0,5599	0,3046	1,4234	40	0,83475	90
0,1319	0,5639	0,3042	1,4234	40	0,83328	50
0,0755	0,7179	0,2065	1,4253	30	0,80314	80
0,0765	0,7179	0,2056	1,4252	40	0,81315	300
0,0405	0,8641	0,0954	1,4266	30	0,77911	20
0,0397	0,8638	0,0965	1,4263	60	0,77924	20

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela 9 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + miristato de metila (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,8719	0,0315	0,0966	1,4310	0	1,01503	0,6
0,8717	0,0311	0,0971	1,4310	0	1,01463	10
0,7557	0,0547	0,1896	1,4310	0	0,98661	7
0,7558	0,0553	0,1889	1,4310	0	0,98669	9
0,6186	0,0987	0,2827	1,4310	0	0,95343	8
0,6207	0,0987	0,2806	1,4310	0	0,95391	7
0,5092	0,1429	0,3479	1,4310	0	0,92753	40
0,5058	0,1439	0,3503	1,4310	0	0,92676	40
0,4026	0,1952	0,4022	1,4309	6	0,90535	300
0,3987	0,1941	0,4072	1,4309	6	0,90143	20
0,3007	0,2486	0,4507	1,4307	0	0,87828	1
0,2982	0,2515	0,4503	1,4307	0	0,87757	1
0,0305	0,8665	0,1030	1,4275	20	0,77421	7
0,0299	0,8712	0,0990	1,4276	20	0,77361	3
0,0446	0,7545	0,2009	1,4279	6	0,78626	1
0,0448	0,7512	0,2040	1,4280	6	0,78695	8
0,0646	0,6447	0,2908	1,4286	0	0,80017	2
0,0650	0,6448	0,2902	1,4287	6	0,80025	3
0,0956	0,5366	0,3678	1,4292	0	0,81526	20
0,0956	0,5334	0,3710	1,4294	10	0,81613	9
0,1501	0,4195	0,4303	1,4299	0	0,83552	1
0,1506	0,4183	0,4311	1,4299	0	0,83594	2
0,1919	0,3591	0,4490	1,4302	6	0,84847	5
0,1916	0,3589	0,4494	1,4303	6	0,84854	3

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela 10 – Dados experimentais da curva binodal do sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + triacetina (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,4503	0,0109	0,5388	1,4296	0	1,09682	0,6
0,2974	0,0098	0,6928	1,4294	0	1,11335	0,6
0,5154	0,0128	0,4718	1,4298	0	1,08925	0
0,1337	0,0093	0,8570	1,4292	0	1,13185	2
0,6011	0,0133	0,3856	1,4299	0	1,08025	0,6
0,8957	0,0173	0,0870	1,4307	0	1,05053	3
0,7267	0,0150	0,2582	1,4302	6	1,06755	0,6
0,7931	0,0155	0,1913	1,4304	0	1,06050	2
0,7924	0,0154	0,1923	1,4304	0	1,06077	1
0,7257	0,0146	0,2597	1,4302	6	1,06749	0,6
0,8948	0,0174	0,0878	1,4307	6	1,05075	1
0,5289	0,0132	0,4579	1,4298	0	1,08770	0,6
0,1327	0,0101	0,8572	1,4292	0	1,13152	10
0,4529	0,0098	0,5373	1,4297	0	1,09709	0,6
0,2984	0,0097	0,6919	1,4294	0	1,11336	9
0,6020	0,0128	0,3853	1,4299	0	1,08022	0,6
0,0000	0,0097	0,9903	1,4291	0	1,14765	5
0,0000	0,0096	0,9904	1,4291	0	1,14746	20
0,0118	0,9793	0,0089	1,4267	0	0,76248	3
0,0103	0,9796	0,0100	1,4268	6	0,76244	3
0,0063	0,9793	0,0145	1,4268	6	0,76246	7
0,0065	0,9799	0,0135	1,4268	6	0,76238	10
0,0021	0,9795	0,0184	1,4267	0	0,76206	6
0,0017	0,9799	0,0184	1,4267	0	0,76208	3
0,0000	0,9812	0,0188	1,4268	10	0,76239	6
0,0000	0,9818	0,0182	1,4268	10	0,76213	3

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Figura 16 – Dados do ponto de névoa (\bullet), linhas de amarração experimentais (\blacksquare) e calculadas pelos modelos NRTL (\circ), UNIQUAC (\square) e F-SAC (\triangle) para o sistema contendo GVL (1), *n*-tetradecano (2) e ácido butanoico (3) a $T = 298,15$ K ($u(T) = 0,05$ K).

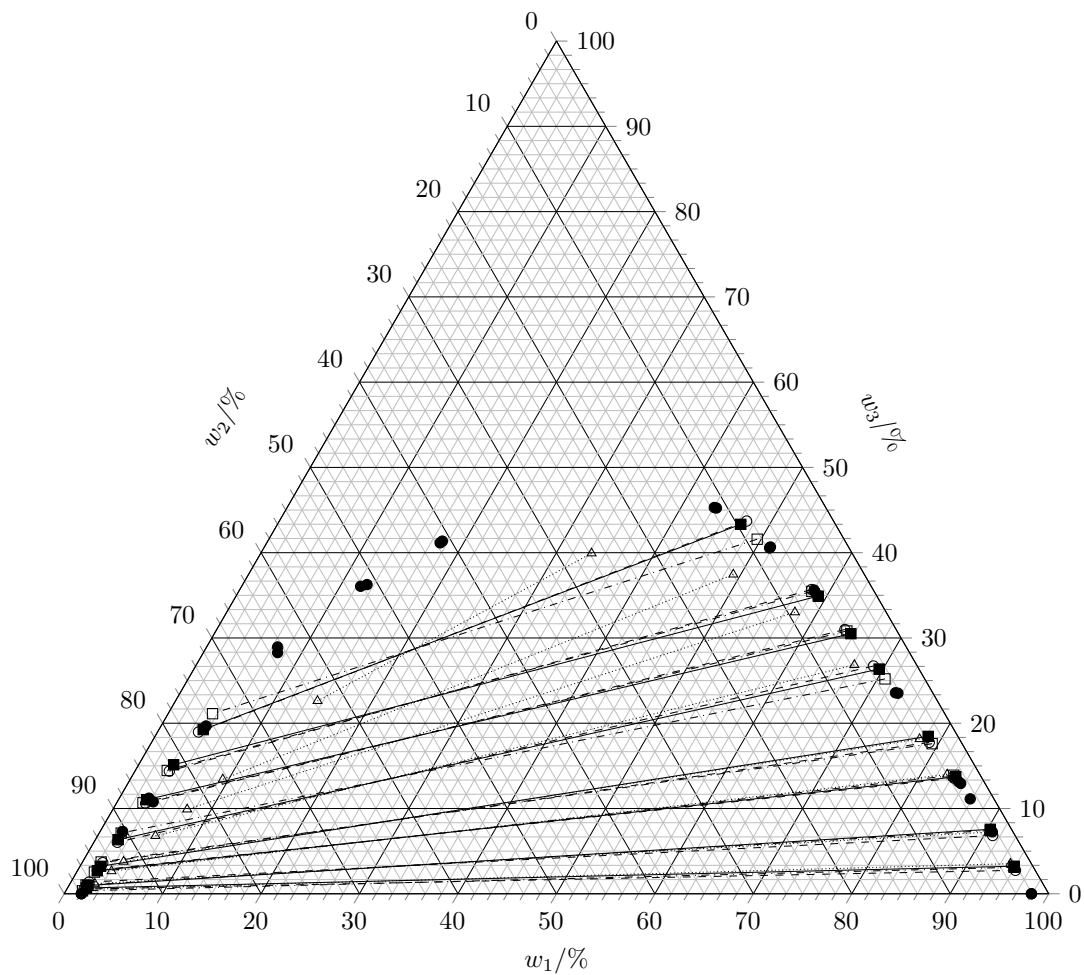


Figura 17 – Dados do ponto de névoa (\bullet), linhas de amarração experimentais (\blacksquare) e calculadas pelos modelos NRTL (\circ), UNIQUAC (\square) e F-SAC (\triangle) para o sistema contendo GVL (1), *n*-tetradecano (2) e ácido hexanoico (3) a $T = 298,15$ K ($u(T) = 0,05$ K).

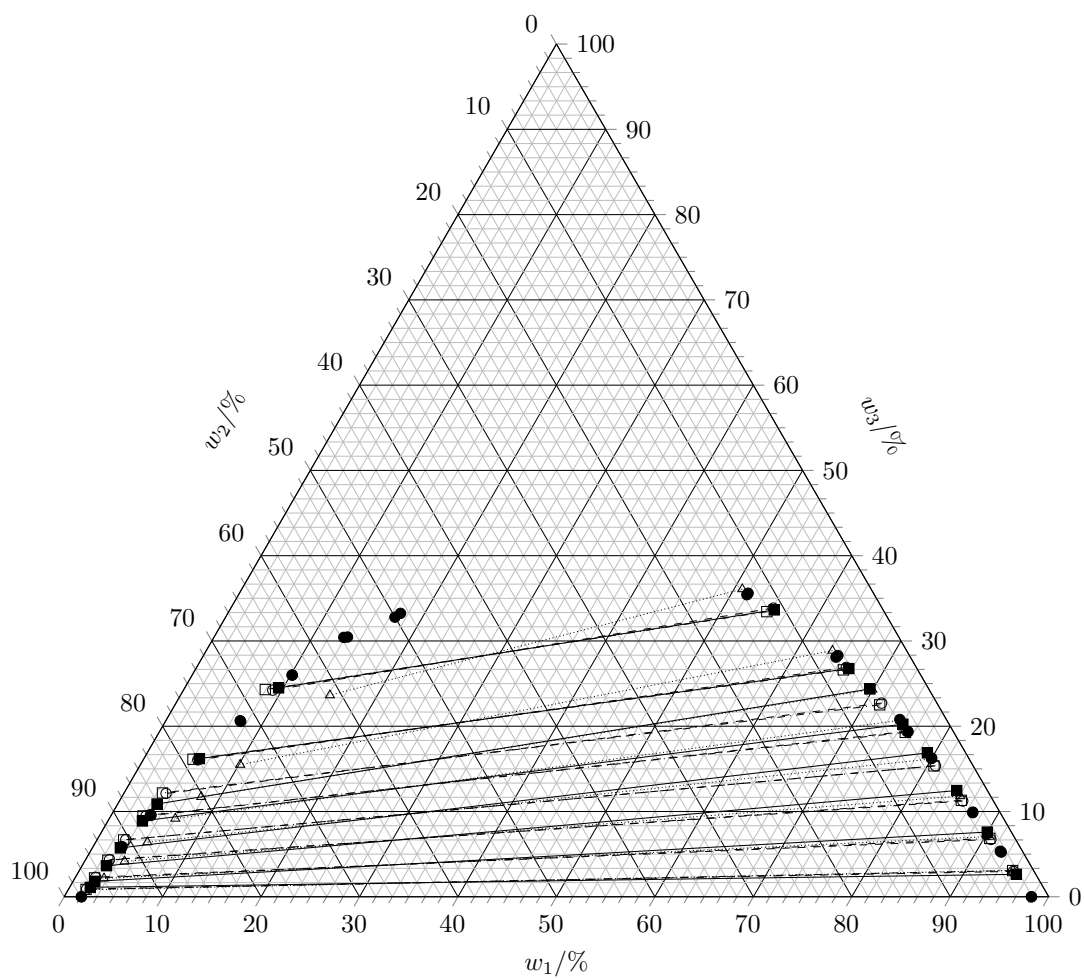


Figura 18 – Dados do ponto de névoa (\bullet), linhas de amarração experimentais (\blacksquare) e calculadas pelos modelos NRTL (\circ), UNIQUAC (\square) e F-SAC (\triangle) para o sistema contendo GVL (1), *n*-tetradecano (2) e miristato de metila (3) a $T = 298,15$ K ($u(T) = 0,05$ K).

