

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KARINA MATUGI

Modelos preditivos para equilíbrio de fases de misturas hidroalcoólicas
multicomponentes presentes na concentração e desidratação de etanol de 1ª e 2ª
geração

São Carlos, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KARINA MATUGI

Modelos preditivos para equilíbrio de fases de misturas hidroalcoólicas multicomponentes presentes na concentração e desidratação de etanol de 1ª e 2ª geração

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano, Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares e Prof. Dr. Marcelo Perecin de Arruda Ribeiro

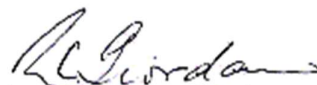
São Carlos, 2017

Este trabalho foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e contou com o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (PRH-ANP/MCT N° 44).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE KARINA MATUGI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 30 DE JUNHO DE 2017.

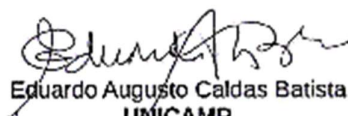
BANCA EXAMINADORA:



Roberto de Campos Giordano
Orientador, UFSCar



Rafael de Pelegrini Soares
Coorientador, UFRGS



Eduardo Augusto Caldas Batista
UNICAMP



Pedro de Alcântara Pessoa Filho
USP



Osvaldo Chivone Filho
UFRN

Dedico este trabalho a minha família por possibilitarem e compreenderem mais essa decisão e ao Flávio pelo apoio incondicional e pelo carinho de sempre.

AGRADECIMENTOS

Meus profundos agradecimentos aos meus orientadores pelo apoio e pelos desafios proporcionados nesta etapa única da minha vida e carreira. Este tempo trabalhando e aprendendo juntos sempre será lembrado com muito carinho.

Agradeço também ao Prof. Dr. Oswaldo Chiavone-Filho e a todo o pessoal do Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo trabalho colaborativo para coleta de dados de equilíbrio líquido-vapor, e ao finado Prof. Dr. Martín Aznar pelos dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos.

Obrigada a todos do Departamento e Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos que fizeram parte dessa jornada: aos amigos dos vários laboratórios, às secretárias, aos técnicos e aos professores. A amizade, companhia e contribuição de todos na minha formação pessoal e profissional ficarão guardados em minha memória.

Por fim, gostaria de agradecer pelo apoio financeiro à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, proc.2016/10636-8) e ao PRH-ANP (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, matrícula 2010.3872-7 do PRH-44).

“Ostras felizes não fazem pérolas... Pessoas felizes não sentem a necessidade de criar. O ato criador, seja na ciência ou na arte, surge sempre de uma dor. Não é preciso que seja uma dor doída... Por vezes a dor aparece como aquela coceira que tem o nome de curiosidade.”

Rubem Alves

RESUMO

O aumento da produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, garantindo sua viabilidade energética e ambiental, pode ser realizado melhorando a etapa de maior gasto energético: o processo de separação nas colunas de destilação. A separação é resultado da diferença de volatilidades dos componentes de uma mistura em um suposto ELV (equilíbrio líquido-vapor). Este trabalho investigou o fenômeno do ELV de três estudos de caso: a concentração de etanol a partir da mistura multicomponente de vinho devedurado; a remoção de furfural e hidroximetilfurfural de uma solução hidroalcoólica originada para produção de etanol de segunda geração; e a desidratação de etanol hidratado utilizando glicerol e sais (cloreto de cálcio ou acetato de potássio). A equação “gama-fi” foi analisada dando maior ênfase à determinação do coeficiente de atividade por modelos preditivos de contribuição de grupos. O modelo F-SAC (Functional – Segment Activity Coefficient) se mostrou promissor em relação aos demais, utilizando uma menor quantidade de parâmetros. Apesar disso, para todos os modelos de coeficiente de atividade testados, as simulações de ELV para os isômeros 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol, e para o monoetilenoglicol e o glicerol resultaram em desvios significativos. Além disso, foram coletados dados de ELV de sistemas envolvendo furfural e hidroximetilfurfural e de glicerol e sais. Os parâmetros dos modelos UNIDMD e F-SAC foram reavaliados usando os dados experimentais da literatura reunidos, e novos parâmetros foram estimados para novos componentes sem grupos funcionais pré-definidos pelo modelo.

Palavras-chave: Produção de etanol. Destilação. Sistemas eletrolíticos. Modelos preditivos de coeficiente de atividade. Estimação de parâmetros. Modelo F-SAC.

ABSTRACT

The production increase of the ethanol from sugarcane, ensuring energy and environmental viability, goes through the development of the step with highest energy consumption: the separation process in the distillation columns. The separation is an outcome from the volatility difference among the mixture components in a supposed VLE (vapor-liquid equilibrium). This work investigated the VLE phenomenon of three case studies: the ethanol concentration from a multicomponent mixture of wine; the removal of furfural and hydroxymethylfurfural from a hydroalcoholic solution from the production of second generation ethanol; and the dehydration of hydrous ethanol using glycerol and a salt (calcium chloride or potassium acetate). The “gamma-phi” equation was analyzed emphasizing the determination of the activity coefficient by predictive models based on group contribution. The F-SAC model (Functional – Segment Activity Coefficient) revealed promising among the models and with fewer parameters than the other ones. For all tested models, the VLE simulations for the isomers 2-methyl-1-butanol and 3-methyl-1-butanol, and for monoethylene glycol and glycerol resulted in significant deviations. Besides, VLE data for systems containing furfural and hydroxymethylfurfural and glycerol with a salt were obtained. The parameter of the UNIDMD and F-SAC models were reassessed using the assembled literature data, and new parameters are estimated for new components without functional groups predefined by the model.

Key words: Ethanol production. Distillation. Electrolyte systems. Activity coefficient predictive models. Parameter estimation. F-SAC model.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Configuração do processo de concentração do vinho de levedurado. | 51 |
| Figura 2. Configuração de desidratação do etanol por destilação azeotrópica. | 53 |
| Figura 3. Configuração de desidratação do etanol por destilação extrativa. | 54 |
| Figura 4. Típico comportamento da energia potencial entre duas espécies segundo sua distância. | 59 |
| Figura 5. Diagramas (a) T_{xy} e (b) xy do sistema binário água etanol a 1,013 bar. .. | 68 |
| Figura 6. Diagramas xy a 1,013 bar. (a) Sistema ternário etanol-água-glicerol; (b) Sistema ternário etanol-água-sal (cloreto de cálcio- CaCl_2 ou acetato de potássio - KAce). | 68 |
| Figura 7. Diagramas T_{xy} para etanol-água-componente minoritário selecionado a 1,013 bar: (\circ) dados experimentais do sistema binário água-etanol a 1,013 bar de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993); (—) curva calculada sem presença do componente minoritário; (—) curva calculada com presença do componente minoritário. | 73 |
| Figura 8. Fator de correção de Poynting calculando o volume molar pela equação fornecida pelo DIPPR para a faixa de temperatura e pressões mínima (a) e máxima (b) consideradas*. | 77 |
| Figura 9. Coeficiente de fugacidade do componente puro na saturação calculado pela equação de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong para a faixa de temperatura considerada* | 78 |
| Figura 10. Coeficiente de fugacidade do componente puro na saturação ($\phi_{i\text{sat}}$: coef. fug. sat.), do componente da mistura na fase vapor (ϕ_i^V : coef. fug. vap.), e a razão entre eles para quatro sistemas binários a 1,0133 bar*: (a) água-etanol; (b) metanol-etanol; (c) água-glicerol; (d) água-metanol. | 79 |
| Figura 11. Ilustração do equilíbrio líquido-vapor de três sistemas: (a) etanol puro - \bullet ; (b) etanol - \bullet , água - \circ ; (c) etanol - \bullet , água - \circ e glicerol - \star | 81 |
| Figura 12. Volume (a) e entalpia (b) em excesso da solução água-etanol a 25°C. .. | 81 |
| Figura 13 Ilustração do processo de: (a) blindagem da molécula de água resultando numa densidade de carga pela superfície acessível; (b) interação entre segmentos entre as moléculas de benzeno e acetona com o condutor parcialmente excluído. | 84 |

| | |
|---|-----|
| Figura 14. Ilustração do perfil de densidade de carga para o grupo funcional $k, pk\sigma$: para o COSMO-SAC (curva) e para o modelo F-SAC (barras)..... | 85 |
| Figura 15. Construção das moléculas de MEG e glicerol segundo os subgrupos disponíveis na literatura. | 88 |
| Figura 16. Coeficiente de atividade calculado pelos modelos UNIQUAC (σ), UNIFAC (\times), UNIDMD(+), e F-SAC (Δ) em função do coeficiente de atividade experimental para o componente 1 (a) e componente 2 (b) de sistemas alcoólicos. | 90 |
| Figura 17. Coeficiente de atividade calculado pelos modelos UNIQUAC (σ), UNIFAC (\times), UNIDMD(+), e F-SAC (Δ) em função do coeficiente de atividade experimental para o componente 1 (a e c^*) e componente 2 (b e d^*) de sistemas aquosos..... | 90 |
| Figura 18. Coeficiente de atividade calculado pelos modelos UNIQUAC (σ), UNIFAC (\times), UNIDMD(+), e F-SAC (Δ) em função do coeficiente de atividade experimental para o componente 1 (a e c^*) e componente 2 (b e d^*) de sistemas que contém MEG ou glicerol. | 92 |
| Figura 19. Sistema de coleta de dados de ELV – ebulliômetro Fischer comercial. ... | 95 |
| Figura 20. Ebulliômetro Fischer comercial. | 96 |
| Figura 21. Sistema de coleta de dados de ELV – ebulliômetro Othmer modificado. ... | 97 |
| Figura 22. Ebulliômetro Othmer modificado. | 98 |
| Figura 23. Pressão de vapor: (a) água; (b) etanol e (c) furfural*. (d) Curva de correção da pressão usando pontos de pressão de vapor da água..... | 100 |
| Figura 24. Curvas de calibração de fração molar por densidade (x.1) e resultados das regressões lineares (x.2) para os sistemas binários a 1 bar: (a) etanol-furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF. | 103 |
| Figura 25. Curvas de calibração de volume de excesso pela equação polinomial de Redlich-Kister por fração molar e resultados dos sistemas binários a 298K e 1 bar: (a) etanol-água; (b) etanol-glicerol; (c) água-glicerol..... | 104 |
| Figura 26. Curvas de: (a, b, c) condutividade por fração molar de KAce; (d, e, f) densidade por fração molar de KAce; (g) coeficiente angular das curvas de condutividade e densidade por fração molar de água da mistura de solventes. | 105 |
| Figura 27. Curvas de: (a, b, c) condutividade por fração molar de KAce; (d, e, f) densidade por fração molar de KAce; (g) coeficiente angular das curvas de | |

| | |
|--|-----|
| condutividade e densidade por fração molar de etanol da mistura de solventes..... | 106 |
| Figura 28. Curvas de: (a, b, c) condutividade por fração molar de CaCl_2 ; (d, e, f) densidade por fração molar de CaCl_2 ; (g) coeficiente angular das curvas de condutividade e densidade por fração molar de água da mistura de solventes..... | 107 |
| Figura 29. Curvas de: (a, b, c) condutividade por fração molar de CaCl_2 ; (d, e, f) densidade por fração molar de CaCl_2 ; (g) coeficiente angular das curvas de condutividade e densidade por fração molar de etanol da mistura de solventes..... | 108 |
| Figura 30. Fração molar calculada pela fração molar experimental: do solvente 1 (x.1), e do sal (x.2). | 109 |
| Figura 31. Diagramas T_{xy} de todos os pontos registrados dos sistemas binários a 0,969 bar: (a) etanol- furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF. | 112 |
| Figura 32. Diagrama xy de todos os pontos registrados dos sistemas binários a 0,969 bar: (a) etanol- furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF. | 112 |
| Figura 33. Diferença dos valores das frações molares na fase vapor e líquida do componente 1 pela fração molar do componente 1 na fase líquida para os sistemas binários a 0,969 bar: (a) etanol- furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF..... | 113 |
| Figura 34. Resultado do teste de consistência termodinâmica ponto-a-ponto: desvio no cálculo da fração molar do componente 1 na fase vapor pela fração molar do componente 1 na fase líquida para os sistemas binários com a pressão corrigida a 0,969 bar: (a) etanol- furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF.*..... | 114 |
| Figura 35. Diagramas T_{xy} (x.1) e xy (x.2) dos sistemas binários a 0,969 bar: (a) etanol-furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF. Dados da fase líquida (●) e dados da fase vapor (○)..... | 116 |
| Figura 36. Fator de separação em função (a) da fração molar de sal e (b) da temperatura. Para os sistemas: ○ água-glicerol; Δ água-glicerol-KAce; □ água-glicerol- CaCl_2 ; ○ água-etanol; Δ água- etanol -KAce; □ água- etanol - CaCl_2 | 119 |

| | |
|---|-----|
| Figura 37. Elementos de um problema de otimização..... | 121 |
| Figura 38. Desvio (a, b) e desvio relativo (c,d) entre o coeficiente de atividade calculado com os parâmetros da literatura (O: UNIQUAC, X: UNIFAC, +: UNIDMD, Δ : F-SAC) e “experimental” para o componente 1 (a, c) e componente 2 (b, d) para todos os conjuntos de dados coletados do sistema binário etanol(1)-água(2)..... | 128 |
| Figura 39. Descrição das atualizações da velocidade e posição das partículas no PSO para um espaço paramétrico de três dimensões..... | 131 |
| Figura 40. Descrição do processo de otimização do algoritmo NMSimplex para um espaço de parâmetros de duas dimensões em que os círculos vazios representam o melhor vértice, (a) determinação do centroide; (b) reflexão; (c) expansão; (d) contração para fora; (e) contração para dentro; (f) encolhimento..... | 133 |
| Figura 41. Descrição do processo de otimização do algoritmo NMSimplex para um espaço de parâmetros de três dimensões em que os círculos vazios representam o melhor vértice, (a) determinação do centroide; (b) reflexão; (c) expansão; (d) contração para fora; (e) contração para dentro; (f) encolhimento..... | 133 |
| Figura 42. Adaptação amostral (—) e em batelada (- - -) de um processo de otimização em duas dimensões. | 134 |
| Figura 43. Resumo dos problemas e das várias opções de estratégia de treinamento. | 137 |
| Figura 44. Estratégia de treinamento..... | 138 |
| Figura 45. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 1 (etapa 1): valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho) para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2*) e para o modelo F-SAC (Δ : b1 e b.2*). | 140 |
| Figura 46. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa1): valor da função objetivo com os parâmetros da literatura (em preto) e com os parâmetros otimizados para cada sistema (em vermelho) para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2*) e para o modelo F-SAC (Δ : b1 e b.2*). | 141 |
| Figura 47. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito: valor da função objetivo (em preto) e da | |

- função de validação (em vermelho) para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2*) e para o modelo F-SAC (Δ : b1 e b.2*). 144
- Figura 48. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito: Valor da função objetivo antes (em preto) e depois (em vermelho) da otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2*) e para o modelo F-SAC (Δ : b1 e b.2*). 144
- Figura 49. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito para o sistema água(1)-glicerol(2): valores anteriores (em preto) e posteriores (em vermelho) à otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2) e para o modelo F-SAC (Δ : b1 e b.2)... 145
- Figura 50. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito para o sistema água(1)-MEG(2): valores anteriores (em preto) e posteriores (em vermelho) à otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 a a.4) e para o modelo F-SAC (Δ : b1 e b.2)... 145
- Figura 51. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito para o sistema 1-propanol(1)-água(2): valores anteriores (em preto) e posteriores (em vermelho) à otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2) e para o modelo F-SAC (Δ : b1 e b.2). 146
- Figura 52. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito para o sistema água(1) – 3-metil-1-butanol(1): valores anteriores (em preto) e posteriores (em vermelho) à otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2) e para o modelo F-SAC (Δ : b1 e b.2). 146
- Figura 53. Construção das moléculas de MEG e glicerol com os novos subgrupos CHOHs e CH₂OHs. 147
- Figura 54. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 1) para o grupo CH₂OHs: (a,b) função objetivo-FO e (c,d) função de validação-FV para cada sistema. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD (FO: antigo: +; novo: ж. FV; antigo: +; novo: ж) e figuras (x.2) para o modelo F-SAC (FO: antigo: Δ ; novo: \blacktriangle . FV; antigo: Δ ; novo: \blacktriangle). 148
- Figura 55. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 2) para o grupo CH₂OHs: (a) valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em

- vermelho*) em função do número de avaliações e (b) pontos de interesse. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. ... 151
- Figura 56. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 2) para o grupo CH₂OHs: (a) função *gama* e (b) função *Py* para cada sistema. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Valores calculados: em preto com parâmetros originais; em azul com ponto de menor valor da função de validação; em amarelo com ponto de menor valor da função objetivo..... 152
- Figura 57. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 2) para parâmetros do grupo CH₂OHs: valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a,b) e 2 (c,d) dos sistemas utilizados na estimação. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Valores calculados: em preto com os parâmetros originais; em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo com o ponto de interesse de menor valor da função objetivo..... 153
- Figura 58. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 3) para parâmetros do grupo CH₂OHs: (a) valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações e (b) região de interesse da figura a. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC..... 154
- Figura 59. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 3) para parâmetros do grupo CH₂OHs: Valor otimizado em função do valor experimental: (a) temperatura (b) fração molar do componente 1 na fase líquida, e (c) região de baixa concentração do componente 1 na fase líquida. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC..... 157
- Figura 60. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a,b) e 2 (c,d) dos sistemas utilizados na estimação. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função *gama* com o PSO; em vermelho para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex. 159
- Figura 61. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 3) para parâmetros do grupo CH₂OHs: (a) função *gama* e (b) função *Py* para cada sistema (sistemas de

- estimação de 1 a 23 e valor da função de validação para os sistemas de validação de 24 a 27). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função *gama* com o PSO; em vermelho para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex. 161
- Figura 62. Valores de pressão de bolha calculados em função dos valores experimentais da pressão (a) e da fração molar do componente 1 na fase vapor (b) dos sistemas utilizados na estimação. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Em preto: resultados para os parâmetros originais. Em amarelo: resultados para otimização da função *gama* com o PSO. Em vermelho: resultados para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex. 162
- Figura 63. Valor da função objetivo para os sistemas de estimação (1 a 23) e valor da função de validação para os sistemas de validação (24 a 27): (a) Função *gama*; (b) Função *Ty*. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função *gama* com o PSO; em vermelho para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex. 163
- Figura 64. Valores de temperatura de bolha calculados em função dos valores experimentais da temperatura (a) e da fração molar do componente 1 na fase vapor (b) dos sistemas utilizados na estimação. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Em preto: resultados para os parâmetros originais. Em amarelo: resultados para otimização da função *gama* com o PSO. Em vermelho: resultados para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex. 164
- Figura 65. Resultados do cálculo de pressão de bolha para o sistema etanol(1)-glicerol(2) a 353,15 K (sistema 17 de estimação): diagramas (a) *Pxy*, e (b) *xy*. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função *gama* com o PSO; em vermelho para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex; em azul para otimização dos parâmetros binários do UNIDMD. 166
- Figura 66. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema etanol(1)-MEG(2) a 101,30 kPa (sistema 2 de estimação): diagramas (a) *Txy*, e (b)

xy. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex; em azul para otimização dos parâmetros binários do UNIDMD. 167

Figura 67. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema etanol(1)-MEG(2) a 101,33 kPa (sistema 24 de validação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex; em azul para otimização dos parâmetros binários do UNIDMD. 168

Figura 68. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema água(1)-glicerol(2) a 101,33 kPa (sistema 23 de estimação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex. 169

Figura 69. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema água(1)-glicerol(2) 13,33 kPa (sistema 27 de validação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex. 170

Figura 70. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema água(1)-MEG(2) a 101,30 kPa (sistema 10 de estimação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex. 171

Figura 71. Resultados do cálculo de pressão de bolha para o sistema água(1)-MEG(2) a 395,15 K (sistema 26 de validação): diagramas (a) P_{xy} , e (b) xy. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da

- função *gama* com o PSO; em vermelho para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex..... 172
- Figura 72. Resultado da otimização do problema 2 etapa 1 para parâmetros do furfural: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações para o modelo UNIDMD. Sistema: (a) furfural-etanol e (b) furfural-água..... 174
- Figura 73. Resultado da otimização do problema 2 etapa 1 para parâmetros do furfural para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações para o modelo F-SAC. Sistema: (a) furfural-etanol e (b) furfural-água..... 174
- Figura 74. Resultado da otimização do problema 2 etapa 2 para parâmetros do furfural para o modelo UNIDMD: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações..... 176
- Figura 75. Resultado da otimização do problema 2 etapa 2 para parâmetros do furfural para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações..... 176
- Figura 76. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a) e 2 (b) para o sistema furfural(1)-etanol(2). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo para o ponto de interesse de menor valor da função objetivo..... 177
- Figura 77. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a) e 2 (b) para o sistema furfural(1)-água(2). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo para o ponto de interesse de menor valor da função objetivo..... 178
- Figura 78. Resultado da otimização do problema 2 etapa 3 para parâmetros do furfural para o modelo UNIDMD: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações..... 179
- Figura 79. Resultado da otimização do problema 2 etapa 3 para parâmetros do furfural para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações..... 179

- Figura 80. Valor otimizado em função do valor experimental para o sistema furfural(1)-etanol(2): (a) fração molar do componente 1 na fase líquida; (b) temperatura; (c) pressão; (d) fração molar do componente 1 na fase vapor. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. ... 180
- Figura 81. Valor otimizado em função do valor experimental para o sistema furfural(1)-água(2): (a) fração molar do componente 1 na fase líquida; (b) temperatura; (c) pressão; (d) fração molar do componente 1 na fase vapor. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. 181
- Figura 82. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema furfural(1)-etanol(2) a 0,969 bar: diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex. 183
- Figura 83. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema furfural(1)-água(2) a 0,969 bar: diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex. 184
- Figura 84. Resultado da otimização do problema 2 etapa 1 para parâmetros do HMF: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações para o modelo UNIDMD. Sistema: (a) HMF-etanol e (b) HMF -água. 185
- Figura 85. Resultado da otimização do problema 2 etapa 1 para parâmetros do HMF: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações para o modelo F-SAC. Sistema: (a) HMF-etanol e (b) HMF -água. 186
- Figura 86. Resultado da otimização do problema 2 etapa 2 para parâmetros do HMF para o modelo UNIDMD: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações. 187
- Figura 87. Resultado da otimização do problema 2 etapa 2 para parâmetros do HMF para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações. 187

- Figura 88. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a) e 2 (b) para o sistema HMF(1)-etanol(2). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo para o ponto de interesse de menor valor da função objetivo..... 188
- Figura 89. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a) e 2 (b) para o sistema HMF(1)-água(2). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo para o ponto de interesse de menor valor da função objetivo..... 189
- Figura 90. Resultado da otimização do problema 2 etapa 3 para parâmetros do HMF para o modelo UNIDMD: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações..... 190
- Figura 91. Resultado da otimização do problema 2 etapa 3 para parâmetros do HMF para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações..... 190
- Figura 92. Valor otimizado em função do valor experimental para o sistema HMF(1)-etanol(2): (a) fração molar do componente 1 na fase líquida; (b) temperatura; (c) pressão; (d) fração molar do componente 1 na fase vapor. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. ... 192
- Figura 93. Valor otimizado em função do valor experimental para o sistema HMF(1)-água(2): (a) fração molar do componente 1 na fase líquida; (b) temperatura; (c) pressão; (d) fração molar do componente 1 na fase vapor. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC..... 193
- Figura 94. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema HMF(1)-etanol(2) a 0,969 bar: diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex. 194
- Figura 95. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema HMF(1)-água(2) a 0,969 bar: diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o

modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função *gama* com o PSO; em vermelho para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex. 195

Figura 96. Diagramas *Txy* para etanol-água-componente minoritário selecionado a 1,013 bar: (○) dados experimentais do sistema binário água-etanol a 1,013 bar de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993); (—) curva calculada sem presença do componente minoritário; (—) curva calculada com presença do componente minoritário. 209

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|-----|
| Quadro 1. Tipos de interação intramolecular e intermolecular. | 59 |
| Quadro 2. Modelos para cálculo da pressão de vapor. | 74 |
| Quadro 3. Algoritmos de busca e suas características. | 123 |
| Quadro 4. O problema de estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade abordado por diversos autores. | 124 |
| Quadro 5. Modelos de coeficiente de atividade para solventes de sistemas eletrolíticos como somatório de contribuições. | 219 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Condições operacionais dos processos em estudo..... | 56 |
| Tabela 2. Os valores mais altos das concentrações de cada componente do vinho delevedurado e a corrente de onde foram obtidos os valores. | 57 |
| Tabela 3. Especificações de etanol hidratado combustível e etanol anidro de acordo com a resolução nº19 da ANP, da norma D5798-15 da ASTM e a norma JASO M361 da JSAE..... | 57 |
| Tabela 4. Forças de interação e propriedades das substâncias do sistema estudado. | 61 |
| Tabela 5. Pressões de vapor calculadas pela equação de Antoine estendida em temperaturas máxima e mínima, e médias dos desvios absolutos (bar) entre os valores calculado e experimental da pressão de vapor para as substâncias de interesse para os quatro modelos avaliados..... | 75 |
| Tabela 6. Médias dos desvios absolutos da pressão, da fração molar na fase vapor e do coeficiente de atividade..... | 88 |
| Tabela 7. Variância dos desvios da pressão, da fração molar na fase vapor e do coeficiente de atividade dos sistemas binários. | 89 |
| Tabela 8. Características das substâncias utilizadas. | 94 |
| Tabela 9. Dados de ELV dos sistemas binários (água-furfural, etanol- furfural, água-HMF, etanol-HMF). | 115 |
| Tabela 10. Dados de ELV dos sistemas ternários (etanol-glicerol-acetato de potássio, água-glicerol-acetato de potássio, etanol-glicerol-cloreto de cálcio, água-glicerol-cloreto de cálcio), concentração em fração molar. | 118 |
| Tabela 11. Intervalo de busca para o modelo UNIDMD. | 142 |
| Tabela 12. Intervalo de busca para o modelo F-SAC..... | 142 |
| Tabela 13. Sistemas utilizados para estimação (1 a 23) e para validação (24 a 27) dos parâmetro do grupo CH ₂ OHs. | 147 |
| Tabela 14. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH ₂ OHs. | 150 |
| Tabela 15. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo F-SAC para o grupo CH ₂ OHs. | 150 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 16. Vetor de parâmetros estimados do grupo CH ₂ OHs do modelo UNIDMD. | 155 |
| Tabela 17. Vetor de parâmetros estimados do grupo CH ₂ OHs do modelo F-SAC. | 155 |
| Tabela 18. Médias dos desvios absolutos da pressão, da fração molar na fase vapor e do coeficiente de atividade resultantes as otimizações. | 158 |
| Tabela 19. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural. | 175 |
| Tabela 20. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo F-SAC para o furfural. | 175 |
| Tabela 21. Vetor de parâmetros estimados do modelo UNIDMD para o furfural... | 179 |
| Tabela 22. Vetor de parâmetros estimados do modelo F-SAC para o furfural. | 179 |
| Tabela 23. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF. | 186 |
| Tabela 24. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo F-SAC para o HMF. | 186 |
| Tabela 25. Vetor de parâmetros estimados do modelo UNIDMD para o HMF. | 190 |
| Tabela 26. Vetor de parâmetros estimados do modelo F-SAC para o HMF. | 190 |
| Tabela 27. Características dos dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura | 223 |
| Tabela 28. Dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo furfural e HMF. | 240 |
| Tabela 29. Dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas eletrolíticos. | 240 |
| Tabela 30. Vetor de parâmetros do modelo UNIDMD resultante da otimização para o problema 1. | 241 |
| Tabela 31. Vetor de parâmetros do modelo F-SAC resultante da otimização para o problema 1. | 243 |
| Tabela 32. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH ₂ OHs: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse. | 244 |
| Tabela 33. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo F-SAC para o grupo CH ₂ OHs: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse. | 248 |
| Tabela 34. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH ₂ OHs: partícula inicial e pontos de interesse. | 250 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 35. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo F-SAC para o grupo CH ₂ OHs: partícula inicial e pontos de interesse. | 250 |
| Tabela 36. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse. | 251 |
| Tabela 37. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo F-SAC para o furfural: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse. | 252 |
| Tabela 38. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural: partícula inicial e pontos de interesse. | 253 |
| Tabela 39. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo F-SAC para o furfural: partícula inicial e pontos de interesse. | 253 |
| Tabela 40. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse. | 254 |
| Tabela 41. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo F-SAC para o HMF: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse. | 255 |
| Tabela 42. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF: partícula inicial e pontos de interesse. | 257 |
| Tabela 43. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo F-SAC para o HMF: partícula inicial e pontos de interesse. | 257 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------|--|
| CaCl ₂ | cloreto de sódio |
| COSMO-SAC | <i>Conductor-like Screening Model – Segment Activity Coefficient</i> |
| CHERIC | <i>Chemical Engineering and Materials Research Information Center</i> |
| DIPPR | <i>Design Institute for Physical Properties</i> |
| EA | Etanol Anidro |
| EH | Etanol Hidratado |
| ELV | Equilíbrio Líquido-Vapor |
| etanol 2G | etanol de segunda geração |
| F-SAC | <i>Functional – Segment Activity Coefficient</i> |
| HB | <i>hydrogen bond</i> (ligação de hidrogênio) |
| HMF | 5-hidroximetil-2-furaldeído |
| KAce | acetato de potássio |
| MEG | monoetilenoglicol |
| NIST | <i>National Institute of Standards and Technology</i> |
| NMSimplex | <i>Nelder-Mead Simplex</i> |
| NRTL | <i>Non Random Two Liquids</i> |
| PSO | <i>Particle Swarm Optimization</i> (otimização por enxame de partículas) |
| UNIDMD | <i>modified UNIFAC Dortmund</i> |
| UNIFAC | <i>UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients</i> |
| UNIQUAC | <i>Universal QUasi-chemical Activity Coefficients</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------------------|---|
| A | parâmetro de Debye-Hückel |
| b | parâmetro de Debye-Hückel |
| C_1, C_2 | parâmetros cognitivo e social do PSO |
| E^{HB} | energia de ligação de hidrogênio |
| $\hat{f}_i^{fase\alpha}$ | fugacidade do componente i na fase α da mistura |
| \hat{f}_i^L | fugacidade do componente i na fase líquida da mistura |
| f_i^0 | fugacidade padrão do componente i da mistura |
| f_i^{sat} | fugacidade da substância pura i saturada |
| \hat{f}_i^V | fugacidade do componente i na fase vapor da mistura |
| F_{obj} | função objetivo |
| $\Delta G_{i/s}^{*res}$ | variação da energia livre de Gibbs para restaurar a carga em torno da espécie i no solvente s |
| I | força iônica |
| $iter$ | número de iterações |
| k | condutividade |
| m_k | molalidade do íon k na mistura de solventes |
| M_n | massa molecular do solvente n |
| $ncomp$ | número de componentes |
| $neva$ | número de avaliações (<i>number of evaluations</i>) |
| $nexp$ | número de dados experimentais |
| $npar$ | número de parâmetros |
| $p(\sigma)$ | perfil (probabilidade) de densidade de carga σ |
| P | pressão |
| P_i^{vap} | pressão de vapor da substância pura i |
| par | número do parâmetro |
| Q_k | área superficial de van der Waals do subgrupo k |
| Q_k^- | área superficial de van der Waals do subgrupo k de carga negativa |
| Q_n^- | área superficial de van der Waals do grupo n de carga negativa |
| Q_k^0 | área superficial de van der Waals do subgrupo k de carga neutra |
| Q_k^+ | área superficial de van der Waals do subgrupo k de carga positiva |

| | |
|--------------------------|--|
| Q_n^+ | área superficial de van der Waals do grupo n de carga positiva |
| r_{ef} | raio efetivo do segmento de carga padrão |
| R | constante universal dos gases |
| R_k | volume superficial de van der Waals do subgrupo k |
| $s_{p,d}(t)$ | posição do parâmetro d da partícula p na iteração t no PSO |
| T | temperatura |
| u | precisão de um equipamento ou incerteza (<i>uncertainty</i>) de um dado experimental |
| \underline{u} | vetor de variáveis de otimização |
| $v_{p,d}(t)$ | velocidade do parâmetro d da partícula p na iteração t no PSO |
| V_i^L | volume molar da substância pura i líquida |
| $\bar{V}_i^{fase\alpha}$ | volume parcial molar do componente i na fase α da mistura |
| W | trabalho |
| x_i | fração molar do componente i na fase líquida da mistura |
| $x_{n,free}$ | fração molar do solvente n na mistura livre de sal |
| y_i | fração molar do componente i na fase vapor da mistura |
| z | número de coordenação dos modelos UNIQUAC, UNIFAC, UNIDMD, F-SAC (= 10) |

Símbolos gregos

| | |
|-------------------|---|
| α' | constante de desajuste energético |
| β | termo empírico do termo residual do modelo F-SAC (=1) |
| γ_i | coeficiente de atividade do componente i da mistura |
| γ_i^{comb} | termo combinatorial do coeficiente de atividade do componente i da mistura |
| γ_i^{LR} | termo de longo alcance (<i>Long Range</i>) do coeficiente de atividade do componente i da mistura |
| γ_i^{res} | termo residual do coeficiente de atividade do componente i da mistura |
| γ_i^{SR} | termo de curto alcance (<i>Short Range</i>) do coeficiente de atividade do componente i |
| $\Gamma(\sigma)$ | coeficiente de atividade do segmento de carga σ |
| ε | constante dielétrica da mistura de solventes |

| | |
|------------------|--|
| ε_n | constante dielétrica do solvente n |
| $\nu_k^{(i)}$ | número de vezes que o subgrupo k está presente na espécie i |
| ξ | propriedade |
| ξ_{calc} | propriedade calculada por modelos |
| ξ_{exp} | propriedade medida experimentalmente |
| $\bar{\xi}$ | propriedade normalizada |
| ρ | densidade |
| ρ_n | densidade do solvente n puro |
| σ | densidade de carga no F-SAC ou desvio padrão |
| σ_k^- | densidade de carga negativa do subgrupo k |
| σ_n^- | densidade de carga negativa do grupo n |
| σ_k^+ | densidade de carga positiva do subgrupo k |
| σ_n^+ | densidade de carga positiva do grupo n |
| σ^2 | variância |
| v_n | fração volumétrica do solvente n na mistura livre de sal |
| φ | número randômico no PSO |
| $\hat{\phi}_i^L$ | coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida da mistura |
| ϕ_i^{sat} | coeficiente de fugacidade da substância pura i saturada |
| $\hat{\phi}_i^V$ | coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor da mistura |

Sobrescritos

| | |
|-------|------------------------------|
| + | positivo |
| - | negativo |
| calc | calculado |
| comb | combinatorial |
| exp | experimental |
| L | líquido |
| model | do modelo |
| o | estado padrão, de referência |
| opt | <i>optimized</i> (otimizado) |
| res | residual |
| *res | restauração de carga |
| sat | saturado |

Subscritos

| | |
|------|---|
| best | melhor valor da função objetivo |
| calc | calculado |
| d | dimensão d |
| exp | experimental |
| i | componente i , substância i |
| k, l | subgrupo k, l |
| lit | literatura |
| m, n | grupo m, n ; segmento m, n |
| max | valor máximo |
| min | valor mínimo |
| n | dado experimental n , solvente n |
| p | partícula p no PSO |
| rel | relativo |
| s | <i>swarm</i> (enxame) no PSO, solvente s no F-SAC |
| t | iteração t |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| AGRADECIMENTOS | 11 |
| RESUMO | 15 |
| ABSTRACT | 17 |
| LISTA DE FIGURAS | 19 |
| LISTA DE QUADROS | 31 |
| LISTA DE TABELAS | 33 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | 37 |
| LISTA DE SÍMBOLOS | 39 |
| SUMÁRIO | 43 |
| 1 INTRODUÇÃO | 47 |
| 1.1 CENÁRIO..... | 47 |
| 1.2 OBJETIVO DO TRABALHO..... | 48 |
| 1.3 ESTRUTURA DA TESE..... | 49 |
| 2 O PROCESSO E O SISTEMA ESTUDADOS | 51 |
| 2.1 CONCENTRAÇÃO DE ETANOL..... | 51 |
| 2.2 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO..... | 52 |
| 2.3 DESIDRATAÇÃO DE ETANOL..... | 52 |
| 2.4 DADOS DOS PROCESSOS..... | 55 |
| 2.4.1 Condições operacionais..... | 56 |
| 2.4.2 Entradas e saídas do processo..... | 56 |
| 2.5 HIPÓTESES E CONSIDERAÇÕES..... | 58 |
| 2.5.1 Forças intramoleculares e intermoleculares..... | 58 |
| 2.5.2 Equilíbrio líquido-vapor..... | 65 |
| 3 CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR | 67 |
| 3.1 EQUAÇÃO “GAMA-FI”..... | 67 |
| 3.2 SELEÇÃO DE COMPONENTES RELEVANTES..... | 71 |
| 3.3 PRESSÃO DE VAPOR..... | 74 |
| 3.4 FATOR DE CORREÇÃO DE POYNTING..... | 76 |
| 3.5 COEFICIENTE DE FUGACIDADE..... | 77 |
| 3.6 COEFICIENTE DE ATIVIDADE..... | 80 |
| 3.6.1 Modelos de coeficiente de atividade..... | 81 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.6.2 | O modelo F-SAC..... | 82 |
| 3.6.3 | Avaliação de modelos de coeficiente de atividade..... | 86 |
| 4 | DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR..... | 93 |
| 4.1 | COLETA DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR | 93 |
| 4.1.1 | Materiais | 94 |
| 4.1.2 | Ebuliômetro Fischer | 95 |
| 4.1.3 | Ebuliômetro Othmer modificado..... | 97 |
| 4.2 | METODOLOGIA DE ANÁLISE..... | 99 |
| 4.2.1 | Pressão de vapor e correção da temperatura/pressão | 99 |
| 4.2.2 | Densimetria e condutimetria | 100 |
| 4.2.3 | Determinação das incertezas..... | 110 |
| 4.2.4 | Teste de consistência termodinâmica..... | 111 |
| 4.3 | DADOS BINÁRIOS DO PROCESSO DE ETANOL 2G..... | 114 |
| 4.4 | DADOS TERNÁRIOS DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO..... | 117 |
| 5 | ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS..... | 121 |
| 5.1 | FORMULAÇÃO DO PROBLEMA..... | 121 |
| 5.1.1 | Dados de treinamento..... | 122 |
| 5.1.2 | Função objetivo..... | 122 |
| 5.1.3 | Algoritmo de busca | 122 |
| 5.1.4 | Vetor de parâmetros estimados | 124 |
| 5.1.5 | Estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade | 124 |
| 5.2 | METODOLOGIA EMPREGADA..... | 125 |
| 5.2.1 | Dados de treinamento..... | 125 |
| 5.2.2 | Função objetivo..... | 126 |
| 5.2.3 | Algoritmo de busca | 130 |
| 5.2.4 | Vetor de variáveis – os parâmetros estimados | 136 |
| 5.2.5 | Resumo da estratégia empregada..... | 136 |
| 5.3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS..... | 139 |
| 5.3.1 | Problema 1: avaliação dos parâmetros da literatura..... | 139 |
| 5.3.2 | Problema 2: estimacão de parâmetros para o processo de etanol 2G | 173 |
| 5.3.3 | Problema 3: estimacão de parâmetros para os sistemas eletrolíticos | 195 |
| 6 | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... | 197 |
| | REFERÊNCIAS..... | 201 |
| | APÊNDICES..... | 209 |

| | |
|---|-----|
| APÊNDICE A – SELEÇÃO DE COMPONENTES MINORITÁRIOS | 209 |
| APÊNDICE B – MODELOS UTILIZADOS PARA CÁLCULO DO ELV | 213 |
| APÊNDICE C – SISTEMAS ELETROLÍTICOS | 217 |
| APÊNDICE D – CARACTERÍSTICAS DOS DADOS DE ELV | 223 |
| APÊNDICE E – RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO | 241 |
| REFERÊNCIAS DOS APÊNDICES | 258 |

1 INTRODUÇÃO

Este primeiro capítulo tem por intuito apresentar: o cenário em que esta tese está inserida, o problema enfrentado, a solução proposta por este trabalho e uma visão geral do trabalho explicando sua estrutura.

1.1 CENÁRIO

O etanol combustível a partir de cana-de açúcar é uma importante alternativa à gasolina de petróleo no Brasil, segundo maior país produtor de etanol do mundo. Seu processo de produção, em média, pode gerar duas vezes mais energia e emitir um terço em massa de dióxido de carbono comparado ao processo de produção de etanol de milho por hectare nos Estados Unidos (Oliveira, Vaughan e Rykiel Jr, 2005). A safra de 2014/2015 de todo Brasil produziu em torno de 12 milhões de metros cúbicos de etanol hidratado e 16,3 milhões de metros cúbicos de etanol anidro (União da Indústria de Cana-de-Açúcar – UNICA, 2016), existindo potencial de crescimento de produção e consumo, seja para o etanol hidratado combustível, substituindo a gasolina comum, seja para o etanol anidro adicionado à gasolina aditivada.

No entanto, essa expansão demandará melhorias tecnológicas. Dentre as diversas alternativas para o aumento da produção de etanol de cana-de-açúcar, podem ser citadas três alternativas ligadas ao aperfeiçoamento da destilaria, etapa do processo de maior gasto energético: alcançar uma melhor previsão e compreensão do fenômeno da concentração do vinho; estudar sistemas onde estejam misturadas correntes provenientes dos processos de produção de etanol de primeira geração, obtido a partir do caldo de cana-de-açúcar, e de etanol de segunda geração (etanol 2G), obtido a partir do bagaço da cana-de-açúcar; e avaliar o emprego de glicerol e sais como agentes extrativos na coluna de destilação para desidratação de etanol.

O desenvolvimento do processo de produção de etanol hidratado está intrinsecamente ligado a aperfeiçoamentos na destilaria. Ela é responsável por garantir um produto com cerca de 93% de etanol em massa (resolução nº19 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, 2015), a partir do vinho de cana-de-açúcar, uma complexa mistura multicomponente com cerca de 6% de etanol em massa (Batista et al., 2012). Esta etapa de concentração de etanol inclui dois conjuntos de colunas de destilação com alto consumo de energia. Estima-

se que os refervedores consumam em torno de 35% do total de energia de aquecimento de uma destilaria autônoma de primeira geração (Dias et al., 2011).

A segunda opção aumenta a matéria-prima da fermentação sem aumentar a área de plantio. Entretanto sua utilização adicionaria componentes como 2-furaldeído (furfural) e o 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF) ao mosto, moléculas estas que inibem a fermentação alcoólica (Martin et al., 2002). Uma etapa de separação pode ser adicionada ao processo para retirada dessas substâncias, para cujo projeto e otimização da operação é muito importante a modelagem do equilíbrio de fases na presença desses compostos.

O etanol anidro nas atuais indústrias alcooleiras tem sido obtido majoritariamente adicionando-se ciclohexano ou monoetilenoglicol em uma coluna de desidratação (Meirelles, 2006). Contudo, o uso do glicerol pode ser uma interessante alternativa, pois é um barato coproduto da produção de biodiesel. Além disso, uma maior eficiência pode ser obtida se forem combinados mais de uma substância para desidratar o etanol (Frolkova e Raeva, 2010), como aproveitar o alto poder hidrofílico do glicerol combinado a sais.

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo geral desta tese foi contribuir para precisão da simulação do processo de concentração de etanol partindo de uma mistura multicomponente, incluindo substâncias que resultam da etapa de pré-tratamento do bagaço de cana para produção de etanol 2G, especificamente furfural e hidroximetilfurfural, e de desidratação de etanol hidratado utilizando glicerol e sais (cloreto de cálcio e acetato de potássio). Para isso, objetivos específicos foram estabelecidos:

- Analisar o cálculo do equilíbrio líquido-vapor conferindo maior atenção aos modelos preditivos de coeficiente de atividade, como o modelo F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*) proposto por Soares e Gerber (2013) e Soares et al. (2013), e sua possível extensão a sistemas eletrolíticos;
- Determinar dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas não disponíveis na literatura, com furfural e hidroximetilfurfural, ou com glicerol e sal (cloreto de cálcio ou acetato de potássio);
- Revalidar parâmetros de modelos de coeficiente de atividade da literatura, ou estimá-los quando necessário.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está dividida em cinco capítulos. Cada um trata de um tema específico e contém: revisão bibliográfica dos principais fundamentos para compreensão dos resultados do trabalho, a metodologia empregada (ferramentas e modelos), resultados e sua discussão.

O Capítulo 2 introduz breves descrições dos processos de concentração de etanol, de descontaminação de furfural e hidroximetilfurfural, e de desidratação de etanol com glicerol e sal a serem simulados. Além disso, destacam-se a composição química típica das correntes de entrada e de saída dos processos e as condições e os limites operacionais de pressão e temperatura (reais ou hipotéticos) os quais irão delinear algumas das hipóteses e considerações realizadas ao longo do trabalho. Inclui também uma investigação sobre as forças intermoleculares envolvidas no conjunto apontado de substâncias para melhor compreensão dos modelos de propriedades físico-químicas abordados na tese e dos resultados. E, por fim, o fenômeno do equilíbrio líquido-vapor é retratado para cada estudo de caso (concentração do vinho, separação do furfural e hidroximetilfurfural, e desidratação com glicerol e sal) indicando-se hipóteses e considerações do trabalho.

O Capítulo 3 inicia-se apresentando a equação “gama-fi” para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor. Em seguida, identificam-se os componentes relevantes do vinho para a simulação através de um estudo simplificado da influência de cada componente minoritário no equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol. E, por fim, uma análise de cada termo da equação (pressão de vapor, fator de correção de Poynting, coeficiente de fugacidade e coeficiente de atividade), apresentando sua definição e uma comparação entre modelos investigados, selecionando um entre estes para o prosseguimento do trabalho. Destaca-se o modelo de coeficiente de atividade F-SAC, apresentando seu desenvolvimento e características.

O Capítulo 4 apresenta os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor coletados para os sistemas binários do processo de produção de etanol 2G (água, etanol, furfural, hidroximetilfurfural) e para os sistemas ternários do processo de desidratação (água, etanol, glicerol e sal, cloreto de cálcio ou acetato de potássio). São também informados os materiais utilizados, a metodologia experimental e de análise aplicada aos dados experimentais.

O Capítulo 5 discorre sobre a estimação de parâmetros para os modelos de coeficiente de atividade, desde a formulação do problema e seus elementos até a metodologia empregada. Também são apresentados os resultados da estimação de parâmetros. Eles estão divididos na revalidação dos parâmetros da literatura e na estimação de parâmetros para o processo de etanol 2G (envolvendo furfural e hidroximetilfurfural). Ao fim do capítulo um breve comentário é realizado sobre o desenvolvimento da estimação de sistemas eletrolíticos.

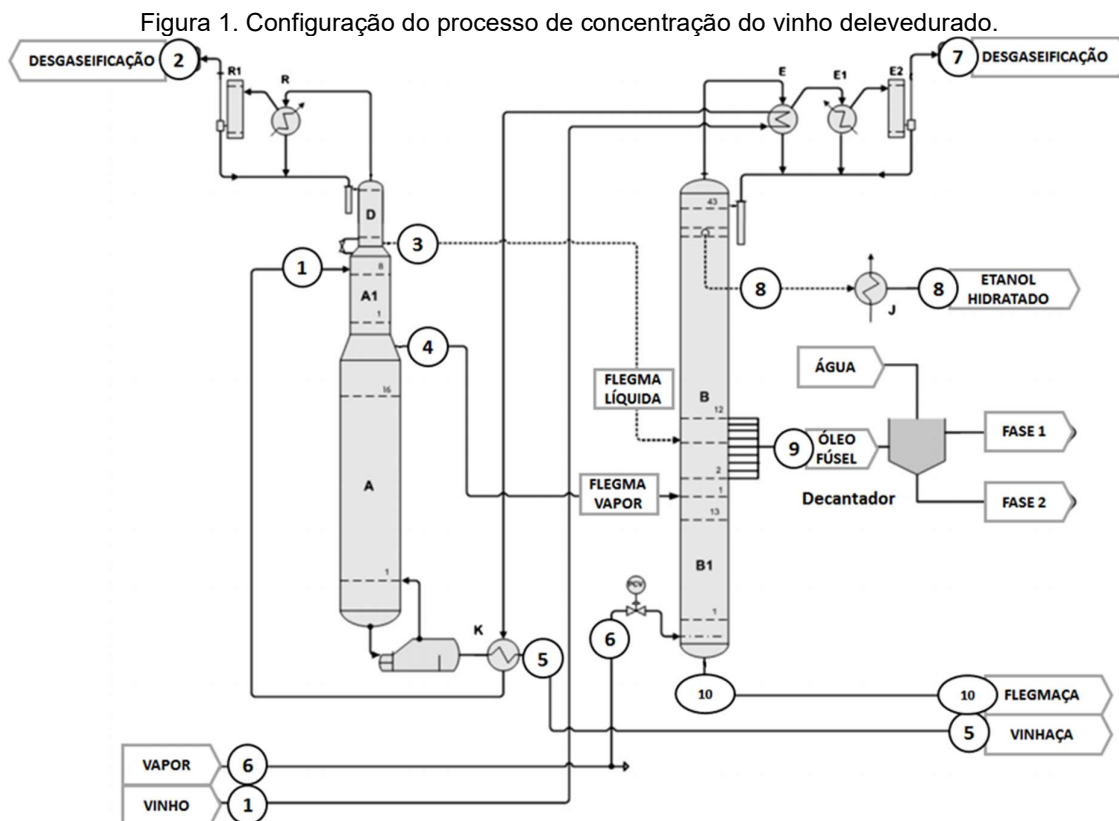
O Capítulo 6 trata das conclusões gerais da tese e recomendações de trabalhos futuros.

2 O PROCESSO E O SISTEMA ESTUDADOS

A simulação de qualquer processo real tem o intuito de obter respostas o mais próximas dos dados de saída reais a partir de um modelo matemático. Neste capítulo, apresentam-se os processos em estudo, investigando suas condições e limites operacionais (pressão e temperatura) e a composição das correntes de entrada e correntes de saída. Com estas informações, estabelecem-se hipóteses e considerações indicando as limitações que delas resultam.

2.1 CONCENTRAÇÃO DE ETANOL

Há vários processos para concentração de etanol (Frolkova e Raeva, 2010; e Junqueira, 2010), contudo, neste trabalho, considerou-se o processo composto por cinco colunas de destilação apresentado pela Figura 1, o mesmo dos trabalhos de Batista et al. (2012), Dias et al. (2011) e Junqueira (2010).



Fonte: adaptada de Batista et al. (2012).

O primeiro conjunto formado pelas colunas “D”, “A1” e “A” recebe a corrente de entrada de vinho delevedurado (corrente **1**) na parte superior da coluna “A1”. Das extremidades desta coluna “A1” saem duas correntes intermediárias, flegma líquida (corrente **3**) e flegma vapor (corrente **4**). Da coluna “A” remove-se grande parte da água pela vinhaça (corrente **5**), corrente de saída resultante do esgotamento do vinho delevedurado, e da coluna “D” retiram-se gases e outros componentes voláteis (corrente **2**). Do segundo conjunto de colunas formado pelas colunas “B” e “B1”, retira-se mais água pela corrente de flegmaça (corrente **10**) do fundo da coluna “B1”, gases e componentes voláteis (corrente **7**) pelo topo da coluna “B”, e várias correntes de óleo fúsel (corrente **9**) com álcoois de cadeias superiores. A corrente de álcool hidratado (corrente **8**) sai da parte superior da coluna “B”. Esta configuração, descrita detalhadamente por Marafante (1993), é a mais utilizada no Brasil, apesar de antiga e não otimizada para a produção de álcool combustível (Dias, 2008).

2.2 ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

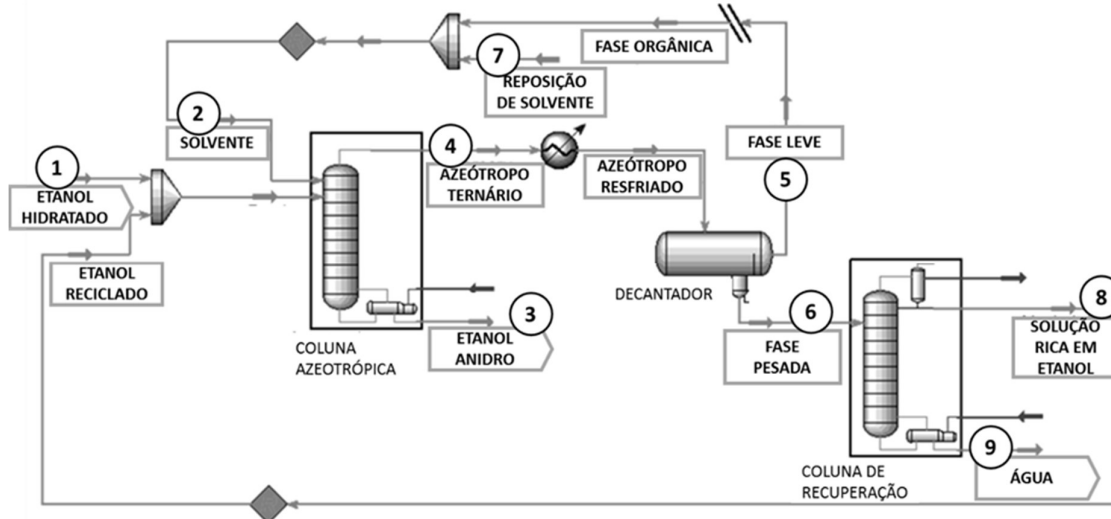
O etanol de segunda geração de cana de açúcar (etanol 2G) tem como matéria-prima a palha e o bagaço, materiais lignocelulósicos constituídos por celulose, hemicelulose e lignina. Essas substâncias não são fermentescíveis pela via do etanol de primeira geração devendo adicionar um tratamento para produzir açúcares fermentescíveis. Contudo, este tratamento gera produtos derivados da degradação de açúcares e lignina, como o 2-furaldeído (furfural) e o 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF) formados pela degradação, respectivamente, de pentoses e hexoses (Pereira et al., 2014). Esses compostos afetam a levedura inibindo a fermentação, desse modo, tornando a retirada deles necessária para viabilização da produção de etanol 2G (Albernas-Carvajal et al., 2014).

2.3 DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

A literatura (Huang et al, 2008 e 2010; Kumar Singh e Prasad, 2010) indica várias alternativas para desidratação de etanol, desde a desidratação química e destilação com adição de um agente de separação ao uso de peneiras moleculares. Segundo Dias (2008) e Meirelles (2006), os processos mais utilizados atualmente são a destilação azeotrópica com ciclohexano (que substituiu o benzeno anteriormente utilizado, por ter menor toxicidade) e a extrativa com monoetilenoglicol (MEG).

Segundo Dias (2008), a destilação azeotrópica é formada por duas colunas de destilação, uma de desidratação e uma de recuperação de álcool, e um separador líquido-líquido (Figura 2). A corrente **2** de solvente (ciclohexano) entra pelo topo da coluna de desidratação e logo abaixo são adicionadas a corrente **1** de etanol hidratado e a corrente **8** de etanol recuperado. O agente de separação adicionado altera o equilíbrio líquido-vapor da mistura hidroalcoólica formando um azeótropo ternário de mínima temperatura com duas fases líquidas. O etanol anidro é retirado do fundo da coluna de desidratação (corrente **3**), e a saída de topo (corrente **4**) é condensada formando duas fases líquidas (aquosa, rica em etanol, e orgânica, rica em ciclohexano), e é separada no decantador. A fase orgânica (corrente **5**) volta para a coluna de desidratação com reposição de solvente (corrente **7**), e a fase aquosa (corrente **6**) é direcionada para a coluna de recuperação obtendo-se a corrente **8** de topo rica em etanol que volta para a coluna de desidratação, e a corrente **9** de fundo próxima a água pura.

Figura 2. Configuração de desidratação do etanol por destilação azeotrópica.

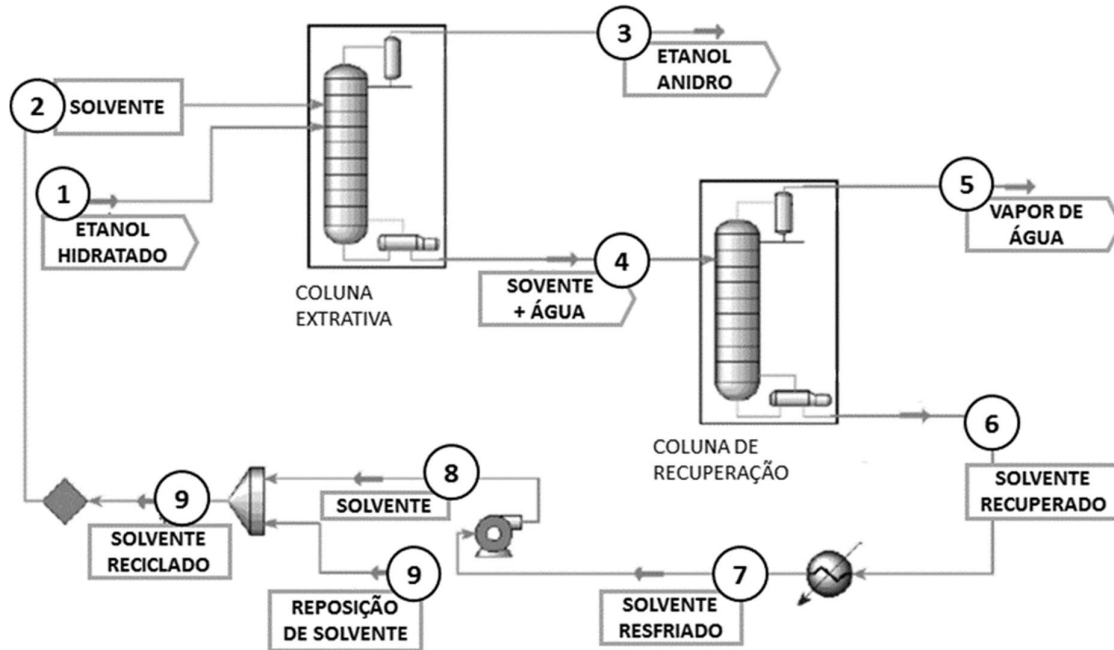


Fonte: adaptada de Dias et al. (2008).

A desidratação extrativa por MEG (Figura 3, p.54), segundo Dias et al. (2008), possui somente duas colunas de destilação, uma de desidratação e outra de recuperação. Como na destilação azeotrópica com ciclohexano, a corrente de MEG (corrente **2**) entra acima da corrente de etanol hidratado (corrente **1**), ambas na parte superior da coluna de desidratação, contudo a corrente de etanol anidro sai pelo topo (corrente **3**) e a corrente de solvente e água (corrente **4**) pelo fundo. O MEG altera também o equilíbrio líquido-vapor, contudo sua ação se apresenta como o aumento

do fator de separação quebrando o azeótropo etanol-água (Huang et al., 2008). A recuperação, no processo extrativo, é do solvente (corrente 4) que é enviado à coluna de recuperação de solvente em que vapor de água (corrente 5) sai no topo da coluna e MEG recuperado (corrente 6) sai pelo fundo sendo reciclado à coluna extrativa.

Figura 3. Configuração de desidratação do etanol por destilação extrativa.



Fonte: adaptada de Dias et al. (2008).

Os resultados de Dias et al. (2008) de simulações da desidratação azeotrópica com ciclohexano e da extrativa com MEG indicaram um maior consumo de energia das colunas e perda de etanol no processo de desidratação com ciclohexano. A destilação extrativa, apesar de precisar de vapor de maior pressão (Meirelles, 2006), não precisa vaporizar o solvente e atinge alto grau de pureza sem depender do sucesso da separação líquido-líquido.

Na destilação extrativa, o agente de separação deve ter alto ponto de ebulição, podendo ser um solvente líquido, um sal, um líquido iônico ou um polímero ramificado (Huang et al., 2008). A escolha deve ser baseada na disponibilidade, custo, ação corrosiva, pressão de vapor, estabilidade, calor de vaporização, reatividade, toxicidade, coeficientes de atividade na diluição infinita do solvente na mistura com o componente a ser separado (etanol), e a facilidade de recuperação do agente (Seader; Henley e Roper, 2010, p.7).

No Brasil, o MEG pode ser substituído por glicerol, coproduto da produção de biodiesel (no país foram produzidos em torno de 4 milhões de metros cúbicos de biodiesel em 2015 segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, 2016). Glicerol cru é coproduto da transesterificação de triglicerídeos a biodiesel (cerca de 10% m/m) e da reação paralela de saponificação (Quispe, Coronado e Carvalho Jr., 2013).

Os trabalhos de Benyahia, Benyounes e Shen (2014) e Gil, García e Rodriguez (2014) apresentam simulações com MEG, glicerol e misturas entre eles como agente de separação no processo de desidratação de etanol. Os resultados do uso de glicerol em relação ao do MEG apontaram decrescentes valores de razão agente de separação/alimentação (de 1 a 0,5 mássico) e gasto energético total (redução de até 35,3%). A mistura de ambos os solventes apontou um gasto energético menor ainda, tendo em vista o alto poder de separação do glicerol e o menor ponto de ebulição do MEG, que diminuiria a temperatura da base da coluna.

Se a opção for por não utilizar MEG em combinação com o glicerol como agente de separação, outra alternativa seria a combinação de sal e glicerol. O sal diminuiria a razão solvente/alimentação, pois consegue alterar o equilíbrio líquido-vapor da água e etanol mesmo em pequenas concentrações abaixo da saturação (Long e McDevit, 1952). E o glicerol poderia minimizar os problemas da utilização de sal apontados por Seader, Henley e Roper (2010, p.7) como corrosão da coluna, principalmente com íon cloreto, aumento de espuma e precipitação. Além disso, o gasto de energia na recuperação do agente de separação, a mistura glicerol –sal, diminuiria por não necessitar recuperar o sal sozinho (Frolkova e Raeva, 2010).

A literatura (Frolkova e Raeva, 2010; Huang et al., 2008 e 2010; Kumar, Singh e Prasad, 2010) sugere a utilização do acetato de potássio e do cloreto de cálcio na destilação extrativa por suas baixas toxicidades e por suas grandes influências na volatilidade relativa entre etanol e água em pequenas concentrações longe da saturação (abaixo de 10% molar de sal).

2.4 DADOS DOS PROCESSOS

Neste tópico 2.4, considerações sobre as condições operacionais e as entradas e saídas do processo em estudo são apresentados. Estes dados formaram a base das hipóteses e considerações desenvolvidas no próximo tópico 2.5 (p.58).

2.4.1 Condições operacionais

As condições operacionais de interesse compreendem valores máximos e mínimos de temperatura e pressão das colunas de destilação. Essas informações variam de acordo com variáveis de projeto e processo de cada coluna. O intuito foi coletar valores da literatura ou sugerir uma faixa de valores das condições operacionais. A Tabela 1 aponta valores máximos e mínimos de temperatura e pressão dos processos de concentração e desidratação de etanol com glicerol indicados pela literatura, e também de uma destilação *flash* hipotética a pressão atmosférica para separação do furfural e HMF de uma solução aquosa ou de uma mistura hidroalcoólica.

Tabela 1. Condições operacionais dos processos em estudo.

| Informação | Coluna (D-A1-A) | Coluna (B-B1) | Desidratação | Flash |
|-----------------------------|--|--|---|--------|
| $P_{\text{máx}}/\text{bar}$ | 1,338 ^(1,2) ; | 1,160 ^(1,2) ; | 1,013 ^(1,2) ; | 1,013; |
| $P_{\text{mín}}/\text{bar}$ | 1,525 ^(1,2) ; | 1,357 ^(1,2) ; | 1,013 ^(1,2) ; | 1,013; |
| $T_{\text{máx}}^*/\text{K}$ | 388,15 ⁽¹⁾ ; 385,05 ⁽²⁾ ; 381,35 ⁽³⁾ | 378,15 ⁽¹⁾ ; 375,15 ⁽²⁾ ; 381,65 ⁽³⁾ | 388,15 ⁽¹⁾ ; 412,25 ⁽²⁾ | --- |
| $T_{\text{mín}}^*/\text{K}$ | 313,15 ⁽¹⁾ ; | 351,15 ⁽¹⁾ ; 355,15 ⁽²⁾ ; | 348,15 ⁽¹⁾ ; 351,15 ⁽²⁾ | --- |

*Temperaturas reportadas são consistentes com resultados de simulações das colunas uma vez definidas as pressões de trabalho (na abordagem de estágios de equilíbrio).

Fonte: (1): Dias(2008); (2): Junqueira (2010); (3) valor experimental de Batista et al. (2012).

2.4.2 Entradas e saídas do processo

A corrente de entrada resultante da fermentação do caldo de cana é o vinho devedurado, uma mistura multicomponente tendo água e etanol como componentes majoritários. Tzeng et al. (2010) mencionaram mais de 20 contaminantes no vinho após fermentação em escala laboratorial, incluindo álcoois, ésteres e ácidos orgânicos. E, Batista et al. (2012) identificaram experimentalmente a composição das principais correntes do processo de concentração de etanol de uma usina.

Este trabalho utilizou a composição informada por Batista et al. (2012) que constataram 17 componentes minoritários no vinho de processo industrial. Metanol, acetaldeído, acetato de etila e 2-butanol são as substâncias que saem na corrente de etanol hidratado. Os ácidos orgânicos saem na vinhaça e na flegmaça. Alcoóis superiores possuem concentração significativa na corrente de óleo fúsel. As outras substâncias (acetona, acetato de metila e isopropanol) são encontradas como traço. A Tabela 2 (p.57) mostra a maior concentração encontrada de cada composto e em que corrente ele foi constatado.

Tabela 2. Os valores mais altos das concentrações de cada componente do vinho delevedurado e a corrente de onde foram obtidos os valores.

| Componente minoritário | Fração mássica | Fração molar | Corrente |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico) | 0,245347 | 0,0909579 | Óleo fúsel |
| 2-metil-1-butanol (álcool amílico) | 0,068844 | 0,0255226 | Óleo fúsel |
| 2-metil-1-propanol (isobutanol) | 0,052473 | 0,0231409 | Óleo fúsel |
| 1-propanol (n-propanol) | 0,016357 | 0,0088963 | Óleo fúsel |
| metanol | 0,003007 | 0,0038676 | Etanol hidratado |
| n-butanol | 0,001862 | 0,0008214 | Óleo fúsel |
| 2-butanol | 0,001596 | 0,0007040 | Óleo fúsel |
| CO ₂ (gás carbônico) | 0,001100 | 0,0004668 | Vinho delevedurado |
| acetato de etila | 0,000801 | 0,0003746 | Etanol hidratado |
| ácido acético | 0,000256 | 0,0000769 | Vinhaça |
| ácido propiônico | 0,000064 | 0,0000156 | Vinhaça |
| 1-pentanol | 0,000050 | 0,0000185 | Óleo fúsel |
| 1-hexanol | 0,000025 | 0,0000080 | Óleo fúsel |
| acetaldeído | 0,000018 | 0,0000168 | Etanol hidratado |
| 2-propanol (isopropanol) | 1.10 ⁻⁶ | 3.10 ⁻⁷ | Vinho delevedurado |
| 2-propanona (acetona) | 1.10 ⁻⁶ | 3.10 ⁻⁷ | Vinho delevedurado |
| acetato de metila | 1.10 ⁻⁶ | 3.10 ⁻⁷ | Vinho delevedurado |

Fonte: dados experimentais de Batista et al. (2012).

Tabela 3. Especificações de etanol hidratado combustível e etanol anidro de acordo com a resolução nº19 da ANP, da norma D5798-15 da ASTM e a norma JASO M361 da JSAE.

| ESPECIFICAÇÃO | | VALOR | | | |
|--|-------------------|-------------------------------|------------|---|-----------------|
| | | Brasil - ANP | | EUA - ASTM | Japão - JASO |
| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | HE | AE | HE | AE |
| Aparência | - | Limp e livre de contaminantes | | Visivelmente livre de contaminantes suspensos ou precipitados (limpo e claro) | |
| Acidez (como ácido acético CH ₃ COOH) | mg/L | 30 | 30 | 56 | 0,007 (% massa) |
| Condutividade máx. | µS/m | 300 | 300 | - | 500 |
| pH | - | 6,0 – 8,0 | - | 6,5 – 9,0 | 6,0 – 8,0 |
| Massa específica (a 20°C) | kg/m ³ | 805,2 – 811,2 | máx. 791,5 | - | - |
| Álcool | % massa | 92,5 – 94,6 | 99,3 | - | - |
| Etanol mín. | % volume | 94,5 | 98,0 | 92,1 | 99,5 (15°C) |
| Água máx. | % massa | 7,5 | 0,7 | 1,26 | 0,7 |
| Metanol máx. | % volume | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 4 g/L |
| Resíduo sólido máx. | mg/100mL | 5 | 5 | - | 5 |
| Solvente limpo - goma | mg/100mL | - | - | 5,0 | - |
| Hidrocarbonetos máx. | % volume | 3 | 3 | - | - |
| Conteúdo de cloro inorgânico máx. | mg/kg | 1 | 1 | 10 | - |
| Enxofre máx. | mg/kg | 4 | 4 | 4 | - |
| Ferro máx. | mg/kg | 5 | 5 | - | - |
| Sódio máx. | mg/kg | 2 | 2 | - | - |
| Cobre máx. | mg/kg | - | 0,07 | 0,1 | 0,1 |
| Sulfetos máx. | mg/kg | - | - | 30 | 10 |
| Conteúdo denaturante | % volume | - | - | 1,96 – 5,0 | - |

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2015), *American Society for Testing and Materials - ASTM* e *Society of Automotive Engineers of Japan - JSAE*¹ apud Shioya (2008).

¹ SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS OF JAPAN - JSAE. *Japanese Engine Oil Standards Implementation Panel. Japanese Automotive Standards Organization – JASO M361* (2006).

A corrente de saída de produto é a corrente de etanol hidratado. As destilarias devem seguir as normas dos países para os quais querem vender seu produto. No Brasil, as especificações (Tabela 3) para o álcool hidratado (etanol hidratado combustível - EHC) e anidro (etanol anidro combustível - EAC) são seguidas segundo a resolução nº 19 da ANP (Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis), nos Estados Unidos, segundo a norma D5798-15 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e, no Japão, segundo a JASO M361 da JSAE (*Society of Automotive Engineers of Japan*).

Para o processo de remoção de furfural e HMF em um processo integrado (etanol gerado do caldo e de 70% de bagaço hidrolisado de cana-de-açúcar), Dias (2008) estimou frações mássicas de furfural de 0,075% e de hidroximetilfurfural de 0,036% na corrente de entrada das colunas de destilação.

2.5 HIPÓTESES E CONSIDERAÇÕES

Na elaboração de balanços de massa e energia ou no desenvolvimento de projetos de plantas industriais, grande parte do tempo é consumido na obtenção de valores (numéricos) das propriedades das matérias-primas, produtos e efluentes nas condições de pressão, temperatura e composição requeridos pelo processo industrial (Terron, 2009). As propriedades são consequência das interações entre as espécies (sejam moleculares, atômicas ou iônicas) da substância pura e entre as espécies dos diversos componentes de uma mistura em determinado estado.

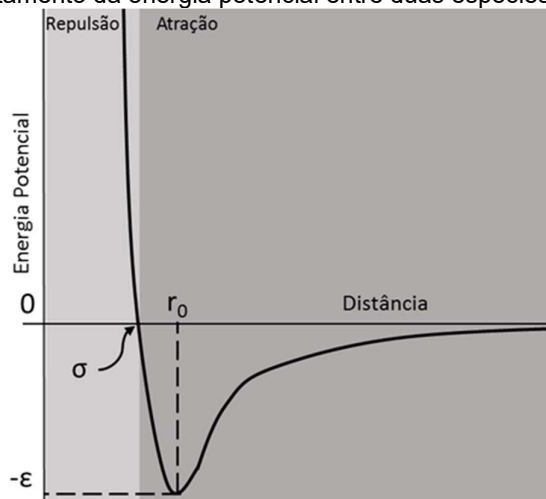
O estudo dos fenômenos físicos em escala molecular auxilia na interpretação física dos valores das propriedades e parâmetros obtidos de dados experimentais e, conseqüentemente, em uma melhor compreensão e análise de qualquer aplicação desses mesmos valores (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999, p. 57). Dessa forma, o tópico 2.5.1 apresenta os conceitos de forças intramoleculares e intermoleculares e informa características das substâncias estudadas, e o tópico 2.5.2 (p.65) destaca hipóteses e considerações do trabalho em relação ao equilíbrio líquido-vapor.

2.5.1 Forças intramoleculares e intermoleculares

A Figura 4 (p.59) mostra o comportamento da energia potencial resultante da aproximação/afastamento entre duas espécies (Terron, 2009). A energia $-\varepsilon$ é a

energia potencial de equilíbrio (mínimo de energia) e, conseqüentemente, a distância r_0 indica a distância de equilíbrio entre as espécies.

Figura 4. Típico comportamento da energia potencial entre duas espécies segundo sua distância.



Fonte: baseada em Tester e Modell (1997, p. 409).

Essa energia de equilíbrio é resultado de várias interações de atração e repulsão. O Quadro 1 apresenta um sumário de tipos de interação intramolecular (iônica, covalente e metálica) e intermolecular (do quarto tipo do Quadro 1 em diante).

Quadro 1. Tipos de interação intramolecular e intermolecular.

| Tipo de interação | Base de atração ⁽¹⁾ | Dependência da distância ⁽¹⁾ ; Energia (kJ/mol) ^{*(2)} | Exemplo |
|------------------------|---|--|--------------------------|
| iônica | cátion - ânion | $1/r$ 400 - 4000 | Cloreto de sódio |
| covalente | compartilhamento de par de elétrons entre átomos (núcleos) | 150 - 1100 | Molécula de hidrogênio |
| metálica | compartilhamento de elétrons deslocalizados entre cátions | 75 - 1000 | Ferro |
| ion-dipolo | Coulomb, íons permanentemente carregados | 40 - 600 | Hidróxido de sódio |
| ligação de hidrogênio | hidrogênio ligado a um átomo muito eletronegativo - carga do dipolo (N, O, F) | 10 - 40 | Moléculas de água |
| dipolo-dipolo | eletrostáticas diretas devido a distribuição de carga dos dipolos, campo elétrico | $1/r^6$ 5 - 25 | Iodo e cloro |
| ion-dipolo induzido | Coulomb, íons permanentemente carregados | 3 - 15 | Óxido de ferro |
| dipolo-dipolo induzido | polarização ou indução, resultante da tendência de distorção da distribuição da carga elétrica de uma molécula pelos momentos de outra molécula | $1/r^6$ 2 - 10 | Ácido clorídrico e cloro |
| London (dispersão) | flutuação ou dispersão da distribuição da carga eletrônica em torno das espécies | $1/r^6$ 0.05 - 40 | Flúor |

*A energia envolvida em cada interação dependerá das espécies envolvidas, deste modo, a faixa de valor indica apenas a ordem de grandeza a fim de comparação.

Fonte: (1): Tester e Modell (1997, p.409-411); (2): University of Florida (http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411/lectures/lec_g.html).

As ligações intramoleculares conformam a estrutura das próprias espécies presentes, e as intermoleculares definem o arranjo espacial entre as espécies, e podem modificar a estrutura da própria unidade iônica ou molecular. As ligações de hidrogênio, em especial, aumentam a polarização das espécies e são responsáveis pelo fenômeno de solvatação de unidades de uma mesma espécie, e de associação de unidades de espécies distintas (complexos).

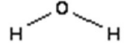
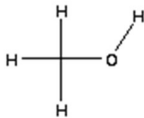

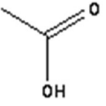



Cabe salientar que, as ligações intramoleculares e as ligações de hidrogênio apresentam um grau de saturação (um número fixo e inteiro de ligações ou sítios ligantes) e são resultantes de forças químicas que possuem maior energia que as resultantes de forças físicas (que não possuem grau de saturação, a interação ocorre por meio do campo elétrico). Quanto às interações físicas, a energia das interações envolvendo íons, de maneira geral, é maior que a envolvendo dipolos e maior ainda que a envolvendo dipolos induzidos (Prausnitz, Lichtenhaler e Azevedo, 1999, p.144).

As propriedades de uma espécie como a estrutura química são um compromisso entre essas forças de atração e de repulsão intramoleculares e intermoleculares. A Tabela 4 (p.61) apresenta os tipos de forças intramoleculares e intermoleculares das substâncias puras de interesse do trabalho e valores de suas propriedades físico-químicas: geométricas, eletrostáticas, de mudança de fase e de solubilidade em água e em etanol.



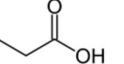
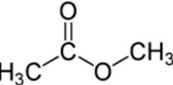
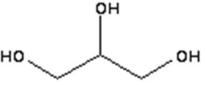
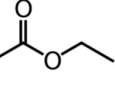
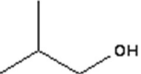
O volume e a área superficial de van der Waals da espécie são propriedades geométricas da substância que dependem de sua massa molar e das forças intramoleculares (isômeros podem apresentar diferentes valores de volume e área). Outra propriedade geométrica é o fator acêntrico que indica o grau de esfericidade da substância, quanto mais próximo o valor de zero, mais esférica a estrutura (Tester e Modell, 1997, p.245). O momento dipolo e a constante dielétrica informam sobre a polaridade da espécie, a variação da distribuição de carga na superfície da espécie. A água possui valores maiores de momento dipolo e constante dielétrica que o etanol, isto é, a distribuição de cargas na superfície da água é mais heterogênea.

Propriedades geométricas e eletrostáticas são utilizadas com frequência em modelos como os de coeficiente de fugacidade que utilizam o valor do fator acêntrico e os de coeficiente de atividade que fazem uso das características geométricas. O valor da constante dielétrica é utilizado na modelagem da fase líquida de sistemas eletrolíticos, quando as forças íon-dipolo devem ser consideradas.