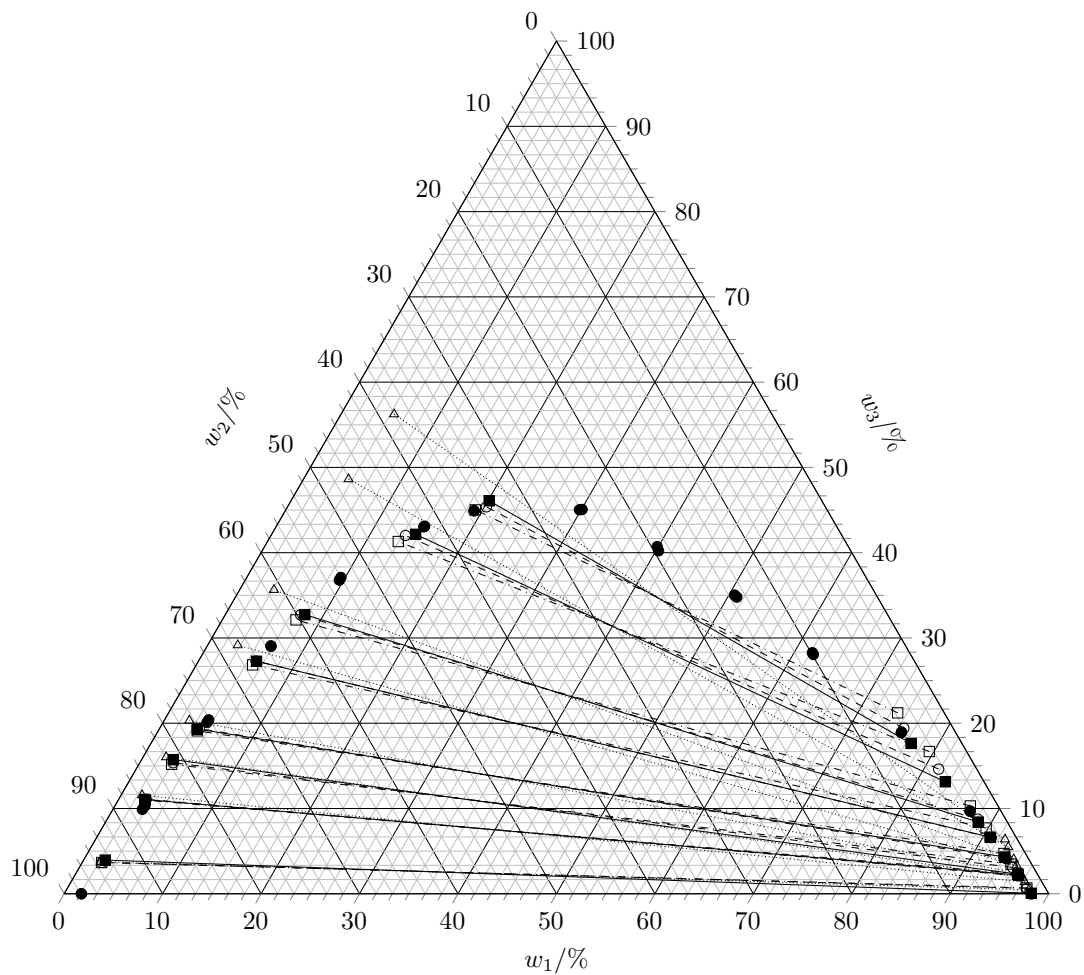


Figura 19 – Dados do ponto de névoa (\bullet), linhas de amarração experimentais (\blacksquare) e calculadas pelos modelos NRTL (\circ) e UNIQUAC (\square) para o sistema contendo GVL (1), *n*-tetradecano (2) e triacetina (3) a $T = 298,15\text{ K}$ ($u(T) = 0,05\text{ K}$).

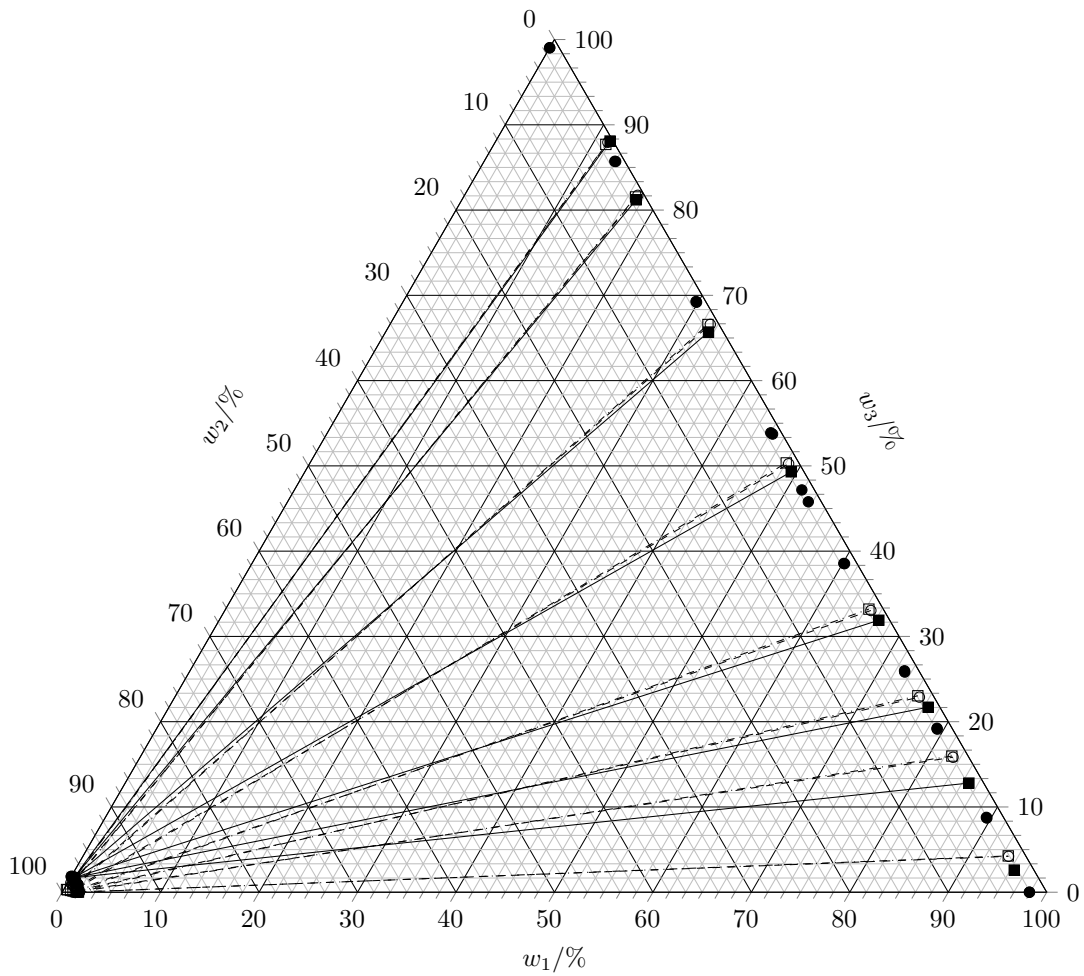
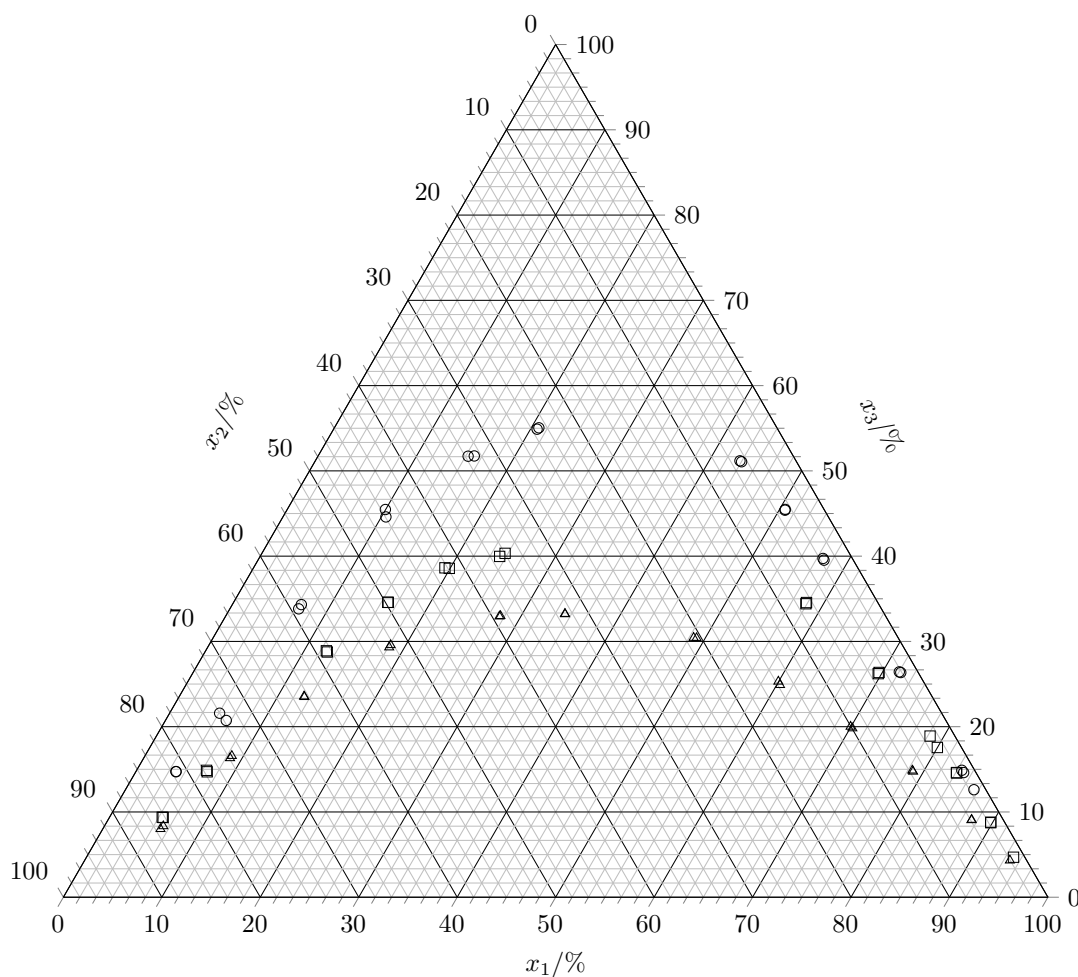


Figura 20 – Sobreposição dos diagramas ternários, em base molar, dos sistemas contendo GVL (1), *n*-tetradecano (2) e (ácido butanoico - \circ , ácido hexanoico - \square ou miristato de metila - \triangle) (3), a $T = 298,15$ K.