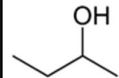
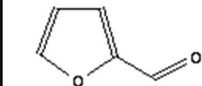
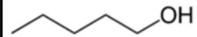
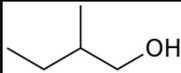
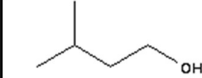
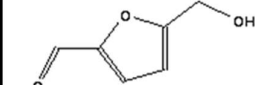
Tabela 4. Forças de interação e propriedades das substâncias do sistema estudado.

| Substância; Número CAS; Fórmula molecular | Estrutura química ⁽⁶⁾ ; Interações envolvidas na espécie/substância pura* | Volume de van der Waals ((m ³ /kmol)) ^{**} ; Área de van der Waals ((m ² /kmol)) ^{**} ; Fator acêntrico ^{**} | Massa molecular ((kg/kmol)); Momento dipolo (/C,m); Constante Dielétrica a 298,15 K | T fusão (/K); T ebulição (/K); T crítica (/K); P crítica (/bar) | Solubilidade em água Solubilidade em etanol (soluto / solvente) |
|--|---|---|---|--|--|
| água 7732-18-5 H ₂ O |  covalente HB : 2 ac, 2 do dipolo-dipolo | 1,237E-02 ⁽¹⁾ 2,260E+08 ⁽¹⁾ 0,344861 ⁽¹⁾ | 18,015 ⁽¹⁾ 6,17E-30 ⁽¹⁾ 80,1 ⁽¹⁾ | 273,15 ⁽¹⁾ 373,15 ⁽¹⁾ 647,10 ⁽¹⁾ 220,64 ⁽¹⁾ | xx; solúvel ⁽⁶⁾ |
| metanol 67-56-1 CH ₄ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido | 2,171E-02 ⁽¹⁾ 3,580E+08 ⁽¹⁾ 0,565831 ⁽¹⁾ | 32,041 ⁽¹⁾ 5,67E-30 ⁽¹⁾ 33 ⁽¹⁾ | 175,47 ⁽¹⁾ 337,85 ⁽¹⁾ 512,50 ⁽¹⁾ 80,84 ⁽¹⁾ | solúvel ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| acetaldeído 75-07-0 C ₂ H ₄ O |  covalente HB : 2 ac dipolo-dipolo induzido | 2,907E-02 ⁽¹⁾ 4,490E+08 ⁽¹⁾ 0,262493 ⁽¹⁾ | 44,052 ⁽¹⁾ 8,97E-30 ⁽¹⁾ 21,243 ⁽¹⁾ | 149,78 ⁽¹⁾ 294,15 ⁽¹⁾ 466,00 ⁽¹⁾ 55,70 ⁽¹⁾ | 100g/100mL ou 0,5m/m a 298K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| ácido acético 64-19-7 C ₂ H ₄ O ₂ |  covalente HB : 4 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido | 3,330E-02 ⁽¹⁾ 5,180E+08 ⁽¹⁾ 0,466521 ⁽¹⁾ | 60,052 ⁽¹⁾ 5,8E-30 ⁽¹⁾ 6,15 ⁽¹⁾ | 289,81 ⁽¹⁾ 391,05 ⁽¹⁾ 591,95 ⁽¹⁾ 57,86 ⁽¹⁾ | solúvel ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| etanol 64-17-5 C ₂ H ₆ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido | 3,194E-02 ⁽¹⁾ 4,930E+08 ⁽¹⁾ 0,643558 ⁽¹⁾ | 46,068 ⁽¹⁾ 5,64E-30 ⁽¹⁾ 25,3 ⁽¹⁾ | 159,05 ⁽¹⁾ 351,44 ⁽¹⁾ 514,00 ⁽¹⁾ 61,37 ⁽¹⁾ | solúvel ⁽⁶⁾ ; xx |
| monoetilenoglicol (MEG) 107-21-1 C ₂ H ₆ O ₂ |  covalente HB : 4 ac, 2 do dipolo-dipolo induzido | NE NE 0,506776 ⁽⁷⁾ | 62,067 ⁽³⁾ 7,338421E- 30 ⁽⁵⁾ NE | 260,15 ⁽¹⁾ 470,45 ⁽¹⁾ 720,00 ⁽¹⁾ 82,00 ⁽¹⁾ | solúvel ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| 2-propanona (acetona) 67-64-1 C ₃ H ₆ O |  covalente HB : 2 ac dipolo-dipolo induzido | 3,904E-02 ⁽¹⁾ 5,84E+08 ⁽¹⁾ 0,306527 ⁽¹⁾ | 58,079 ⁽¹⁾ 9,61E-30 ⁽¹⁾ 21,01 ⁽¹⁾ | 178,45 ⁽¹⁾ 329,44 ⁽¹⁾ 508,2 ⁽¹⁾ 47,01 ⁽¹⁾ | solúvel ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |

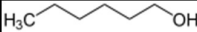
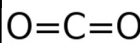
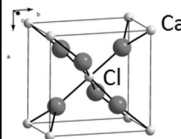
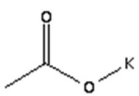
Continuação da Tabela 4. Forças de interação e propriedades das substâncias do sistema estudado.

| Substância; Número CAS; Fórmula molecular | Estrutura química ⁽⁶⁾ ; Interações envolvidas na espécie/substância pura* | Volume de van der Waals ((m ³ /kmol)**; Área de van der Waals ((m ² /kmol)**; Fator acêntrico** | Massa molecular ((kg/kmol)); Momento dipolo ((C,m); Constante Dielétrica a 298,15 K | T fusão ((K); T ebulição ((K); T crítica ((K); P crítica ((bar) | Solubilidade em água Solubilidade em etanol (soluto / solvente) |
|---|--|---|---|---|---|
| n-propanol 71-23-8 C ₃ H ₈ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | 4,217E-02 ⁽¹⁾ 6,280E+08 ⁽¹⁾ 0,6209 ⁽¹⁾ | 60,095 ⁽¹⁾ 5,6E-30 ⁽¹⁾ 20,8 ⁽¹⁾ | 146,95 ⁽¹⁾ 370,35 ⁽¹⁾ 536,80 ⁽¹⁾ 51,69 ⁽¹⁾ | solúvel ⁽⁶⁾ ; >10%l ⁽⁶⁾ |
| 2-propanol (isopropanol) 67-63-0 C ₃ H ₈ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | NE NE 0,663 ⁽⁷⁾ | 60,095 ⁽²⁾ NE NE | 185,35 ⁽²⁾ 355,50 ⁽²⁾ 509,00 ⁽²⁾ 49,00 ⁽²⁾ | solúvel ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| ácido propiônico 79-09-4 C ₃ H ₆ O ₂ |  covalente HB : 4 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido | NE NE 0,579579 ⁽⁷⁾ | 74,079 ⁽²⁾ NE NE | 252,00 ⁽²⁾ 414,00 ⁽²⁾ 607,00 ⁽²⁾ 46,68 ⁽²⁾ | solúvel ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| acetato de metila 79-20-9 C ₃ H ₆ O ₂ |  covalente HB : 4 ac dipolo-dipolo induzido | 4,254E-02 ⁽¹⁾ 6,440E+08 ⁽¹⁾ 0,331255 ⁽¹⁾ | 74,079 ⁽¹⁾ 5,60E-30 ⁽¹⁾ 7,07 ⁽¹⁾ | 175,15 ⁽¹⁾ 330,09 ⁽¹⁾ 506,55 ⁽¹⁾ 47,50 ⁽¹⁾ | 24,4g/100mL ou 0,196m/m a 293K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| glicerol 56-81-5 C ₃ H ₈ O ₃ |  covalente HB : 6 ac, 3 do dipolo-dipolo induzido | NE NE 0,51269 ⁽⁷⁾ | 92,094 ⁽²⁾ 1,000694E- 29 ⁽⁴⁾ NE | 290,00 ⁽²⁾ 560,00 ⁽²⁾ 850,00 ⁽²⁾ 75,00 ⁽²⁾ | 529g/mL ou 0,998m/m a 298K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| etanoato de etila (acetato de etila) 141-78-6 C ₄ H ₈ O ₂ |  covalente HB : 4 ac dipolo-dipolo induzido | 5,277E-02 ⁽¹⁾ 7,790E+08 ⁽¹⁾ 0,366409 ⁽¹⁾ | 88,105 ⁽¹⁾ 5,94E-30 ⁽¹⁾ 6,0814 ⁽¹⁾ | 189,60 ⁽¹⁾ 350,21 ⁽¹⁾ 523,30 ⁽¹⁾ 38,80 ⁽¹⁾ | 8,7g/100mL ou 0,080m/m a 293K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| 2-metil-1-propanol (isobutanol) 78-83-1 C ₄ H ₁₀ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | NE NE 0,58571 ⁽⁷⁾ | 74,123 ⁽²⁾ NE NE | 165,15 ⁽²⁾ 380,80 ⁽²⁾ 548,00 ⁽²⁾ 45,00 ⁽²⁾ | 8,7g/100mL ou 0,080m/m a 293K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |

Continuação da Tabela 4. Forças de interação e propriedades das substâncias do sistema estudado.

| Substância; Número CAS; Fórmula molecular | Estrutura química ⁽⁶⁾ ; Interações envolvidas na espécie/substância pura* | Volume de van der Waals ((m ³ /kmol)) ^{**} ; Área de van der Waals ((m ² /kmol)) ^{**} ; Fator acêntrico ^{**} | Massa molecular ((kg/kmol)); Momento dipolo (/C,m); Constante Dielétrica a 298,15 K | T fusão (/K); T ebulição (/K); T crítica (/K); P crítica (/bar) | Solubilidade em água Solubilidade em etanol (soluto / solvente) |
|--|--|---|---|---|---|
| n-butanol 71-36-3 C ₄ H ₁₀ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | 5,240E-02 ⁽¹⁾ 7,620E+08 ⁽¹⁾ 0,58828 ⁽¹⁾ | 74,122 ⁽¹⁾ 5,57E-30 ⁽¹⁾ 17,84 ⁽¹⁾ | 183,85 ⁽¹⁾ 391,90 ⁽¹⁾ 563,10 ⁽¹⁾ 44,14 ⁽¹⁾ | 7,7g/100mL ou 0,0715m/m a 293K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| 2-butanol 78-92-2 C ₄ H ₁₀ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | NE NE 0,580832 ⁽⁷⁾ | 74,122 ⁽³⁾ NE NE | 158,45 ⁽²⁾ 372,00 ⁽²⁾ 536,00 ⁽²⁾ 42,00 ⁽²⁾ | 0,125g/100mL ou 0,0012m/m a 293K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| furfural 98-01-1 C ₅ H ₄ O ₂ |  covalente HB: 4 ac dipolo-dipolo induzido | NE NE 0,36778 ⁽⁷⁾ | 96,086 ⁽²⁾ NE NE | 234,50 ⁽²⁾ 434,70 ⁽²⁾ 670,00 ⁽¹⁾ 55,10 ⁽²⁾ | 8,3g/100mL ou 0,077m/m a 293K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| 1-pentanol 71-41-0 C ₅ H ₁₂ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | NE NE 0,57483 ⁽⁷⁾ | 88,150 ⁽²⁾ NE NE | 194,65 ⁽²⁾ 411,00 ⁽²⁾ 580,00 ⁽²⁾ 39,00 ⁽²⁾ | 2,2g/100mL ou 0,022m/m a 293K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| 2-metil-1-butanol (álcool amílico) 137-32-6 C ₅ H ₁₂ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | NE NE 0,587733 ⁽⁷⁾ | 88,150 ⁽¹⁾ NE NE | 203,00 ⁽³⁾ 401,85 ⁽²⁾ 575,40 ⁽²⁾ 39,40 ⁽²⁾ | 3g/100mL ou 0,029m/m a 298K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico) 123-51-3 C ₅ H ₁₂ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | NE NE 0,59002 ⁽⁷⁾ | 88,148 ⁽³⁾ NE NE | 155,95 ⁽¹⁾ 404,15 ⁽¹⁾ 577,20 ⁽¹⁾ 39,30 ⁽¹⁾ | 2,75g/100g ou 0,027m/m a 293K ⁽⁷⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |
| hidroximetilfurfural (HMF) 67-47-0 C ₆ H ₆ O ₃ |  covalente HB : 6 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido | NE NE 0,63601 ⁽¹⁾ | 126,11 ⁽²⁾ NE NE | 126,11 ⁽³⁾ 625,68 ⁽³⁾ NE NE | 7E5g/mL a 298K ⁽⁶⁾ ; solúvel ⁽⁶⁾ |

Continuação da Tabela 4. Forças de interação e propriedades das substâncias do sistema estudado.

| Substância; Número CAS; Fórmula molecular | Estrutura química ⁽⁶⁾ ; Interações envolvidas na espécie/substância pura* | Volume de van der Waals ((m ³ /kmol)**; Área de van der Waals ((m ² /kmol)**; Fator acêntrico** | Massa molecular ((kg/kmol)); Momento dipolo ((C,m); Constante Dielétrica a 298,15 K | T fusão ((K); T ebulição ((K); T crítica ((K); P crítica ((bar) | Solubilidade em água Solubilidade em etanol (soluto / solvente) |
|---|---|---|---|---|--|
| 1-hexanol 111-27-3 C ₆ H ₁₄ O |  covalente HB : 2 ac, 1 do dipolo-dipolo induzido, London | NE NE 0,558598 ⁽⁷⁾ | 102,175 ⁽²⁾ NE NE | 226,00 ⁽²⁾ 430,00 ⁽²⁾ 610,50 ⁽²⁾ 34,20 ⁽²⁾ | 0,59g/100g ou 0,0059m/m a 293K ⁽⁷⁾ ; solúvel ⁽⁷⁾ |
| dióxido de carbono 124-38-9 CO ₂ |  covalente HB : 4 ac London | 1,9700E-02 ⁽¹⁾ 3,2300E+08 ⁽¹⁾ 0,223621 ⁽¹⁾ | 44,010 ⁽¹⁾ 0,0 ⁽¹⁾ 1,6 ⁽¹⁾ | 216,58 ⁽¹⁾ 194,70 ⁽¹⁾ 304,21 ⁽¹⁾ 73,83 ⁽¹⁾ | 0,3369g/100g ou 0,0034m/m a 293K ⁽⁷⁾ ; 0,74g/100g ou 0,0073m/m a 293K ⁽⁷⁾ |
| cloreto de cálcio 10043-52-4 (desidratado) CaCl ₂ |  iônica (ortorrômbico, na figura) HB : 2 ac Íon-íon | NE NE NE | 110,984 ⁽³⁾ NE NE | 1043 ⁽¹⁾ 2208 ⁽¹⁾ 3620 ⁽¹⁾ 5000 ⁽¹⁾ | 74,5g/100g ou 0,43m/m a 293K ⁽⁷⁾ ; 25,8g/100g ou 0,21m/m a 293K ⁽⁷⁾ solúvel em glicerol |
| acetato de potássio 127-08-2 KCH ₃ CO ₂ |  iônica (monoclinico) e covalente HB : 4 ac Íon-íon, Íon -dipolo | NE NE NE | 98,142 ⁽³⁾ NE NE | 565,00 ⁽⁶⁾ Decompõe | 256g/100g ou 0,72m/m a 293K ⁽⁷⁾ ; 16,3g/100g ou 0,14m/m a 298K ⁽⁷⁾ ; 77,4g/100g de glicerol ou 0,436m/m a 293K ⁽⁷⁾ |

NE: valor não encontrado nas referências citadas, *:HB: *hydrogen bonds* (ligações de hidrogênio), ac: número de sítios aceptores de próton, do: número de sítios doadores de próton. ** Esses valores não correspondem aos parâmetros do modelo UNIQUAC ou soma dos valores dos parâmetros dos grupos dos demais modelos.

Fonte: (1) Design Institute for Physical Properties; (2) National Institute of Standards and Technology; (3) Royal Society of Chemistry; (4) Lide (2002); (5) Chemical Engineering and Materials Research Information Center; (6) National Center for Biotechnology Information; (7) Anatolievich's Database

O estado de agregação ou fase (sólido, líquido ou gasoso, por exemplo) de uma substância pura ou mistura, assim como propriedades relacionadas à mudança de fase e solubilidade, são resultados de interações intermoleculares, dada uma condição de energia.

Fase é a forma de matéria que é totalmente uniforme em composição química e estado físico (sólido, líquido, vapor, fluido)². As fases sólida e líquida são chamadas de fases condensadas e se diferenciam da fase vapor pela alta densidade (nas condições normais de temperatura e pressão, um gás ideal ocuparia 22400 cm³/mol, enquanto que a maioria dos líquidos e sólidos ocupam entre 10 a 100 cm³/mol). A diferença de densidade reflete uma distância maior entre as espécies que estão na fase vapor do que nas fases condensadas. A maior força de interação intermolecular nas fases condensadas resulta dessas menores distâncias, uma vez que o efeito das forças de curto alcance decresce rapidamente com a distância ente as espécies (Castellan, 1983, p.85).

Qualitativamente, um estado de equilíbrio pode ser identificado por sua não variação com o tempo, uniformidade do sistema, ausência de troca de massa ou energia do sistema com as vizinhanças e taxa líquida nula de reações químicas (Sandler, 1999). O conceito de equilíbrio termodinâmico, entretanto, é mais restrito, pois pressupõe que as propriedades termodinâmicas, macroscópicas, do sistema independem de sua história (Callen, 1985, p.13). A transição de fases de uma substância pura ou mistura é uma conversão espontânea de uma fase a outra que ocorre dada uma condição de energia.

2.5.2 Equilíbrio líquido-vapor

O estudo inicial de um processo deve contemplar todos os possíveis equilíbrios a partir das características das substâncias envolvidas e condições de operação (Brignole e Pereda, 2013, p.1). A seguir, são listados os possíveis estados de equilíbrio do processo em estudo (separação/purificação de etanol 1G/2G), e as hipóteses simplificadoras que foram estabelecidas de acordo com as condições operacionais descritas.

Dois casos de equilíbrio químico cogitados foram: a ionização do ácido acético e a decomposição do glicerol. A constante de ionização do ácido acético a 298 K é $1,75 \cdot 10^{-5}$, e ela diminui com o aumento da temperatura pois a ionização é uma reação exotérmica (Lide, 2002). Na faixa de temperatura operacional a constante de ionização assumiria valores de $1,74 \cdot 10^{-5}$ a 310 K e de $1,68 \cdot 10^{-5}$ a 390 K (Goldeberg,

² A fase fluida, mais comumente chamada de fluido supercrítico caracteriza-se por um escoamento sem viscosidade. Existem ainda as fases metaestáveis como o diamante, mas elas não estão em equilíbrio, isto é, não estão na condição de mínima energia (Atkins e Paula, 2006).

Kishore e Lennen, 2002). Além disso, o vinho de levedurado é ácido (pH ao redor de 4,5 para evitar a contaminação bacteriana na etapa fermentação do caldo de cana-de-açúcar, Tzeng et al., 2010), deslocando o equilíbrio para uma concentração maior de ácido acético protonado, e não de íons acetato. O glicerol decompõem-se em acroleína, contudo a reação acontece a 280°C (Quispe, Coronado e Carvalho, 2013), temperatura acima das condições operacionais (Tabela 1, p.56). Com isso, neste trabalho foram desconsideradas essas reações.

O emprego de sais compete à investigação do equilíbrio sólido-líquido. Contudo, a Tabela 4 (p.61) mostra que ambos os sais estudados, acetato de potássio e cloreto de cálcio, possuem solubilidade em água, etanol e glicerol com limite acima das concentrações empregadas em colunas de desidratação de etanol. Além disso, foram considerados totalmente dissociados nas condições de processo assim como em Pinto, Wolf-Maciel e Lintomen (2000), Ligeró e Ravagnani (2003), e Ravagnani et al. (2010).

Álcoois de cadeia longa, como também o furfural, podem formar equilíbrio líquido-líquido ou líquido-líquido-vapor com a água. Entretanto, comparando a Tabela 1 (p.56) e a Tabela 4 (p.61), conclui-se que em todos os três processos, pela concentração dos álcoois ser menor que o limite de separação de fases, essas situações não ocorreriam.

Assim, em todos os três processos estudados deste trabalho, somente foi considerado o equilíbrio líquido-vapor. A modelagem desse fenômeno é retratada no próximo capítulo.

3 CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Existe na literatura um grande número de abordagens para realização de estimativas das propriedades das substâncias. Nos métodos baseados nos estados correspondentes ou nos empíricos, a acurácia depende quase completamente dos dados experimentais. Enquanto que em métodos mais fenomenológicos (provenientes da Termodinâmica Estatística ou da topologia das moléculas) essa dependência é menor, apesar de ser uma abordagem, muitas vezes, mais complexa e, portanto, de mais difícil compreensão e aplicabilidade (Terron, 2009, e Hendriks et al., 2010).

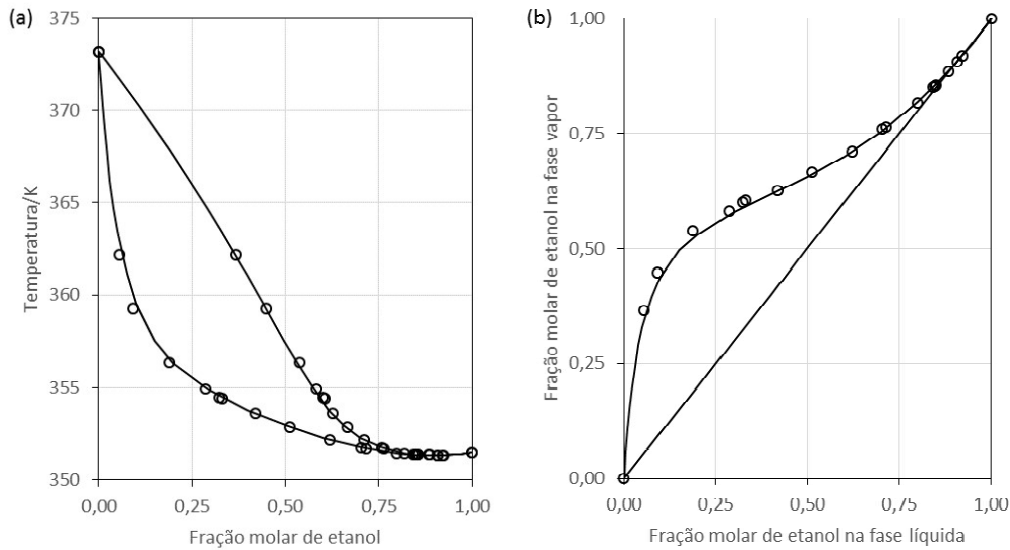
Selecionar a técnica (modelo) para o problema a ser resolvido é uma tarefa que requer alguns critérios como: analisar o tipo de problema (considerações, hipóteses, aproximações...), intenção de uso (simulação, otimização, controle...), dimensão do problema, quantidade e qualidade dos dados disponíveis, restrição de memória, aprendizado off-line ou online, experiência do usuário, disponibilidade das ferramentas e aceitação do cliente (Nelles, 2001, p.7).

Este Capítulo 3 apresenta o processo de seleção de modelos: a escolha da equação do equilíbrio líquido-vapor, a redução do número de substâncias consideradas da corrente de vinho delevedurado, e por fim, a análise de cada termo da equação de equilíbrio líquido-vapor. Os sistemas eletrolíticos (contendo sais) são abordados separadamente no Apêndice C.

3.1 EQUAÇÃO “GAMA-FI”

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor deve ser capaz de determinar com precisão certos fenômenos presentes nos sistemas em estudo, como a azeotropia entre etanol e água (Figura 5, p. 68), característica intrínseca de não linearidade do equilíbrio de fase de misturas com diferentes interações moleculares (ligações de hidrogênio e London). Neste caso, as forças de repulsão são as que comandam o comportamento, e há formação de ponto mínimo de temperatura de bolha (desvio positivo da lei de Raoult). Para misturas multicomponentes, o ponto de azeotropia não é necessariamente um ponto extremo de temperatura de ebulição numa condição isobárica, contudo pode ser um extremo local (Pienaar, 2010).

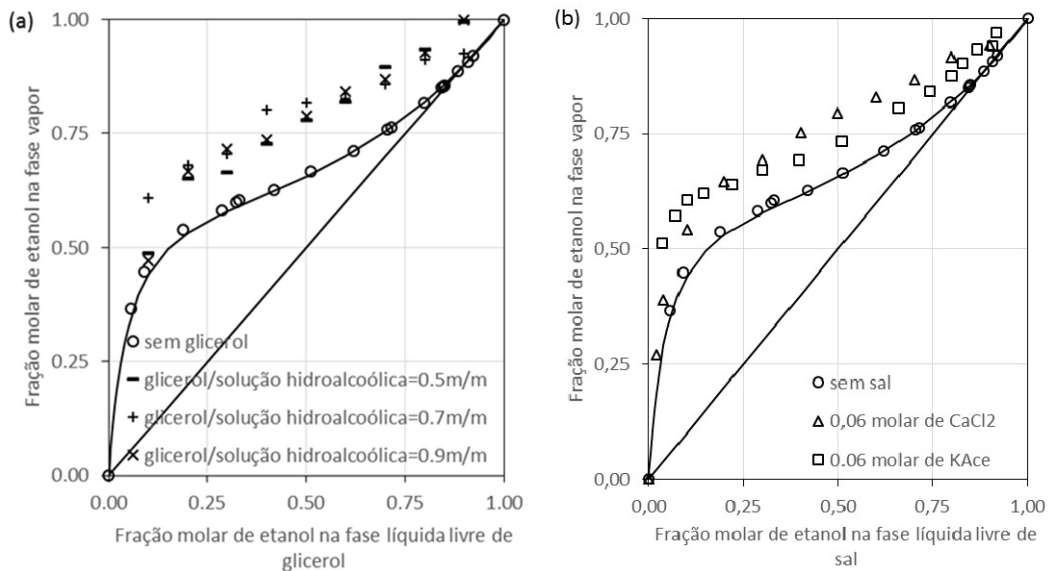
Figura 5. Diagramas (a) Txy e (b) xy do sistema binário água etanol a 1,013 bar.



Fonte: dados experimentais do sistema binário água-etanol a 1,013 bar de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993).

O efeito de “quebra” do azeótropo (Figura 6) pelo glicerol e pelos sais (cloreto de cálcio e acetato de potássio), também deve ser determinado com acurácia. Tanto o glicerol (com suas três hidroxilas) quanto os sais (considerando-os dissolvidos e dissociados, com altas cargas elétricas) interagem com maior intensidade com a molécula de água, mais polar que a de etanol, enriquecendo a fase vapor de etanol.

Figura 6. Diagramas xy a 1,013 bar. (a) Sistema ternário etanol-água-glicerol; (b) Sistema ternário etanol-água-sal (cloreto de cálcio-CaCl₂ ou acetato de potássio - KAc).



Fonte: dados experimentais: sistema binário água-etanol de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993); sistema ternário etanol-água-glicerol de Souza et al. (2013); sistema ternário etanol-água-CaCl₂ de Nishi (1975); sistema ternário etanol-água-KAc de Vercher, Muñoz e Martinez-Andreu (1991).

Uma forma da equação fundamental do equilíbrio líquido-vapor é a igualdade entre as fugacidades do componente i no vapor e no líquido (Prausnitz, Lichtenhaler e Azevedo, 1999, p.24):

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (1)$$

Contudo, essa equação é utilizada com o uso de propriedades auxiliares. E, desse forma, duas abordagens podem ser apresentadas: “fi-fi” e “gama-fi”.

A abordagem “fi-fi” considera

$$\hat{f}_i^{fase\alpha} = \hat{\phi}_i^{fase\alpha} \cdot x_i^{fase\alpha} \cdot P \quad (2)$$

obtendo-se:

$$\hat{\phi}_i^L \cdot x_i = \hat{\phi}_i^V \cdot y_i \quad (3)$$

sendo $\hat{\phi}_i^{fase\alpha}$ o coeficiente de fugacidade do componente i na fase α da mistura que pode ser calculado por uma equação de estado capaz de descrever o comportamento PVT (de Pressão, Volume e Temperatura) uma vez que

$$\ln \hat{\phi}_i^{fase\alpha} = -\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - \bar{V}_i^{fase\alpha} \right) dP = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i^{fase\alpha} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4)$$

sendo $\bar{V}_i^{fase\alpha}$ o volume parcial molar do componente i (Prausnitz, Lichtenhaler e Azevedo, 1999, p.123).

A abordagem “gama-fi” quantifica a não idealidade da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade (equação 2) e a não idealidade da fase líquida usando o coeficiente de atividade γ_i

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^o \quad (5)$$

A fugacidade da substância pura i , f_i^o , pode ser calculada, na temperatura e pressão do sistema pela relação:

$$f_i^o = f_i^L = P_i^{vap} \cdot \left(\frac{f_i^{sat}}{P_i^{vap}} \right) \cdot \left(\frac{f_i^L}{f_i^{sat}} \right) = P_i^{vap} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{vap}}^P V_i^L dP \right) \quad (6)$$

sendo P_i^{vap} a pressão de vapor, ϕ_i^{sat} o coeficiente de fugacidade do componente i puro na saturação, V_i^L o volume molar da substância pura líquida, e o termo exponencial o fator de correção de Poynting. Dessa forma, obtém-se:

$$\hat{\phi}_i^V \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{vap} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{vap}}^P V_i^L dP \right) \quad (7)$$

É preciso ressaltar que, exceto pela pressão de vapor, pelo coeficiente de fugacidade na saturação e pelo volume molar do líquido puro, todas as outras propriedades dependem da concentração das outras substâncias da mistura.

Uma prática comum é aproximar o fator de correção de Poynting (a pequenas e médias pressões) e a razão entre os coeficientes de fugacidade (a exceção de ácidos carboxílicos que podem formar dímeros) à unidade (Smith, van Ness e Abbott, 2005, p.546, e Prausnitz, Lichtenhaler e Azevedo, 1999, p.124 e 174). A equação 7 torna-se a lei de Raoult modificada:

$$y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{vap} \quad (8)$$

Valderrama, Faundez e Toseli (2012) apresentam uma revisão da literatura sobre modelagem termodinâmica do ELV aplicada na destilação alcoólica. Melhores resultados foram obtidos usando a lei de Raoult modificada (equação 8) que a abordagem “fi-fi” (equações 1 e 2). Contudo, faz-se necessário verificar a sensibilidade do cálculo de ELV frente a essas simplificações da equação “gama-fi”, uma vez que se trata de um sistema complexo multicomponente (tópico 2.4.2, p.56). Para isso, no próximo tópico 3.2 (p.71), reduziu-se a quantidade de componentes do sistema do processo de concentração de etanol. A identificação dos componentes relevantes do vinho para a simulação foi executada através de um estudo simplificado da influência de cada componente minoritário no ELV do sistema água-etanol. E, ao longo deste capítulo, realizou-se uma avaliação sistemática de cada termo da equação 7 “gama-fi” (pressão de vapor, fator de correção de Poynting, coeficiente de fugacidade e coeficiente de atividade).

Os resultados foram obtidos através de programas escritos em C++. Todos os parâmetros foram retirados do banco de dados APV82 PURE28 do DIPPR contido no simulador Aspen Plus®, exceto pelos da equação de Antoine (retirados de Poling, Prausnitz e O’Connell, 2000, p. A.1-A.60) e da correlação CHERIC (fornecidos pela página eletrônica www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprsch.php). Os dados experimentais reunidos da literatura estão indicados ao longo do trabalho. Foram selecionados somente dados cujas condições estavam dentro da faixa considerada de temperatura e pressão. Note-se que, ocasionalmente, dados que passaram em apenas um dos testes padrão (*Vapor Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series*, Gmehling, indicado na Tabela 27 do Apêndice D, p.223) foram utilizados, por serem os únicos disponíveis para determinada interação entre grupos.

A análise comparativa foi desenvolvida tendo como parâmetro a diferença entre o valor calculado e o experimental de uma propriedade (ξ):

$$\Delta\xi = \xi_{calc} - \xi_{exp} \quad (9)$$

e também o desvio absoluto e o desvio relativo:

$$|\Delta\xi| = |\xi_{calc} - \xi_{exp}| \quad (10)$$

$$|\Delta\xi|_{rel} = \frac{|\xi_{calc} - \xi_{exp}|}{\xi_{exp}} \times 100\% \quad (11)$$

3.2 SELEÇÃO DE COMPONENTES RELEVANTES

Batista et al. (2012) realizaram uma simulação da etapa de concentração de etanol levando em conta 17 componentes minoritários (Tabela 2, p.57). Apesar das frações mássicas dos componentes minoritários simuladas manterem a mesma ordem de grandeza, seus desvios relativos foram altos, maior que 100% quando a concentração desses componentes era menor (nos estágios inferiores das colunas para substâncias mais voláteis como o acetaldeído, e nos estágios superiores para as substâncias menos voláteis como o n-propanol).

Para simplificar esse problema, é comum assumir que o vinho delevedurado é uma mistura binária de água e etanol quando todo o processo é simulado ou otimizado (Marquini et al., 2007; Dias et al., 2011; Furlan, et al., 2012). Também é comum, em simulações da desidratação de etanol, que a corrente de etanol hidratado seja aproximada para uma mistura binária de água e etanol (Ravagnani et al., 2010; Figueiredo et al., 2011; Benyahia, Benyounes, Shen, 2014; Dai et al., 2014; Soares, Pessoa, Mendes, 2015).

A concentração de contaminantes da corrente de vinho delevedurado fica em torno de 0,00178 m/m e da corrente de etanol hidratado em torno de 0,004 m/m, sendo 0,003 m/m de metanol (Batista et al., 2012). Contudo, na etapa de concentração de etanol, a composição dos componentes minoritários pode se tornar significativa em correntes do processo como a de óleo fúsel (Tabela 2, p.57). No estudo inicial de qualquer processo, segundo Brignole e Pereda (2013, p.1), deve-se realizar um teste de seleção de componentes minoritários para melhorar o desempenho da simulação sem perder a precisão.

Neste trabalho, a seleção de componentes minoritários teve como critério de avaliação o distanciamento entre as curvas dos diagramas Txy (a 1,013 bar) do sistema binário etanol-água e do sistema ternário etanol-água-componente minoritário, fixando este último componente à maior concentração entre todas as correntes do processo de destilação (Tabela 2, p.57). As curvas dos diagramas Txy

foram calculadas segundo a equação de Raoult modificada (equação 8) determinando a pressão de vapor pela equação de Antoine estendida (*Design Institute for Physical Properties* - DIPPR) e o coeficiente de atividade pelo modelo UNIDMD, mais conhecido como UNIFAC modificado ou UNIFAC-Do (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients-Dortmund*; Weidlich e Gmehling, 1987; Gmehling, Li e Schiller, 1993).

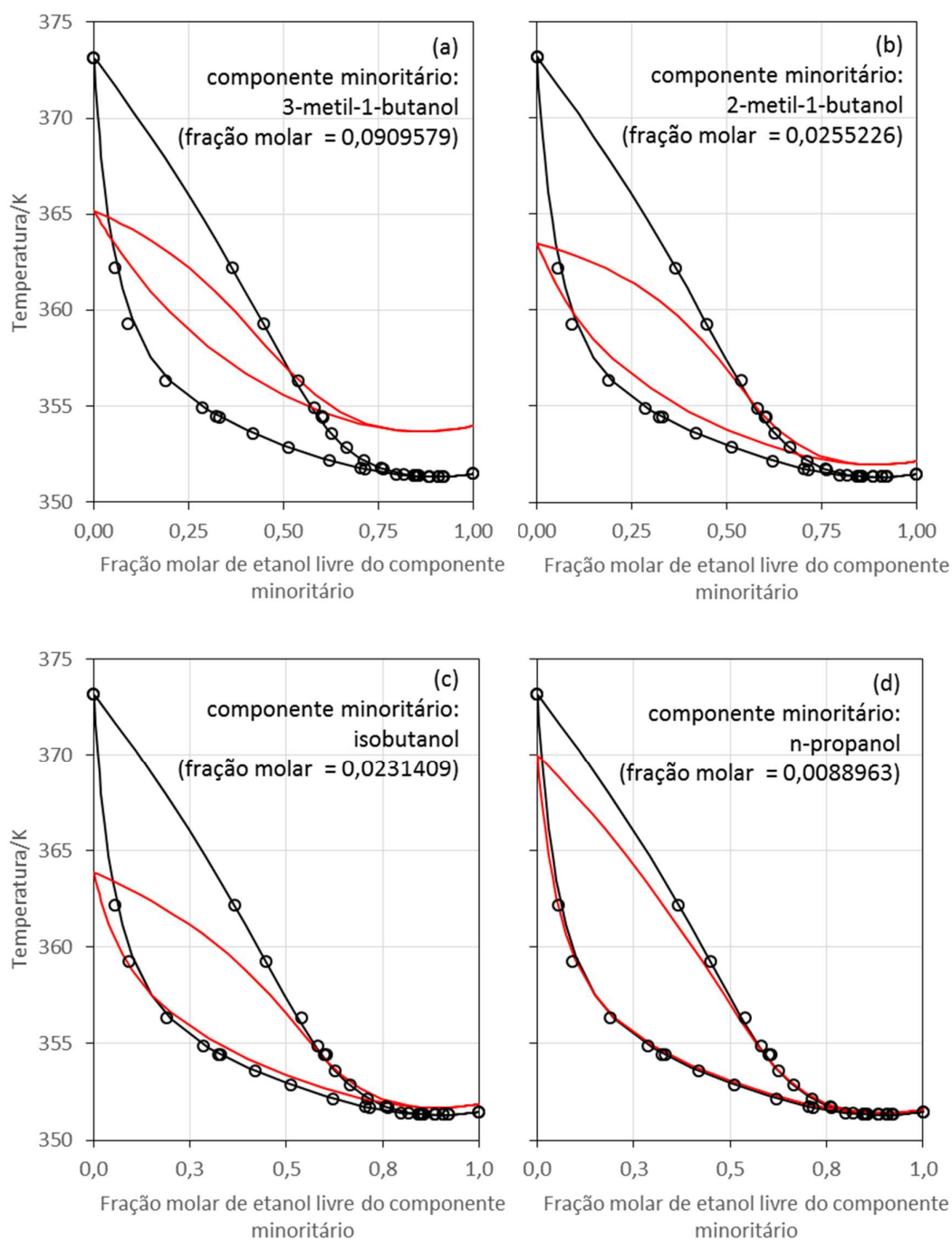
Os diagramas T_{xy} para os ácidos acético e propanóico também foram calculados pela equação de Raoult modificada (equação 8), apesar do emprego do modelo de Hayden O'Connell para o cálculo dos coeficientes de fugacidade ser mais apropriado para cálculos de ELV de sistemas contendo ácidos orgânicos como indicado por Poling, Prausnitz e O'Connell (2000, p.5.10-5.12). Da mesma forma, o diagrama T_{xy} para o gás carbônico também foi calculado pela equação de Raoult modificada (equação 8), mesmo sendo a lei de Henry a abordagem mais apropriada para cálculos de ELV de gases diluídos em líquidos (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2000, p.8.111).

A Figura 7 (p.73) apresenta os diagramas T_{xy} dos componentes minoritários (n-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol) para os quais as curvas T_{xy} apresentaram desvio significativo. Os diagramas dos demais componentes se encontram no Apêndice A (Figura 96, p.209).

Metanol não causou diferença importante entre as curvas, contudo ele também foi escolhido por ser mais volátil que o etanol e ser o principal contaminante da corrente de etanol hidratado. Os ácidos orgânicos não apresentaram influência perceptível no ELV do sistema binário etanol-água. E, apesar de o gás carbônico ter diminuído a temperatura da curva de equilíbrio no diagrama T_{xy} , não influenciou o diagrama xy (Figura 96.d.2, no Apêndice A, p.209). Na coluna de destilação, o gás carbônico pode ser considerado como um gás inerte que não muda sua vazão ao percorrer o primeiro conjunto de colunas "D", "A1" e "A" (Figura 1, p.51).

Diante das condições de pressão e temperatura (Tabela 1, p.56) e dos componentes selecionados nesta seção, analisa-se, daqui em diante, termo a termo da equação "gama-fi", validando ou não as simplificações da lei de Raoult modificada e comparando o desempenho dos modelos.

Figura 7. Diagramas T_{xy} para etanol-água-componente minoritário selecionado a 1,013 bar: (○) dados experimentais do sistema binário água-etanol a 1,013 bar de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993); (—) curva calculada sem presença do componente minoritário; (—) curva calculada com presença do componente minoritário.



Fonte: elaborada pela autora.

3.3 PRESSÃO DE VAPOR

Poiling, Prausnitz e O'Connell (2000, p.7.5 e 7.13) recomendam utilizar a equação de Wagner pela sua larga faixa de aplicação (se os parâmetros estão disponíveis) e utilizar as equações de Antoine dentro da faixa de temperatura dos dados experimentais em que os parâmetros foram estimados. Existem muitos outros modelos como a correlação do *Chemical Engineering and Materials Research Information Center* (CHERIC) com parâmetros facilmente acessíveis.

Dessa forma, pela fácil disponibilidade dos parâmetros, a equação de Antoine (Antoine, 1888³, citado por Thomson, 1946), a equação de Antoine estendido (*Design Institute for Physical Properties* - DIPPR), a equação de Wagner (1973) e a correlação do CHERIC foram escolhidas para uma análise comparativa apresentada adiante.

O Quadro 2 apresenta características dos modelos para cálculo da pressão de vapor (P^{vp}) analisados. Suas equações se encontram no Apêndice B. Para o HMF, foi utilizada a abordagem preditiva de Ambrose e Walton (1989)⁴, modificação da correlação de Lee e Kesler (1975)⁵, indicada por Perry e Green (2008), calculando as propriedades PVT críticas por Joback (1989)⁶ e o fator acêntrico pela própria correlação de Ambrose e Walton (1989)⁴.

Quadro 2. Modelos para cálculo da pressão de vapor.

| Nome | Conceitos envolvidos | Limitações |
|--------------------------------|---|---|
| Equação de Antoine (1888) | Equação de Clausius-Clapeyron. Parâmetros estimados através de dados experimentais. | Condições dos dados experimentais. |
| Equação de Wagner (1973, 1977) | Método estatístico. Polinômio com parâmetros estimados através de dados experimentais. | Número grande de parâmetros. |
| Equação de Antoine Estendido | Equação de Antoine com termos adicionados. Parâmetros estimados através de dados experimentais. | Para temperaturas baixas é necessário desprezar os termos adicionados. Condições dos dados experimentais. |
| Correlação do CHERIC | Empírico. Análise dos dados experimentais de pressão de vapor | Condições dos dados experimentais. |

Fonte: Poling, Prausnitz e O'Connell (2000), Thomson (1946), DIPPR, NIST e CHERIC.

³ Antoine, C.: Compt. rend. 107, 681 (1888). Antoine, C.: Compt. rend. 107, 836 (1888). Antoine, C.: Compt. rend. 107, 1143-5 (1888).

⁴ Ambrose, D.; Walton, J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. *Pure and Applied Chemistry*, v.61, n.8, p.1395-1403, 1989.

⁵ Lee, B.I.; Kesler, M.G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v.21, n.3, p.510-527, 1975.

⁶ Joback, K.G. M.S. *Designing molecules possessing desired physical property values*. Thesis in Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., June 1989.

A Tabela 5 apresenta previsões de pressões de vapor calculadas pela equação de Antoine estendida nos valores de temperatura máximo e mínimo, e valores médios dos desvios absolutos entre os valores calculados e experimentais da pressão de vapor para os quatro modelos avaliados.

Tabela 5. Pressões de vapor calculadas pela equação de Antoine estendida em temperaturas máxima e mínima, e médias dos desvios absolutos (bar) entre os valores calculado e experimental da pressão de vapor para as substâncias de interesse para os quatro modelos avaliados.

| Substância | $P_{i,calc}^{vap}$ (/bar) - calculado pela equação de Antoine estendida | | médias de $ \Delta P_{i,calc}^{vap} $ (/bar) | | | | Ref.* (n. de pts) |
|-----------------|---|-----------------------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| | Temperatura mínima (/K) | Temperatura máxima (/K) | Antoine | Antoine estendida | Wagner | CHERIC | |
| água | 0,0623 (T=310) | 3,2974 (T=410) | 0,0037 | 0,0004 | 0,0004 | 0,0000 | 1 (13) |
| metanol | 0,3046 (T=310) | 5,8339 (T=390) | 0,0206 | 0,0043 | 0,0025 | 0,0066 | 1 (11) |
| etanol | 0,1526 (T=310) | 6,9229 (T=410) | 0,0208 | 0,0055 | 0,0034 | 0,0120 | 1 (28) |
| n-propanol | 0,4441 (T=310) | 2,0282 (T=390) | 0,0029 | 0,0040 | 0,0060 | 0,0102 | 1 (26) |
| isobutanol | 0,0584 (T=310) | 1,4028 (T=390) | 0,0008 | 0,0050 | 0,0019 | 0,0065 | 1 (24) |
| álc. amílico | 0,0113 (T=310) | 0,6185 (T=390) | 0,0199 | 0,0161 | 0,0199 | 0,0080 | 2 (15) |
| álc. isoamílico | 0,1069 (T=310) | 0,6112 (T=390) | 0,0157 | 0,0086 | 0,0162 | 0,0068 | 2 (9) |
| furfural | 0,0100 (T=350) | 0,2528 (T=390) | 0,0135 | 0,0119 | 0,0121 | 0,0121 | 1(2); 4(2) |
| HMF** | $2,2 \cdot 10^{-6}$ (T=350) | $6,2 \cdot 10^{-5}$ (T=390) | ** | ** | ** | ** | 5(7) |
| MEG | 0,0056 (T=350) | 0,1193 (T=410) | 0,0010 | 0,0010 | 0,0010 | 0,0012 | 1(5); 3(9) |
| glicerol | $4,2 \cdot 10^{-5}$ (T=350) | 0,0028 (T=410) | 0,0007 | $6,8 \cdot 10^{-5}$ | $8,2 \cdot 10^{-5}$ | $2,4 \cdot 10^{-5}$ | 1 (1) |
| | | média | 0,0100 | 0,0057 | 0,0063 | 0,0063 | |

* Referência dos dados experimentais: 1 – Perry e Green (2008); 2 - Čenský et al. (2010); 3 – Ambrose e Hall (1981); 4 – Bendiaf et al. (2014); Verevkin et al. (2009). ** valores estimados segundo Ambrose e Walton (1989) citado em Perry e Green (2008).

Fonte: elaborada pela autora.

A equação de Antoine estendida foi mais precisa apesar dos valores significativos dos desvios dos álcoois amílico e isoamílico e furfural, uma tendência observada em todas as equações. É válido ressaltar que os desvios para todas as substâncias menos voláteis alcançam mesma ordem de grandeza. Valores das médias dos desvios próximos a zero devem ser considerados com cautela, pois eles podem indicar que os parâmetros utilizados foram estimados utilizando o mesmo conjunto de dados experimentais. Se este for o caso, daria uma tendência indesejável à análise. Contudo, a literatura (banco de dados do Aspen Plus, Poling et al., 2000; página eletrônica de CHERIC) não esclarece quais foram os conjuntos de dados experimentais empregados na estimação dos parâmetros.

A média dos desvios entre os valores experimentais de pressão de vapor do HMF de Verevkin et al. (2009) e os valores calculados por esse método foi igual a $2,1 \cdot 10^{-4}$ bar. O valor é baixo, entretanto, chega a ser da mesma ordem de grandeza

que os dados experimentais e até duas ordens de grandeza maior que os valores calculados. Utilizando a correlação sugerida pelo mesmo trabalho de Verevkin et al. (2009), as pressões mínima e máxima calculadas foram $1,1 \cdot 10^{-4}$ e $0,0017$ bar e o valor da média é igual a $2,6 \cdot 10^{-6}$ bar (duas ordens de grandeza menor). Apesar disso, optou-se pela abordagem preditiva por ser menos tendenciosa.

3.4 FATOR DE CORREÇÃO DE POYNTING

A abordagem “gama-fi” (equação 7) mostra que o fator de correção de Poynting corrige a pressão de saturação da substância pela pressão do sistema e a equação 6 sugere que valores maiores que a unidade indicam maior fugacidade da substância na pressão do sistema que na pressão de saturação a uma temperatura estabelecida.

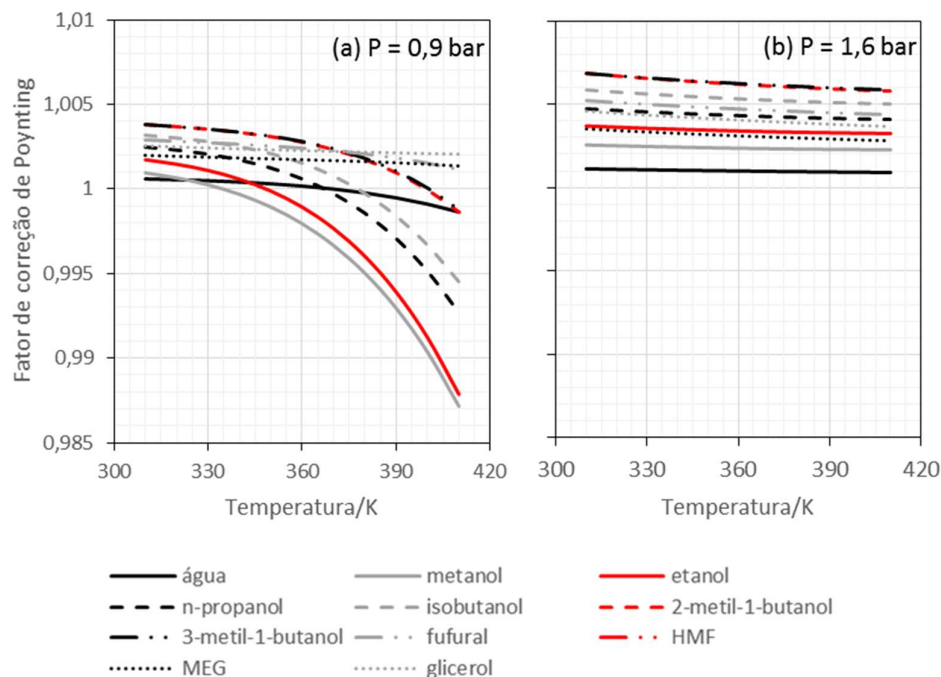
Neste tópico verifica-se a simplificação do fator de correção de Poynting a unidade. Para isso, ele foi calculado utilizando a equação fornecida pelo DIPPR para determinação do volume molar, exceto para o HMF, cujo volume molar foi calculado pela correlação de estados correspondentes de dois parâmetros de Lydersen, Greenkorn e Hougen(1955)⁷ citado por Smith, van Ness e Abbott (2005, p.109-110). As equações são apresentadas sucintamente no Apêndice B.

A Figura 8 (p.77) mostra que o fator de correção de Poynting de todas as substâncias avaliadas segue o mesmo comportamento à pressão de 0,9 e 1,6 bar, decrescem com a temperatura e crescem com a pressão como esperado. Substâncias mais voláteis, como metanol e etanol, se distanciaram consideravelmente da unidade à menor pressão e maiores temperaturas, e substâncias menos voláteis, como os álcoois de cadeia mais longa à maior pressão. Os valores mais distantes da unidade são 0,987 a 410 K e 0,9 bar para metanol e 1,007 a 310 K e 1,6 bar para 3-metil-1-butanol.

Contudo, é importante observar que, na coluna de destilação, pressão e temperatura crescem no sentido do topo para o fundo. Desse modo, o processo de concentração de etanol é melhor representado pelo lado esquerdo da Figura 8.a e pelo lado direito da Figura 8.b, em condições em que o fator de correção de Poynting está mais próximo à unidade (desvio positivo menor que 0,007) podendo ser desprezado na simulação do processo.

⁷ Lydersen, A.L.; Greenkorn, R.A.; Hougen, O.A. *Generalized thermodynamic properties of pure fluids. Engineering Experiment Station Report 4*. College of Engineering, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 1955. 99 p.

Figura 8. Fator de correção de Poynting calculando o volume molar pela equação fornecida pelo DIPPR para a faixa de temperatura e pressões mínima (a) e máxima (b) consideradas*.



* As pressões de vapor foram calculadas de acordo com o tópico 3.3.
Fonte: elaborada pela autora.

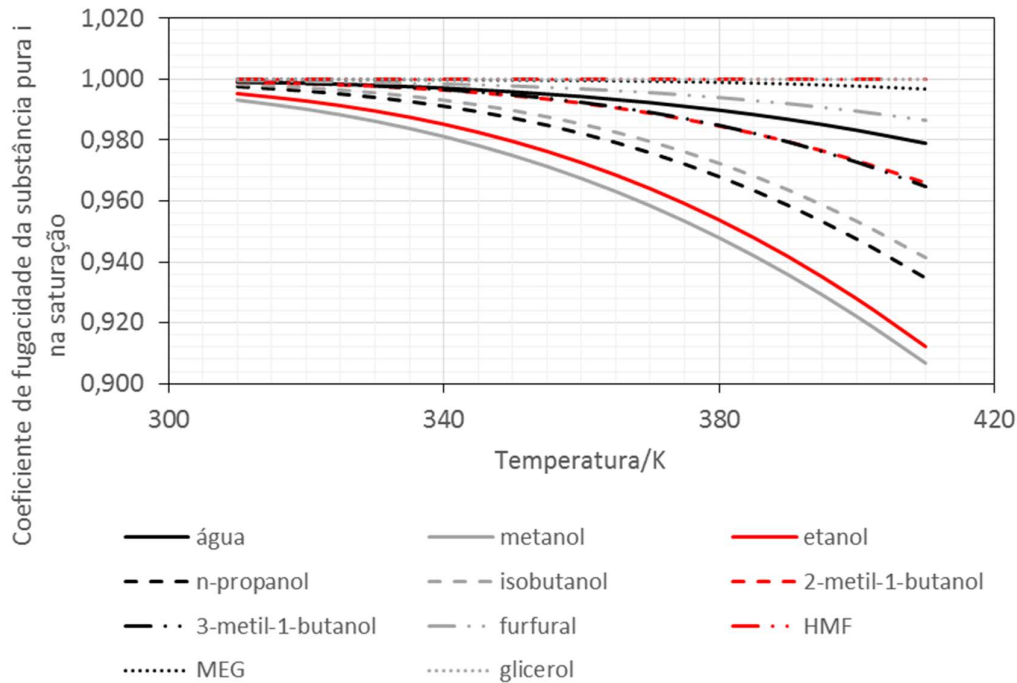
3.5 COEFICIENTE DE FUGACIDADE

O coeficiente de fugacidade é definido como sendo a razão entre a fugacidade (pressão efetiva) e a pressão do sistema (ou pressão parcial do componente na mistura) a uma determinada condição de energia (Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999, p.34), indicando o distanciamento da idealidade (uma vez que a fugacidade é igual a pressão do sistema para gases ideais).

Para resolver a equação 7 (“gama-fi”), o coeficiente de fugacidade da substância i pura na pressão de saturação (ϕ_i^{sat}) e o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura na fase vapor ($\hat{\phi}_i^V$) foram estimados segundo a equação de estado cúbica de Soave (1972) sendo a regra de mistura a indicada no mesmo trabalho, a média ponderada pela fração molar (Apêndice B).

A Figura 9 (p.78) mostra a relação entre o coeficiente de fugacidade da substância pura na saturação e a temperatura para cada substância de estudo. Metanol e etanol apresentaram valores mais distantes da unidade (desvio maior que 0,8), contudo vale lembrar que eles estão localizados mais ao topo das colunas onde a temperatura é menor.

Figura 9. Coeficiente de fugacidade do componente puro na saturação calculado pela equação de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong para a faixa de temperatura considerada*.



* As pressões de vapor foram calculadas de acordo com o tópico 3.3.

Fonte: elaborada pela autora.

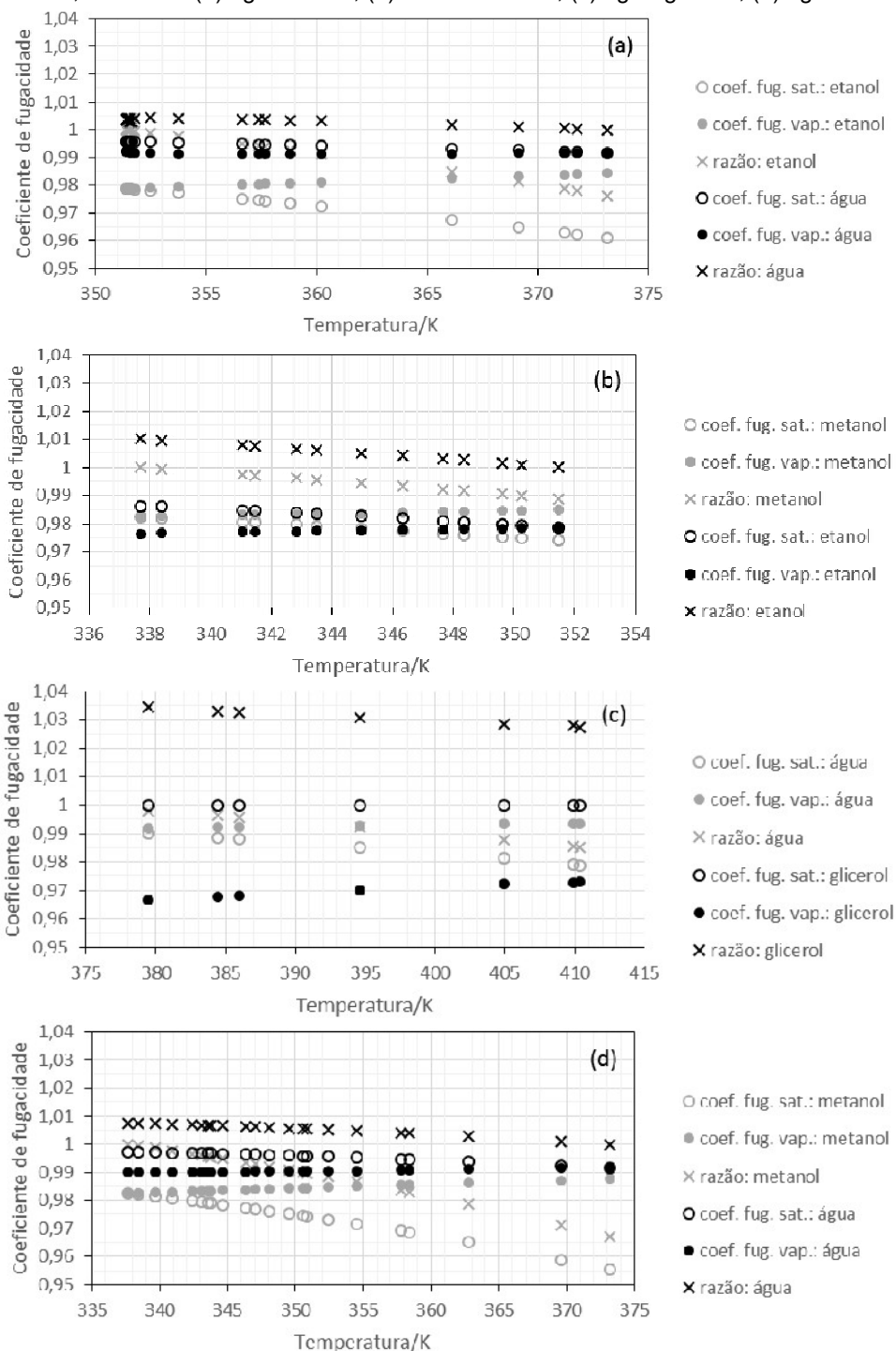
Contudo, a equação 7 (“gama-fi”) considera a razão entre os coeficientes de fugacidade da substância pura na saturação e do componente na fase vapor da mistura ($\phi_i^{sat}/\hat{\phi}_i^V$). Desse modo, a Figura 10 ilustra o comportamento dessa razão em quatro sistemas: o sistema hidroalcolóico por ser o principal equilíbrio de interesse do trabalho; duas substâncias com coeficientes de saturação distantes da unidade (metanol e etanol); duas substâncias com coeficientes de saturação próximos à unidade (água e glicerol); e outras duas substâncias, uma com coeficiente de saturação mais próxima à unidade e outra mais distante (água e metanol).

A razão $\phi_i^{sat}/\hat{\phi}_i^V$ variou entre 0,965 a 373 K para o sistema água-metanol (Figura 10.d) e 1,035 a 379 K para o sistema água-glicerol (Figura 10.c).

No processo de concentração de etanol, metanol sempre se localizará em maiores concentrações na região mais ao topo das colunas o que tornaria a razão entre os coeficiente de fugacidade mais próximo a um. No processo de desidratação, glicerol estaria concentrado na fase líquida em todo processo de desidratação, tendo pressão de vapor muito menor que a pressão do sistema. Dessa forma, mesmo que a razão $\phi_i^{sat}/\hat{\phi}_i^V$ do glicerol, entre 1,03 e 1,04, multiplicada pelo fator de correção de Poynting do glicerol maior que um (Figura 8, p.77) fosse distante da unidade, ela não

seria significativa o suficiente comparada à razão P_i^{vap}/P na equação 7 (“gama-fi”) nas condições do processo.

Figura 10. Coeficiente de fugacidade do componente puro na saturação (ϕ_i^{sat} : coef. fug. sat.), do componente da mistura na fase vapor ($\hat{\phi}_i^V$: coef. fug. vap.), e a razão entre eles para quatro sistemas binários a 1,0133 bar*: (a) água-etanol; (b) metanol-etanol; (c) água-glicerol; (d) água-metanol.



* As pressões de vapor foram calculadas de acordo com o tópico 3.3. Conjunto de dados de ELV experimentais número: 116, 189, 291 e 227 (Tabela 27 do Apêndice D, p.223).

Fonte: elaborada pela autora.

Para a simulação dos processos de concentração e desidratação, dessa forma, a equação 7 (“gama-fi”) pode ser reduzida à equação 8 (Lei de Raoult modificada). Contudo, até o fim do trabalho, a equação 7 (“gama-fi”) foi empregada, uma vez que o intuito foi revalidar ou reestimar parâmetros a partir de um conjunto de dados que nem sempre estavam nas condições do processo.

3.6 COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Este tópico 3.6 contempla o último termo da equação “gama-fi” (equação 7), o coeficiente de atividade do componente i , γ_i . Rearranjando a equação 5, o coeficiente de atividade do componente i numa solução (mistura monofásica), por definição, é expresso por

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L / f_i^o}{x_i} \quad (12)$$

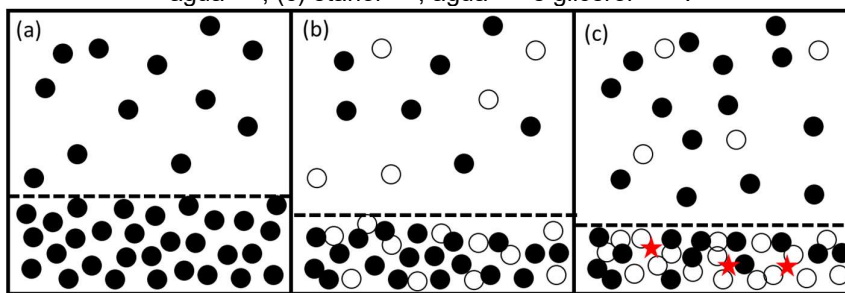
em que \hat{f}_i^L é a fugacidade da espécie i na solução, f_i^o é a fugacidade da substância pura i nas mesmas condições da solução, e x_i é a fração molar da espécie i na solução.

A razão entre as fugacidades da equação 12 é a atividade do componente i , a_i , e relaciona a energia livre de Gibbs do componente i na solução e a energia livre de Gibbs desse componente quando puro (quando o estado padrão adotado é o da substância pura nas mesmas condições da solução: $RT \ln a_i = \bar{G}_i - G_i$). A atividade do componente i é igual a fração molar quando a solução é ideal, ou seja, quando as forças das interações entre as espécies que compõem a solução são equivalentes às de uma substância pura. Dessa forma, o coeficiente de atividade representaria o distanciamento do comportamento ideal (a não idealidade) da energia livre de Gibbs da espécie i na solução.

A Figura 11 (p.81) ilustra o desvio do comportamento ideal do etanol com água e da solução hidroalcoólica com glicerol. O comportamento não ideal é representado no esquema pela “aglomeração” das partículas devido às diferentes forças intermoleculares em ação, neste caso, de atração (ligações de hidrogênio e London).

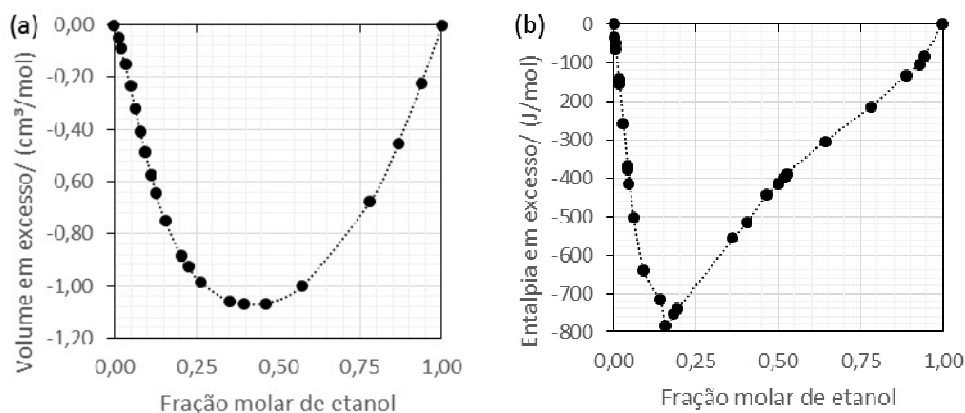
De fato, a Figura 12.a e a Figura 12.b (p.81) mostram a redução da entalpia e do volume molar quando etanol e água se misturam, indicando uma reorganização das moléculas resultado de suas interações.

Figura 11. Ilustração do equilíbrio líquido-vapor de três sistemas: (a) etanol puro - ●; (b) etanol - ●, água - ○; (c) etanol - ●, água - ○ e glicerol - ★.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 12. Volume (a) e entalpia (b) em excesso da solução água-etanol a 25°C.



Fonte: Dados experimentais de volume em excesso de Grolier e Wilhelm E.(1981) e de entalpia em excesso de Belousov e Makarova (1970, p.101-107).

3.6.1 Modelos de coeficiente de atividade

De acordo com Tester e Modell (1997, p.474), existem várias abordagens do comportamento não ideal de uma solução pelos modelos de coeficiente de atividade. Neste trabalho, devido ao sistema em estudo (tópico 2.4.2, p.56) ser formado por uma mistura multicomponente e complexa (do ponto de vista de existir diferentes forças intermoleculares presentes ao mesmo tempo), optou-se por adotar modelos que incorporam cinco suposições:

- Composição local: a nível molecular, a concentração dos componentes em uma região específica da solução não seria aleatória;
- Diferença de tamanho molecular: a composição local é função do tamanho e forma de cada espécie;
- Diferença de tipos de interações entre as espécies: a energia livre de Gibbs de excesso é constituída por um somatório de contribuições;

- Extensão para interações multicomponentes: considera-se que o valor final é um somatório de cada interação binária entre todos os componentes da mistura pesada pela concentração do binário;
- Contribuição de grupos: cada espécie é formada por grupos funcionais, dessa forma, assume-se que o sistema é formado não por moléculas, mas por grupos funcionais.

Desse modo, foram os escolhidos para analisar a sensibilidade do cálculo de equilíbrio líquido-vapor em relação ao coeficiente de atividade os modelos: UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient* de Abrams e Prausnitz, 1975); UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients* de Fredenslund, Gmehling e Rasmussen, 1977); UNIFAC-Do ou UNIDMD (*UNIFAC -Dortmund* de Weidlich e Gmehling, 1987; Gmehling, Li e Schiller, 1993); e F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient* de Soares e Gerber, 2013, e Soares et al., 2013), utilizando os parâmetros disponíveis no banco de dados APV82 PURE28 do DIPPR contido no simulador Aspen Plus® para os três primeiros modelos e os parâmetros dos artigos originais para o F-SAC. Os sistemas eletrolíticos, envolvendo sais dissociados (cloreto de cálcio e acetato de potássio), são abordados no Apêndice C.

Todos os quatro modelos contemplam as cinco suposições anteriores, a exceção do modelo UNIQUAC, sem abordagem de contribuição de grupos, que foi selecionado para comparação, pois a formulação dos três outros modelos surgiram dele. Os três primeiros modelos são muito aplicados pela literatura (Gmehling, 2009) e são apresentados sucintamente no Apêndice B. O modelo F-SAC possui a grande vantagem de precisar de uma quantidade menor de parâmetros de interação, e, em resumo, sua origem é resultado da combinação de conceitos contidos no desenvolvimento de dois modelos de coeficiente de atividade: o modelo UNIDMD (*UNIFAC -Dortmund* de Weidlich e Gmehling, 1987; Gmehling, Li e Schiller, 1993) e COSMO-SAC (*COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient* de Lin e Sandler, 2002). Este modelo é apresentado no tópico 3.6.3 a seguir.

3.6.2 O modelo F-SAC

O modelo F-SAC (Soares e Gerber, 2013), também como o modelo UNIQUAC e os demais aqui avaliados, descreve o coeficiente de atividade como um somatório de contribuições:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (13)$$

sendo γ_i^{comb} um termo combinatorial (entrópico) representando a influência do tamanho e forma da espécie i de cada substância pura sobre o arranjo espacial das várias espécies na solução, e γ_i^{res} um termo residual (entálpico) representando a energia das interações entre as espécies, as forças de atração e repulsão.

O termo combinatorial é tal qual a do UNIDMD (Apêndice B), dependendo somente da composição do sistema e tamanho e forma das moléculas. A formulação deste termo combinatorial do UNIDMD foi apresentada por Weidlich (1985)⁸ apud Weidlich e Gmehling (1987) que introduziu um termo empírico (3/4) à fração molar de volume de Van der Waals do termo combinatorial do modelo UNIFAC após otimização de coeficientes de atividade a diluição infinita de várias misturas de hidrocarbonetos e/ou álcoois. O modelo UNIFAC de Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977) é resultado da aplicação do conceito de contribuição de grupos na determinação dos parâmetros de área e volume de Van der Waals das substâncias do modelo UNIQUAC, obtendo-os pelos somatórios de áreas e volumes, respectivamente, dos grupos funcionais que formam cada substância.

No modelo UNIQUAC, Abrams e Prausnitz (1975) aproximaram o número de configurações das substâncias a nível molecular em torno de uma espécie ao fator combinatorial de Staverman (1950)⁹ para misturas de moléculas de tamanhos e formas diferentes mas sem forças de atração, considerando uma condição atérmica. O termo teve origem na teoria quase-química de Guggenheim para misturas não aleatórias que representa um líquido por um *lattice* (reticulado) tridimensional de sítios *lattice* igualmente espaçados (Guggenheim, 1952¹⁰, apud Abrams e Prausnitz, 1975).

O termo residual recupera da teoria COSMO (*CONductor-like Screening MOdel*, de Klamt e Schüürmann, 1993) o conceito de blindagem dielétrica de uma espécie (Figura 13.a, p.84), isto é, quando se submete uma espécie a um condutor perfeito (campo elétrico nulo), determinando para tal situação sua cavidade (superfície acessível). O resultado é um perfil (de probabilidade) de densidade de carga elétrica da espécie, $p(\sigma)$, como mostra a curva da Figura 14 (p.85).

Utiliza também a estratégia do COSMO-RS (*COSMO-for Real Solvents*, de Klamt, 1995, e Klamt et al., 1998), de considerar a variação da energia de solvatação

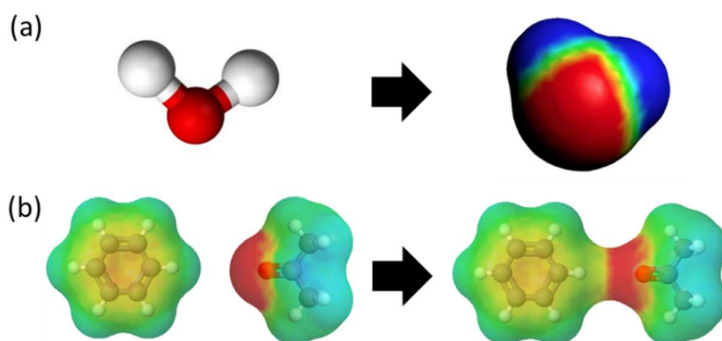
⁸ Weidlich, U. Dissertation, University of Dortmund, Dortmund, 1985.

⁹ Staverman, A. J., The entropy of high polymer solutions". *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v.69,p.163, 1950.

¹⁰ Guggenheim, E.A. *Mixtures*. Clarendon Press, Oxford, 1952.

de um soluto em um solvente como a variação de energia para restaurar a carga de um soluto na solução e nele mesmo. Esta variação de energia de restauração é dada pelo somatório da variação de energia a cada dois segmentos de superfície em contato (um de cada espécie). E por último, esta interação entre dois segmentos é resultante da comparação das energias dos dois segmentos quando, separadamente, têm contato inicial com um condutor perfeito (Figura 13.b).

Figura 13 Ilustração do processo de: (a) blindagem da molécula de água resultando numa densidade de carga pela superfície acessível; (b) interação entre segmentos entre as moléculas de benzeno e acetona com o condutor parcialmente excluído.



Fonte: Software for Chemistry & Materials; Soares e Gerber (2013).

Por fim, seguiu o modelo COSMO-SAC (COSMO-Segment Activity Coefficient baseado no COSMO e COSMO-RS), em que se calcula a contribuição residual como a diferença entre a energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução s e para restaurar a carga no líquido puro i :

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{\beta (\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT} \quad (14)$$

sendo β um fator empírico igual a 1 como na formulação original de Lin e Sandler (2002), e $\Delta G_{i/s}^{*res}$ a energia livre de Gibbs para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução obtida pelo somatório das contribuições de cada segmento com densidade de carga σ_m :

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \cdot \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (15)$$

em que n_i é o número total de segmentos da molécula i e $p_i(\sigma_m)$ é a probabilidade de encontrar um segmento com densidade de carga σ_m na superfície da molécula i . O coeficiente de atividade do segmento de densidade de carga σ_m no solvente s , $\Gamma_s(\sigma_m)$, é obtido, iterativamente, por:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n) \cdot \Gamma_s(\sigma_n) \cdot \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (16)$$

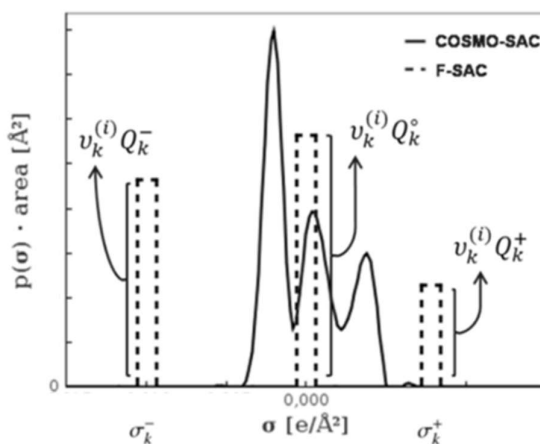
em que a energia para obter um par de segmentos com carga a partir de um par neutro ΔW é calculado por

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \left(\frac{\alpha'}{2}\right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + \frac{E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)}{2} \quad (17)$$

sendo α' a constante de desajuste energético avaliada em 8544,6 kcal.Å⁴/mol.e² resultado de $\alpha' = 0,64 \cdot 0,3 \cdot \pi \cdot r_{ef}^2$ com o raio de contato padrão r_{ef} assumido 1,07 Å. O termo $E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)$ corresponde aos efeitos das ligações de hidrogênio adicionado por Klamt et al. (1998).

O modelo F-SAC se diferencia do modelo COSMO-SAC na obtenção do perfil de densidade de carga, $p(\sigma)$. A quantidade de carga de uma espécie, antes estabelecida pelo modelo COSMO-SAC como a integral da função de probabilidade de densidade de carga $p(\sigma)$ multiplicado pela área do segmento, no modelo F-SAC, passa a ser calculada como o somatório dos perfis de densidade de carga de cada subgrupo funcional k presente na espécie, $p_k(\sigma)$, representado de forma descontínua, isto é, dividido em três tipos de segmentos de carga: positiva, neutra e negativa (Figura 14).

Figura 14. Ilustração do perfil de densidade de carga para o grupo funcional k , $p_k(\sigma)$: para o COSMO-SAC (curva) e para o modelo F-SAC (barras).



Fonte: adaptado de Soares e Gerber (2013).

Conseqüentemente, o perfil σ para cada espécie i se torna o somatório dos perfis do subgrupos presentes:

$$p_i(\sigma) = \sum_k v_k^{(i)} \cdot p_k(\sigma) \quad (18)$$

e o perfil de densidade de carga do subgrupo funcional k , $p_k(\sigma)$, é dado por:

$$p_k(\sigma) = \{(\sigma_k^-, Q_k^-); (0, Q_k^0); (\sigma_k^+, Q_k^+)\} \quad (19)$$

sendo três parâmetros empíricos (ajustados com base em dados experimentais): Q_k^+ (área absoluta do subgrupo funcional k com carga positiva), Q_k^- (área absoluta do subgrupo funcional k com carga negativa) e σ_k^+ (densidade de carga do segmento positivo do subgrupo funcional k). A área neutra Q_k^0 é calculada ($Q_k^0 = Q_k - Q_k^+ - Q_k^-$) como a densidade de carga do segmento negativo ($\sigma_k^- = (carga_k - \sigma_k^+, Q_k^+)/Q_k^-$).

Esses parâmetros, na verdade, são estimados para cada grupo n (conjunto característico de subgrupos) tornando-se Q_n^+ , Q_n^- e σ_n^+ , e o que identificaria cada subgrupo k seria a área neutra Q_k^0 função da área superficial de van der Waals do subgrupo k . Contudo, neste trabalho e diferente do artigo original, é importante ressaltar que houve uma troca de parâmetros empíricos estimados: o parâmetro Q_n^- pelo parâmetro Q_k^0 para obrigar que a área superficial total de cada subgrupo Q_k fosse positiva independente de quaisquer valores das áreas de cargas positiva, neutra ou negativa. E, assim como em Soares et al. (2013), o parâmetro $E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)$ da equação 17, foi determinado empiricamente para cada dupla doador-receptor de próton, desta vez, de cada grupo n . Cada sítio doador-receptor possui área idêntica à área de contato de raio padrão r_{ef} , e essa área é descontada das áreas negativa e positiva de cada subgrupo k para sítio doador e sítio receptor, respectivamente.

3.6.3 Avaliação de modelos de coeficiente de atividade

A avaliação, de maneira geral, dos modelos de coeficiente de atividade (UNQUAC, UNIFAC, UNIDMD e F-SAC) foi resultado da comparação entre valores calculados e medidas experimentais de TP_{xy} de sistemas binários e ternários disponíveis da literatura (Tabela 27 do Apêndice D, p.223) que envolvessem as substâncias selecionadas no tópico 3.2 (p.71). Não foram considerados nessa avaliação os sistemas com furfural e hidroximetilfurfural, bem como os eletrolíticos, com cloreto de cálcio e acetato de potássio, pela falta de parâmetros e dados experimentais. Eles são avaliados posteriormente (tópico 5.3.2, p.173, e tópico 5.3.3, p.195, respectivamente)

A fim de não reduzir a quantidade de dados disponíveis na literatura, optou-se por utilizar todos os dados experimentais recolhidos em quaisquer pressão e temperatura, exceto por aqueles em que a temperatura estava fora da faixa de parâmetros do modelo de pressão de vapor (sistemas 69, 70 e 257) e pelos que apresentavam comportamento anormal como grande oscilação nos diagramas T_{xy} ,

P_{xy} ou xy , (sistemas 14, 84, 85, 89, 93, 142, 150). Também não foram considerados os pontos cuja fração molar na fase líquida ou vapor de qualquer um dos componentes fosse nula ou igual à unidade.

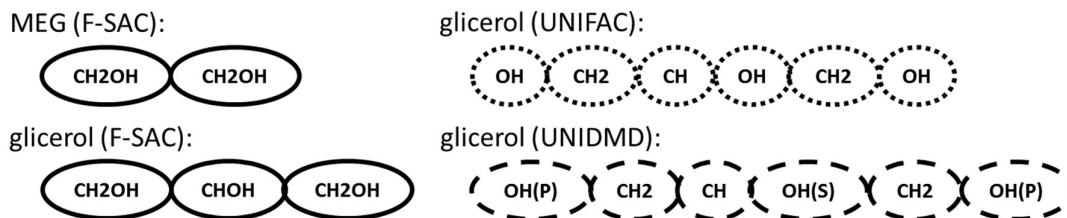
As variáveis analisadas são quatro desvios da propriedade calculada em relação à experimental (equações 9, 10 e 11): da pressão, da fração molar do componente 1 na fase vapor da mistura binária (o equilíbrio foi estimado a partir de rotina de cálculo de pressão de bolha) e do coeficiente de atividade dos dois componentes. Para os dois primeiros desvios, os cálculos de pressão de bolha utilizaram a equação 7 (“gama-fi”), abordagem comum utilizada para estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade (tópico 5.1.5, p.124). Os coeficientes de atividade “experimentais” foram calculados seguindo

$$\gamma_{i,exp} = \frac{\hat{\phi}_i^V \cdot y_{i,P}}{x_{i,P} \cdot \phi_i^{vap} \cdot \phi_i^{sat} \cdot \exp\left(\frac{1}{RT} \int_P^P V_i^L dP\right)} \quad (20)$$

em que todas as propriedades foram calculadas a partir da temperatura, pressão e frações molares experimentais. A pressão de bolha foi calculada segundo algoritmo apresentado por Luyben (2007) atualizando a temperatura pelo método de Newton-Raphson. A temperatura inicial foi calculada pela equação de Antoine que, por proporcionar uma estimativa próxima da solução, possibilitou o uso do método não-linear. Toda programação foi escrita em C++ e executada pela plataforma Code::Blocks. A equação de Antoine estendida foi utilizada para calcular a pressão de vapor, a correlação do DIPPR para o fator de correção de Poynting e a equação cúbica de Soave-Redlich-Kwong para os coeficientes de fugacidade, de acordo com os resultados obtidos nos tópicos anteriores deste capítulo.

Todos os parâmetros dos modelos de coeficiente de atividade foram retirados do banco de dados APV82 PURE28 do DIPPR contido no simulador Aspen Plus®, exceto pelos do modelo F-SAC (retirados de Soares e Gerber, 2013, e Soares et al., 2013). Os parâmetros de interação do modelo UNIQUAC relacionados ao 2-metil-1-butanol não estavam disponíveis na literatura selecionada e, portanto, os parâmetros de seu isômero 3-metil-1-butanol foram utilizados em seus lugares. A literatura dos modelos baseados em contribuição de grupos não indicou a configuração, $v_k^{(i)}$, das moléculas de MEG no modelo F-SAC, e de glicerol em todos os modelos de contribuição de grupos. Dessa forma, utilizando os subgrupos já disponíveis na literatura, as duas moléculas foram construídas como mostra a Figura 15 (p.88).

Figura 15. Construção das moléculas de MEG e glicerol segundo os subgrupos disponíveis na literatura.



Obs.: a ordem dos subgrupos é ilustrativa somente.

Fonte: elaborada pela autora.

A Tabela 6 apresenta as médias dos desvios absolutos das quatro propriedades avaliadas para 4072 pontos experimentais de 282 sistemas binários e 771 pontos experimentais de 28 sistemas ternários (Tabela 27 do Apêndice D, p.223). É importante ressaltar que os resultados reportados pela Tabela 6 são obtidos sem qualquer reparametrização dos modelos, ou seja, utilizando exclusivamente parâmetros publicados nas referências já mencionadas.

Tabela 6. Médias dos desvios absolutos da pressão, da fração molar na fase vapor e do coeficiente de atividade.

| Modelo de γ | UNQUAC | UNIFAC | UNIDMD | F-SAC |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Sistemas binários | | | | |
| $ \Delta P $ /bar | 0,0501 | 0,1167 | 0,1060 | 0,0495 |
| $ \Delta y_1 $ | 0,0120 | 0,0259 | 0,0127 | 0,0121 |
| $ \Delta \gamma_1 $ | 0,2736 | 0,8563 | 0,3419 | 0,2557 |
| $ \Delta \gamma_2 $ | 0,9276 | 1,2570 | 0,5891 | 0,6066 |
| Sistemas ternários | | | | |
| $ \Delta P $ /bar | 0,0419 | 0,0869 | 0,0307 | 0,0246 |
| $ \Delta y_1 $ | 0,0133 | 0,0232 | 0,0124 | 0,0126 |
| $ \Delta y_2 $ | 0,0109 | 0,0197 | 0,0101 | 0,0105 |
| $ \Delta y_3 $ | 0,0105 | 0,0143 | 0,0090 | 0,0092 |
| $ \Delta \gamma_1 $ | 0,0761 | 0,1820 | 0,0688 | 0,0731 |
| $ \Delta \gamma_2 $ | 0,0620 | 0,1555 | 0,0659 | 0,0736 |
| $ \Delta \gamma_3 $ | 0,3635 | 0,3981 | 0,2627 | 0,2006 |

Fonte: elaborada pela autora.

De maneira geral, o modelo F-SAC apresentou os menores desvios, ou desvios próximos àqueles obtidos pelo melhor modelo (UNQUAC ou UNIDMD), e, por outro lado, o modelo UNIFAC teve os maiores desvios. Os desvios para os sistemas ternários foram pequenos, sendo que as médias dos desvios absolutos para as frações molares na fase vapor dos sistemas ternários foram similares aos obtidos por Valderrama, Faúndez e Toselli (2012) para modelos de coeficiente de atividade com três parâmetros de interação para cada par binário de componentes. Isso indica que

é possível a aplicação a sistemas multicomponentes de modelos de parâmetros binários e baseados em contribuição de grupos.

As médias dos desvios absolutos de pressão e fração molar da fase vapor para os sistemas binários estão em faixas inferiores aos desvios dos coeficientes de atividade. Contudo, a média pode ocultar a dispersão dos valores, isto é, uma grande quantidade de pequenos desvios pode compensar desvios significativos.

A Tabela 7 (p.89) apresenta a variância dos desvios das quatro propriedades avaliadas para sistemas binários. Destaca-se uma grande variância nos desvios de coeficiente de atividade, consequência da variedade de sistemas binários estudados e dos valores mais elevados dessa propriedade para binários com grande diferença de volatilidade e com um dos componentes muito diluído – onde os desvios podem ser maiores que em outras faixas de fração molar.

Tabela 7. Variância dos desvios da pressão, da fração molar na fase vapor e do coeficiente de atividade dos sistemas binários.

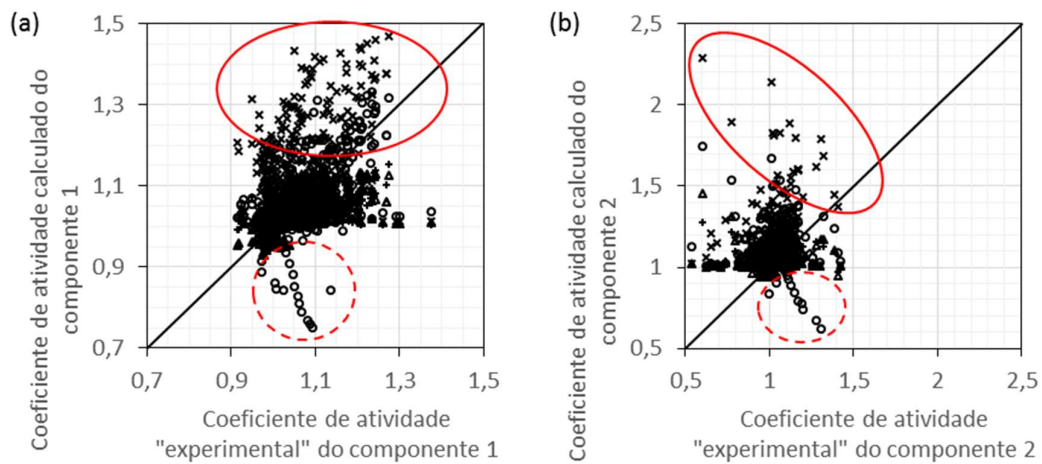
| Modelo de γ | UNQUAC | UNIFAC | UNIDMD | F-SAC |
|--------------------------------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| $\sigma^2(\Delta P)$ | 0,0395 | 0,1552 | 0,2923 | 0,0462 |
| $\sigma^2(\Delta y_1)$ | 0,0008 | 0,0024 | 0,0015 | 0,0010 |
| $\sigma^2(\Delta \gamma_1)$ | 5,3510 | 15,1310 | 5,3751 | 4,8286 |
| $\sigma^2(\Delta \gamma_2)$ | 141,7465 | 229,8261 | 90,1177 | 93,9473 |

Fonte: elaborada pela autora.

Pode-se dividir os dados binários em três grupos: os alcoólicos (Figura 16), os aquosos (Figura 17, p.90), e os com MEG ou glicerol (Figura 18, p.92), sendo estes dois componentes não incluídos nos primeiros dois grupos.

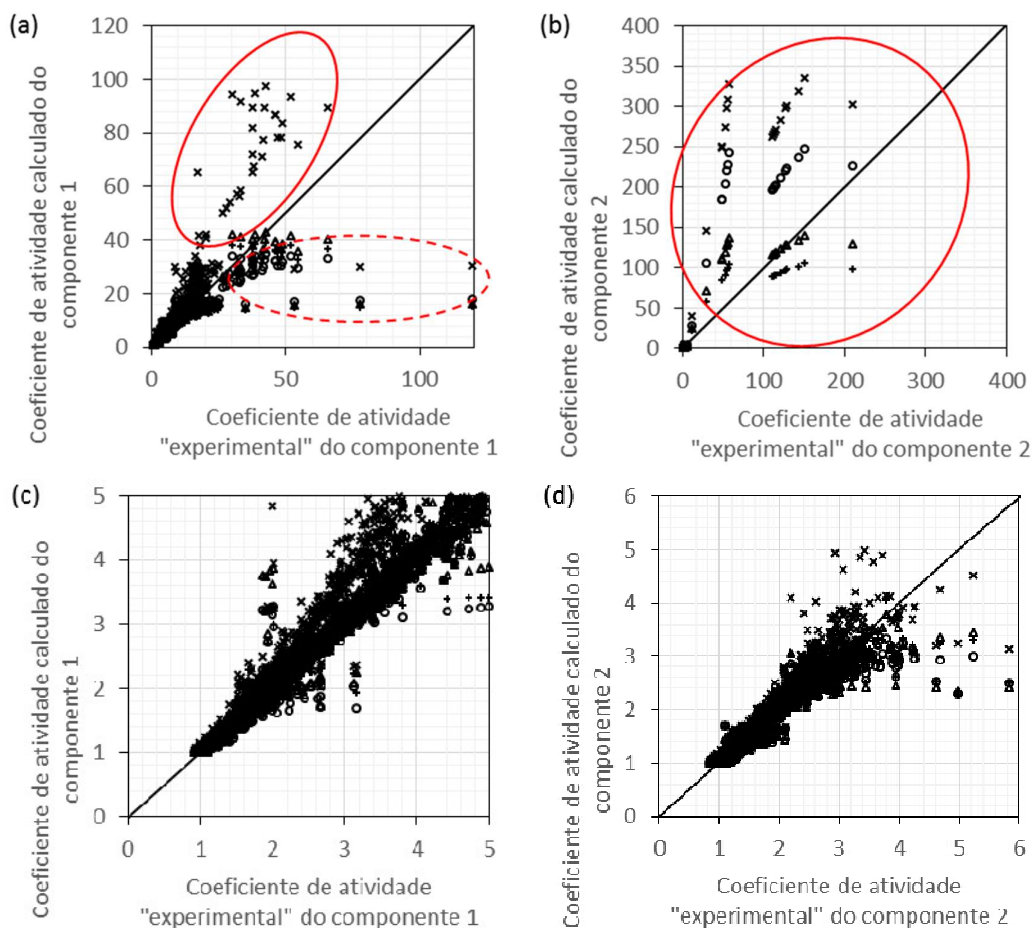
Os desvios das quatro propriedades dos sistemas envolvendo somente álcoois foram os menores, independente do modelo de coeficiente de atividade. Contudo, pode-se destacar da Figura 16 (a, b): um espalhamento de pontos calculados pelo método UNIFAC, que representam sistemas que contêm metanol (círculos em vermelho), e pontos com desvio negativo calculados pelo método UNQUAC que representam os sistemas etanol (1) – 2-metil-1-butanol (2) e etanol (1) – 3-metil-1-butanol (2) (círculos pontilhados em vermelho). Este último resultado foi consequência da utilização dos parâmetros do 3-metil-1-butanol para o 2-metil-1-butanol, e de uma pior estimativa da pressão de vapor para essas substâncias (Tabela 5, p.75).

Figura 16. Coeficiente de atividade calculado pelos modelos UNIQUAC (o), UNIFAC (x), UNIDMD(+) e F-SAC (Δ) em função do coeficiente de atividade experimental para o componente 1 (a) e componente 2 (b) de sistemas alcoólicos.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 17. Coeficiente de atividade calculado pelos modelos UNIQUAC (o), UNIFAC (x), UNIDMD(+) e F-SAC (Δ) em função do coeficiente de atividade experimental para o componente 1 (a e c*) e componente 2 (b e d*) de sistemas aquosos.



** (c,d) é a mesma figura (a,b) com mudança de escala do eixo das ordenadas.

Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 17.a apresenta uma dispersão de pontos para coeficientes de atividade de valores mais altos (círculo em vermelho) que caracteriza o sistema isobutanol (1) – água (2) e quatro pontos em sequência (círculo pontilhado em vermelho) com alto valor do coeficiente de atividade experimental que representam o sistema 1-propanol (1) – água (2) a 101,33kPa em baixas concentrações de 1-propanol da ordem da terceira casa decimal. A dispersão de pontos da Figura 17.b (círculo em vermelho) representa o sistema água (1) – 3-metil-1-butanol (2) em baixas concentrações do álcool.

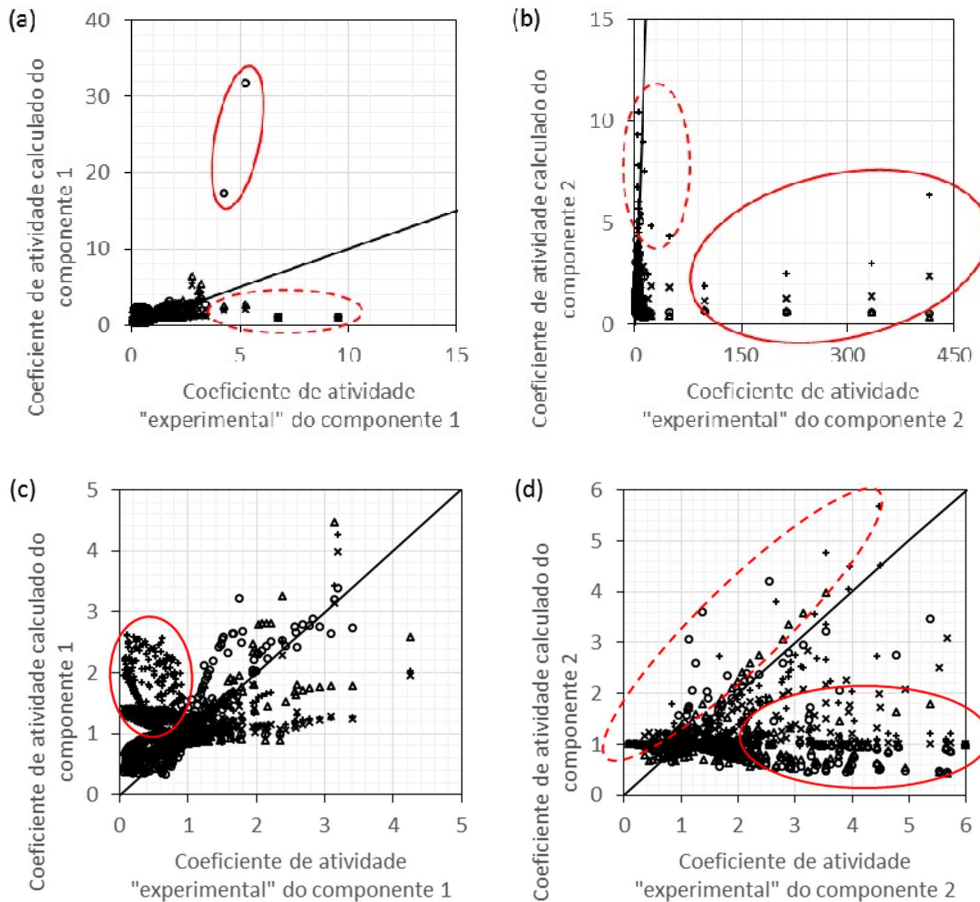
Na Figura 18.a (p.92), os pontos de alto valor do coeficiente de atividade calculado pelo modelo UNIQUAC (círculo em vermelho) representam o sistema 1-propanol (1) – MEG (2) a baixas concentrações de 1-propanol (valor na terceira casa decimal), e os pontos com alto valor do coeficiente de atividade “experimental” (círculo pontilhado em vermelho) representam o sistema água(1) – MEG (2) a baixas concentrações de água. Na Figura 18.c, os pontos que indicam um coeficiente de atividade calculado pelo modelo UNIDMD maior que o “experimental” (círculo em vermelho) representam o sistema água (1) – glicerol (2). Nas Figura 18.b e Figura 18.d, os pontos com altos valores de coeficiente de atividade “experimental” (círculos em vermelho) pertencem ao sistema água (1) – glicerol (2) com concentrações baixas de glicerol, e os pontos que indicam um coeficiente de atividade calculado pelo modelo UNIDMD maior que o “experimental” (círculos pontilhados em vermelho) representam o sistema água (1) – glicerol (2) com concentrações baixas de água. Os altos valores para a propriedade “experimental” devem-se ao fato do glicerol ser pouco volátil (isto é, ter baixa pressão de vapor), resultando em um baixo valor do coeficiente de atividade calculado pela equação 20.

Todas as figuras apresentam uma certa dispersão do tipo funil com a boca virada para a parte superior direita, o que significa que o desvio entre o coeficiente de atividade calculado e o experimental pode ser proporcional ao próprio valor do coeficiente de atividade, e que para uma estimativa de parâmetros o uso do desvio relativo do coeficiente de atividade seria mais interessante que o desvio absoluto.

Desvios mais altos foram observados para moléculas mais complexas e menos voláteis 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, MEG e glicerol, aspecto que indica uma má construção das moléculas a partir dos subgrupos, principalmente MEG e glicerol no modelo UNIDMD, ou a não distinção entre isômeros pelos modelos de contribuição de grupos. Além disso, todos os modelos tiveram dificuldade em prever o ELV de

misturas próximas a um equilíbrio líquido-líquido, uma característica de misturas de água e álcoois de cadeia longa.

Figura 18. Coeficiente de atividade calculado pelos modelos UNIQUAC (\circ), UNIFAC (\times), UNIDMD($+$) e F-SAC (Δ) em função do coeficiente de atividade experimental para o componente 1 (a e c*) e componente 2 (b e d*) de sistemas que contém MEG ou glicerol.



*(c,d) é a mesma figura (a,b) com mudança de escala do eixo das ordenadas.
Fonte: elaborada pela autora.

Por fim, o modelo F-SAC apresentou de forma geral os melhores resultados, e os modelos F-SAC e UNIDMD se sobressaíram mesmo se comparados ao modelo UNIQUAC, indicando a confiabilidade do conceito de contribuição de grupos.

4 DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A literatura selecionada (tópico 3.6, p.80) não fornecia todos os parâmetros de interação energética do modelo UNIDMD, e os geométricos e de ligação de hidrogênio do modelo F-SAC, para que fosse possível a previsão do ELV dos sistemas estudados, presentes nos processos: de concentração de etanol de 2ª geração e de desidratação de etanol por glicerol e sais (cloreto de cálcio ou acetato de potássio).

Para o sistema etanol-água-furfural-HMF, somente foram encontrados três dados do sistema binário água-furfural de Sunder e Prasad (2003) e dois pontos para os sistemas binários água-HMF e etanol-HMF de Kato et al. (2006) (Tabela 28, Apêndice D, p.240). Seriam necessários mais pontos dos sistemas binários para estimação dos parâmetros.

Para o sistema quaternário etanol-água-glicerol-sal (cloreto de cálcio ou acetato de potássio), somente foram encontrados dados de etanol-água-sal (cloreto de cálcio ou acetato de potássio) (Tabela 29, Apêndice D, p.240). A interação (etanol ou água)-glicerol-sal (cloreto de cálcio ou acetato de potássio) pode ser calculada utilizando os dados da literatura para estimar os parâmetros, contudo, a verificação da previsão dos sistemas ternários (etanol ou água)-glicerol-sal é necessária para revalidar os parâmetros ou alterá-los.

Este capítulo apresenta os materiais, dispositivos, métodos experimentais e a análise de dados de equilíbrio líquido-vapor de quatro sistemas binários (água-furfural, etanol-furfural, água-HMF, etanol-HMF) e de quatro sistemas ternários (etanol-glicerol-acetato de potássio, água-glicerol-acetato de potássio, etanol-glicerol-cloreto de cálcio, água-glicerol-cloreto de cálcio). Esses conjuntos de experimentos foram realizados no Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, coordenado pelo Professor Oswaldo Chiavone-Filho.

4.1 COLETA DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Como já mencionado, foram estudados quatro sistemas binários (água-furfural, etanol-furfural, água-HMF, etanol-HMF) e quatro sistemas ternários (etanol-glicerol-acetato de potássio, água-glicerol-acetato de potássio, etanol-glicerol-cloreto de cálcio, água-glicerol-cloreto de cálcio) a 1 bar. As faixas de concentração estudadas

para cada substância foram restritas às regiões de operação de processo, como descrito no tópico 2.4 (p.55).

O sistema binário furfural-HMF não foi analisado, pois as interações entre as duas substâncias no sistema multicomponente serão pequenas uma vez que ambos estão em baixa concentração nas correntes de processo (tópico 2.4.2, p.56). E, apesar de existir um perfil de pressão através de qualquer coluna de desidratação, o principal objetivo foi a compreensão do efeito salino em conjunto com o glicerol na desidratação do etanol. Assim, levantaram-se dados isobáricos, à pressão atmosférica, uma vez que essa foi a condição operacional adotada nas torres de destilação.

O tópico 4.1.1 informa as características dos materiais utilizados, e os tópicos 4.1.2 e 4.1.3 apresentam os dois ebulliômetros utilizados para obtenção dos dados ELV: um ebulliômetro do tipo Othmer modificado para os sistemas binários e um ebulliômetro Fischer modelo M101. Os dois tipos de ebulliômetros de circulação possuem as vantagens de não requererem degaseificação da mistura e alcançam o equilíbrio termodinâmico de forma comparavelmente rápida (Oliveira, 2003).

4.1.1 Materiais

As substâncias são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Características das substâncias utilizadas.

| Substância e CAS | Fórmula e massa molecular (/g.mol ⁻¹) | Fornecedor e código (pureza m/m) | Densidade do fornecedor (/g.cm ⁻³) a 298,15K | Densidade da literatura ¹ (/g.cm ⁻³) a 298,15K | Densidade medida ² (/g.cm ⁻³) a 298,15K |
|---------------------------------|---|----------------------------------|--|---|--|
| água 7732-18-5 | H ₂ O 18,015 | Deionizada | -- | 0,997 | 0,99705 ± 0,00001 |
| etanol 64-17-5 | C ₂ H ₆ O 46,068 | Dinâmica 1336-1 (> 99.5%) | não disponível | 0,7859 | 0,78591 ± 0,00001 |
| furfural 1998-01-01 | C ₅ H ₄ O ₂ 96,086 | Sigma-Aldrich 185914 (99%) | 1,16 | 1,1574 | 1,15410 ± 0,00001 |
| HMF 67-47-0 | C ₆ H ₆ O ₃ 126,11 | Sigma-Aldrich W501808 (≥99%) | 1,243 | 1,29 | 1,27625 ± 0,00012 |
| glicerol 56-81-5 | C ₃ H ₅ (OH) ₃ 92,094 | Dinâmica 1667 (> 99.5%) | não disponível | 1,2612 | 1,25699 ± 0,00008 |
| CaCl ₂ 10035-04-8 | CaCl ₂ .2H ₂ O 147,01 | Dinâmica 1506 (> 99%) | não disponível | 19,387 | não medido |
| KAce 127-08-2 | CH ₃ COOK 98,142 | Dinâmica 1103-1 (> 99%) | não disponível | 15,6819 | não medido |

¹ Referência: RSC para o furfural e para o KAce, DIPPR para os demais;

² Valor da média entre as triplicatas medidas pelo densímetro DMA 4500 M da marca Anton Paar de precisão $u(\text{densidade}) = 0,00001 \text{ g.cm}^{-3}$ e $u(T) = 0,01 \text{ K}$.

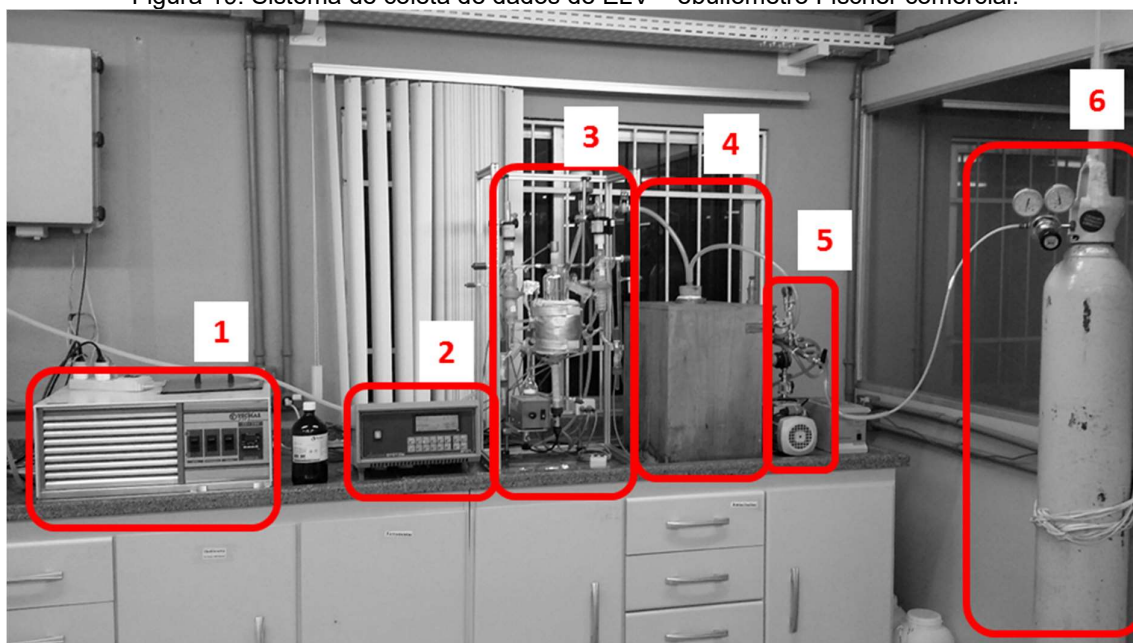
Fonte: elaborada pela autora.

A água destilada foi deionizada pelo sistema de purificação EASY pure RF da marca Barnsted. A quantidade de água no etanol e glicerol foi quantificada, respectivamente, em 0,17% e 0,49% em massa por titulação com Karl Fischer DL39 Mettler-Toledo. O glicerol foi desidratado a 0,04% em massa, durante 1 dia por peneiras moleculares de 2 mm de diâmetro previamente desidratadas em forno a $\sim 200^{\circ}\text{C}$ por uma noite.

4.1.2 Ebulliômetro Fischer

A Figura 19 mostra o sistema de coleta de dados de ELV para os sistemas binários (água-furfural, etanol- furfural, água-HMF, etanol-HMF). O sistema foi formado por: (1) sistema de refrigeração a -3°C com banho TE-164 da marca TECNAL, $u(T) = 0,01\text{ K}$; (2) controlador M101 que mede a temperatura, $u(T) = 0,1^{\circ}\text{C}$, e controla a pressão, $u(P) = 1\text{ mbar}$; (3) ebulliômetro Fischer; (4) estabilizador de pressão; (5) bomba de vácuo; (6) nitrogênio para evitar umidade atmosférica e oxigênio.

Figura 19. Sistema de coleta de dados de ELV – ebulliômetro Fischer comercial.



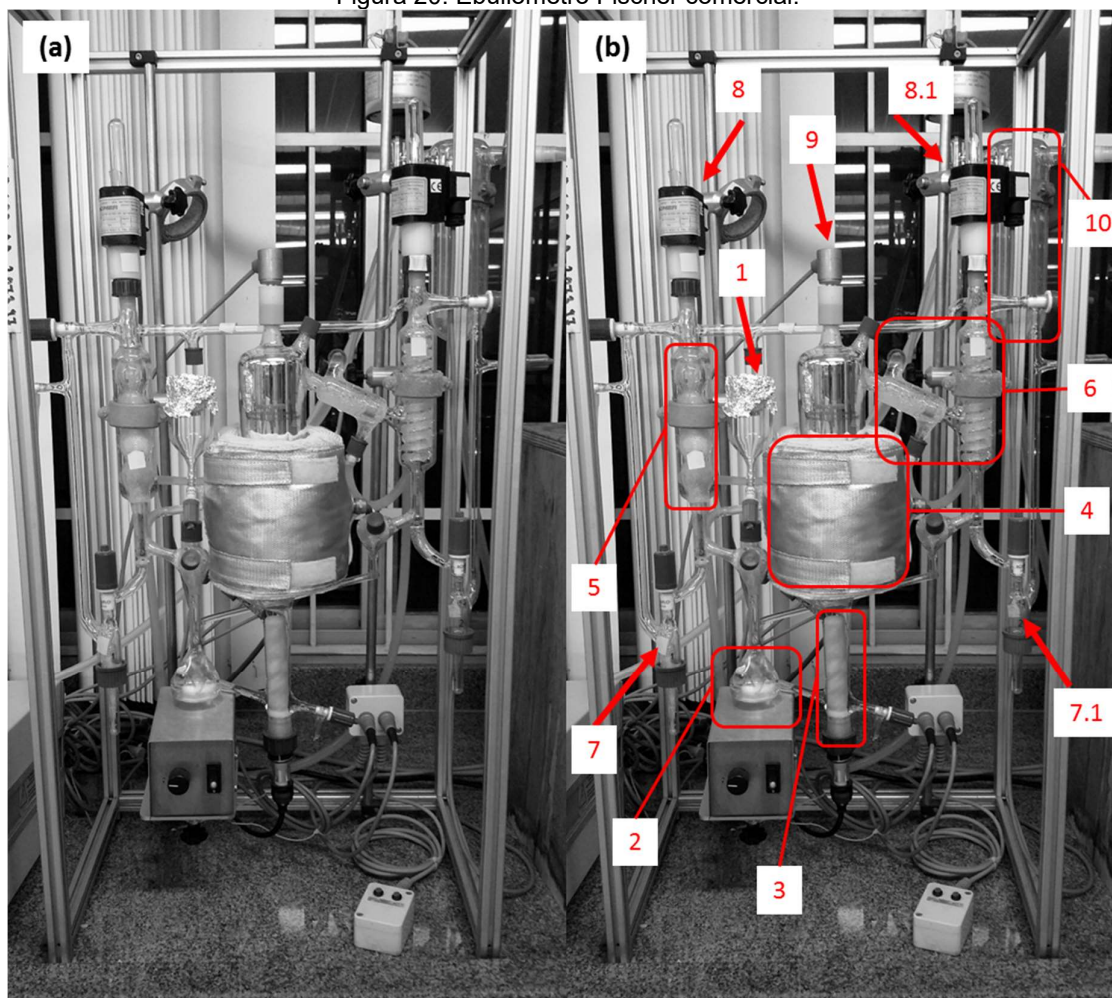
Fonte: elaborada pela autora.

O ebulliômetro Fischer é uma célula de medidas de dados ELV em que há a circulação das fases líquida e vapor. Ele possui um sistema automático de controle de pressão (controlador M101), que foi mantida constante durante todo experimento a 1

bar. Pode ser utilizado para substâncias com alto ponto de ebulição, contudo não deve ser utilizado para sistemas eletrolíticos ou muito viscosos (Oliveira, 2003).

A Figura 20.a é uma fotografia ebulliômetro Fischer e a Figura 20.b destaca seus principais componentes: (1) alimentação; (2) câmara de mistura com agitação magnética; (3) aquecedor; (4) célula de ELV (“bomba Cottrell”) com jaqueta; (5) condensador da fase líquida; (6) condensadores da fase vapor; (7) bocal de amostragem da fase líquida; (7.1) bocal de amostragem da fase vapor; (8) válvula de controle de amostragem da fase líquida; (8.1) válvula de controle de amostragem da fase vapor; (9) medidor digital de temperatura Pt-100 da célula de ELV; (10) bureta de alimentação (para controle da pressão).

Figura 20. Ebulliômetro Fischer comercial.



Fonte: elaborada pela autora.

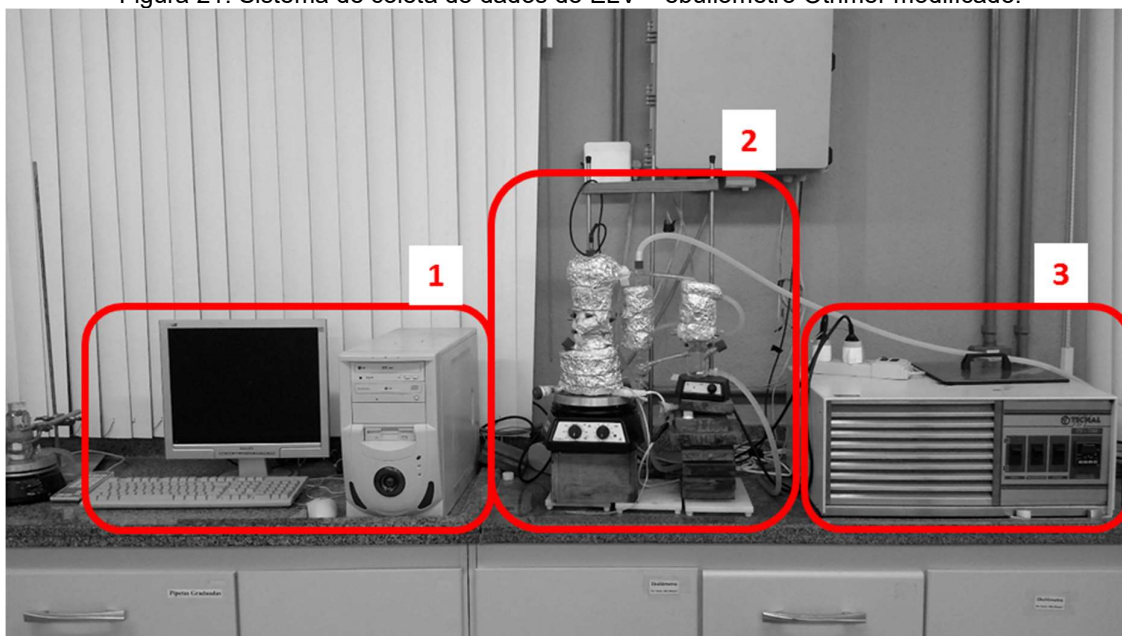
O funcionamento é descrito detalhadamente por Oliveira (2003) e pode ser resumido nas seguintes etapas: (i) ligar sistema de refrigeração e preencher 2 e 3 até cobrir a resistência em 3 através de 1 com a solução; (ii) estabelecer através do

controlador M101 um vácuo e depois preencher com nitrogênio até a pressão desejada; (iii) aquecer **3** e **4** e deixar **2** agitando; (iv) esperar pela recirculação de vapor por **4-6-2-3** e uma condição estacionária (detecção visual de vapor condensado em **6** com critério de 30 a 60 gotas por minuto); (v) depois de 15 minutos de estado estacionário registrar a temperatura e coletar as amostra de vapor por **7.1** e de líquido por **7**; (vi) analisar as amostras no densímetro.

4.1.3 Ebulliômetro Othmer modificado

A Figura 21 mostra o sistema de coleta de dados de ELV para os sistemas ternários (etanol-glicerol-acetato de potássio, água-glicerol- acetato de potássio, etanol-glicerol-cloreto de cálcio, água-glicerol-cloreto de cálcio). O sistema foi formado por: **(1)** sistema de aquisição de dados de temperatura com o programa Acqdata; **(2)** ebulliômetro Othmer modificado; **(3)** sistema de refrigeração a -3°C com banho TE-164 da marca TECNAL, $u(T) = 0.01\text{ K}$. Também formavam parte do sistema (da Figura 19): **(2)** controlador M101 que controla a pressão, $u(P) = 1\text{ mbar}$; **(4)** estabilizador de pressão; **(5)** bomba de vácuo; **(6)** nitrogênio para evitar umidade atmosférica e oxigênio.

Figura 21. Sistema de coleta de dados de ELV – ebulliômetro Othmer modificado.



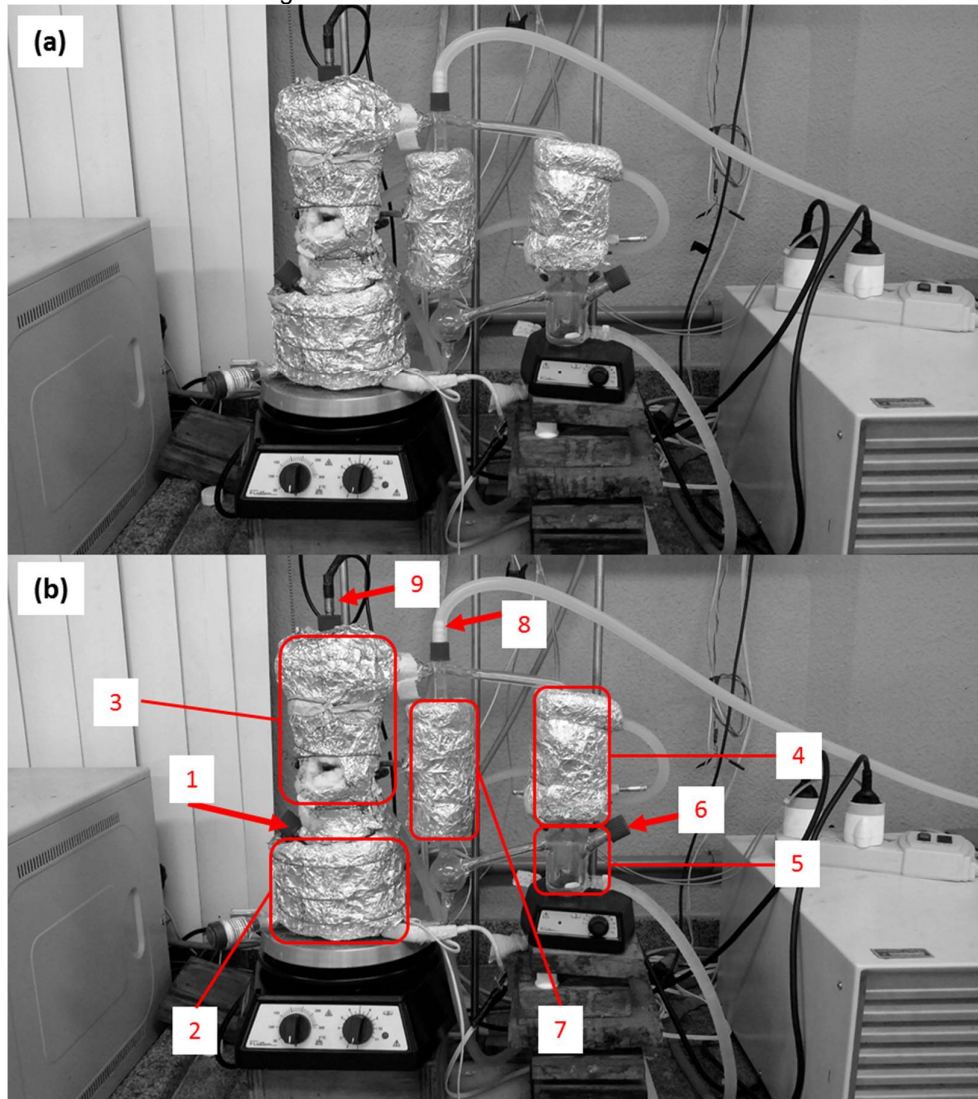
Fonte: elaborada pela autora.

O ebulliômetro Othmer modificado construído inteiramente de vidro, desenvolvido e descrito detalhadamente por Oliveira (2003), é um sistema de medição de dados de ELV com a circulação somente da fase vapor, o que permite a aplicação a sistemas

eletrolíticos e com alta viscosidade. E, para manter a pressão a 1 bar, utilizou-se todo o sistema de controle de pressão do equipamento do ebuliômetro Fischer descrito no tópico anterior.

A Figura 22.a é uma fotografia ebuliômetro Othmer modificado com camisa de refrigeração e a Figura 22.b destaca seus principais componentes: (1) alimentação e amostragem da fase líquida; (2) câmara de mistura da fase líquida com agitação magnética e aquecimento com fita de aquecimento; (3) gargalo do ebuliômetro onde se estabelece o ELV; (4) condensador da fase vapor; (5) câmara de mistura da fase vapor com agitação magnética; (6) amostragem da fase vapor; (7) condensador da fase líquida; (8) ligação do sistema ao controlador de pressão; (9) medidor digital de temperatura Pt-100 ligado ao sistema de aquisição de dados.

Figura 22. Ebuliômetro Othmer modificado.



Fonte: elaborada pela autora.

O procedimento experimental, descrito detalhadamente por Oliveira (2003), pode ser resumido nos seguintes passos: (i) ligar sistema de refrigeração e preencher **2** através de **1** com a solução; (ii) estabelecer através do controlador M101 um vácuo e depois preencher com nitrogênio até a pressão desejada; (iii) aquecer **2** e **3**; (iv) esperar pela recirculação de vapor e uma condição estacionária (detecção visual de vapor condensado com critério de 40 a 60 gotas por minuto de **5** para **2**); (v) depois de 30 minutos de estado estacionário coletar as amostra de vapor por **6** e de líquido por **1**; (vi) analisar as amostras no densímetro e condutímetro; (vii) a temperatura é a média das temperaturas com maior frequência do histograma resultante dos dados de temperatura por tempo fornecidos, a cada 2 segundos, pelo programa Acqdata.

4.2 METODOLOGIA DE ANÁLISE

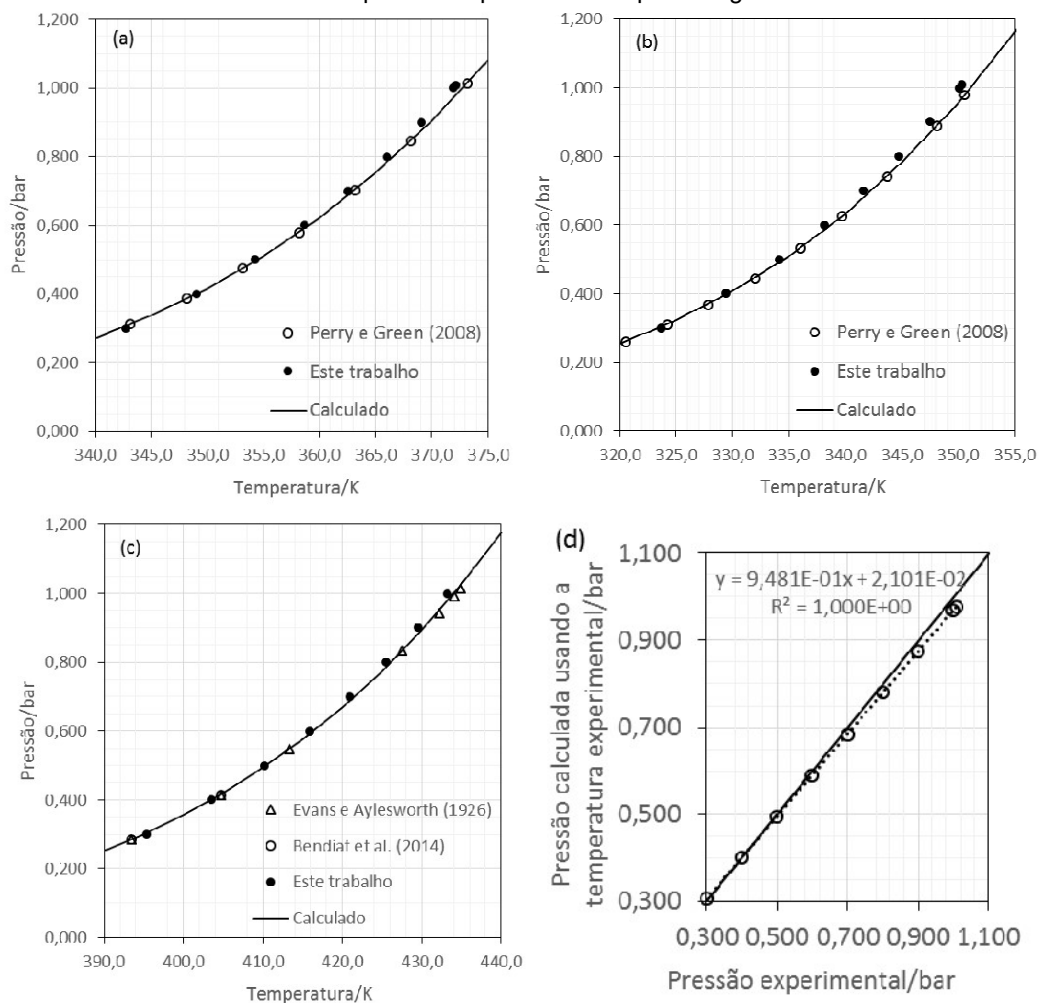
Neste tópico, apresentam-se: a verificação das medidas de temperatura e pressão por dados de pressão de vapor obtidos nos ebuliômetros; os métodos de determinação da composição das fases por densidade para os sistemas binários, e por densidade e condutividade para os sistemas ternários; o cálculo das incertezas dos dados $PTxy$; e o teste de consistência termodinâmica dos dados de equilíbrio.

4.2.1 Pressão de vapor e correção da temperatura/pressão

A Figura 23 (a, b e c, p.100) apresenta dados de pressão de vapor de água, etanol e furfural obtidos utilizando o ebuliômetro Fischer (precisão de equipamento: $u(T) = 0,1 \text{ K}$ e $u(P) = 0,001 \text{ bar}$), dados da literatura e uma curva de pressão de vapor calculada pela equação de Antoine estendida (tópico 3.3, p.74). Os dados experimentais tiveram um desvio sistemático em relação aos dados da literatura e à curva calculada. A causa desses desvios pode ser imputada à descalibração do controlador de P , com as pressões sendo superestimadas, uma vez que o medidor digital de T , Pt-100 da célula de ELV, foi aferido experimentalmente.

A pressão foi corrigida pela curva linear (Figura 23.d, p.100) de dados de pressão calculada pela equação de Antoine estendida utilizando a temperatura experimental, por dados de pressão experimental. Somente os dados da água, cujos parâmetros da equação de Antoine estendida seriam mais confiáveis, foram utilizados. Por exemplo, a indicação de 1 bar pela instrumentação corresponderia na verdade a 0,969 bar.

Figura 23. Pressão de vapor: (a) água; (b) etanol e (c) furfural*. (d) Curva de correção da pressão usando pontos de pressão de vapor da água



* Pressão de vapor calculada (—) pela equação de Antoine estendida (tópico 3.3, p.74). Dados de Evans e Aylesworth (1926)¹¹ apresentados por Curtis e Hatt (1948).

Fonte: elaborada pela autora.

4.2.2 Densimetria e condutimetria

A densidade de uma mistura binária ou multicomponente a temperatura e pressão fixas é função da composição. Assim como em Oliveira (2003), a determinação da composição dos sistemas binários foi realizada medindo, em triplicata, a densidade da amostra a 298,15 K e 1 bar, e comparando os resultados com valores de densidade de misturas de composição conhecida, através de curvas de calibração de densidade por composição. O densímetro utilizado foi um modelo DMA 4500 M da marca Anton Paar, com precisão de $u(\text{densidade}) = 0.00001 \text{ g.cm}^{-3}$

¹¹ Evans, W.V.; Aylesworth, M.B. *Ind. Eng. Chem.*, v.18, p.24, 1926.

e $u(T) = 0.01$ K. A balança era uma modelo AUW220D da marca Shimadzu, $u(\text{massa}) = 0,0001$ g.

Para as curvas de calibração dos sistemas binários (água-furfural, etanol-furfural, água-HMF, etanol-HMF), foi escolhida uma função linear da fração molar pela densidade (ou seja, foi desprezado o volume em excesso), uma vez que as frações molares de furfural e HMF foram bem menores que 0,1 molar. As curvas de calibração e seus resultados em termos da fração molar calculada pela experimental são apresentados na Figura 24 (p.103).

Os quatro sistemas ternários (etanol-glicerol-acetato de potássio, água-glicerol-acetato de potássio, etanol-glicerol-cloreto de cálcio, água-glicerol-cloreto de cálcio), possuem um grau de liberdade na fase vapor e dois graus de liberdade para determinar a composição do sistema na fase líquida (uma vez que o sal não vaporiza).

Para a fase vapor com um grau de liberdade, optou-se por determinar a composição do sistema pela medida de densidade da mistura binária de solventes (água/etanol e glicerol), ρ_{sol} , que foi medida como descrito anteriormente e calculada por

$$\rho_{sol} = \frac{MM_{bin}}{V_{bin}} = \frac{MM_2 + (MM_1 - MM_2) \cdot x_1^*}{V_{bin}^{ID} + V_{bin}^{EX}} \quad (21)$$

sendo MM_1 e MM_2 as massas molares dos solventes 1 e 2, $V_{bin}^{ID} = MM_2/\rho_2 + (MM_1/\rho_1 - MM_2/\rho_2) \cdot x_1^*$ o volume molar ideal da mistura binária de solventes, e V_{bin}^{EX} o volume molar em excesso calculado pela equação polinomial de Redlich-Kister de seis parâmetros (Sandler, 2006; e Belting, 2013). A Figura 25 (p.104) mostra as curvas de calibração de volume em excesso pela equação polinomial de Redlich-Kister por fração molar e os resultados em termos de fração molar calculada por experimental dos sistemas binários de solventes (etanol-água; etanol-glicerol; água-glicerol) a 298K e 1 bar.

Para a fase líquida foi necessário a obtenção de duas “superfícies” de calibração para atender o grau de liberdade igual a dois. Optou-se, para tanto, por determinar “superfícies” para a densidade e a condutividade com frações molares dos solventes de um extremo a outro e pequenas frações molares de sal (máximo de 0,04 molar). A densidade da mistura ternária (água/etanol, glicerol e sal) foi medida como descrito anteriormente, e a condutividade foi medida a 298,15 K utilizando um condutímetro modelo DM32 da marca Digimed com precisão de $u(k) = 0,001$ mS.cm⁻¹.

A função da “superfície” da densidade da mistura ternária (água/etanol, glicerol e sal em g.cm^{-3}), ρ_{ter} , foi determinada da forma

$$\rho_{ter} = \rho_{sol} + x_{sal} \cdot (\theta_0 + \theta_1 \cdot x_1^*) \quad (22)$$

em que x_{sal} é a fração molar de sal, x_1^* é a fração molar do solvente 1 na mistura binária de solventes sem contar a presença do sal, θ_0 e θ_1 parâmetros empíricos e ρ_{sol} a densidade (g.cm^{-3}) da mistura binária de solventes sem contar a presença do sal (equação 21).

A função da “superfície” da condutividade da mistura ternária (água/etanol, glicerol e sal), k_{ter} , foi estimada segundo

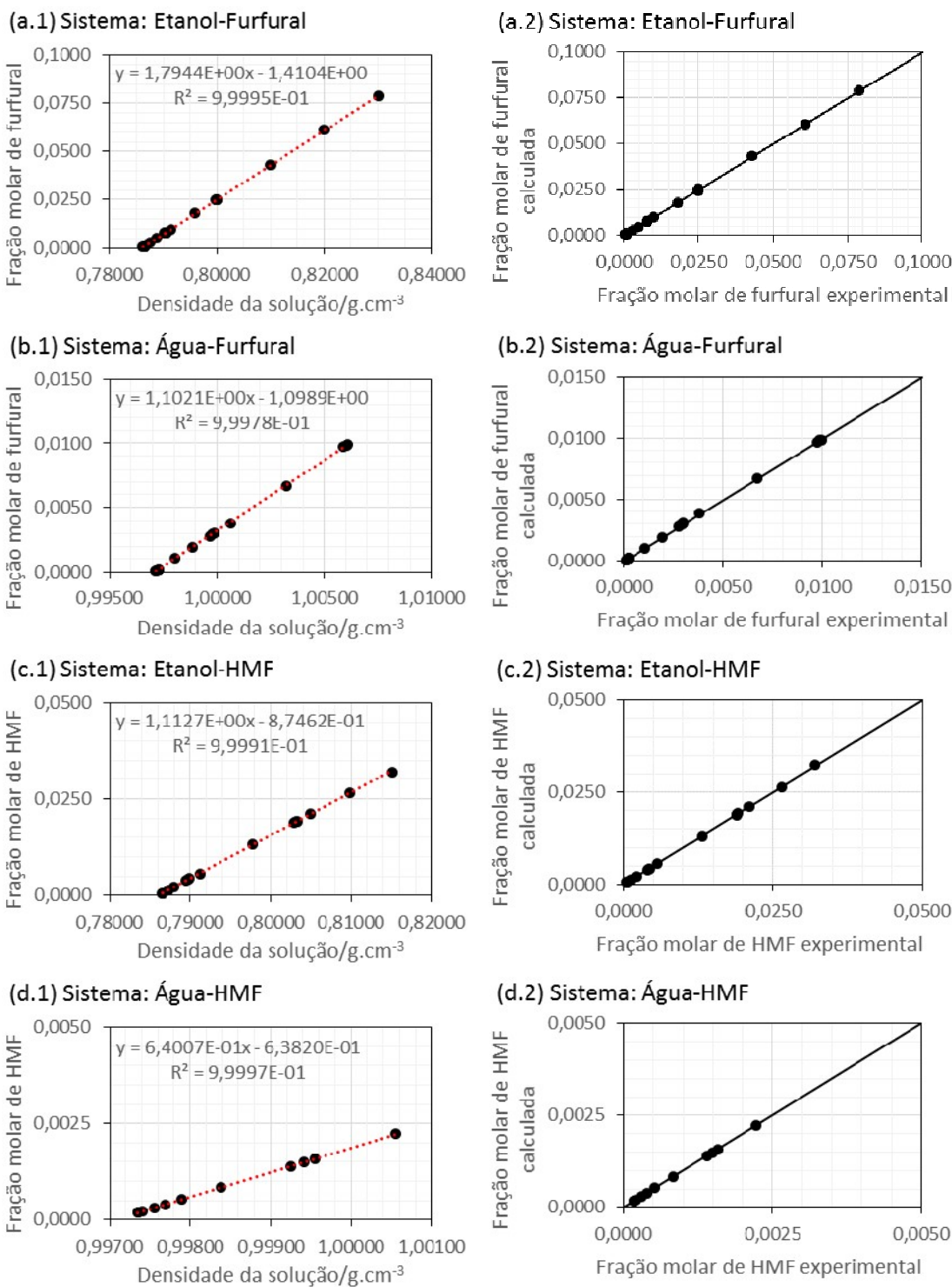
$$k_{ter} = x_{sal} \cdot (\theta_0 + \theta_1 \cdot x_1^*) \quad (23)$$

em que x_{sal} é a fração molar de sal, x_1^* é a fração molar do solvente 1 na mistura binária de solventes sem contar a presença do sal, θ_0 e θ_1 parâmetros empíricos.

Para todos os quatro sistemas ternários (solvente 1-solvente 2-sal), as Figuras 26 a 29 (b, d, f) mostram a linearização da densidade em relação a fração molar de sal, e as Figuras 26 a 29 (a, c, e) mostram a linearização da condutividade em relação a fração molar de sal. As Figuras 26.g a 29.g apresentam os parâmetros empíricos θ_0 e θ_1 das equações 22 e 23. Os resultados da calibração da densidade e condutividade em termos da fração molar calculada por experimental são mostrados pela Figura 30 (p.109).

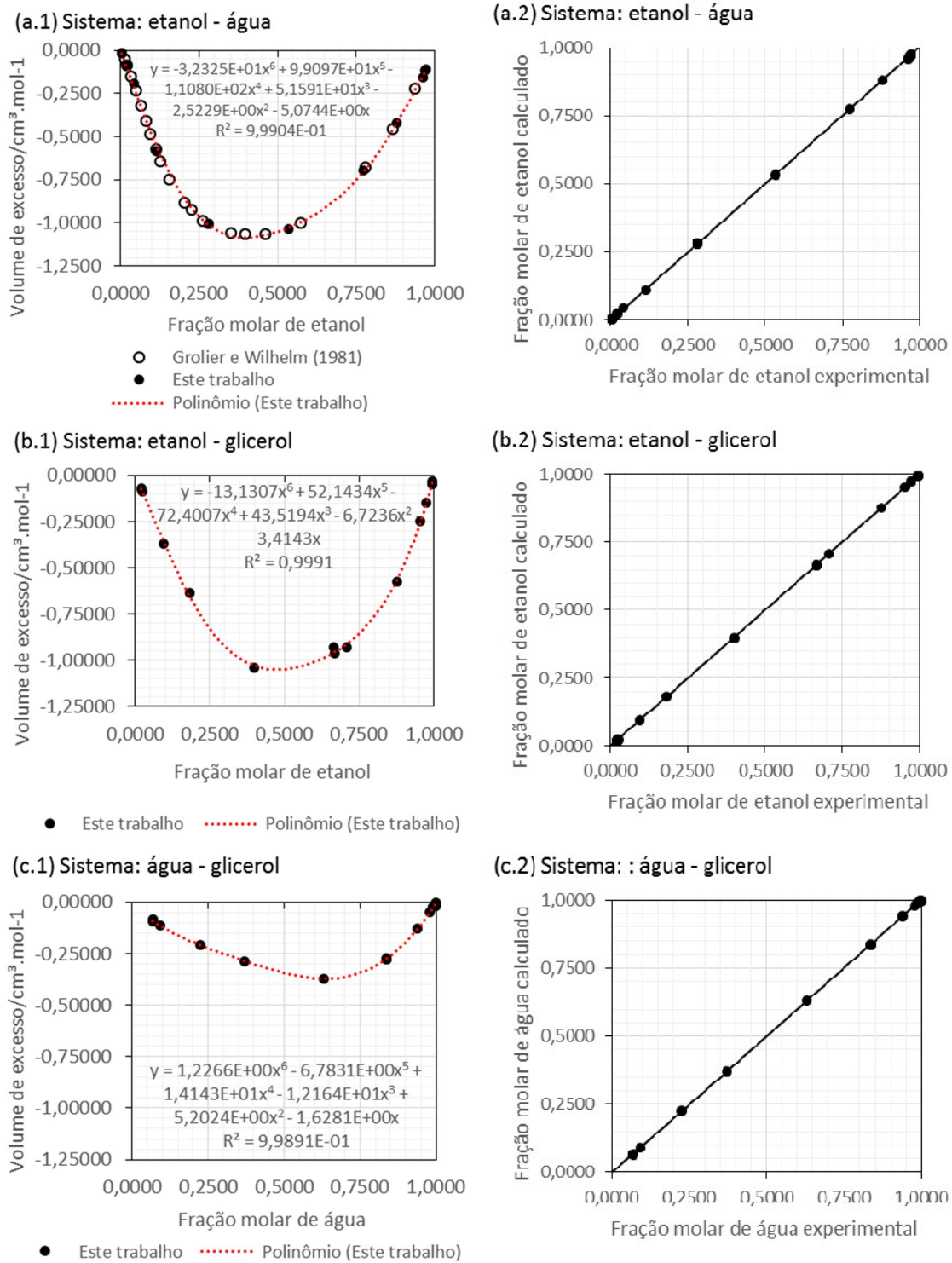
É importante observar que as medidas de condutividade de uma solução preparada, na maioria das vezes, oscilavam significativamente com o tempo, chegando a um desvio padrão médio entre os valores registrados de 4% (relativo ao valor médio das condutividades registradas) para o sistema etanol-glicerol- CaCl_2 . Contudo, apesar dessa incerteza no valor de condutividade resultar em R^2 ruins para obtenção dos parâmetros empíricos (Figura 29, p.108), a Figura 29.g mostra uma dispersão não sistemática com a menor (dentre todos os sistemas ternários) média dos desvios absolutos entre a condutividade calculada e experimental igual a $0,224 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Figura 24. Curvas de calibração de fração molar por densidade (x.1) e resultados das regressões lineares (x.2) para os sistemas binários a 1 bar: (a) etanol- furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF.



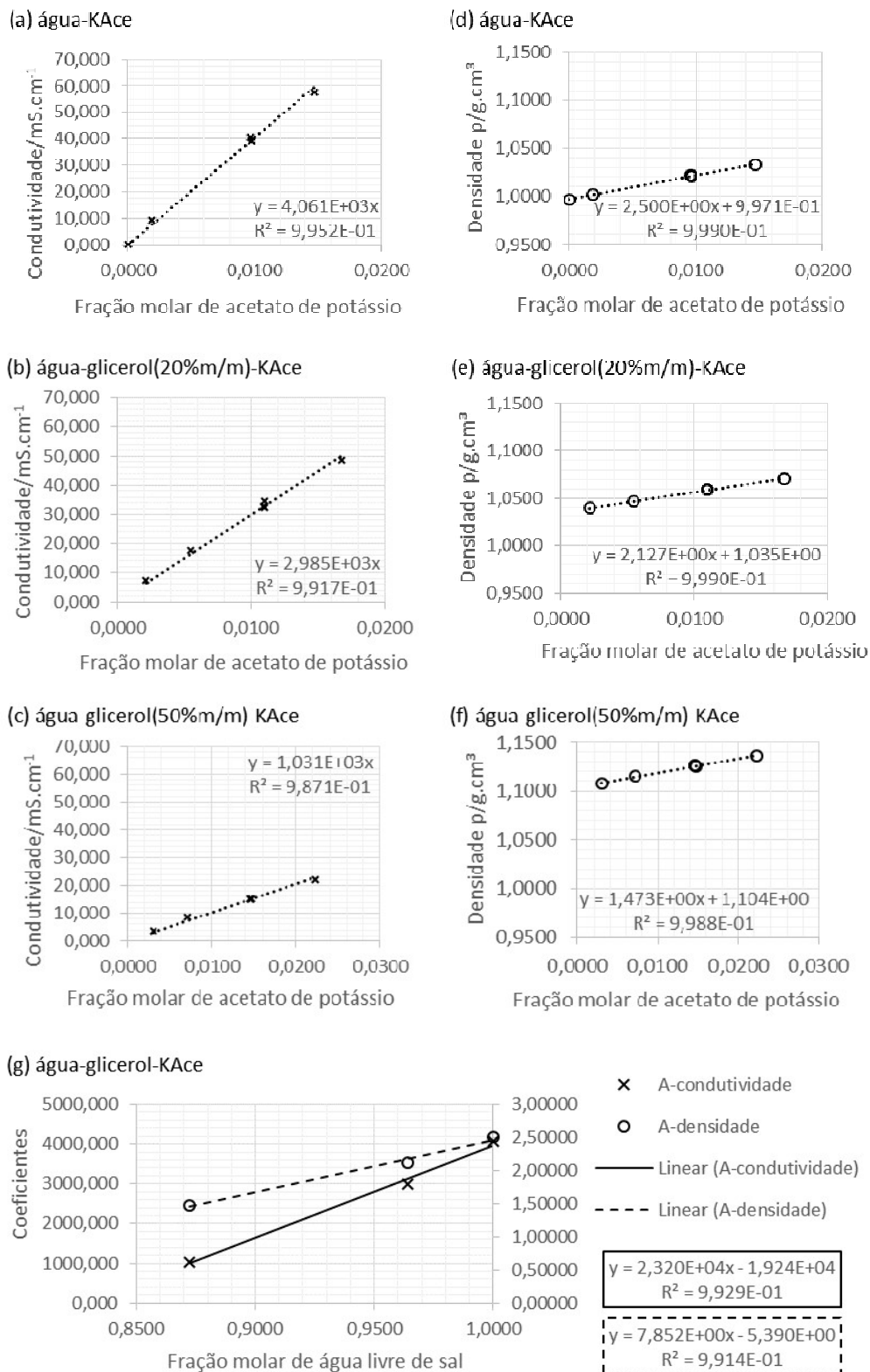
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 25. Curvas de calibração de volume de excesso pela equação polinomial de Redlich-Kister por fração molar e resultados dos sistemas binários a 298K e 1 bar: (a) etanol-água; (b) etanol-glicerol; (c) água-glicerol.



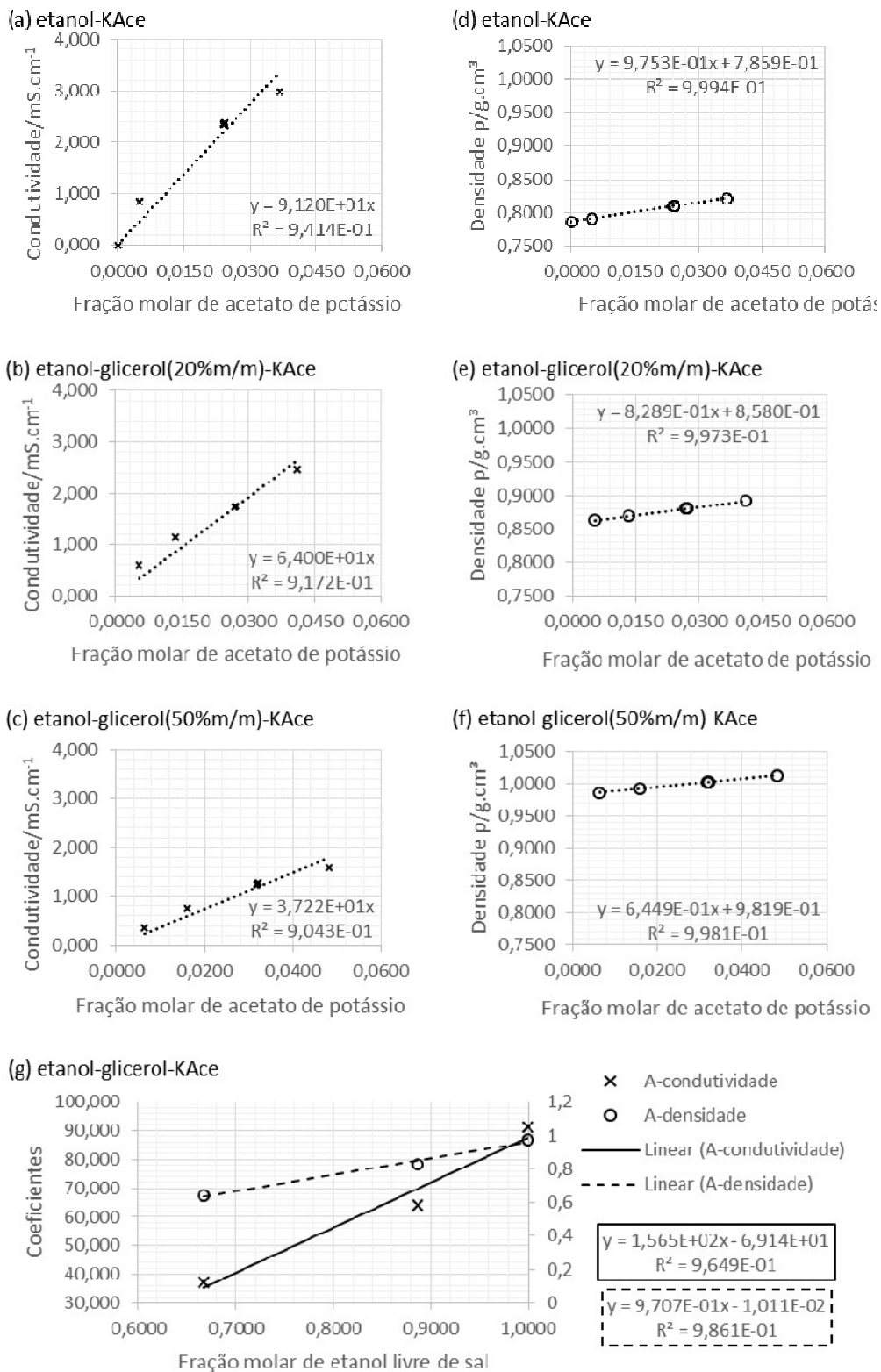
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 26. Curvas de: (a, b, c) condutividade por fração molar de KAce; (d, e, f) densidade por fração molar de KAce; (g) coeficiente angular das curvas de condutividade e densidade por fração molar de água da mistura de solventes.



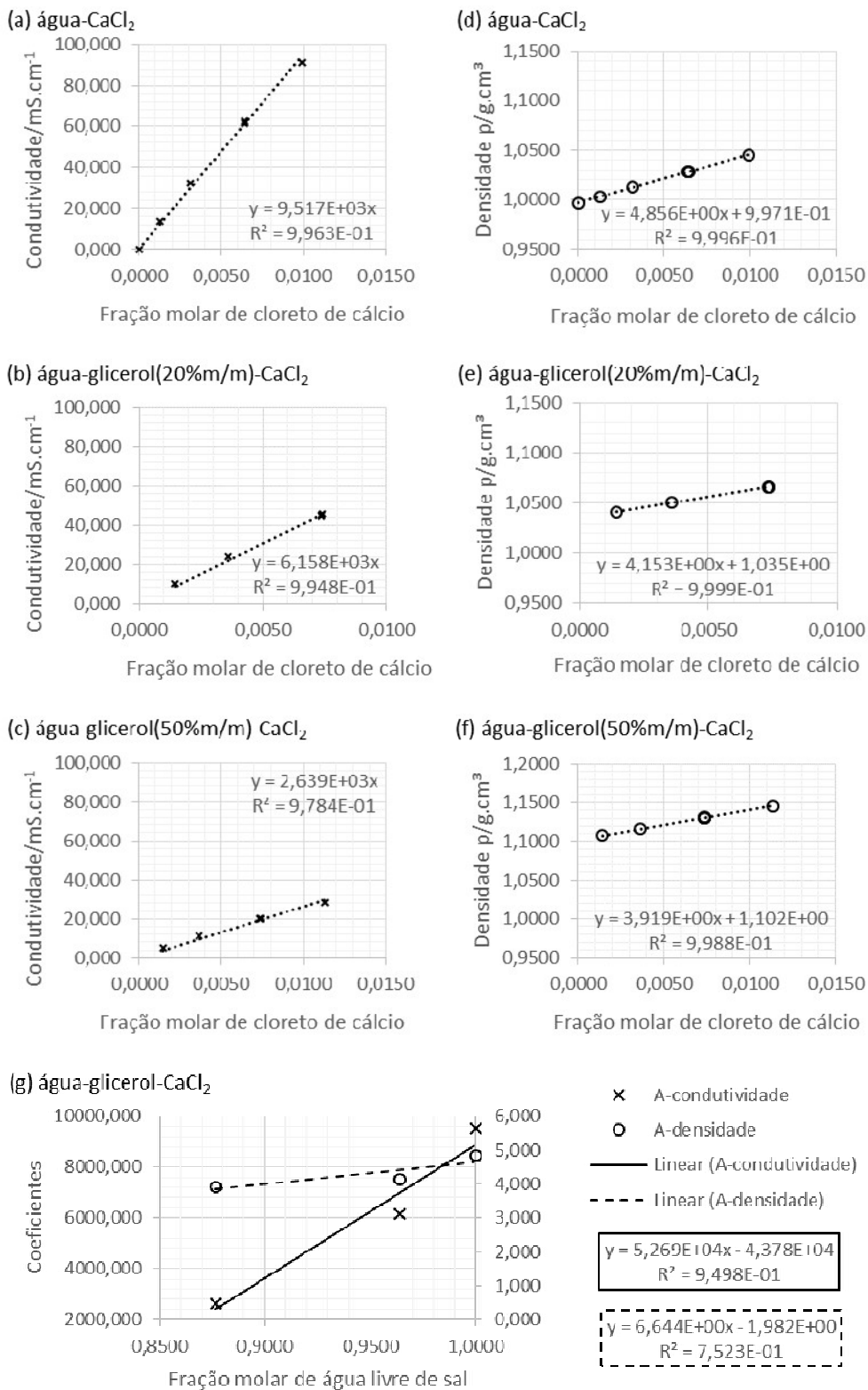
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 27. Curvas de: (a, b, c) condutividade por fração molar de KAce; (d, e, f) densidade por fração molar de KAce; (g) coeficiente angular das curvas de condutividade e densidade por fração molar de etanol da mistura de solventes.



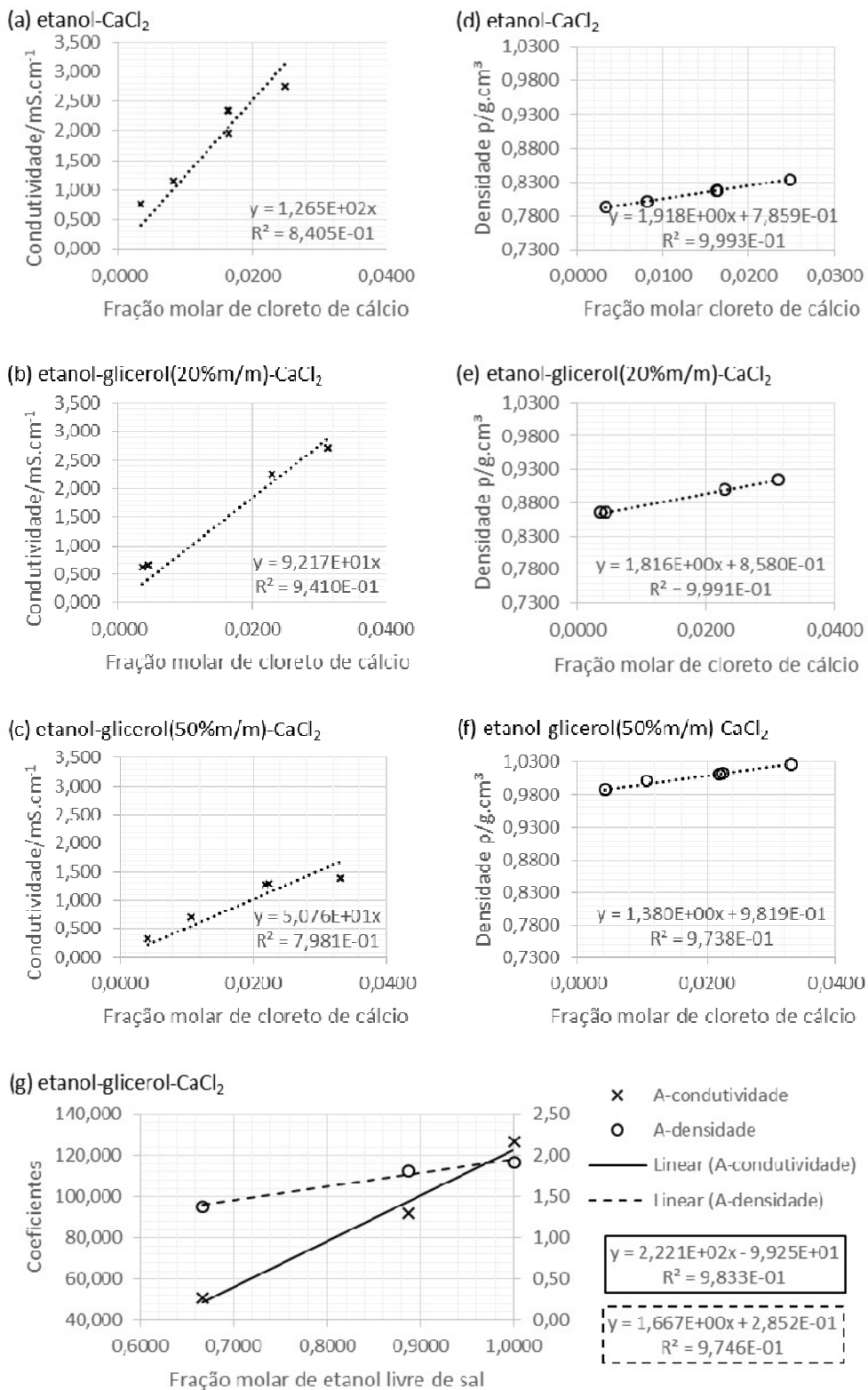
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 28. Curvas de: (a, b, c) condutividade por fração molar de CaCl_2 ; (d, e, f) densidade por fração molar de CaCl_2 ; (g) coeficiente angular das curvas de condutividade e densidade por fração molar de água da mistura de solventes.



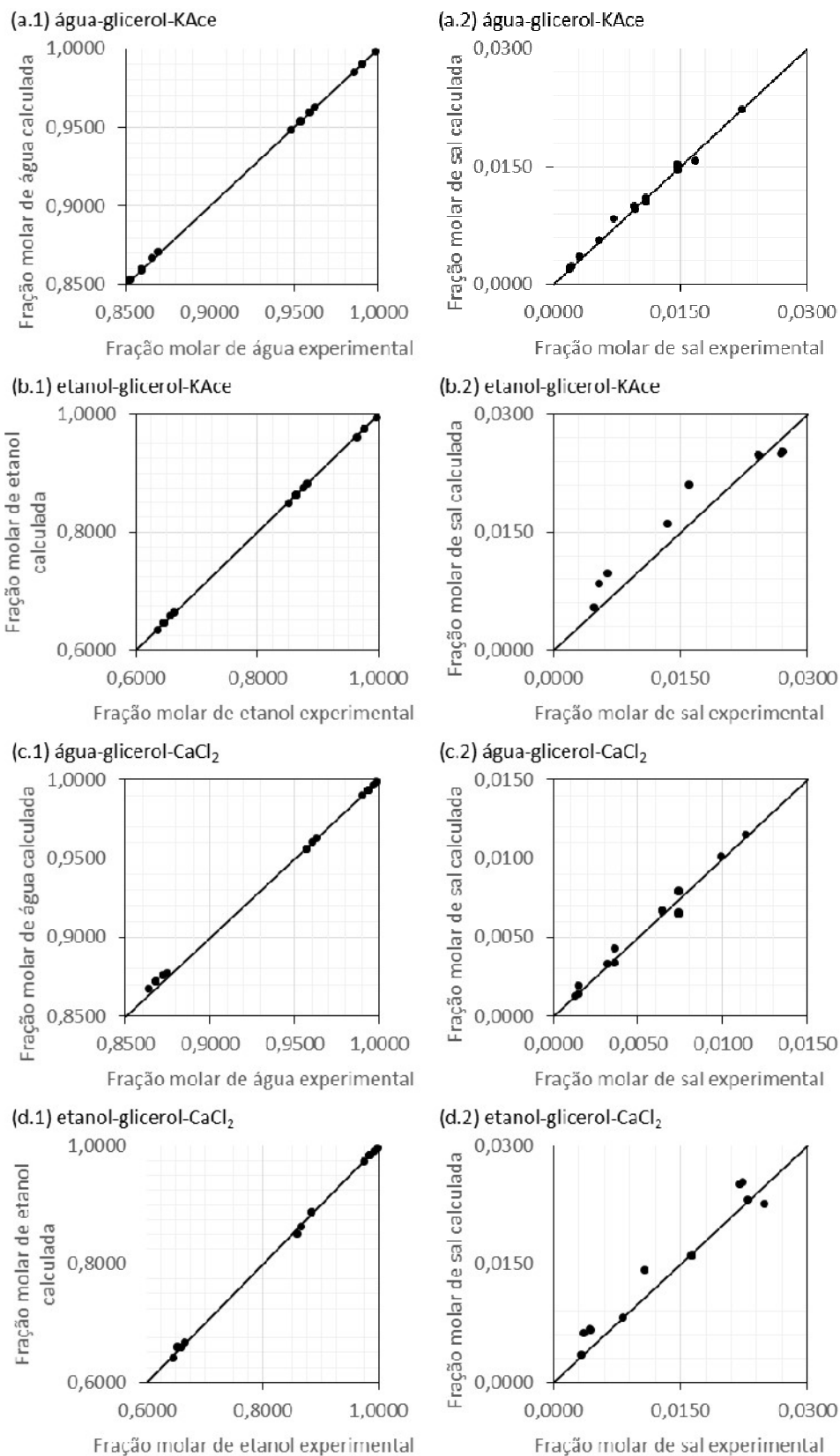
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 29. Curvas de: (a, b, c) condutividade por fração molar de CaCl_2 ; (d, e, f) densidade por fração molar de CaCl_2 ; (g) coeficiente angular das curvas de condutividade e densidade por fração molar de etanol da mistura de solventes.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 30. Fração molar calculada pela fração molar experimental: do solvente 1 (x.1), e do sal (x.2).



Fonte: elaborada pela autora.

4.2.3 Determinação das incertezas

As incertezas das medidas de temperatura foram calculadas de formas diferentes para os dados de pressão de vapor, e para os sistemas binários e ternários. A incerteza da medida de temperatura para os dados de pressão de vapor, $u(T_{exp,PVP}) = 0,05^\circ\text{C}$, foi calculada pela média dos desvios padrão das medidas, em duplicata, da curva de pressão de vapor da água replicada. A incerteza da medida de temperatura para os sistemas binários, $u(T_{exp,bin}) = 0,05^\circ\text{C}$, foi tomada como sendo igual a dos dados de pressão de vapor. E, a incerteza da medida da temperatura, diferente para cada sistema ternário, foi estimada pela média das incertezas dos pontos do sistema. A incerteza de cada ponto foi determinada pelo o desvio padrão dos valores mais frequentes de um histograma construído a partir das medidas registradas pelo programa Acqdata, a cada 2 segundos, durante os últimos 15 minutos de experimento antes da coleta das fases líquida e vapor.

A incerteza da medida da pressão corrigida de 1 bar a 0,969 bar dos dados de ELV, $u(P) = 0,001\text{bar}$, foi estimada segundo

$$u(P_{corr}) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nexp} (P_{corr,n} - P_{calc,n}(T_{exp}))^2}{(nexp - npar)}} \quad (24)$$

em que $nexp$ número de dados de pressão de vapor das três substâncias (água, etanol e furfural), $npar = 2$ é o número de parâmetros da função linear da pressão corrigida pela pressão experimental, $P_{calc,n}(T_{exp})$ é a pressão calculada pela equação de Antoine estendida para a temperatura experimental, e $P_{corr,n}$ é a pressão corrigida pela função linear resultante da regressão linear dos dados de pressão calculada pela equação de Antoine estendida pela pressão experimental, somente para a água.

A incerteza da medida da densidade dos sistemas binários é muito menor (de 40 a 400 vezes menor) que a incerteza das frações molares. Dessa forma, a incerteza das frações molares estimadas pelas medidas de densidade para cada sistema binário foi calculada segundo

$$u(x_{1,calc}) = \frac{1}{nexp} \sum_{n=1}^{nexp} \text{diag} \sqrt{\text{cov} \{x_{1,calc}\}} \quad (25)$$

sendo $nexp$ o número de pontos do sistema binário utilizados para construção da curva de calibração, $\text{cov} \{x_{1,calc}\}_{nexp \times nexp}$ a matriz de covariância da fração molar ou variável dependente (Nelles, 2003, p.46). Essa matriz de covariância é calculada por

$$cov\{x_{1,calc}\} = \underline{\rho}_{nexp \times 2} \cdot cov\{\hat{\theta}_{2 \times 2}\} \cdot (\underline{\rho}_{nexp \times 2})^T \quad (26.a)$$

$$\underline{\rho}_{nexp \times 2} = \begin{bmatrix} 1 & \rho_1 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & \rho_n \\ \vdots & \vdots \\ 1 & \rho_{nexp} \end{bmatrix} \quad (26.b)$$

$$cov\{\hat{\theta}_{2 \times 2}\} = \sigma_x^2 \cdot \left[(\underline{\rho}_{nexp \times 2})^T \cdot \underline{\rho}_{nexp \times 2} \right]^{-1} \quad (26.c)$$

$$\sigma_x^2 = \frac{\underline{e}^T \cdot \underline{e}}{nexp - npar} = \frac{\sum_{n=1}^{nexp} e_n^2}{nexp - npar} \quad (26.d)$$

$$e_n = x_{1,exp} - (\theta_0 + \theta_1 \cdot \rho_n) \quad (26.e)$$

sendo θ_0 e θ_1 parâmetros empíricos da regressão linear da fração molar em função da densidade.

As incertezas das frações molares do solvente menos denso 1 (etanol ou água) e do sal estimadas pelas medidas de densidade e condutividade de cada sistema ternário foram calculadas como

$$u(x_1) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nexp} (x_{1,calc} - x_{1,exp})^2}{(nexp - npar)}} \quad (27)$$

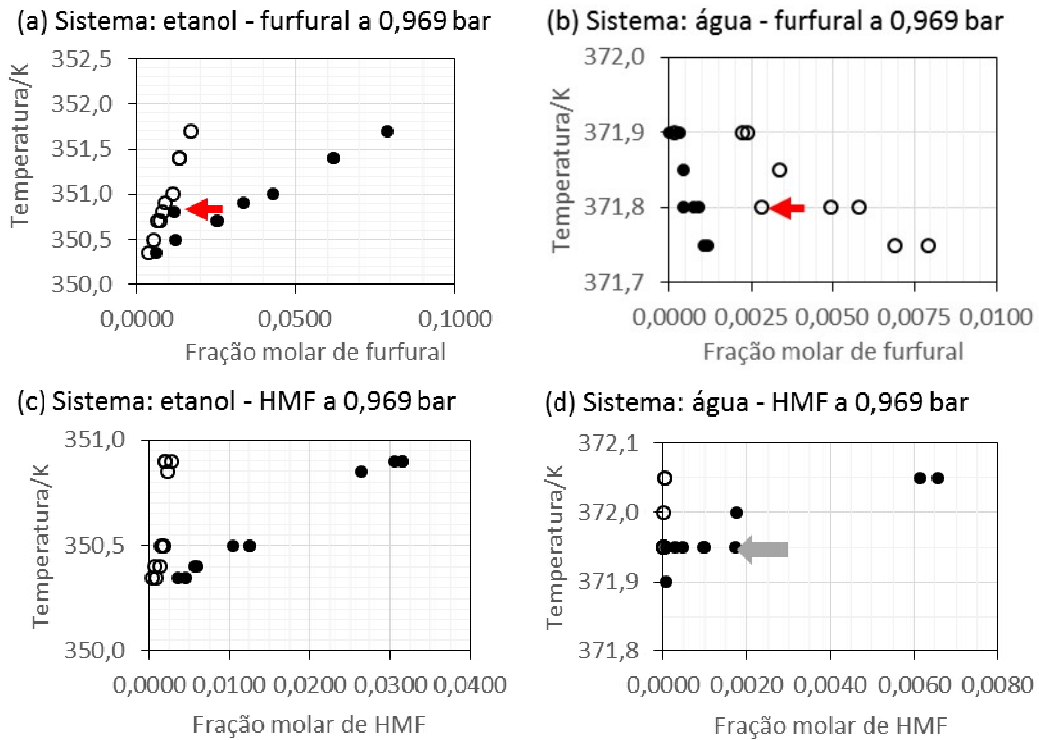
$$u(x_{sal}) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nexp} (x_{sal,calc} - x_{sal,exp})^2}{(nexp - npar)}} \quad (28)$$

sendo $nexp$ o número de pontos do sistema ternário utilizados para construção das superfícies de calibração, $npar = 4$ o número de parâmetros da regressão das superfícies de densidade e condutividade por fração molar de solvente e fração molar de sal, x_{calc} as frações molares calculadas pelas curvas utilizando os dados experimentais de densidade e condutividade, x_{exp} as frações molares experimentais. Essa estimativa é menos rigorosa podendo subestimar a incerteza, contudo simplifica a determinação da incerteza que envolve duas superfícies (densidade e condutividade) e duas variáveis (x_1 e x_{sal}).

4.2.4 Teste de consistência termodinâmica

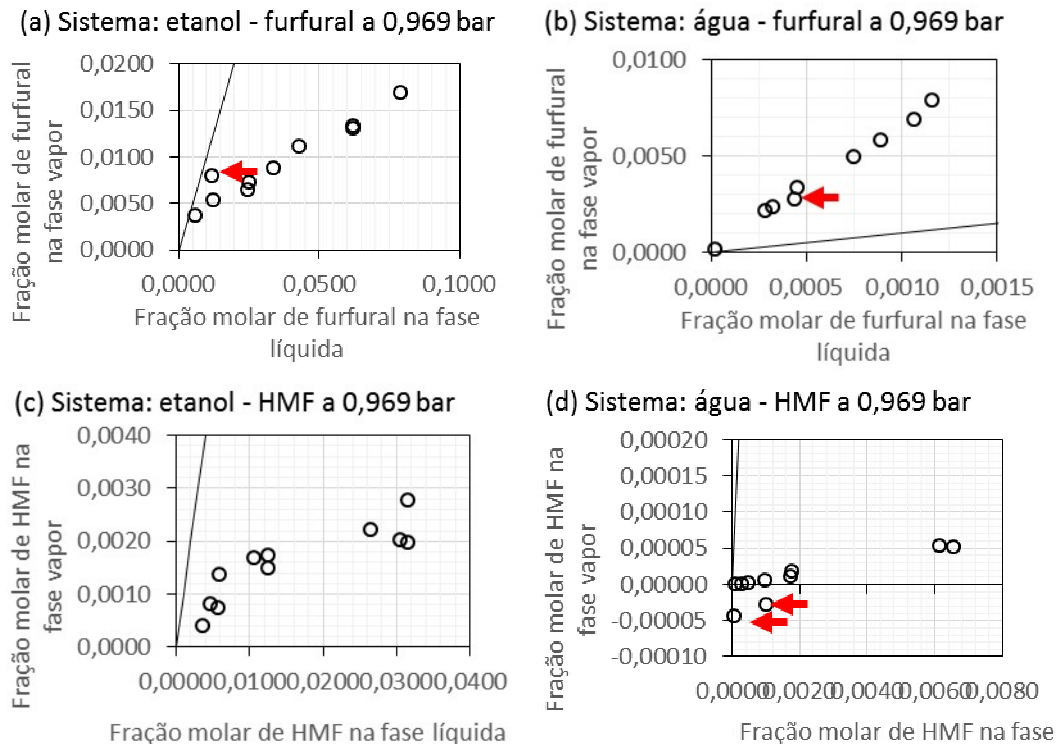
Todos os pontos registrados dos sistemas binários (etanol- furfural, água-furfural, etanol-HMF, água-HMF) a 0,969 bar são representados pelos diagramas Txy (Figura 31, p.112) e xy (Figura 32, p.112). As setas vermelhas finas indicam pontos “duvidosos” e a seta cinza grossa indica uma imprecisão da temperatura dos dados.

Figura 31. Diagramas T_{xy} de todos os pontos registrados dos sistemas binários a 0,969 bar: (a) etanol- furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF.



Fonte: elaborada pela autora.

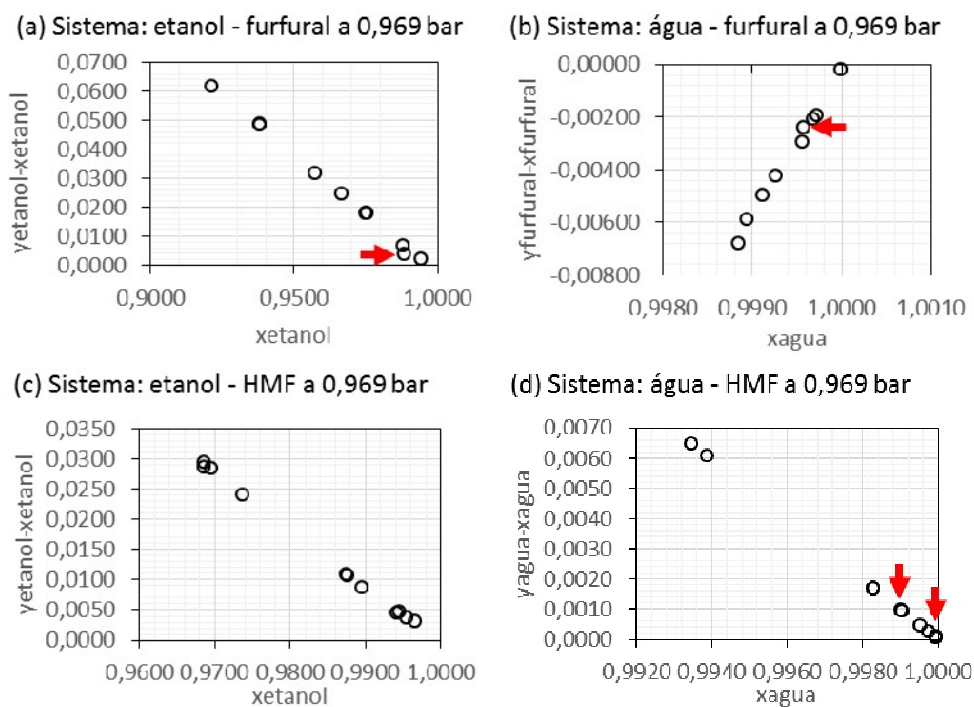
Figura 32. Diagrama xy de todos os pontos registrados dos sistemas binários a 0,969 bar: (a) etanol-furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF.



Fonte: elaborada pela autora.

De acordo com Hála et al. (1958, p.287), consegue-se determinar erros aleatórios grandes de medidas de ELV de sistemas binários construindo a curva y_1-x_1 por x_1 , e verificando se algum ponto se localiza fora de uma curva suave imaginária. A Figura 33 mostra essa curva para os quatro sistemas binários. As setas vermelhas da Figura 33 indicam os mesmos pontos das setas vermelhas das Figuras 31 e 32 (p.112). O método indicou que, para os sistemas contendo furfural, os pontos indicados se desviaram de uma curva suave imaginária, e, para os sistemas contendo HMF, os pontos não se distanciam da curva suave imaginária.

Figura 33. Diferença dos valores das frações molares na fase vapor e líquida do componente 1 pela fração molar do componente 1 na fase líquida para os sistemas binários a 0,969 bar: (a) etanol-furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF.



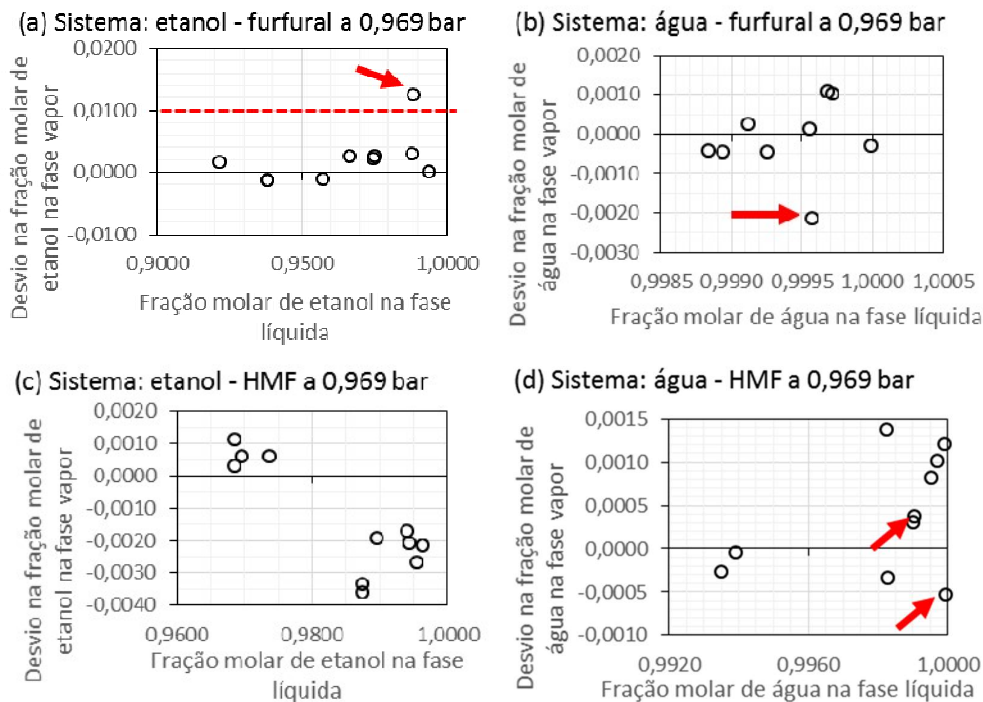
Fonte: elaborada pela autora.

Apesar do método de Hála et al. (1958, p.287) ter indicado pontos com erros aleatórios grandes, pode não apontar erros sistemáticos nas medidas. E dessa forma testes de consistência termodinâmica são necessários. Marcilla et al. (2013) avaliou vários testes de consistência termodinâmica, tanto do tipo por área quanto do tipo ponto-a-ponto, ambos baseados na equação de Gibbs-Duhem para sistemas binários. Contudo, testes do tipo por área exigem dados de ELV em concentrações que percorram toda faixa (0, 1), o que não é caso deste trabalho que trabalha com baixas concentrações de algum dos componentes. Dessa forma, para análise dos dados

coletados dos sistemas binários, optou-se pelo teste ponto-a-ponto de van Ness, Byer e Gibbs (1973)¹² como apresentado por Marcilla et al. (2013) por sua simplicidade.