4.2.2.1 Ajuste das curvas de calibração

Após mapear a curva binodal e a variação das propriedades físicas do sistema ao longo da mesma, foi possível formular equações que ajustassem com precisão os dados experimentais (Tabela 11). As baixas incertezas apresentadas pelos parâmetros ajustados é fundamental para que as incertezas nas composições calculadas com as equações não sejam elevadas. Ainda que todos os ajustes tenham sido bem-sucedidos (Tabela 12), não é possível extrapolar os resultados para o cálculo do ponto crítico, não mapeado experimentalmente, pois não há garantia de que as funções encontradas terão o mesmo comportamento que a curva binodal nesta região.

Para o diagrama do tipo II, não foi possível gerar uma única equação que relacionasse a massa específica à fração de molar de solvente devido a existência de uma descontinuidade na curva binodal. Por outro lado, como a região do refinado é pequena (Figura 19), a variação na massa específica foi muito sutil para que uma função com um domínio suficientemente grande pudesse ser obtida. Assim, optou-se por outra estrutura de cálculo,

que leva em conta as propriedades das linhas de amarração do sistema.

Tabela 11 – Parâmetros utilizados para calcular a composição no equilíbrio líquido-líquido a partir das curvas de calibração (3.1 e 3.2) acompanhados de suas respectivas incertezas,* em parênteses.

Variável	Soluto			
	Ácido butanoico	Ácido hexanoico	Miristato de metila	Triacetina
Tipo	I	I	I	II
<i>a</i>	0,4812 (0,0005)	0,477 (0,001)	0,0326 (0,0001)	0,2894 (0,0004)
<i>b</i>	1,1711 (0,0006)	1,184 (0,001)	3,26 (0,04)	0,5794 (0,0002)
<i>c</i>	3,160 (0,001)	3,159 (0,001)	3,163 (0,002)	3,1229 (0,0002)
<i>d</i>	-0,548 (0,003)	-0,633 (0,004)	-0,536 (0,004)	2,24 (0,05)
<i>f</i>	0,1142 (0,0004)	0,1849 (0,0004)	2,32 (0,01)	0,3465 (0,0003)
<i>g</i>	0,953 (0,004)	1,147 (0,004)	1,313 (0,003)	1,441 (0,002)
k_1	1	1	0,8	1
k_2	0,063	0,066	2,708	-0,014
k_3	0,436	0,546	0,402	1,465
k_4	0	0	1	0
k_5	-0,198	-0,115	0,206	0,509

* Calculadas a 95 % de confiança.

Tabela 12 – Coeficientes de determinação (R^2) das equações ajustadas aos dados experimentais usando o Statistica[®].

Equação	Soluto			
	Ácido butanoico	Ácido hexanoico	Miristato de metila	Triacetina
(3.1a)	0,9999	0,9996	0,9996	
(3.1b)	0,9997	0,9996	0,9994	
(3.1c)	0,9989	0,9992	0,9996	
(3.2a)				0,9999
(3.2b)				0,9964
(3.2c)				0,9998

4.3 Quantificação do equilíbrio de fases

4.3.1 Resultados experimentais

Os resultados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos com sucesso pela solução simultânea dos sistemas de equações (3.1) e (3.2), utilizando o balanço de massa como restrição para garantir a coerência dos resultados. No caso dos sistemas do tipo I, o balanço de massa foi incorporado ao problema de minimização como uma restrição (3.6). Contudo, os dados de equilíbrio do sistema do tipo II foram obtidos de maneira alternativa, visto

que a pequena variação na massa específica na região rica em *n*-tetradecano (Tabela 10 e Apêndice D) impossibilitou o uso da metodologia proposta.

Novamente, lançou-se mão do balanço de massa entre a mistura original e a fase rica em GVL como uma restrição para resolver o problema. Conhecendo a massa específica das fases em equilíbrio, é possível determinar a fração mássica de GVL na fase extrato a partir de (3.2a) e, em seguida, calcular a fração mássica de triacetina nesta mesma fase usando (3.2c). Nesta condição, a fração de apenas um componente em uma das fases é suficiente para definir o estado do sistema² e sabe-se que esta é conectada à composição da fase coexistente por uma linha de amarração. Ademais, para que o balanço de massa seja respeitado, sabe-se que os pontos representando as fases em equilíbrio e o ponto de mistura original devem ser colineares. Assim, sabendo as composições da fase extrato e do ponto de mistura, é possível determinar a reta que conecta estes pontos e, a partir desta equação, calcular a composição da fase refinado utilizando (3.2b). Como são utilizados apenas dois pontos para traçar a reta, esta é totalmente definida por seus parâmetros que, então, podem ser tratados como constantes.

As composições das fases em equilíbrio calculadas por ambos os métodos coincidem com os dados da curva binodal (Figuras 16 a 19) e com os valores de massa específica calculados (curvas de calibração) e experimentais (Figuras 21 a 24). Comparando os diagramas para os sistemas contendo os ácidos butanoico e hexanoico (Figuras 16 e 17, respectivamente), nota-se um comportamento bastante similar, tanto em magnitude das massas específicas quanto na tendência das curvas, o que justifica a proximidade numérica dos parâmetros obtidos pelos ajustes (Tabela 11). Estes resultados também sugerem o possível uso da GVL para a extração de ácidos carboxílicos de correntes ricas em alcanos, visto que estes ácidos possuem maior afinidade pela fase rica em lactona. Este comportamento é similar ao obtido por estudos de sistemas de natureza química similar que utilizaram acetonitrila como solvente (REDHI; BAHADUR; XHAKAZA, 2015). Por outro lado, os resultados ao se utilizar sulfolano como solvente – também classificado como solvente aprótico dipolar – apresentam comportamento indesejável, com maior afinidade do soluto (ácido carboxílico) pela fase rica em hidrocarboneto (CELE et al., 2016; XHAKAZA et al., 2015).

No caso do sistema contendo triacetina, é evidente a inabilidade da função obtida de representar a região pobre em GVL e rica em triacetina, especialmente no ponto de solubilidade de *n*-tetradecano em triacetina ($w_{GVL} = 0$), situação na qual a função é indefinida (ver Equação 3.2a). Todavia, dado o comportamento da massa específica nesta fase (Figura 24), é possível considerar um comportamento linear nesta região e obter os dados desejados por interpolação. Os resultados obtidos por esta metodologia evidenciam também a pequena variação na composição da fase refinado, que é inferior à incerteza

² Segundo a regra de fases de Gibbs.

associada a cada composição (Apêndice D).

A variação de massa específica entre as fases em equilíbrio, que atinge um mínimo de 13,7 % em relação à fase pesada, sugere que a separação acontecerá com rapidez apreciável nestes sistemas, o que de fato é observado experimentalmente. A separação também ocorreu sem formação de emulsões em todos os casos, características favoráveis ao uso de extração líquido-líquido para separar os componentes da mesma. A afinidade dos solutos com a fase rica em GVL, porém, variou consideravelmente, pelo mesmo argumento exposto anteriormente. A redução da polaridade da molécula do soluto resultará no aumento de sua atividade na fase rica em GVL (polar) e, conseqüentemente, este será encontrado em menor quantidade nesta fase, conforme explicitado nas Figuras 16 a 19. No caso do miristato de metila, que apresenta uma cadeia saturada com 13 carbonos, a afinidade pela fase apolar (rica em *n*-tetradecano) supera a afinidade pela fase polar e as linhas de amarração invertem-se, favorecendo a migração das moléculas deste soluto para a fase refinado (rica em *n*-tetradecano).

Baseado nos argumentos expostos, fica evidente que os resultados obtidos por ambas as metodologias respeitam a conservação da matéria, dada sua estrutura de solução, e condizem com os dados experimentais da curva binodal, de índice de refração (Apêndice D) e massa específica. Portanto, atesta-se a confiabilidade da metodologia empregada e dos dados resultantes que, então, podem ser seguramente utilizados para a modelagem termodinâmica dos sistemas.

Figura 21 – Dados de massa específica (ρ) da curva binodal (\circ), da linha de amarração (\square) e calculados pela curva de calibração (linha tracejada) para o sistema GVL (1) + *n*-tetradecano + ácido butanoico (3) a $T = 298,15$ K.

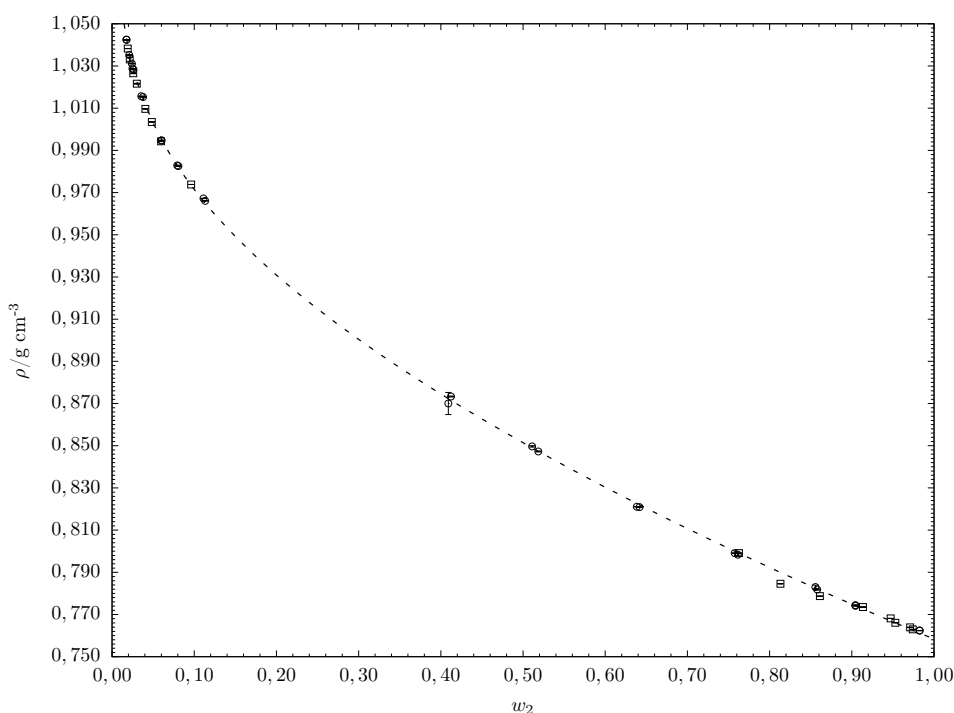


Figura 22 – Dados de massa específica (ρ) da curva binodal (\circ), da linha de amarração (\square) e calculados pela curva de calibração (linha tracejada) para o sistema GVL (1) + *n*-tetradecano + ácido hexanoico (3) a $T = 298,15$ K.