O teste foi realizado de modo que, na estimação de parâmetros da equação de Margules de três sufixos, foram descartados pontos que se destoaram dos demais nos diagramas T_{xy} (Figura 31, p.112), xy (Figura 32, p.112) ou y_1-x_1 por x_1 (Figura 33, p.113) indicados pelas setas vermelhas na Figura 34. Os resultados se encontram na mesma Figura 34. A exceção de dois pontos do sistema etanol-furfural, todos os outros pontos passaram no teste de consistência termodinâmica, isto é, tiveram desvio na fração molar do componente 1 na fase vapor menor que 0,01. Os dois pontos com desvio maior que 0,01 foram descartados.

Figura 34. Resultado do teste de consistência termodinâmica ponto-a-ponto: desvio no cálculo da fração molar do componente 1 na fase vapor pela fração molar do componente 1 na fase líquida para os sistemas binários com a pressão corrigida a 0,969 bar: (a) etanol- furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF.*



Fonte: elaborada pela autora.

4.3 DADOS BINÁRIOS DO PROCESSO DE ETANOL 2G

Os dados de ELV selecionados dos sistemas binários (água-furfural, etanol-furfural, água-HMF, etanol-HMF) são apresentados na Tabela 9 (p.115) e na Figura

¹² van Ness, H.C.; Byer, S.M. Gibbs, R.E. Vapor-liquid equilibrium: Part I. An appraisal of data reduction methods. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v.19, p.238, 1973.

35 (p.114). A Figura 35.b.1 indica um desvio positivo da Lei de Raoult para a mistura água-furfural que é indicado também pelo ELL dessa mistura a concentração de furfural igual a 0,077m/m a 293 K. Esse comportamento não se repete para a mistura água-HMF (Tabela 28, p.240), o que pode ser explicado pela substituição do H pelo CH₂OH no HMF polarizar suficientemente a molécula de HMF de modo que as interações entre as moléculas de uma mistura de água-HMF sejam mais homogêneas que as interações entre moléculas de uma mistura de água-furfural.

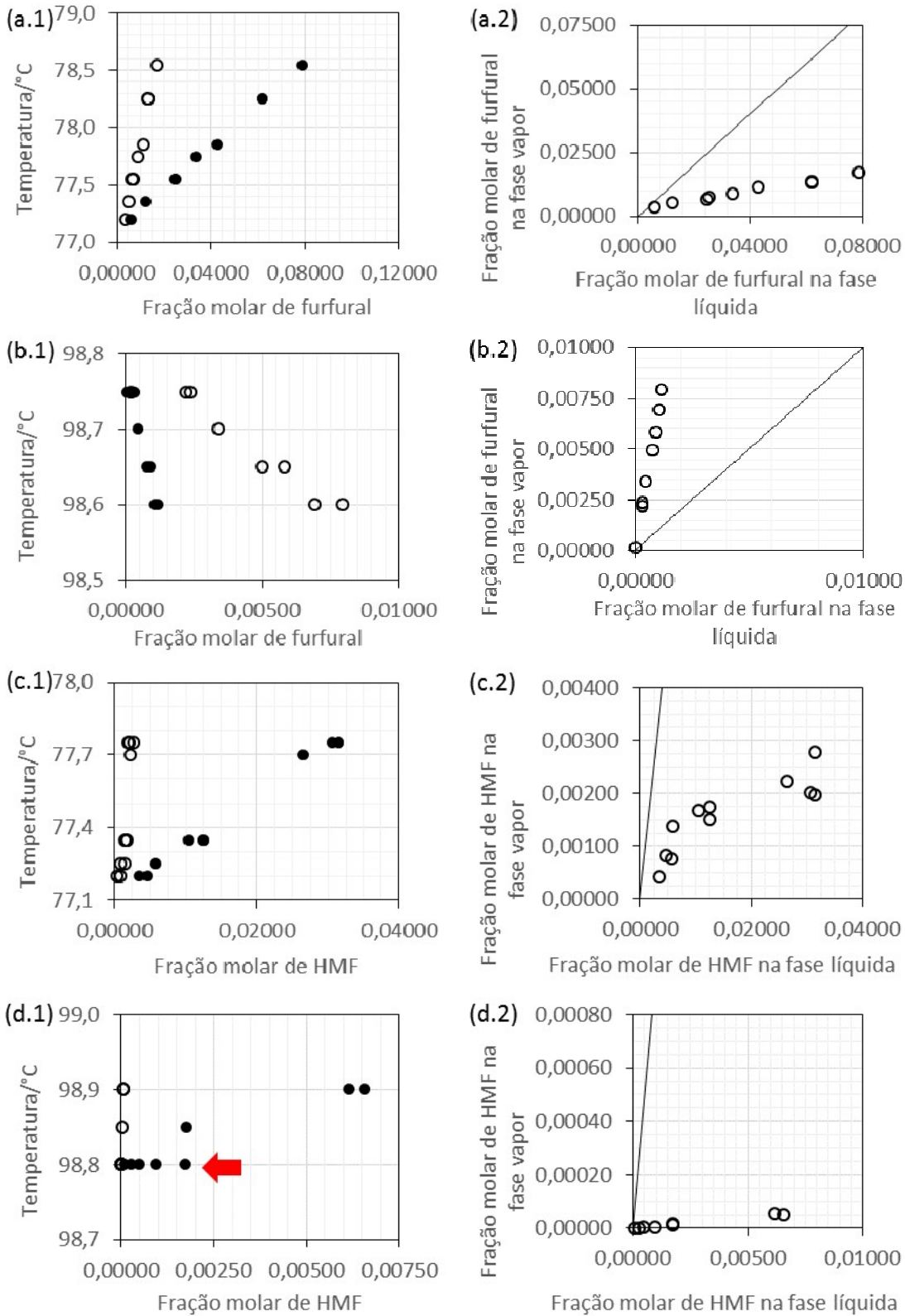
A destilação *flash* é indicada para retirada de furfural da solução aquosa, uma vez que ocorre o desvio positivo da Lei de Raoult para a mistura água-furfural (Figura 35.b.2, p.114). Mas isso não se aplica ao HMF, pois ele tende a se concentrar na fase líquida (Figura 35.d.2, p.114), em que os açúcares para fermentação estão localizados. A adição de etanol como solvente diminuiria a concentração de furfural na fase vapor (Figura 35.a.2, p.114) e, mesmo aumentando a volatilidade de HMF, ele não seria suficiente para não ocorrer a concentração de HMF na fase líquida. Dessa forma, o processo proposto é inviável do ponto de vista do equilíbrio líquido-vapor e outro processo de separação deve ser averiguado.

Tabela 9. Dados de ELV dos sistemas binários (água-furfural, etanol- furfural, água-HMF, etanol-HMF).

| Sistema: etanol(1) + furfural(2) | | | | | Sistema: água(1) + furfural(2) | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|
| n | P/bar | T/°C | x ₂ /molar | y ₂ /molar | n | P/bar | T/°C | x ₂ /molar | y ₂ /molar |
| 1 | 0,969 | 77,20 | 0,00608 | 0,00366 | 1 | 0,969 | 98,75 | 0,00001 | 0,00017 |
| 2 | 0,969 | 77,35 | 0,01225 | 0,00538 | 2 | 0,969 | 98,75 | 0,00028 | 0,00221 |
| 3 | 0,969 | 77,55 | 0,02478 | 0,00654 | 3 | 0,969 | 98,75 | 0,00032 | 0,00236 |
| 4 | 0,969 | 77,55 | 0,02522 | 0,00729 | 4 | 0,969 | 98,70 | 0,00045 | 0,00338 |
| 5 | 0,969 | 77,75 | 0,03370 | 0,00881 | 5 | 0,969 | 98,65 | 0,00075 | 0,00497 |
| 6 | 0,969 | 77,85 | 0,04288 | 0,01121 | 6 | 0,969 | 98,65 | 0,00089 | 0,00582 |
| 7 | 0,969 | 78,25 | 0,06202 | 0,01341 | 7 | 0,969 | 98,60 | 0,00106 | 0,00692 |
| 8 | 0,969 | 78,25 | 0,06202 | 0,01311 | 8 | 0,969 | 98,60 | 0,00116 | 0,00792 |
| 9 | 0,969 | 78,55 | 0,07880 | 0,01691 | | | | | |
| u/unid. | 0,005 | 0,05 | 0,00021 | 0,00021 | u/unid. | 0,005 | 0,05 | 0,00007 | 0,00007 |
| Sistema: etanol(1) + HMF(2) | | | | | Sistema: água(1) + HMF(2) | | | | |
| n | P/bar | T/°C | x ₂ /molar | y ₂ /molar | n | P/bar | T/°C | x ₂ /molar | y ₂ /molar |
| 1 | 0,969 | 77,20 | 0,00356 | 0,00042 | 1 | 0,969 | 98,80 | 0,00008 | 0,00000 |
| 2 | 0,969 | 77,20 | 0,00458 | 0,00082 | 2 | 0,969 | 98,80 | 0,00028 | 0,00000 |
| 3 | 0,969 | 77,25 | 0,00565 | 0,00076 | 3 | 0,969 | 98,80 | 0,00048 | 0,00000 |
| 4 | 0,969 | 77,25 | 0,00590 | 0,00137 | 4 | 0,969 | 98,80 | 0,00095 | 0,00001 |
| 5 | 0,969 | 77,35 | 0,01048 | 0,00168 | 5 | 0,969 | 98,80 | 0,00174 | 0,00001 |
| 6 | 0,969 | 77,35 | 0,01252 | 0,00174 | 6 | 0,969 | 98,85 | 0,00174 | 0,00002 |
| 7 | 0,969 | 77,35 | 0,01253 | 0,00151 | 7 | 0,969 | 98,90 | 0,00614 | 0,00005 |
| 8 | 0,969 | 77,70 | 0,02642 | 0,00223 | 8 | 0,969 | 98,90 | 0,00656 | 0,00005 |
| 9 | 0,969 | 77,75 | 0,03053 | 0,00202 | | | | | |
| 10 | 0,969 | 77,75 | 0,03150 | 0,00278 | | | | | |
| 11 | 0,969 | 77,75 | 0,03153 | 0,00197 | | | | | |
| u/unid. | 0,005 | 0,05 | 0,00013 | 0,00013 | u/unid. | 0,005 | 0,05 | 0,00001 | 0,00001 |

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 35. Diagramas T_{xy} (x.1) e xy (x.2) dos sistemas binários a 0,969 bar: (a) etanol-furfural; (b) água-furfural; (c) etanol-HMF; (d) água-HMF. Dados da fase líquida (●) e dados da fase vapor (○).



Fonte: elaborada pela autora.

Destaca-se que a incerteza do medidor de T de $0,1^\circ\text{C}$ e as faixas restritas de fração molar de furfural e HMF (Figura 35) comprometeram de certa maneira a qualidade dos dados T_{xy} (indicado pela seta vermelha na Figura 35.d.1), isto é, para uma mesma temperatura registrada foram registradas composições da fase líquida diferentes (ver pontos de 1 a 5 do sistema água-HMF na Tabela 9). Além disso, a incerteza da medida de densidade de HMF (Tabela 8, p.94) resultou em uma incerteza significativa de suas frações molares (Tabela 9). Deve-se notar, entretanto, que a estimação de parâmetros utilizando a abordagem da máxima verossimilhança (tópico 5.2.2.2, p.128) possibilita a reestimação dos valores das variáveis medidas.

4.4 DADOS TERNÁRIOS DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO

Os dados de ELV dos sistemas ternários (etanol-glicerol-acetato de potássio, água-glicerol-acetato de potássio, etanol-glicerol-cloreto de cálcio, água-glicerol-cloreto de cálcio) são apresentados pela Tabela 10 (p.118). A precisão da medida de temperatura nestes sistemas eletrolíticos também não foi suficiente para distinguir pontos com concentrações muito próximas. Os dados com concentrações próximas de água/etanol e sal apresentaram temperaturas diferentes (pontos 2 e 3 do sistema água-glicerol-KAce da Tabela 10, p.118). Deve-se notar, entretanto, que a estimação de parâmetros utilizando a abordagem da máxima verossimilhança (tópico 5.2.2.2) permite reestimar os valores das variáveis medidas.

Os resultados são explorados em termos do fator de separação (Figura 36, p.119). Neste trabalho é usado um “pseudo- fator de separação” dada por

$$K_i = \frac{y_i}{x'_i} \quad (29)$$

sendo y_i a fração molar na fase vapor do componente i , e x'_i a fração molar na fase líquida do componente i livre de sal. Essa variável desconsidera a concentração de sal na fase líquida, mas permite avaliar concomitantemente o efeito de *salting out* para todos os sistemas ao mesmo tempo.

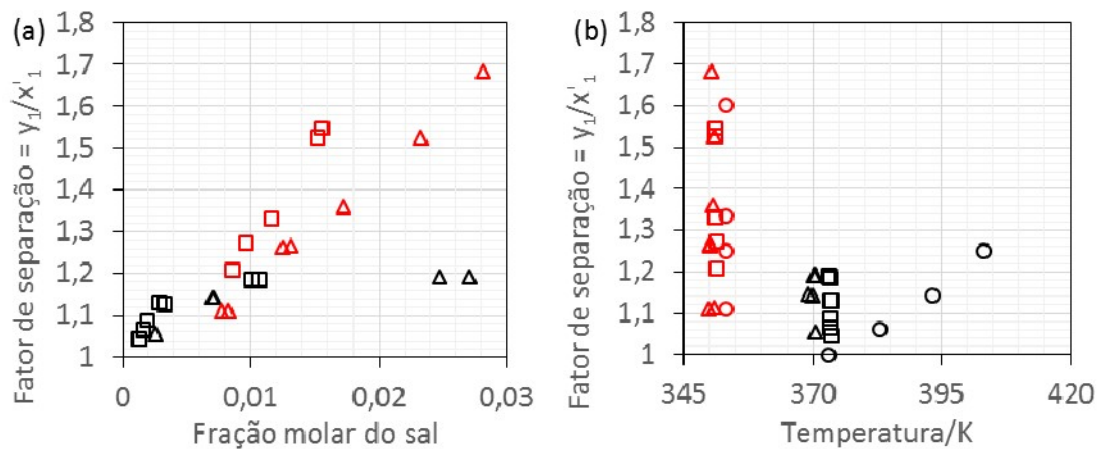
A Figura 36.a indica que o efeito *salting out* do CaCl_2 é maior que do KAce água como para o etanol em glicerol. Ela também indica que o fator de separação para o etanol se torna maior que da água para frações molares de sal (CaCl_2 ou KAce) maiores que $\sim 0,01$. A Figura 36.b já informa a redução da temperatura de bolha na utilização dos sais em relação aos sistemas sem sal, mantendo um mesmo fator de separação. Sendo que o KAce obteve temperaturas levemente inferiores (~ 1 K).

Tabela 10. Dados de ELV dos sistemas ternários (etanol-glicerol-acetato de potássio, água-glicerol-acetato de potássio, etanol-glicerol-cloreto de cálcio, água-glicerol-cloreto de cálcio), concentração em fração molar.

| Água (1) – glicerol (2) - KAcE | | | | | | |
|---|-------|--------|----------------|----------------|------------------|----------------|
| n | P/bar | T/K | x ₁ | x ₂ | x _{sal} | y ₁ |
| 1 | 0,969 | 97,30 | 0,9452 | 0,0523 | 0,0025 | 1,0000 |
| 2 | 0,969 | 96,68 | 0,8687 | 0,1243 | 0,0070 | 1,0000 |
| 3 | 0,969 | 96,12 | 0,8671 | 0,1258 | 0,0071 | 1,0000 |
| 4 | 0,969 | 97,09 | 0,8183 | 0,1570 | 0,0247 | 1,0000 |
| 5 | 0,969 | 97,34 | 0,8160 | 0,1569 | 0,0271 | 1,0000 |
| u/unid. | 0,005 | 0,12 | 0,0006 | 0,0006 | 0,0006 | 0,0009 |
| Etanol (1) – glicerol (2) - KACe | | | | | | |
| n | P/bar | T/K | x ₁ | x ₂ | x _{sal} | y ₁ |
| 1 | 0,969 | 77,70 | 0,8898 | 0,1020 | 0,0082 | 0,9985 |
| 2 | 0,969 | 76,70 | 0,8922 | 0,1001 | 0,0077 | 0,9990 |
| 3 | 0,969 | 77,00 | 0,7792 | 0,2077 | 0,0131 | 0,9993 |
| 4 | 0,969 | 76,90 | 0,7804 | 0,2071 | 0,0125 | 0,9992 |
| 5 | 0,969 | 77,49 | 0,7211 | 0,2617 | 0,0172 | 0,9990 |
| 6 | 0,969 | 77,63 | 0,6391 | 0,3376 | 0,0233 | 0,9990 |
| 7 | 0,969 | 77,06 | 0,5772 | 0,3947 | 0,0281 | 0,9990 |
| u/unid. | 0,005 | 0,11 | 0,0011 | 0,0011 | 0,0032 | 0,0008 |
| Água (1) – glicerol (2) - CaCl₂ | | | | | | |
| n | P/bar | T/K | x ₁ | x ₂ | x _{sal} | y ₁ |
| 1 | 0,969 | 99,97 | 0,8336 | 0,1557 | 0,0107 | 1,0000 |
| 2 | 0,969 | 100,10 | 0,8350 | 0,1550 | 0,0100 | 1,0000 |
| 3 | 0,969 | 100,10 | 0,8838 | 0,1129 | 0,0033 | 1,0000 |
| 4 | 0,969 | 100,37 | 0,8828 | 0,1143 | 0,0029 | 1,0000 |
| 5 | 0,969 | 100,15 | 0,9180 | 0,0801 | 0,0019 | 1,0000 |
| 6 | 0,969 | 100,21 | 0,9372 | 0,0612 | 0,0016 | 1,0000 |
| 7 | 0,969 | 100,35 | 0,9566 | 0,0422 | 0,0012 | 1,0000 |
| u/unid. | 0,005 | 0,10 | 0,0026 | 0,0026 | 0,0006 | 0,0009 |
| Etanol (1) – glicerol (2) - CaCl₂ | | | | | | |
| n | P/bar | T/K | x ₁ | x ₂ | x _{sal} | y ₁ |
| 1 | 0,969 | 77,98 | 0,6351 | 0,3493 | 0,0156 | 0,9978 |
| 2 | 0,969 | 77,98 | 0,6438 | 0,3409 | 0,0153 | 0,9977 |
| 3 | 0,969 | 77,88 | 0,7410 | 0,2474 | 0,0116 | 0,9984 |
| 4 | 0,969 | 78,33 | 0,7768 | 0,2136 | 0,0096 | 0,9985 |
| 5 | 0,969 | 78,32 | 0,8200 | 0,1714 | 0,0086 | 0,9988 |
| u/unid. | 0,005 | 0,09 | 0,0049 | 0,0049 | 0,0026 | 0,0008 |

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 36. Fator de separação em função (a) da fração molar de sal e (b) da temperatura. Para os sistemas: \circ água-glicerol; Δ água-glicerol-KAce; \square água-glicerol-CaCl₂; \circ água-etanol; Δ água-etanol-KAce; \square água-etanol-CaCl₂.



Fonte: elaborada pela autora

5 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A estimação de parâmetros é de fato um problema de otimização que busca identificar valores dos parâmetros de um modelo matemático (correlacionando dados de entrada e saída de um processo ou fenômeno) que minimizem algum critério de aderência a dados experimentais. Na abordagem realizada deste trabalho para cálculo de equilíbrio líquido-vapor (Capítulos 2 e 3), a estimação procura os valores dos parâmetros geométricos ou de interação dos modelos de coeficiente de atividade que melhor descrevem numericamente o fenômeno do equilíbrio líquido-vapor. Este capítulo tem por fim apresentar a formulação matemática do problema de otimização, seus elementos, e a estratégia e solução do problema de dois problemas: a revisão dos parâmetros da literatura e a estimação de parâmetros para o furfural, o hidroximetilfurfural e a mistura hidroalcoólica. E, no último tópico (5.3.3), a estimação de parâmetros dos sistemas envolvendo sais é indicada.

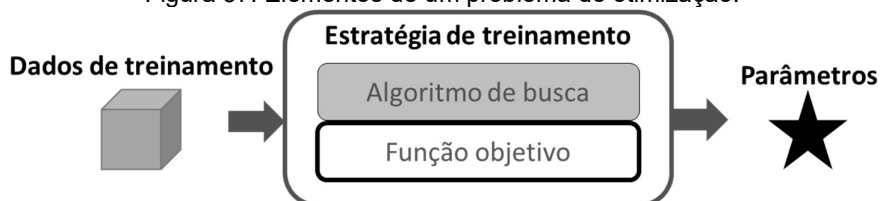
5.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

O problema de otimização abordado neste trabalho pode ser descrito da forma (Bonilla-Petriciolet, Rangaiah e Segovia-Hernández, 2010):

$$\begin{cases} \text{Maximizar/Minimizar: } F_{obj}(\underline{u}) \\ \text{Sujeito a } (\underline{u}) \in \Omega \end{cases} \quad (30)$$

sendo \underline{u} um vetor de variáveis de decisão contínuas de domínio Ω de dimensão igual ao número de variáveis de otimização ($nvar$) que são os parâmetros do modelo, e $F_{obj}(\underline{u}): \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ uma função objetivo de valor real. Isto é, \underline{u} é o vetor de parâmetros a ser otimizado por uma estratégia de treinamento que maximiza ou minimiza a função objetivo $F_{obj}(\underline{u})$ através de um algoritmo de busca. Como ilustrada pela Figura 37, a estratégia de treinamento depende de um banco de dados de treinamento, de um algoritmo de busca e de uma função objetivo.

Figura 37. Elementos de um problema de otimização.



Fonte: elaborada pela autora.

Esses elementos são apresentados ao longo deste tópico 5.1.

5.1.1 Dados de treinamento

Dados de treinamento são dados de entrada/saída do processo ou fenômeno estudado que são utilizados na construção da função objetivo. Para a estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade, muitos tipos de dados têm sido utilizados: dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, coeficiente de atividade a diluição infinita, entalpia de excesso (Abrams e Prausnitz 1975; Gmehling, 2009; Soares e Gerber, 2013; Soares et al., 2013). Os dados de treinamento podem ser divididos em dados de estimação dos parâmetros e em dados de validação que servem para avaliar o resultado da estimação (Nelles, 2001, p.13).

5.1.2 Função objetivo

A função objetivo é uma formulação matemática que representa a aderência do modelo matemático ao problema físico. O objetivo é maximizá-la ou minimizá-la variando os parâmetros a serem estimados. A função objetivo pode ter várias formulações e seu cálculo depende das hipóteses consideradas a respeito do modelo e dos dados de treinamento (Schwaab e Pinto, 2007, p.234-287).

5.1.3 Algoritmo de busca

Um algoritmo de busca é um conjunto de operações passo-a-passo construído de forma a retornar uma informação a partir de alguma estrutura de dados. Na estimação de parâmetros, o algoritmo de busca procura os valores dos parâmetros através dos dados de treinamento avaliando o máximo ou mínimo de uma função objetivo. Os diferentes algoritmos de busca são construídos de maneira que suas características permitam diferentes formas de exploração do espaço de busca, que pode ter topologia não trivial, e mesmo não suave.

Os algoritmos de busca podem ser classificados como: local ou global; estocásticos ou determinísticos; de busca direta ou baseados no gradiente; populacional ou não (Nelles, 2001, p.26; Schwaab e Pinto, 2007, p.307-338). O Quadro 3 mostra alguns algoritmos de busca e suas principais características.

Quadro 3. Algoritmos de busca e suas características.

| Algoritmo de busca | Características e método |
|---|--|
| <i>Steepest descent</i> , gradiente descendente (Cauchy, 1829 ¹³ , <i>apud</i> Petrova and Solov'ev, 1997) | Algoritmo local, baseado no gradiente e com único ponto inicial. Usa somente a primeira derivada na atualização dos parâmetros (variáveis de otimização). |
| <i>Newton</i> (Newton, 1669, <i>apud</i> Yamamoto, 1999) | Algoritmo local, baseado no gradiente e com único ponto inicial. Utiliza a hessiana para rotacionar e pesar o gradiente na atualização dos parâmetros. |
| <i>Quasi-Newton</i> (Nelles, 2001, p.98) | Algoritmo local, baseado no gradiente e com único ponto inicial. Método de Newton aproximado que usa somente a primeira derivada na atualização dos parâmetros. |
| <i>Gauss-Newton</i> (Nelles, 2001, p.104) | Algoritmo local, baseado no gradiente e com único ponto inicial. Versão não linear dos mínimos quadrados do método de Newton. |
| <i>Levenberg-Marquadt</i> (Levenberg, 1944 ¹⁴ , <i>apud</i> Marquadt, 1963) | Algoritmo local, baseado no gradiente e com único ponto inicial. Método de Newton com regularização. |
| Simplex (Spndley, Hext e Himsworth, 1962 ¹⁵ <i>apud</i> Nelder and Mead, 1965) | Algoritmo local, com busca direta e com único ponto inicial. Compara os valores da função objetivo de um poliedro, composto do número de parâmetros +1 vértices, criado a partir do ponto inicial. |
| <i>Simulated annealing</i> (Kirkpatrick, 1983 ¹⁶ , <i>apud</i> Ingber, 1993) | Algoritmo global, estocástico, com busca direta e com único ponto inicial. Analogia com o processo de arrefecimento térmico. Existe uma variável de temperatura que representa o grau de aleatoriedade na atualização dos parâmetros dentro do processo iterativo. Essa temperatura começa alta e vai diminuindo conforme o algoritmo vai convergindo, diminuindo assim a possibilidade de iterações em sentido contrário ao de busca natural. |
| <i>Evolutionary strategy</i> (Rechenber e Schwefel, 1960s, <i>apud</i> Nelles, 2001, p.123) | Algoritmo global, estocástico, com busca direta e <i>multi-start</i> . Analogia da teoria da evolução natural e da genética (mutação, recombinação e seleção). O único passo estocástico é a mutação, os outros dois são determinísticos e baseados na ideia da média ser o melhor ponto e na de seleção natural. |
| <i>Genetic algorithm</i> (Holland, 1975 ¹⁷ , <i>apud</i> Nelles, 2001, p.126) | Algoritmo global, estocástico, com busca direta e <i>multi-start</i> . Analogia da teoria da evolução natural e da genética (mutação, recombinação e seleção). O algoritmo acontece em nível da memória binária do computador e os três passos possuem características estocásticas. |
| <i>Particle swarm</i> (Kennedy e Eberhart, 1995) | Algoritmo global, estocástico, com busca direta e <i>multi-start</i> , com inicialização a partir de uma população de chutes iniciais do vetor de parâmetros. Analogia ao comportamento de um bando de pássaros. A atualização da posição de cada partícula leva em conta sua inércia, sua melhor posição e a melhor posição de todo o enxame. |

Fonte: baseado em Nelles (2001).

¹³ Cauchy, A.L. Me'moire sur divers points d'analyse. *Me'moires de l'Academie de France*, v.8, p.130–138, 1829.

¹⁴ Levenberg, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, v.2, p.164-168, 1944.

¹⁵ Spndley, W; Hext, G.R.; Himsworth, F.R. Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary operation. *Technometrics*, v.4, p.441, 1962.

¹⁶ Kirkpatrick, A.S.; Gelatt Jr, C.D.; Vecchi, M.P. Optimization by simulated annealing. *Science*, v.220(4598), p.671-680, 1983.

¹⁷ Holland, J.H. *Adaptation in natural and artificial systems*. University of Michigan: Ann Arbor, 1975.

5.1.4 Vetor de parâmetros estimados

No problema de otimização, o conjunto de parâmetros estimados formam um vetor de elementos que muda durante a otimização.

5.1.5 Estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade

O Quadro 4 apresenta vários tipos de abordagens do problema por diversos autores.

Quadro 4. O problema de estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade abordado por diversos autores.

| Trabalho | Características |
|--|--|
| | Dados de treinamento; Função objetivo; Algoritmo de busca; Vetor de parâmetros e modelo de coeficiente de atividade |
| Anderson, Abrams e Grens II (1978) | Dados de ELV de sistemas binários; Máxima verossimilhança; Gauss-Newton; Parâmetros de interação da equação de van Laar. |
| Gmehling et al, (1993); Gmehling (2009) | Dados de equilíbrio de sistemas binários; Mínimos quadrados; Simplex Nelder-Mead seguido de Marquadt; Parâmetros geométricos e de interação do modelo UNIDMD. |
| Dominguez, Tojo, Castier (2002) | Dados de ELV de sistemas binários; Mínimos quadrados relativos; Análise de intervalos; Parâmetros de interação dos modelos Wilson e UNIQUAC. |
| Bonilla-Petriciolet et al. (2007) | Dados de ELV de sistemas binários; Mínimos quadrados relativos e máxima verossimilhança; <i>Simulated annealing</i> ; Parâmetros de interação da equação de van Laar. |
| Bonilla-Petriciolet, Rangaiah e Segovia-Hernandez (2010) | Dados de ELV de sistemas binários; Mínimos quadrados relativos e máxima verossimilhança; <i>Simulated annealing</i> , algoritmo genético, evolução diferencial e enxame de partículas; Parâmetros de interação dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC. |
| Lazzús, 2010 | Dados de ELV do sistema etanol-água; Somatório dos desvios de temperatura e fração molar da fase vapor; Enxame de partículas; Parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC. |
| Zhang et al. (2011) | Dados de ELV de sistemas binários; Mínimos quadrados relativos e máxima verossimilhança; <i>Bare-bones</i> e enxame de partículas; Parâmetros de interação dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC. |
| Bonilla-Petriciolet (2012) | Dados de ELV de sistemas binários; Mínimos quadrados relativos e máxima verossimilhança; <i>Harmony search</i> ; Parâmetros de interação dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC. |
| Soares e Gerber (2013); Soares et al.(2013) | Coefficiente de atividade à diluição infinita; Desvio médio do logaritmo da variável; Divisão de retângulos; Parâmetros geométricos e de interação do modelo F-SAC. |

Fonte: elaborado pela autora.

A estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade baseados em composição local como NRTL (*Non Random Two Liquids*) de Chen et al. (1980) ou UNIQUAC (Universal QUAsi-Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975) tem sido extensivamente estudada (Quadro 4). Contudo, menor atenção tem sido dada à estimação de parâmetros de métodos baseados em contribuição de grupos, que

apresentam dificuldades de otimização adicionais, uma vez que um único parâmetro pode depender de dados experimentais de muitas misturas e substâncias puras.

5.2 METODOLOGIA EMPREGADA

A estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade baseados em contribuição de grupos é um problema não linear com restrições ou com espaço (ou intervalo) de busca limitado, devido aos seus significados físicos intrínsecos. A maioria dos modelos fenomenológicos são não lineares em relação aos seus parâmetros, resultando muitas vezes em problemas multimodais, em funções objetivo achatadas perto do ótimo global, funções mal escalonadas e termos não diferenciáveis (Bonilla-Petriciolet, Rangaiah e Segovia-Hernandez, 2010). A função do coeficiente de atividade dos modelos baseados na teoria COSMO, tal como o F-SAC por exemplo (tópico 3.6.2, p.82), não é explícita, gerando mais dificuldades na determinação das derivadas.

Para superar essas dificuldades, são necessárias técnicas numéricas robustas que equilibram ações de exploração global e local do espaço de busca. Neste tópico, cada elemento apresentado no tópico 5.1 (p.121) e as técnicas de otimização utilizadas são explicadas dentro da abordagem da tese. No tópico 5.2.5 (p. 136), o resumo das estratégias de treinamento é exposto.

5.2.1 Dados de treinamento

Nesta tese, somente dados de equilíbrio líquido-vapor foram usados para estimação dos parâmetros. Essa restrição reduziu a variedade de dados, uma vez que estão disponíveis na literatura muitos dados de equilíbrio líquido-líquido ou de coeficiente de atividade à diluição infinita (DECHEMA). Contudo, essa escolha facilitou o rigor do tratamento dos dados e do procedimento de otimização. Nos Apêndices, estão registradas características do banco de dados, como as faixas de temperatura e pressão, número de pontos, referências e resultados de testes de consistência termodinâmica.

No Apêndice D, estão os dados usados na avaliação dos parâmetros da literatura para etanol, água, as cinco substâncias selecionadas no tópico 3.2 na p.71 (metanol, 1-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol), HMF, furfural, MEG, glicerol, e os sais (cloreto de cálcio e acetato de potássio). A seleção dos conjuntos

de dados dependeu da quantidade de conjuntos. Se o sistema binário apresentasse grande número de conjuntos de dados, somente aqueles com testes de consistência termodinâmica positivos fornecidos pela literatura foram utilizados. Por outro lado, se o sistema binário não apresentasse qualquer conjunto de dados com testes de consistência termodinâmica fornecidos pela literatura positivos, todos os dados disponíveis eram aceitos. Alguns sistemas binários, selecionados aleatoriamente e todos os sistemas ternários foram usados para teste de validação de parâmetros estimados.

A fim de não reduzir a quantidade de dados disponíveis na literatura, optou-se por utilizar todos os dados experimentais recolhidos em quaisquer pressão e temperatura, exceto por aqueles em que a temperatura estava fora da faixa de parâmetros do modelo de pressão de vapor (sistemas 69, 70 e 257) e pelos que apresentavam comportamento anormal, grande oscilação nos diagramas T_{xy} , P_{xy} ou xy , (sistemas 14, 84, 85, 89, 93, 142, 150). Também não foram considerados os pontos cuja fração molar na fase líquida ou vapor de qualquer um dos componentes fosse nula ou igual à unidade. E, para os conjuntos de dados do sistema binário isobutanol-água, só foram considerados pontos com isobutanol diluído em água. A ocorrência de duas fases líquidas para esse sistema iria tornar desnecessariamente complexo o procedimento de estimação, uma vez que nos processos em estudo a fração molar de isobutanol nas correntes presentes está sempre aquém da região de duas fases líquidas.

O Capítulo 4 (p.93) mostra os dados do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas a 1 bar para produção de etanol de segunda geração (água + etanol + furfural + hidroximetilfurfural). Esses dados foram utilizados para estimação de parâmetros geométricos e de interação para os subgrupos envolvidos. A validação foi realizada por dados da literatura (Tabela 28, p.240).

5.2.2 Função objetivo

Este trabalho, como sugerido por Englezos e Kalogeraris (2001), utiliza duas formulações diferentes que se distinguem principalmente por considerar ou não o erro experimental contido nos dados experimentais.

5.2.2.1 Mínimos quadrados – função gama

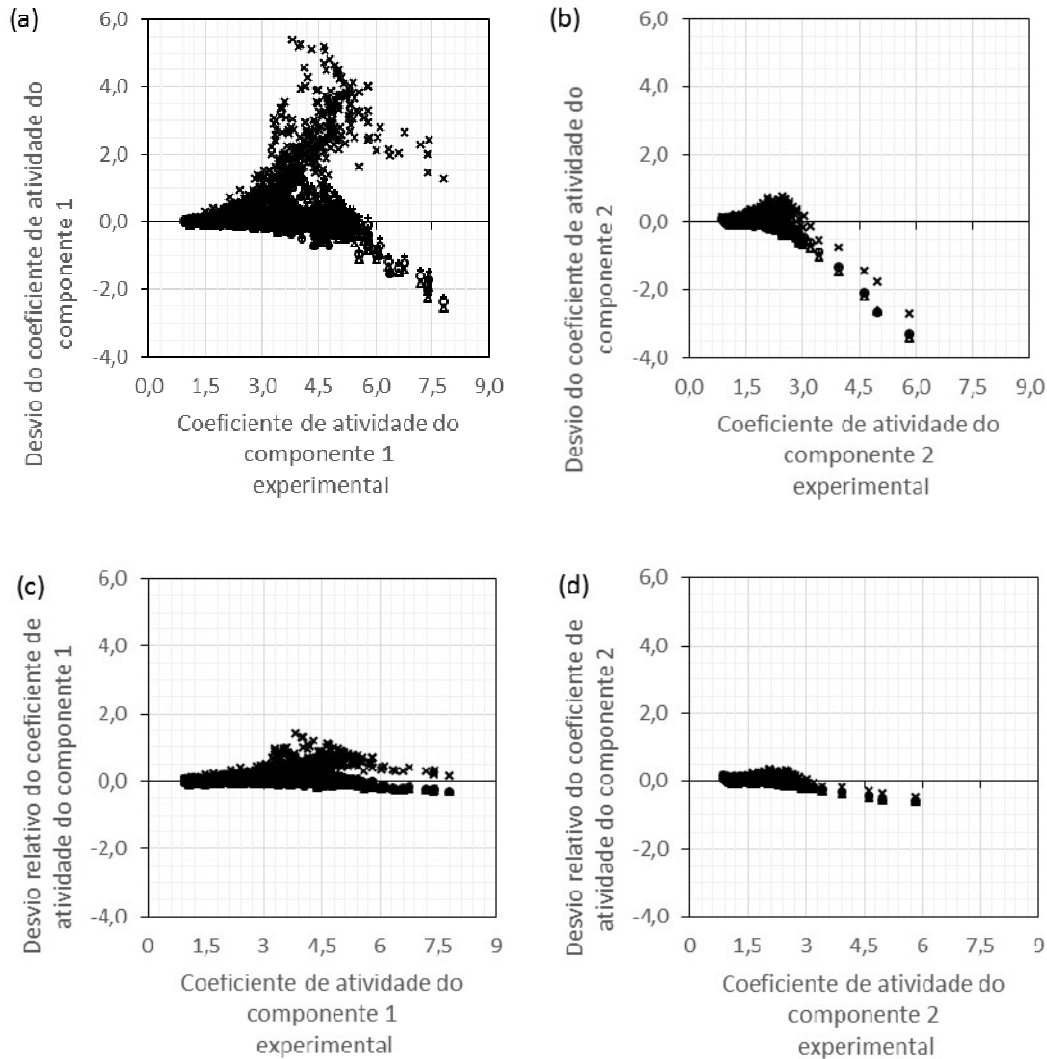
Na abordagem clássica dos mínimos quadrados, o ruído de cada variável dependente é considerado branco com variância constante (Nelles, 2001, p.33). Aplicando esse conceito no coeficiente de atividade de cada componente i de cada ponto experimental n , chega-se a função *gama*:

$$F_{obj:gama} = \sum_{n=1}^{n_{exp}} \sum_{i=1}^{n_{comp}} \left(\frac{\gamma_{i,n}^{model} - \gamma_{i,n}^{exp}}{\gamma_{i,n}^{exp}} \right)^2 \quad (31)$$

em que γ^{exp} é o coeficiente de atividade calculado pela equação 20 (tópico 3.6.3, p.86) e γ^{model} é o coeficiente de atividade calculado pelo modelo selecionado (UNIDMD ou F-SAC). O desvio relativo para a função objetivo *gama* foi adotado uma vez que a dispersão dos desvios relativos entre coeficientes de atividade calculados e experimentais (tópico 3.6.3, p.86) é menor que entre desvios absolutos como mostra a Figura 38 (p.128) para o sistema binário etanol-água.

É importante ressaltar que a propriedade *gama* não é diretamente mensurável. O coeficiente de atividade é calculado a partir de outras variáveis medidas, utilizando, além disso, correlações para pressão de saturação e coeficiente de fugacidade. Assim, a utilização dos parâmetros que minimizam a equação 31 (função *gama*) não irá necessariamente garantir a melhor aderência dos cálculos de ELV aos dados experimentais diretamente mensuráveis, TP_{xy} . Entretanto, com a equação 31 (função *gama*) temos uma simplificação importante nos cálculos durante o processamento do algoritmo de estimação paramétrica, pois com essa abordagem não é necessário um procedimento interno para convergência de cálculos de equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, simplifica-se muito o problema de estimação, na expectativa de que os parâmetros ótimos para a função *gama* (equação 31) sejam um bom valor inicial para a busca do mínimo global da função verossimilhança, descrita a seguir.

Figura 38. Desvio (a, b) e desvio relativo (c,d) entre o coeficiente de atividade calculado com os parâmetros da literatura (O: UNIQUAC, X: UNIFAC, +: UNIDMD, Δ : F-SAC) e “experimental” para o componente 1 (a, c) e componente 2 (b, d) para todos os conjuntos de dados coletados do sistema binário etanol(1)-água(2).



Fonte: elaborada pela autora.

5.2.2.2 Máxima verossimilhança ou erro-no-valor – função TP_{xy}

A abordagem da máxima verossimilhança considera que o erro de cada variável é independente do desvio de outra variável e do desvio de cada elemento do vetor de parâmetros (Nelles, 2001, p.30-33). Neste trabalho, essa abordagem foi aplicada às variáveis de estado (T - P - x - y), assumindo que seus desvios possuem distribuição normal com média nula e variância constante. Dessa forma, a função de máxima verossimilhança torna-se uma função de mínimos quadrados ponderados, a função TP_{xy} :

$$F_{Obj:TPxy} = \sum_{n=1}^{n_{exp}} \sum_{i=1}^{n_{comp}} \left[\left(\frac{T_n^{opt} - T_n^{exp}}{\sigma_{T_n}} \right)^2 + \left(\frac{P_n^{calc} - P_n^{exp}}{\sigma_{P_n}} \right)^2 + \left(\frac{x_{i,n}^{opt} - x_{i,n}^{exp}}{\sigma_{x_{i,n}}} \right)^2 + \left(\frac{y_{i,n}^{calc} - y_{i,n}^{exp}}{\sigma_{y_{i,n}}} \right)^2 \right] \quad (32)$$

em que ξ^{exp} são os valores experimentais das variáveis de estado (T - P - x - y) da literatura, ξ^{calc} são os valores calculados das variáveis de estado dependentes (P - y) pelo cálculo de pressão de bolha com os valores ξ^{opt} , e ξ^{opt} são os valores otimizados das variáveis de estado independentes (T - x) pela estratégia de treinamento, ou seja, eles fazem parte do vetor de valores a serem estimados. Os divisores de cada desvio são os desvios padrão da variável medida. Seus valores dependem do procedimento experimental de cada conjunto de dados e eles podem mudar de acordo com a pressão, temperatura e substância. Contudo, se a literatura não indicou tal informação, o desvio padrão aqui considerado foi o maior encontrado para evitar algum equívoco em relação ao peso empregado a cada dado ($\sigma_{T_n} \sim 0,1$ K; $\sigma_{P_n} \sim 0,01$ bar; $\sigma_{x_{i,n}} \sim 0,001$; $\sigma_{y_{i,n}} \sim 0,01$).

Note-se que o algoritmo para minimizar a função $TPxy$ (equação 32) manipula não apenas os parâmetros estimados, mas também as variáveis medidas T e x (dados utilizados no algoritmo de pressão de bolha para o cálculo do ELV – portanto, P e y são calculadas). Essa concepção é intrínseca ao método: minimizar a função $TPxy$ (equação 32) implica encontrar, também, os valores “mais verossímeis” de medidas experimentais que são variáveis independentes do modelo matemático subjacente aos cálculos (no caso, o de pressão de bolha pela equação “gama-fi”). Obviamente, o custo computacional dessa abordagem é maior do que para minimização de gama (equação 31), tendo sido aplicada a casos com número mais restrito de dados experimentais (tópico 5.3.2, p.173).

5.2.2.3 Aplicação das funções objetivo em sequência e redução do intervalo de busca

A função gama (mínimos quadrados) é uma abordagem simples em que somente os parâmetros dos modelos são estimados, contudo o coeficiente de atividade não é uma variável diretamente mensurável, perdendo-se informação em seu cálculo, onde pode haver compensação de erros em variáveis medidas, impacto de imprecisões nas predições de P^{vap} e ϕ , podendo resultar em uma menor qualidade da estimação dos parâmetros. Por outro lado, a consideração do erro nas variáveis de estado independentes no cálculo das pressões de bolha, inerente ao método da máxima verossimilhança, apesar de sua racionalidade, causa um aumento substancial na dimensão do problema e na dificuldade de achar um mínimo global. De fato, é

preciso estimar, além dos parâmetros do modelo de coeficiente de atividade, os valores de duas variáveis de estado ($T-x$) de cada ponto experimental. Bonilla-Petriciolet, Rangaiah e Segovia-Hernandez (2010), usando diferentes algoritmos de busca em conjunto com a função $TPxy$ tiveram problemas de convergência.

Para unir as vantagens de ambas abordagens é proposta aqui a aplicação das funções objetivo em sequência: primeiramente, os parâmetros do modelo de coeficiente de atividade são otimizados usando a função γ em um intervalo de busca pouco limitado, e depois, numa segunda otimização usando a função $TPxy$ num intervalo de busca mais limitado, baseado nos valores da primeira otimização (tópico 5.2.5, p.136).

5.2.3 Algoritmo de busca

O algoritmo global PSO (*Particle Swarm Optimization* ou Enxame de Partículas) é uma interessante opção para resolver o problema de otimização por ser estocástico e *mult-start* e pela simplicidade em sua formulação e implementação. E o algoritmo NMSimplex (Nelder-Mead Simplex) é um método de busca direta muito usado para minimização multidimensional irrestrita (Lagarias et al., 1998) e sua aplicação na estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade é comum, como visto no Quadro 4 (p.124). Nos tópicos 5.2.3.1 e 5.2.3.2 a seguir os dois são apresentados conforme foram utilizados no trabalho.

5.2.3.1 Particle Swarm Optimization – PSO

PSO é uma técnica de computação evolucionária desenvolvida por Kennedy e Eberhart (1995) cujo propósito original era simular a coreografia de uma bando de pássaros. O algoritmo foi sendo aprimorado quando foi constatado que o modelo conceitual era um algoritmo de busca (Eberhart, Simpson e Dobbins, 1996). Ele é um método estocástico *mult-start* com mínima afinação de parâmetros conseguindo lidar com a otimização de superfícies irregulares, descontínuas e multimodais (Das, Abraham e Konar, 2008).

A ideia geral segue o cenário de um bando de pássaros aleatórios procurando comida em uma área. Cada pássaro é visto como uma partícula (*particle – p*) de um enxame (*swarm - s*) que voam através do espaço de busca em cada dimensão $-d$ (de um total de $npar$ dimensões, número de parâmetros a serem estimados) e ela possui duas variáveis de estado (a posição $-s$ e a velocidade $-v$, ambos de $npar$ dimensões)

e a memória de duas posições (a melhor alcançada pela própria partícula e a melhor alcançada por todo o enxame). A rota da partícula é desenhada aleatoriamente pesando a melhor posição de cada partícula (fator cognitivo) e a melhor posição do enxame (fator social) na velocidade da partícula até que todas as partículas se juntem em uma única posição com o melhor valor da função objetivo.

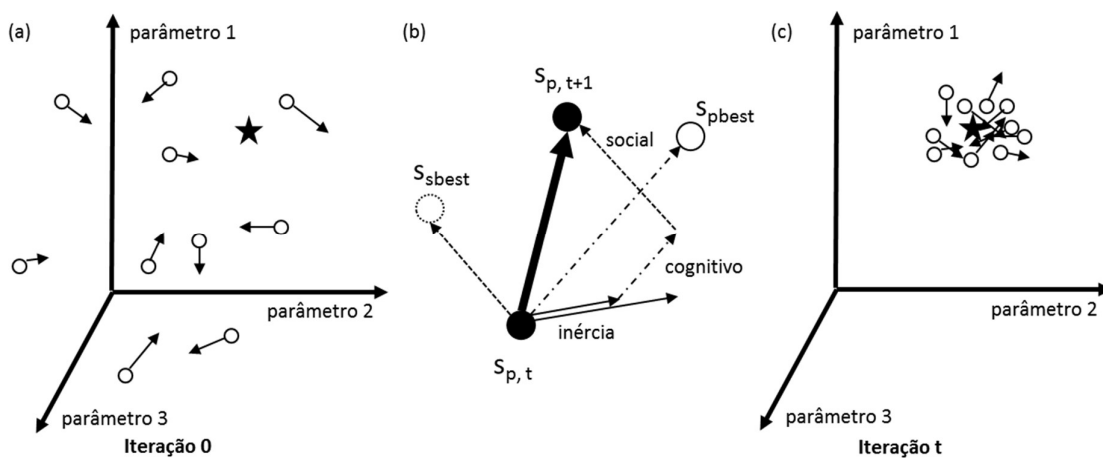
De acordo com Eberhart e Shi (2001), o algoritmo original começa com a inicialização randômica das posições e velocidades de cada partícula (Figura 39.a). Uma vez que o valor da função objetivo é avaliada, a melhor posição de cada partícula é encontrada comparando sua posição atual com sua melhor posição atual. A melhor posição do enxame também é determinada examinando cada melhor posição de todas as partículas. Então a posição e a velocidade de cada partícula é atualizada (Figura 39.b) através de:

$$v_{p,d}(t+1) = v_{p,d}(t) + C_1 \cdot \varphi_1 \cdot (s_{pbest,d}(t) - s_{p,d}(t)) + C_2 \cdot \varphi_2 \cdot (s_{sbest,d}(t) - s_{p,d}(t)) \quad (33)$$

$$s_{p,d}(t+1) = s_{p,d}(t) + v_{p,d}(t+1) \quad (34)$$

em que C_1 e C_2 são chamados de parâmetros social e cognitivo, φ_1 e $\varphi_2 \in (0,1)$ são números aleatórios, $s_{p,d}(t)$ é a posição da partícula p na dimensão d na iteração t , $v_{p,d}(t)$ é a velocidade da partícula p na dimensão d na iteração t , $s_{pbest,d}(t)$ é a melhor posição da partícula p na dimensão d na iteração t , $s_{sbest,d}(t)$ é a melhor posição do enxame na dimensão d na iteração t . O processo iterativo segue até que um critério de parada seja atingido (Figura 39.c).

Figura 39. Descrição das atualizações da velocidade e posição das partículas no PSO para um espaço paramétrico de três dimensões.



Fonte: adaptada de El-Sawy, Hendawy and El-Shorbagy (2013) e Wang et al (2010).

C_1 e C_2 , que pesam os termos estocásticos cognitivo e social, são chamadas também de constantes de aceleração, porque a atribuição de grandes valores a essas constantes resulta em um movimento abrupto das partículas em direção ou através das regiões de interesse, e por outro lado, pequenos valores implicariam na perambulação das partículas por todo espaço de busca antes de se voltarem a regiões de interesse. Eberhart e Shi (2001) sugerem $C_1 = C_2 = 2$ e um tamanho de enxame entre 20 a 50 partículas. Bonilla-Petriciolet e Segovia-Hernández (2010), para seu estudo sobre estabilidade de fases e cálculos de equilíbrio em misturas multicomponentes reativos e não reativos, indicaram $C_1 = 3$ e $C_2 = 1$ e um tamanho de enxame igual a dez vezes o número de parâmetros.

Há várias versões do PSO (Eberhart e Shi, 2001, e Bonilla-Petriciolet e Segovia-Hernández, 2010) incluindo artifícios para priorizar uma busca global no início e a convergência das partículas no ótimo global no fim. Algumas extensões do PSO tem a velocidade anterior pesada por um fator de inércia, outras restringem a velocidade a um máximo e outras adicionam um fator de constrição ou separam o enxame por várias vizinhanças, e todas elas com o propósito de equilibrar os termos da equação para atualização.

Neste trabalho, optou-se por uma abordagem simples com poucos parâmetros do algoritmo de busca, mas com atenção à proporção em relação ao número de parâmetros, uma vez que são estudados vários modelos de coeficiente de atividade que resultam em um número diferente de parâmetros a serem estimados. A afinação dos parâmetros C_1 e C_2 dependeria de um estudo mais detalhado e, por isso, foram adotados valores indicados por Bonilla-Petriciolet e Segovia-Hernández (2010). Dessa forma, a atualização do PSO foi empregada de acordo com as equações 3 e 4, e foram considerados $C_1 = 3$ e $C_2 = 1$, e um tamanho de enxame igual a dez/cem vezes o número de parâmetros (tópico 5.2.4, p.136). Para a primeira partícula da iteração inicial, utilizaram-se valores da literatura, se disponíveis, para garantir pelo menos uma solução inicial factível para comparação (isto é, que a função objetivo não resulte em nan – *not available number* ou inf – *infinite number*).

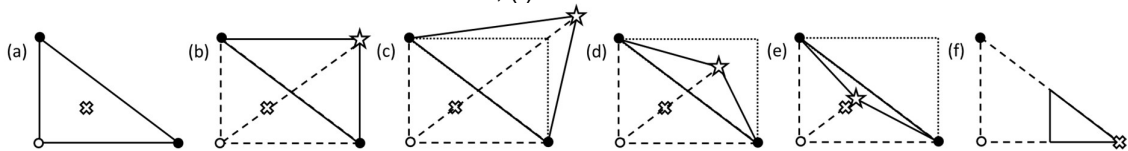
5.2.3.2 Nelder-Mead Simplex – NMSimplex

O NMSimplex é um algoritmo de busca direta desenvolvido por Nelder e Mead (1965) com o propósito de tornar mais flexível o método Simplex de Spendley, Hext e Himsworth (1962) que era baseado em avaliações de um poliedro de tamanho

conhecido continuamente vagando, rebatendo um vértice no hiperespaço. O poliedro do NMSimplex consegue se adaptar ao espaço local de busca, sendo capaz de se expandir ou, contrair com relação aos melhores pontos encontrados.

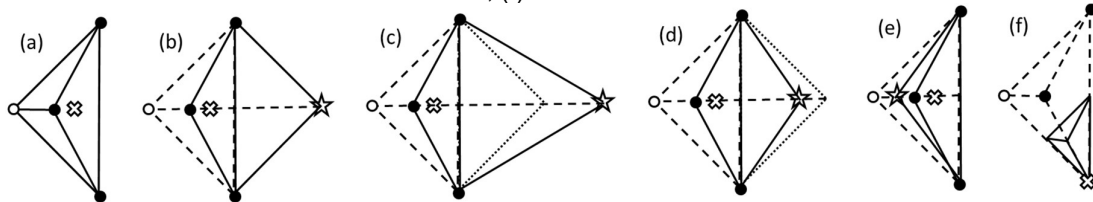
Cada passo do algoritmo do NMSimplex é mostrado na Figura 40 em duas e na Figura 41 em três dimensões. De acordo com Lagarias et al, (1998), uma única iteração pode resultar num único novo vértice (o melhor dos vértices avaliados pelas etapas de reflexão, expansão, contração para fora e contração para dentro) ou em um novo poliedro resultante do passo de encolhimento (*shrink*).

Figura 40. Descrição do processo de otimização do algoritmo NMSimplex para um espaço de parâmetros de duas dimensões em que os círculos vazios representam o melhor vértice, (a) determinação do centroide; (b) reflexão; (c) expansão; (d) contração para fora; (e) contração para dentro; (f) encolhimento.



Fonte: baseada em The-Crankshaft Publishing e páginas online de Krzysztof Kniaz.

Figura 41. Descrição do processo de otimização do algoritmo NMSimplex para um espaço de parâmetros de três dimensões em que os círculos vazios representam o melhor vértice, (a) determinação do centroide; (b) reflexão; (c) expansão; (d) contração para fora; (e) contração para dentro; (f) encolhimento.



Fonte: baseada em The-Crankshaft Publishing e páginas online de Krzysztof Kniaz.

O algoritmo do NMSimplex utilizado neste trabalho é o descrito por Lagarias et al. (1998).

5.2.3.3 Aplicação de um algoritmo global seguido por um algoritmo local

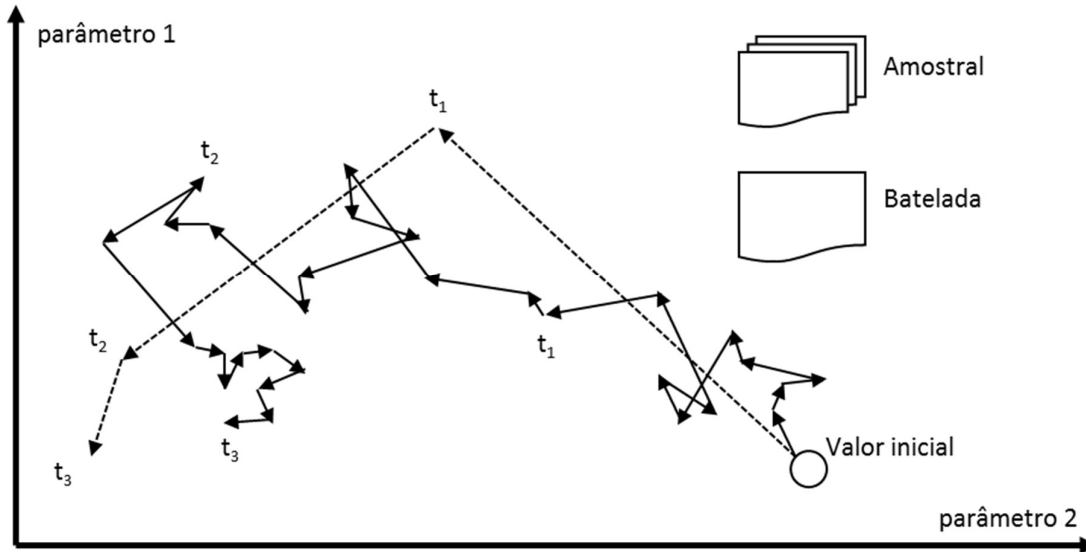
O algoritmo global PSO seguido do algoritmo local NMSimplex é uma alternativa para tentar construir um algoritmo de otimização robusto seguindo a ideia sugerida por Nelles (2001, p.114) de que métodos de otimização global são bons para achar regiões e os de otimização local para achar pontos (tópico 5.2.5, p.136).

5.2.3.4 Adaptação amostral ou em batelada

O conceito de adaptação é a forma pela qual os dados de ajuste são alimentados ao algoritmo de otimização, segundo a estratégia de treinamento. A adaptação pode ocorrer dividindo-se os dados de treinamento e os adicionando pouco a pouco ou

processando todos os dados a cada iteração do algoritmo. O primeiro método é chamado de adaptação amostral e o último de adaptação em batelada (Figura 42).

Figura 42. Adaptação amostral (—) e em batelada (- - -) de um processo de otimização em duas dimensões.



Fonte: adaptada de Nelles (2001, p.84).

A adaptação amostral diminui a probabilidade da estimação resultar em um mínimo local, contudo a qualidade de cada atualização diminui e a solução está comprometida pela sequência de alimentação dos dados uma vez que a superfície da função objetivo muda a cada adição de nova informação. Por outro lado, a adaptação em batelada é a abordagem padrão em problemas de engenharia e estatísticos podendo ser um processo demorado quando existe uma grande quantidade de dados (Nelles, 2001, p.82).

Neste trabalho, a adaptação amostral é utilizada adicionando cada conjunto de dados por vez e a estimação é realizada com critério de parada relaxado, ou seja, com poucas iterações a cada apresentação de dados. O intuito é utilizar todos os resultados de todos os conjuntos de dados para sugerir um intervalo de busca mais restrito para a adaptação em batelada (tópico 5.2.5, p.136).

5.2.3.5 Normalização dos parâmetros

Os parâmetros são normalizados em ambos os algoritmos de busca. A normalização foi realizada segundo

$$\bar{\xi} = \frac{\xi - \xi_{min}}{\xi_{max} - \xi_{min}} \quad (35)$$

sendo $\bar{\xi}$ o parâmetro normalizado, ξ o parâmetro não normalizado, ξ_{min} o menor valor cogitado para o parâmetro ou o limite inferior do intervalo de busca, e ξ_{max} o maior valor cogitado para o parâmetro ou o limite superior do intervalo de busca. As vantagens da normalização são restringir o intervalo de busca para cada parâmetro a uma região factível e utilizar valores de mesma ordem de grandeza (de zero a um, no caso) na otimização para parâmetros com diferentes ordens de grandeza.

5.2.3.6 Técnicas de regularização

Técnicas de regularização são técnicas numéricas que tentam balancear o compromisso entre tendência e variância para resolver um problema mal posto ou prevenir um sobreajuste (*overfitting*) dos parâmetros. Nelles (2001, p.179) sugeriu o uso de técnicas de regularização em casos em que os valores verdadeiros dos parâmetros não podem ser alcançados uma vez que a validade dos valores obtidos está restrita à limitação dos dados de treinamento. Neste estudo, a limitação quantitativa e qualitativa dos dados de treinamento disponíveis e o uso de parâmetros da literatura para o cálculo de outros termos da função “gama-fi” conduziram à adição de técnicas de regularização aos algoritmos de busca.

Neste trabalho, podem ser consideradas como técnicas de regularização as já mencionadas: aplicação da sequência de duas funções objetivo, sequência dos algoritmos global e local, e sequência da adaptação amostral e em batelada. Todas elas com o objetivo de restringir o intervalo de busca para cada parâmetro na utilização do PSO ou na inicialização do NMSimplex.

5.2.3.7 Crítérios de parada

Um algoritmo iterativo resolve um problema de otimização quando uma condição é alcançada, esta condição é chamada de critério de parada. Uma tolerância na função objetivo é um critério comum, contudo, no problema estudado, definir um valor para esta tolerância é difícil pela grande quantidade de dados de treinamento e suas diversas fontes. Os trabalhos de Bonilla-Petriciolet e Segovia-Hernández (2010) e de Bonilla-Petriciolet, Rangaiah e Segovia-Hernandez (2010) sugerem dois critérios de parada: um número máximo de iterações ($iter_{max} > 1500$) e um número máximo de iterações sucessivas sem melhora da função objetivo ($itersc_{max} > 12.npar$). Neste trabalho, o critério de parada foi determinado pelo número máximo de avaliações que impactava no tamanho da memória utilizada pela matriz da região de confiança. O número máximo de avaliações, $neva_{máx}$, foi estabelecido como sendo igual a

$neva_{m\acute{a}x} = 1000.$ ($npar.10$) para o problema 1 ou $neva_{m\acute{a}x} = 1000.$ ($npar.100$) para os problemas 2 e 3 (tópico 5.2.5, p.136).

5.2.4 Vetor de variáveis – os parâmetros estimados

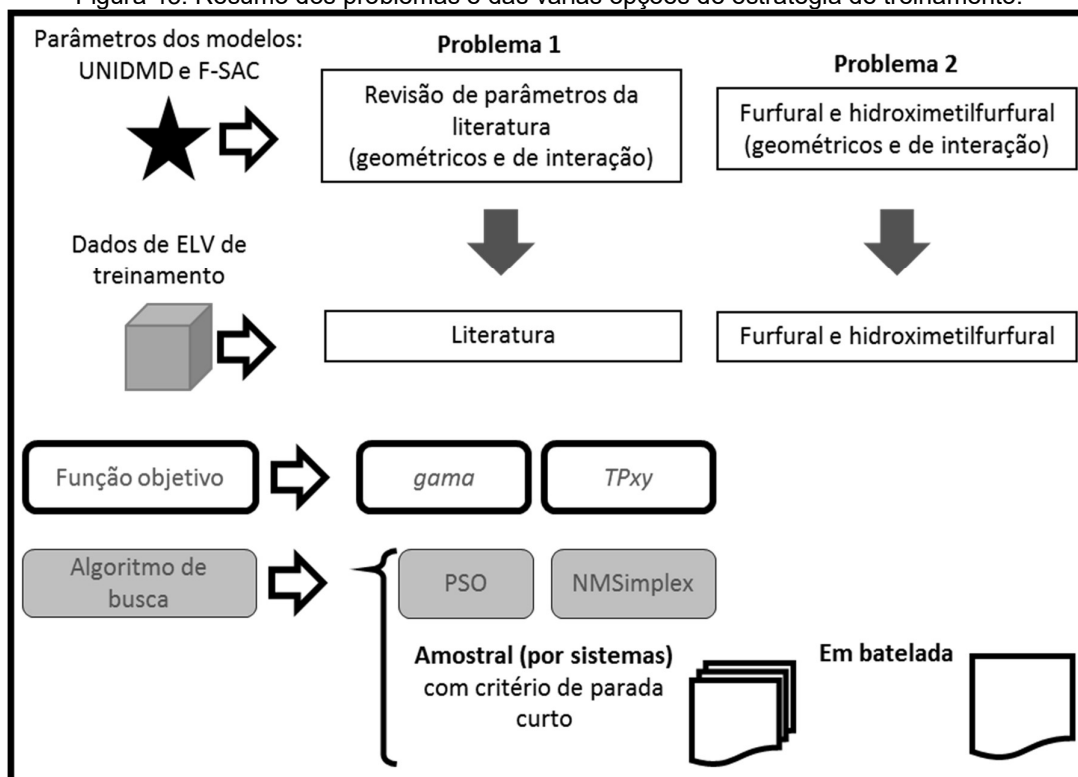
Os parâmetros estimados estão implícitos no coeficiente de atividade calculado pelo modelo, γ^{model} . Para os dois modelos de coeficiente de atividade estudados, eles se dividem em parâmetros geométricos e de interação como apresentado no tópico 3.6 (p.80). Na função $TPxy$, são adicionadas as variáveis de estado otimizadas, T^{opt} e x^{opt} , e calculadas, P^{calc} e y^{calc} .

5.2.5 Resumo da estratégia empregada

Toda programação foi escrita em C++ e executada pela plataforma Code::Blocks. A equação de Antoine estendida foi utilizada para calcular a pressão de vapor, a correlação do DIPPR para o fator de correção de Poynting, a equação cúbica de Soave-Redlich-Kwong para os coeficientes de fugacidade, e os modelos UNIDMD e F-SAC para os coeficientes de atividade, de acordo com os resultados obtidos do Capítulo 3 (p.67). Calculou-se o coeficiente de atividade “experimental”, γ^{exp} , para a função objetivo $gama$, $F_{obj:gama}$, de acordo com a equação 20, e P e y pelo cálculo de pressão de bolha apresentado no tópico 3.6.3 (p.86) para a função $TPxy$, $F_{obj:TPxy}$.

A Figura 43 resume os dois problemas (a revisão dos parâmetros da literatura e a estimação de parâmetros para o processo de etanol 2G) caracterizando para cada um: o vetor de parâmetros e os dados de treinamento. Ela também apresenta os tipos de abordagens de função objetivo e de algoritmo de busca utilizados. O problema 1 trata da revisão dos parâmetros da literatura dos modelos selecionados UNIDMD e F-SAC no tópico 3.6.3 (p.86). Os sistemas com 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, MEG e glicerol tiveram desvios significativos, e, dessa forma, uma estimação dos parâmetros com os dados da literatura (tópico 5.2.1, p.125) foi realizada a fim de melhorar a previsão do ELV dos sistemas com presença dessas substâncias. Com a revisão dos parâmetros da literatura pelo problema 1, o problema 2 estima parâmetros geométricos e de interação do furfural e do HMF ainda não obtidos pela literatura utilizando dados inéditos (tópico 4.3, p.114) e dados da literatura (Tabela 28 no Apêndice D, p.240).

Figura 43. Resumo dos problemas e das várias opções de estratégia de treinamento.



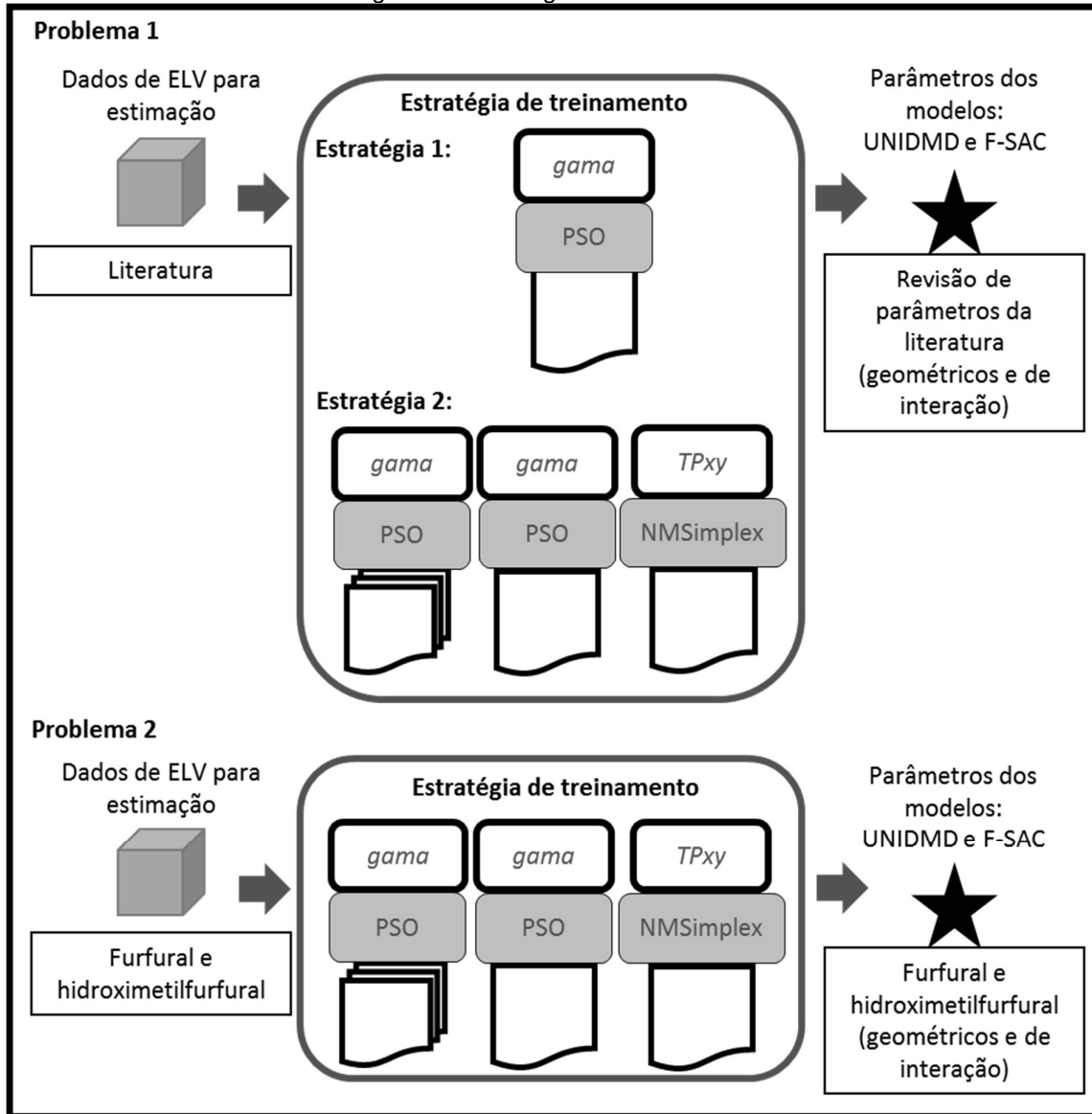
Fonte: elaborada pela autora.

No modelo UNIDMD, os parâmetros geométricos incluem: R_k e Q_k , para cada subgrupo k . E os parâmetros de interação: a_{kl} , b_{kl} e c_{kl} para cada interação binária entre grupos k, l . No modelo F-SAC, os parâmetros geométricos compreendem: R_k e Q_k^0 para cada subgrupo k , Q_n^+ , Q_n^- e σ_n^+ para cada grupo n . E os parâmetros de interação: $E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)$ para cada par de grupo n, m (receptor-doador de prótons). No problema 1, somaram-se 76 parâmetros do modelo UNIDMD e 32 parâmetros do modelo F-SAC a serem reavaliados. No problema 2, foram 14 parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural e o mesmo para o HMF, e 7 e 10 parâmetros do modelo F-SAC para o furfural e para o HMF, respectivamente. A estratégia de treinamento para ambos os problemas é ilustrada pela Figura 44 (p.138).

O problema 1 foi resolvido, por meio de duas estratégias. A primeira estratégia minimizou a função objetivo *gama* através do PSO utilizando todos os dados da literatura de uma só vez. A segunda estratégia dividiu-se em três etapas: (1) O intervalo de busca foi minimizado utilizando os resultados da minimização da função objetivo *gama* de cada conjunto de dados através do PSO com um critério de parada “relaxado” ($neva_{m\acute{a}x} = 1000 \cdot (npar \cdot 10)$); (2) Minimizou-se a função objetivo *gama* através do PSO, utilizando todos os dados da literatura de uma só vez e os resultados

(o vetor de parâmetros estimados) de cada sistema para reduzir o intervalo de busca de cada parâmetro (volume, área e de interação); (3) Minimizou-se a função objetivo *gama* através do NMSimplex, utilizando todos os dados da literatura de uma só vez e o resultado da etapa 2 foi utilizado como ponto inicial para a construção do poliedro do NMSimplex.

Figura 44. Estratégia de treinamento.



Fonte: elaborada pela autora.

A redução do intervalo de busca foi conduzida em dois passos: (1) Foram identificados pontos de interesse, vetores de parâmetros resultantes da otimização cujos valores da função objetivo *gama* ou da função de validação (a mesma função objetivo “*gama*”, equação 31, calculada para os dados de validação) foram os

menores obtidos; (2) O intervalo de busca de cada parâmetro foi reavaliado de acordo com os valores máximo e mínimo dos pontos de interesse.

No problema 2 foi utilizada a mesma estratégia 2 para o problema 1, contudo, no terceiro passo, minimizou-se a função objetivo TP_{xy} com o NMSimplex utilizando todos os dados da literatura de uma só vez e o resultado da etapa anterior como ponto inicial para a construção do poliedro do NMSimplex.

Os resultados são apresentados no tópico 5.3 a seguir.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Daqui em diante, a análise dos resultados da otimização sempre se iniciam com a apresentação de duas variáveis resposta: a função objetivo e a função de validação. A função objetivo é o valor da função objetivo γ (equação 31) ou TP_{xy} (equação 32) dividida pelo número de pontos experimentais utilizados na estimação, e a função de validação é a mesma função objetivo γ (equação 31) ou TP_{xy} (equação 32) calculada para os dados de validação e dividida pelo número de dados de validação.

O valor dessas funções sempre é apresentado em função do número de avaliações da função objetivo, sendo informado somente o valor da função resultado do melhor vetor de parâmetros de cada iteração – em outras palavras, em todos os gráficos se plotam apenas a melhor memória de todos indivíduos da população do PSO ou do poliedro do NMSimplex de cada iteração. Esta abordagem é adotada, pois o número de avaliações a cada iteração da otimização depende do conjunto de parâmetros e do algoritmo de busca empregado, facilitando a comparação entre o desempenho das diversas otimizações.

Na análise também estão inclusos os valores calculado e experimental das variáveis da função objetivo, ou seja, do coeficiente de atividade para a função objetivo γ e de TP_{xy} para a função objetivo TP_{xy} . Por fim, são apresentadas as curvas de temperatura de bolha ou pressão de bolha nos diagramas T_{xy} ou P_{xy} , respectivamente, de casos relevantes ou ilustrativos.

5.3.1 Problema 1: avaliação dos parâmetros da literatura

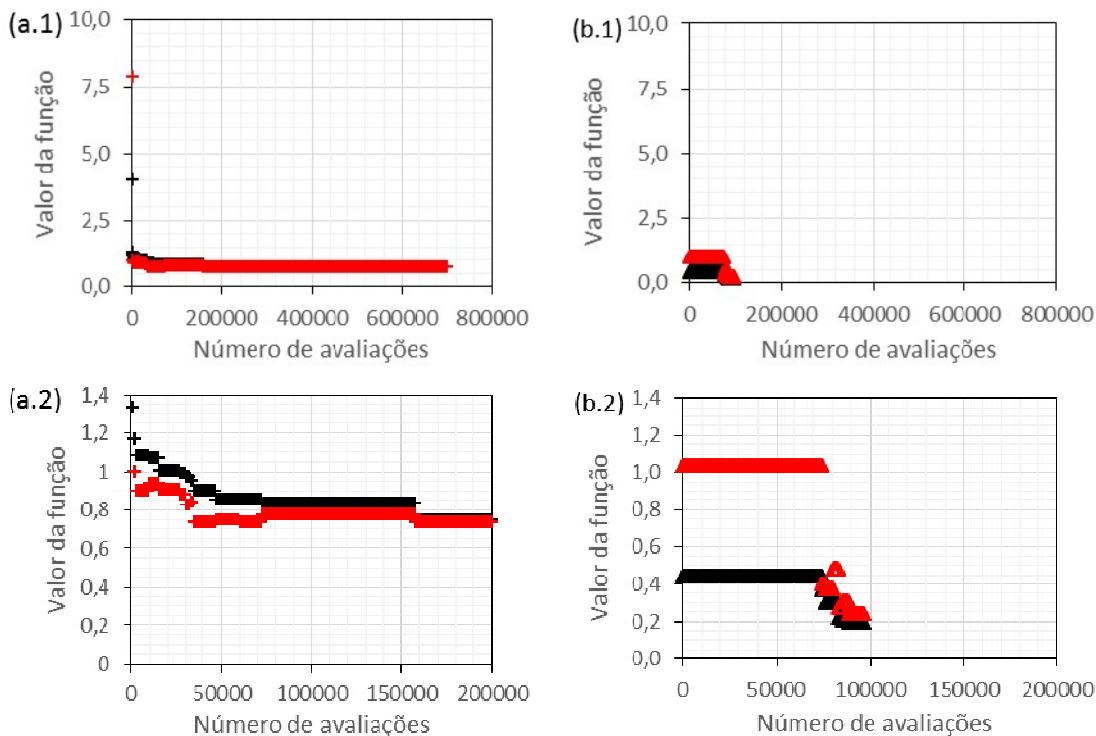
Neste problema 1, o número de parâmetros reavaliados no total foi igual a 76 parâmetros do modelo UNIDMD de 8 subgrupos contidos em 5 grupos, e a 32 parâmetros do modelo F-SAC de 7 subgrupos contidos em 4 grupos. Foram utilizados

3621 pontos experimentais TP_{xy} de 252 sistemas de estimação e 356 pontos experimentais TP_{xy} de 26 sistemas de validação (tópico 5.2.1, p.125).

5.3.1.1 Estratégia 1

A Figura 45 mostra a função objetivo e a função de validação em função do número de iterações do PSO para os modelos UNIDMD e F-SAC. Os resultados mostram que a otimização conseguiu diminuir significativamente a função objetivo para os dois modelos, sendo que o valor final da função objetivo do F-SAC foi quase metade do valor do UNIDMD.

Figura 45. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 1 (etapa 1): valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho) para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2*) e para o modelo F-SAC (Δ : b.1 e b.2*).



*(x.2) é a mesma figura com mudança de escala do eixo das ordenadas.

Fonte: elaborada pela autora.

O valor da função de validação menor que o da função objetivo para o modelo UNIDMD é apenas uma eventualidade da escolha aleatória dos sistemas de validação e da característica estocástica do PSO. Contudo, essa otimização resultou em valores dos parâmetros de ambos os modelos iguais aos limites inferiores ou superiores estabelecidos com base na literatura (ver Tabela 30 e Tabela 31 no apêndice E), e, por isso, os programas foram interrompidos antes de atingirem o critério de parada. Esses valores sem significado físico resultam de uma alta correlação entre os

parâmetros e na otimização simultânea de todos eles pelo PSO dentro da limitação do número de avaliações (tópico 5.2.3.7). A estratégia 2 foi proposta para tentar evitar esse comportamento.

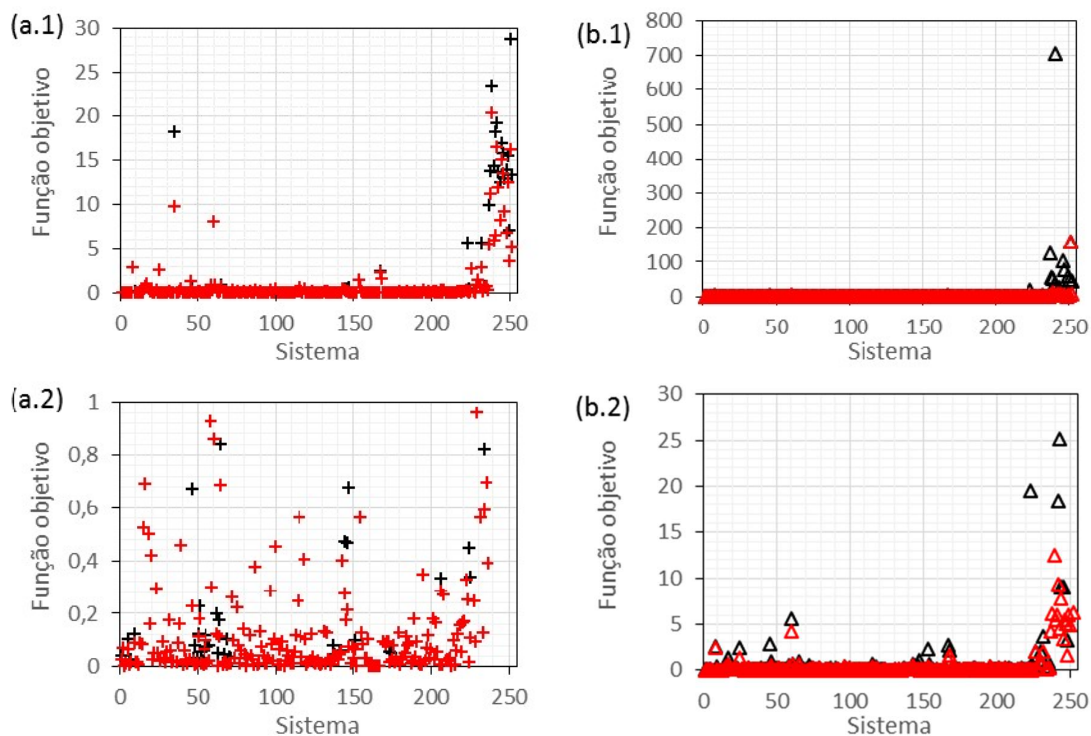
5.3.1.2 Estratégia 2

A estratégia 2 dividida em 3 etapas objetivou: (1) restringir o intervalo de busca; (2) achar o ponto ótimo utilizando a função *gama* com o PSO; (3) achar o ponto ótimo utilizando a função *TPxy* com o NMSimplex como descrito no tópico 5.2.5 (p.136).

5.3.1.2.1 Etapa 1

A Figura 46 mostra o resultado, em termos do valor da função objetivo de cada sistema, antes e depois da otimização. Os valores mais altos a direita da Figura 46 representam sistemas água-glicerol. O ponto isolado a esquerda da Figura 46.a.1 representa o sistema etanol-MEG.

Figura 46. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa1): valor da função objetivo com os parâmetros da literatura (em preto) e com os parâmetros otimizados para cada sistema (em vermelho) para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2*) e para o modelo F-SAC (Δ : b.1 e b.2*).



*(x.2) é a mesma figura com mudança de escala do eixo das ordenadas.

Fonte: elaborada pela autora.

Os intervalos de busca antigo (e menos restrito) e novo (mais restrito) são apresentados na Tabela 11 (p.142) para os parâmetros do UNIDMD e na Tabela 12 (p.142) para os parâmetros do modelo F-SAC. O novo valor mínimo foi definido como

sendo o menor valor resultante da otimização amostral do parâmetro de menor valor (do CH para o R_k , por exemplo), e o valor máximo foi o valor da literatura do parâmetro de maior valor (do (CH₂OH)₂ para o R_k , por exemplo) mais o desvio padrão de todos os valores obtidos pela otimização do mesmo parâmetro de maior valor (descartados os resultados que atingiram o limite máximo ou mínimo).

Tabela 11. Intervalo de busca para o modelo UNIDMD.

| | Parâmetro | R_k | Q_k | A_{ij} | B_{ij} | C_{ij} |
|--------------------------|-----------|----------|----------|--------------|------------|-----------|
| Intervalo menos restrito | mínimo | 0,00001 | 0,00001 | -5000 | -50 | -0,5 |
| | máximo | 5 | 5 | 5000 | 50 | 0,5 |
| Intervalo mais restrito | mínimo | 0,002955 | 0,008922 | -1857,834665 | -15,936773 | -0,022548 |
| | máximo | 3,151992 | 3,703966 | 3416,634665 | 20,983573 | 0,022798 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 12. Intervalo de busca para o modelo F-SAC.

| | Parâmetro | R_k | Q_k^0 | Q_n^+, Q_n^- | σ_n^+ | E^{HB} |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|--------------|----------|
| Intervalo menos restrito | mínimo | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 |
| | máximo | 100 | 100 | 100 | 0,017 | 10 |
| Intervalo mais restrito | mínimo | 0,493532 | 0,000001 | 0,023767 | 0,001073 | 0,038039 |
| | máximo | 85,820245 | 80,365497 | 33,165354 | 0,017937 | 7,436974 |

Fonte: elaborada pela autora.

5.3.1.2.2 Etapa 2

Os resultados da otimização da função *gama* com o PSO utilizando o intervalo mais restrito utilizando todos os dados de estimação em batelada são apresentados na Figura 47 (p.144). As funções objetivo e de validação do modelo F-SAC foram menores mesmo com um menor número de avaliações que as do modelo UNIDMD, apesar das funções do modelo UNIDMD iniciarem com valores maiores que os do modelo F-SAC atingindo valores próximos ao final da otimização.