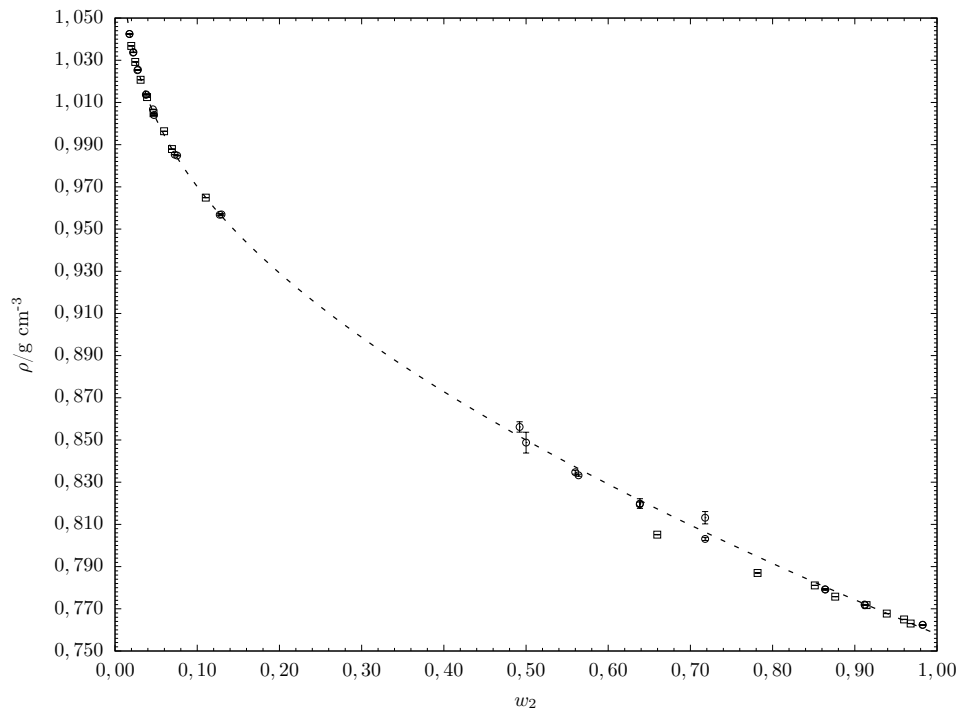


Figura 23 – Dados de massa específica (ρ) da curva binodal (\circ), da linha de amarração (\square) e calculados pela curva de calibração (linha tracejada) para o sistema GVL (1) + *n*-tetradecano + miristato de metila (3) a $T = 298,15$ K.

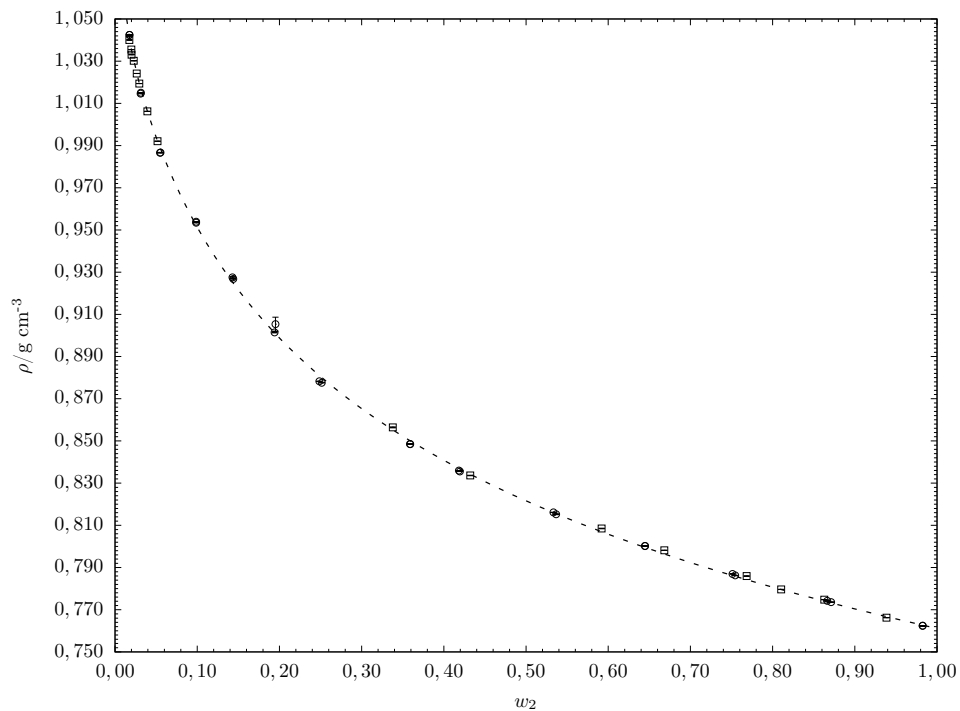
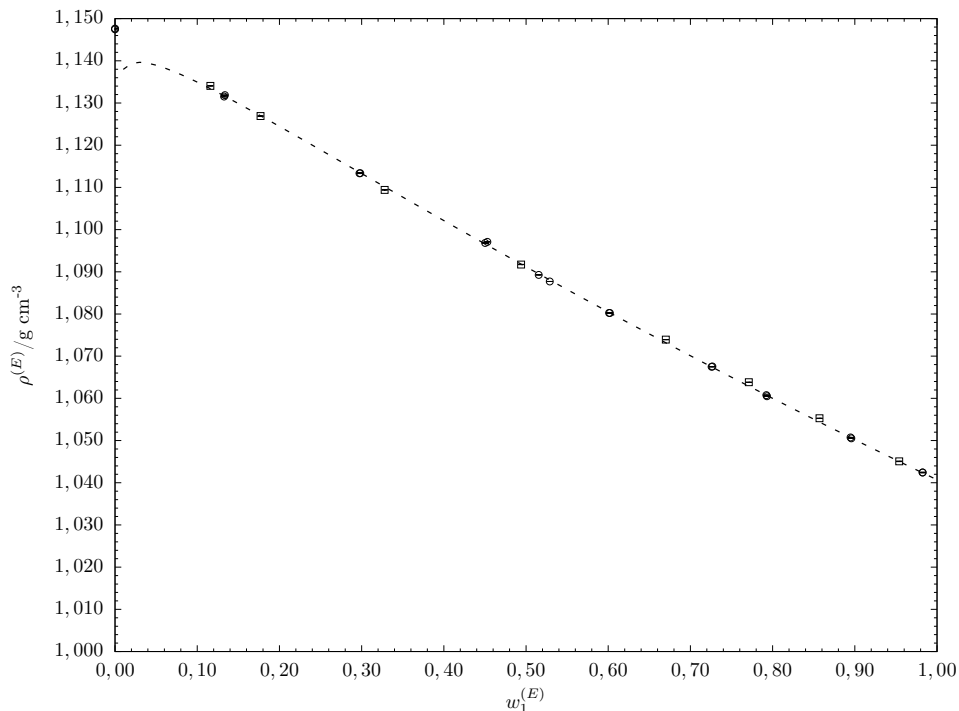


Figura 24 – Dados de massa específica ($\rho^{(E)}$) da curva binodal (o), da linha de amarração (\square) e calculados pela curva de calibração (linha tracejada) para o sistema GVL (1) + *n*-tetradecano + triacetina (3) a $T = 298,15$ K na fase extrato.



4.3.2 Ajuste dos parâmetros de modelos moleculares

Os parâmetros ajustáveis dos modelos NRTL (2.26) e UNIQUAC (2.27) foram obtidos com sucesso para o sistema binário e para os sistemas ternários (Tabelas 13 e 14). Seus desvios tornam-se mais evidentes nas situações em que as composições de equilíbrio calculadas pelo método das propriedades físicas coincidem para linhas de amarração diferentes. Estes resultados ocorrem devido a incerteza associada às composições obtidas (ver Apêndice D) e, conforme os resultados apresentados, não impediram o ajuste dos parâmetros dos modelos moleculares. A qualidade dos ajustes também é notada nas Figuras 16 a 19, nas quais fica evidente a conhecida dificuldade destes modelos em representar o equilíbrio em concentrações próximas ao ponto crítico³ da mistura (PABLO; PRAUSNITZ, 1988).

³ Ponto de imiscibilidade com linha de amarração de comprimento nulo

Tabela 13 – Resultados dos ajustes dos parâmetros de interação binária (a_{ij} e b_{ij}) e de não aleatoriedade (α_{ij}) do modelo NRTL (2.26) e seus respectivos desvios globais (δ) calculados.

<i>Composto i</i>	<i>Composto j</i>	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}/K	b_{ji}/K	α_{ij}	$\delta/\%$
GVL ^a	<i>n</i> -tetradecano	-0,54788	-6,0240	1206,0	2402,9	0,22	0,07
GVL	Ácido butanoico	0	0	545,421	172,158	0,35	0,707
<i>n</i> -tetradecano	Ácido butanoico	0	0	776,234	495,790	0,51	
GVL	Ácido hexanoico	0	0	-337,938	-181,282	0,30	0,853
<i>n</i> -tetradecano	Ácido hexanoico	0	0	-521,584	311,108	0,47	
GVL	Miristato de metila	0	0	591,625	-120,162	0,46	0,468
<i>n</i> -tetradecano	Miristato de metila	0	0	-518,262	511,494	0,50	
GVL	Triacetina	0	0	1071,759	55,8151	0,31	1,013
<i>n</i> -tetradecano	Triacetina	0	0	842,649	1134,96	0,21	

^a Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)

Tabela 14 – Resultados dos ajuste dos parâmetros de interação binária (c_{ij} e d_{ij}) do modelo UNIQUAC (2.27) e seus respectivos desvios globais (δ) calculados.