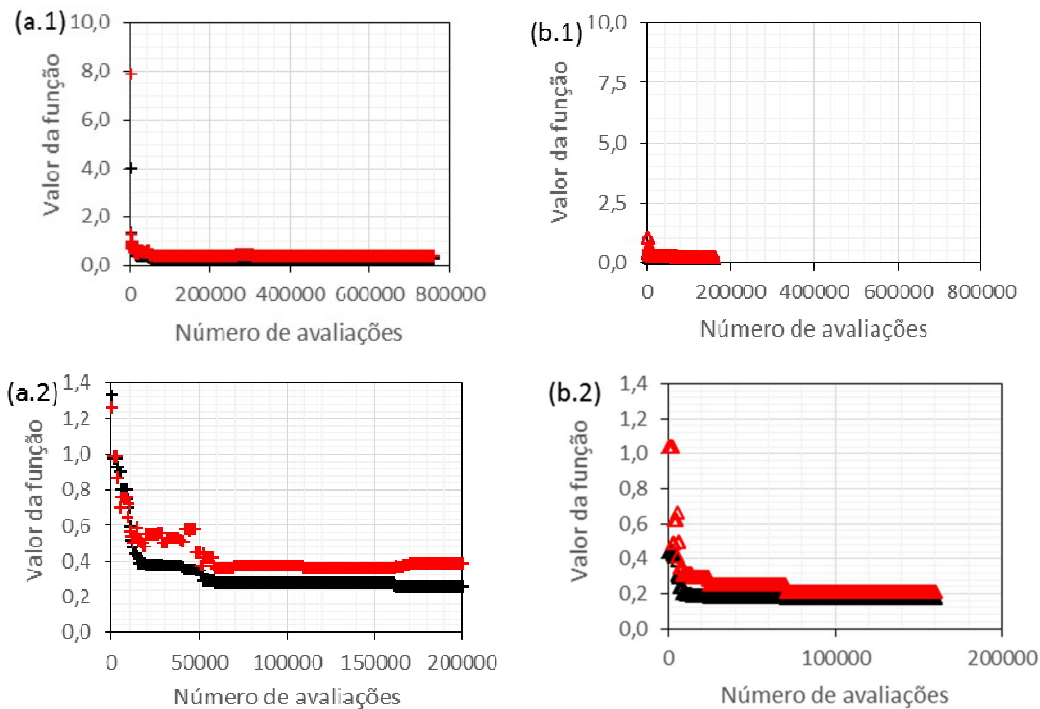
Mesmo com a significativa diminuição das funções, é válido ressaltar que uma função objetivo *gama* igual a 0,2 corresponderia a um desvio relativo médio dos valores de coeficiente de atividade igual a 10% (divide-se por dois, pelos dois componentes). O critério de parada pode ter sido prematuro, contudo, um fato mais importante é mostrado pela Figura 48 (p.144): a otimização diluiu os valores altos da função objetivo dos sistemas água-glicerol (sistemas 237 a 252 na figura) entre os outros sistemas, principalmente do modelo UNIDMD. As Figuras das páginas 145 e 146 exemplificam tal comportamento, mostrando os valores calculados e experimentais dos coeficientes de atividade dos dois componentes de quatro sistemas

binários: água-glicerol, água – MEG, 1-propanol – água e água – 3-metil-1-butanol, respectivamente.

A Figura 49 (p.145) mostra uma considerável mudança no valor de coeficiente de atividade da água no sistema água-glicerol para ambos os modelos (principalmente para o modelo UNIDMD), diminuindo o desvio entre os valores calculado e experimental. Contudo, aumenta o desvio em ordem crescente para os sistemas água – MEG (Figura 50, p.145), 1-propanol – água (Figura 51, p.146) e água – 3-metil-1-butanol (Figura 52, p.146).

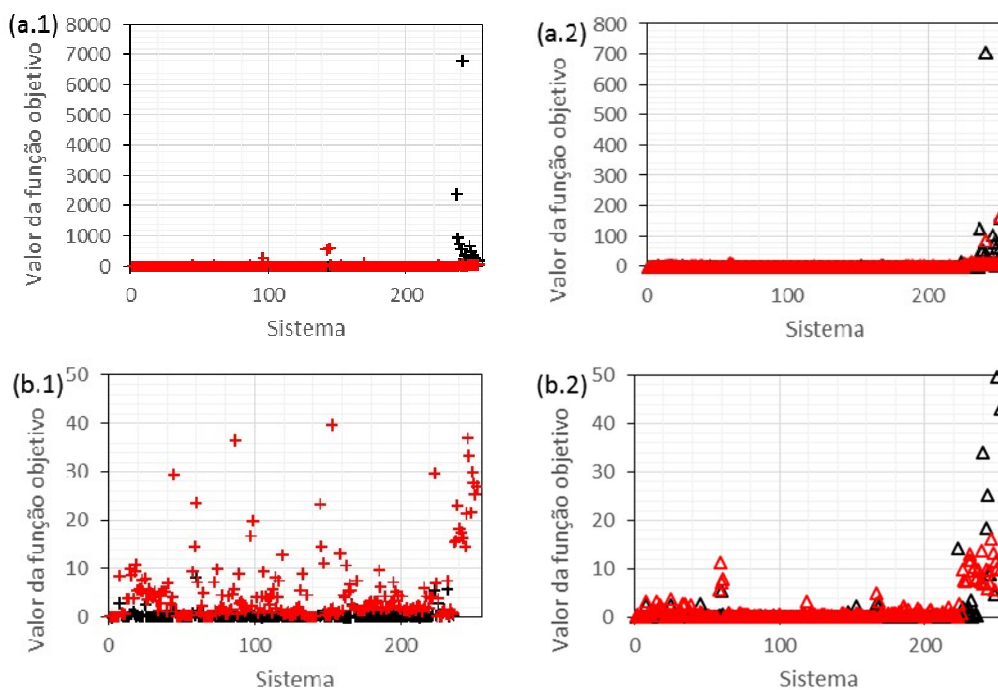
Uma explicação plausível seria que as moléculas de glicerol e MEG apresentariam uma interação intramolecular entre as hidroxilas, distanciando seu comportamento do dos demais álcoois estudados com apenas uma hidroxila. Desse modo, a estratégia 2 foi suspensa, realizando uma nova abordagem: a criação de um grupo CH₂OHs que representasse o glicerol e o MEG, mantendo os valores da literatura para os outros parâmetros.

Figura 47. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho) para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2*) e para o modelo F-SAC (Δ : b.1 e b.2*).



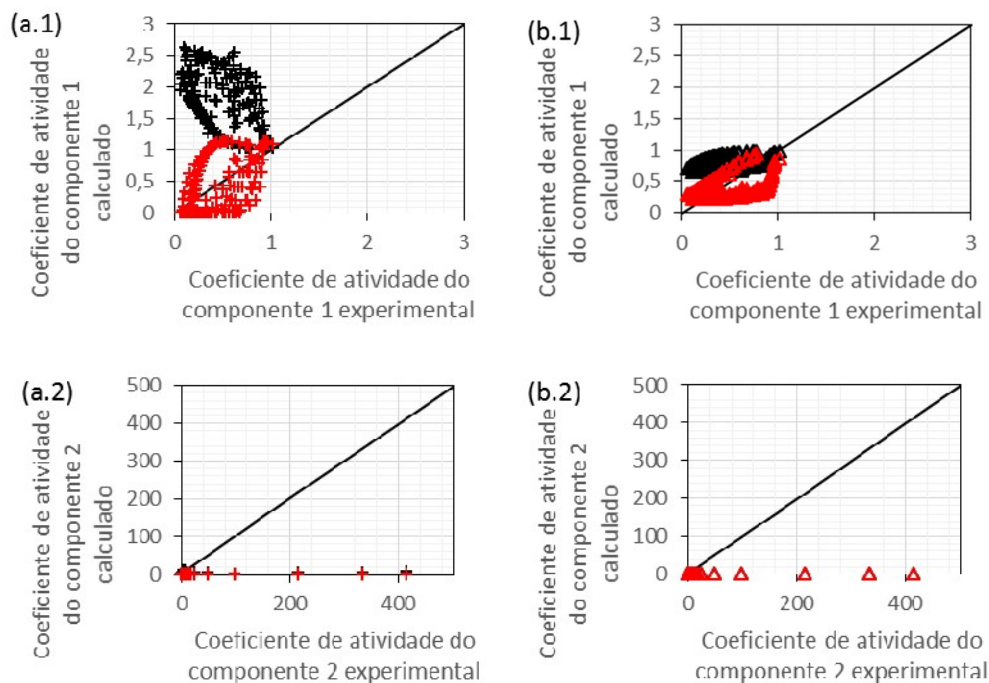
*(x.2) é a mesma figura com mudança de escala do eixo das ordenadas.
 Fonte: elaborada pela autora.

Figura 48. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito: Valor da função objetivo antes (em preto) e depois (em vermelho) da otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2*) e para o modelo F-SAC (Δ : b.1 e b.2*).



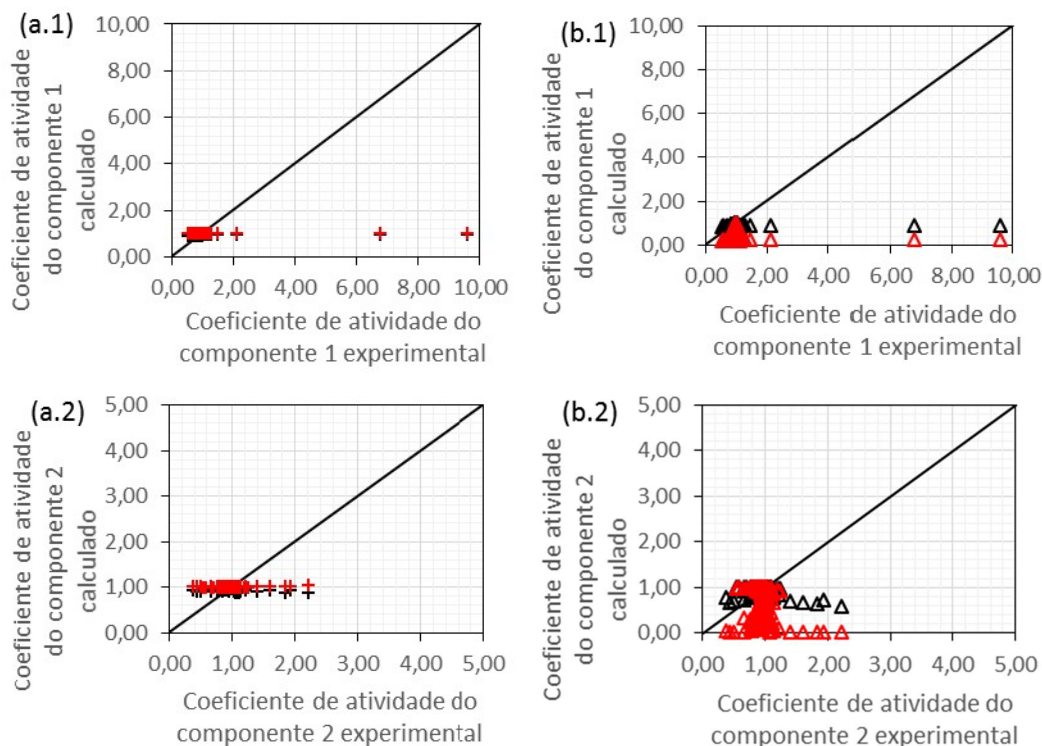
*(x.2) é a mesma figura com mudança de escala do eixo das ordenadas.
 Fonte: elaborada pela autora.

Figura 49. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito para o sistema água(1)-glicerol(2): valores anteriores (em preto) e posteriores (em vermelho) à otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2) e para o modelo F-SAC (Δ : b.1 e b.2).



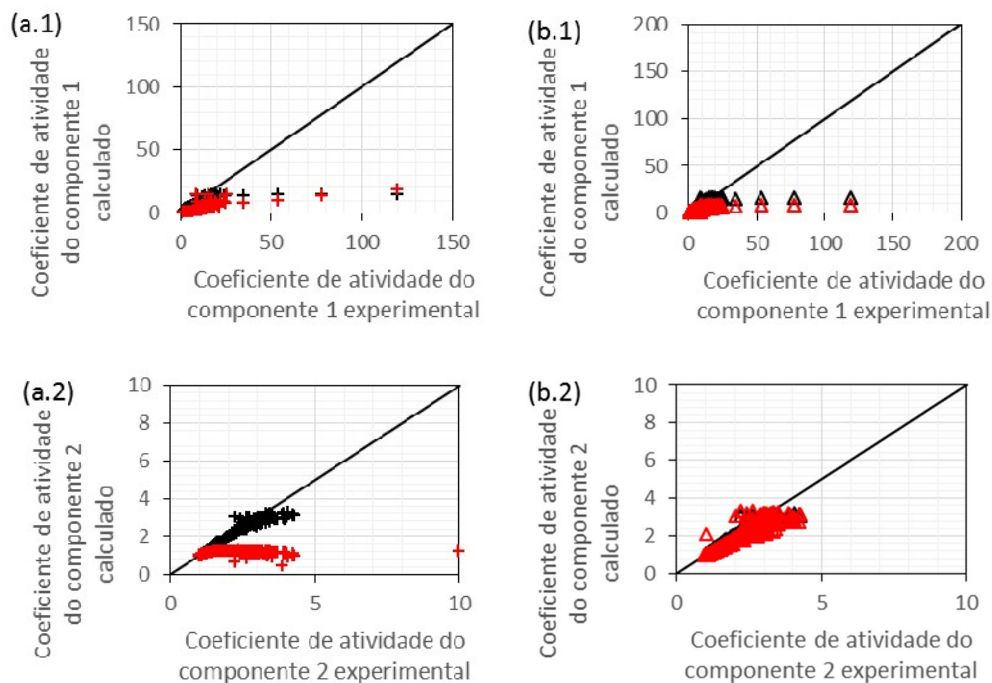
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 50. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito para o sistema água(1)-MEG(2): valores anteriores (em preto) e posteriores (em vermelho) à otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 a a.4) e para o modelo F-SAC (Δ : b.1 e b.2).



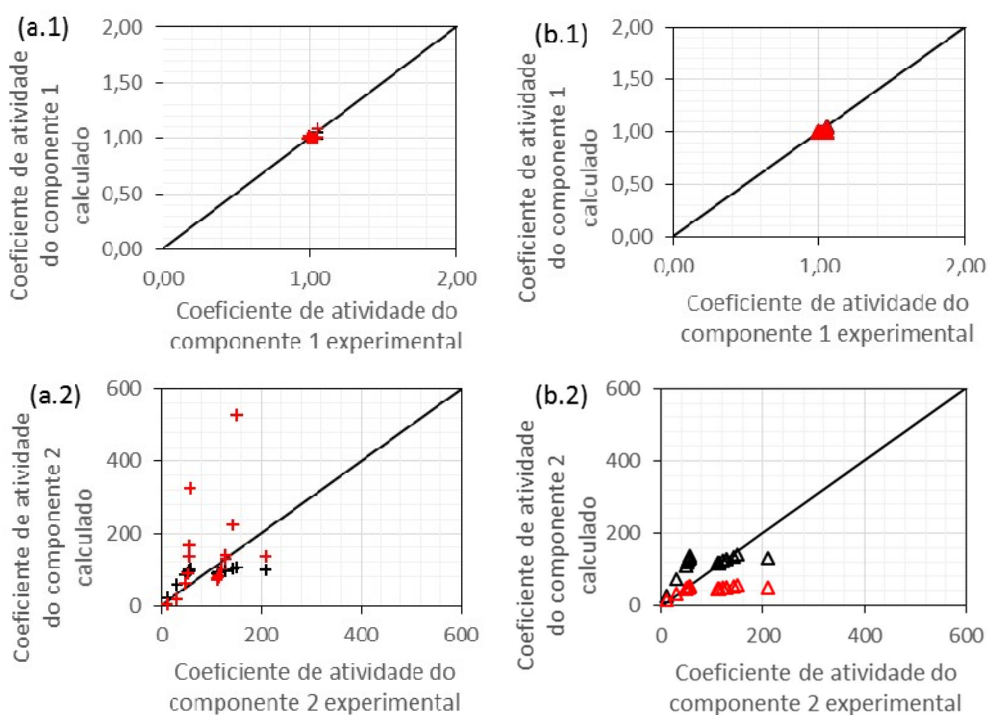
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 51. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito para o sistema 1-propanol(1)-água(2): valores anteriores (em preto) e posteriores (em vermelho) à otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2) e para o modelo F-SAC (Δ : b.1 e b.2).



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 52. Resultado da otimização do problema 1 pela estratégia 2 (etapa2) com intervalo de busca mais restrito para o sistema água(1) – 3-metil-1-butanol(1): valores anteriores (em preto) e posteriores (em vermelho) à otimização para o modelo UNIDMD (+: a.1 e a.2) e para o modelo F-SAC (Δ : b.1 e b.2).

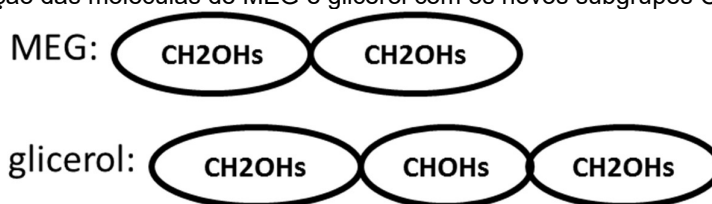


Fonte: elaborada pela autora.

5.3.1.3 Glicerol e o grupo CH₂OHs

A criação do grupo nomeado “CH₂OHs” para o glicerol e MEG implicou na criação de dois subgrupos: “CHOHs” e “CH₂OHs” (Figura 53). A fórmula molecular e a quantidade de sítios receptores e doadores de prótons continuam os mesmos da literatura, contudo todos os parâmetros geométricos e de interação foram recalculados. Foram estimados 22 parâmetros do modelo UNIDMD, sendo 4 geométricos e 18 de interação, 12 parâmetros do modelo F-SAC, 7 geométricos e 5 de interação.

Figura 53. Construção das moléculas de MEG e glicerol com os novos subgrupos CHOHs e CH₂OHs.



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 13. Sistemas utilizados para estimação (1 a 23) e para validação (24 a 27) dos parâmetro do grupo CH₂OHs.

| N. | Sistema |
|----|--|
| 1 | i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa |
| 2 | i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa_02 |
| 3 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P001.33kPa |
| 4 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P003.33kPa |
| 5 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P006.67kPa |
| 6 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P013.33kPa |
| 7 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P026.66kPa |
| 8 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P030.40kPa |
| 9 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P057.33kPa |
| 10 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa |
| 11 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T343.15K |
| 12 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T363.15K |
| 13 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T371.15K |
| 14 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T323.15K |
| 15 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T333.15K |
| 16 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T343.15K |
| 17 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T353.15K |
| 18 | i_WATER_GLYCEROL_P001.33kPa |
| 19 | i_WATER_GLYCEROL_P003.33kPa |
| 20 | i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa_02 |
| 21 | i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_02 |
| 22 | i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa_02 |
| 23 | i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa |
| 24 | i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.33kPa |
| 25 | i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.38kPa |
| 26 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T395.15K |
| 27 | i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_03 |

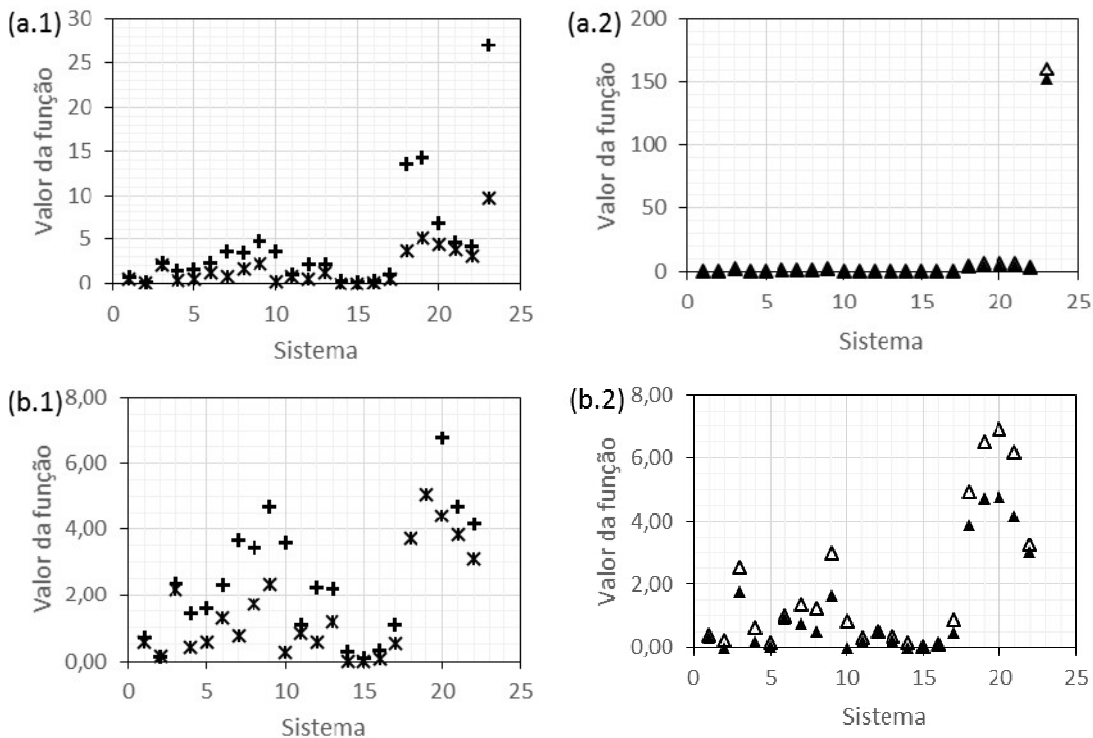
Fonte: elaborada pela autora.

Os sistemas utilizados para estimação e validação encontram-se na Tabela 13 (p.147). Os sistemas de validação compreendem aqueles com as mesmas condições operacionais dos sistemas utilizados para estimação, ou que estariam fora da faixa de operação do processo, e por isso, não seriam importantes. O procedimento de otimização seguiu as mesmas etapas da estratégia 2 (tópico 5.2.5, p.136): (1) restrição do intervalo de busca; (2) otimização da função *gama* com o PSO; (3) otimização da função *TPxy* com o NMSimplex.

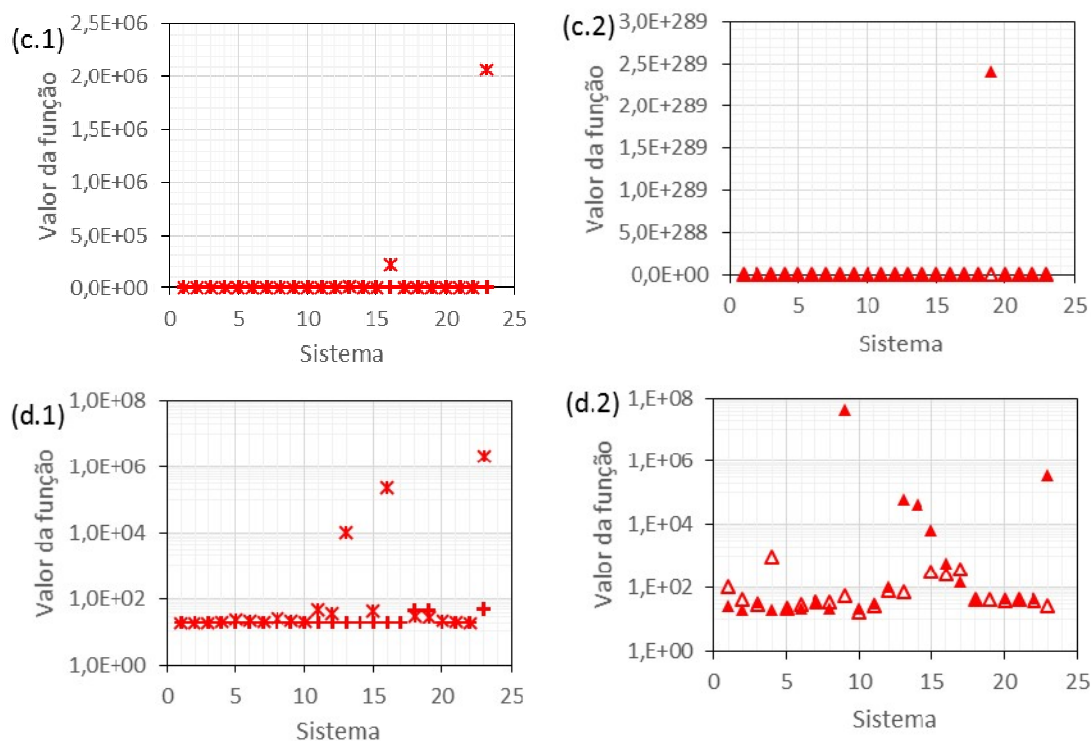
5.3.1.3.1 Etapa 1

A Figura 54 apresenta os valores da função objetivo e da função de validação para cada sistema. Para ambos os modelos, a função objetivo atinge mesma ordem de grandeza ao final da otimização para cada sistema, exceto pelo sistema 23 (água-glicerol a 1,0133 bar). E, como esperado, a função de validação sofreu com o sobreajuste (*overfitting*) dos parâmetros a cada sistema que era fornecido para estimação. A função de validação atingiu seus maiores valores no sistema 23 para o modelo UNIDMD e 19 para o modelo F-SAC, ambos sistemas água-glicerol.

Figura 54. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 1) para o grupo CH₂OHs: (a,b) função objetivo-FO e (c,d) função de validação-FV para cada sistema. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD (FO: antigo: +; novo: ✕. FV; antigo: +; novo: ✕) e figuras (x.2) para o modelo F-SAC (FO: antigo: Δ; novo: ▲. FV; antigo: Δ; novo: ▲).



Continuação da Figura 54. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 1) para o grupo CH₂OHs: (a,b) função objetivo-FO e (c,d) função de validação-FV para cada sistema. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD (FO: antigo: +; novo: ✕. FV; antigo: +; novo: ✕) e figuras (x.2) para o modelo F-SAC (FO: antigo: Δ; novo: ▲. FV; antigo: Δ; novo: ▲).



Fonte: elaborada pela autora.

Os intervalos de busca antigo (e menos restrito) e novo (mais restrito) são informados pela Tabela 14 (p.150) para os parâmetros do UNIDMD e pela Tabela 15 (p.150) para os parâmetros do modelo F-SAC. O procedimento de determinação foi diferente, pois se desconsiderou os resultados dos sistemas em que ocorreu um grande sobreajuste dos parâmetros, resultando em enormes valores da função de validação. Além disso, os limites iniciais foram tomados como sendo os limites restritos obtidos pela etapa 1 da estratégia 2, e, como trata-se de um único grupo avaliado, os limites inferiores iniciais para a área de carga positiva e negativa do modelo F-SAC foram baseados no número de sítios do grupo para ligações de hidrogênio.

Primeiro, foram definidos valores máximos e mínimos: o novo valor mínimo foi definido como sendo o menor valor resultante da otimização amostral do parâmetro de menor valor (do CHOHs para o R_k , por exemplo), e o valor máximo foi o valor da literatura do parâmetro de maior valor (do CH₂OHs para o R_k , por exemplo). Depois, os novos limites foram calculados utilizando os valores máximo e mínimo acrescidos ou decrescidos de 10% do valor da faixa do intervalo inicial. Os limites continuaram

os mesmos caso os novos limites calculados estivessem fora do intervalo de busca inicial.

Tabela 14. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH2OHs.

| Parâmetros | R_k | Q_k | a_{kl} | b_{kl} | c_{kl} |
|-------------------------|---------|---------|----------|-----------|----------|
| Limite inferior inicial | 0,00296 | 0,00892 | -5000 | -50 | -0,5 |
| Limite superior inicial | 3,15199 | 3,70397 | 5000 | 50 | 0,5 |
| Limite inferior | 0,00001 | 0,00001 | -4937,80 | -37,20590 | -0,11616 |
| Limite superior | 1,35850 | 1,49380 | 5000 | 44,92780 | 0,5 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 15. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo F-SAC para o grupo CH2OHs.

| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ | E^{HB} |
|-------------------------|---------|---------|---------|-------|--------------|----------|
| Limite inferior inicial | 0,00 | 7,19 | 3,60 | 0,00 | 0,00107 | 0,03804 |
| Limite superior inicial | 80,37 | 33,17 | 33,17 | 85,82 | 0,01794 | 7,43697 |
| Limite inferior | 0,00 | 7,19 | 3,60 | 0,00 | 0,00107 | 0,03804 |
| Limite superior | 39,57 | 33,17 | 33,17 | 85,82 | 0,01794 | 7,43697 |

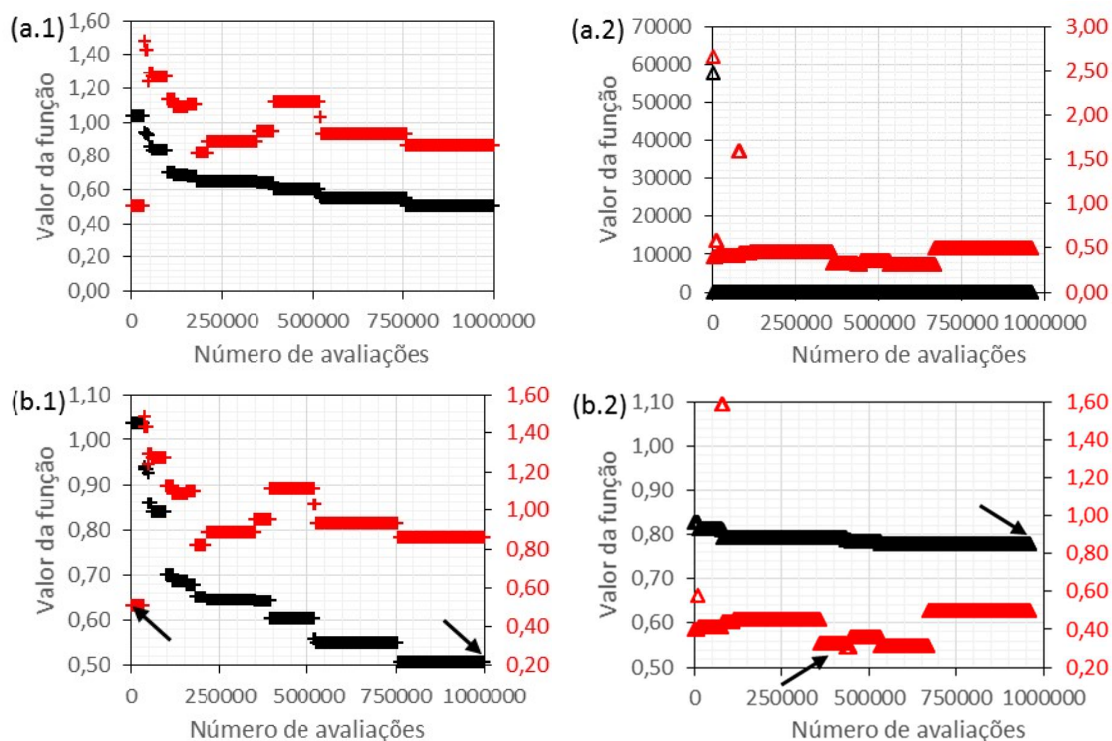
Fonte: elaborada pela autora.

5.3.1.3.2 Etapa 2

A função objetivo e a de validação em função do número de avaliações são apresentadas na Figura 55 (p.151) para os dois modelos UNIDMD e F-SAC. Elas atingiram valores de mesma ordem de grandeza para ambos os modelos. A otimização do modelo F-SAC reduziu a função objetivo já na segunda iteração, mesmo com um alto valor da função na primeira avaliação. O valor da função de validação menor que o da função objetivo para o modelo F-SAC ocorre pela característica estocástica do PSO e pela escolha dos sistemas de validação.

A existência de um mínimo da função de validação indicaria um sobreajuste dos parâmetros aos dados de estimação. Dessa forma, considerou-se analisar pelo menos dois pontos de interesse, ou dois vetores de parâmetros: vetor de parâmetros com menor valor da função objetivo e vetor com menor valor da função de validação. As setas na Figura 55.b para ambos os modelos UNIDMD (b.1) e F-SAC (b.2) indicam os pontos de interesse que são informados na Tabela 34 (p.250) para o modelo UNIDMD e na Tabela 35 (250) para o modelo F-SAC, localizadas no Apêndice E.

Figura 55. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 2) para o grupo CH₂OHs: (a) valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações e (b) pontos de interesse. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC.



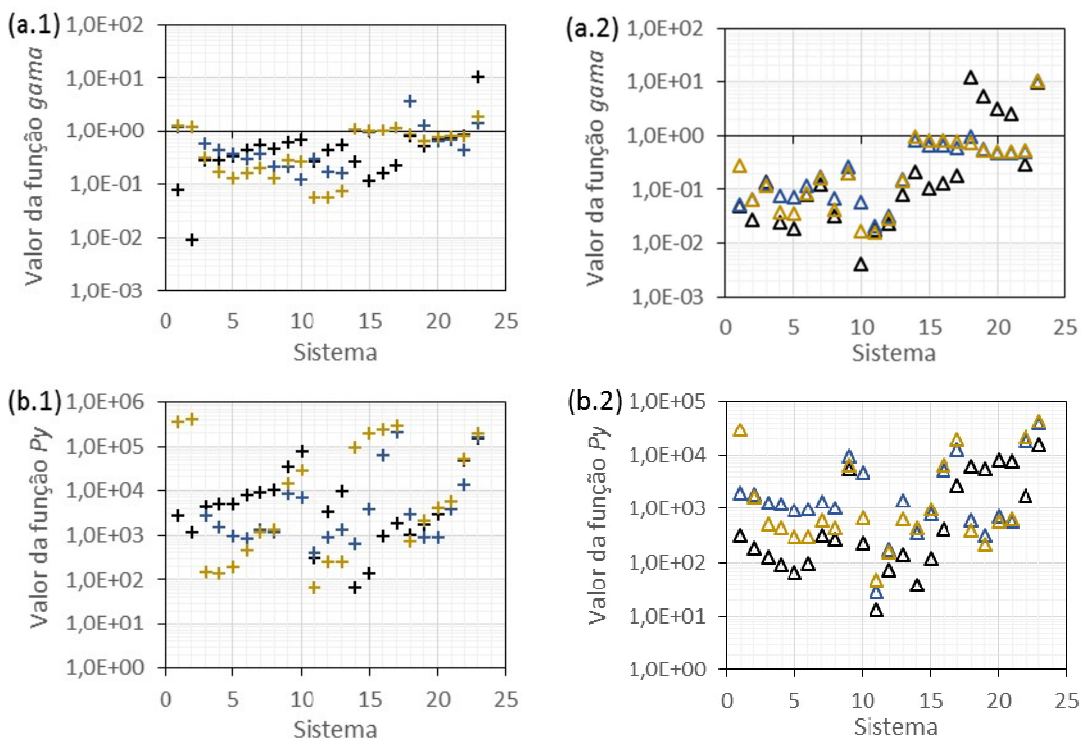
*Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho.

Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 56 (p.152) mostra, para cada sistema, a função objetivo *gama* e a função *Py* (que é a função *TPxy* para cálculo de pressão de bolha) calculadas com os dois pontos de interesse para cada modelo. Os coeficientes de atividade calculados utilizando os parâmetros originais e esses dois resultados podem ser observados na Figura 57 (p.153).

As funções dos sistemas de etanol-MEG (sistemas 1 e 2) pioraram em ambos os modelos. O coeficiente de atividade é indicado pelos círculos vermelho tracejado na Figura 57.b.1, b.2 e d.2. Os sistemas água-MEG (3 a 13) tiveram o valor da função objetivo melhorado, apesar dos dois pontos de grande coeficiente de atividade experimental (resultado de baixos valores de fração molar) indicado pelas setas em vermelho na Figura 57.a.1 e a.2.

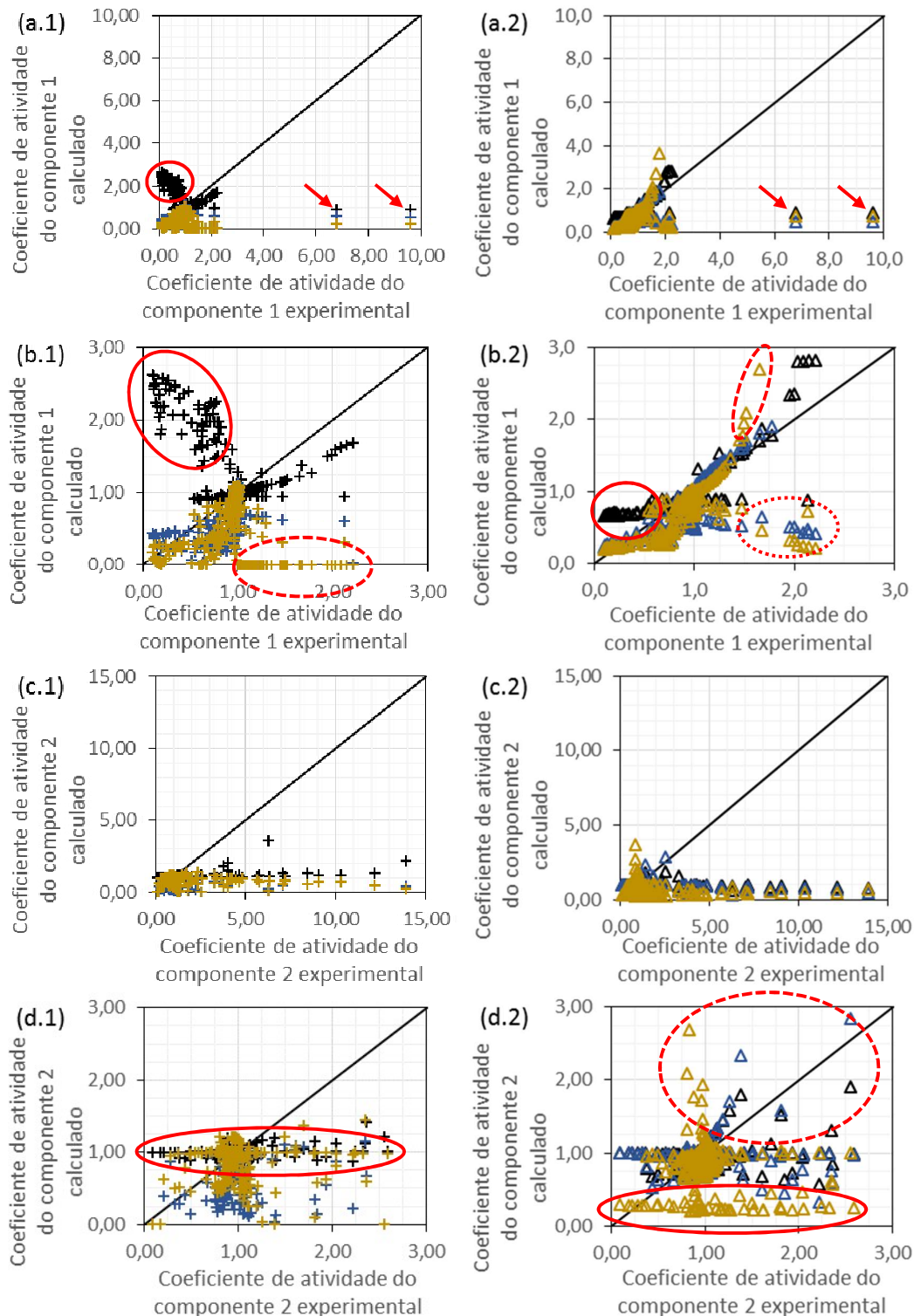
Figura 56. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 2) para o grupo CH₂OHs: (a) função γ e (b) função P_y para cada sistema. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Valores calculados: em preto com parâmetros originais; em azul com ponto de menor valor da função de validação; em amarelo com ponto de menor valor da função objetivo.



Fonte: elaborada pela autora.

A previsão do coeficiente da água em glicerol melhorou (círculos vermelhos contínuos na Figura 57.a.1, b.1 e b.2) em detrimento do coeficiente de atividade de etanol em glicerol (círculo vermelho tracejado na Figura 57.b.1 e círculo vermelho pontilhado na Figura 57.b.2) e do glicerol em água ou em etanol (círculos vermelhos contínuos na Figura 57.d.1 e d.2). A otimização dos parâmetros dos dois modelos pioraram as previsões para o coeficiente de atividade do etanol tanto em MEG quanto em glicerol. Dentre o resultado intermediário e o final, escolheu-se o resultado que menos piorou os coeficientes de atividade e o cálculo de pressão de bolha para os sistemas com glicerol (sistemas 14 a 23). Dessa forma, optou-se pelo resultado intermediário tanto para o UNIDMD quanto para o F-SAC para iniciar a formação do poliedro do NMSimplex com melhores previsões para os sistemas com glicerol que é o agente de separação de estudo do trabalho.

Figura 57. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 2) para parâmetros do grupo CH₂OHs: valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a,b) e 2 (c,d) dos sistemas utilizados na estimativa. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Valores calculados: em preto com os parâmetros originais; em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo com o ponto de interesse de menor valor da função objetivo.



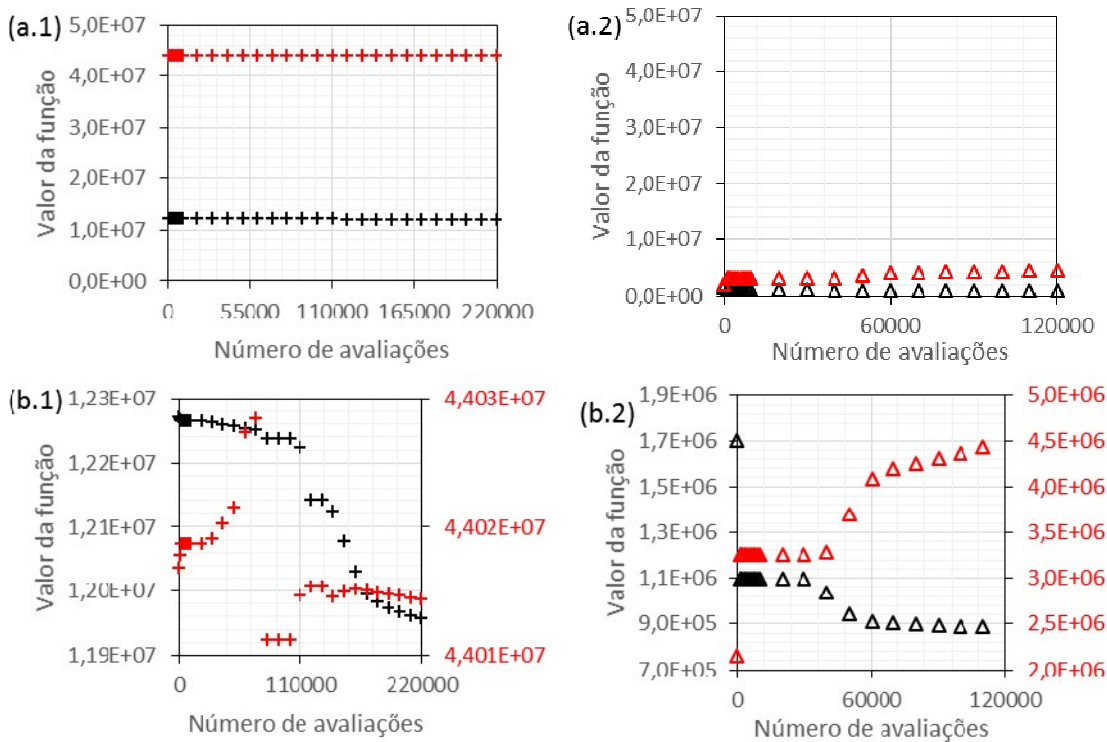
Fonte: elaborada pela autora.

5.3.1.3.3 Etapa 3

As funções objetivo e de validação TP_{xy} em função do número de avaliações da mesma pelo algoritmo NMSimplex são apresentadas na Figura 58. Destaca-se que a quantidade de pontos registrados é menor que a quantidade de iterações, pois uma iteração do NMSimplex pode corresponder a no mínimo duas avaliações da função objetivo (centróide e reflexão) o que acarretaria uma grande quantidade de dados para construção do gráfico. Contudo, a perda de informação não é relevante, pois o NMSimplex é um algoritmo local, que implica pouca variação dos parâmetros a cada iteração, se comparado ao PSO.

A função objetivo para o modelo F-SAC atingiu valores uma ordem de grandeza menor que a mesma função para o modelo UNIDMD. Apesar de terem mesma ordem de grandeza, observa-se que ao fim da otimização, a função de validação obteve valores quase quatro vezes maiores que a função objetivo para o modelo UNIDMD, e maior que quatro vezes para o modelo F-SAC.

Figura 58. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 3) para parâmetros do grupo CH₂OHs: (a) valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações e (b) região de interesse da figura a. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC.



Fonte: elaborada pela autora.

Os vetores de parâmetros finais são informados pela Tabela 16 (p.155) para o modelo UNIDMD e pela Tabela 17 (p.155) para o modelo F-SAC.

Tabela 16. Vetor de parâmetros estimados do grupo CH₂OHs do modelo UNIDMD.

| Parâmetros | R_k : CH ₂ OHs | R_k : CHOHS | Q_k : CH ₂ OHs | Q_k : CHOHS | |
|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Vetor final | 1,35849 | 0,513896 | 1,43941 | 1,26861 | |
| a_{kl} : CHn-CH ₂ OHs | a_{kl} : OH-CH ₂ OHs | a_{lk} : CHn-CH ₂ OHs | a_{lk} : OH-CH ₂ OHs | a_{kl} : H ₂ O-CH ₂ OHs | a_{lk} : H ₂ O-CH ₂ OHs |
| 2377,94 | 1154,84 | -208,256 | -4931,05 | -3414,36 | 4628,33 |
| b_{kl} : CHn-CH ₂ OHs | b_{kl} : OH-CH ₂ OHs | b_{lk} : CHn-CH ₂ OHs | b_{lk} : OH-CH ₂ OHs | b_{kl} : H ₂ O-CH ₂ OHs | b_{lk} : H ₂ O-CH ₂ OHs |
| -9,73271 | 4,55755 | 41,6444 | 41,3873 | 15,5689 | 44,9278 |
| c_{kl} : CHn-CH ₂ OHs | c_{kl} : OH-CH ₂ OHs | c_{lk} : CHn-CH ₂ OHs | c_{lk} : OH-CH ₂ OHs | c_{kl} : H ₂ O-CH ₂ OHs | c_{lk} : H ₂ O-CH ₂ OHs |
| 0,167789 | 0,499999 | -0,11613 | -0,11615 | -0,02093 | -0,1161 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 17. Vetor de parâmetros estimados do grupo CH₂OHs do modelo F-SAC.

| Parâmetros | Q_k^0 : CH ₂ OHs | Q_k^0 : CHOHS | Q_n^+ | Q_n^- | R_k : CH ₂ OHs | R_k : CHOHS | σ_n^+ |
|--|--|---|--|--|-----------------------------|---------------|----------------|
| Vetor final | 31,06 | 1,27734 | 29,3791 | 4,04468 | 33,9774 | 34,4727 | 0,008568 45 |
| E^{HB} : CH ₂ OH, CH ₂ OHs | E^{HB} : CH ₂ OHs, CH ₂ OH | E^{HB} : CH ₂ OHs, CH ₂ OHs | E^{HB} : CH ₂ OHs, H ₂ O | E^{HB} : H ₂ O, CH ₂ OHs | | | |
| 0,0381163 | 0,0381153 | 7,43697 | 0,0381243 | 6,84997 | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Os parâmetros do modelo UNIDMD se alteraram pouco durante a otimização. O maior desvio padrão dividido pela média dos valores absolutos do parâmetro dos melhores vértices de cada iteração foi de 0,44% para o parâmetro a_{kl} (CH₂OHs-CHn). Na otimização dos parâmetros do modelo UNIDMD, as frações molares na fase líquida, principalmente as pequenas concentrações, foram as variáveis que mais se alteraram. O maior desvio padrão dividido pela média dos valores absolutos de fração molar na fase líquida dos melhores vértices de cada iteração foi de 59,3% para uma fração molar de água na fase líquida do sistema água-MEG a 57,33 kPa (sistema 9 da Tabela 13, p.147) igual a 0,0034.

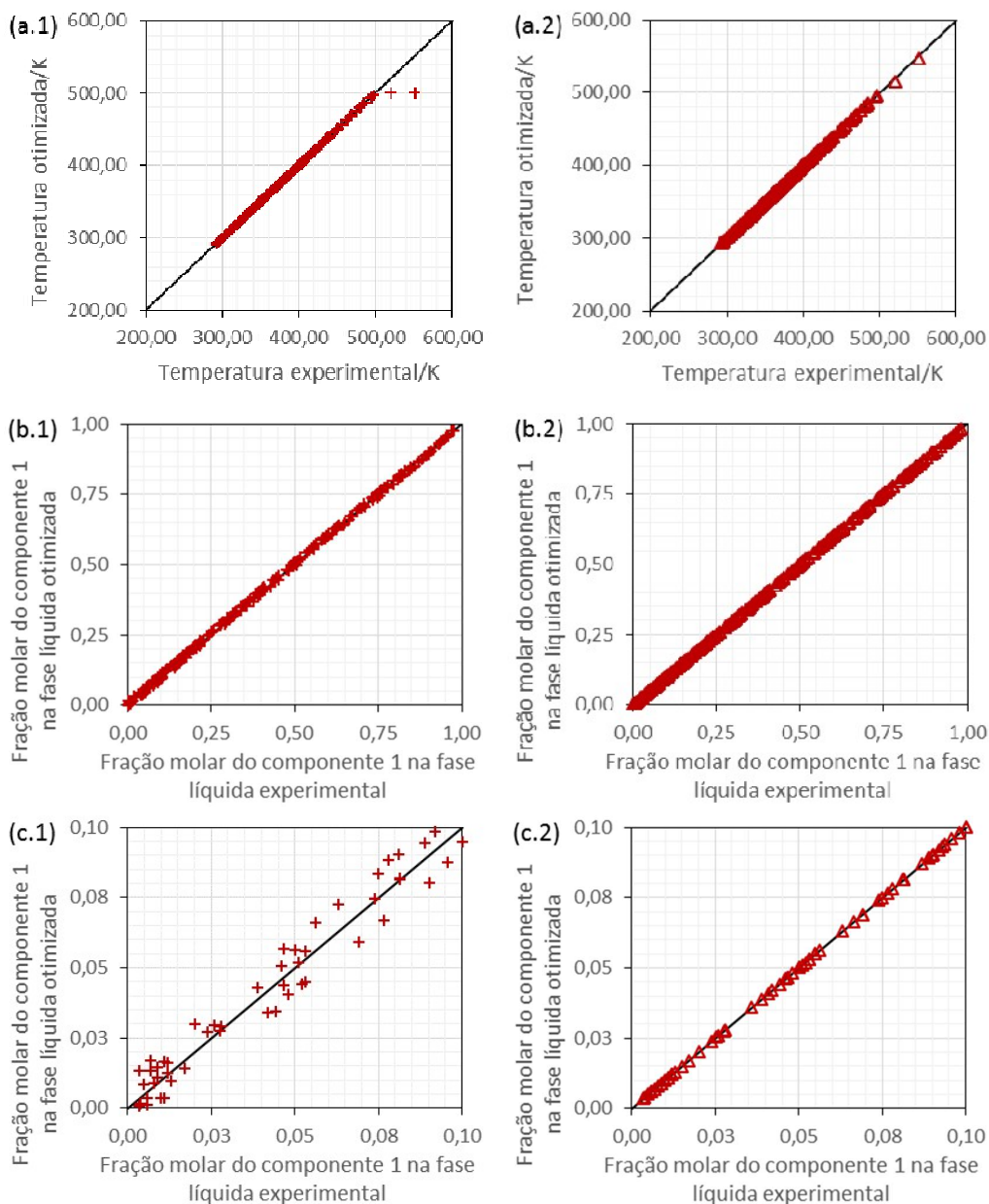
Na otimização dos parâmetros do modelo F-SAC, os maiores desvios padrão divididos pela média dos valores absolutos das variáveis de estado de temperatura ou fração molar na fase líquida dos melhores vértices de cada iteração foram de 0,15% para a mesma fração molar de água na fase líquida do sistema água-MEG a 57,33 kPa (sistema 9 da Tabela 13, p.147) igual a 0,0034 e 0,0069, e, para a temperatura, de 0,35% para o sistema água-glicerol a 101,33kPa e de 0,13% para o sistema água-MEG a 1,33kPa. Os demais desvios foram menores que 0,1%. As maiores alterações foram verificadas em três parâmetros do modelo F-SAC: R_k (CHOHS) de 2,59%, Q_n^- de 1,21% e σ_n^+ de 1,33%. O volume do subgrupo CHOHS sempre decrescendo e a densidade de carga positiva sempre aumentando.

A Figura 59 (p.157) mostra os valores resultantes da otimização contra os valores experimentais das variáveis temperatura e fração molar na fase líquida. Nas Figura 59.a.1 e Figura 59.a.2, nota-se desvio maior nos dois pontos de maior temperatura que são os já mencionados no parágrafo anterior. Além disso, observa-se na Figura 59.c.1 (ampliação da Figura 59.b.1 da região de baixa concentração) que, de fato, as frações molares na fase líquida se alteraram bastante para a otimização dos parâmetros do modelo UNIDMD, enquanto que, para o resultado do modelo F-SAC, o mesmo não ocorre (Figura 59.c.2, ampliação da Figura 59.b.2 da região de baixa concentração).

O comportamento da otimização para o modelo UNIDMD indica que a otimização anterior da função *gamma* com o PSO encontrou uma região de mínimo local dos parâmetros que impediu o NMSimplex de alterá-los, e dessa forma, para minimizar a função objetivo TP_{xy} nesta etapa 3 teve de modificar as variáveis de estado. Como se pode observar, destacadamente na Figura 59.c.1, o método da máxima verossimilhança buscou compensar a inadequação dos parâmetros correspondentes ao mínimo local alterando, de forma excessiva, os valores da fração molar da fase líquida.

Quanto à otimização para o modelo F-SAC, não se pode afirmar que a função TP_{xy} atingiu seu mínimo uma vez que os três parâmetros mencionados, dois deles com tendências constantes de aumento ou redução, não estabilizaram. Por exemplo, um volume menor do subgrupo CHOHs é esperado pois este não deveria ser maior que o volume do grupo CH₂OHs. Além disso, se presumiria que o valor de energia de ligação de hidrogênio entre o par receptor-doador de prótons (receptor: grupo CH₂OH do etanol; doador: grupos CH₂OHs do glicerol e do MEG) seria maior tal como ocorre com a interação entre a água e o grupo CH₂OHs (poder-se-ia supor que os sítios receptores de prótons do grupo CH₂OHs dão preferência aos prótons do próprio grupo, o que caracterizaria as interações intramoleculares do glicerol, e conseqüentemente um valor mais alto de energia de ligação de hidrogênio para o par CH₂OHs-CH₂OHs).

Figura 59. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 3) para parâmetros do grupo CH₂OHs: Valor otimizado em função do valor experimental: (a) temperatura (b) fração molar do componente 1 na fase líquida, e (c) região de baixa concentração do componente 1 na fase líquida. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC.



Fonte: elaborada pela autora.

5.3.1.4 Discussão

Neste tópico, comparam-se os resultados entre as duas otimizações com os obtidos dos parâmetros originais. São apresentados os desvios nos coeficientes de atividade e nas variáveis calculadas pela pressão de bolha (P e y) e pela temperatura de bolha (T e y). Destacam-se também os resultados em termos de diagramas Txy ou Pxy de sistemas relevantes ou ilustrativos.

A Tabela 18 informa o valor dos desvios em termos das médias absolutas (relativas para os coeficientes de atividade). Na otimização da função γ , para ambos os modelos, os desvios dos coeficientes de atividade do componente 1 (água ou etanol) diminuíram, enquanto que do componente 2 (MEG ou glicerol) aumentaram, embora em proporção menor. Na otimização da função TP_{xy} , ambos os desvios dos coeficientes de atividade calculados pelos dois modelos cresceram, mas continuaram na mesma ordem de grandeza.

Os desvios da pressão aumentam e depois diminuem com as otimizações das funções γ e PT_{xy} , respectivamente, assumindo valores menores que o inicial (para o modelo F-SAC, obteve-se um desvio final da pressão próximo a um quinto do valor inicial). E os desvios da fração molar na fase vapor também tiveram o mesmo comportamento, contudo, para o modelo UNIDMD, os desvios finais são maiores que os iniciais, invalidando o resultado da otimização para uso posterior.

Como explicado, o PSO encontrou uma região de mínimo local para os parâmetros em que o NMSimplex não consegue se distanciar. Para evitar o ocorrido, caberia um estudo mais aprofundado dos parâmetros de afinação do PSO e do NMSimplex, como também, poderia utilizar outra função objetivo com o PSO ou mesmo avaliar outros pontos de interesse na etapa 2 como o valor dos desvios da pressão e/ou fração molar na fase vapor.

Tabela 18. Médias dos desvios absolutos da pressão, da fração molar na fase vapor e do coeficiente de atividade resultantes as otimizações.

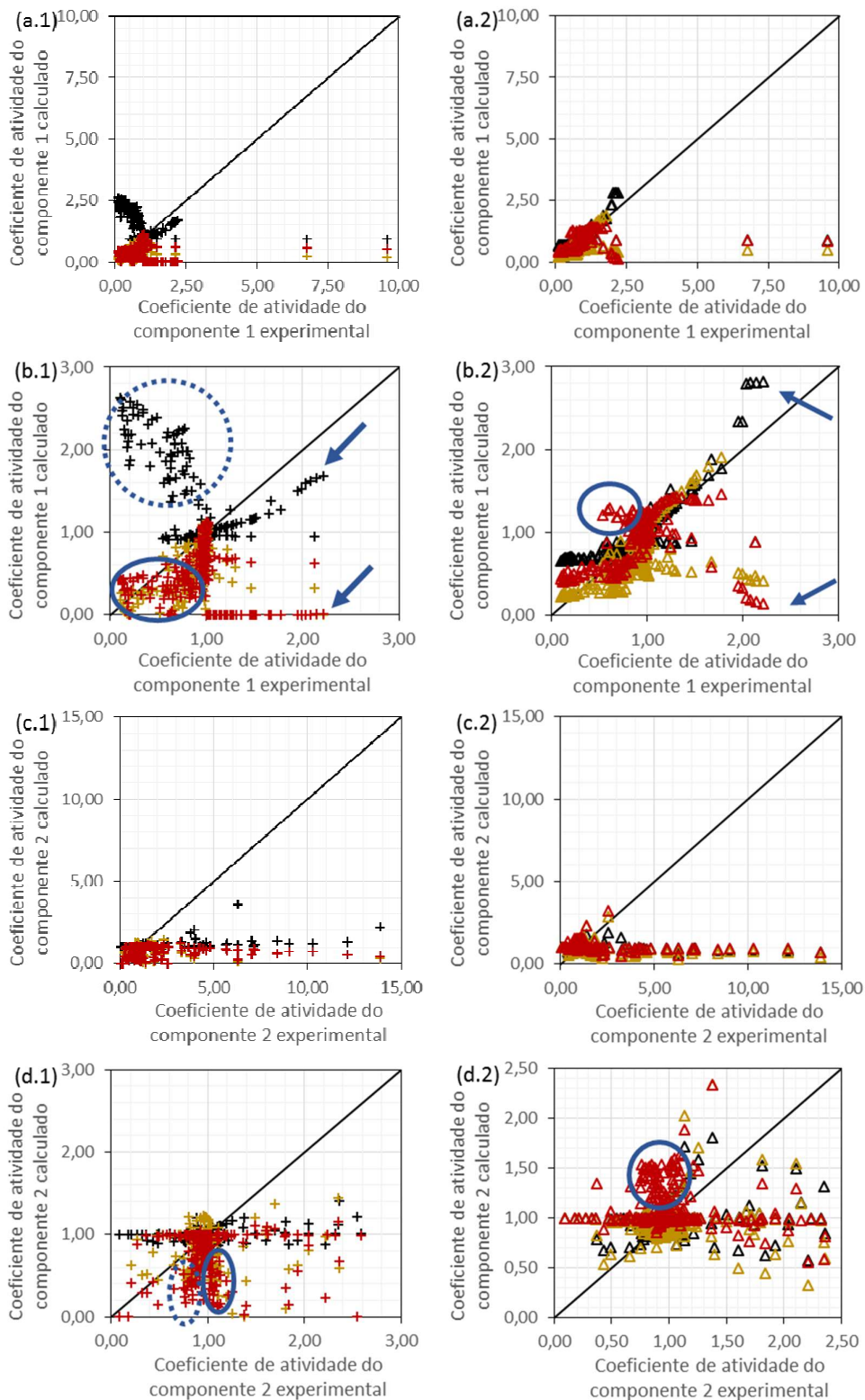
| Etapa | UNIDMD original | F-SAC original | UNIDMD - etapa 2 | F-SAC - etapa 2 | UNIDMD - etapa 3 | F-SAC - etapa 3 |
|-----------------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $ \Delta P $ /bar | 0,1843 | 0,3480 | 0,2008 | 0,0724 | 0,1832 | 0,0611 |
| $ \Delta y_1 $ | 0,0292 | 0,0254 | 0,1659 | 0,0317 | 0,1488 | 0,0218 |
| $ \Delta \gamma_1 _{rel}^*$ | 1,3670 | 0,3248 | 0,4055 | 0,2261 | 0,4699 | 0,3059 |
| $ \Delta \gamma_2 _{rel}^*$ | 0,3072 | 0,3091 | 0,3166 | 0,3204 | 0,3590 | 0,4051 |

* calculados de acordo com a equação 11 (tópico 3.1, p.67)

Fonte: elaborada pela autora.

Para ilustrar os desvios dos coeficientes de atividade ao longo da otimização, a Figura 60 (p.159) apresenta os coeficientes de atividade calculados com os parâmetros originais e com os parâmetros resultantes das otimizações das etapas 2 e 3 (estão inclusos somente os sistemas utilizados na estimação).

Figura 60. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a,b) e 2 (c,d) dos sistemas utilizados na estimação. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função *gama* com o PSO; em vermelho para otimização da função *TPxy* com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

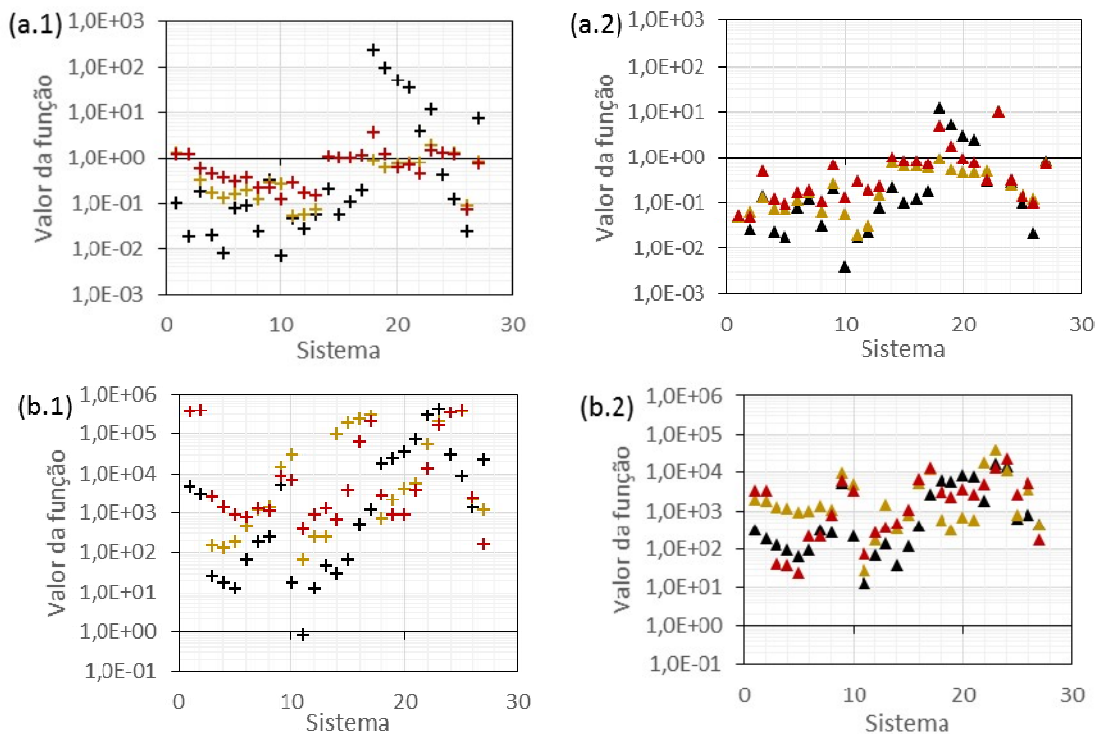
A otimização para os parâmetros do modelo UNIDMD resultou na melhora da previsão dos coeficientes de atividade da água no glicerol, caracterizados pelos círculos azuis contínuo e pontilhado na Figura 60.b.1. Em contrapartida, piorou a previsão do coeficiente de atividade do glicerol em água (sinais + em preto e vermelho dispersos horizontalmente na Figura 60.c.1 e d.1 onde o valor calculado é menor que o experimental), e do etanol tanto em MEG quanto em glicerol (indicados pelas setas azuis na Figura 60.b.1 e pelo círculo azul contínuo na Figura 60.d.1). O sistema água-MEG é representado pelos pontos na horizontal estimados na unidade.

Para o modelo F-SAC, a otimização ocasionou também a melhora na previsão dos coeficiente de atividade da água no glicerol (não alterando o perfil chato para o coeficiente de atividade do glicerol em água na Figura 60.d.2). Em detrimento disso, piorou a determinação dos coeficientes de atividade do sistema água-MEG (indicado pelos círculos azuis na Figura 60.b.2 e d.2) e etanol-glicerol (setas azuis na Figura 60.b.2). O cálculo dos coeficientes de atividade do sistema etanol-MEG não alterou significativamente.

Confirmando o resultado, a Figura 61.a (p.161) mostra a função γ calculada para cada sistema, utilizando os parâmetros originais e os resultados das etapas 2 e 3. De modo geral, a função γ (Figura 61.a) teve o comportamento similar para os dois modelos: reduziu com as duas otimizações para os sistemas água-glicerol (sistemas de estimação 18 a 23 e sistema de validação 27) aumentado para os outros sistemas. Além disso, observa-se um aumento de seu valor, na ordem de décimos, com a otimização da função TP_{xy} comparado com a otimização da própria função γ , o que era esperado com a troca da função objetivo.

A Figura 61.b apresenta a função P_y (função TP_{xy} calculada pela pressão de bolha com os dados experimentais de T e x) calculadas para cada sistema utilizando os parâmetros originais e os resultados das etapa 2 e 3. A otimização da função γ , para o modelo UNIDMD, favoreceu a minimização da função P_y para os sistema água-glicerol (sistemas de estimação 18 a 23 e sistema de validação 27) em detrimento dos demais, e, para o modelo F-SAC, favoreceu os sistemas com água-glicerol a baixas pressões (sistemas de estimação 18 a 22) em detrimento dos demais. Contudo, para o modelo F-SAC, a otimização da função objetivo TP_{xy} reduziu a diferença para os sistemas água-MEG (sistemas de estimação 3 a 13 e sistema de validação 24 a 26, principalmente os de baixa pressão).

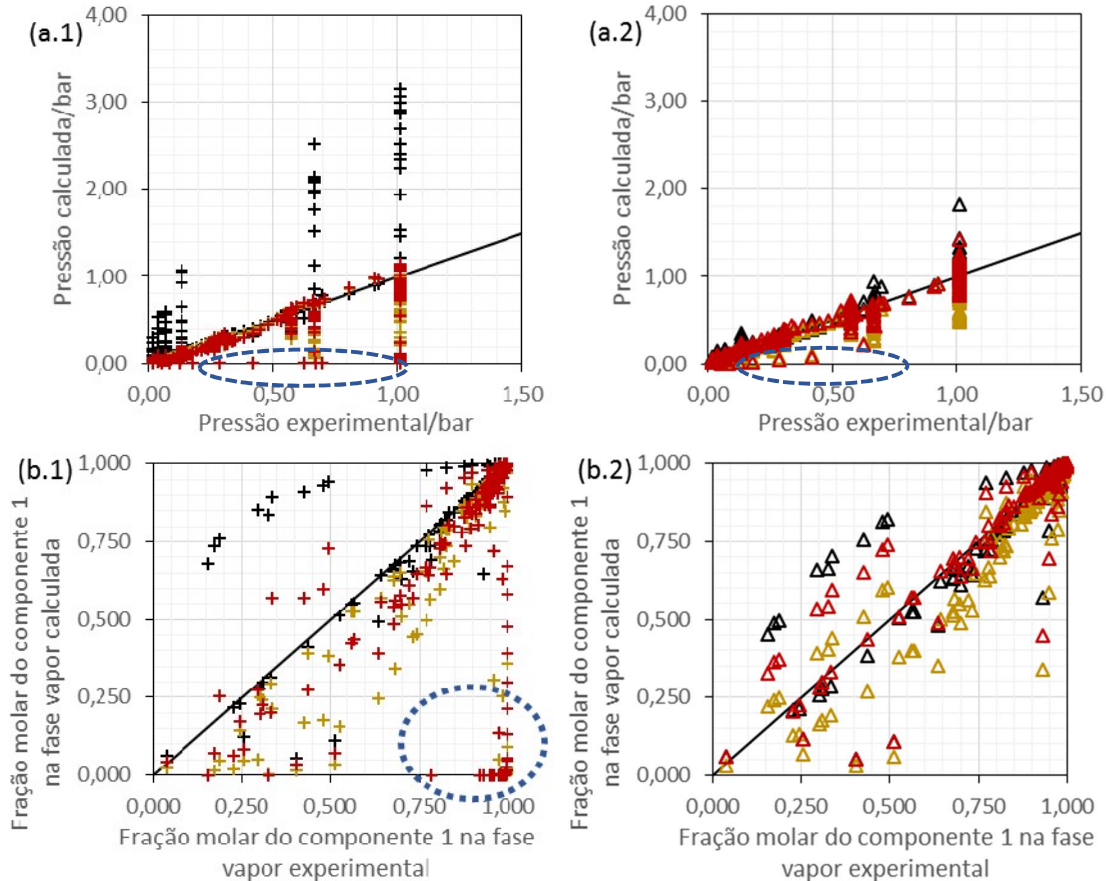
Figura 61. Resultado da otimização do problema 1 (etapa 3) para parâmetros do grupo CH₂OHs: (a) função γ e (b) função P_y para cada sistema (sistemas de estimação de 1 a 23 e valor da função de validação para os sistemas de validação de 24 a 27). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

A ordem de grandeza da função P_y (resultado de baixas incertezas dos dados experimentais), em termos da precisão do cálculo de pressão de bolha, é verificada na Figura 62 (p.162) pelos desvios na pressão e na fração molar da fase vapor. Os desvios foram reduzidos para ambos os modelos, como mostra também a Figura 62, exceto pela pressão dos sistemas de etanol-glicerol (sistemas 14 a 17) que ficou próxima de zero para ambos os modelos (círculo tracejado da Figura 62.a.1 e a.2) e, pela fração molar da fase vapor do sistema etanol-MEG (sistemas 1 e 2) para o modelo UNIDMD (círculo pontilhado da Figura 62.b.1).

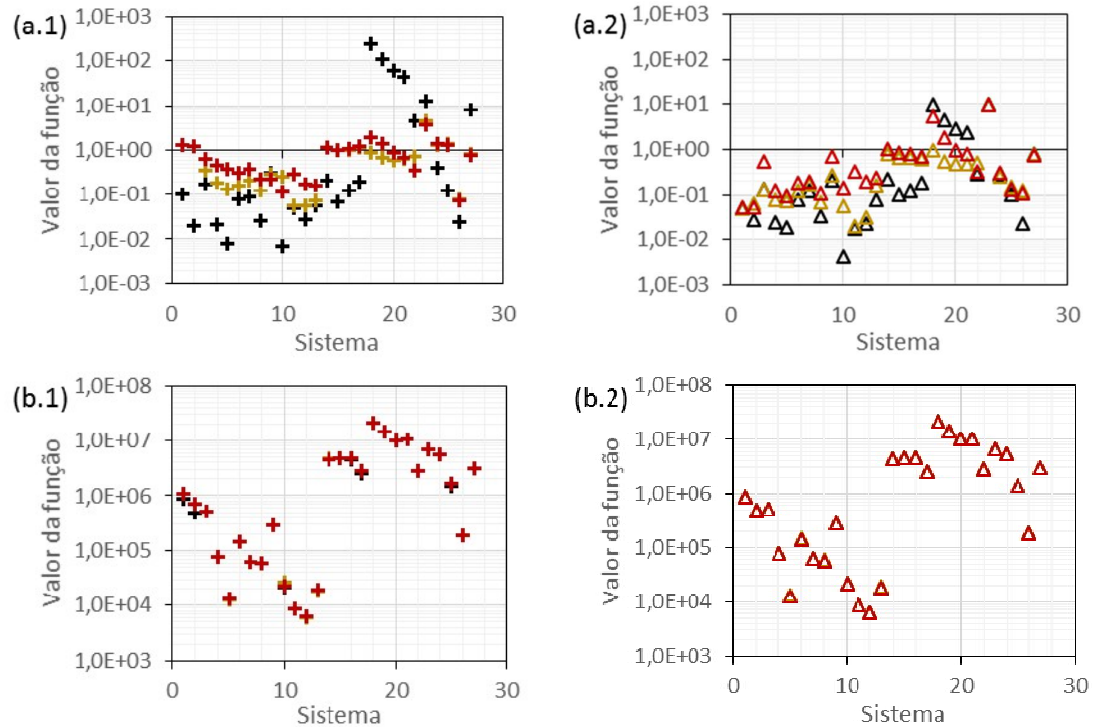
Figura 62. Valores de pressão de bolha calculados em função dos valores experimentais da pressão (a) e da fração molar do componente 1 na fase vapor (b) dos sistemas utilizados na estimação. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Em preto: resultados para os parâmetros originais. Em amarelo: resultados para otimização da função γ com o PSO. Em vermelho: resultados para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

Deve-se lembrar, entretanto, que na simulação de uma coluna de destilação é convencional o cálculo de temperatura de bolha fixando-se a pressão de cada estágio de equilíbrio. A Figura 63 (p.163) mostra que o processo iterativo de cálculo de temperatura de bolha não altera significativamente os desvios no coeficiente de atividade (Figura 63.a.1 e a.2, da função γ calculada para cada sistema), contudo os desvios na temperatura e fração molar na fase vapor são significativos como mostra a Figura 63 em termos da função Ty para cada sistema (função TP_{xy} calculada pela temperatura de bolha com os dados experimentais de P e x). Em comparação aos valores observados na Figura 61 (161), a ordem de grandeza da função TP_{xy} aumenta, de $1 \cdot 10^5$ para o modelo UNIDMD e de $1 \cdot 10^4$ para o modelo F-SAC, para $1 \cdot 10^6$, não havendo distinção entre os resultados dos dois modelos.

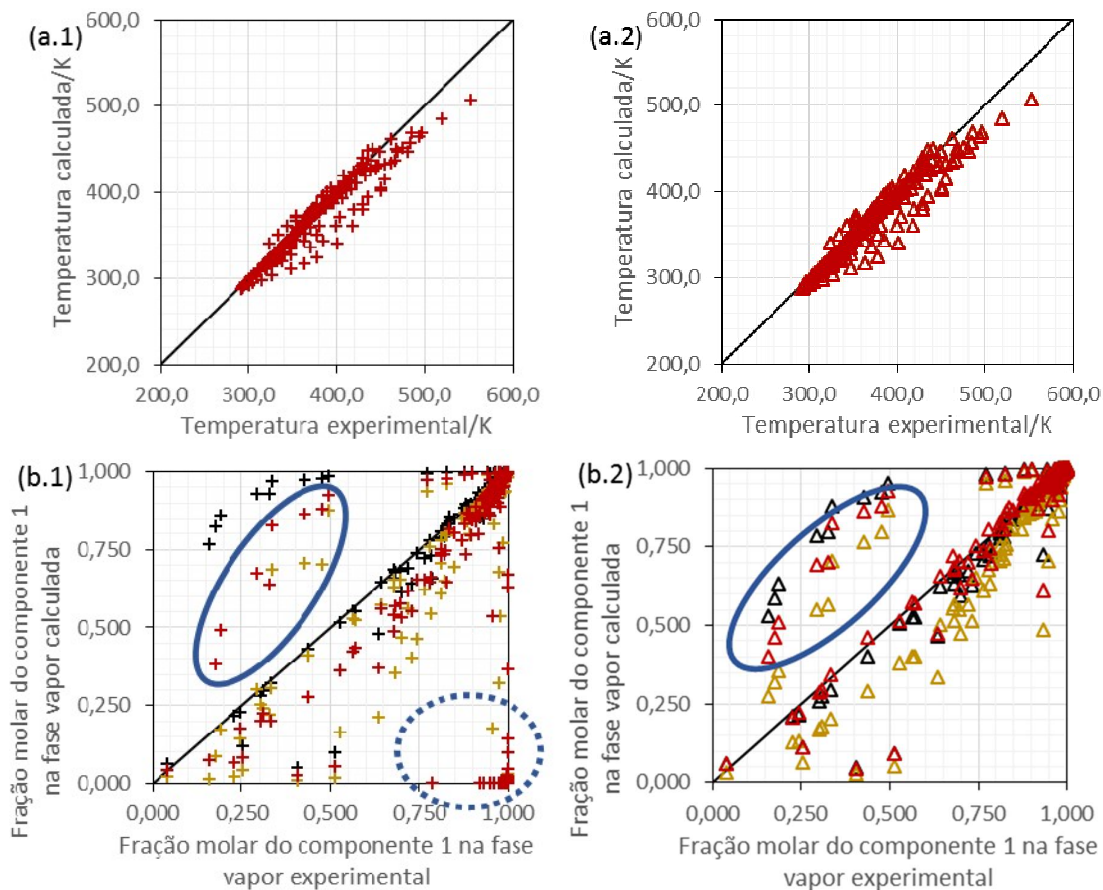
Figura 63. Valor da função objetivo para os sistemas de estimação (1 a 23) e valor da função de validação para os sistemas de validação (24 a 27): (a) Função γ ; (b) Função T_y . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 64 (p.164) mostra os valores calculados de temperatura de bolha contra os valores dos dados experimentais. Comparando a Figura 64 com a Figura 62 (p. 162), observa-se que a previsão da temperatura possui desvio negativo de modo geral para os dois modelos. Quanto à fração molar na fase vapor, para o modelo UNIDMD, o desvio aumenta de todos os sistemas, exceto para o sistema água-glicerol (círculo azul contínuo na Figura 64.b.1), e o sistema etanol-MEG (círculo azul pontilhado Figura 64.b.1) adquire valores não factíveis. Para o modelo F-SAC, observa-se redução do desvio na fração molar da fase vapor de todos os sistemas, exceto (círculo azul contínuo na Figura 64.b.2).

Figura 64. Valores de temperatura de bolha calculados em função dos valores experimentais da temperatura (a) e da fração molar do componente 1 na fase vapor (b) dos sistemas utilizados na estimação. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Em preto: resultados para os parâmetros originais. Em amarelo: resultados para otimização da função γ com o PSO. Em vermelho: resultados para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

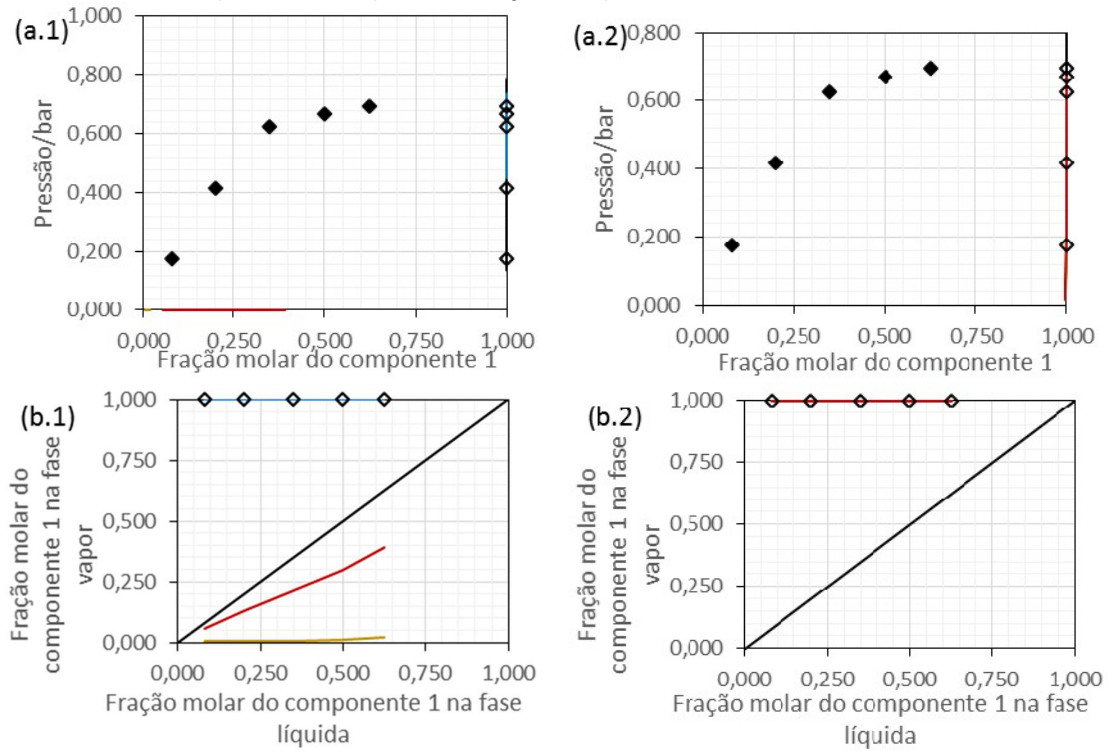
As Figuras 65 a 71 ilustram o comportamento relatado apresentando curvas de temperatura ou pressão de bolha de sistemas isobáricos ou isotérmicos, respectivamente, característicos de cada sistema (etanol-glicerol, etanol-MEG, água-glicerol, água-MEG). As Figuras 65, 66, 68 e 70 mostram sistemas de estimação e as Figuras 67, 69 e 71 mostram os resultados para sistemas de validação. Para o modelo UNIDMD foi adicionada uma curva azul resultado de uma reestimação curta dos parâmetros binários utilizando somente o sistema etanol-MEG a 101,30 kPa (sistema 1 de estimação), a fim de se destacar que o comportamento obtido para os sistemas com etanol (Figuras 65, 66, 67), principalmente, é consequência da má otimização dos parâmetros e não de uma inadequação do modelo para esses casos.

Esses resultados ilustram claramente dois pontos: a metodologia utilizada tem limitações, isto é, mesmo a utilização de métodos globais de otimização, como o PSO,

não garante que se alcance o mínimo global uma vez que os modelos possuem elevado número de parâmetros. Entretanto, os resultados obtidos, mesmo ruins em termos preditivos, fornecem informações fundamentais para refinar a estimação de parâmetros. Neste caso, puderam ser identificados, dentre todos os parâmetros, aqueles com valores fora do intervalo razoável - observou-se uma sensível subestimação do valor do coeficiente de atividade (prevendo-se desvios negativos da idealidade, quando o que ocorre é o oposto). A partir disso, inspecionando-se os parâmetros, foi possível definir quais parâmetros binários de interação eram responsáveis por esse desvio. A seguir, apenas esses parâmetros foram otimizados, resultando nas curvas azuis das figuras. Obviamente, a partir desses resultados deve-se retornar à busca global, até que o procedimento de estimação obtenha um mínimo, local da função objetivo, que garanta a capacidade preditiva do modelo.

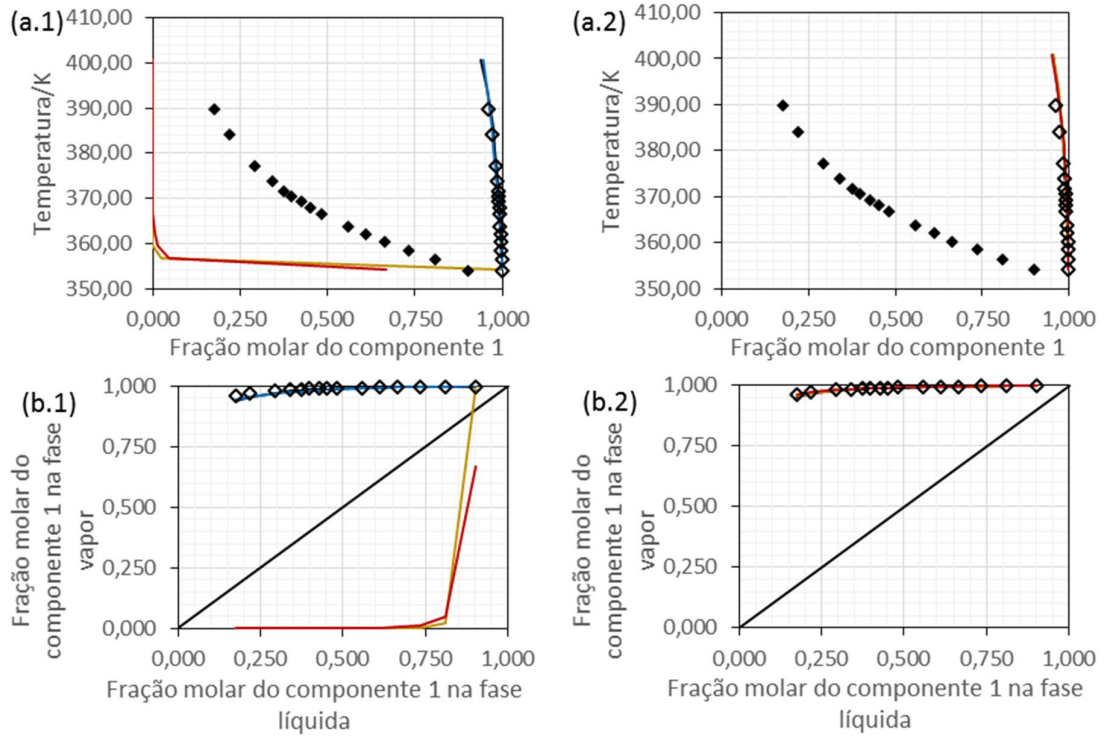
De modo geral, os resultados para o modelo UNIDMD devem ser revistos, enquanto que para o modelo F-SAC os erros estão concentrados na determinação da temperatura, principalmente para os sistemas envolvendo glicerol e, assim, pode-se continuar com uma otimização a partir do vetor de parâmetros final.