<i>Composto i</i>	<i>Composto j</i>	c_{ij}	c_{ji}	d_{ij}/K	d_{ji}/K	$\delta/\%$
GVL ^a	<i>n</i> -tetradecano	0,26824	1,2498	-55,264	-787,73	0,07
GVL	Ácido butanoico	0	0	150,340	68,1073	1,027
<i>n</i> -tetradecano	Ácido butanoico	0	0	126,411	-132,400	
GVL	Ácido hexanoico	0	0	102,676	35,7884	0,894
<i>n</i> -tetradecano	Ácido hexanoico	0	0	75,2856	-7,46776	
GVL	Miristato de metila	0	0	60,6146	-174,386	0,891
<i>n</i> -tetradecano	Miristato de metila	0	0	243,023	-350,461	
GVL	Triacetina	0	0	-5,40608	-118,817	1,1
<i>n</i> -tetradecano	Triacetina	0	0	-71,7105	-135,671	

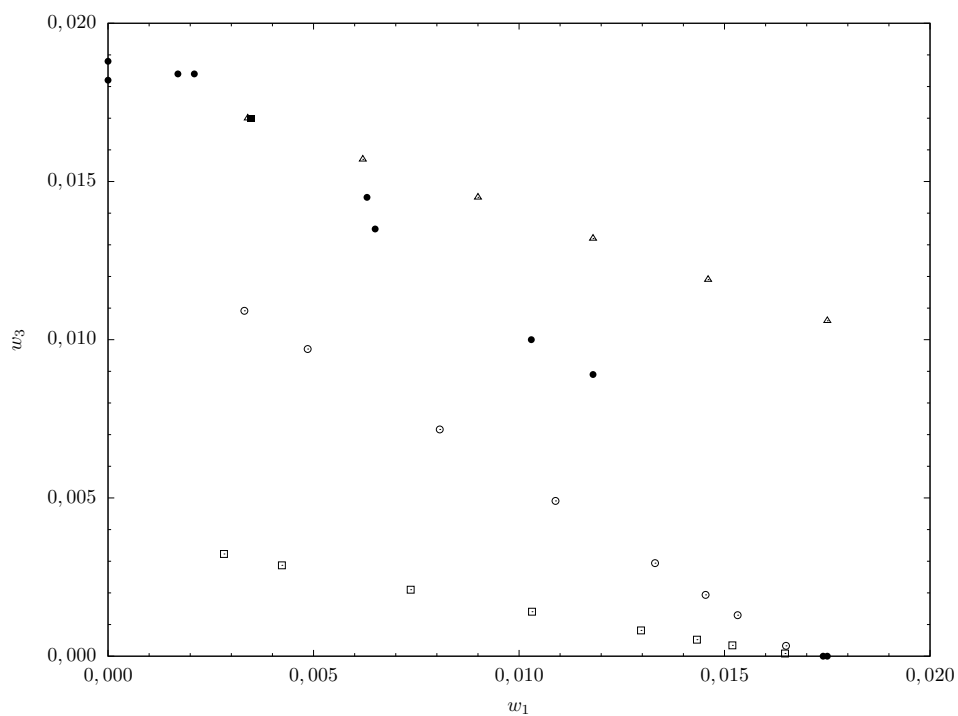
^a Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)

Enquanto o modelo NRTL considera apenas efeitos energéticos em sua formulação, fazendo deste um modelo puramente entálpico, o UNIQUAC também inclui os efeitos de dissimilaridades de tamanho e forma (contribuição entrópica) em seu equacionamento. Deste modo, é esperado que o segundo consiga representar melhor os sistemas em que as estruturas das moléculas são muito distintas (KONTOGEOGIS; FOLAS, 2010), como no caso das misturas deste trabalho que contêm miristato de metila e triacetina como solutos. Contudo, os desvios globais (δ) obtidos para os ajustes do modelo NRTL (Tabela 13) foram menores ou iguais aos desvios calculados para o UNIQUAC (Tabela 14). Este comportamento pode ser justificado pelo parâmetro adicional (α_{ij}) que foi regredido no caso do NRTL, elevando sua capacidade de representar a não idealidade dos sistemas estudados. Ainda que este parâmetro possa ser tratado como uma variável ajustável, Kontogeorgis e Folas (2010) argumentam que valores de α_{ij} maiores do que 0,5 devem ser utilizados

com ressalvas. Nota-se, então, que os parâmetros α_{ij} obtidos neste trabalho (Tabela 13) condizem com a recomendação, exceto para o par *n*-tetradecano-ácido butanoico para o qual o parâmetro excede em 2% o limite sugerido pelos autores.

No sistema contendo triacetina como soluto, limitações intrínsecas à metodologia utilizada levaram a resultados de composição constante na fase refinado. Então, para obter os parâmetros desejados, dividiu-se a curva binodal em oito seções proporcionais (hipotéticas) na fase refinado, e relacionou-se estas composições às linhas de amarração. Estes valores foram utilizados na regressão dos parâmetros binários referentes à triacetina e os resultados obtidos pelos modelos foram comparados aos valores originais de composição desta fase, gerando os desvios globais apresentados nas Tabelas 13 e 14. Conforme explicitado na Figura 25, a aproximação superestima a região de miscibilidade, enquanto os resultados calculados pelos modelos a subestimam. Ainda assim, dados os desvios globais apresentados por cada modelo – 1,013% e 1,1% para o NRTL e o UNIQUAC, respectivamente – é razoável considerar que os parâmetros ajustados para a triacetina podem ser utilizados para prever os sistemas correspondentes.

Figura 25 – Frações mássicas da curva binodal experimentais (●) e hipotéticos (△), das linhas de amarração experimentais (■) e calculadas pelos modelos NRTL (○) e UNIQUAC (□) para o sistema contendo GVL (1), *n*-tetradecano (2) e triacetina (3).



4.3.3 Ajuste de parâmetros do modelo F-SAC

Dada a geometria das lactonas, o grupo previamente ajustado para a γ -butirolactona (SOARES; GERBER, 2013) não pode ser utilizado para representar a GVL, visto que esta

geraria um subgrupo não neutro, violando uma das hipóteses de desenvolvimento do modelo (GERBER, 2012). Ao definir um grupo específico para a GVL, o conjunto de dados de equilíbrio disponível para descrever esta molécula foi significativamente reduzido, limitando-se aos deste trabalho e àqueles apresentados na seção 1.1. Ademais, a possibilidade de associação de ácidos carboxílicos em fase vapor (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999) limita o uso de dados de equilíbrio líquido-vapor na regressão, já que a versão utilizada do método é incapaz de considerar tais efeitos.

Assim, utilizou-se 133 dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e 84 de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para realizar a regressão, incluindo sistemas com ácidos carboxílicos. Destes, 58 pontos de ELV e todos os de ELL referem-se a sistemas contendo GVL. Relembrando que os parâmetros do modelo F-SAC são obtidos para os compostos puros⁴ e, então, são utilizados para descrever o comportamento de suas misturas, é evidente que a escassez de dados acarretará em uma parametrização (Tabelas 15 e 16) com capacidade preditiva insatisfatória.

Para testar esta hipótese, quatro linhas de amarração de cada sistema ternário do tipo I reportado neste trabalho foram excluídas dos conjuntos de dados para regressão e utilizadas posteriormente para avaliar os resultados da predição. Os testes confirmam a baixa capacidade preditiva do conjunto de parâmetros obtidos, evidenciando que a predição erra consideravelmente a distribuição dos componentes nas fases e o tamanho da região de imiscibilidade (Figuras 16 a 18). Somado à indisponibilidade de parâmetros UNIFAC para representar lactonas⁵, este resultado demonstra a atual limitação de se representar misturas contendo a GVL com acurácia satisfatória para cálculos de engenharia, à despeito do crescente interesse em processos envolvendo esta molécula.

Tabela 15 – Parâmetros de componentes puros ajustados a dados experimentais para representar os grupos GVL e o COOH e coeficiente de determinação da regressão.

<i>Grupo</i>	$Q_k^+/\text{Å}$	$Q_k^-/\text{Å}$	$Q_k/\text{Å}$	σ_k^+
GVL	14,037	49,650	162,30	0,0227
COOH	4,9045	3,6140	74,783	0,0126

⁴ Com exceção de ω .

⁵ Com exceção do método UNIFAC-DMD, que tem os parâmetros disponíveis para membros do consórcio (THE UNIFAC CONSORTIUM, 2018)

Tabela 16 – Parâmetros binários para representar as ligações de hidrogênio no modelo F-SAC

<i>Grupo Aceptor</i>	<i>Grupo Doador</i>	ω
GVL	H2O	4,5424
GVL	CHOOH	2,8873
CHOOH	CHOOH	4,0708

5 Conclusão

Esta dissertação apresenta a metodologia utilizada e os resultados obtidos na determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido binários e ternários de sistemas contendo γ -valerolactona, *n*-tetradecano e (ácido butanoico ou ácido hexanoico ou miristato de metila ou triacetina). Os resultados do sistema binário foram obtidos na faixa de temperaturas de 288,15 K a 333,15 K, enquanto os dados dos ternários foram tomados a 298,15 K. Nestes, aplicou-se um método de quantificação indireta que relaciona a variação das propriedades físicas da mistura ao longo da curva binodal com suas respectivas composições, permitindo assim determinar de maneira precisa e reprodutível os dados de equilíbrio de fases. Os resultados obtidos foram utilizados para ajustar os parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, que apresentaram desvio global máximo de 0,468% e 1,027% para os sistemas com um par de compostos parcialmente miscíveis e de 1,013% e 1,1% para o sistema com dois pares de moléculas parcialmente miscíveis, respectivamente. Os dados deste trabalho sugerem uma possibilidade de aplicação da γ -valerolactona como solvente para a extração de ácidos carboxílicos de misturas ricas em alcanos e apontam o risco de separação de fases ao se utilizar a lactona como aditivo para diesel, biodiesel e outros combustíveis renováveis. Este trabalho evidenciou também a escassez de dados para descrever os sistemas contendo γ -valerolactona, situação que é agravada pela inexistência – até o momento – de métodos preditivos com parâmetros adequados para representar esta molécula.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

Tendo em vista as discussões e problemas apresentados neste trabalho, sugere-se os seguintes trabalhos futuros:

- a) Expandir a base de dados de sistemas contendo GVL, em especial dados de coeficiente de atividade a diluição infinita e azeotrópicos, visto que facilitam o ajuste de parâmetros para os sistemas analisados;
- b) Avaliar o comportamento de lactonas com anéis e cadeias laterais diferentes, a fim de determinar uma maneira adequada de representar a classe de moléculas utilizando a teoria de contribuição de grupos;
- c) Desenvolver um sistema de detecção do ponto de névoa que dependa menos do experimentalista, o que reduziria o tempo necessário para coleta de dados.