Figura 65. Resultados do cálculo de pressão de bolha para o sistema etanol(1)-glicerol(2) a 353,15 K (sistema 17 de estimação): diagramas (a) P_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex; em azul para otimização dos parâmetros binários do UNIDMD.



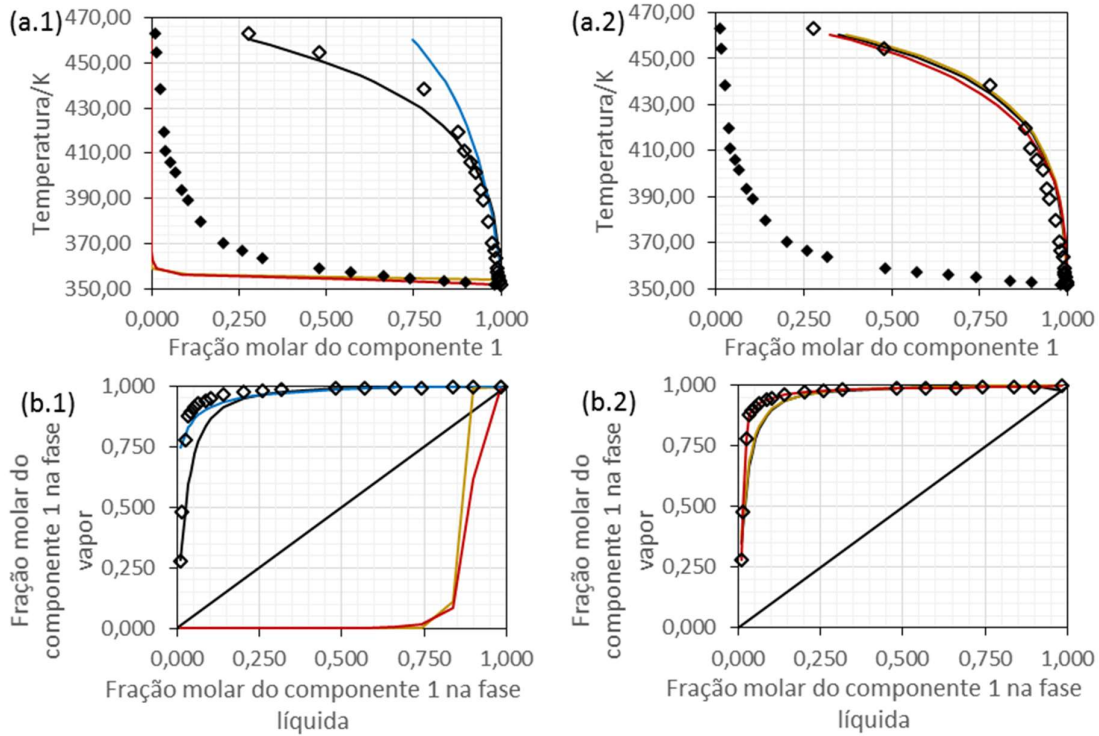
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 66. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema etanol(1)-MEG(2) a 101,30 kPa (sistema 2 de estimação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex; em azul para otimização dos parâmetros binários do UNIDMD.



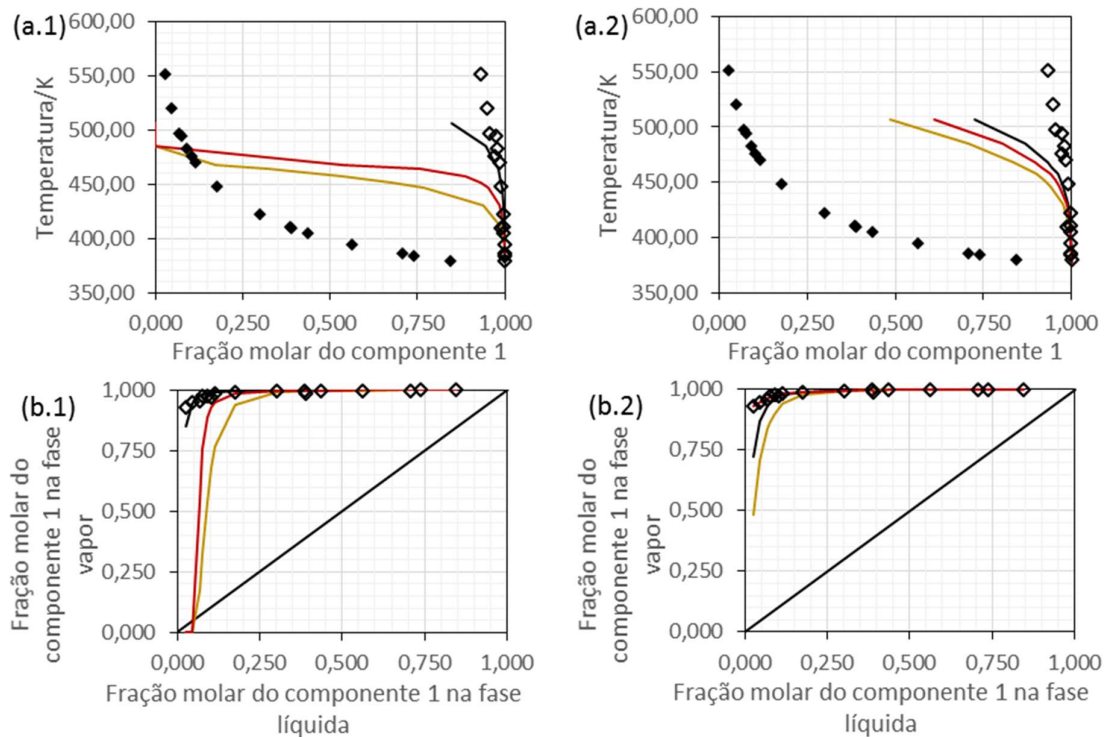
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 67. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema etanol(1)-MEG(2) a 101,33 kPa (sistema 24 de validação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex; em azul para otimização dos parâmetros binários do UNIDMD.



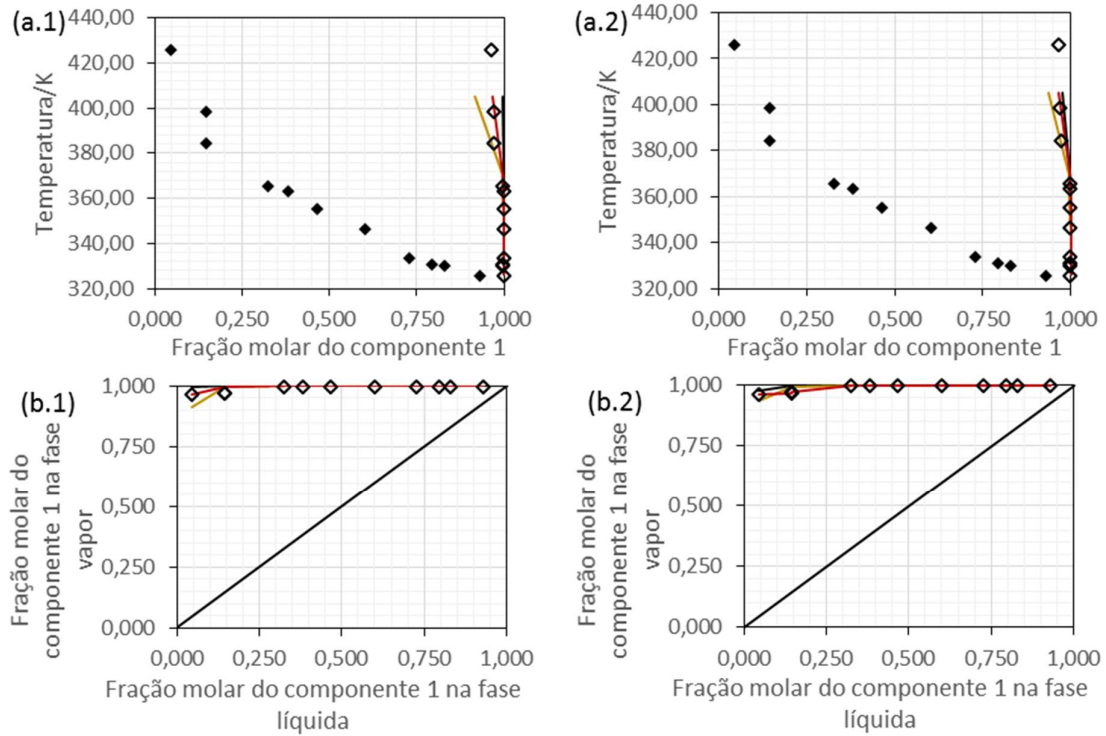
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 68. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema água(1)-glicerol(2) a 101,33 kPa (sistema 23 de estimação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



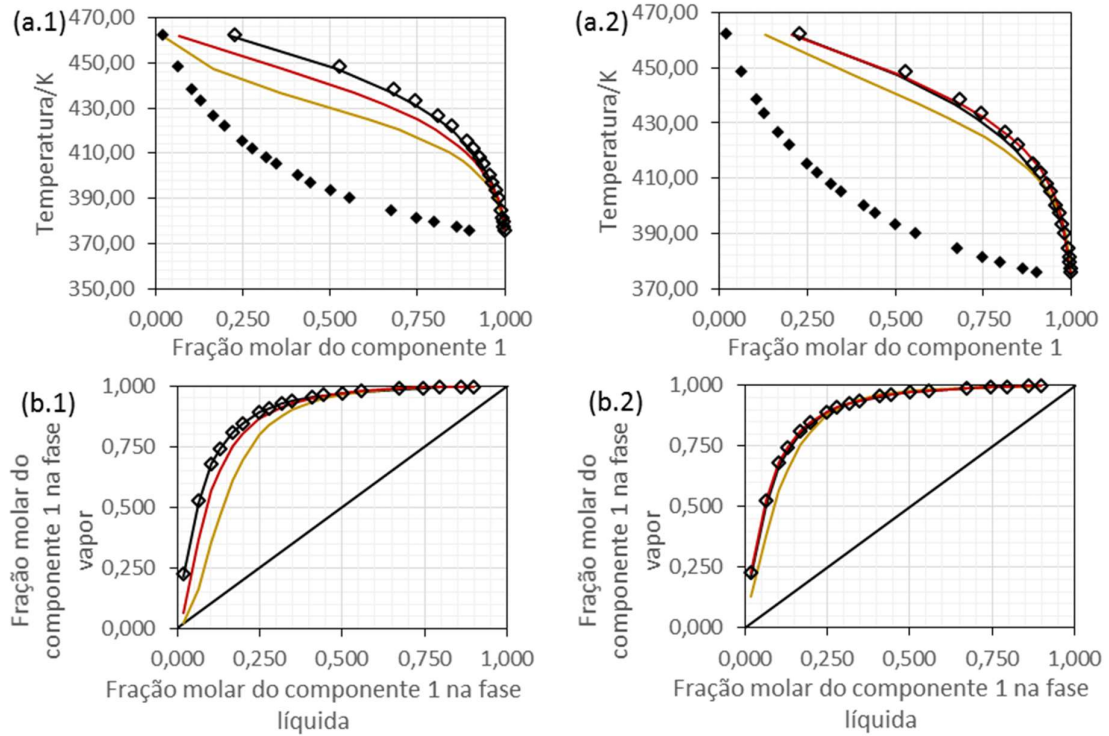
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 69. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema água(1)-glicerol(2) 13,33 kPa (sistema 27 de validação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



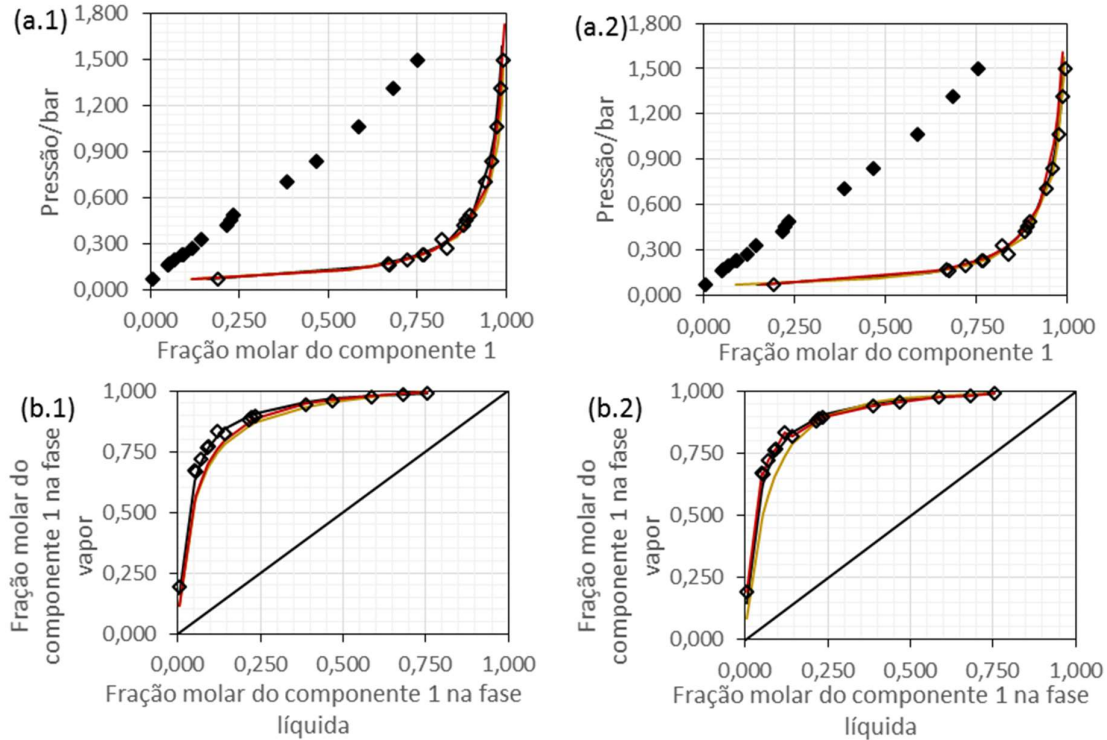
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 70. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema água(1)-MEG(2) a 101,30 kPa (sistema 10 de estimação): diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 71. Resultados do cálculo de pressão de bolha para o sistema água(1)-MEG(2) a 395,15 K (sistema 26 de validação): diagramas (a) P_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

5.3.2 Problema 2: estimação de parâmetros para o processo de etanol 2G

De acordo com a estratégia para o problema 2 mostrada na Figura 44 (p.138), na primeira etapa, reduziu-se o intervalo de busca através da minimização da função *gama* com o PSO apresentando um conjunto de dados por vez, na segunda etapa, realizou-se a otimização da função *gama* com o PSO utilizando todos os dados de estimação, e, na última etapa, otimizou-se a função *TPxy* com o NMSimplex também utilizando todos os dados de estimação. As duas moléculas foram construídas como um único grupo funcional para cada molécula, ou seja, foram criados dois grupos funcionais: furfural e HMF. Manteve-se todos os outros parâmetros iguais aos da literatura. Os resultados do furfural e do HMF estão separados nos tópicos 5.3.2.1 e 5.3.2.2 (p.184) a seguir.

5.3.2.1 Furfural

O número total de parâmetros estimados do furfural foi de 2 parâmetros geométricos e 18 de interação (com água e com os dois grupos do etanol) do modelo UNIDMD, e 5 parâmetros geométricos e 2 de interação do modelo F-SAC (com a água e com o grupo CH₂OH do etanol). Foram utilizados 17 pontos experimentais *TPxy* de estimação (Tabela 9, p.115) e 3 pontos experimentais *TPxy* de validação (Tabela 28, p.240).

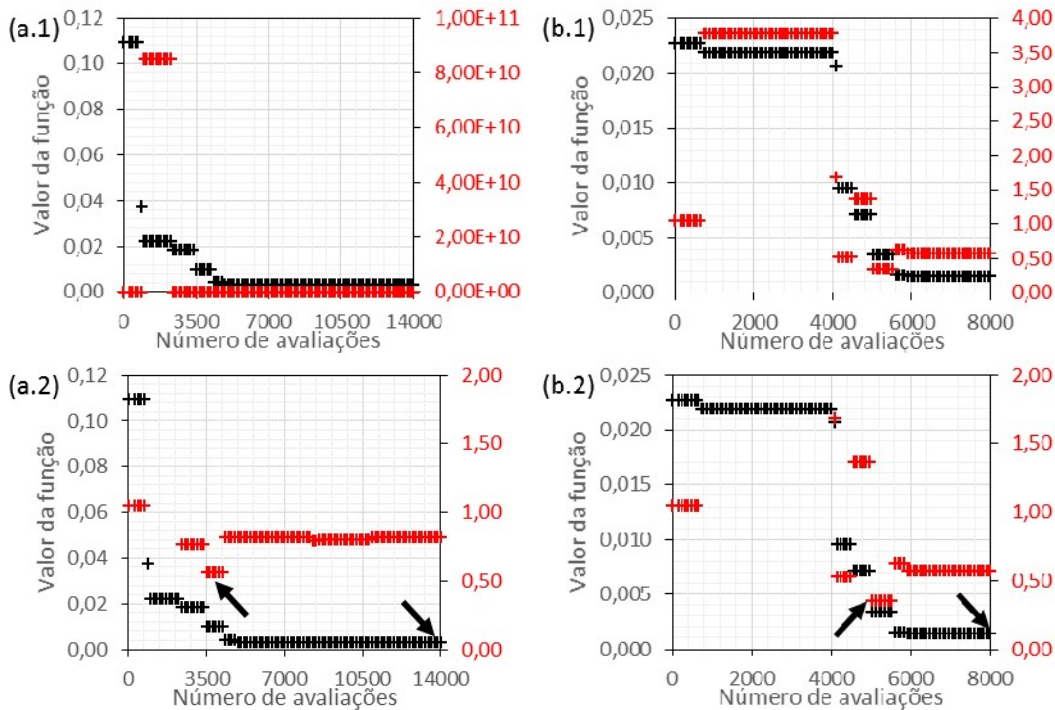
5.3.2.1.1 *Etapa 1*

Os resultados da minimização de cada conjunto de dados (furfural-etanol e furfural-água) são apresentados para o modelo UNIDMD (Figura 72, p.174) e para o modelo F-SAC (Figura 73, p.174). O valor da função objetivo decresceu significativamente, em mais de 90% do valor inicial para os dois sistemas em ambos os modelos, mesmo com o critério de parada relaxado.

A função de validação atingiu valores maiores que a função objetivo pois foram utilizados dados da literatura com concentrações de furfural em água que eram 10 vezes maiores que as das faixas trabalhadas. Embora a comparação entre as funções com ordens de grandeza diferentes foi prejudicada, utilizar outro conjunto de dados para o cálculo da função de validação é importante para indicar sobreajustes dos parâmetros aos dados de estimação, como indicam as Figura 72 para o modelo UNIDMD e Figura 73 para o modelo F-SAC, e para apontar outros pontos de interesse além daqueles com menor valor da função objetivo.

As setas indicam os pontos de interesse (vetores de parâmetros resultantes da otimização amostral com critério de parada mais curto cujos valores da função objetivo *gamma* ou da função de validação foram os menores obtidos) na Figura 72.x.2 para o modelo UNIDMD e na Figura 73 para o modelo F-SAC. Foram selecionados quatro pontos para os do UNIDMD e três pontos para os parâmetros do F-SAC.

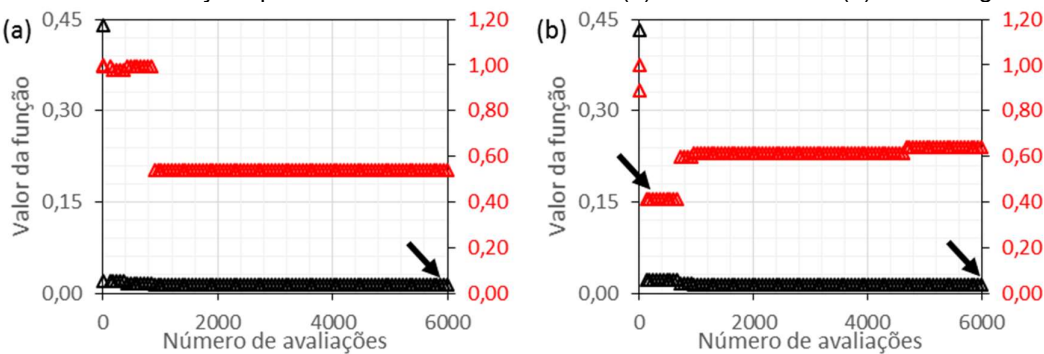
Figura 72. Resultado da otimização do problema 2 etapa 1 para parâmetros do furfural: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações para o modelo UNIDMD. Sistema: (a) furfural-etanol e (b) furfural-água.



*Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. (x.2) é a mesma figura com mudança de escala da função de validação.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 73. Resultado da otimização do problema 2 etapa 1 para parâmetros do furfural para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações para o modelo F-SAC. Sistema: (a) furfural-etanol e (b) furfural-água.



*Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho.

Fonte: elaborada pela autora.

O resultado da etapa 1 da solução do problema 2 para os parâmetros do furfural com a definição de um novo intervalo de busca mais restrito é informado na Tabela 19 para o modelo UNIDMD e na Tabela 20 para o modelo F-SAC. Os novos limites foram calculados utilizando os valores máximo e mínimo dos pontos de interesse acrescidos ou decrescidos de 10% do valor da faixa do intervalo inicial. Quando o valor resultante ultrapassou os limites iniciais, ele foi substituído pelo próprio valor inicial (ver dados completos na Tabela 36, p.251, para o modelo UNIDMD e na Tabela 37, p.252, para o modelo F-SAC no Apêndice E).

Tabela 19. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural.

| Parâmetros | R_k | Q_k | a_{kl} | b_{kl} | c_{kl} |
|-------------------------|---------|---------|----------|----------|----------|
| Limite inferior inicial | 0,00001 | 0,00001 | -5000 | -50 | -0,5 |
| Limite superior inicial | 20 | 20 | 5000 | 50 | 0,5 |
| Limite inferior | 0,00001 | 0,00001 | -5000 | -50 | -0,5 |
| Limite superior | 2,66982 | 2,43355 | 5000 | 50 | 0,5 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 20. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo F-SAC para o furfural.

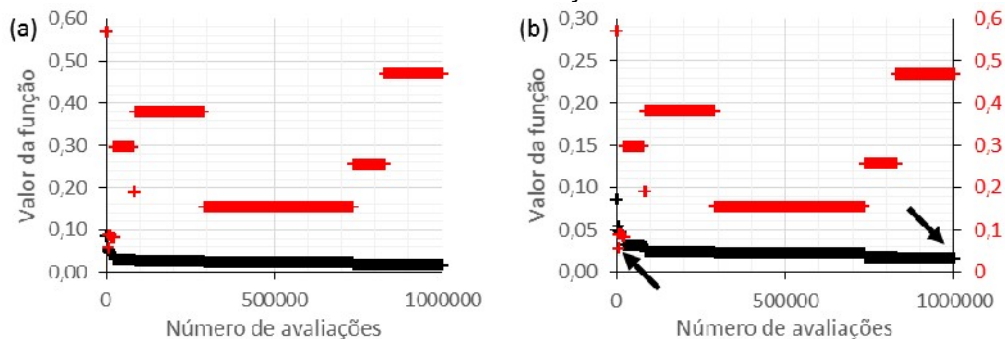
| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ | E^{HB} |
|-------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|--------------|----------|
| Limite inferior inicial | 0,00001 | 14,38724 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 |
| Limite superior inicial | 200 | 200 | 200 | 200 | 0,017 | 10 |
| Limite inferior | 72,88500 | 14,38724 | 131,69500 | 146,97200 | 0,00001 | 6,39859 |
| Limite superior | 180,75900 | 64,01248 | 200,00000 | 200,00000 | 0,01700 | 10,00000 |

Fonte: elaborada pela autora.

5.3.2.1.2 Etapa 2

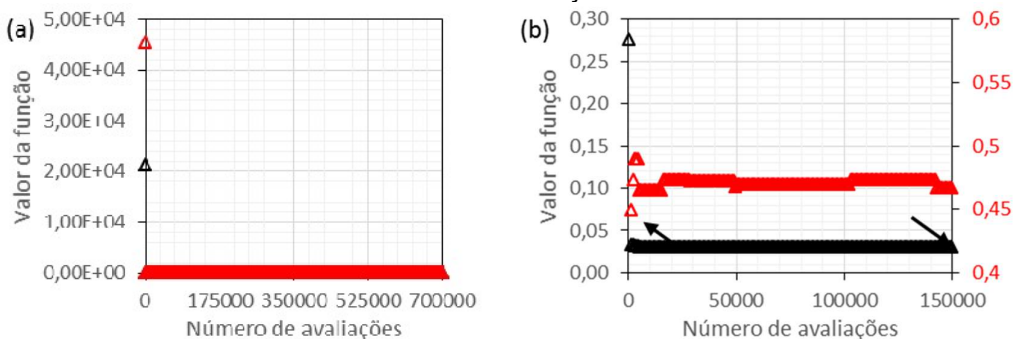
A Figura 74 (p.176) para o modelo UNIDMD e a Figura 75 (p.176) para o modelo F-SAC apresentam os resultados da minimização da função gama pelo PSO utilizando todos os dados experimentais. Os valores da função objetivo e da função de validação dos dois modelos foram próximos, apesar do F-SAC iniciar com valores maiores das duas funções. A minimização resultou em valores finais da função objetivo de 19% e 0,0001% do valor inicial para os modelos UNIDMD e F-SAC, respectivamente.

Figura 74. Resultado da otimização do problema 2 etapa 2 para parâmetros do furfural para o modelo UNIDMD: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 75. Resultado da otimização do problema 2 etapa 2 para parâmetros do furfural para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações.

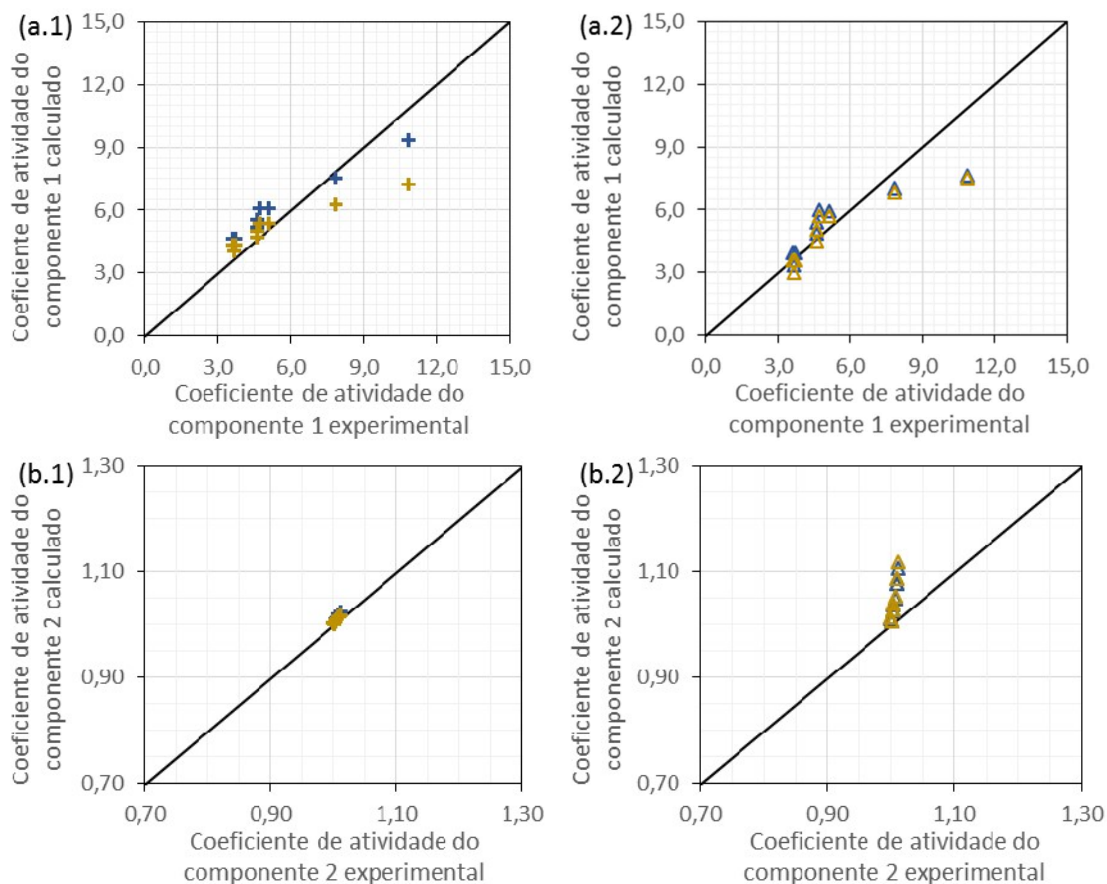


* Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. Figura b é a mesma Figura a com escalas diferentes.

Fonte: elaborada pela autora.

As setas indicam pontos de interesse (vetor com menor valor da função objetivo e vetor com menor valor da função de validação) na Figura 74 para o modelo UNIDMD e na Figura 75 para o modelo F-SAC, que são informados na Tabela 38 (p.253) para o modelo UNIDMD e na Tabela 39 (p.253) para o modelo F-SAC no Apêndice E. Os resultados dos pontos de interesse, em termos do coeficiente de atividade calculado pelo experimental, encontram-se na Figura 76 (p.177) para o sistema furfural-etanol e na Figura 77 (p.178) para o sistema furfural-água.

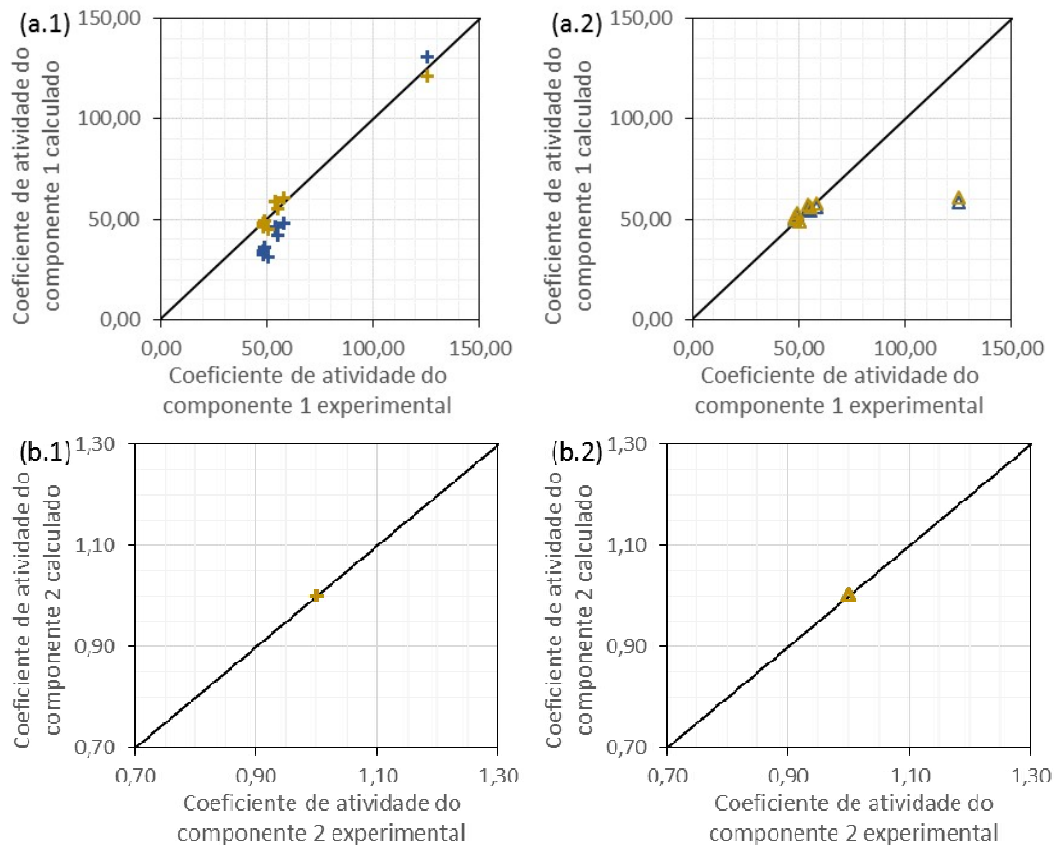
Figura 76. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a) e 2 (b) para o sistema furfural(1)-etanol(2). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo para o ponto de interesse de menor valor da função objetivo.



Fonte: elaborada pela autora.

De modo geral, para os dois modelos de coeficiente de atividade, o resultado final obteve desvios menores, desprezando-se os valores obtidos para os dados de validação. Para o modelo UNIDMD, a função P_y (função TP_{xy} para cálculo de pressão de bolha) para o vetor de parâmetros intermediário atingiu uma ordem de grandeza maior que para o vetor de parâmetros final, e para o modelo F-SAC, ocorreu o contrário. O vetor de parâmetros final para o modelo UNIDMD e intermediário para o modelo F-SAC foram então utilizados para dar início a última etapa, na construção do poliedro do NMSimplex.

Figura 77. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a) e 2 (b) para o sistema furfural(1)-água(2). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo para o ponto de interesse de menor valor da função objetivo.



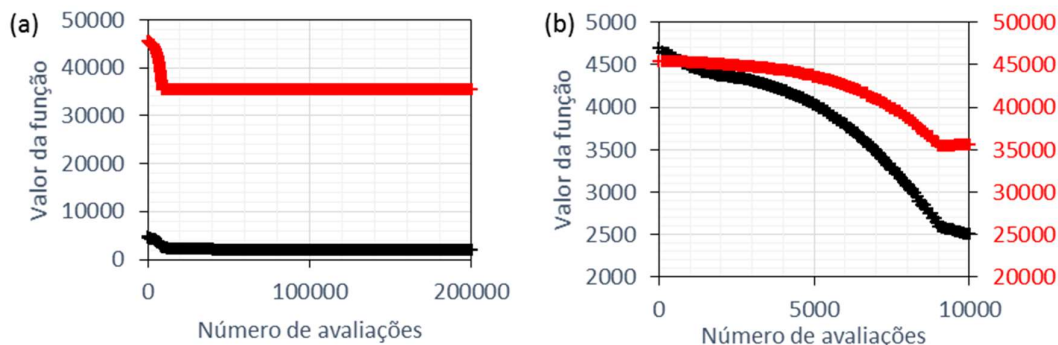
Fonte: elaborada pela autora.

5.3.2.1.3 Etapa 3

A otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex obteve o comportamento esperado de queda suave, se comparado ao comportamento utilizando o PSO, tanto para o modelo UNIDMD (Figura 78, p.179), quanto para o modelo F-SAC (Figura 79, p.179). O resultado da função de validação em outra ordem de grandeza confirma o sobreajuste dos parâmetros. Contudo, observa-se na Figura 79 (modelo F-SAC) que a função de validação alcança um pico e depois decresce até chegar em um patamar, o que poderia indicar uma maior previsão do modelo F-SAC.

O vetor final de parâmetros do modelo UNIDMD é informado na Tabela 21 (p.179), e do modelo F-SAC na Tabela 22 (p.179). As temperaturas e frações molares na fase vapor otimizadas como as pressões e frações molares da fase vapor calculadas podem ser observadas na Figura 80 (p.180) para o sistema furfural-etanol e na Figura 81 (p.181) para o sistema furfural-água.

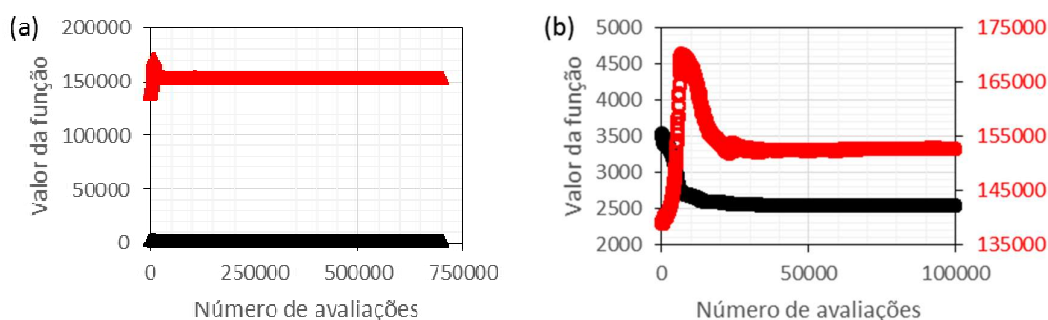
Figura 78. Resultado da otimização do problema 2 etapa 3 para parâmetros do furfural para o modelo UNIDMD: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações.



* Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. Figura b é a mesma Figura a com escalas diferentes.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 79. Resultado da otimização do problema 2 etapa 3 para parâmetros do furfural para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações.



* Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. Figura b é a mesma Figura a com escalas diferentes.

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 21. Vetor de parâmetros estimados do modelo UNIDMD para o furfural.

| Parâmetros | R_k | Q_k | a_{kl} : furfural- CHn | a_{kl} : furfural- OH | a_{kl} : furfural- H2O | a_{lk} : furfural- CHn | a_{lk} : furfural- OH | a_{lk} : furfural- H2O |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Vetor final | 0,65972 | 0,2121 | -5000 | -4997,35 | 2003,3 | -3992,47 | 4999,95 | -4995,92 |
| b_{kl} : furfural- CHn | b_{kl} : furfural-OH | b_{kl} : furfural- H2O | b_{lk} : furfural- CHn | b_{lk} : furfural- OH | b_{lk} : furfural- H2O | | | |
| | 48,8152 | -22,5908 | 9,45216 | -16,4044 | -49,9985 | 50 | | |
| c_{kl} : furfural- CHn | c_{kl} : furfural-OH | c_{kl} : furfural- H2O | c_{lk} : furfural- CHn | c_{lk} : furfural- OH | c_{lk} : furfural- H2O | | | |
| | -0,10206 | 0,499951 | 0,499962 | 0,499977 | 0,499985 | 0,5 | | |

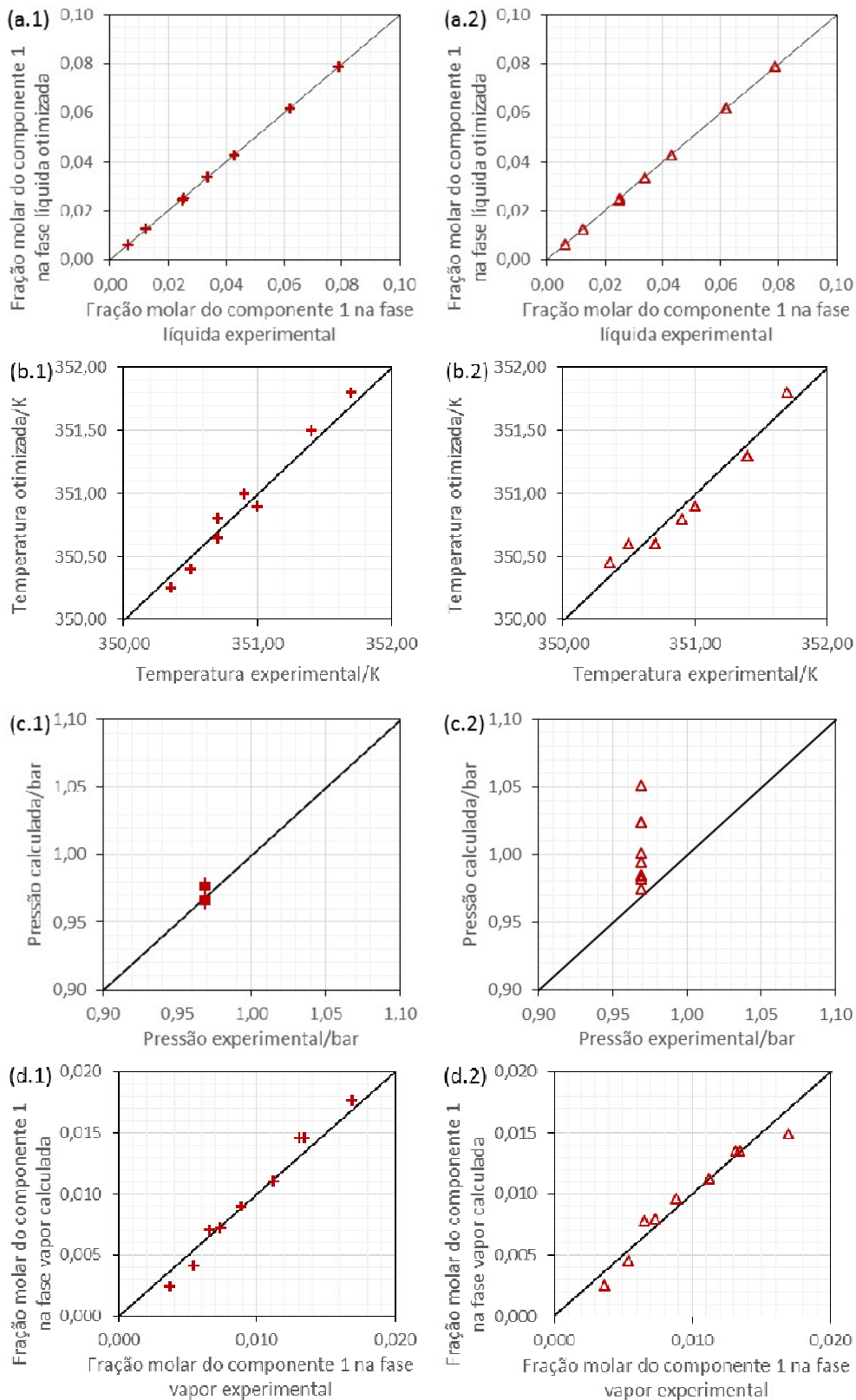
Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 22. Vetor de parâmetros estimados do modelo F-SAC para o furfural.

| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ | E^{HB} : furfural, CH2OH | E^{HB} : furfural, H2O |
|-------------|-----------|----------|-----------|-----------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Vetor final | 110,56600 | 14,38820 | 160,20200 | 194,34100 | 0,00001 | 6,91779 | 9,19425 |

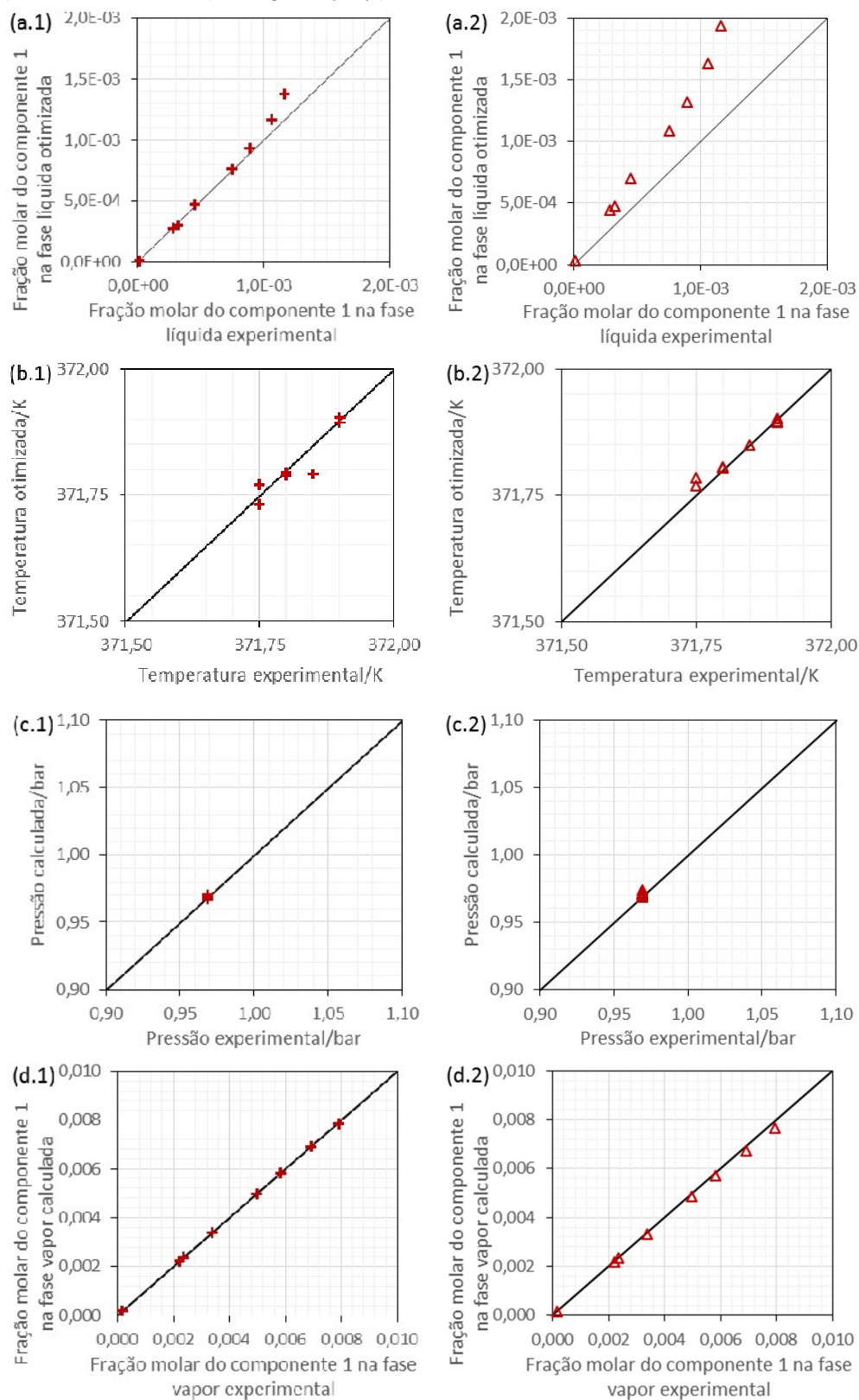
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 80. Valor otimizado em função do valor experimental para o sistema furfural(1)-etanol(2): (a) fração molar do componente 1 na fase líquida; (b) temperatura; (c) pressão; (d) fração molar do componente 1 na fase vapor. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 81. Valor otimizado em função do valor experimental para o sistema furfural(1)-água(2): (a) fração molar do componente 1 na fase líquida; (b) temperatura; (c) pressão; (d) fração molar do componente 1 na fase vapor. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC.



Fonte: elaborada pela autora.

Esperava-se maiores valores para os parâmetros de área e volume do furfural do modelo UNIDMD, se comparados aos mesmos parâmetros fornecidos pela literatura de outros grupos (Tabela 32, p.244), já indicando que o processo de estimação de parâmetros deste modelo não conseguiu atingir um mínimo factível da função objetivo para valores dos parâmetros com dimensões fisicamente razoáveis.

Comparando os resultados obtidos para os dois sistemas, observa-se que para o sistema furfural-etanol a variável que mais se distancia de seu valor experimental é a pressão, e para o sistema furfural-água é a fração molar de furfural na fase líquida, principalmente para o modelo F-SAC. Esse comportamento pode ser explicado por duas hipóteses: (1) pelo etanol ser mais volátil que a água e, dessa forma, ser a pressão do sistema furfural-etanol mais sensível a alterações em T e x ; (2) pela faixa de concentração de furfural em etanol ser cinquenta vezes maior que a de furfural em água, mesmo que o desvio padrão da fração molar de furfural em etanol foi maior que do furfural em água (Tabela 9, p.115). Na função objetivo TP_{xy} , a variável se alterará mais quanto menor for o desvio padrão da variável relativo ao próprio valor da variável.

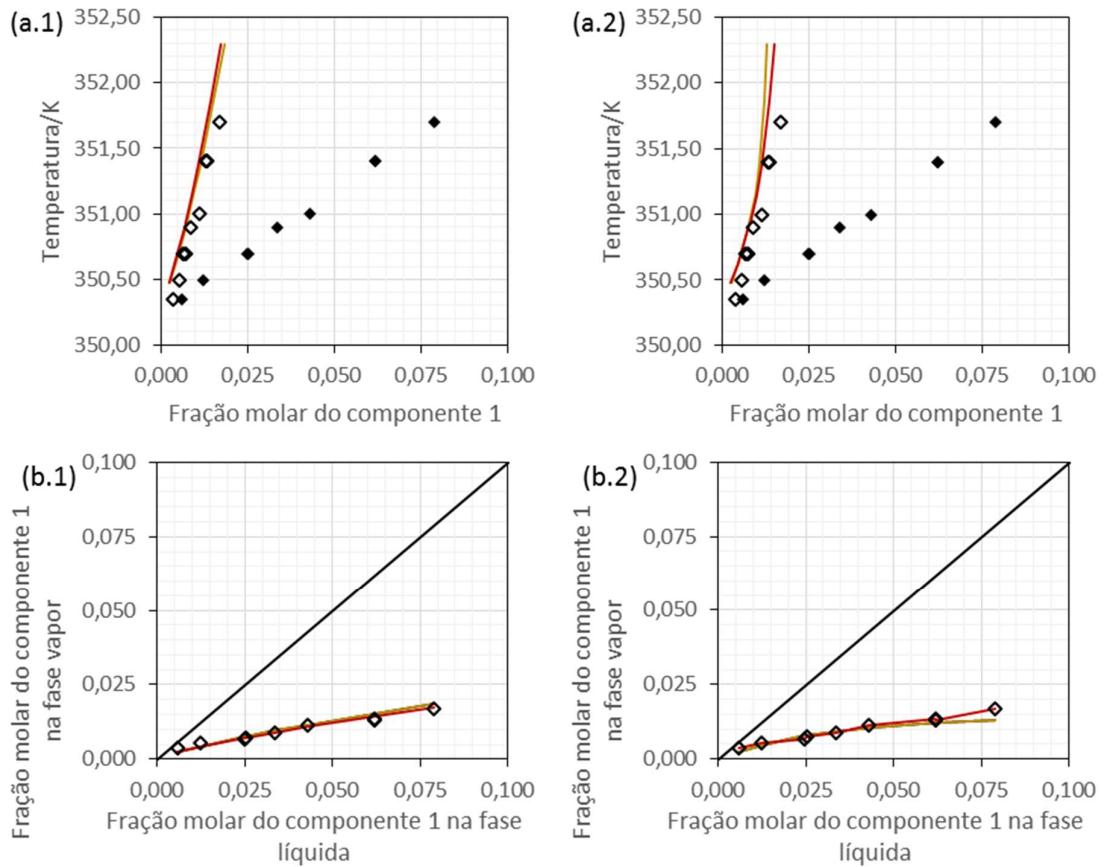
5.3.2.1.4 *Discussão*

A Figura 82 mostra a curva de temperatura de bolha para o sistema furfural-etanol e a Figura 83 para o sistema furfural-água.

Nota-se que a otimização não conseguiu estimar parâmetros dos dois modelos que conseguissem prever o comportamento do sistema furfural-água em alta diluição de furfural em água. Uma vez que furfural e água formam equilíbrio líquido-líquido (concentração de furfural a 0,077m/m a 293 K), essa imprecisão pode ser corrigida utilizando dados de equilíbrio líquido-líquido para reestimar os parâmetros. O desvio no sistema furfural-água interfere durante a otimização os parâmetros geométricos do furfural e, assim, piorando as estimativas do sistema furfural-etanol também.

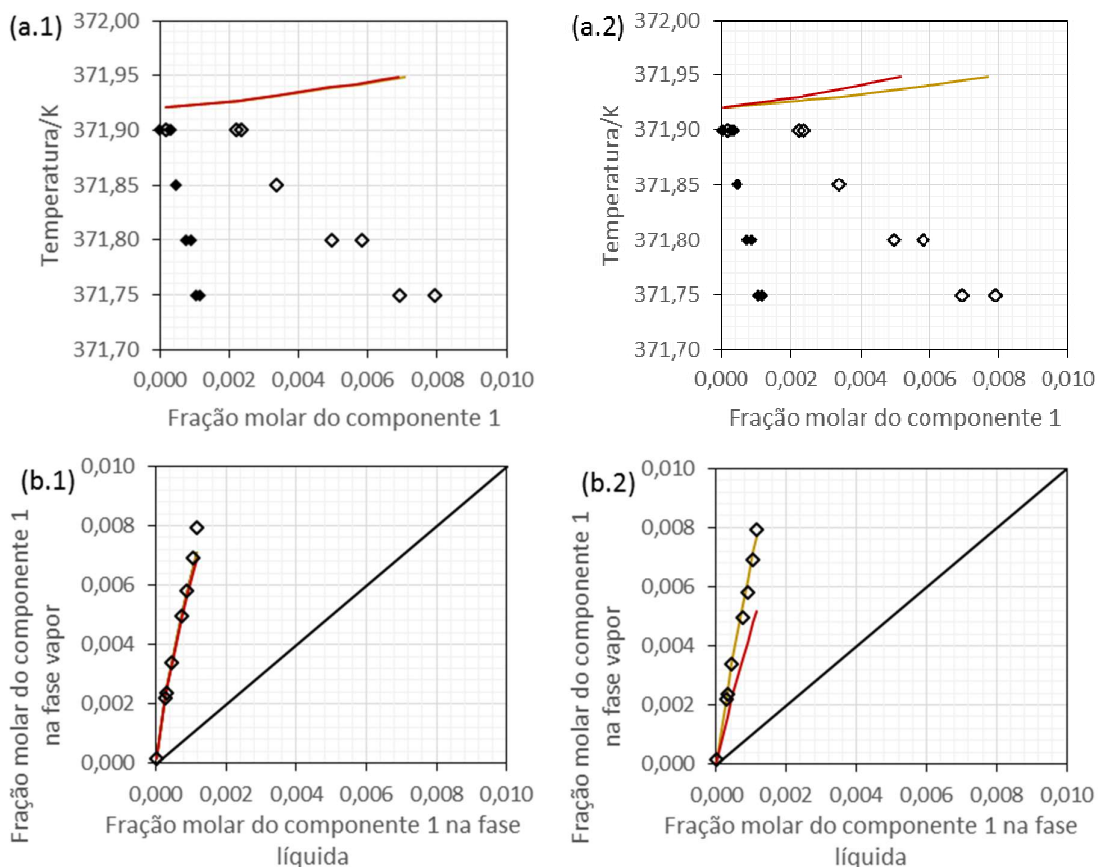
Além disso, para o modelo F-SAC, a otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex piorou os resultados de cálculo de temperatura de bolha. A abordagem TP_{xy} considerou um desvio nas variáveis (Figura 81.a.2) e o NMSimplex não conseguiu sair de uma região de ótimo dos parâmetros

Figura 82. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema furfural(1)-etanol(2) a 0,969 bar: diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 83. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema furfural(1)-água(2) a 0,969 bar: diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

5.3.2.2 Hidroximetilfurfural

O número total de parâmetros estimados do HMF foi de 2 parâmetros geométricos e 18 de interação (com água e com os dois grupos do etanol) do modelo UNIDMD, e 5 parâmetros geométrico e 5 de interação (com a água e com o grupo CH₂OH do etanol) do modelo F-SAC. Foram 19 pontos experimentais TP_{xy} de estimação (Tabela 9, p.115) e 4 pontos experimentais TP_{xy} de validação (Tabela 28, 240).

5.3.2.2.1 *Etapa 1*

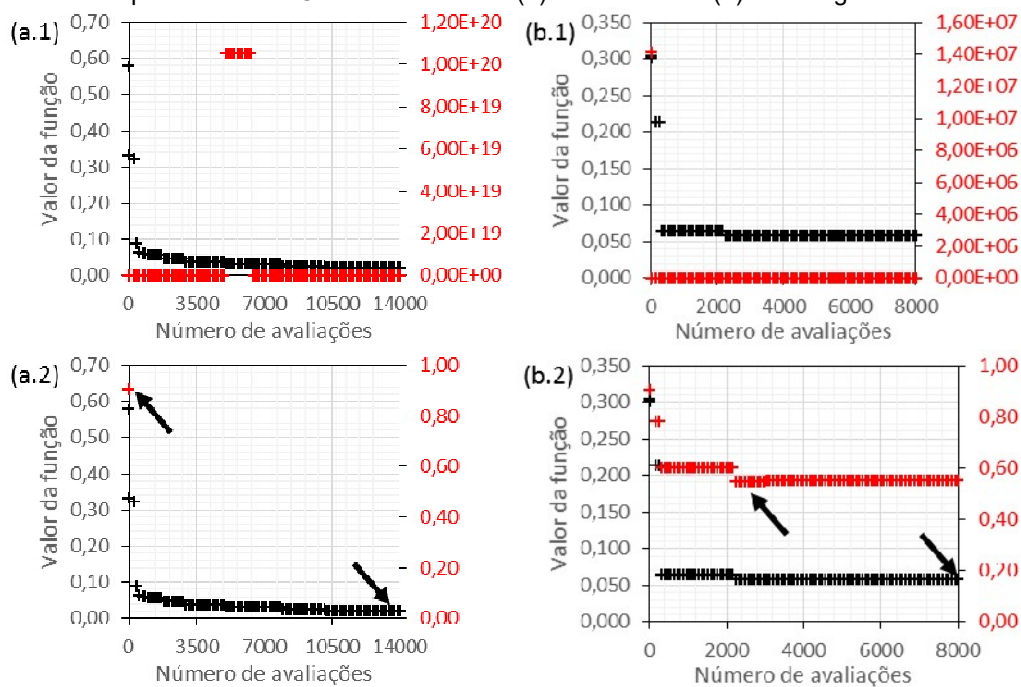
Os resultados da minimização de cada conjunto de dados (HMF-etanol e HMF-água) são apresentados na Figura 84 (185) para o modelo UNIDMD e na Figura 85 (p.186) para o modelo F-SAC. Mesmo com o critério de parada relaxado, o valor da função objetivo reduziu significativamente, a 4% do valor inicial para o sistema HMF-

etanol para os dois modelos, e a 20% e 64% do valor inicial para o sistema HMF-água para o UNIDMD e F-SAC, respectivamente.

A função de validação atingiu valores muito maiores que a função objetivo pois foram utilizados dados da literatura HMF-etanol e HMF-água. A comparação entre as funções em ordens de grandeza muito diferentes aqui também foi prejudicada, contudo utilizar ambos os conjuntos de dados (com etanol e água) para o cálculo da função de validação também é importante para indicar sobreajustes dos parâmetros aos dados de estimação, e para apontar outros pontos de interesse além daqueles com menor valor da função objetivo.

As setas indicam os pontos de interesse na Figura 84.x.2 para o modelo UNIDMD e na Figura 85 para o modelo F-SAC. Foram selecionados quatro pontos para os parâmetros do UNIDMD e quatro pontos para os do F-SAC.

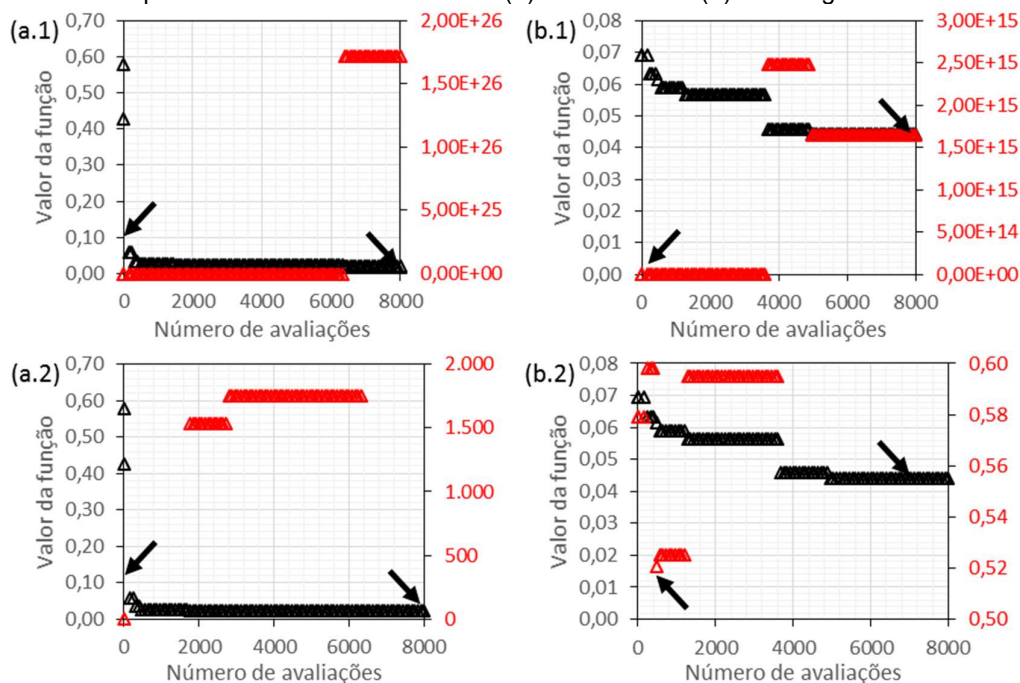
Figura 84. Resultado da otimização do problema 2 etapa 1 para parâmetros do HMF: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações para o modelo UNIDMD. Sistema: (a) HMF-etanol e (b) HMF -água.



*Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. (x.2) é a mesma figura com mudança de escala da função de validação.

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 85. Resultado da otimização do problema 2 etapa 1 para parâmetros do HMF: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações para o modelo F-SAC. Sistema: (a) HMF-etanol e (b) HMF -água.



*Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. (x.2) é a mesma figura com mudança de escala da função de validação.

Fonte: elaborada pela autora.

O resultado da etapa 1 de solução do problema 2 para os parâmetros do HMF com a definição de um novo intervalo de busca mais restrito são apresentados na Tabela 23 para o modelo UNIDMD e na Tabela 24 para o modelo F-SAC. Os novos limites foram calculados da mesma forma que na etapa 1 para o furfural (ver dados completos na Tabela 40, p.254, para o modelo UNIDMD e na Tabela 41, p.255, para o modelo F-SAC no Apêndice E).

Tabela 23. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF.

| Parâmetros | R_k | Q_k | a_{kl} | b_{kl} | c_{kl} |
|-------------------------|---------|---------|------------|-----------|----------|
| Limite inferior inicial | 0,00001 | 0,00001 | -5000 | -50 | -0,5 |
| Limite superior inicial | 20 | 20 | 5000 | 50 | 0,5 |
| Limite inferior | 0,00001 | 0,00001 | -789,50000 | -49,06460 | -0,40674 |
| Limite superior | 3,29900 | 3,28900 | 5000,00000 | 30,19730 | 0,30280 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 24. Limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final (resultado da etapa 1) dos parâmetros do modelo F-SAC para o HMF.

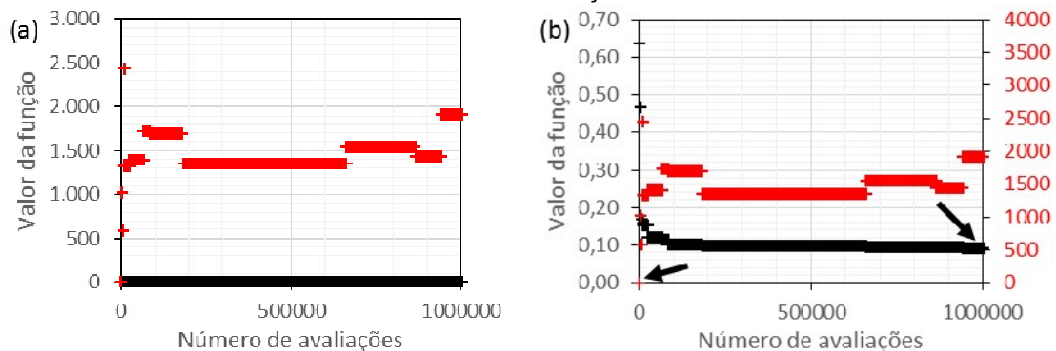
| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ | E^{HB} |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|----------|
| Limite inferior inicial | 0,00001 | 21,58086 | 3,59681 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 |
| Limite superior inicial | 200 | 200 | 200 | 200 | 0,017 | 10 |
| Limite inferior | 0,00001 | 21,58086 | 3,59681 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 |
| Limite superior | 101,16460 | 185,02991 | 200,00000 | 180,00500 | 0,00395 | 10,00000 |

Fonte: elaborada pela autora.

5.3.2.2.2 Etapa 2

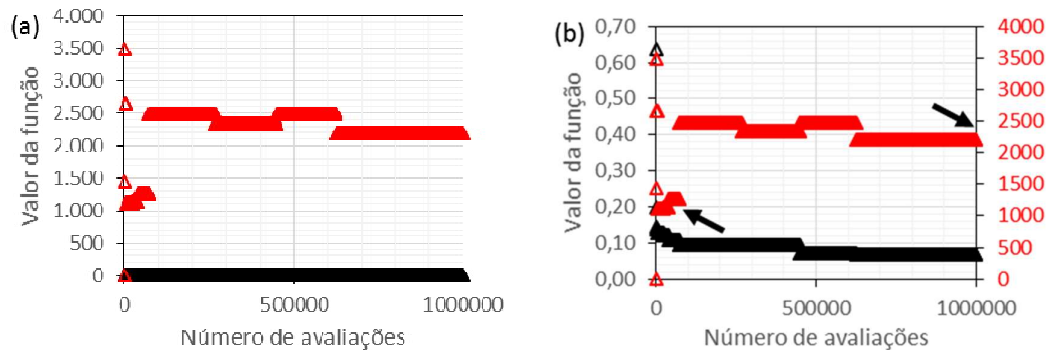
Os resultados da minimização da função gama pelo PSO para os dois modelos UNIDMD e F-SAC utilizando todos os dados experimentais podem ser observados na Figura 86 para o modelo UNIDMD e na Figura 87 para o modelo F-SAC. Os valores da função objetivo e da função de validação dos dois modelos foram próximos. A função objetivo decresceu, do valor inicial, a 15% para o modelo UNIDMD e a 11% para o modelo F-SAC.

Figura 86. Resultado da otimização do problema 2 etapa 2 para parâmetros do HMF para o modelo UNIDMD: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações.



*Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. Fonte: elaborada pela autora. (x.2) é a mesma figura com mudança de escala da função de validação.

Figura 87. Resultado da otimização do problema 2 etapa 2 para parâmetros do HMF para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações.

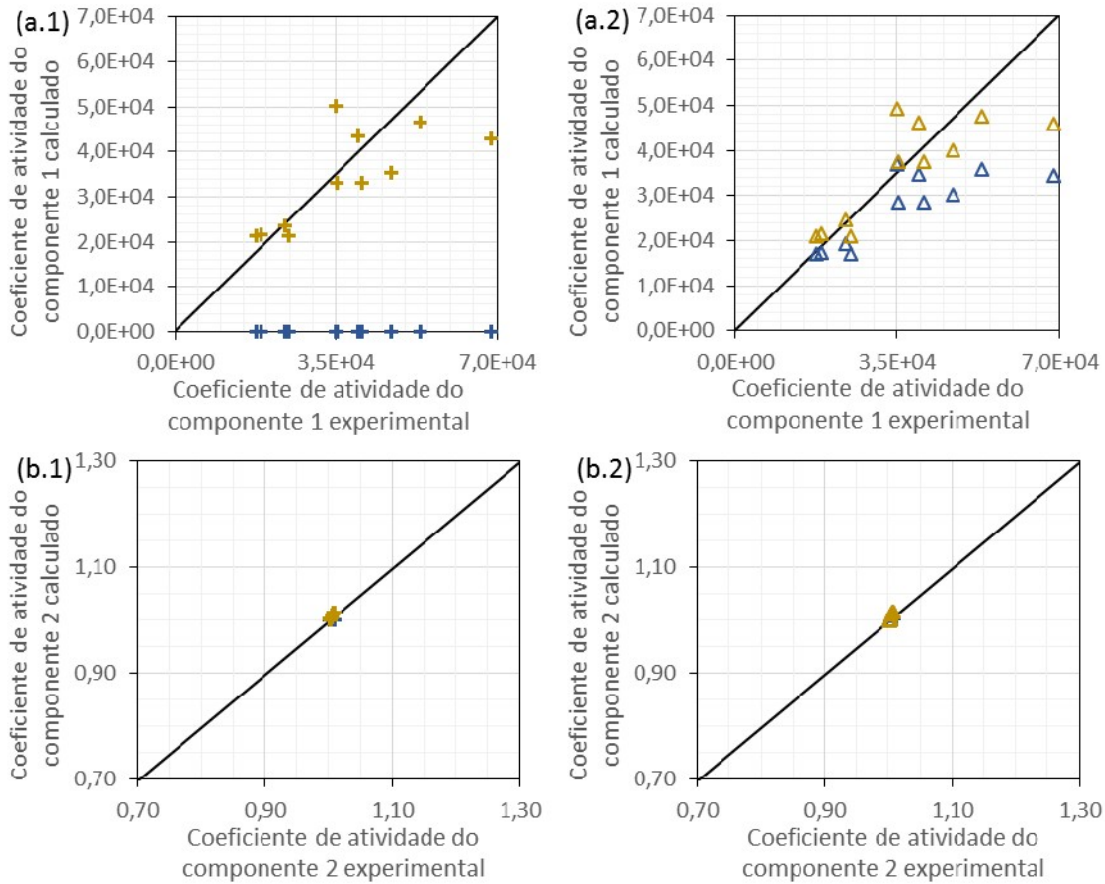


*Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. (x.2) é a mesma figura com mudança de escala da função de validação. Fonte: elaborada pela autora.

As setas nas Figuras indicam pontos de interesse (vetor com menor valor da função objetivo e vetor com menor valor da função de validação) que são apresentados na Tabela 42 (p.257) para o modelo UNIDMD e na Tabela 43 (p.257) para o modelo F-SAC no Apêndice E. Os resultados do cálculo do coeficiente de

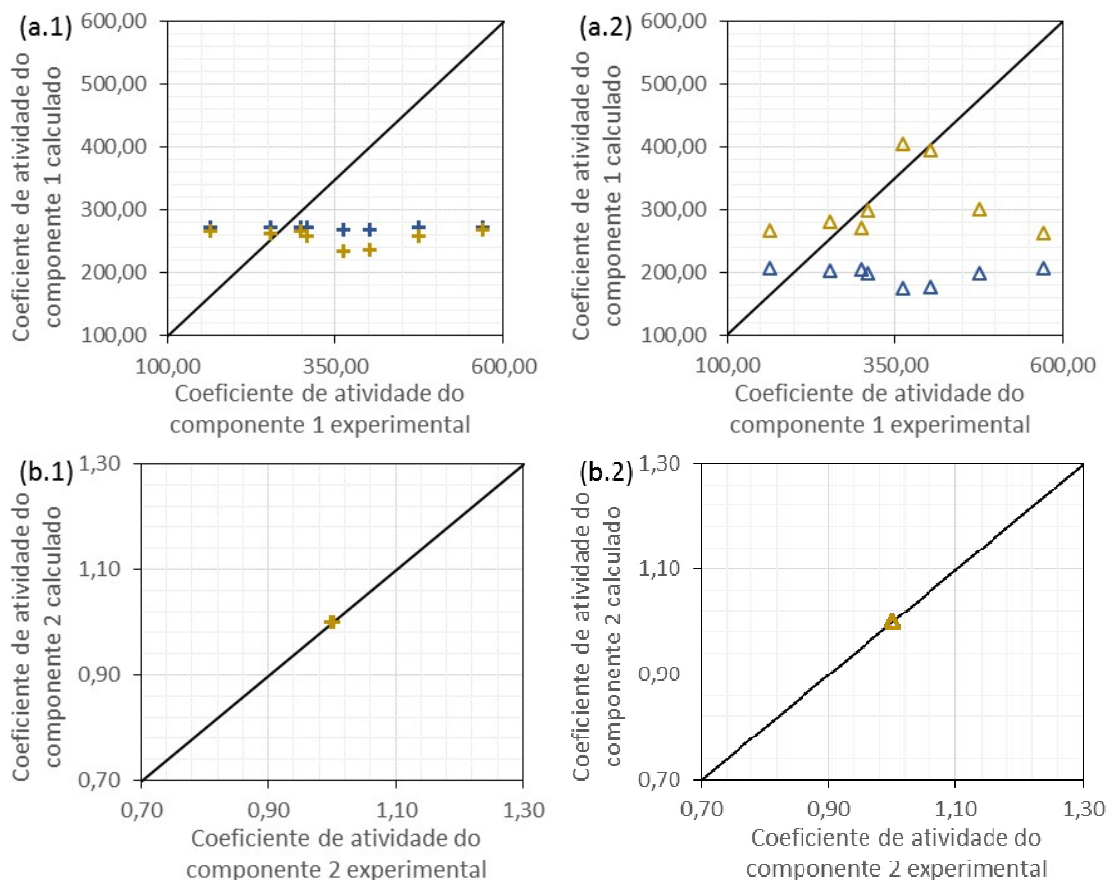
atividade frente ao valor experimental podem ser observados na Figura 88 para o modelo UNIDMD e na Figura 89 (p. 189) para o modelo F-SAC.

Figura 88. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a) e 2 (b) para o sistema HMF(1)-etanol(2). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo para o ponto de interesse de menor valor da função objetivo.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 89. Valores calculados em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade dos componentes 1 (a) e 2 (b) para o sistema HMF(1)-água(2). Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em azul com o ponto de interesse de menor valor da função de validação; em amarelo para o ponto de interesse de menor valor da função objetivo.



Fonte: elaborada pela autora.

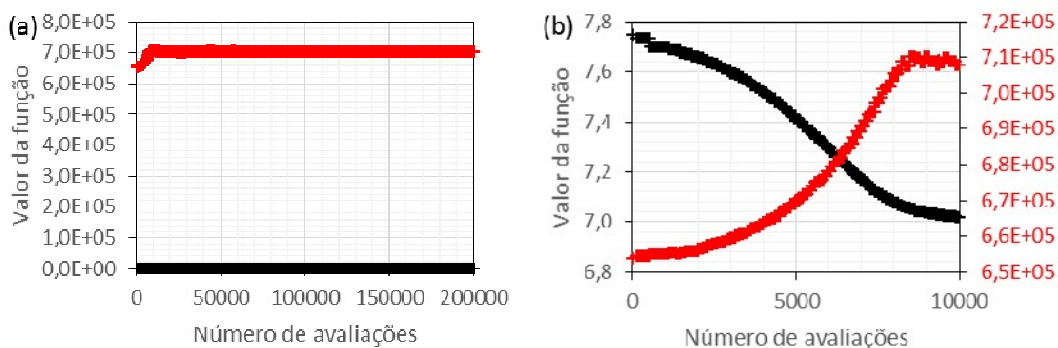
Houve uma redução significativa nos desvios para o coeficiente de atividade do etanol e da água em HMF para os dois modelos de coeficiente de atividade. Os resultados da função P_y (função TP_{xy} para cálculo de pressão de bolha) para o vetor de parâmetros intermediário do modelo F-SAC atingiu uma ordem de grandeza maior que para o vetor de parâmetros final do mesmo modelo, o que não ocorreu para o modelo UNIDMD cuja função P_y melhorou com o vetor final. Dessa forma, o vetor de parâmetros final para o modelo UNIDMD e intermediário para o modelo F-SAC foram utilizados para dar início a última etapa, na construção do poliedro do NMSimplex.

5.3.2.2.3 Etapa 3

Os resultados da minimização da função TP_{xy} com o NMSimplex são apresentados pela Figura 90 (p.190) e Tabela 25 (p.190) para o modelo UNIDMD e pela Figura 91 (p.190) e Tabela 26 (p.190) para o modelo F-SAC. A função de

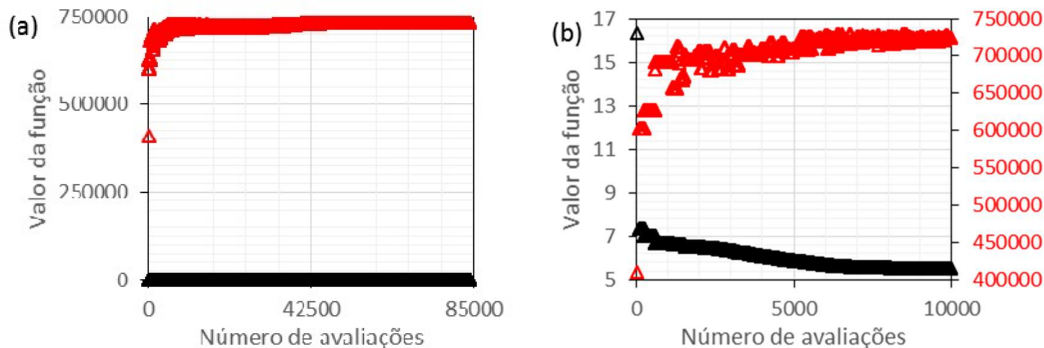
validação, obviamente, atingiu uma ordem de grandeza muito maior que a função objetivo.

Figura 90. Resultado da otimização do problema 2 etapa 3 para parâmetros do HMF para o modelo UNIDMD: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 91. Resultado da otimização do problema 2 etapa 3 para parâmetros do HMF para o modelo F-SAC: valor da função objetivo (em preto) e da função de validação (em vermelho*) em função do número de avaliações.



*Escala da função de validação apresentada pelo eixo secundário (à direita) em vermelho. (x.2) é a mesma figura com mudança de escala da função de validação.

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 25. Vetor de parâmetros estimados do modelo UNIDMD para o HMF.

| Parâmetro s | R_k | Q_k | a_{kl} : HMF- CHn | a_{kl} : HMF-OH | a_{kl} : HMF- H2O | a_{lk} : HMF- CHn | a_{lk} : HMF-OH | a_{lk} : HMF- H2O |
|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| Vetor final | 2,45374 | 0,25172 | -788,613 | -789,375 | 4999,9 | 1007,87 | -788,801 | -87,48 |
| b_{kl} : HMF-CHn | b_{kl} : HMF-OH | b_{kl} : HMF-H2O | b_{lk} : HMF-CHn | b_{lk} : HMF-OH | b_{lk} : HMF-H2O | | | |
| | -49,0641 | 30,1973 | 30,1973 | 30,1973 | 11,2497 | | | -49,0588 |
| c_{kl} : furfural- CHn | c_{kl} : furfural-OH | c_{kl} : furfural- H2O | c_{lk} : furfural- CHn | c_{lk} : furfural-OH | c_{lk} : furfural- H2O | | | |
| | 0,302149 | 0,3028 | 0,3028 | 0,3028 | 0,3028 | | | 0,05547 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 26. Vetor de parâmetros estimados do modelo F-SAC para o HMF.

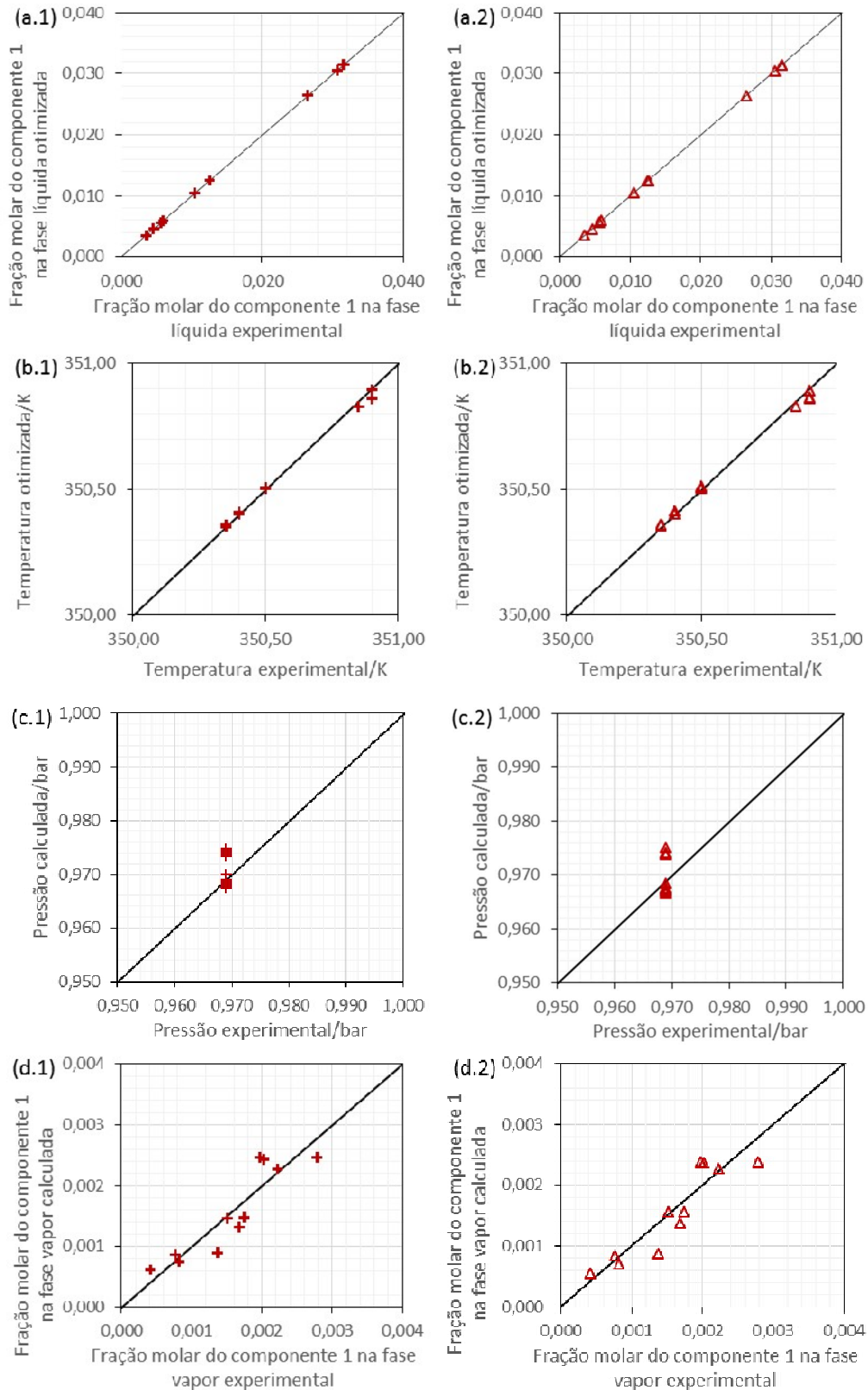
| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------|
| Vetor final | 42,07260 | 56,17840 | 105,12700 | 59,07180 | 0,00001 |
| E^{HB} : HMF, HMF | E^{HB} : HMF, CH2OH | E^{HB} : HMF, H2O | E^{HB} : CH2OH, HMF | E^{HB} : H2O, HMF | |
| | 6,60702 | 5,56881 | 8,37210 | 5,99113 | 0,74973 |

Fonte: elaborada pela autora.

Os valores parâmetros de área e volume dos dois modelos para o HMF foram condizentes com os esperados de acordo com os valores de outros grupos funcionais fornecidos pela literatura (Tabela 32, p.244, e Tabela 33, p.248). Podendo utilizá-los como um ponto para reestimação dos parâmetros do furfural do modelo UNIDMD.