Referências

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, v. 21, p. 116–128, 1975. Citado na página 30.
- ALDERS, L. *Liquid-Liquid Extraction*. 2. ed. Amsterdã: [s.n.], 1959. Citado na página 38.
- ALONSO, D. M.; BOND, J. Q.; DUMESIC, J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, v. 12, p. 1492–1513, 2010. Citado na página 21.
- ALONSO, D. M. et al. Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of biomass-derived C₉ alkenes. *Green Chemistry*, v. 12, p. 992–999, 2010. Citado na página 21.
- ALONSO, D. M. et al. Increasing the revenue from lignocellulosic biomass: Maximizing feedstock utilization. *Science Advances*, v. 3, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; DUMESIC, J. A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*, v. 15, p. 584–595, 2013. Citado na página 21.
- ALTWAY, S.; PUJAR, S. C.; HAAN, A. B. de. Liquid-liquid equilibria of ternary and quaternary systems involving 5-hydroxymethylfurfural, water, organic solvents, and salts at 313.15 K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 475, p. 100–110, 2018. Citado na página 39.
- BALDRIDGE, K.; KLAMT, A. First principles implementation of solvent effects without outlying charge error. *Journal of Chemical Physics*, v. 106, p. 6622–6633, 1997. Citado na página 36.
- BERECZKY, A. et al. Effect of γ -valerolactone blending on engine performance, combustion characteristics and exhaust emissions in a diesel engine. *Nat. Resour.*, v. 5, p. 177–191, 2014. Citado na página 21.
- BOHRE, A. et al. Upgrading furfurals to drop-in biofuels: An overview. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 3, p. 1263–1277, 2015. Citado na página 20.
- BOND, J. Q. et al. Interconversion between γ -valerolactone and pentenoic acid combined with decarboxylation to form butene over silica/alumina. *Journal of Catalysis*, v. 281, p. 290–299, 2011. Citado na página 21.
- BOZELL, J. J. et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 28, p. 227–239, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- BP GLOBAL. *BP Statistical Review of World Energy*. 67. ed. [S.l.], 2018. Citado na página 20.

- BRUNO, T. J.; WOLK, A.; NAYDICH, A. Composition-explicit distillation curves for mixtures of gasoline and diesel fuel with γ -valerolactone. *Energy and Fuels*, v. 24, p. 2758–2767, 2010. Citado na página 23.
- CALERO, J. et al. An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1437–1452, 2015. Citado na página 22.
- CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985. Citado na página 27.
- CELE, N. P. et al. (Liquid + liquid) equilibria measurements for ternary systems (sulfolane + a carboxylic acid + n-heptane) at $t = 303.15$ K and at 0.1 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 96, p. 169–174, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 66.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, v. 16, p. 516–547, 2014. Citado na página 20.
- CORREA, L. F. F.; SOARES, R. de P.; CERIANI, R. Solubility behavior of gamma-valerolactone + n-tetradecane or diesel at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 484, p. 239–244, 2019. Citado 11 vezes nas páginas 7, 8, 10, 11, 44, 54, 55, 70, 85, 86 e 87.
- DAWES, G. J. S. et al. Deoxygenation of biobased molecules by decarboxylation and decarbonylation – a review on the role of heterogeneous, homogeneous and bio-catalysis. *Green Chemistry*, v. 17, p. 3231–3250, 2015. Citado na página 20.
- DECHAMBRE, D.; THIEN, J.; BARDOW, A. When 2nd generation biofuel meets water – the water solubility and phase stability issue. *Fuel*, v. 209, p. 615–623, 2017. Citado na página 21.
- DERR, E. L.; DEAL, C. H. Analytical solution of groups: Correlation of activity coefficients through structural group parameters. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, v. 32, p. 40–51, 1969. Citado na página 32.
- DURAND, M. et al. Classification of organic solvents revisited by using the COSMO-RS approach. *Chemistry - A European Journal*, v. 17, p. 5155–5164, 2011. Citado na página 23.
- FERRARINI, F. et al. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. *AIChE Journal*, v. 64, p. 3443–3455, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 7, 36, 37 e 49.
- FLÔRES, G. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. P. Including dispersive interactions in the F-SAC model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 426, p. 56–64, 2016. Citado na página 38.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p. 1086–1099, 1975. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 34.
- GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, p. 1538–1558, 2012. Citado na página 20.

- GERBER, R. P. *Novo modelo de coeficiente de atividade: F-SAC*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 35, 36, 37 e 72.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, p. 1–11, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 7, 36, 37 e 49.
- GMEHLING, J. et al. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 27, 31, 32, 33 e 48.
- GREENSOLRES. 2018. Disponível em: <<http://www.greensolres.eu/home.php>>. Acesso em: 03 nov 2018. Citado na página 21.
- HAVASI, D. et al. Vapor-liquid equilibrium of γ -valerolactone and formic acid at $p = 51$ kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 62, p. 1058–1062, 2017. Citado na página 24.
- HAVASI, D.; MIZSEY, P.; MIKA, L. T. Vapor-liquid equilibrium study of the gamma-valerolactone–water binary system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, p. 1502–1508, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- HAVASI, D. et al. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary mixtures of γ -valerolactone + methanol, ethanol, and 2-propanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, p. 3326–3333, 2016. Citado na página 24.
- HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. *CRC handbook of chemistry and physics*. 95. ed. Boca Raton: CRC Press, 2014. Citado na página 53.
- HOMRICH, P. O. B. *Equilíbrio líquido-líquido de sistemas-modelos formados por óleo de semente de girassol + aldeídos + etanol anidro a 25 °C sob pressão atmosférica*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, mar. 2015. Citado 6 vezes nas páginas 7, 8, 50, 51, 52 e 53.
- HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Liquid-liquid equilibrium data for the pseudoternary model system of refined sunflower seed oil plus (n-hexanal, or 2-nonenal, or 2,4-decadienal) plus anhydrous ethanol at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, p. 3069–3076, 2016. Citado na página 39.
- HORVATH, I. T. et al. γ -valerolactone – a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chemistry*, v. 10, p. 238–242, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 10, 20, 21 e 22.
- KANG, J.; DIKY, V.; FRENKEL, M. D. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated phase equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria*, v. 388, p. 128–141, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- KELLER, A. et al. *Health and Environmental Assessment of MTBE - Report to the governor and legislature of the state of California*. [S.l.], 1998. Citado na página 22.
- KIJENSKI, J. et al. New ester biofuel Glicerol®. *Przemysl Chem*, v. 86, p. 269–272, 2007. Citado na página 22.

- KLAJMON, M. et al. Experimental and computational study on liquid-liquid equilibrium in ternary systems of γ -valerolactone, toluene, and hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, p. 391–397, 2015. Citado na página 23.
- KLAJMON, M. et al. Binary liquid-liquid equilibria of γ -valerolactone with some hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, p. 1362–1370, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 8, 21, 23, 53 e 55.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 2224–2235, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 36.
- KLAMT, A.; ECKERT, F. COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 172, p. 43–72, 2000. Citado na página 37.
- KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society*, v. 2, p. 799–805, 1993. Citado na página 35.
- KONTOGEOORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 27, 30 e 70.
- LANZAFAME, P.; CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis for biomass and CO₂ use through solar energy: opening new scenarios for a sustainable and low-carbon chemical production. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 7562–7580, 2013. Citado na página 20.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 26, p. 2274–2286, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 899–913, 2002. Citado na página 36.
- MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. *Fluid Phase Equilibria*, v. 112, p. 273–289, 1995. Citado na página 47.
- MARKET RESEARCH. 2018. Disponível em: <<https://www.marketresearchstore.com/report/global-gamma-valerolactone-cas-108-29-2-market-297830>>. Acesso em: 20 dez 2018. Citado na página 21.
- MAY, C. P.; HOMRICH, P. O. B.; CERIANI, R. Pseudoternary liquid-liquid equilibria for refined sunflower seed oil + carboxylic acids + anhydrous ethanol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 427, p. 297–302, 2016. Citado na página 39.
- MERCHUK, J. C.; ANDREWS, B. A.; ANSENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation. Studies on phase inversion. *Journal of Chromatography B*, v. 711, p. 285–293, 1998. Citado na página 39.

- MISSION INNOVATION. 2018. Disponível em: <<http://mission-innovation.net/about/>>. Acesso em: 03 nov 2018. Citado na página 20.
- MOITY, L. et al. Panorama of sustainable solvents using the COSMO-RS approach. *Green Chemistry*, v. 14, p. 1132–1145, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 23.
- NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable sources. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, p. 52–68, 2011. Citado na página 20.
- OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M. (Liquid-liquid) equilibrium of water + phenol + (1-butanol, or 2-butanol, or tert-butanol) systems. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, p. 1379–1385, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 39, 40 e 44.
- OLIVEIRA, L. H. de; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibria for 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate or 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + 4,6-dimethyldibenzothiophene + dodecane systems at 298.2 K and 313.2 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, p. 2005–2012, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 44.
- PABLO, J. J. de; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of liquid-liquid equilibria including the critical region. *AIChE Journal*, v. 34, p. 1595–1606, 1988. Citado na página 69.
- PARICAUD, P.; GALINDO, A.; JACKSON, G. Understanding liquid-liquid immiscibility and LCST behaviour in polymer solutions with a Wertheim TPT1 description. *Molecular Physics*, v. 101, p. 2575–2600, 2003. Citado na página 54.
- POSSANI, L. F. K. et al. Simultaneous correlation of infinite dilution activity coefficient, vapor-liquid, and liquid-liquid equilibrium data with F-SAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 364, p. 31–41, 2014. Citado na página 37.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999. Citado 5 vezes nas páginas 26, 27, 30, 35 e 72.
- REDHI, G. G.; BAHADUR, I.; XHAKAZA, N. M. Liquid-liquid equilibria measurements of ternary systems (acetonitrile + a carboxylic acid + dodecane) at 303.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 388, p. 1–5, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 66.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 14, p. 135–144, 1968. Citado na página 30.
- ROCHA, E. G. de A. et al. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethylic palm oil biodiesel + ethanol + glycerol/water: Experimental data at 298.15 and 323.15 K and thermodynamic modeling. *Fuel*, v. 128, p. 356–365, 2014. Citado na página 39.
- SANDLER, S. I. *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1999. Citado na página 27.
- SCHNEIDER, R.; GERBER, R. P.; SOARES, R. P. Extension of the F-SAC model to ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 477, p. 87–97, 2018. Citado na página 49.

- SEÑOL, A. Phase equilibria for ternary liquid systems of (water + carboxylic acid or alcohol + 1-hexanol) at $T = 293.15$ K: modelling considerations. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 36, p. 1007–1014, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 7, 50 e 51.
- SERRANO-RUIZ, J. C.; WANG, D.; DUMESIC, J. A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chemistry*, v. 12, p. 574–577, 2010. Citado na página 21.
- SILVA, J. F. L. et al. Making levulinic acid and ethyl levulinate economically viable: A worldwide technoeconomic and environmental assessment of possible routes. *Energy Technology*, v. 6, p. 613–639, 2018. Citado na página 21.
- SOARES, R. D. P. Combinatorial term for COSMO-based activity coefficient models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 3060–3063, 2011. Citado na página 36.
- SOARES, R. D. P.; GERBER, R. P. Functional-segment activity coefficient model. 1. Model formulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 11159–11171, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 37, 38 e 71.
- SOARES, R. D. P. et al. Functional-segment activity coefficient model. 1. Associating mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 11172–11181, 2013. Citado na página 37.
- SØRENSEN, J. M. et al. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part I: Retrieval. *Fluid Phase Equilibria*, v. 2, p. 297–309, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 40.
- SØRENSEN, J. M. et al. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part II: Correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, p. 47–82, 1979. Citado na página 29.
- SORRELL, S. et al. Global oil depletion: A review of the evidence. *Energy Policy*, v. 38, p. 5290–5295, 2010. Citado na página 20.
- STEWART, J. *MOPAC2009 Stewart computational chemistry, version 10.124l*. 2009. Disponível em: <<http://openmopac.net>>. Citado na página 36.
- THE UNIFAC CONSORTIUM. *Development from 1997 to 2017*. 2017. Disponível em: <<http://unifac.ddbst.de/progress-visualization.html>>. Acesso em: 04 nov 2018. Citado na página 33.
- THE UNIFAC CONSORTIUM. *Global Top 50 Chemical Companies*. 2018. Disponível em: <<http://unifac.ddbst.de/top-50-list.html>>. Acesso em: 29 out 2018. Citado 4 vezes nas páginas 31, 32, 33 e 72.
- TREYBAL, R. E. *Liquid extraction*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1963. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 55.
- VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, v. 89, p. 913–933, 2010. Citado na página 20.
- VENDERBOSCH, R. H. A critical view on catalytic pyrolysis of biomass. *ChemSusChem*, v. 8, p. 1306–1316, 2015. Citado na página 20.

- WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ . *Industrial and Engineering Chemistry and Research*, v. 26, p. 1372–1381, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, p. 127–130, 1964. Citado na página 30.
- WONG, C. Y. Y. et al. Stability of gamma-valerolactone under neutral, acidic, and basic conditions. *Structural Chemistry*, v. 28, p. 423–429, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 47.
- XHAKAZA, N. M. et al. Phase equilibria measurements of ternary mixtures (sulfolane + a carboxylic acid + pentane) at 303.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 404, p. 26–31, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 66.
- ZAITSEVA, A. et al. Vapor-liquid equilibria, excess enthalpy, and density of aqueous γ -valerolactone solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, p. 881–890, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 85.
- ZHANG, Z. Synthesis of γ -valerolactone from carbohydrates and its applications. *ChemSusChem*, v. 9, p. 156–171, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- ZHOU, S. et al. Liquid-liquid equilibrium for methyl butyl ketone + o-, m-, p-cresol + water ternary systems and COSMO-SAC predictions. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 127, p. 17–24, 2018. Citado na página 39.

Apêndices

APÊNDICE A – Metodologia de propagação de erros

Seja ψ uma função que relaciona variáveis independentes não correlacionadas x_i a uma variável dependente y , isto é:

$$y = \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (\text{A.1})$$

Suponha que as incertezas associadas a cada variável $u(x_i)$ sejam conhecidas. Desta maneira, é possível calcular a incerteza combinada da variável y por:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i}^2 u^2(x_i) \quad (\text{A.2})$$

Deseja-se, então, utilizar esta metodologia para determinar as incertezas combinadas associadas a cada uma das frações mássicas das fases em equilíbrio. As equações (3.1a) e (3.2a), por exemplo, podem ser convenientemente reescritas como:

$$x_1 = k_1 - x_2 \cdot \ln(x_3 \cdot y^{k_2} + x_2 \cdot y) \quad (\text{A.3})$$

na qual k_i são constantes conhecidas. Definindo uma nova função:

$$f(x_1, x_2, x_3, y, k_1, k_2) = x_1 - k_1 - x_2 \cdot \ln(x_3 \cdot y^{k_2} + x_2 \cdot y) \quad (\text{A.4})$$

e derivando a mesma em relação às variáveis x_i , obtém-se:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_1} = - \frac{(x_3 \cdot y^{k_2} + x_2 \cdot y)}{x_2 (x_3 \cdot k_2 \cdot y^{k_2-1} + x_2)} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_2} = - \frac{(x_3 \cdot y^{k_2} + x_2 \cdot y) \cdot \ln(x_3 \cdot y^{k_2} + x_2 \cdot y) - x_2 \cdot y}{x_2 (x_3 \cdot k_2 \cdot y^{k_2-1} + x_2)} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_3} = - \frac{y^{k_2}}{(x_3 \cdot k_2 \cdot y^{k_2-1} + x_2)} \quad (\text{A.7})$$

permitindo, então, o cálculo da incerteza associada à variável y através de (A.2). Similarmente, pode-se reescrever as equações (3.1b) e (3.2b), como:

$$z = \theta(x_4, x_5, y, k_3) = \pi - x_4 \cdot \exp(x_5 \cdot y^{k_3} - x_5 \cdot y) \quad (\text{A.8})$$

Assim:

$$\frac{\partial \theta}{\partial x_4} = - \exp(x_5 \cdot y^{k_3} - x_5 \cdot y) \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x_5} = x_4 \cdot (y - y^{k_3}) \cdot \exp(x_5 \cdot y^{k_3} - x_5 \cdot y) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = -x_4 \cdot x_5 \cdot (k_3 \cdot y^{k_3-1}) \cdot \exp(x_5 \cdot y^{k_3} - x_5 \cdot y) \quad (\text{A.11})$$

Finalmente, as equações (3.1c) e (3.2c) e suas derivadas podem ser genericamente representadas como:

$$z = \Omega(x_6, x_7, y, k_4) = x_7 - x_6 \cdot \exp(x_7 \cdot y^{k_4}) \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x_6} = -\exp(x_7 \cdot y^{k_4}) \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x_7} = 1 - x_6 \cdot y^{k_4} \cdot \exp(x_7 \cdot y^{k_4}) \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial y} = -x_6 \cdot x_7 \cdot k_4 \cdot y^{k_4-1} \cdot \exp(x_7 \cdot y^{k_4}) \quad (\text{A.15})$$

APÊNDICE B – Influência da umidade nos dados experimentais

Reconhecendo a importância da pureza dos reagentes na obtenção de dados confiáveis, foi realizada uma análise a fim de avaliar se o teor de água da γ -valerolactona (GVL) causaria alguma influência nos dados de equilíbrio do sistema binário GVL + n -tetradecano. A hipótese a ser contestada é a de que o teor de água na GVL afetaria a miscibilidade do par GVL– n -tetradecano, em vista da baixa solubilidade mútua entre o hidrocarboneto e a água.

Para isso, assumiu-se que toda a água presente na amostra de GVL (Tabela 3) estava presente na fase rica neste composto e calculou-se os coeficientes de atividade através dos modelos NRTL e UNIQUAC utilizando os parâmetros binários obtidos no trabalho para o par GVL– n -tetradecano, os valores padrão do simulador para n -tetradecano–água e os reportados por Zaitseva et al. (2016) para o par GVL–água. As avaliações foram realizadas no simulador Aspen Plus[®] e demonstram que o teor de água nos reagentes utilizados neste trabalho não afeta o coeficiente de atividade da GVL ou do n -tetradecano. Portanto, este resíduo pode ser desconsiderado nos cálculos sem prejuízo para os dados obtidos neste trabalho.

Tabela B.1 – Coeficientes de atividade para os componentes da mistura binária GVL (1) e n -tetradecano (2) calculados utilizando o modelo NRTL e seus respectivos desvios relativos (DR) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).

$\gamma_{1,A}$	$\gamma_{2,A}$	$\gamma_{1,B}$	$\gamma_{2,B}$	$DR_{\gamma_1}/\%$	$DR_{\gamma_2}/\%$
42,2155	1,0024	42,2155	1,0024	0,000	0,000
35,2347	1,0035	35,2347	1,0035	0,000	0,000
30,1586	1,0041	30,1583	1,0041	0,001	0,000
25,6638	1,0053	25,6637	1,0053	0,000	0,000
21,7217	1,0071	21,7218	1,0071	0,000	0,000
18,6479	1,0088	18,6479	1,0088	0,000	0,000
16,0278	1,0109	16,0278	1,0109	0,000	0,000
13,9481	1,0128	13,9481	1,0128	0,000	0,000
11,8220	1,0176	11,8220	1,0176	0,000	0,000
10,2066	1,0219	10,2065	1,0219	0,001	0,000

$$DR_{\gamma_i} = 100 \cdot \left| \frac{\gamma_{i,A} - \gamma_{i,B}}{\gamma_{i,A}} \right|;$$

A – dados experimentais apresentados na Tabela 6;

B – dados considerando o teor de água da GVL na mistura (Tabela 3).

Tabela B.2 – Coeficientes de atividade para os componentes da mistura binária GVL (1) e *n*-tetradecano (2) calculados utilizando o modelo UNIQUAC e seus respectivos desvios relativos (*DR*) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).

$\gamma_{1,A}$	$\gamma_{2,A}$	$\gamma_{1,B}$	$\gamma_{2,B}$	$DR_{\gamma_1}/\%$	$DR_{\gamma_2}/\%$
42,3944	1,0019	42,3944	1,0019	0,000	0,000
35,4221	1,0028	35,4221	1,0028	0,000	0,000
30,2388	1,0033	30,2382	1,0034	0,002	0,001
25,7177	1,0043	25,7176	1,0043	0,000	0,000
21,7901	1,0059	21,7901	1,0059	0,000	0,000
18,6957	1,0074	18,6957	1,0074	0,000	0,000
16,0660	1,0093	16,0660	1,0093	0,000	0,000
13,9634	1,0110	13,9634	1,0110	0,000	0,000
11,8599	1,0154	11,8599	1,0154	0,000	0,000
10,2399	1,0194	10,2399	1,0194	0,000	0,000

$$DR_{\gamma_i} = 100 \cdot \left| \frac{\gamma_{i,A} - \gamma_{i,B}}{\gamma_{i,A}} \right|;$$

A – dados experimentais apresentados na Tabela 6;

B – dados considerando o teor de água da GVL na mistura (Tabela 3).