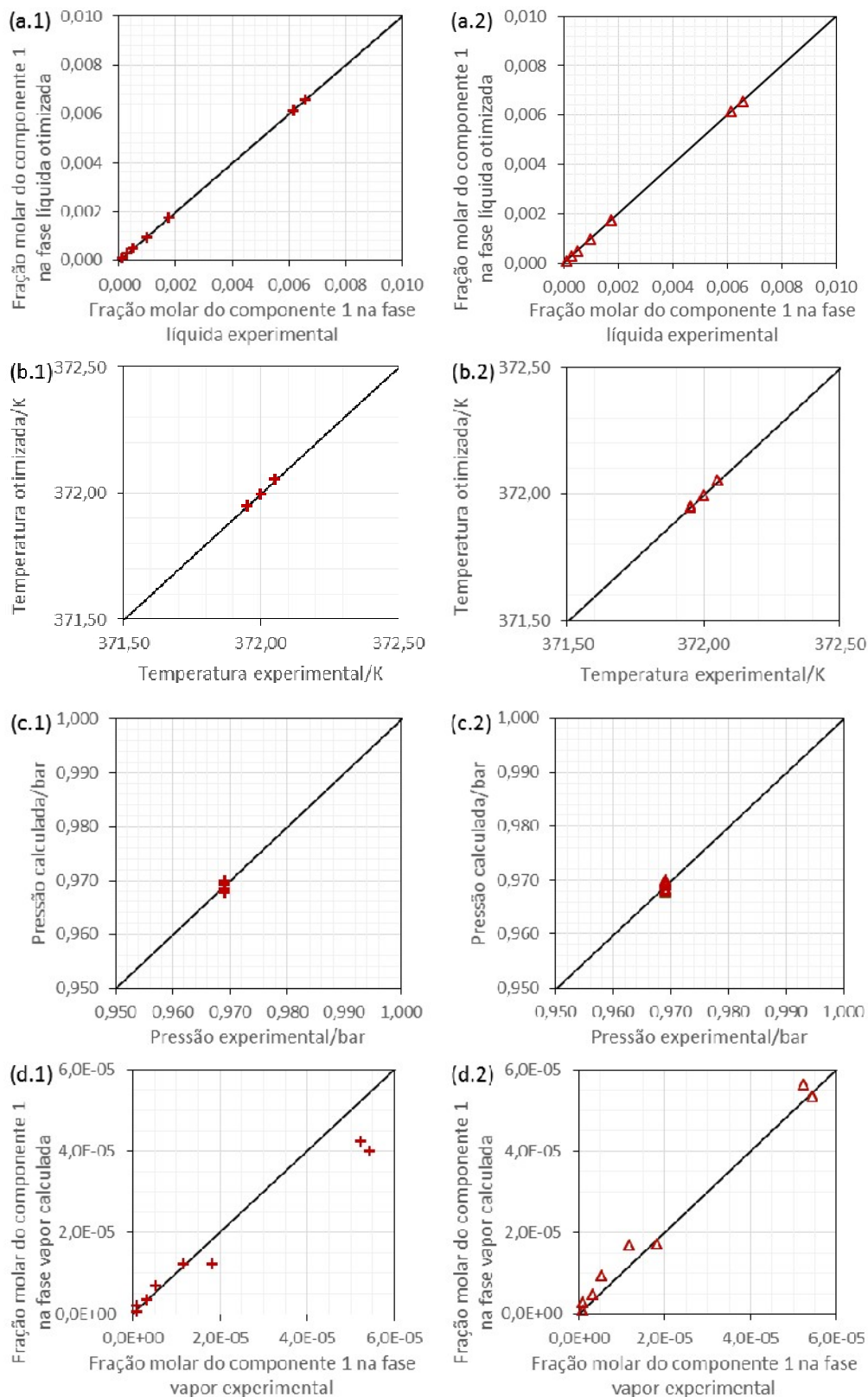
As temperaturas e frações molares na fase vapor otimizadas e as pressões e frações molares da fase vapor calculadas em função das variáveis experimentais são apresentadas na Figura 92 (p.192) para o sistema HMF-etanol e na Figura 93 (p.193) para o sistema HMF-água. Para os dois sistemas, nota-se que a pressão e a fração molar na fase vapor foram as variáveis que se alteraram com maior intensidade nessa otimização. A pressão do sistema HMF-etanol foi a variável com maiores diferenças entre os valores calculados com os valores de temperatura e fração molar na fase líquida otimizados e os valores experimentais. Esse fato pode ser explicado pelo etanol ser mais volátil que a água, e, dessa forma, o cálculo de pressão de bolha ser mais sensível a mudanças na temperatura.

Figura 92. Valor otimizado em função do valor experimental para o sistema HMF(1)-etanol(2): (a) fração molar do componente 1 na fase líquida; (b) temperatura; (c) pressão; (d) fração molar do componente 1 na fase vapor. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 93. Valor otimizado em função do valor experimental para o sistema HMF(1)-água(2): (a) fração molar do componente 1 na fase líquida; (b) temperatura; (c) pressão; (d) fração molar do componente 1 na fase vapor. Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC.

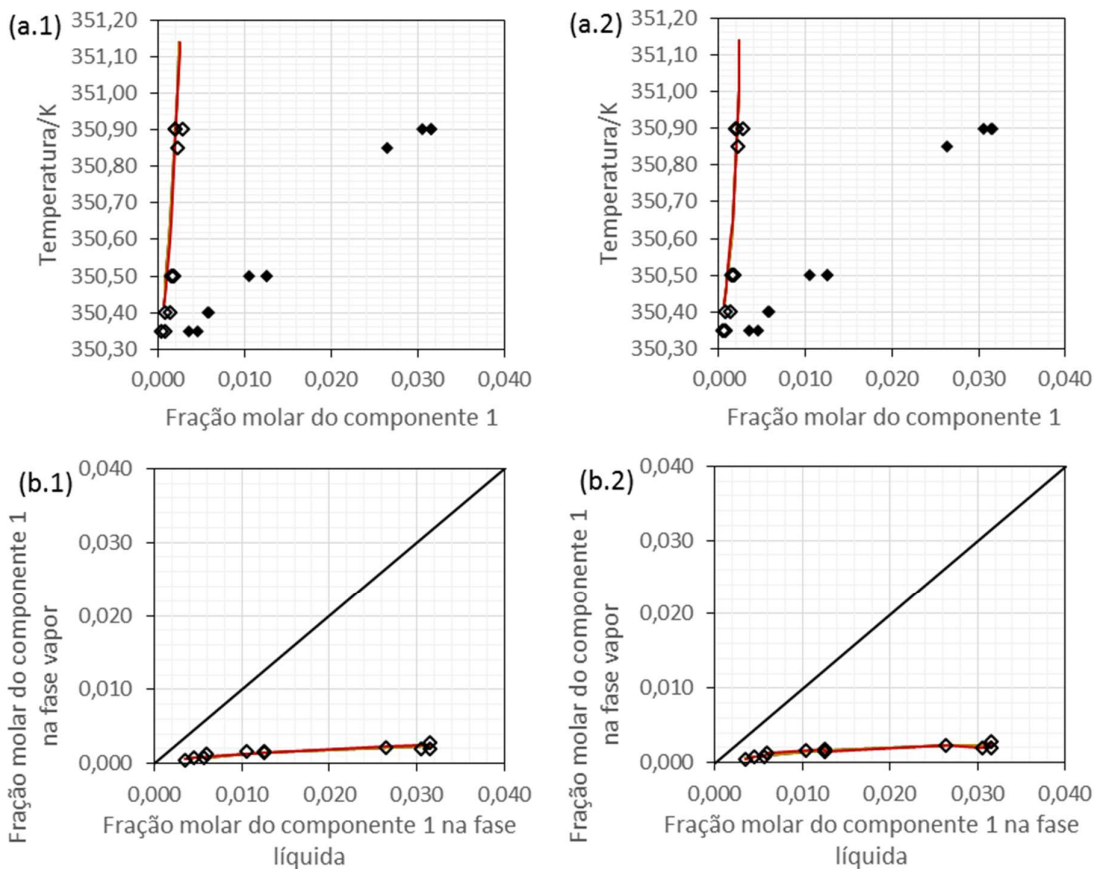


Fonte: elaborada pela autora.

5.3.2.2.4 Discussão

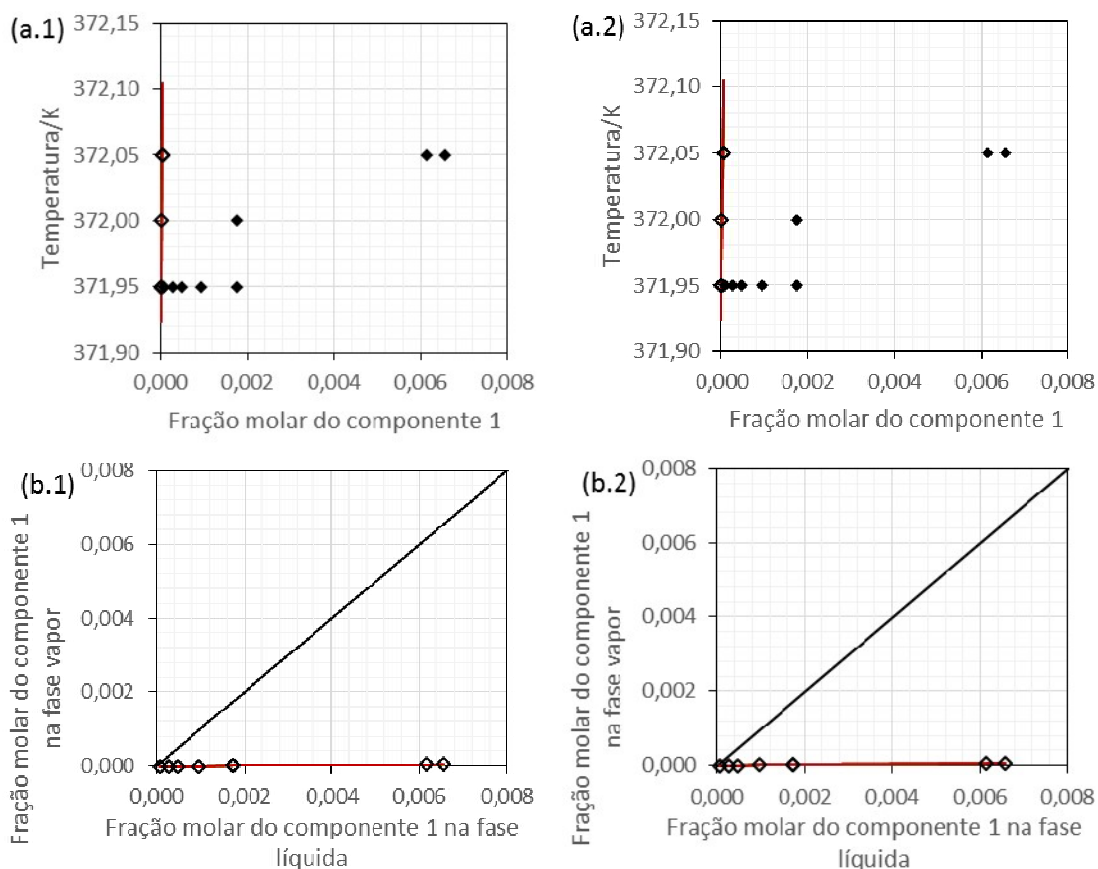
A Figura 94 apresenta a curva de temperatura de bolha para o sistema HMF-etanol e a Figura 95 (p.195) para o sistema HMF-água. Observa-se que a previsão da fração molar na fase vapor é precisa e que a temperatura é superestimada. Contudo, a faixa de trabalho de concentração de HMF foi muito restrita e a imprecisão na temperatura experimental não atendia a mudanças menores que $0,1^{\circ}\text{C}$, o que podem ter influenciado nesse desvio. Coletar mais dados com maior precisão da temperatura melhoraria a estimativa. Outra opção é ainda adicionar um termo dependente da temperatura que contabilize as interações que resultam no comportamento de equilíbrio líquido-líquido esperado como por Possani et al. (2014) para o modelo F-SAC.

Figura 94. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema HMF(1)-etanol(2) a 0,969 bar: diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 95. Resultados do cálculo de temperatura de bolha para o sistema HMF(1)-água(2) a 0,969 bar: diagramas (a) T_{xy} , e (b) xy . Figuras (x.1) para o modelo UNIDMD e (x.2) para o modelo F-SAC. Resultados: em preto para os parâmetros originais; em amarelo para otimização da função γ_{HMF} com o PSO; em vermelho para otimização da função TP_{xy} com o NMSimplex.



Fonte: elaborada pela autora.

5.3.3 Problema 3: estimacão de parâmetros para os sistemas eletrolíticos

Neste problema, a mesma estratégia das três etapas pode ser adotada (tópico 5.2.5). Para cada sistema salino, seriam estimados 4 parâmetros geométricos e 36 de interação para o modelo UNIDMD, e 4 parâmetros geométricos e 3 de interação do modelo F-SAC. Considerar-se-ia no modelo F-SAC que os íons possuem somente área carregada ($Q_k^0 = 0$, $Q_n^{+/-} = 0$, $\sigma_n^{+/-} = 0$) sendo os ânions receptores de prótons na ligação de hidrogênio. Os dados TP_{xy} seriam os apresentados nas Tabelas 10 e 29.

Para tanto, empregar-se-ia parâmetros do glicerol (do grupo CH_2OHs) estimados da mesma forma como indicada no tópico 5.3.1.3 (p.147), mas utilizando somente dados dos sistemas água-glicerol a 101,33 kPa, isotérmicos etanol-glicerol (respectivamente, sistemas 23 e 14 a 17 da Tabela 27 do Apêndice E, p.223), e dos sistemas ternários água-etanol-glicerol a 101,33 kPa (sistemas 323 a 325 da Tabela 27 do Apêndice E, p.223).

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Esta tese procurou contribuir para precisão da simulação do processo de concentração e desidratação de etanol de 1ª e 2ª geração de cana-de-açúcar. Para tanto, investigou-se o cálculo de equilíbrio líquido-vapor, utilizando modelos preditivos de coeficiente de atividade, de misturas hidroalcoólicas multicomponentes, de furfural e hidroximetilfurfural, substâncias resultantes da etapa de pré-tratamento do bagaço de cana, e de glicerol e sais, como um agente combinado de desidratação. Dessa forma, ela também apresenta um esforço inicial dentro de um problema maior que é a previsão do equilíbrio de fases de sistemas complexos (multicomponentes, não ideais, de diferentes volatilidades, eletrolíticos), lidando com a estimação de parâmetros de modelos de coeficiente de atividade baseados no conceito de contribuição de grupos.

A reunião de informações sobre as condições operacionais e as substâncias envolvidas no processo, realizada no Capítulo 2, foi uma etapa fundamental para assumir considerações a respeito do cálculo de equilíbrio líquido-vapor de qualquer processo. Contudo, deve-se tomar cuidado para não restringir o problema a um processo de uma unidade de tal forma que as considerações não se apliquem a outras unidades ou, de preferência a processos semelhantes. Então, seria importante o enriquecimento da literatura com mais dados experimentais nas condições operacionais e nas composições das correntes do processo, e também do equilíbrio de fases envolvido na separação de furfural e HMF da mistura hidroalcoólica, e na desidratação do etanol com glicerol e sais.

O Capítulo 3, mostra que uma seleção de componentes minoritários relevantes de um sistema multicomponente pode ser realizada através da influência de cada componente minoritário no comportamento de ELV do binário (etanol-água) de maior interesse. O mesmo Capítulo indica uma imprecisão na estimação da pressão de vapor de álcoois de cadeia mais longa, como o 2-metil-1-butanol e o 3-metil-1-butanol, ou de álcoois com mais de uma hidroxila, como o MEG e o glicerol.

O estudo de sistemas binários indicou que o fator de correção de Poynting e a razão entre os coeficientes de fugacidade podem ser considerados iguais a unidade para a simulação dos processos em questão desidratação, mas foram considerados na estimação dos parâmetros. Além disso, constatou-se a qualidade da previsão do

ELV do modelo F-SAC foi próxima a do modelo UNIDMD, utilizando uma menor quantidade de parâmetros para o modelo F-SAC (utilizando 32 parâmetros do F-SAC e 76 do UNIDMD para a obtenção dos resultados desse capítulo). E, apesar de se constatar dificuldades dos modelos de contribuição de grupos no tratamento de isômeros e de moléculas com interação intramolecular como o MEG e o glicerol, o modelo F-SAC obteve maior sucesso sobre os outros modelos na precisão desses casos, por considerar um grupo funcional maior (-CH₂OH).

Os dados experimentais do Capítulo 4 indicam que a análise simples e rápida por densimetria para os sistemas binários e densimetria em conjunto com a condutimetria para os sistemas ternários foi suficiente mesmo para soluções com baixa concentração de um de seus componentes, contudo a precisão da temperatura não contribuiu para a análise geral do ELV dos sistemas, principalmente para os sistemas envolvendo furfural e HMF pela restrita faixa de concentração trabalhada. A correlação linear de densidade para os sistemas binários envolvendo furfural e HMF é satisfatória, entretanto pode ser substituída pela relação de Redlich-Kister de primeira ordem.

Os dados coletados de furfural-água identificaram um desvio positivo da lei de Raoult, esperado pela indicação na literatura de um equilíbrio líquido-líquido dessa mistura. Contudo, os dados dos quatro sistemas binários mostram inviabilidade da utilização de uma destilação *flash* para purificação de uma mistura aquosa de furfural e HMF.

O cloreto de cálcio foi o sal que mais aumentou o fator de separação de etanol em glicerol, entretanto, o acetato de potássio diminuiu o ponto de ebulição dos sistemas ternários (etanol-glicerol-KAce e água-glicerol-KAce), apontando o seu uso com o glicerol para diminuir o consumo de energia em uma coluna de desidratação. Contudo, dados do sistema quaternário (etanol-água-glicerol-KAce) seriam necessários para confirmar tal inferência.

Este trabalho explorou regiões de interesse com a coleta de dados experimentais desses sistemas, mas visto sua complexidade (formação de equilíbrio líquido-líquido entre furfural e água, e sistemas com concentrações diluídas) mais experimentos seriam recomendados: dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema furfural-água, dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário água-etanol-furfural/HMF são importantes para validação dos parâmetros dos sistemas binários com furfural/HMF,

e dados do sistema quaternário etanol-água-glicerol-CaCl₂/KAce para validar os dos obtidos pelos sistemas ternários.

O trabalho, no Capítulo 5, propõe uma metodologia de otimização por enxame de partículas, algoritmo global e estocástico, seguido do NMSimplex, algoritmo local e determinístico, em conjunto com técnicas de regularização e adaptação. O PSO identifica regiões de interesse que são especuladas pelo NMSimplex. A vantagem do PSO, além da convergência rápida, é que necessita, inicialmente, de um único ponto factível (isto é, que a função objetivo não resulte em nan – *not available number* ou inf – *infinite number*) para comparação. E essa característica é relevante quando se estima parâmetros de difícil chute inicial sem uso de qualquer outro recurso, como para o furfural e HMF, e modelos complexos e não lineares como o cálculo do equilíbrio líquido-vapor com o modelo F-SAC que possui uma convergência interna dos coeficientes de atividade de cada segmento. O NMSimplex deve ser usado sempre ao final com o intuito de refinar os resultados, e seu uso com a função *TPxy* (abordagem da máxima verossimilhança) pode com sucesso indicar pontos experimentais duvidosos.

O otimizador complexo e versátil é capaz de lidar com muitas variáveis ao mesmo tempo, podendo estimar parâmetros de modelos de coeficiente de atividade baseados em contribuição de grupos utilizando um grande conjunto de dados. Ele é uma ferramenta que pode ser ainda muito explorada e desenvolvida, utilizando os recursos já programados, ou adicionando outros, como: a validação cruzada, a regularização na função objetivo pelos parâmetros da literatura, reavaliação dos parâmetros de ajuste dos algoritmos, exploração de outros critérios de parada, estudo da região de confiança paramétrica, entre outros.

De modo geral, os resultados da estimação de parâmetros apresentou problemas de: sobreajuste dos parâmetros aos dados experimentais, dependência do ajuste em relação à função objetivo (dificuldade de usar em seguida a função *gama* e *TPxy*), vetor de parâmetros sem significado físico atingindo os limites do intervalo de busca, sub ou sobre estimação da temperatura em sistemas com substâncias de diferentes volatilidades, não previsão do desvio da Lei de Raoult com poucos pontos experimentais.

Essa sequência de resultados confirma a complexidade das misturas estudadas e a dificuldade de tratar de uma grande quantidade de variáveis (e/ou parâmetros) de uma única vez. Há grande correlação entre os parâmetros. A construção das

substâncias pelos subgrupos/grupos é a etapa principal dos modelos de contribuição de grupos, sendo que a qualidade dessa determinação reflete na estimação de parâmetros, como mostrou o estudo com o glicerol. Ainda se tratando da construção das moléculas, poder-se-ia criar um novo grupo para o glicerol e também para os furanos, incluindo no grupo dos fenóis o furfural e o HMF como subgrupos, ampliando o número de dados experimentais na estimação. Além disso, uma possível solução é adicionar restrições baseadas em conceitos fenomenológicos para os intervalos de busca dos parâmetros, e/ou substituir a função objetivo *gamma*, muito imprecisa em dados de concentrações muito pequenas, por uma função objetivo de mínimos quadrados de temperatura de bolha ou pressão de bolha.

O limite de uma boa otimização enfrenta o poder de processamento e memória da máquina utilizada. Métodos de busca direta como o PSO e o NMSimplex produzem uma grande quantidade de informação a cada avaliação da função objetivo que possibilitaria uma melhor investigação. Posto isto, os parâmetros obtidos são os recomendados até o presente momento, mas com a ressalva de que um maior tempo de otimização poderia resultar em parâmetros mais confiáveis. Os parâmetros para os sistemas salinos não foram estimados, uma vez que dependem dos parâmetros do glicerol, mas todo tratamento, modelagem e procedimento de estimação são sugeridos no tópico 5.3.3 e Apêndice C.

REFERÊNCIAS

- Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v.21, n.1, p.116-128, 1975.
- Albernas-Carvajal, Y.; et al. Optimal design for an ethanol plant combining first and second-generation technologies. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, v. 5, n. 5, p. 97-120, 2014.
- Ambrose, D.; Hall, D.J. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds L. The vapour pressures of 1,2-ethanediol (ethylene glycol) and bis(2-hydroxyethyl) ether (diethylene glycol). *Journal of Chemical thermodynamics*, v.13, p.61-66, 1981.
- American Society for Testing and Materials – ASTM. *Standard specification for ethanol fuel blends for flexible-fuel automotive spark-ignition engines*. ASTM D5798-15 (2015). West Conshohocken, PA, 2015.
- Anatolievich, K.R. *Physico-chemical properties of substance*. Disponível em: <<http://chemister.ru/Database/search-en.php>>. Acesso em: 3 fev 2017.
- Anderson, T.F.; Abrams, D.S.; Grens II, E.A. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v.24, p.20-29, 1978.
- Aspen Technology, Inc. *Aspen Physical Property System*. Burlington: Aspen Technology, Inc, 2012, (SOURCE PURE28 databank).
- Atkins, P.; Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*. 8th ed. New York: Oxford, 2006. P.14-17 and 620-645.
- Batista, F.R.M.; et al. Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 46, p. 1-16, 2012.
- Belousov V.P.; Makarova I.L. *VIII. Mischungswärme in binären Systemen Ethanol-Wasser, Dioxan-Wasser und Dioxan-Ethanol*. Vestnik Leningradskogo Universiteta. Fizika y Khimiya, 1970.
- Belting, P.C. *Equilíbrio líquido-vapor na indústria de óleos vegetais*. 2013. 356 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- Bendiaf, L.; et al. Isothermal vapor-liquid equilibria of binary systems containing green solvents derived from biomass: (Furfuryl alcohol plus toluene), (furfuryl alcohol plus ethanol), or (furfural plus toluene). *Fuel*, v.122, p.247-253, 2014.
- Benyahia, K.; Benyounes, H.; Shen, W. Energy evaluation of ethanol dehydration with glycol mixture as entrainer. *Chemical Engineering Technology*, v.37, n.6, p.987–994, 2014.
- Bonilla-Petriciolet, A. On the capabilities and limitations of harmony search for parameter estimation in vapor–liquid equilibrium modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v.332, p.7–20, 2012.

Bonilla-Petriciolet, A.; et al. The performance of simulated annealing in parameter estimation for vapor-liquid equilibrium modeling. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.24, n.1, p.151-162, 2007.

Bonilla-Petriciolet, A.; Rangaiah, G.P.; Segovia-Hernández, J.G. Evaluation of stochastic global optimization methods for modeling vapor-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria*, v.287, p.111-125, 2010.

Bonilla-Petriciolet, A.; Segovia-Hernández, J.G. A comparative study of particle swarm optimization and its variants for phase stability and equilibrium calculations in multicomponent reactive and non-reactive systems. *Fluid Phase Equilibria*, v.289, p.110-121, 2010.

BRASIL. Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP). *Boletim Mensal do Biodiesel*, Novembro 2016.

BRASIL. Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP). *Resolução ANP nº19*, de 15.4.2015 – DOU 17.04.2015 – republicada DOU 17.04.2015 – republicada DOU 20.04.2015. Abr. 2015. 12 p.

Brignole, E. and Pereda, S. *Phase Equilibrium Engineering*. Bahía Blanca : Elsevier, 2013.

Callen, H.B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 2nd ed. Singapore: John Wiley & Sons, 1985.

Castellan, G.W. *Physical chemistry*. 2. ed. Reading: Addison-Wesley, 1983. 1033 p.

Čenský, M.; et al. Vapor pressure of selected aliphatic alcohols by ebulliometry. Part 2. *Fluid Phase Equilibria*, v.298, p.199–205, 2010.

Chemical Engineering and Materials Research Information Center (CHERIC). *KOREA Thermophysical Properties Data Bank*. Disponível em: <<http://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprch.php>>. Acesso em: 3 fev 2017.

Chen, C.C.; Britt, H.I.; Boston, J.F.; Evans, L.B. Two new activity coefficient models for the vapor-liquid equilibrium of electrolyte systems. In: Newman SA, editor. *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*. ACS Symposium Series 133. Washington, DC, American Chemical Society 1980:61–89.

Curtis, R.G.; Hatt, H.H. Equilibria in furfural-water systems under increased pressure and the influence of added salts upon the mutual solubilities of furfural and water. *Australian Journal of Scientific Research, Series A: Physical Sciences*, v.1, p.213, 1948.

Dai, C.; et al. Extractive distillation with a mixture of organic solvent and ionic liquid as entrainer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.53, p.15786–15791, 2014.

Das, S.; Abraham, A.; Konar, A. Particle swarm optimization and differential evolution algorithms: technical analysis, applications and hybridization perspectives. *Studies in Computational Intelligence*, v.116, p.1–38, 2008.

Design Institute for Physical Properties (DIPPR). *Sample Chemical Database*. Disponível em: < <http://dippr.byu.edu/students/chemsearch.asp>>. Acesso em: 3 fev 2017.

Dias, M O.S. Simulação do processo de produção a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. 2008. 253 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)

– Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

Dias, M.O.S. et al. Anhydrous bioethanol for fuels and chemicals – evaluations of alternative distillations and solvents, 06/2008. In: 18th *European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE)*, Braunschweig, B. and Joulia, X. (ed.), v. x, p.1-3, Lyon, França, 2008.

Dias, M.O.S. et al. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy*, v.36, p.3691-3703, 2011.

Dominguez, A.; Tojo, J.; Castier, M. Automatic implementation of thermodynamic models for reliable parameter estimation using computer algebra. *Computers and Chemical Engineering*, v.26, p.1473–1479, 2002.

Eberhart, R.C.; Shi, Y. Particle swarm optimization: developments, applications and resources. In: *Proceedings of the 2001 Congress on Evolutionary Computation*, v.1, p.81-86, 2001.

Eberhart, R.C.; Simpson, P.K.; Dobbins, R.W. *Computational Intelligence PC tools*. 1st ed. Boston, MA: Academic press professional, 1996.

El-Sawy, A.A.; Hendawy, Z.M.; El-Shorbagy, M.A. Reference point based TR-PSO for multi-objective environmental/economic dispatch. *Applied Mathematics*, v.4, n.5, p.803-813, 2013.

Englezos, P.; Kalogeralis, N. *Applied parameter estimation for chemical engineers*. New York: Marcel-Dekker, 2001.

Figueiredo, M.F.; et al. Optimal design of extractive distillation columns - A systematic procedure using a process simulator. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 341-346, 2011.

Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC*. Amsterdam: Elsevier, 1977.

Frolkova, A. K.; Raeva, V. M. Bioethanol dehydration: state of the art. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 44, n. 4, p. 545 – 556, 2010.

Furlan, F.F.; et al. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Computers & Chemical Engineering*, v.43, p.1-9, 2012.

Gil, I.D.; García, L.C.; Rodriguez, G. Simulation of etanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.31, n.1, p. 259-270, 2014.

Gmehling, J. Present status and potential of group contribution methods for process development. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.41, p.731-747, 2009.

Gmehling, J.; et al. Vapor Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series. vol. I, Frankfurt.

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

Goldeberg, R.N.; Kishore, N.; Lennen, R.M. Thermodynamic quantities for ionization reactions of buffers. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v.31, n.2, 2002.

Grolier J.-P.E.; Wilhelm E.: Excess Volumes and Excess Heat Capacities of Water + Ethanol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, v.6, p.283-287, 1981.

Hendriks, E.; et al. Industrial requirements for thermodynamics and transport properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 11131 – 11141, 2010.

Huang, H.; et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, v. 62, p. 1 – 21, 2008.

Huang, H.; et al. Separation and purification processes for lignocellulos-to-bioalcohol production. In: WALDRON, K. *Bioalcohol production*. New York: Woodhead Publishing Limited; CRC Press LLC, 2010, p. 246 – 277.

Ingber, L. Simulated annealing practice versus theory. *Mathematical and Computer Modelling*, v.18, n.11, p.29-57, 1993.

Junqueira, T. L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência. 2010. 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

Kato, M. et al. Vapor-Liquid Equilibrium Behaviors of 5-Hydroxymethylfurfural and Citric Acid. *Netsu Bussei*, v.20, n.2, p.87-90, 2006.

Kennedy, J.; Eberhart, R. Particle Swarm Optimization. *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, p.1942-1948, 1995.

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, n.7, p.2224-2235, 1995.

Klamt, A.; et al. Refinement and parametrization of COSMO-RS. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.102, n.26, p.5074-5085, 1998.

Klamt, A.; Schüürmann, 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, Perkin Transactions*, v. 2, p. 799-805, 1993.

Krzysztof Kniaz. *Nongradient optimization techniques* (Nelder-Mead and Rosenbrock). Available at: < <http://www.kniaz.net/software/rosnm.aspx> >. Acesso em: Julho, 2016.

Kumar, S.; Singh, N.; Prasad, R. Anhydrous ethanol: a renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1830-1844, 2010.

Kurihara, K.; Nakamichi, M.; Kojima, K. Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the three constituent binary systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.38, n.3, p.446–449, 1993,

Lagarias, J.C.; et al. Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex method in low dimensions. *Society for Industrial and Applied Mathematics*, v.9, n.1, p.112-147, 1998.

- Lazzús, J.A. Optimization of activity coefficient models to describe vapor–liquid equilibrium of (alcohol + water) mixtures using a particle swarm algorithm. *Computers and Mathematics with Applications*, v.60, p.2260–2269, 2010.
- Lide, D.R.(ed) Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 83. ed. Boca Raton, Fla.: CRC, 2002.
- Ligero, E.L.; Ravagnani, T.M.K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering and Processing*, v.42, p.543-552, 2003.
- 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.
- Long, F. A.; McDevit, W. F. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions. *Chemical Reviews*, v.5, p. 119-169, 1952.
- Luyben, W.L. Process, modeling, simulation, and control for chemical engineers. 2nd edition. Singapore: McGraw-Hill, 2007.
- Marafante, L. J. Tecnologia da fabricação do álcool e do açúcar. São Paulo: Ícone, 1993.
- Marcilla, A.; et al. Pitfalls in the evaluation of the thermodynamic consistency of experimental VLE data sets. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.52, p.13198-13208, 2013.
- Marquadt, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for industrial and Applied Mathematics*, v.11, p.431–441, 1963.
- Marquini, M.F.; et al, Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol. *Acta Scientiarum Technology*, v.29, n.1, p.23-28, 2007.
- Martin, C.; et al. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and microbial technology*, v.31, n.3, p.274-282, 2002.
- Meirelles, A. J. A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: WORKSHOP “Produção de Etanol” – EEL/USP. 10/11/2006. *Apresentação de workshop*. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/PPaper_sessao_4_Antonio_Meirelles.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2012.
- National Center for Biotechnology Information. *PubChem BioAssay Database*; AID=2299. Source=Scripps Research Institute Molecular Screening Center. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/assay/assay.cgi?aid=2299>>. Acesso em: 3 fev 2017.
- National Institute of Standards and Technology (NIST). *Banco de dados*. Disponível em: <webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 3 fev 2017.
- Nelder, J.A.; Mead, R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, v.7, p.308, 1965.
- Nelles, O. Nonlinear system identification: from classical approaches to neural networks and fuzzy models. Berlim: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. 786p.

Nishi, Y. Vapor-liquid equilibrium relations for the system accompanied by hypothetical chemical reactions containing salts. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.8, p.187-191, 1975.

Oliveira, H.N.M. *Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica*. 2003. 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de pós-Graduação em engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

Oliveira, M.E.D.; Vaughan, B.E.; Rykiel Jr, E.J. Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances, and ecological footprint. *BioScience*, v. 55, n. 7, p. 593-602, 2005.

Pereira, F.B.; et al. Industrial robust yeast isolates with great potential for fermentation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v.161, p. 192-199, 2014.

Perry, R.H. (Ed.); Green, D.W. (Ed.) *Perry's chemical engineers' handbook*, 8th edition. McGraw-Hill, New York, 2008.

Petrova, S.S.; Solov'ev, A.D. The origin of the method of steepest descent. *Historia Mathematica*, v.24, n.4, p. 361-375, 1997.

Pienaar, C. *Evaluation of entrainers for the dehydration of C2 and C3 alcohols via azeotropic distillation*, 2010. 234 p. Thesis (Master of Science in Engineering - Chemical Engineering) - Faculty of Engineering, Stellenbosch University, Stellenbosch, 2010.

Pinto, R.T.P.; Wolf-Maciel, M.R.; Lintomen, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering*, v.24, p.1689-1694, 2000.

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. *The properties of gases and liquids*, 5th edition. New York: McGraw-Hill, 2000.

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.

Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3rd edition. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.

Quispe, C.A.G.; Coronado, C.J.R.; Carvalho Jr., J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.27, p. 475-493, 2013.

Ravagnani, M.A.S.S.; et al. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, v.88, p.67-73, 2010.

Royal Society of Chemistry (RSC). *ChemSpider, Search and share chemistry*. Disponível em: < <http://www.chemspider.com/>>. Acesso em: 3 fev 2017.

Sandler, S. I. *Chemical and engineering thermodynamics*. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons, 1999.

Sandler, S.I., *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics* 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc: Oxford, 2006; p 960.

Schwaab, M.; Pinto, J.C. Análise de dados experimentais – Fundamentos de estatística e estimação de parâmetros. Rio de Janeiro: E-papers, 2007. 462 p.

Seader, J.D.; Henley, E.J.; Roper, D.K. *Separation process principles*. 3rd edition. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2010.

Shioya, H. *Tendências e perspectivas futuras de novos combustíveis para automóveis*. 2008. Disponível em: <www.juntsu.co.jp/mainte_guide/mainte_guide_old/mainte_guide0801.html>. Acesso em: 25 out. 2012.

Smith, J.M.; van Ness, H.C.; Abbott, M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 7th edition. New York: McGraw-Hill Science Engineering, 2005.

Soares, R.B.; Pessoa, F.L.P.; Mendes, M.F. Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 93, p. 147–153, 2015.

Soares, R.P.; et al. Functional-segment activity coefficient model. 2. Associating mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.52, p.11172-11181, 2013.

Soares, R.P.; Gerber, R.P. Functional-segment activity coefficient model. 1. Model formulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.52, p.11159-11171, 2013.

Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering and Science*, v.27, p.1197-1203, 1972.

Software for Chemistry & Materials (SCM). *COSMO-RS GUI Tutorials*. Disponível em: <https://www.scm.com/doc/Tutorials/COSMO-RS/COSMO-RS_GUI_Tutorials.html>. Acesso em: fev 2017.

Souza, W.L.R.; et al. Vapor–liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.67, p.106-111, 2013.

Sunder, M.S.; Prasad, D.H.L. Phase equilibria of water plus furfural and dichloromethane plus n-hexane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.48, n.2, p.221-223, 2003.

Terron, L.R. *Termodinâmica química aplicada*. Barueri, SP: Manole, 2009. 836 p.

Tester, J.F.; Modell, M. *Thermodynamics and its applications*. 3rd edition. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

The-Crankshaft Publishing. *What-when-how: Nelder-Mead Evolutionary Hybrid Algorithms (Artificial Intelligence)*. Available at: < <http://what-when-how.com/artificial-intelligence/nelder-mead-evolutionary-hybrid-algorithms-artificial-intelligence/> >. Acesso em: Julho, 2016.

Thomson, G.W.M. The Antoine equation for vapor-pressure data. *Chemical Reviews*, v.38, n. 1, p.1-39, 1946.

Tzeng, D.-I.; et al. Investigation of chemical quality of sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) wine during fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Food Quality*, v.33, n.2, 2010.

União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA). *Consumo de combustíveis*. Disponível em: < <http://www.unica.com.br/unicadata> >. Acesso em: Julho de 2016.

University of Florida. Philip J. Brucat. Lecture Topics. *The Forces Between Molecules*. Disponível em: < http://www.chem.ufl.edu/~itl/4411/lectures/lec_g.html>. Acesso em: julho 2014.

Valderrama, J.O.; Faúndez, C.A.; Toselli, L.A. Advances on modeling and simulation of alcoholic distillation. Part 1: Thermodynamic modeling. *Food and Bioproducts Processing*, v.90, p.819-831, 2012.

Vercher, E.; Muñoz, R.; Martínez-Andreu, A. Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the ethanol-water-potassium acetate and ethanol-water-potassium acetate/sodium acetate systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.36, p.274-277, 1991.

Verevkin, S.P.; et al. Biomass-Derived Platform Chemicals: Thermodynamic Studies on the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Bulk Intermediates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.48, n.22, p.10087-10093, 2009.

Wagner, W. New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. *Cryogenics*, v.13, n.8, p.470-482, 1973.

Wang, X. et al. Annealed particle filter based on particle swarm optimization for articulated three-dimensional human motion tracking. *Optical Engineering*, v.49, n.1, p. 2010.

Weidlich, U.; Gmehling, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.26, p.1372-1381, 1987.

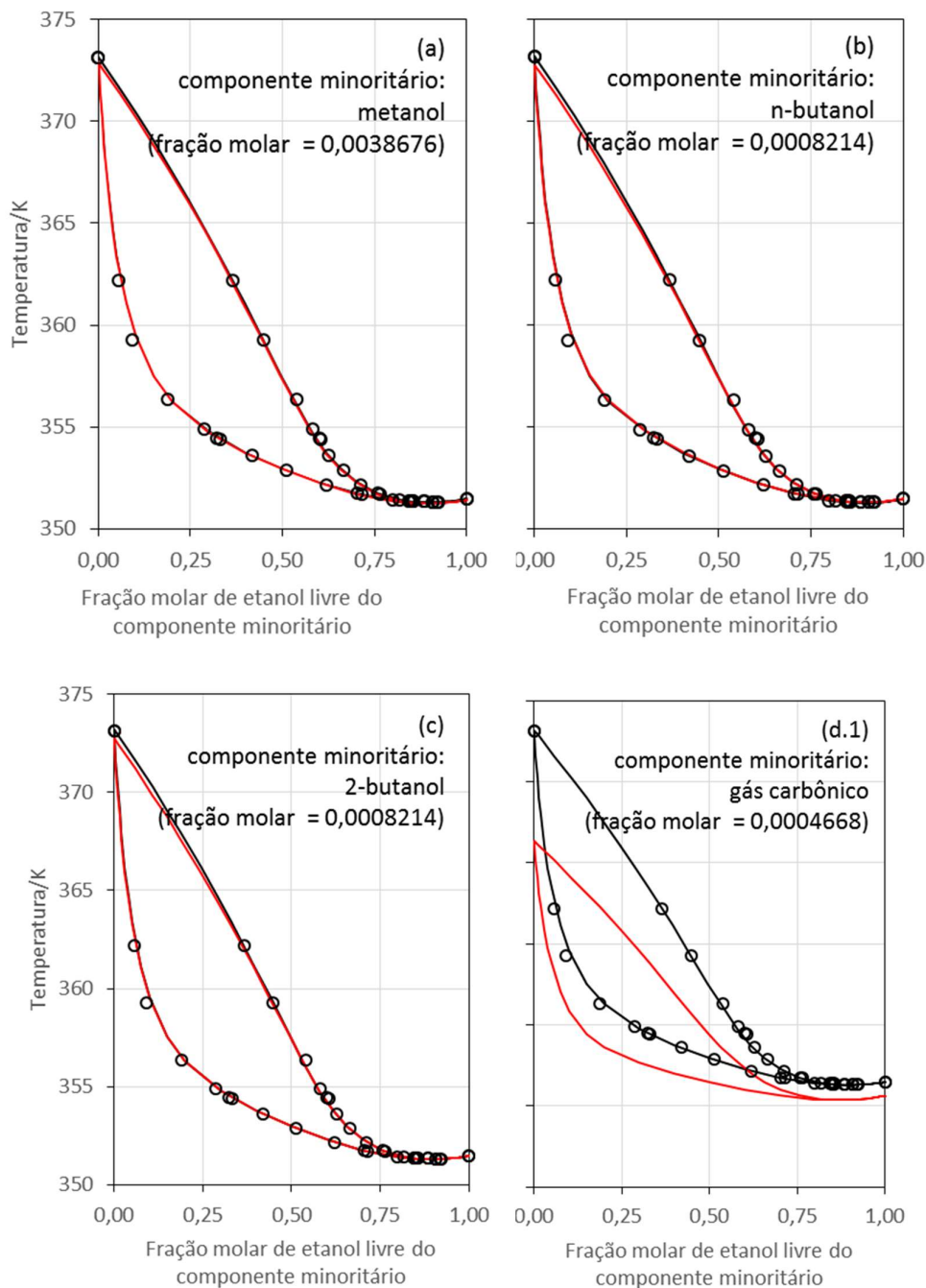
Yamamoto, T. Historical developments in convergence analysis for Newton's and Newton-like methods. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, v.124, n.1-2, p.1-23, 2000.

Zhang, H.; et al. Novel bare-bones particle swarm optimization and its performance for modeling vapor-liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria*, v.301, p.33-45, 2011.

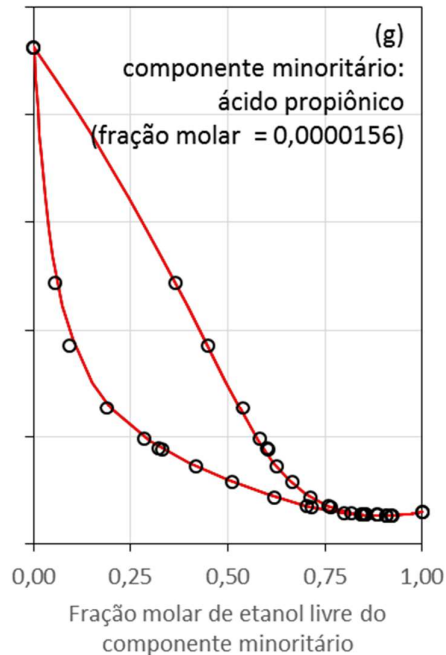
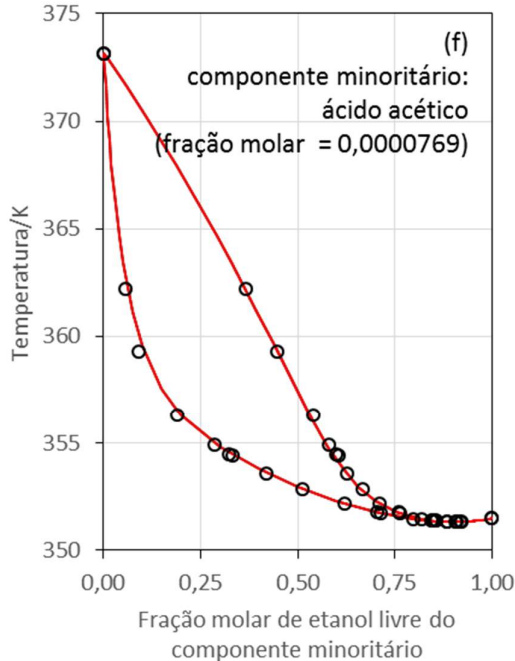
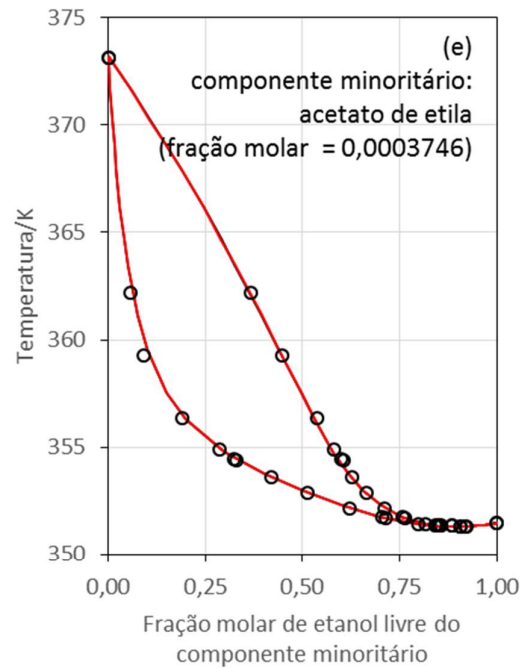
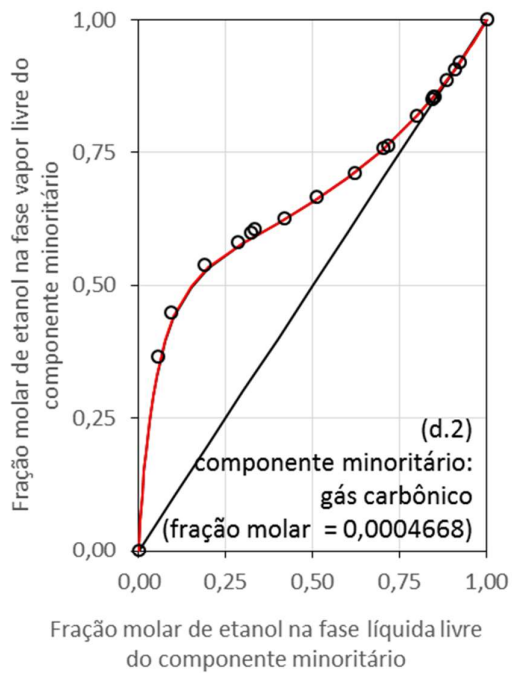
APÊNDICES

APÊNDICE A – SELEÇÃO DE COMPONENTES MINORITÁRIOS

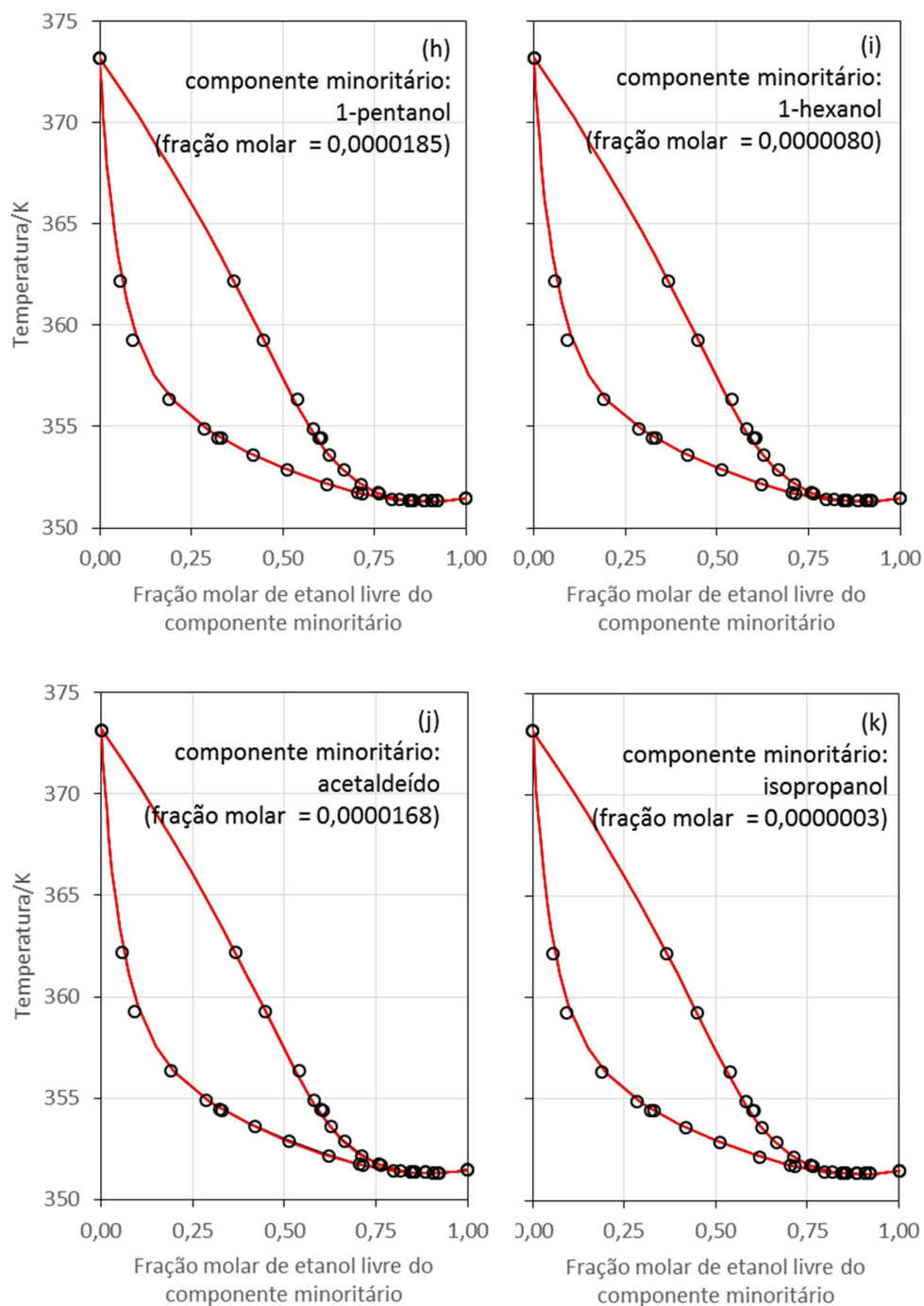
Figura 96. Diagramas T_{xy} para etanol-água-componente minoritário selecionado a 1,013 bar: (○) dados experimentais do sistema binário água-etanol a 1,013 bar de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993); (—) curva calculada sem presença do componente minoritário; (—) curva calculada com presença do componente minoritário.



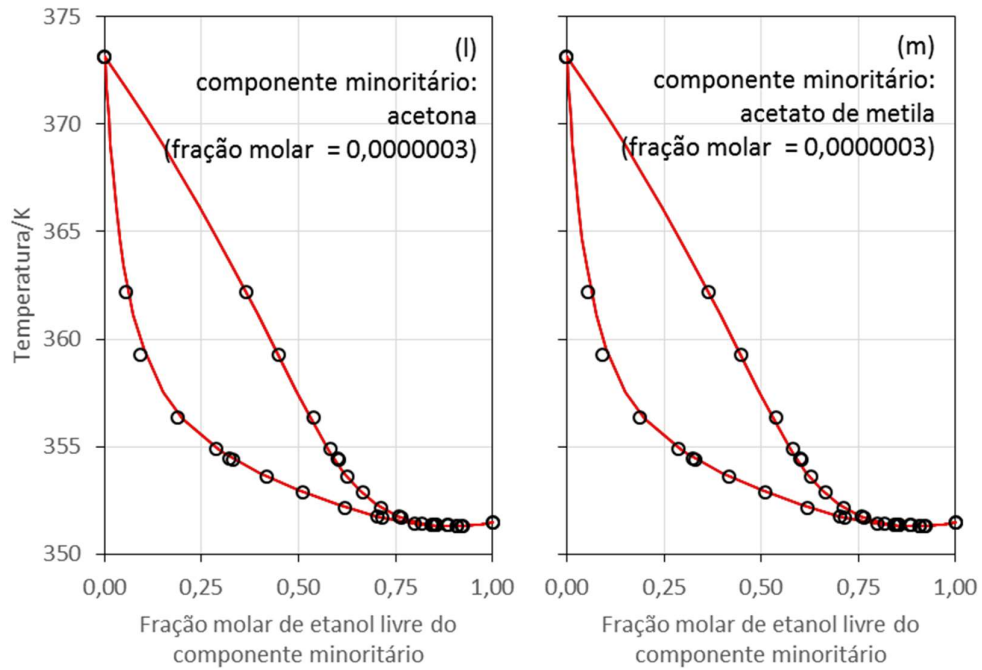
Continuação da Figura 96. Diagramas Txy para etanol-água-componente minoritário selecionado a 1,013 bar: (○) dados experimentais do sistema binário água-etanol a 1,013 bar de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993); (—) curva calculada sem presença do componente minoritário; (—) curva calculada com presença do componente minoritário.



Continuação da Figura 96. Diagramas Txy para etanol-água-componente minoritário selecionado a 1,013 bar: (○) dados experimentais do sistema binário água-etanol a 1,013 bar de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993); (—) curva calculada sem presença do componente minoritário; (—) curva calculada com presença do componente minoritário.



Continuação da Figura 96. Diagramas Txy para etanol-água-componente minoritário selecionado a 1,013 bar: (○) dados experimentais do sistema binário água-etanol a 1,013 bar de Kurihara, Nakamiji e Kojima (1993); (—) curva calculada sem presença do componente minoritário; (—) curva calculada com presença do componente minoritário.



Fonte: elaborada pela autora.

APÊNDICE B – MODELOS UTILIZADOS PARA CÁLCULO DO ELV

PRESSÃO DE VAPOR

Equação de Antoine (1888, de acordo com Thomson, 1946)

$$\log(P^{VP}) = A - \frac{B}{T+C} \quad P^{VP} \text{ em bar e } T \text{ em K.}$$

Equação de Wagner (1973)

$$\ln P^{VP} = \ln P_C + \frac{T_C}{T} (A \cdot \tau + B \cdot \tau^{1,5} + C \cdot \tau^{2,5} + D \cdot \tau^5) \quad P^{VP} \text{ em bar e } T \text{ em K.}$$

sendo $\tau = 1 - T/T_C$

Equação de Antoine Estendido (Poiling, Prausnitz e O'Connell, 2000)

$$\ln(P^{VP} \cdot 10^5) = A - \frac{B}{T+C} + D \cdot T + E \cdot \ln T + F \cdot T^G \quad P^{VP} \text{ em bar e } T \text{ em K.}$$

Correlação do CHERIC (Chemical Engineering and Materials Research Information Center)

$$\ln(P^{VP} \cdot 10^2) = A \cdot \ln T + B/T + C + D \cdot T^2 \quad P^{VP} \text{ em bar e } T \text{ em K.}$$

Para o HMF: Equação de Lee-Kesler em Perry e Green (2008)

$$\ln(P^{VP}/P_C) = f(0) + \omega \cdot f(1) + \omega^2 \cdot f(2) \quad P^{VP} \text{ em bar e } T \text{ em K.}$$

sendo:

$$f(0) = (-5,97616 \cdot \tau + 1,29874 \cdot \tau^{1,5} - 0,60394 \cdot \tau^{2,5} - 1,06841 \cdot \tau^5)/(1 - \tau)$$

$$f(1) = (-5,03365 \cdot \tau + 1,11505 \cdot \tau^{1,5} - 5,41217 \cdot \tau^{2,5} - 7,46628 \cdot \tau^5)/(1 - \tau)$$

$$f(2) = (-0,64771 \cdot \tau + 2,41539 \cdot \tau^{1,5} - 4,26979 \cdot \tau^{2,5} + 3,25259 \cdot \tau^5)/(1 - \tau)$$

$$\tau = 1 - T/T_C$$

FATOR DE CORREÇÃO DE POYNTING

Correlação do DIPPR para o volume molar do líquido puro

$$\text{- para o HMF: } \frac{1}{V} = \frac{A}{-1,75 \cdot \frac{A}{B} + 3,825} \cdot 10^{-3} \text{ (de Smith, van Ness e Abbot, 2005, p.110).}$$

$$\text{- para a água: } \frac{1}{V} = A \cdot \tau^{0,35} + B \cdot \tau^{2/3} + C \cdot \tau + D \cdot \tau^{4/3}$$

$$\text{- para as outras substâncias: } \frac{1}{V} = \frac{A}{B^{1+(\frac{1-\tau}{C})^D}} + E$$

sendo $\tau = 1 - T/T_C$ e V em kmol/m^3 e T em K.

COEFICIENTE DE FUGACIDADE

Equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (1972) da substância pura na saturação:

$$\ln \phi_i^{sat} = Z_{SRK} - 1 - \ln(Z_{SRK} - B_{SRK}) - \frac{A_{SRK} \cdot \ln(1 + B_{SRK}/Z_{SRK})}{B_{SRK}}$$

sendo

$$a_{cRK} = 0,42747 \cdot \frac{(R_{GAS} \cdot T_C)^2}{P_C}$$

$$b_{cRK} = 0,08664 \cdot \frac{R_{GAS} \cdot T_C}{P_C}$$

$$Tr = T/Tc$$

$$mi = 0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2$$

$$\alpha = (1 + mi \cdot (1 - Tr^{0,5}))^2$$

$$a_{SRK} = \alpha \cdot a_{CRK}$$

$$A_{SRK} = a_{SRK} \cdot \frac{P^{vp}}{(RGAS.T)^2}$$

$$B_{SRK} = b_{CRK} \cdot \frac{P^{vp}}{RGAS.T}$$

$$Z_{SRK} = Z_{SRK} - \frac{Z_{SRK}^3 - Z_{SRK}^2 + Z_{SRK} \cdot (A_{SRK} - B_{SRK} - B_{SRK}^2) - A_{SRK} \cdot B_{SRK}}{3 \cdot Z_{SRK}^2 - 2 \cdot Z_{SRK} + A_{SRK} - B_{SRK} - B_{SRK}^2}$$

Equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (1972) do componente i no vapor:

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{b_{CRK,i} \cdot (Z_{SRK} - 1) / b_{CRK} - \ln(Z_{SRK} - B_{SRK})}{B_{SRK}} - \frac{A_{SRK} \cdot [(2 \cdot a_{SRK,i}^{0,5}) / a_{SRK}^{0,5} - b_{CRK,i} / b_{CRK}] \cdot \ln(1 + B_{SRK} / Z_{SRK})}{B_{SRK}}$$

sendo

$$a_{CRK,i} = 0,42747 \cdot \frac{(RGAS.Tc_i)^2}{Pc_i}$$

$$b_{CRK,i} = 0,08664 \cdot \frac{RGAS.Tc_i}{Pc_i}$$

$$Tr_i = T/Tc_i$$

$$mi_i = 0,480 + 1,574 \cdot \omega_i - 0,176 \cdot \omega_i^2$$

$$\alpha_i = (1 + mi_i \cdot (1 - Tr_i^{0,5}))^2$$

$$a_{SRK,i} = \alpha_i \cdot a_{CRK,i}$$

$$a_{SRK} = \sum_i (y_i \cdot a_{SRK,i}^{0,5})$$

$$b_{CRK} = \sum_i (y_i \cdot b_{CRK,i})$$

$$A_{SRK} = a_{SRK} \cdot \frac{P^{vp}}{(RGAS.T)^2}$$

$$B_{SRK} = b_{CRK} \cdot \frac{P^{vp}}{RGAS.T}$$

$$Z_{SRK} = Z_{SRK} - \frac{Z_{SRK}^3 - Z_{SRK}^2 + Z_{SRK} \cdot (A_{SRK} - B_{SRK} - B_{SRK}^2) - A_{SRK} \cdot B_{SRK}}{3 \cdot Z_{SRK}^2 - 2 \cdot Z_{SRK} + A_{SRK} - B_{SRK} - B_{SRK}^2}$$

COEFICIENTE DE ATIVIDADE

UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975; de acordo com ASPEN)

O coeficiente de atividade γ_i para uma substância i na solução (com fração molar na fase líquida x_i) é dada por

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \cdot \ln t'_i - q'_i \cdot \sum_j (\theta'_j \cdot \tau_{ij} / t'_j) + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j (x_j \cdot l_j)$$

sendo

$$\theta_i = q_i \cdot x_i / \sum_j (q_j \cdot x_j)$$

$$\theta'_i = q'_i \cdot x_i / \sum_j (q'_j \cdot x_j)$$

$$\Phi_i = r_i \cdot x_i / \sum_j (r_j \cdot x_j)$$

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) + 1 - r_i$$

$$t'_i = \sum_j (\theta'_j \cdot \tau_{ji})$$

$$\tau_{ij} = \exp(a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \cdot \ln T)$$

$z = 10$;

q_i : parâmetro de área superficial da substância i ;

r_i : parâmetro de volume da substância i ;

a_{ij} , b_{ij} e c_{ij} : parâmetros de interação binária entre as substâncias i e j

UNIFAC (Fredenslund, Gmehling e Rasmussen, 1977; de acordo com ASPEN)

O coeficiente de atividade γ_i para uma substância i na solução (com fração molar na fase líquida x_i) é dada por

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res}$$

sendo γ_i^{comb} um termo combinatorial (entrópico) representando a presença da molécula, seu tamanho e formato, e γ_i^{res} um termo residual (entálpico) representando a energia das interações, as forças de atração e repulsão.

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right]$$

$$\Phi_i = r_i \cdot x_i / \sum_j (r_j \cdot x_j)$$

$$\theta_i = q_i \cdot x_i / \sum_j (q_j \cdot x_j)$$

$$r_i = \sum_k (v_k^{(i)} \cdot R_k)$$

$$q_i = \sum_k (v_k^{(i)} \cdot Q_k)$$

Q_k : parâmetro de área superficial do subgrupo k ;

R_k : parâmetro de volume do subgrupo k ;

$v_k^{(i)}$: número de subgrupos k na molécula i ;

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}] \ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_l \theta_l \cdot \tau_{lk} \right) - \sum_l \left(\frac{\theta_l \cdot \tau_{kl}}{\sum_m \theta_m \cdot \tau_{ml}} \right) \right]$$

$$\theta_k = \frac{x_k \cdot Q_k}{\sum_l (x_l \cdot Q_l)}$$

$$\tau_{kl} = \exp(-a_{kl}/T)$$

$$X_k = \frac{\sum_j (v_k^{(j)} \cdot x_j)}{\sum_j [\sum_l (v_l^{(j)} \cdot x_j)]}$$

a_{kl} : parâmetros de interação binária entre os grupos k e l ;

UNIDMD (UNIFAC Dortmund modified: Weidlich e Gmehling, 1987; e Gmehling, Li e Schiller, 1993; de acordo com ASPEN)

O coeficiente de atividade γ_i para uma substância i na solução (com fração molar na fase líquida x_i) é dada por

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res}$$

sendo

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \frac{\Phi'_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi'_i}{x_i} - \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right)$$

$$\Phi_i = r_i \cdot x_i / \sum_j (r_j \cdot x_j)$$

$$\Phi'_i = r_i^{0,75} \cdot x_i / \sum_j (r_j^{0,75} \cdot x_j)$$

$$\theta_i = q_i \cdot x_i / \sum_j (q_j \cdot x_j)$$

$$r_i = \sum_k (v_k^{(i)} \cdot R_k)$$

$$q_i = \sum_k (v_k^{(i)} \cdot Q_k)$$

$z = 10$;

Q_k : parâmetro de área superficial do subgrupo k ;

R_k : parâmetro de volume do subgrupo k ;

$v_k^{(i)}$: número de subgrupos k na molécula i ;

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}]$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\sum_l \theta_l \cdot \tau_{lk}) - \sum_l \left(\frac{\theta_l \cdot \tau_{kl}}{\sum_m \theta_m \cdot \tau_{ml}} \right) \right]$$

$$\theta_k = \frac{X_k \cdot Q_k}{\sum_l (X_l \cdot Q_l)}$$

$$\tau_{kl} = \exp(-(a_{kl} + b_{kl} \cdot T + c_{kl} \cdot T^2)/T)$$

$$X_k = \frac{\sum_j (v_k^{(j)} \cdot x_j)}{\sum_j [\sum_l (v_l^{(j)} \cdot x_j)]}$$

a_{kl} , b_{kl} e c_{kl} : parâmetros de interação binária entre os grupos k e l ;

APÊNDICE C – SISTEMAS ELETROLÍTICOS

Criado-Sancho e Casas-Vásquez (2004) definem solução eletrolítica como aquela em que o soluto não segue a lei de Henry (em que a fugacidade do soluto é diretamente proporcional a sua concentração na fase líquida) e a solução permite a passagem de corrente elétrica. Além disso, afirmam que o comportamento dessas soluções pode ser explicado por dois aspectos: a dissociação, processo em que o soluto, chamado de eletrólito, se dissolve no solvente e nele reage formando uma ou mais espécies iônicas carregadas; e na eletroneutralidade, aspecto que dirige a dissociação de tal forma que a soma das cargas das espécies iônicas seja igual a zero.

O sistema eletrolítico tratado neste trabalho constitui-se de água, etanol, glicerol e sal (cloreto de cálcio ou acetato de potássio) considerado totalmente dissolvido e dissociado, pois o processo de desidratação de etanol proposto (tópicos 2.3 e 2.4) trabalha com concentrações dos sais abaixo da saturação. Contudo, as forças intermoleculares envolvendo íons são de longo alcance (tópico 2.5.1).

Dessa forma, desvios da idealidade são relevantes e devem ser considerados no cálculo de ELV mesmo para sistemas com pequena concentração de íons. A não idealidade da fase líquida é tratada de maneira diferente para componentes não eletrolíticos e eletrolíticos (não voláteis). O estado padrão dos componentes não eletrolíticos continua sendo a substância pura, por outro lado, para os eletrólitos adota-se como estado padrão a diluição infinita dos íons no solvente (Tester e Modell, 1997, p.503-504).

Neste trabalho, assumi-se que os íons, por serem não voláteis, seriam considerados somente na fase líquida, isto é, o ELV não é calculado para os íons (assim como seu coeficiente de atividade), mas suas concentrações na fase líquida são levadas em conta no cálculo do coeficiente de atividade dos demais componentes não eletrolíticos, utilizando a equação 7 (“gama-fi”).

Modelos de coeficiente de atividade para sistemas eletrolíticos

Os primeiros modelos de coeficiente de atividade para sistemas eletrolíticos (Johson e Furter, 1960¹⁸, e Schmitt e Volgephl, 1982¹⁹ citados por Reis, 1996) são empíricos e restritos ao sistema e condições estudados. Há trabalhos que modificaram modelos de coeficiente de atividade de sistemas não eletrolíticos para considerar efeitos de solvatação. Atualmente, entretanto, a abordagem mais comum é o equacionamento do modelo de coeficiente de atividade como um somatório de contribuições, estendendo assim para este caso os modelos utilizados para sistemas não eletrolíticos. O Quadro 5 apresenta modelos de coeficiente de atividade para os solventes das soluções eletrolíticas, que empregam tal abordagem.

O termo que representa as interações presentes em sistemas não eletrolíticos, interações físicas ou de van der Waals, é chamado de termo de curto alcance (*short range* – SR). O termo de longo alcance (*long range* - LR) retrata as interações do tipo eletrostática causadas pela presença de íons. Há também modelos que, contabilizando um termo de médio alcance (*medium range* - MR), levam em conta outras interações iônicas (como a solvatação) resultante da distribuição de cargas resultante da presença de íons.

O termo de médio alcance, qualquer que seja a abordagem utilizada, sempre envolve a adição de parâmetros empíricos. Contudo, não é vantajoso esse aspecto quando se trabalha com muitos componentes, apesar de melhorar a previsão de sistemas eletrolíticos com concentrações maiores de sal. E o termo de longo alcance é sempre baseado na teoria de Debye-Hückel desenvolvida por Peter Debye e Eric Hückel em 1923, que descreve o comportamento não ideal causado pelas forças eletrostáticas em soluções eletrolíticas extremamente diluídas (Thomsen, 1997).

O modelo de Debye-Hückel considera que o sal se dissocia completamente na água formando cátions e ânions, e que íons de mesma natureza teriam contorno idêntico, isto é, as substâncias que o circulam e a forma com que se posicionam em volta do íon são iguais. Ainda considera que as únicas interações existentes, em uma solução de eletrólitos, são as de longo alcance do tipo forças de Coulomb (íon-solvente e íon-íon).

¹⁸ JOHSON, A. I.; FURTER, W. F. Salt effect in vapor-liquid equilibrium, part II. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 38, p. 78-87, 1960.

¹⁹ SCHMITT, D. VOGELPOHL, A. Prediction of the salt effect on the vapour-liquid equilibrium of binary mixtures. **Fluid Phase Equilibrium**, v. 9, p. 167 – 176, 1982.

Quadro 5. Modelos de coeficiente de atividade para solventes de sistemas eletrolíticos como somatório de contribuições.

| Termos^a Referência | Equilíbrios considerados^b Características; | Estado de referência dos solventes^c; Parâmetros |
|--|---|--|
| SR: UNQUAC; MR: BG; LR: DH Christensen et al. (1983) | ELV (sistemas aquosos) com dissociação completa; Constante dielétrica fixa, concentração máxima de 10 mol/kg (sal 1:1) e 6,5 mol/kg (sal 2:1); | Assimétrico; Dois parâmetros físicos para cada espécie, um parâmetro de interação para cada par de espécies e outro para cada par de íons; |
| SR: Wilson; LR: Pitzer Li, Zhu e Luo (1986) | ELV (sistemas álcool-água-sal insaturado); Sistema ternário dado pelo sistema binário (pseudo-componentes); | Simétrico; Três parâmetros de interação; |
| SR: NRTL Mock, Evans e Chen (1986) | ELV, ELL (mistura de solventes-sal indissociável); Sem contribuição do termo de longo alcance e capacidade preditiva limitada; | Simétrico; Um parâmetro estocástico para cada par de espécies e dois parâmetros de energia para cada par de espécies; |
| SR: UNQUAC; LR: DH Sander, Fredenslund e Rasmussen (1986) | ELV (aplicado a sistemas álcool-água-sal com dissociação completa); Constante dielétrica fixa (faixa de temperatura: 25-50°C), concentração máxima de 10 mol/kg (sal 1:1) e 6,5 mol/kg (sal 2:1); | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada espécie, um parâmetro de interação para cada par de espécies e outro para cada par de íons para cada solvente; |
| SR: UNQUAC; LR: DH Macedo, Skobborg e Rasmussen (1990) | ELV (sistemas álcool-água-sal com dissociação completa); Regra de mistura para constante dielétrica, parâmetros UNQUAC dependentes da concentração; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada espécie, um parâmetro de interação para cada par de espécies e outro para cada par de íons para cada solvente; |
| SR: UNIFAC; LR: DH Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991) | ELV (sistemas álcool-água-sal com dissociação completa); Regra de mistura para constante dielétrica, desvios dependente do ajuste paramétrico; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada grupo funcional, um parâmetro de interação para cada par de grupos; |
| SR: Wilson, NRTL, RK; LR: DH modificado Figurski (1992) | ELV (sistemas metanol-água-sal indissociável); Estimação de sistemas ternários a partir dos binários; | Simétrico; Não há parâmetros adicionados pelo termo de longo alcance; |
| SR: UNQUAC; LR: DH Nicolaisen, Rasmussen e Sørensen (1993) | ESL (sistemas aquosos com dois sais), especificação dos sais; Constante dielétrica dependente da temperatura, parâmetros UNQUAC dependentes da concentração; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada espécie, dois parâmetros de interação para cada par de espécies; |
| SR: UNIFAC modificado; LR: PDH Achard, Dussap e Gros (1994) | ELV (sistemas álcool-água-sal com dissociação completa); Consideração do fenômeno de solvatação somente dos íons na água, Solubilidade do sal entre 5-10 mol/kg de água (20 mol de CaCl ₂ /kg); | Simétrico; Dois parâmetros físicos, número de hidratação, três parâmetros de interação para cada par de grupos de solventes, dois parâmetros de interação para cada par íon-íon e íon-grupo de solvente; |
| SR: UNQUAC; MR: Virial; LR: DH Li, Polka e Gmehling (1994) Li, Lin e Gmehling (2005) Huang, Li e Gmehling (2009); Li et al. (2011) | ELV (aplicado a sistemas álcool-água-sal com dissociação completa); Parâmetros MR dependentes da concentração; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada espécie, quatro parâmetros de interação para cada par de espécies; |

Continuação do Quadro 5. Modelos de coeficiente de atividade para solventes de sistemas eletrolíticos como somatório de contribuições.

| Termos^a Referência | Equilíbrios considerados^b Características; | Estado de referência dos solventes^c; Parâmetros |
|---|---|---|
| SR: UNIQUAC; LR: DH Thomsen, Rasmussen e Gani (1996) Thomsen e Rasmussen (1999); Thomsen (2005) | ELV, ESL (sistemas aquosos), espeiação dos sais; Calcula propriedades térmicas também; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada espécie, dois parâmetros de interação para cada par de espécies; |
| SR: Wilson + potencial eletrostático; LR: DH Chou e Tanioka (1997) | ELV (sistemas aquosos com dissociação completa); Correção da pressão de saturação; | Simétrico; Dois parâmetros de Wilson para cada par de substâncias e dois parâmetros de interação solvente-sal; |
| SR: UNIFAC; MR: Virial; LR: DH Yan et al. (1999) Kiepe et al. (2004) | ELV (mistura de solventes-sal com dissociação completa); Regra de mistura para constante dielétrica, considera as interações entre as cargas; | Simétrico (para o íon: a força iônica tende a zero); Dois parâmetros físicos para cada grupo, dois parâmetros de interação para cada par de grupos, e dois parâmetros de interação do MR para cada par íon-grupo e íon- íon; |
| SR: UNIQUAC; LR: DH Iliuta, Thomsen e Rasmussen (2000, 2002) Thomsen, Iliuta e Rasmussen (2004) | ELV, ESL (metanol, água, sal), espeiação dos sais; Usa propriedades da água pura no termo LR; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada componente e dois parâmetros de interação para cada par de espécies; |
| SR: UNIFAC modificado Aznar e Telles (2001) | ELV (mistura de solventes-sal com dissociação completa); Sem contribuição do termo de longo alcance; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada grupo e três parâmetros de interação para cada par de grupos; |
| SR: UNIQUAC; MR: Virial; LR: PDH Wang, Anderko e Young (2002) | ELV (mistura de solventes-sal), espeiação dos sais; Regra de mistura para constante dielétrica, considera as interações entre as cargas; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada substância, três parâmetros de interação para cada par de substância e cinco parâmetros de interação para cada par íon-íon e íon-substância; |
| SR: UNIQUAC; MR: Virial; LR: PDH Wang et al. (2004) | ELV, ELS (mistura de solventes-sal), espeiação dos sais Regra de mistura para constante dielétrica, considera as interações entre as cargas; | Simétrico; Dois parâmetros físicos para cada substância, três parâmetros de interação para cada par de substância e seis parâmetros de interação para cada par íon-íon e íon-substância; |
| SR: COSMO-SAC; LR: PDH Wang, Song e Chen (2011) | Coefficiente de atividade médio (sistema solvente-sal com dissociação completa); Perfil de densidade de carga; | Simétrico; Três parâmetros de interação íon-íon e três íon- molécula; |
| SR: COSMO-RS; LR: PDH Ingram et al. (2012) | ELL (mistura de solventes-sal com dissociação completa); Perfil de densidade de carga; | Simétrico; Um parâmetro físico e um parâmetro de escalonamento; |

a: SR = *short range* (curto alcance); MR = *medium range* (médio alcance); LR = *long range* (longo alcance); NRTL = Non-Random Two-Liquid; RK = Redlich-Kister; NRF = Non-Random Factor; BG = Brønsted-Guggenheim; DH = Debye-Hückel; PDH = Pitzer- Debye-Hückel. **b:** ELL = equilíbrio líquido-líquido; ESL = equilíbrio sólido-líquido. **c:** simétrico = estado padrão é a substância pura; assimétrico = diluição infinita.

Fonte: elaborada pela autora.

A literatura (Quadro 5; LR: DH) utiliza o equacionamento de Fowler e Guggenheim (1949)²⁰, e Robinson e Stokes (1965)²¹ apresentado por Macedo, Skovborg, Rasmussen (1990). O termo de longo alcance do coeficiente de atividade do solvente n , γ_n^{LR} , é dado por

$$\ln \gamma_n^{LR} = \frac{2 \cdot A \cdot M_n \cdot \rho}{b^3 \cdot \rho_n} \left[1 + b \cdot \sqrt{I} - \frac{1}{1 + b \cdot \sqrt{I}} - 2 \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right]$$

em que M_n é o peso molecular do solvente n (kg/kmol) e ρ_n é a densidade molar do solvente n puro (kg/m³).

A densidade da mistura de solventes (ρ , kg/m³) é dada por

$$\rho = \sum_n v_n \cdot \rho_n$$

em que v_n é a fração volumétrica do solvente n na mistura de solventes sem a presença do sal na fase líquida calculada por $v_n = x_{n,free} \cdot V_n / (\sum_m x_{m,free} \cdot V_m)$, sendo $x_{n,free}$ a fração molar do solvente n na mistura de solventes sem a presença de sal e V_n o volume molar do solvente n (kmol/m³).

A força iônica, I , é a medida da concentração de íons e é definida por

$$I \equiv \frac{1}{2} \cdot \sum_{k=1}^{todos\ os\ íons} m_k \cdot z_k^2$$

sendo $m_k = x_k/M$ a molalidade do íon k em mol/kg de solvente, x_k a fração molar do íon k e M a massa molar (kg/mol) do solvente ou da mistura de solventes sem a presença de sal.

E, por fim, os parâmetros de Debye-Hückel A e b são estimados por

$$A = 1,327757 \cdot 10^5 \cdot \rho_n^{0,5} / (\epsilon \cdot T)^{1,5}$$

$$b = 6,359696 \cdot \rho_n^{0,5} / (\epsilon \cdot T)^{0,5}$$

A constante dielétrica da mistura de solventes sem a presença de sal, ϵ , é calculada de acordo com Boer, Sokolik e Martin (2007)

$$\epsilon = \sum_n v_n \cdot \epsilon_n$$

sendo ϵ_n a constante dielétrica do solvente n .

²⁰ Fowler, R.H. e Guggenheim, E.A. *Statistical Thermodynamics*, cap.9. Cambridge: Cambridge University Press, 1949.

²¹ Robinson, R.A. e Stokes, R.H. *Electrolyte solutions*. London: Butterworths, 1965.

Pitzer e Simonson (1986) apresentam um modelo para o termo de longo alcance do coeficiente de atividade, extensão do modelo de Debye-Hückel adicionando uma expansão de Margules, com o intuito de descrever melhor a faixa de alta concentração. Utilizam um modelo que tem sua origem na equação da mecânica estatística para pressão que é satisfatória em testes empíricos. Contudo, quando aplicado para calcular o coeficiente de atividade dos solventes, o termo de longo alcance desaparece, por ser função da carga nula do solvente, e modificações no termo de curto alcance ou adição de um termo de médio alcance são necessárias aumentando o número de parâmetros (Achard, Dussap e Gros, 1994; Wang et al., 2004; Wang, Song e Chen, 2011).

O modelo F-SAC estendido

Matugi e Giordano (2014), para o sistema ternário água-etanol-sal (cloreto de cálcio e acetato de potássio) a baixas concentrações, compararam quatro modelos de coeficiente de atividade baseados na ideia de contribuição de grupos: Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991); Achard, Dussap e Gros (1994); Yan et al. (1999); e Aznar e Telles (2001). O primeiro modelo, sem termo de médio alcance e utilizando o modelo de Debye-Hückel para representar o termo de longo alcance, obteve os melhores resultados.

Dessa forma, para descrever a não idealidade do ELV dos sistemas abordados deste trabalho, escolheu-se estender o modelo F-SAC adicionando o termo de Debye-Hückel para considerar as interações de longo alcance, estratégia de Kikic, Fermeglia e Rasmussen (1991) aplicada ao modelo UNIFAC.

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{SR} + \ln \gamma_n^{LR}$$

Apesar dessa abordagem restringir a aplicação do modelo a sistemas com baixa concentração de sais, possui a grande vantagem de não adicionar novos parâmetros empíricos no termo de longo alcance.