APÊNDICE C – Solubilidade mútua de γ -valerolactona e diesel comercial

Tabela C.1 – Dados de solubilidade mútua para o sistema binário GVL (1) + diesel comercial B S-10 (2) a diferentes temperaturas ($p = 94,5$ kPa) (Adaptado de Correa, Soares e Ceriani (2019)).*

T/K	w_1	$u(w_1)$
288,15	0,0273	0,0001
293,15	0,0337	0,0001
298,15	0,0409	0,0002
303,15	0,0520	0,0004
308,15	0,0594	0,0008
313,15	0,0701	0,0003

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

APÊNDICE D – Dados de propriedades físicas e composições no equilíbrio

Tabela D.1 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário água (1) + 1-hexanol (2) + ácido acético (3), obtidos a $T = 293,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

Ponto de mistura			Fase rica em água				Fase rica em 1-hexanol			
w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,6338	0,3472	0,0190	1,3353	5,8	1,00000	5,2	1,4105	263,5	0,83436	1,5
0,6101	0,3339	0,0560	1,3385	5,8	1,00559	6,8	1,4108	15,3	0,84178	1,7
0,5517	0,3566	0,0917	1,3414	5,8	1,01066	4,0	1,4093	5,8	0,84923	1,0
0,4961	0,3783	0,1256	1,3437	0,0	1,01592	0,0	1,4080	25,2	0,85753	2,1
0,4887	0,3579	0,1535	1,3463	25,2	1,01966	8,1	1,4062	5,8	0,86430	1,2
0,4665	0,3355	0,1980	1,3574	80,0	1,03024	2,6	1,4001	26,5	0,89085	3,5
0,4405	0,3393	0,2202	1,3533	15,3	1,02767	1,0	1,4002	177,8	0,88232	47,7
0,4007	0,3531	0,2462	1,3508	335,3	1,02522	3,5	1,4038	60,0	0,87589	17,7

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela D.2 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário GVL (1) + n -tetradecano (2) + ácido butanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

Ponto de mistura			Fase rica em GVL				Fase rica em n -tetradecano			
w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,3333	0,3104	0,3563	1,4167	6	0,97382	3	1,4203	26	0,79910	13
0,3915	0,3841	0,2244	1,4213	0	1,00345	2	1,4236	0	0,77871	2
0,3949	0,3259	0,2792	1,4196	29	0,99427	13	1,4198	32	0,78456	4
0,4311	0,3844	0,1846	1,4233	12	1,00964	8	1,4245	0	0,77355	0
0,4868	0,4234	0,0898	1,4270	0	1,02655	21	1,4260	0	0,76608	2
0,4931	0,3806	0,1263	1,4257	0	1,02158	21	1,4256	0	0,76817	2
0,5086	0,4453	0,0460	1,4289	0	1,03311	90	1,4265	6	0,76391	2
0,5246	0,4548	0,0207	1,4301	0	1,03823	3	1,4267	0	0,76298	1

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela D.3 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + ácido hexanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

Ponto de mistura			Fase rica em GVL				Fase rica em <i>n</i> -tetradecano			
w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,3520	0,3514	0,2967	1,4250	10	0,96487	6	1,4239	6	0,80517	9
0,3986	0,4185	0,1828	1,4273	6	0,99634	5	1,4253	12	0,78111	7
0,4060	0,3708	0,2231	1,4264	35	0,98790	3	1,4249	17	0,78700	9
0,4423	0,4040	0,1537	1,4279	6	1,00489	5	1,4256	6	0,77575	4
0,4467	0,4348	0,1185	1,4283	6	1,01252	3	1,4259	6	0,77174	7
0,4855	0,4286	0,0858	1,4291	0	1,02074	4	1,4264	15	0,76774	4
0,5052	0,4449	0,0499	1,4296	15	1,02919	5	1,4265	6	0,76496	7
0,5184	0,4624	0,0192	1,4305	6	1,03679	1	1,4267	0	0,76302	3

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela D.4 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + miristato de metila (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

Ponto de mistura			Fase rica em GVL				Fase rica em <i>n</i> -tetradecano			
w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,4474	0,2146	0,3380	1,4310	6	0,99206	1	1,4304	6	0,85642	25
0,4580	0,3286	0,2134	1,4308	10	1,01939	1	1,4290	6	0,80851	13
0,4747	0,2432	0,2821	1,4309	6	1,00621	1	1,4299	15	0,83363	11
0,5096	0,3273	0,1631	1,4308	6	1,02417	2	1,4286	20	0,79818	6
0,5128	0,3735	0,1137	1,4309	10	1,03018	1	1,4279	15	0,78596	5
0,5305	0,4069	0,0626	1,4307	15	1,03552	1	1,4274	0	0,77478	4
0,5461	0,3712	0,0826	1,4308	6	1,03307	10	1,4275	6	0,77962	4
0,5508	0,4311	0,0181	1,4308	15	1,04003	1	1,4269	0	0,76624	4

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela D.5 – Dados experimentais da massa específica e do índice de refração das fases líquidas em equilíbrio no sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + triacetina (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

Ponto de mistura			Fase rica em GVL				Fase rica em <i>n</i> -tetradecano			
w_1	w_2	w_3	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$	n_D	$u(n_D) \cdot 10^5$	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$u(\rho) \cdot 10^5/\text{g cm}^{-3}$
0,0801	0,3129	0,6070	1,4292	0	1,13406	2	1,4267	0	0,76215	2
0,1166	0,3471	0,5363	1,4292	0	1,12691	2	1,4267	6	0,76225	2
0,2165	0,3465	0,4370	1,4294	6	1,10941	11	1,4267	0	0,76267	20
0,3097	0,3761	0,3143	1,4297	6	1,09172	3	1,4267	0	0,76256	2
0,4008	0,4020	0,1972	1,4301	0	1,07392	1	1,4267	6	0,76266	3
0,4248	0,4486	0,1266	1,4304	6	1,06382	1	1,4267	15	0,76269	4
0,4586	0,4653	0,0761	1,4305	0	1,05528	1	1,4267	0	0,76252	6
0,4879	0,4906	0,0216	1,4309	0	1,04508	8	1,4267	10	0,76272	4

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela D.6 – Composições calculadas pelo método de quantificação indireta a partir de propriedades físicas para o sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + ácido butanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

Ponto de mistura			Fase rica em GVL					Fase rica em <i>n</i> -tetradecano						
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	$u(w_3)$
0,3333	0,3104	0,3563	0,471	0,002	0,0962	0,0005	0,433	0,002	0,045	0,002	0,763	0,001	0,192	0,002
0,3915	0,3841	0,2244	0,647	0,003	0,0484	0,0003	0,305	0,003	0,029	0,002	0,861	0,001	0,110	0,002
0,3949	0,3259	0,2792	0,591	0,003	0,0597	0,0004	0,349	0,002	0,036	0,002	0,813	0,001	0,151	0,002
0,4311	0,3844	0,1846	0,696	0,003	0,0406	0,0003	0,264	0,003	0,023	0,002	0,914	0,001	0,063	0,002
0,4868	0,4234	0,0898	0,837	0,005	0,0258	0,0002	0,137	0,005	0,02	0,002	0,953	0,001	0,027	0,002
0,4931	0,3806	0,1263	0,785	0,004	0,0302	0,0003	0,185	0,004	0,021	0,002	0,947	0,001	0,032	0,002
0,5087	0,4453	0,0460	0,90	0,01	0,0215	0,0006	0,08	0,01	0,019	0,002	0,971	0,001	0,010	0,002
0,5245	0,4548	0,0207	0,949	0,006	0,0191	0,0001	0,032	0,006	0,019	0,002	0,974	0,001	0,007	0,002

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela D.7 – Composições calculadas pelo método de quantificação indireta a partir de propriedades físicas para o sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + ácido hexanoico (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

Ponto de mistura			Fase rica em GVL					Fase rica em <i>n</i> -tetradecano						
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	$u(w_3)$
0,3520	0,3514	0,2967	0,553	0,002	0,1104	0,0008	0,336	0,002	0,095	0,003	0,660	0,002	0,245	0,002
0,3986	0,4185	0,1828	0,697	0,003	0,0597	0,0005	0,244	0,003	0,040	0,003	0,851	0,002	0,109	0,002
0,4060	0,3708	0,2231	0,663	0,003	0,0692	0,0006	0,268	0,002	0,056	0,003	0,782	0,002	0,162	0,002
0,4423	0,4040	0,1537	0,751	0,003	0,0469	0,0004	0,202	0,003	0,035	0,003	0,876	0,002	0,089	0,002
0,4467	0,4348	0,1185	0,792	0,003	0,0390	0,0004	0,169	0,003	0,028	0,003	0,914	0,002	0,057	0,002
0,4855	0,4286	0,0858	0,844	0,004	0,0311	0,0003	0,125	0,004	0,025	0,003	0,939	0,002	0,036	0,002
0,5052	0,4449	0,0499	0,900	0,004	0,0246	0,0003	0,076	0,004	0,022	0,003	0,960	0,002	0,018	0,002
0,5184	0,4624	0,0192	0,954	0,005	0,0197	0,0002	0,026	0,005	0,021	0,003	0,968	0,002	0,011	0,002

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela D.8 – Composições calculadas pelo método de quantificação indireta a partir de propriedades físicas para o sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + miristato de metila (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

Ponto de mistura			Fase rica em GVL					Fase rica em <i>n</i> -tetradecano						
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	$u(w_3)$
0,4474	0,2146	0,3380	0,772	0,007	0,0517	0,0006	0,176	0,007	0,201	0,004	0,338	0,002	0,461	0,004
0,4580	0,3286	0,2134	0,886	0,008	0,0295	0,0005	0,084	0,008	0,081	0,005	0,592	0,003	0,327	0,004
0,4747	0,2432	0,2821	0,829	0,007	0,0394	0,0006	0,131	0,007	0,146	0,004	0,432	0,002	0,422	0,004
0,5096	0,3273	0,1631	0,907	0,008	0,0264	0,0005	0,066	0,008	0,059	0,005	0,668	0,003	0,273	0,004
0,5128	0,3735	0,1137	0,934	0,008	0,0228	0,0005	0,043	0,008	0,038	0,005	0,768	0,004	0,193	0,004
0,5305	0,4069	0,0626	0,958	0,008	0,0199	0,0004	0,022	0,008	0,027	0,006	0,863	0,004	0,111	0,004
0,5462	0,3712	0,0826	0,957	0,008	0,0201	0,0004	0,023	0,008	0,032	0,005	0,810	0,004	0,157	0,004
0,5508	0,4311	0,0181	0,982	0,008	0,0174	0,0004	0,001	0,008	0,022	0,006	0,938	0,004	0,040	0,005

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.

Tabela D.9 – Composições calculadas pelo método de quantificação indireta a partir de propriedades físicas para o sistema ternário GVL (1) + *n*-tetradecano (2) + triacetina (3), obtidos a $T = 298,15$ K e $p = 94,5$ kPa.*

<i>Ponto de mistura</i>			<i>Fase rica em GVL</i>						<i>Fase rica em n-tetradecano</i>					
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	$u(w_3)$
0,0801	0,3129	0,6070	0,116	0,002	0,003	0,004	0,881	0,003	0,0035	0,0001	0,9796	0,0006	0,017	0,0006
0,1166	0,3471	0,5363	0,177	0,002	0,011	0,003	0,812	0,003	0,0035	0,0001	0,9796	0,0007	0,017	0,0007
0,2165	0,3465	0,4370	0,328	0,002	0,015	0,003	0,657	0,003	0,0035	0,0001	0,980	0,001	0,017	0,001
0,3097	0,3761	0,3143	0,494	0,002	0,013	0,003	0,493	0,002	0,0035	0,0002	0,980	0,002	0,017	0,002
0,4008	0,4020	0,1972	0,670	0,002	0,011	0,003	0,319	0,002	0,0035	0,0003	0,980	0,002	0,017	0,002
0,4248	0,4486	0,1266	0,771	0,002	0,012	0,003	0,217	0,002	0,0035	0,0004	0,980	0,003	0,017	0,003
0,4586	0,4653	0,0761	0,857	0,002	0,015	0,003	0,128	0,003	0,0035	0,0005	0,980	0,003	0,017	0,003
0,4879	0,4906	0,0216	0,954	0,002	0,020	0,004	0,026	0,003	0,0035	0,0005	0,980	0,003	0,017	0,003

*Incerteza das variáveis: $u(T) = 0,05$ K, $u(p) = 0,5$ kPa, $u(w_i) = 0,0001$.