APÊNDICE D – CARACTERÍSTICAS DOS DADOS DE ELV

Tabela 27. Características dos dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura

| n. | TITLE | REFERENCE | DECHEMA | n pts | TERMODYNAMI C CONSISTENCY | |
|----|--|--|---|-------|------------------------------|--------|
| | | | | | TEST 1 | TEST 2 |
| | | | | | 0: negative 1: positive | ** |
| 1 | i_1-PROPANOL_2-METHYL-1-BUTANOL_P101.30kPa | RESA J.M., GONZALEZ C., GOENAGA J.M., J. CHEM. ENG. DATA 51(1), 72 (2006) | | 23 | 1 | |
| 2 | i_1-PROPANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_P101.30kPa | RESA J.M., GONZALEZ C., GOENAGA J.M., J. CHEM. ENG. DATA 51(1), 72 (2006) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2I, P. 210 | 23 | 1 | 0 |
| 3 | i_1-PROPANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_P101.33kPa | GAY L., CHIM. IND. 18, 187 (1927). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 548 | 13 | | 1 |
| 4 | i_1-PROPANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T323.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126(1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 518 | 11 | 1 | 1 |
| 5 | i_1-PROPANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T333.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126(1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 519 | 11 | | 0 |
| 6 | i_1-PROPANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T343.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126(1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 520 | 11 | 1 | 1 |
| 7 | i_1-PROPANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T353.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126(1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 549 | 11 | 1 | 0 |
| 8 | i_1-PROPANOL_ETHYLENEGLYCOL_P099.99kPa | SHUKLA N.P., INDIAN CHEM. ENGR. TRANS. 10, 48 (1968) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 482 | 9 | 0 | 1 |
| 9 | i_1-PROPANOL_ISOBUTANOL_P101.33kPa | ARTYUKHOV V.G., BEREZNIKOVA D.S., TR. UKR. NII SPIRIT. LIKER. VODOCH. PROM. 15, 139 (1973) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2I, P. 167 | 33 | 1 | 1 |
| 10 | i_1-PROPANOL_ISOBUTANOL_T323.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126(1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 503 | 11 | | 1 |
| 11 | i_1-PROPANOL_ISOBUTANOL_T333.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126(1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 504 | 11 | | 1 |
| 12 | i_1-PROPANOL_ISOBUTANOL_T343.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126(1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 541 | 11 | 1 | 1 |
| 13 | i_1-PROPANOL_ISOBUTANOL_T353.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126(1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 542 | 11 | 1 | 1 |
| 14 | i_1-PROPANOL_WATER_P013.33kPa | GOELLES F., STILL F., MONATSH. CHEM. 110, 177 (1979). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 236 | 16 | 0 | 1 |
| 15 | i_1-PROPANOL_WATER_P026.66kPa | SMIRNOV N.A., VESTN. LENINGRAD. UNIV. FIZ. KHIM. 81 (1959). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 298 | 13 | 1 | 1 |

| | | | | | | |
|----|----------------------------------|--|---|----|---|---|
| 16 | i_1-PROPANOL_WATER_P030.00kPa | GABALDON C., MARZAL P., MONTON J.B., RODRIGO M.A., J. CHEM. ENG. DATA 41 (5), 1176 (1996). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 405 | 26 | 1 | 1 |
| 17 | i_1-PROPANOL_WATER_P053.33kPa | SMIRNOV N.A., VESTN. LENINGRAD. UNIV. FIZ. KHIM. 81 (1959). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 299 | 13 | 1 | 1 |
| 18 | i_1-PROPANOL_WATER_P060.00kPa | GABALDON C., MARZAL P., MONTON J.B., RODRIGO M.A., J. CHEM. ENG. DATA 41 (5), 1176 (1996). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 406 | 28 | 1 | 1 |
| 19 | i_1-PROPANOL_WATER_P066.66kPa | GOELLES F., STILL F., MONATSH. CHEM. 110, 177 (1979). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 237 | 20 | 1 | 1 |
| 20 | i_1-PROPANOL_WATER_P079.99kPa | SMIRNOV N.A., VESTN. LENINGRAD. UNIV. FIZ. KHIM. 81 (1959). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 300 | 13 | 1 | 1 |
| 21 | i_1-PROPANOL_WATER_P099.33kPa | SVOBOCA V., HYNEK V., PICK J., COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 33, 2584 (1968). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 302 | 12 | 0 | 1 |
| 22 | i_1-PROPANOL_WATER_P100.00kPa | GABALDON C., MARZAL P., MONTON J.B., RODRIGO M.A., J. CHEM. ENG. DATA 41 (5), 1176 (1996). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 407 | 28 | 1 | 1 |
| 23 | i_1-PROPANOL_WATER_P100.00kPa_02 | VERCHER E., ROJO F.J., MARTINEZ-ANDREU A., J. CHEM. ENG. DATA 44 (6), 1216 (1999). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 421 | 33 | 1 | 1 |
| 24 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.06kPa | DAWE R.A., NEWSHAM D.M.T., NG S.B., J. CHEM. ENG. DATA 18, 44 (1973). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 287 | 16 | 1 | 1 |
| 25 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.32kPa | ILIJUTA M.C., THYRON F.C., LANDAUER O.M., J. CHEM. ENG. DATA 41 (3), 402 (1996). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 409 | 21 | 1 | 1 |
| 26 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa | CHU J.C., GETTY R.J., BRENECK L.F., PAUL R., DISTILLATION EQUILIBRIUM DATA, NEW YORK (1950). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 286 | 18 | 0 | 1 |
| 27 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_02 | OBROSERDOV L.L., ILINA V.P., ZH. PRIKL. KHIM. 34, 386 (1961). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 288 | 20 | 0 | 1 |
| 28 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_03 | DOROSHEVSKY A., POLANSKY E., Z. PHYS. CHEM. 73, 192 (1910). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 289 | 16 | 0 | 1 |
| 29 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_04 | KAZUO K., ETAL. KAGAKU KOGAKU 32, 337 (1968). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 291 | 19 | 0 | 1 |
| 30 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_05 | MURTI P.S., VAN WINKLE M., CHEM. ENG. DATA SER. 3, 72 (1958). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 295 | 10 | 0 | 1 |
| 31 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_06 | SMIRNOV N.A., VESTN. LENINGRAD. UNIV. FIZ. KHIM. 81 (1959). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 301 | 13 | 1 | 1 |
| 32 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_07 | KOJIMA K., TOCHIGI K., SEKI H., WATASE K., KAGAKU KOGAKU 32, 149 (1968). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 238 | 21 | 1 | 1 |
| 33 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_08 | UDOVENKO V.V., MAZANKO T.F., PLYNGEU V.YA., ZH. FIZ. KHIM. 46, 218 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 239 | 20 | 0 | 1 |
| 34 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_09 | LIN C.L., LEE L.S., TSENG H.C., J. CHEM. ENG. DATA 38 (2), 306 (1993). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 411 | 17 | 1 | 1 |
| 35 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_10 | TANG H., ZHANG M., LU X., J. CHEM. ENG. (CHINA) 29 (4), 39 (2001). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 417 | 14 | 1 | 1 |

| | | | | | | |
|----|---|---|---|----|---|---|
| 36 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_11 | TANG H., ZHANG M., LU X., J. CHEM. ENG. (CHINA) 29 (4), 39 (2001). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 418 | 14 | 0 | 1 |
| 37 | i_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa_12 | ELLIS S.R.M., THWAITES J.M., BIRMINGHAM UNIV. CHEM. ENGR. 6, 78 (1955). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 290 | 16 | 0 | 1 |
| 38 | i_1-PROPANOL_WATER_T298.15K | HONGO M., HIBINO T., KAGAKU KOGAKU RONBUNSHUN 15 (4), 863 (1989). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 408 | 10 | 1 | 1 |
| 39 | i_1-PROPANOL_WATER_T303.15K | UCOVENKO V.V., MAZANKO T.F., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. KHIM. KHIM. TEKHNOL. 18, 1077 (1975). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 419 | 4 | 0 | |
| 40 | i_1-PROPANOL_WATER_T318.15K | UDOVENKO V.V., MAZANKO T.F., IZV. VYSSH. UCHEB. ZAVED. KHIM. KHIM. TEKHNOL. 15, 1654 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 304 | 15 | 0 | 1 |
| 41 | i_1-PROPANOL_WATER_T323.07K | VREVSKY M.S., ZH. RUSS. FIZ. KHIM. OBSHCH. 42, 1 (1910). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 309 | 11 | 1 | 1 |
| 42 | i_1-PROPANOL_WATER_T333.15K | MURTI P.S., VAN WINKLE M., CHEM. ENG. DATA SER. 3, 72 (1958). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 294 | 18 | 0 | 1 |
| 43 | i_1-PROPANOL_WATER_T333.15K_02 | SCHRIFER E., SCHUETTAU E., RANT D., SCHUBERTH H., Z. PHYS. CHEM. (LEIPZIG) 247, 23 (1976). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 297 | 15 | 1 | 1 |
| 44 | i_1-PROPANOL_WATER_T333.15K_03 | UCOVENKO V.V., MAZANKO T.F., IZV. VYSSH. UCHEB. ZAVED. KHIM. KHIM. TEKHNOL. 15, 1654 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 305 | 15 | 0 | 1 |
| 45 | i_1-PROPANOL_WATER_T333.15K_04 | UCOVENKO V.V., MAZANKO T.F., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. KHIM. KHIM. TEKHNOL. 18, 1077 (1975). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 420 | 3 | 0 | |
| 46 | i_1-PROPANOL_WATER_T333.15K_05 | WOERPEL U., VOHLAND P., SCHUBERTH H., Z. PHYS. CHEM. (LEIPZIG) 258 (5), 905 (1977). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 423 | 23 | 1 | 1 |
| 47 | i_1-PROPANOL_WATER_T339.09K | VREVSKY M.S., ZH. RUSS. FIZ. KHIM. OBSHCH. 42, 1 (1910). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 310 | 12 | 1 | 1 |
| 48 | i_1-PROPANOL_WATER_T352.95K | VREVSKY M.S., ZH. RUSS. FIZ. KHIM. OBSHCH. 42, 1 (1910). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 311 | 12 | 1 | 1 |
| 49 | i_1-PROPANOL_WATER_T363.15K | RATCLIFF G.A., CHAO K.O., CAN. J. CHEM. ENG. 47, 148 (1969). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 296 | 12 | 1 | 1 |
| 50 | i_3-METHYL-1-PROPANOL_1-PROPANOL_P101.33kPa | JOO H.-J., ARLT W., J. CHEM. ENG. DATA 26, 138 (1981). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2D, P. 7 | 20 | 1 | 1 |
| 51 | i_1-PROPANOL_1-PROPANOL_P101.33kPa | BELOUSOV V.P., GKHONEIMI KH. F., SHULGIN I.L., VINITI 6296-86 (1986) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2H, P. 108 | 9 | | |
| 52 | i_1-PROPANOL_1-PROPANOL_P101.33kPa_02 | BEREZNIKOVA D.S., ARTYUKHOV V.G., EGOROV A.S., TR. URK. NII. SPIRT. LIKER. VODOCH. PROM. 15, 130 (1973) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2H, P. 109 | 44 | | |
| 53 | i_1-PROPANOL_1-PROPANOL_T298.15K | YAMAMOTO H., FUKASE K., SHIBATA J., J. CHEM. ENG. DATA 41(5), 1066 (1996) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2H, P. 119 | 9 | | |
| 54 | i_1-PROPANOL_1-PROPANOL_T333.15K | UDOVENKO V.V., FRID TS.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 338 | 9 | 1 | 0 |
| 55 | i_1-PROPANOL_1-PROPANOL_T353.15K | UDOVENKO V.V., FRID TS.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 340 | 9 | 1 | 0 |

| | | | | | |
|----|--|--|----|---|---|
| 56 | i_ETHANOL_2-METHYL-1-BUTANOL_P033.33kPa | OSSA E.M., PEREYRA C., SANTIAGO, I. J. CHEM. ENG. DATA 48, 1364 (2003) | 15 | 1 | |
| 57 | i_ETHANOL_2-METHYL-1-BUTANOL_P066.66kPa | OSSA E.M., PEREYRA C., SANTIAGO, I. J. CHEM. ENG. DATA 48, 1364 (2003) | 15 | 1 | |
| 58 | i_ETHANOL_2-METHYL-1-BUTANOL_P101.33kPa | RESA J.M., GONZÁLEZ C., GOENAGA J.M. J. CHEM. ENG. DATA 50, 1570-1575 (2005) | 22 | 1 | |
| 59 | i_ETHANOL_2-METHYL-1-BUTANOL_P101.33kPa_02 | OSSA E.M., PEREYRA C., SANTIAGO, I. J. CHEM. ENG. DATA 48, 1364 (2003), correction | 15 | 1 | |
| 60 | i_ETHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_P101.33kPa | GAY L., CHIM. IND. 18, 187 (1927) | 17 | 1 | 1 |
| 61 | i_ETHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T323.15K | UDOVENKO V.V., FRID TS.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | 11 | 1 | 0 |
| 62 | i_ETHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T333.15K | UDOVENKO V.V., FRID TS.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | 11 | 1 | 0 |
| 63 | i_ETHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T343.15K | UDOVENKO V.V., FRID TS.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | 11 | 1 | 0 |
| 64 | i_ETHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T353.15K | UDOVENKO V.V., FRID TS.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | 11 | 1 | 0 |
| 65 | i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa | LI J., CHEN C., WANG J., FLUID PHASE EQUILIB. 169, 75 (2000) | 11 | | |
| 66 | i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa_02 | KAMIHAMA N. et al. J. CHEM. ENG. DATA 57, 339-344 (2012) | 17 | | 1 |
| 67 | i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.33kPa | THORAT R.T., NAGESHWAR G.D., MENE P.S., INDIAN CHEM. ENG. 20, 37 (1978) | 20 | 0 | 1 |
| 68 | i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.38kPa | LIU F., HUANG F., ZHANG C., ZHANG C., HUADONG-HUADONG-XUEYUAN-XUEBAO 19(3), 254 (1993) | 8 | | |
| 69 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T273.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADIJ, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | | |
| 70 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T283.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADIJ, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | | |
| 71 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T293.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADIJ, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | | |
| 72 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T303.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADIJ, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | | |
| 73 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T313.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADIJ, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | | |
| 74 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T323.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADIJ, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | | |
| 75 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T333.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADIJ, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | | |

| | | | | |
|----|---------------------------------|--|----|---|
| 76 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T343.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADJI, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | |
| 77 | i_ETHANOL_GLYCEROL_T353.15K | ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADJI, M. et al. J. CHEM. THERMODYNAMICS 69, 165-171 (2014) | 8 | |
| 78 | i_ETHANOL_ISOBUTANOL_P101.30kPa | RESA J.M., GONZALEZ C., GOENAGA J.M., IGLESIAS M., J. CHEM. ENG. DATA 49(4), 804 (2004) | 23 | |
| 79 | i_ETHANOL_ISOBUTANOL_P101.33kPa | SUSKA J., HOLUB R., VONKA P., PICK J., COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 35, 385 (1970). | 14 | 1 |
| 80 | i_ETHANOL_ISOBUTANOL_T323.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135(1948). | 11 | 1 |
| 81 | i_ETHANOL_ISOBUTANOL_T333.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135(1948). | 11 | 1 |
| 82 | i_ETHANOL_ISOBUTANOL_T343.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135(1948). | 11 | 1 |
| 83 | i_ETHANOL_ISOBUTANOL_T353.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135(1948). | 11 | 1 |
| 84 | i_ETHANOL_WATER_P006.67kPa | KIRSCBAUM E., GERSTNER H., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 1, 1 (1939). | 19 | 0 |
| 85 | i_ETHANOL_WATER_P012.67kPa | BEEBE A.H., COULTER K.E., LINDSAY R.A., BAKER E.M., IND. ENG. CHEM. 34, 1501 (1942) | 25 | 0 |
| 86 | i_ETHANOL_WATER_P013.33kPa | KIRSCBAUM E., GERSTNER H., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 1, 1 (1939). | 11 | 1 |
| 87 | i_ETHANOL_WATER_P013.33kPa_02 | KIRSCHIBAUM E., GERSTNER F., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 10 (1939). | 17 | 1 |
| 88 | i_ETHANOL_WATER_P020.00kPa | KRAEHEBUEHL M.A., MASTER'S THESIS UNI BRASIL, CAMPINAS (1987). | 22 | 1 |
| 89 | i_ETHANOL_WATER_P025.33kPa | BEEBE A.H., COULTER K.E., LINDSAY R.A., BAKER E.M., IND. ENG. CHEM. 34, 1501 (1942) | 22 | 0 |
| 90 | i_ETHANOL_WATER_P033.33kPa | KIRSCBAUM E., GERSTNER H., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 1, 1 (1939). | 11 | 1 |
| 91 | i_ETHANOL_WATER_P033.33kPa_02 | KIRSCHIBAUM E., GERSTNER F., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 10 (1939). | 28 | 1 |
| 92 | i_ETHANOL_WATER_P040.00kPa | KRAEHEBUEHL M.A., MASTER'S THESIS UNI BRASIL, CAMPINAS (1987). | 19 | 1 |
| 93 | i_ETHANOL_WATER_P050.66kPa | BEEBE A.H., COULTER K.E., LINDSAY R.A., BAKER E.M., IND. ENG. CHEM. 34, 1501 (1942) | 20 | 0 |
| 94 | i_ETHANOL_WATER_P050.66kPa_02 | STABNIKOV V.N., PROTSYUK T.B., YUSHENKO M., IZV. VYSSH. UCHE. ZAVED., PISHCH. TEKHNOL. 149 (1972). | 13 | 1 |
| 95 | i_ETHANOL_WATER_P050.66kPa_03 | KRAEHEBUEHL M.A., MASTER'S THESIS UNI BRASIL, CAMPINAS (1987). | 28 | 0 |

| | | | | | | |
|-----|-------------------------------|---|---|----|---|---|
| 96 | i_ETHANOL_WATER_P053.33kPa | KRAEHNBUHL M.A., MASTER'S THESIS UNI BRASIL, CAMPINAS (1987). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 214 | 18 | 1 | 1 |
| 97 | i_ETHANOL_WATER_P065.99kPa | GHOSH S., GHOSAL A.B., INDIAN CHEM. ENG. 6, TRANS 70 (1964). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 86 | 11 | 1 | 1 |
| 98 | i_ETHANOL_WATER_P066.66kPa | KIRSCHAUM E., GERSTNER H., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 1, 1 (1939). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 169 | 11 | 1 | 1 |
| 99 | i_ETHANOL_WATER_P066.66kPa_02 | KIRSCHAUM E., GERSTNER F., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 10 (1939). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 131 | 21 | 1 | 1 |
| 100 | i_ETHANOL_WATER_P079.79kPa | SUN R., ZHANG S.L., J. CHEM. ENG. (CHINA) 21 (3), 59 (1993). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 242 | 19 | 1 | 1 |
| 101 | i_ETHANOL_WATER_P079.99kPa | KRAEHNBUHL M.A., MASTER'S THESIS UNI BRASIL, CAMPINAS (1987). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 215 | 18 | 1 | 1 |
| 102 | i_ETHANOL_WATER_P093.99kPa | MACARRON A., REV. REAL. ACAD. CIENC. 53, 607 (1959). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 136-137 | 34 | 1 | 1 |
| 103 | i_ETHANOL_WATER_P094.13kPa | RIUS A., OTERO J.L., MACARRON A., CHEM. ENG. SCI. 10, 288 (1959). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 183 | 12 | 1 | 1 |
| 104 | i_ETHANOL_WATER_P098.07kPa | OTSUKI H., WILLIAMS F.C., CHEM. ENG. PROGR. SYMP. SER. 49, 55 (1953). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 177-178 | 51 | 1 | 1 |
| 105 | i_ETHANOL_WATER_P098.66kPa | KIRSCHAUM E., GERSTNER H., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 1, 1 (1939). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 170 | 11 | 1 | 1 |
| 106 | i_ETHANOL_WATER_P098.66kPa_02 | KIRSCHAUM E., GERSTNER F., Z. VDI BEIH. VERFAHRENSTECHNIK 10 (1939). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 132 | 18 | 1 | 1 |
| 107 | i_ETHANOL_WATER_P099.33kPa | SVOBODA V., HYNEK V., PICK J., COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 33, 2584 (1968). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 189 | 12 | 0 | 1 |
| 108 | i_ETHANOL_WATER_P100.66kPa | JOHNSON A.I., FURTER W.F., CAN. J. TECHNOL. 34, 413 (1957). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 162 | 15 | 1 | 1 |
| 109 | i_ETHANOL_WATER_P100.66kPa_02 | SCHMITT D., THESIS HEIDELBERG 1979. | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 111 | 21 | 1 | 1 |
| 110 | i_ETHANOL_WATER_P101.30kPa | IWAKABE K., KOSUGUE H., FLUID PHASE EQUILIB., 192, 171 (2001). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 196 | 28 | 1 | 1 |
| 111 | i_ETHANOL_WATER_P101.32kPa | ARCE A., MARTINEZ-AGEITOS J., SOTO A., FLUID PHASE EQUILIB. 122, 117 (1996). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 176 | 23 | 1 | 1 |
| 112 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa | BLOOM C. H., CLUMP C.W., KOECKERT A. H., IND. ENG. CHEM. 53, 289 (1961). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 153 | 18 | 1 | 1 |
| 113 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_02 | CAREY J.S., LEWIS W. K., IND. ENG. CHEM. 24, 882 (1932). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 154 | 15 | 1 | 1 |
| 114 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_03 | DALAGER P., CHEM. ENG. DATA 14, 298 (1969). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 156 | 22 | 0 | 1 |
| 115 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_04 | JONES C.A., SCHOENBORN E.M., COLBURN A.P., IND. ENG. CHEM. 35, 666 (1943). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 165 | 11 | 1 | 1 |

| | | | | | | |
|-----|-------------------------------|---|--|-----|---|---|
| 116 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_05 | KOJIMA K., OCHI K., NAKAZAWA Y., INT. CHEM. ENG. 9, 342 (1969). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 171 | 21 | 1 | 1 |
| 117 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_06 | PAUL R.N., J. CHEM. ENG. DATA 21, 165 (1976). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 180 | 13 | 0 | 1 |
| 118 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_07 | RIEDER R.M., THOMPSON A.R., IND. ENG. CHEM. 41, 2905 (1949). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 181 | 34 | 1 | 1 |
| 119 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_08 | STABNIKOV V.N., MATYUSHEV B.Z., PROTSYUK T.B., YUSHCHENKO N.M., PISHCH. PROM. (KIEV) 15, 49 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 184-186 | 126 | 1 | 1 |
| 120 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_09 | STABNIKOV V.N., PROTSYUK T.B., YUSHENKO M., IZV. VYSSH. UCHE. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 149 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 188 | 14 | 1 | 1 |
| 121 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_10 | VAN ZANDJUCKE F., VERHOEYE L., J. APPL. CHEM. BIOTECHNOL. 24, 709 (1974). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 193 | 13 | 0 | 1 |
| 122 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_11 | KOJIMA K., TOCHIGI K., SEKI H., WATASE K., KAGAKU KOGAKU 32, 149 (1968). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 133 | 21 | 1 | 1 |
| 123 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_12 | NOVELLA E.C., TARRASO J.M., AN. REAL. SOC. ESPAN. DE FIS. Y QUIM. 48, 397 (1952). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 138 | 17 | 0 | 1 |
| 124 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_13 | VOSTRIKOVA V.N., AEROV M.E., GUROVICH R.E., SOLOMATINA R.M., ZH. PRIKL. KHIM. 40, 683 (1967). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 154 | 8 | 1 | 0 |
| 125 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_14 | HUGHES H.E., MALONEY J.O., CHEM. ENG. PROG. 48, 192 (1952). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 91 | 19 | 1 | 1 |
| 126 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_15 | KAUER E., BITTRICH H.J., WISS. Z. TECH. HOCHSCH. CHEM. LEUNA-MERSEBURG 5, 329 (1963). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 92 | 9 | 1 | 1 |
| 127 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_16 | MANCZINGER J., TETTAMANTI K., PERIODICA POLYTECH. 10, 183 (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 103 | 7 | 1 | 0 |
| 128 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_17 | PROTSYUK T.B., DEVYATKO V.I., PISHCH. PROM. 10, 72 (1969). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 109 | 14 | 0 | 1 |
| 129 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_18 | RAO C.V., ACHARYA M.V.R., RAO M.N., METALS MINER. REV. 2, 6 (1948-49). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 110 | 9 | 1 | 1 |
| 130 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_19 | CHEN F., ZHU Z., YAO S., J. ZHEJIANG UNIVERSITY 20, 113 (1986). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 179 | 10 | 0 | 1 |
| 131 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_20 | CHOU C.-H., PERNG J.L., LEE M.D., CHEN Y.P., J. CHIN. INST. CHEM. ENG. 18 (6), 393 (1987). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 180 | 15 | 1 | 1 |
| 132 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_21 | CUI Z., LI J., SHIYOU HUAGONG 15 (9), 528 (1986). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 183 | 11 | 1 | 0 |
| 133 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_22 | KURIHARA K., NAKAMICHI M., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 38 (3), 446 (1993). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 204 | 20 | 1 | 1 |
| 134 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_23 | KRAEHEBUEHL M.A., MASTER'S THESIS UNI BRASIL, CAMPINAS (1987). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 216 | 15 | 1 | 1 |
| 135 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_24 | TANG H., ZHANG M., LU X., J. CHEM. ENG. (CHINA) 29 (4), 39 (2001). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 247 | 14 | 0 | 1 |

| | | | | | | |
|-----|-------------------------------|--|---|----|---|---|
| 136 | i_ETHANOL_WATER_P101.33kPa_25 | TANG H., ZHANG M., LU X., J. CHEM. ENG. (CHINA) 29 (4), 39 (2001). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 248 | 14 | 0 | 1 |
| 137 | i_ETHANOL_WATER_P119.99kPa | KRAEHEBUEHL M.A., MASTER'S THESIS UNI BRASIL, CAMPINAS (1987). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 217 | 15 | 1 | 1 |
| 138 | i_ETHANOL_WATER_P287.44kPa | OTHMER D.F., MOELLER W.P., ENGLUND S.W., CHRISTOPHER R.G., IND. ENG. CHEM. 43, 707 (1951). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 139 | 13 | 0 | 1 |
| 139 | i_ETHANOL_WATER_P333.43kPa | OTSUKI H., WILLIAMS F.C., CHEM. ENG. PROGR. SYMP. SER. 49, 55 (1953). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 179 | 21 | 1 | 1 |
| 140 | i_ETHANOL_WATER_P515.02kPa | OTHMER D.F., MOELLER W.P., ENGLUND S.W., CHRISTOPHER R.G., IND. ENG. CHEM. 43, 707 (1951). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 176 | 11 | 0 | 1 |
| 141 | i_ETHANOL_WATER_P666.85kPa | OTSUKI H., WILLIAMS F.C., CHEM. ENG. DATA SERIES 49, 55 (1953). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 141 | 19 | 1 | |
| 142 | i_ETHANOL_WATER_P721.81kPa | OTHMER D.F., MOELLER W.P., ENGLUND S.W., CHRISTOPHER R.G., IND. ENG. CHEM. 43, 707 (1951). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 175 | 11 | 0 | |
| 143 | i_ETHANOL_WATER_T298.14K | PHUTEJA R.C., KOONER Z.S., FENBY D.V., AUSTR. J. CHEM. 32, 2353 (1979). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 108 | 14 | 1 | 1 |
| 144 | i_ETHANOL_WATER_T298.15K | DOBSON H.J.E., J. CHEM. SOC. 2866 (1925). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 125 | 12 | 1 | 1 |
| 145 | i_ETHANOL_WATER_T298.15K_02 | HALL D.J., MASH C.J., PEMBERTON R.C., NPL REPORT CHEM 95, JANUARY 1979 | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 126 | 10 | 1 | 1 |
| 146 | i_ETHANOL_WATER_T298.15K_03 | YAMAMOTO H., TERANO T., NISHI Y., TOKUNAGA J., J. CHEM. ENG. DATA 40 (2), 472 (1995) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 250 | 11 | 1 | 1 |
| 147 | i_ETHANOL_WATER_T312.91K | VREVSKY M.S., ZH. RUSS. FIZ. KHIM. OBSHCH. 42, 1 (1910). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 194 | 18 | 0 | 1 |
| 148 | i_ETHANOL_WATER_T313.15K | MERTL I., COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 37, 366 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 172 | 13 | 1 | 1 |
| 149 | i_ETHANOL_WATER_T323.15K | DULITSKAYA K. A., ZH. OBSHCH. KHIM. 15, 9 (1945). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 161 | 6 | 0 | 1 |
| 150 | i_ETHANOL_WATER_T323.15K_02 | CHOUDYHURY M.K.D., INDIAN J. CHEM. 14A, 553 (1976). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 118 | 14 | 1 | 1 |
| 151 | i_ETHANOL_WATER_T323.15K_03 | NIKOKAYA A.V., ZH. FIS. KHIM. 20, 421 (1946). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 106 | 9 | 0 | 1 |
| 152 | i_ETHANOL_WATER_T327.96K | VREVSKY M.S., ZH. RUSS. FIZ. KHIM. OBSHCH. 42, 1 (1910). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 195 | 11 | 0 | 1 |
| 153 | i_ETHANOL_WATER_T328.15K | MERTL I., COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 37, 366 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 173 | 13 | 1 | 1 |
| 154 | i_ETHANOL_WATER_T328.15K_02 | KURIHARA K., MONOURA T., TAKEDA K., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 40 (3), 679 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 200 | 34 | 1 | 1 |
| 155 | i_ETHANOL_WATER_T333.15K | KURIHARA K., MONOURA T., TAKEDA K., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 40 (3), 679 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 202 | 36 | 1 | 1 |

| | | | | | | |
|-----|--|---|--|----|---|---|
| 156 | i_ETHANOL_WATER_T338.15K | RAO C.V., ACHARYA M.R.V., RAO M.N., TRANS. INDIAN INST. CHEM. ENG. 2, 6 (1948-49). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 147 | 18 | 0 | 1 |
| 157 | i_ETHANOL_WATER_T343.15K | MERTL I., CLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 37, 366 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 174 | 13 | 1 | 1 |
| 158 | i_ETHANOL_WATER_T343.15K_02 | RAO C.V., ACHARYA M.R.V., RAO M.N., TRANS. INDIAN INST. CHEM. ENG. 2, 6 (1948-49). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 148 | 18 | 0 | 1 |
| 159 | i_ETHANOL_WATER_T347.94K | VREISKY M.S., ZH. RUSS. FIZ. KHIM. OBSHC. 42, 1 (1910). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 196 | 14 | 0 | 1 |
| 160 | i_ETHANOL_WATER_T348.15K | RAO C.V., ACHARYA M.R.V., RAO M.N., TRANS. INDIAN INST. CHEM. ENG. 2, 6 (1948-49). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 149 | 9 | 1 | 1 |
| 161 | i_ETHANOL_WATER_T348.15K_02 | NIKOKAYA A.V., ZH. FIZ. KHIM. 20, 421 (1946). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 107 | 7 | 1 | 1 |
| 162 | i_ETHANOL_WATER_T393.15K | KLEINERT TH., BEIH. ZU ANGEW. CHEMIE 46, 18 (1933). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 93 | 21 | 0 | 1 |
| 163 | i_ISOBUTANOL_1-PROPANOL_P101.33kPa | MOZHUKHIN A.S., MITROPOLSKAYA V.A., SERAFIMOV L.A., TORUBAROV A.I., RUDAKOVSKAYA T.S., ZH. FIZ. KHIM. 41, 227 (1967). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 540 | 10 | 1 | 0 |
| 164 | i_ISOBUTANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_P101.30kPa | RESA J.M., GONZALEZ C., GOENAGA J.M., J. CHEM. ENG. DATA 51(1), 1892 (2006) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2K, P. 605 | 23 | 1 | 0 |
| 165 | i_ISOBUTANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T323.15K | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2B, P. 280 | 11 | | 0 |
| 166 | i_ISOBUTANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T333.15K | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2D, P. 354 | 11 | | |
| 167 | i_ISOBUTANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T343.15K | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2D, P. 355 | 11 | | |
| 168 | i_ISOBUTANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T353.15K | UDOVENKO V.V., FRIED T.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1126 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2B, P. 281 | 11 | 1 | |
| 169 | i_ISOBUTANOL_WATER_P101.33kPa | STOCKHARDT J.S., HULL C.M., IND. ENG. CHEM. 23, 1438 (1931). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 440-441 | 36 | 0 | 1 |
| 170 | i_ISOBUTANOL_WATER_P101.33kPa_02 | COLBURN A.P., SCHOENBORN E.M., SHILLING D., IND. ENG. CHEM. 35, 1250 (1943). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 438 | 14 | 0 | 1 |
| 171 | i_ISOBUTANOL_WATER_P101.33kPa_03 | ELLIS S.R.M., GARBETT R.D., IND. EN. CHEM. 52, 385 (1960). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 439 | 14 | 0 | 1 |
| 172 | i_ISOBUTANOL_WATER_P101.33kPa_04 | TONG A., TAN G., SU Y., CHENGDU KEJI DAXUE XUEBAO 4, 23 (1985). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 258 | 16 | 0 | 1 |
| 173 | i_ISOBUTANOL_WATER_P101.33kPa_05 | ZONG Z.-L., YANG X.-H., ZHENG X.-Y., J. CHEM. ENG. JPN. 16, 1 (1983). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 259 | 9 | 0 | 1 |
| 174 | i_ISOBUTANOL_WATER_T308.15K | LVZLOVA R.V., ZAIKO L.N., SUSAREV M.P., ZH. PRIKL. KHIM. (LENNINGRAD) 52, 551 (1979). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 345 | 8 | 1 | 0 |
| 175 | i_METHANOL_1-PROPANOL_P101.33kPa | KOJIMA K., TOCHIGI K., SEKI H., WATASE K., KAGAKU KOGAKU 32, 149 (1968) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 94 | 21 | 1 | 1 |

| | | | | | |
|-----|--|--|---|----|---|
| 176 | i_METHANOL_1- PROPANOL_P101.33kPa_02 | PATLASOV V.P., GRISHUNIN A.V., BALASHOV M.I., OSNOVNOI ORGAN. SINTENZ I NEFEKHM. 8, 103 (1977) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2E, P. 91 | 9 | |
| 177 | i_METHANOL_1- PROPANOL_P101.33kPa_03 | GUELTEKIN N., J. CHEM. ENG. DATA 35(2), 132 (1990) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 171 | 14 | |
| 178 | i_METHANOL_1- PROPANOL_P101.33kPa_04 | KOLSHEKOV V.A., GRUDININA T.A., PAVLENKO T.G., ..., UCH. ZAP. MOSK. INST. TONKOI KHIM. TEKHNOL. 1 (3), 44 (1971) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 172 | 12 | |
| 179 | i_METHANOL_1-PROPANOL_T298.15K | YAMAMOTO H., FUKASE K., SHIBATA J., J. CHEM. ENG. DATA 41(5), 1066 (1996) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 174 | 9 | |
| 180 | i_METHANOL_1-PROPANOL_T333.17K | BERRO CH., DEVRIEUX R., PENELOUX A., J. CHIM. PHYS. -CHIM. BIOL. 72, 1118 (1975). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 92 | 26 | 1 |
| 181 | i_METHANOL_2-METHYL-1-BUTANOL_P101.33kPa | RESA J.M., GONZÁLEZ C., GOENAGA J.M. J. CHEM. ENG. DATA 50, 1570-1575 (2005). | | | 1 |
| 182 | i_METHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_P101.30kPa | RESA J.M., GONZALEZ C., MORADILLO B., RUIZ A., FLUID PHASE EQUILIB. 132, 25 (1997) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 339 | 18 | |
| 183 | i_METHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T323.15K | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 199 | 11 | 0 |
| 184 | i_METHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T333.15K | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 200 | 11 | 0 |
| 185 | i_METHANOL_3-METHYL-1-BUTANOL_T343.15K | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 201 | 11 | 0 |
| 186 | i_METHANOL_ETHANOL_P101.00kPa | JAN D.-S., SHIAU H.-Y., TSAI F.-N., J. CHIN. INST. CHEM. ENG. 25(2), 137 (1994) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 73 | 14 | |
| 187 | i_METHANOL_ETHANOL_P101.32kPa | ARCE A., MARTINEZ-AGEITOS J., RODIL E., SOTO A., FLUID PHASE EQUILIB. 146, 139 (1998) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 67 | 22 | |
| 188 | i_METHANOL_ETHANOL_P101.33kPa | DELZENNE A.O., IND. ENG. CHEM., CHEM. ENG. DATA SER. 3, 224 (1958). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 50 | 8 | 1 |
| 189 | i_METHANOL_ETHANOL_P101.33kPa_02 | KURIHARA K., NAKAMICHI M., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 38(3), 446 (1993) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 76 | 13 | |
| 190 | i_METHANOL_ETHANOL_T298.15K | HALL D.J., MASH C.J., PEMBERTON R.C., NPL REPOR CHEM 95, JANUARY 1979 | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 59 | 11 | 1 |
| 191 | i_METHANOL_ETHANOL_T298.15K_02 | KOONER Z.S., FENBY D.V., AUST. J. CHEM. 33, 1943 (1980) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2E, P. 48 | 16 | |
| 192 | i_METHANOL_ETHANOL_T373.15K | BUTCHER K.L., ROBINSON W.I., J. APPL. CHEM. 16, 289 (1966). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 54 | 10 | 1 |
| 193 | i_METHANOL_ETHANOL_T373.15K_02 | NIESEN V., PALAVRA A., KIDNAY A.J., YESAVAGE V.F., FLUID PHASE EQUILIBRIA 31, 283 (1986) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 77 | 6 | |
| 194 | i_METHANOL_ETHANOL_T393.15K | BUTCHER K.L., ROBINSON W.I., J. APPL. CHEM. 16, 289 (1966). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 55 | 10 | 1 |
| 195 | i_METHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.33kPa | BAKER T.H., FISHER G.T., ROTH J.A., J. CHEM. ENG. DATA 9, 11 (1964). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 61 | 14 | |

| | | | | | |
|-----|---|---|--|----|---|
| 196 | i_METHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.33kPa_02 | CHANDRAMOULI V.V., LADDHA G.S., J. SCI. IND. RESEARCH 21D, 269 (1962). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 62 | 4 | |
| 197 | i_METHANOL_ISOBUTANOL_P101.33kPa | JAENECKE E., Z. PHYS. CHEM. 164, 401 (1933). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 171 | 9 | 0 |
| 198 | i_METHANOL_ISOBUTANOL_T298.15K | POLAK J., MURAKAMI S., LAM V.T., PFLUG H.D., ..., CAN. J. CHEM. 48, 2457 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2C, P. 134 | 14 | 0 |
| 199 | i_METHANOL_ISOBUTANOL_T323.15K | LESTVA T.M., KHRAPKOVA Z.I., ZH. FIZ. KHIM. 46, 612 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 172 | 11 | 0 |
| 200 | i_METHANOL_ISOBUTANOL_T323.15K_02 | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 173 | 11 | 0 |
| 201 | i_METHANOL_ISOBUTANOL_T333.15K | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 174 | 11 | 1 |
| 202 | i_METHANOL_ISOBUTANOL_T343.15K | UDOVENKO V.V., FRID T.S.B., ZH. FIZ. KHIM. 22, 1135 (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 175 | 11 | 1 |
| 203 | i_METHANOL_WATER_P008.00kPa | OLEVSKY V.M., GOLUBEV I.F., TR. GIAP., VYP. 6, 45 (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 61 | 12 | 0 |
| 204 | i_METHANOL_WATER_P026.66kPa | OLEVSKY V.M., GOLUBEV I.F., TR. GIAP., VYP. 6, 45 (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 63 | 12 | 0 |
| 205 | i_METHANOL_WATER_P026.66kPa_02 | OTHMER D.F., BENENATI R.F., IND. ENG. CHEM. 37, 299 (1945). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 66 | 11 | 1 |
| 206 | i_METHANOL_WATER_P046.66kPa | OLEVSKY V.M., GOLUBEV I.F., TR. GIAP., VYP. 6, 45 (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 64 | 12 | 1 |
| 207 | i_METHANOL_WATER_P046.66kPa_02 | OTHMER D.F., BENENATI R.F., IND. ENG. CHEM. 37, 299 (1945). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 67 | 11 | 1 |
| 208 | i_METHANOL_WATER_P066.66kPa | OTHMER D.F., BENENATI R.F., IND. ENG. CHEM. 37, 299 (1945). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 68 | 11 | 1 |
| 209 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa | BREDIG G., BAVER R., Z. PHYS. CHEM. 130, 1 (1927). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 40 | 16 | 0 |
| 210 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_02 | DUNLOP J.G., M. S. THESIS BROOKLYN POLYTECHN. INST., (1948). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 47 | 17 | 1 |
| 211 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_03 | GREEN S.I., VENNEN R.E., IND. ENG. CHEM. 47, 103 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 48 | 12 | 1 |
| 212 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_04 | HUGES H.E., MALONEY J.O., CHEM. ENG. PROGR. 48, 192 (1952). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 52 | 14 | 1 |
| 213 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_05 | KOHOUTOVA J., SUSKA J., NOVAK J.P., PICK J., COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 35, 3210 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 53 | 15 | 1 |
| 214 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_06 | MARIPURI V.O., RATCLIFF G.A., J. CHEM. ENG. DATA 17, 366 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 54 | 16 | 1 |
| 215 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_07 | OCON J., REBOLLEDA F., AN. REAL. SOC. ESPAN. DE FIS. Y QUIM. 54B (7-8), 525 (1958). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 58-59 | 34 | 1 |

| | | | | | | |
|-----|--------------------------------|---|--|----|---|---|
| 216 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_08 | OCON J., TABOADA C., AN. REAL. SOC. ESPAN. DE FIS. Y QUIM. 55B(3), 255 (1959). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 60 | 27 | 1 | 1 |
| 217 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_09 | OLEVSKY V.M., GOLUBEV I.F., TR. GIAP., VYP. 6, 45 (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 65 | 12 | 1 | 1 |
| 218 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_10 | OTHMER D.F., BENENATIR.F., IND. ENG. CHEM. 37, 299 (1945). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 69 | 11 | 1 | 1 |
| 219 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_11 | RAMALHO R.S., TILLER F.M., JAMES W.J., BUNCH D.W., IND. ENG. CHEM. 53, 895 (1961). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 71 | 21 | 1 | 1 |
| 220 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_12 | USHIDA S., OGAWA S., HIRATA M., SHIMADA Y., SCHIMOKAWA S., KAGAKU KIKAI CHEM. ENG. 17, 191 (193). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 74 | 13 | 1 | 1 |
| 221 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_13 | VAN ZANDUJCKE F., VERHOEYE L., J. APPL. CHEM. BIOTECHNOL. 24, 709 (1974). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 75 | 14 | 1 | 1 |
| 222 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_14 | VERHOEYE L., SCHEPPER H. DE. J. APPL. CHEM. BIOTECHN. 23, 607 (1973). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 76 | 19 | 1 | 1 |
| 223 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_15 | KOJIMA K., TOCHIGI K., SEKI H., WATASE K., KAGAKU KOGAKU 32, 149 (1968). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 53 | 21 | 1 | 1 |
| 224 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_16 | NOVELLA E.C., TARRASO J.M., AN. REAL. SOC. ESPAN. DE FIS. Y QUIM. 48, 397 (1952). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 55 | 16 | 1 | 1 |
| 225 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_17 | SWAMI D.R., RAO V.N.K., RAO M.N., TRANS. INDIAN INST. CHEM. ENGRS. 9, 32 (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 58 | 12 | 1 | 1 |
| 226 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_18 | UCHIDA S., KATO H., J. SOC. CHEM. IND. JAP. 37, SUPPL. 525 (1934). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 61 | 29 | 0 | 1 |
| 227 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_19 | KURIHARA K., NAKAMICHI M., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 38 (3), 446 (1993). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 80 | 22 | 1 | 1 |
| 228 | i_METHANOL_WATER_P101.33kPa_20 | OCHI K., KOJIMA K., KAGAKU KOGAKU 35, 583 (1971). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 88 | 33 | 1 | 1 |
| 229 | i_METHANOL_WATER_P303.98kPa_01 | HIRATA M., OHE S., NAGAHAMA K., COMPUTER AIDED DATA BOOK OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA, ELSEVIER (1975). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 50 | 22 | 0 | 1 |
| 230 | i_METHANOL_WATER_P303.98kPa_02 | HIRATA M., SUDA S., KAGAKU KOGAKU 31, 759 (1967). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 50 | 10 | 0 | 1 |
| 231 | i_METHANOL_WATER_P427.43kPa | SWAMI D.R., RAO V.N.K., RAO M.N., TRANS. INDIAN INST. CHEM. ENGRS. 9, 32 (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 59 | 12 | 0 | 1 |
| 232 | i_METHANOL_WATER_P506.63kPa | HIRATA M., OHE S., NAGAHAMA K., COMPUTER AIDED DATA BOOK OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA, ELSEVIER (1975). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 51 | 22 | 0 | 1 |
| 233 | i_METHANOL_WATER_T298.14K | KOONER Z.S., PHUTELA R.C., FENBY D.V., AUST. J. CHEM. 33, 9 (1980). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 29 | 14 | 1 | 1 |
| 234 | i_METHANOL_WATER_T298.15K | BUTLER A.V., THOMSON D.W., MCLENNAN W.N., J. CHEM. SOC. (LONDON) 1933, 674. | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 42 | 10 | 1 | 0 |
| 235 | i_METHANOL_WATER_T298.15K_02 | HALL D.J., MASH C.J., PEMBERTON R.C., NPL REPORT CHEM 95, JANUARY 1979. | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 49 | 10 | 1 | 0 |

| | | | | | | |
|-----|------------------------------|---|--|----|---|---|
| 236 | i_METHANOL_WATER_T298.15K_03 | BADER, M.S.H., GASEM K.A.M., CHEM. ENG. COMMUN. 140, 41 (1996). | DECHEMA, CHEMISTRY DATASERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 58 | 10 | 1 | 0 |
| 237 | i_METHANOL_WATER_T308.15K | MC GLASHAN M.L., WILLIAMSON A.G., J. CHEM. ENG. DATA 21, 196 (1976). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 55 | 14 | 0 | 1 |
| 238 | i_METHANOL_WATER_T313.05K | RATCLIFF G.A., CHAO K.C., CAN. J. CHEM. ENG. 47, 148 (1969). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 72 | 10 | 1 | 1 |
| 239 | i_METHANOL_WATER_T313.05K_02 | WREWSKY M., Z. PHYS. CHEM. 81, 1 (1913). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 32 | 12 | 0 | 0 |
| 240 | i_METHANOL_WATER_T318.15K | YAO J., LI H., HAN S., FLUID PHASE EQUILIB. 162, 253 (1999). | DECHEMA, CHEMISTRY DATASERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 98 | 11 | 1 | 1 |
| 241 | i_METHANOL_WATER_T322.91K | BREDIG G., BAYER R., Z. PHYS. CHEM. 130, 1 (1927). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 39 | 12 | 0 | 1 |
| 242 | i_METHANOL_WATER_T323.15K | MC GLASHAN M.L., WILLIAMSON A.G., J. CHEM. ENG. DATA 21, 196 (1976). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 56 | 13 | 1 | 0 |
| 243 | i_METHANOL_WATER_T323.15K_02 | KURIHARA K., MINOURA T., TAKEDA K., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 40 (3), 679 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 77 | 14 | 1 | 1 |
| 244 | i_METHANOL_WATER_T328.15K | KURIHARA K., MINOURA T., TAKEDA K., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 40 (3), 679 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 78 | 20 | 1 | 1 |
| 245 | i_METHANOL_WATER_T333.15K | BROUL M., HLAVATY K., LINEK J., COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 34, 3428 (1969). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 41 | 12 | 1 | 1 |
| 246 | i_METHANOL_WATER_T333.15K_02 | KURIHARA K., MINOURA T., TAKEDA K., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 40 (3), 679 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 79 | 18 | 1 | 1 |
| 247 | i_METHANOL_WATER_T333.15K_03 | LEE M.-J., CHEN S.-L., KANG C.H., LIN H.-M., IND. ENG. CHEM. RES. 39 (11), 4383 (2000). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 82 | 8 | 1 | 1 |
| 248 | i_METHANOL_WATER_T338.15K | MC GLASHAN M.L., WILLIAMSON A.G., J. CHEM. ENG. DATA 21, 196 (1976). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 57 | 12 | 1 | 0 |
| 249 | i_METHANOL_WATER_T338.15K_02 | NAGATANI M., FUGINO K., FUKUOKA DAIGAKU KOGAKU SHUHO 64, 147 (2000). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 85 | 38 | 1 | 0 |
| 250 | i_METHANOL_WATER_T343.15K | NAGATANI M., FUGINO K., FUKUOKA DAIGAKU KOGAKU SHUHO 64, 147 (2000). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 87 | 14 | 1 | 0 |
| 251 | i_METHANOL_WATER_T353.15K | BAO Z., LIU M., YANG J., WANG N., J. CHEM. IND. ENG. (CHINA) 46 (2), 230 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATASERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 59 | 9 | 1 | 0 |
| 252 | i_METHANOL_WATER_T373.15K | REAMER H.H., SAGE B.H., LACEY W.N., IND. ENG. CHEM. 44, 609 (1952). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 73 | 16 | 1 | 0 |
| 253 | i_METHANOL_WATER_T373.15K_02 | BAO Z., LIU M., YANG J., WANG N., J. CHEM. IND. ENG. (CHINA) 46 (2), 230 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATASERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 60 | 9 | 1 | 0 |
| 254 | i_METHANOL_WATER_T373.15K_03 | GRISWOLD J., WONG S.Y., CHEM. ENG. PROG. SYMP. SER., 48 (1952) 3, 18 | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 6, P. 730 | 16 | | |
| 255 | i_METHANOL_WATER_T423.15K | GRISWOLD J., WONG S.Y., CHEM. ENG. PROG. SYMP. SER., 48 (1952) 3, 18 | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 6, P. 730 | 14 | | |

| | | | | | |
|-----|--|---|---|----|-----|
| 256 | i_METHANOL_WATER_T473.15K | GRISWOLD J., WONG S.Y., CHEM. ENG. PROG. SYMP. SER., 48 (1952) 3, 18 | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 6, P. 730 | 15 | |
| 257 | i_METHANOL_WATER_T523.15K | GRISWOLD J., WONG S.Y., CHEM. ENG. PROG. SYMP. SER., 48 (1952) 3, 18 | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 6, P. 730 | 11 | |
| 258 | i_WATER_3-METHYL-1-BUTANOL_P101.33kPa | ANDIAPPAN A., MC LEAN A. Y., ADVAN. CHEM. SER. 115, 93 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 382 | 16 | 0 1 |
| 259 | i_WATER_3-METHYL-1-BUTANOL_P101.33kPa_02 | CHO T-H., OCHI K., KOGIMA K., KAGAKU KOGAKU KONBUNSHU 10, 181 (1984). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 307 | 31 | 0 1 |
| 260 | i_WATER_3-METHYL-1-BUTANOL_P101.33kPa_03 | ZONG Z.-L., YANG X.-H., ZHENG X.-Y., J. CHEM. ENG. JPN. 16, 1 (1983). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 308 | 8 | 0 0 |
| 261 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P001.33kPa | SOKOLOV N.M., TSYGANKOVA L.N., ZHAVORONKOV N.M., TEOR. OSN. KHIM. TEKHNOL. 5, 900 (1971). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 201 | 15 | |
| 262 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P003.33kPa | SOKOLOV N.M., TSYGANKOVA L.N., ZHAVORONKOV N.M., TEOR. OSN. KHIM. TEKHNOL. 5, 900 (1971). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 202 | 12 | |
| 263 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P006.67kPa | SOKOLOV N.M., TSYGANKOVA L.N., ZHAVORONKOV N.M., TEOR. OSN. KHIM. TEKHNOL. 5, 900 (1971). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 203 | 12 | |
| 264 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P013.33kPa | SOKOLOV N.M., TSYGANKOVA L.N., ZHAVORONKOV N.M., TEOR. OSN. KHIM. TEKHNOL. 5, 900 (1971). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 204 | 12 | |
| 265 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P026.66kPa | ROSCHE T., FIZ REPORT 3301 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 283 | 19 | 1 0 |
| 266 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P030.40kPa | TRIMBLE H.M., POTTS W., IND. ENG. CHEM. 27, 66 (1935). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 170 | 24 | 1 1 |
| 267 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P057.33kPa | TRIMBLE H.M., POTTS W., IND. ENG. CHEM. 27, 66 (1935). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 171 | 20 | 0 1 |
| 268 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa | KAMIHAMA N. et al. J. CHEM. ENG. DATA 57, 339-344 (2012) | | 21 | 1 |
| 269 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101.33kPa | KIREEV, V.A., POPOV A.A., ZH. PRIKL. KHIM. 7, 489 (1934). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 200 | 13 | |
| 270 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T343.15K | CHIAVONE-FILHO O., PROUST P., RASMUSSEN P., J. CHEM. ENG. DATA 38 (1), 128 (1993). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 275 | 18 | 1 0 |
| 271 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T363.15K | CHIAVONE-FILHO O., PROUST P., RASMUSSEN P., J. CHEM. ENG. DATA 38 (1), 128 (1993). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 276 | 22 | 1 0 |
| 272 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T371.15K | LANCIA A., MUSMARRA D., PEPE F., J. CHEM. ENG. JPN. 29 (3), 449 (1996). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 279 | 12 | 1 0 |
| 273 | i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T395.15K | LANCIA A., MUSMARRA D., PEPE F., J. CHEM. ENG. JPN. 29 (3), 449 (1996). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 280 | 16 | 1 1 |
| 274 | i_WATER_GLYCEROL_P001.33kPa | SOKOLOV N.M., TSYGANKOVA L.N., ZHAVORONKOV N.M., KHIM. PROM. (MOSCOW) 48, 96 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 343 | 10 | |
| 275 | i_WATER_GLYCEROL_P003.33kPa | SOKOLOV N.M., TSYGANKOVA L.N., ZHAVORONKOV N.M., KHIM. PROM. (MOSCOW) 48, 96 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 344 | 10 | |

| | | | | | |
|-----|---|--|--|----|---|
| 276 | i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa | CHU J.C., WANG S.L., LEVY S.L., PAUL R., VAPOR LIQUID EQUILIBRIUM DATA, PUBLISHED BY EDWARDS J.W. MICHIGAN (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 339 | 17 | |
| 277 | i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa_02 | SOKOLOV N.M., TSYGANKOVA L.N., ZHAVORONKOV N.M., KHIM. PROM. (MOSCOW) 48, 96 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 345 | 11 | |
| 278 | i_WATER_GLYCEROL_P008kPa | STEDMANN D.F., TRANS. FARADAY SOC. 24, 289 (1928). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 347 | 15 | |
| 279 | i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa | CHU J.C., WANG S.L., LEVY S.L., PAUL R., VAPOR LIQUID EQUILIBRIUM DATA, PUBLISHED BY EDWARDS J.W. MICHIGAN (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 340 | 14 | |
| 280 | i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_02 | SOKOLOV N.M., TSYGANKOVA L.N., ZHAVORONKOV N.M., KHIM. PROM. (MOSCOW) 48, 96 (1972). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 346 | 10 | |
| 281 | i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_03 | RHO S.-G., KANG C.-H., J. KOREAN IND. ENG. CHEM. 8 (6), 893 (1997). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 478 | 19 | 1 |
| 282 | i_WATER_GLYCEROL_P021.33kPa | STEDMANN D.F., TRANS. FARADAY SOC. 24, 289 (1928). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 348 | 14 | |
| 283 | i_WATER_GLYCEROL_P033.33kPa | CHU J.C., WANG S.L., LEVY S.L., PAUL R., VAPOR LIQUID EQUILIBRIUM DATA, PUBLISHED BY EDWARDS J.W. MICHIGAN (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 341 | 16 | |
| 284 | i_WATER_GLYCEROL_P034.66kPa | STEDMANN D.F., TRANS. FARADAY SOC. 24, 289 (1928). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 349 | 13 | |
| 285 | i_WATER_GLYCEROL_P048.00kPa | STEDMANN D.F., TRANS. FARADAY SOC. 24, 289 (1928). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 350 | 12 | |
| 286 | i_WATER_GLYCEROL_P061.33kPa | STEDMANN D.F., TRANS. FARADAY SOC. 24, 289 (1928). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 351 | 11 | |
| 287 | i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa | CHU J.C., WANG S.L., LEVY S.L., PAUL R., VAPOR LIQUID EQUILIBRIUM DATA, PUBLISHED BY EDWARDS J.W. MICHIGAN (1956). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 342 | 16 | |
| 288 | i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa_02 | RHO S.-G., KANG C.-H., J. KOREAN IND. ENG. CHEM. 8 (6), 893 (1997). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1C, P. 480 | 17 | 1 |
| 289 | i_WATER_GLYCEROL_P074.66kPa | STEDMANN D.F., TRANS. FARADAY SOC. 24, 289 (1928). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 352 | 11 | |
| 290 | i_WATER_GLYCEROL_P087.99kPa | STEDMANN D.F., TRANS. FARADAY SOC. 24, 289 (1928). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 353 | 10 | |
| 291 | i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa | CHEN D.H.T., THOMPSON A.R., J. CHEM. ENG. DATA 15, 471 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 338 | 16 | |
| 292 | i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa_02 | STEDMANN D.F., TRANS. FARADAY SOC. 24, 289 (1928). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 354 | 11 | |
| 293 | i_ter_ETHANOL_1-PROPANOL_WATER_P101.33kPa | OCHI K., KOJIMA K., KAGAKU KOGAKU 33, 352 (1969). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 606-607 | 51 | |
| 294 | i_ter_ETHANOL_WATER_1-PROPANOL_P066.70kPa | MISHIMA K., MIYAKE A., MATSUYAMA K., SUGINO J., ..., KAGAKU KOGAKU RONBUNSHUN 21 (2), 397 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1D, P. 338 | 10 | |
| 295 | i_ter_ETHANOL_WATER_1-PROPANOL_P101.33kPa | KHARIN S.E., PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., J. APPL. CHEM. 43, 2036 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 605 | 26 | |

| | | | | | |
|-----|---|---|---|----|--|
| 296 | i_ter_ETHANOL_WATER_1- PROPANOL_P101.33kPa_02 | KOSHELKOV V.A., GRUDININA T.A., PAVLENKO T.A., ..., UCH. ZAP. MOSK. INST. TONKOI KHIM. TEKHNOL. 1, 44 (1971). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 465 | 17 | |
| 297 | i_ter_ETHANOL_WATER_1- PROPANOL_T323.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 122 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 466 | 26 | |
| 298 | i_ter_ETHANOL_WATER_1- PROPANOL_T343.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 122 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 467 | 26 | |
| 299 | i_ter_ETHANOL_WATER_1- PROPANOL_T363.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 122 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 468 | 26 | |
| 300 | i_ter_ETHANOL_WATER_1- PROPANOL_T383.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 122 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 469 | 26 | |
| 301 | i_ter_ETHANOL_WATER_1- PROPANOL_T403.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 122 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 470 | 26 | |
| 302 | i_ter_ETHANOL_WATER_3-METHYL-1- BUTANOL_P101.33kPa | OSIPENKO A.A., ARTYUKHOV V.G., KISELEV N.P., FERMENT. SPRIT. PROM. 6, 35 (1973). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1D, P. 361 | 10 | |
| 303 | i_ter_ETHANOL_WATER_ISOBTANO L_P101.33kPa | KHARIN S.E., PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., J. APPL. CHEM. 44, 127 (1971). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 632 | 25 | |
| 304 | i_ter_ETHANOL_WATER_ISOBTANO L_P101.33kPa_02 | SUSKA J., HOLUB R., VONKA P., PICK J., COLLECT. CZECH. CHEM. COMMUN. 35, 385 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 633 | 12 | |
| 305 | i_ter_ETHANOL_WATER_ISOBTANO L_T323.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 123 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 487 | 25 | |
| 306 | i_ter_ETHANOL_WATER_ISOBTANO L_T343.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 123 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 488 | 25 | |
| 307 | i_ter_ETHANOL_WATER_ISOBTANO L_T363.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 123 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 489 | 25 | |
| 308 | i_ter_ETHANOL_WATER_ISOBTANO L_T383.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 123 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 490 | 25 | |
| 309 | i_ter_ETHANOL_WATER_ISOBTANO L_T403.15K | PERELYGIN V.M., REMIZOV G.P., KHARIN S.E., IZV. VYSSH. UCHEBN. ZAVED. PISHCH. TEKHNOL. 1, 123 (1970). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1B, P. 491 | 25 | |

| | | | | |
|-----|---|---|---|----|
| 310 | i_ter_METHANOL_1- PROPANOL_WATER_P101.33kPa | OCHI K., KOJIMA K., KAGAKU KOGAKU 33, 325 (1969). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 571-572 | 53 |
| 311 | i_ter_METHANOL_1- PROPANOL_WATER_P101.33kPa_02 | OCHI K., KOJIMA K., KAGAKU KOGAKU 33, 352 (1969) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 502 | 53 |
| 312 | i_ter_METHANOL_ETHANOL_1- PROPANOL_P101.33kPa | HIRATA M., MATSUBAYASHI T., KAGAKU KOGAKU 30, 29 (1966). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2A, P. 620-621 | 45 |
| 313 | i_ter_METHANOL_ETHANOL_1- PROPANOL_T333.15K | NAGATA I., TAMURA K., MIYAI K., FLUID PHASE EQUILIB. 170, 37 (2000) | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 2G, P. 598 | 23 |
| 314 | i_ter_METHANOL_ETHANOL_WATER_P101.33 kPa | DELZENNE A. O., IND. ENG. CHEM., CHEM. ENG. DATA SER. 3, 224 (1958). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 562 | 20 |
| 315 | i_ter_METHANOL_ETHANOL_WATER_P101.33 kPa_02 | DELZENNE A. O., IND. ENG. CHEM., CHEM. ENG. DATA SER. 3, 224 (1958). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 563 | 8 |
| 316 | i_ter_METHANOL_ETHANOL_WATER_P101.33 kPa_03 | HUGES H.E., MALONEY J.O., CHEM. ENG. PROGR. 48, 192 (1952). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1, P. 564 | 14 |
| 317 | i_ter_METHANOL_ETHANOL_WATER_P101.33 kPa_04 | KURIHARA K., NAKAMICHI M., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 38 (3), 446 (1993). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1D, P. 259 | 41 |
| 318 | i_ter_METHANOL_ETHANOL_WATER_T328.15 K | KURIHARA K., MINOURA T., TAKEDA K., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 40 (3), 679 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1D, P. 255 | 39 |
| 319 | i_ter_METHANOL_ETHANOL_WATER_T333.15 K | KURIHARA K., MINOURA T., TAKEDA K., KOJIMA K., J. CHEM. ENG. DATA 40 (3), 679 (1995). | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1D, P. 257 | 43 |
| 320 | i_ter_WATER_METHANOL_ETHANOL_T298.15 K | HALL D.J., MASH C.J., PEMBERTON R.C., NPL REPORT CHEM 95, JANUARY 1979. | DECHEMA, CHEMISTRY DATA SERIES, VOL. 1, PART 1A, P. 494 | 37 |
| 321 | i_ter_ETHANOL_WATER_GLYCEROL_P101.33k Pa | SOUZA, W.L.R.; et al., J CHEM THERMO.67., 106-111, 2013. | | 21 |
| 322 | i_ter_ETHANOL_WATER_GLYCEROL_P101.33k Pa_02 | SOUZA, W.L.R.; et al., J CHEM THERMO.67., 106-111, 2013. | | 21 |
| 323 | i_ter_ETHANOL_WATER_GLYCEROL_P101.33k Pa_03 | SOUZA, W.L.R.; et al., J CHEM THERMO.67., 106-111, 2013. | | 21 |
| 324 | i_ter_ETHANOL_WATER_GLYCEROL_P101.33k Pa_04 | ZHANG, L., YANG, B., ZHANG, W. J CHEM ENG DATA 60(6), 1892-1899, 2015. | | |
| 325 | i_ter_ETHANOL_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P 101.33kPa | KAMIHAMA N. et al. J. CHEM. ENG. DATA 57, 339-344 (2012) | | 33 |

*TESTE 1: teste ponto-a-ponto de van Ness, Byer e Gibbs (1973)²² na versão de Fredenslund, Gmehling e Rasmussen (1977) de acordo com o DECHEMA.; **TESTE 2: teste da integral ou de área de Redlich-Kister(1948)²³ e Herington (1947)²⁴, 1951²⁵) de acordo com o DECHEMA.

Fonte: elaborada pela autora.

²² van Ness, H.C.; Byer, S.M.; Gibbs, R.E. *AIChE J*, v.19, p.238, 1973.

²³ Redlich, O.; Kister, A.T., *Ind. Eng. Chem.*, v.40, p.345, 1948.

²⁴ Herington, E.F.G. *Nature*, v.160, p.610, 1947.

²⁵ Herington, E.F.G. *J. Inst Petrol.*, v.37, p.457, 1951.

Tabela 28. Dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo furfural e HMF.

| Sistema | T/K | P/bar | x_1 (molar) | y_1 (molar) |
|----------------------------|--------|---------------------|-------------------|--|
| furfural-água ¹ | 370,75 | 0,946 | 0,0050 | 0,0108 |
| furfural-água ¹ | 370,15 | 0,946 | 0,0120 | 0,0302 |
| furfural-água ¹ | 369,45 | 0,946 | 0,0233 | 0,0508 |
| HMF-etanol ² | 351,10 | 0,9934 | 0,0033 | $9 \cdot 10^{-6}$ |
| HMF-etanol ² | 350,99 | 0,9851 | 0,0069 | $1,7 \cdot 10^{-5}$ |
| HMF-água ² | 372,24 | 0,9870 | 0,0007 | $7 \cdot 10^{-6}$ |
| HMF-água ² | 371,76 | 0,9700 | 0,0011 | $1,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Precisão | 0,01 | 0,001(1); 0,0001(2) | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ (1); $1 \cdot 10^{-6}$ (2) |

Fonte: Dados experimentais de: (1) Sunder e Prasad (2003) e (2) Kato et al. (2006).

Tabela 29. Dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas eletrolíticos.

| Sistema | Referência | n. pontos |
|--|-------------------------|-----------|
| i_salt_ETHANOL_WATER_CACL2_P101.33kPa | Nishi (1975) | 12 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_CACL2_P101.33kPa_02 | Ciparis(1966) | 48 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P101.33kPa | Ciparis(1966) | 13 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P101.06kPa | Burns e Furter (1979) | 20 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.66kPa | Meranda e Furter (1966) | 4 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.41kPa | Schmitt (1979) | 16 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.51kPa | Schmitt (1979) | 15 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.41kPa_02 | Schmitt (1979) | 17 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.69kPa | Schmitt (1979) | 12 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.74kPa | Schmitt (1979) | 12 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.87kPa | Schmitt (1979) | 12 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.97kPa | Schmitt (1979) | 11 |
| i_salt_ETHANOL_WATER_KACE_P100.58kPa | Schmitt (1979) | 6 |

Fonte: elaborada pela autora.

APÊNDICE E – RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO

PROBLEMA 1

Tabela 30. Vetor de parâmetros do modelo UNIDMD resultante da otimização para o problema 1.

| Parâmetro | Original | Problema 1 – Estratégia 1 | Problema 1 – Estratégia 2 – Etapa 2 |
|------------------|----------|---------------------------|-------------------------------------|
| Rk:1010:CH2 | 0,6325 | 1,25574 | 3,1520 |
| Rk:1015:CH3 | 0,6325 | 6,00E-05 | 0,0030 |
| Rk:1200:OH(P) | 1,2302 | 5 | 1,2956 |
| Rk:1005:CH | 0,6325 | 4,97826 | 3,1520 |
| Rk:2500:(CH2OH)2 | 2,088 | 5 | 3,1520 |
| Rk:1300:H2O | 1,7334 | 1,29291 | 3,1513 |
| Rk:1210:OH(S) | 1,063 | 6,00E-05 | 3,1520 |
| Rk:1250:CH3OH | 0,8585 | 5 | 2,2865 |
| Qk:1010:CH2 | 0,7081 | 2,33252 | 0,0090 |
| Qk:1015:CH3 | 1,0608 | 6,00E-05 | 0,2520 |
| Qk:1200:OH(P) | 0,8927 | 0,213247 | 0,0090 |
| Qk:1005:CH | 0,3554 | 5 | 0,0090 |
| Qk:2500:(CH2OH)2 | 2,4 | 3,95121 | 0,0090 |
| Qk:1300:H2O | 2,4561 | 0,54463 | 0,0090 |
| Qk:1210:OH(S) | 0,8663 | 6,00E-05 | 0,8175 |
| Qk:1250:CH3OH | 0,9938 | 5 | 0,0090 |
| Aij:1,2 | 2777 | -2539,57 | 3416,6300 |
| Aij:1,10 | 897,7 | -4999,9 | 3416,6300 |
| Aij:1,4 | 1391,3 | 5000 | 3416,6300 |
| Aij:1,3 | 2409,4 | 5000 | -1857,7800 |
| Aij:2,1 | 1606 | -4999,9 | 3416,6300 |
| Aij:2,10 | 499,8 | 5000 | -1857,7800 |
| Aij:2,4 | -801,9 | -4999,9 | -1857,7800 |
| Aij:2,3 | 346,31 | -4999,9 | -1857,7800 |
| Aij:10,1 | 28,17 | -4999,9 | 3416,6300 |
| Aij:10,2 | -468,8 | 5000 | -1857,7800 |
| Aij:10,4 | -368,8 | -2032,95 | 3416,6300 |
| Aij:10,3 | 0 | 5000 | -1857,7800 |
| Aij:4,1 | -17,253 | -4999,9 | 3416,6300 |
| Aij:4,2 | 1460 | 5000 | -1857,7800 |
| Aij:4,10 | 372,5 | -3664,28 | 3416,6300 |
| Aij:4,3 | -524,3 | 5000 | -1857,7800 |
| Aij:3,1 | 82,593 | 5000 | 3416,6300 |
| Aij:3,2 | -1218,2 | -4327,17 | 3416,6300 |
| Aij:3,10 | 0 | -3541,76 | -1857,7800 |
| Aij:3,4 | -328,5 | -3578,25 | -1857,7800 |

sendo: 1: CHn; 2: OH; 3: CH3OH; 4: H2O; 10: (CH2OH)2;

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 30. Vetor de parâmetros do modelo UNIDMD resultante da otimização para o problema 1.

| Parâmetro | Original | Problema 1 – Estratégia 1 | Problema 1 – Estratégia 2 – Etapa 2 |
|-----------|----------|---------------------------|-------------------------------------|
| Bij:1,2 | -4,674 | -49,999 | -8,4516 |
| Bij:1,10 | 0 | -49,999 | -15,9364 |
| Bij:1,4 | -3,6156 | -11,9082 | -15,9364 |
| Bij:1,3 | -3,0099 | -31,6398 | -15,9364 |
| Bij:2,1 | -4,746 | -49,999 | -15,9364 |
| Bij:2,10 | -2,41 | 36,7712 | -15,9364 |
| Bij:2,4 | 3,824 | 50 | 20,9836 |
| Bij:2,3 | -2,4583 | 50 | -15,9364 |
| Bij:10,1 | 0 | -49,999 | -15,9364 |
| Bij:10,2 | 2,421 | 34,7538 | 20,9836 |
| Bij:10,4 | 0,7775 | 50 | -15,9364 |
| Bij:10,3 | 0 | 50 | 20,9836 |
| Bij:4,1 | 0,8389 | -47,9805 | 20,9836 |
| Bij:4,2 | -8,673 | 5,57531 | -15,9364 |
| Bij:4,10 | -0,9091 | -49,999 | 20,9836 |
| Bij:4,3 | 4,6065 | 50 | 20,9836 |
| Bij:3,1 | -0,4858 | -49,1861 | -15,9364 |
| Bij:3,2 | 9,7928 | 50 | 20,9836 |
| Bij:3,10 | 0 | -49,999 | -15,9364 |
| Bij:3,4 | 1,0823 | -49,999 | -15,9364 |
| Cij:1,2 | 0,00155 | 0,5 | -0,0225 |
| Cij:1,10 | 0 | 0,5 | -0,0225 |
| Cij:1,4 | 0,00114 | -0,276493 | 0,0228 |
| Cij:1,3 | 0 | -0,49999 | -0,0225 |
| Cij:2,1 | 0,00092 | 0,5 | 0,0228 |
| Cij:2,10 | 0 | -0,34672 | -0,0225 |
| Cij:2,4 | -0,0075 | -0,49999 | -0,0225 |
| Cij:2,3 | 0,00293 | 0,490385 | -0,0225 |
| Cij:10,1 | 0 | -0,492148 | -0,0225 |
| Cij:10,2 | 0 | -0,49999 | 0,0228 |
| Cij:10,4 | 0 | -0,247099 | 0,0228 |
| Cij:10,3 | 0 | -0,49999 | 0,0058 |
| Cij:4,1 | 0,0009 | -0,49999 | -0,0225 |
| Cij:4,2 | 0,01641 | -0,49999 | -0,0225 |
| Cij:4,10 | 0 | 0,5 | 0,0228 |
| Cij:4,3 | -0,004 | -0,49999 | 0,0228 |
| Cij:3,1 | 0 | 0,5 | 0,0228 |
| Cij:3,2 | -0,0162 | -0,49999 | -0,0225 |
| Cij:3,10 | 0 | 0,45056 | 0,0228 |
| Cij:3,4 | -0,0022 | -0,49999 | 0,0228 |

sendo: 1: CHn; 2: OH; 3: CH3OH; 4: H2O; 10: (CH2OH)2;

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 31. Vetor de parâmetros do modelo F-SAC resultante da otimização para o problema 1.

| Parâmetro | Original | Problema 1 – Estratégia 1 | Problema 1 – Estratégia 2 – Etapa 2 |
|--------------------|----------|---------------------------|-------------------------------------|
| Rk:1:CH3 | 46,689 | 100 | 38,0882 |
| Rk:2:CH2 | 24,639 | 0,00101 | 3,2376 |
| Rk:115:CH2OH | 31,8025 | 76,9991 | 0,0008 |
| Rk:3:CH | -0,53 | 0,00101 | 0,0008 |
| Rk:16:H2O | 14,1837 | 100 | 0,0008 |
| Rk:215:CHOH | 10,9874 | 100 | 23,4344 |
| Rk:15:CH3OH | 55,2165 | 100 | 0,0008 |
| Qkzero:1:CH3 | 7,33825 | 0,00101 | 0,0241 |
| Qkzero:2:CH2 | 8,84197 | 0,00101 | 11,5791 |
| Qkzero:115:CH2OH | 8,30964 | 4,9258 | 0,0241 |
| Qkzero:3:CH | 4,69476 | 17,0897 | 32,2541 |
| Qkzero:16:H2O | 12,1635 | 100 | 4,9550 |
| Qkzero:215:CHOH | 4,71986 | 59,1839 | 0,0241 |
| Qkzero:15:CH3OH | 31,91 | 100 | 0,4944 |
| Qpos:206:CH2OH | 24,54 | 0,00101 | 0,4944 |
| Qpos:16:H2O | 45,36 | 100 | 85,8202 |
| Qpos:106:CH3OH | 14,03 | 0,00101 | 85,8202 |
| Qneg:206:CH2OH | 29,45 | 69,7507 | 85,8202 |
| Qneg:16:H2O | 37,67 | 0,00101 | 85,8202 |
| Qneg:106:CH3OH | 53,13 | 100 | 85,8202 |
| sigmapos:206:CH2OH | 0,01447 | 0,0155515 | 0,0176 |
| sigmapos:16:H2O | 0,01228 | 0,017 | 0,0011 |
| sigmapos:106:CH3OH | 0,01321 | 0,017 | 0,0011 |
| wHB:206,16 | 1,91437 | 0,00011 | 0,0381 |
| wHB:206,16 | 5,39758 | 10 | 7,4370 |
| wHB:206,106 | 2,95857 | 0,00011 | 0,0381 |
| wHB:16,206 | 0,99846 | 0,344628 | 0,0381 |
| wHB:16,16 | 5,22085 | 10 | 7,4370 |
| wHB:16,106 | 0,61781 | 5,14395 | 0,0381 |
| wHB:106,206 | 1,49406 | 0,00011 | 0,0381 |
| wHB:106,16 | 5,74602 | 8,25188 | 7,4370 |
| wHB:106,106 | 2,57567 | 0,00011 | 0,0381 |

Fonte: elaborada pela autora.

PROBLEMA 1- GLICEROL e CH₂OHs – ETAPA 1

Tabela 32. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | R_k : CH ₂ OHs | R_k : CHO _H s | Q_k : CH ₂ OHs | Q_k : CHO _H s |
|--|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Partícula inicial | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| Limite inferior inicial | 0,00296 | | 0,00892 | |
| Limite superior inicial | 3,15199 | | 3,70397 | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa | 0,24104 | | 0,21293 | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa_02 | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P001.33kPa | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P003.33kPa | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P006.67kPa | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P013.33kPa | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P026.66kPa | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P030.40kPa | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P057.33kPa | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101.30kPa | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T343.15K | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T363.15K | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T371.15K | 0,85850 | | 0,99380 | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T323.15K | 0,00006 | 0,85850 | 1,69607 | 0,99380 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T333.15K | 1,59836 | 0,85850 | 2,68063 | 0,99380 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T343.15K | 1,66312 | 0,85850 | 0,65639 | 0,99380 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T353.15K | 0,00006 | 0,85850 | 0,58247 | 0,99380 |
| i_WATER_GLYCEROL_P001.33kPa | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| i_WATER_GLYCEROL_P003.33kPa | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa_02 | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_02 | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa_02 | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| Melhor vetor | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| Valor mínimo | 0,24104 | | 0,21293 | |
| Valor máximo | 0,85850 | | 0,99380 | |
| Limite inferior | 0,00001 | | 0,00001 | |
| Limite superior | 1,35850 | | 1,49380 | |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 32. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH2OHs: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | a_{kl} : CHn- CH2OHs | a_{kl} : OH- CH2OHs | a_{lk} : CHn- CH2OHs | a_{lk} : OH- CH2OHs | a_{kl} : H2O- CH2OHs | a_{lk} : H2O- CH2OHs |
|--|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Partícula inicial | 2409,40 | 346,31 | 82,59 | -1218,20 | -328,50 | -524,30 |
| Limite inferior inicial | -5000,00 | | | | | |
| Limite superior inicial | 5000,00 | | | | | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P1 01.30kPa | 2221,50 | 373,31 | -239,58 | -3937,80 | | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P1 01.30kPa_02 | 2409,40 | 346,31 | 82,59 | -1218,20 | | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P001. 33kPa | | | | | -712,95 | 318,19 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P003. 33kPa | | | | | -418,56 | -728,90 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P006. 67kPa | | | | | -586,33 | -602,53 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P013. 33kPa | | | | | 404,01 | -1519,18 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P026. 66kPa | | | | | -22,07 | -203,12 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P030. 40kPa | | | | | -1172,55 | 732,23 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P057. 33kPa | | | | | 626,58 | 488,22 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101. 30kPa | | | | | -208,01 | 679,33 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T343. 15K | | | | | 2698,72 | -264,20 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T363. 15K | | | | | 921,07 | -4113,60 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T371. 15K | | | | | -4841,66 | -3467,72 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T323.15K | 5000,00 | 4359,02 | -4999,90 | -735,76 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T333.15K | 2863,35 | -2906,02 | 2981,51 | -112,89 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T343.15K | -2050,65 | 1998,76 | 2168,11 | -2354,52 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T353.15K | 2513,58 | -2938,25 | -4993,09 | -3002,77 | | |
| i_WATER_GLYCEROL_P001.33kPa | | | | | 4770,16 | -3205,78 |
| i_WATER_GLYCEROL_P003.33kPa | | | | | -636,58 | 2525,46 |
| i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa_0 2 | | | | | -422,34 | -772,69 |
| i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_0 2 | | | | | -217,39 | -524,28 |
| i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa_0 2 | | | | | -349,51 | -2651,65 |
| i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa | | | | | 4985,88 | -4683,13 |
| Melhor vetor | 2409,40 | 346,31 | 82,59 | -1218,20 | -636,58 | 2525,46 |
| Valor mínimo | -3937,80 | | | | | |
| Valor máximo | 4770,16 | | | | | |
| Limite inferior | -4937,80 | | | | | |
| Limite superior | 5000,00 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 32. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | b_{kl} : CHn- CH ₂ OHs | b_{kl} : OH- CH ₂ OHs | b_{lk} : CHn- CH ₂ OHs | b_{lk} : OH- CH ₂ OHs | b_{kl} : H ₂ O- CH ₂ OHs | b_{lk} : H ₂ O- CH ₂ OHs |
|--|--|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---|---|
| Partícula inicial | -3,00990 | -2,45830 | -0,48575 | 9,79280 | 1,08230 | 4,60650 |
| Limite inferior inicial | - | | | | | |
| Limite superior inicial | 50,00000 | | | | | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P10 1.30kPa | - | -4,39274 | 3,51462 | 24,91350 | | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P10 1.30kPa_02 | 18,05060 | -2,45830 | -0,48575 | 9,79280 | | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P001. 33kPa | | | | | 2,63134 | 1,13154 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P003. 33kPa | | | | | 1,80417 | 0,26296 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P006. 67kPa | | | | | 1,77289 | 20,51690 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P013. 33kPa | | | | | -3,58969 | 49,67800 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P026. 66kPa | | | | | -0,47699 | 3,89817 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P030. 40kPa | | | | | 3,89868 | 29,38470 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P057. 33kPa | | | | | -7,81331 | -3,32245 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101. 30kPa | | | | | -0,80858 | 8,53231 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T343.1 5K | | | | | 3,02339 | 31,52550 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T363.1 5K | | | | | - | 49,88260 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T371.1 5K | | | | | 18,10030 | 9,95723 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T323.15K | 41,45190 | - | - | 50,00000 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T333.15K | 7,14116 | 42,55240 | 27,12860 | | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T343.15K | 49,32220 | 48,01830 | 11,95580 | | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T353.15K | - | - | 36,63740 | 38,35640 | | |
| i_WATER_GLYCEROL_P001.33kPa | | | | | - | 15,13830 |
| i_WATER_GLYCEROL_P003.33kPa | | | | | 27,20590 | |
| i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa_0 2 | | | | | 4,06707 | 34,92780 |
| i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_0 2 | | | | | 1,85107 | 6,78319 |
| i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa_0 2 | | | | | 0,93883 | 4,25556 |
| i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa | | | | | 1,04915 | 10,48710 |
| Melhor vetor | -3,00990 | -2,45830 | -0,48575 | 9,79280 | 4,06707 | 34,92780 |
| Valor mínimo | - | | | | | |
| Valor máximo | 27,20590 | | | | | |
| Limite inferior | 37,20590 | | | | | |
| Limite superior | 44,92780 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 32. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH2OHs: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | c_{kl} : CHn- CH2OHs | c_{kl} : OH- CH2OHs | c_{lk} : CHn- CH2OHs | c_{lk} : OH- CH2OHs | c_{kl} : H2O- CH2OHs | c_{lk} : H2O- CH2OHs |
|--|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Partícula inicial | 0,00000 | 0,00293 | 0,00000 | -0,01616 | -0,00400 | -0,00220 |
| Limite inferior inicial | -0,50000 | | | | | |
| Limite superior inicial | 0,50000 | | | | | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P1 01.30kPa | 0,06819 | 0,29792 | -0,00993 | 0,07317 | | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P1 01.30kPa_02 | 0,00000 | 0,00293 | 0,00000 | -0,01616 | | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P001. 33kPa | | | | | -0,00474 | -0,00157 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P003. 33kPa | | | | | -0,00470 | 0,01127 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P006. 67kPa | | | | | -0,00356 | 0,03304 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P013. 33kPa | | | | | 0,00349 | 0,28933 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P026. 66kPa | | | | | -0,00150 | -0,00304 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P030. 40kPa | | | | | -0,00507 | -0,01898 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P057. 33kPa | | | | | 0,01278 | 0,49995 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101. 30kPa | | | | | 0,00031 | 0,16496 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T343. 15K | | | | | 0,50000 | -0,09333 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T363. 15K | | | | | 0,04115 | -0,10464 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T371. 15K | | | | | 0,00490 | 0,05361 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T323.15K | 0,50000 | 0,14446 | 0,50000 | -0,23687 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T333.15K | 0,10653 | 0,00844 | -0,06657 | 0,03445 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T343.15K | 0,29100 | -0,10932 | 0,13247 | 0,37825 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T353.15K | 0,03184 | 0,33848 | 0,24366 | 0,18777 | | |
| i_WATER_GLYCEROL_P001.33kPa | | | | | 0,03301 | 0,46806 |
| i_WATER_GLYCEROL_P003.33kPa | | | | | -0,01098 | 0,45151 |
| i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa_0 2 | | | | | -0,00592 | 0,03685 |
| i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_0 2 | | | | | -0,00399 | -0,00428 |
| i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa_0 2 | | | | | -0,00346 | -0,00261 |
| i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa | | | | | 0,48625 | -0,05232 |
| Melhor vetor | 0,00000 | 0,00293 | 0,00000 | -0,01616 | -0,01098 | 0,45151 |
| Valor mínimo | -0,01616 | | | | | |
| Valor máximo | 0,46806 | | | | | |
| Limite inferior | -0,11616 | | | | | |
| Limite superior | 0,50000 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 33. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo F-SAC para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | Q_k^0 : CH ₂ OH s | Q_k^0 : CHOHs | Q_n^+ | Q_n^- | R_k^+ : CH ₂ OH s | R_k^+ : CHOHs | σ_n^+ |
|--|--------------------------------------|--------------------|---------|---------|--------------------------------------|--------------------|--------------|
| Partícula inicial | 6,00 | 3,00 | 28,00 | 18,00 | 44,00 | 22,00 | 0,01794 |
| Limite inferior inicial | 0,00 | | 7,19 | 3,60 | 0,00 | | 0,00107 |
| Limite superior inicial | 80,37 | | 33,17 | 33,17 | 85,82 | | 0,01794 |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P1 01.30kPa | 0,00 | | 33,17 | 9,93 | 73,43 | | 0,00111 |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P1 01.30kPa_02 | 0,00 | | 7,19 | 26,86 | 60,13 | | 0,01794 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P001. 33kPa | 0,00 | | 7,19 | 33,17 | 59,14 | | 0,01091 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P003. 33kPa | 0,00 | | 23,29 | 31,50 | 52,35 | | 0,00202 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P006. 67kPa | 0,00 | | 31,22 | 33,17 | 75,79 | | 0,00344 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P013. 33kPa | 0,00 | | 33,17 | 31,59 | 61,88 | | 0,00267 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P026. 66kPa | 52,31 | | 11,24 | 16,21 | 74,79 | | 0,01794 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P030. 40kPa | 0,00 | | 9,15 | 33,17 | 26,98 | | 0,00381 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P057. 33kPa | 0,00 | | 7,19 | 3,60 | 2,94 | | 0,00107 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101. 30kPa | 36,63 | | 7,19 | 33,17 | 55,21 | | 0,00107 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T343. 15K | 0,00 | | 7,19 | 33,17 | 40,14 | | 0,00107 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T363. 15K | 0,68 | | 33,17 | 11,65 | 80,55 | | 0,00227 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T371. 15K | 7,81 | | 14,79 | 3,60 | 85,82 | | 0,00107 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T323.15K | 0,00 | 3,00 | 7,19 | 4,10 | 1,86 | 0,00 | 0,01372 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T333.15K | 0,00 | 3,00 | 7,41 | 14,08 | 85,82 | 66,57 | 0,01794 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T343.15K | 11,81 | 3,00 | 7,19 | 32,78 | 27,68 | 85,82 | 0,00306 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T353.15K | 31,53 | 3,00 | 32,11 | 21,55 | 85,82 | 19,91 | 0,01538 |
| i_WATER_GLYCEROL_P001.33kPa | 10,15 | 3,00 | 10,86 | 3,60 | 85,82 | 0,00 | 0,01794 |
| i_WATER_GLYCEROL_P003.33kPa | 0,00 | 3,00 | 8,27 | 6,97 | 0,00 | 78,75 | 0,01516 |
| i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa_0 2 | 80,37 | 3,00 | 7,19 | 3,60 | 65,05 | 72,77 | 0,01708 |
| i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_0 2 | 78,09 | 3,00 | 30,86 | 3,60 | 85,82 | 85,82 | 0,00954 |
| i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa_0 2 | 68,60 | 3,00 | 33,17 | 3,60 | 85,82 | 85,82 | 0,01102 |
| i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa | 0,00 | 3,00 | 7,19 | 5,98 | 12,94 | 85,82 | 0,01794 |
| Melhor vetor | 31,53 | 3,00 | 32,11 | 21,55 | 85,82 | 19,91 | 0,01538 |
| Valor mínimo | 0,00 | | 7,19 | 3,60 | 0,00 | | 0,00111 |
| Valor máximo | 31,53 | | 33,17 | 33,17 | 85,82 | | 0,01794 |
| Limite inferior | 0,00 | | 7,19 | 3,60 | 0,00 | | 0,00107 |
| Limite superior | 39,57 | | 33,17 | 33,17 | 85,82 | | 0,01794 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 33. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo F-SAC para o grupo CH2OHs: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | E^{HB} : CH2OH, CH2OHs | E^{HB} : CH2OHs, CH2OH | E^{HB} : CH2OHs, CH2OHs | E^{HB} : CH2OHs, H2O | E^{HB} : H2O, CH2OHs |
|--|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Partícula inicial | 0,03811 | 7,40650 | 2,10713 | 6,21949 | 0,40094 |
| Limite inferior inicial | 0,03804 | | | | |
| Limite superior inicial | 7,43697 | | | | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P1 01.30kPa | 4,18895 | 4,39170 | 0,03811 | | |
| i_ETHANOL_ETHYLENEGLYCOL_P1 01.30kPa_02 | 6,89630 | 0,03811 | 4,94071 | | |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P001. 33kPa | | | 3,43554 | 5,92828 | 0,06370 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P003. 33kPa | | | 4,76254 | 7,43697 | 0,03811 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P006. 67kPa | | | 3,93628 | 6,99941 | 0,03811 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P013. 33kPa | | | 4,90070 | 7,43697 | 0,03811 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P026. 66kPa | | | 6,41498 | 5,11732 | 7,43697 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P030. 40kPa | | | 5,94150 | 7,43697 | 0,03811 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P057. 33kPa | | | 2,62480 | 2,79272 | 7,43697 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_P101. 30kPa | | | 0,03811 | 7,43697 | 0,12362 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T343. 15K | | | 0,03811 | 5,40224 | 3,78015 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T363. 15K | | | 4,24447 | 7,43697 | 0,03811 |
| i_WATER_ETHYLENEGLYCOL_T371. 15K | | | 1,95686 | 7,42941 | 1,23574 |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T323.15K | 2,22529 | 7,37746 | 0,03811 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T333.15K | 0,83465 | 7,40010 | 7,43697 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T343.15K | 0,03811 | 7,43697 | 6,47190 | | |
| i_ETHANOL_GLYCEROL_T353.15K | 7,43697 | 7,43697 | 7,43697 | | |
| i_WATER_GLYCEROL_P001.33kPa | | | 2,61292 | 3,28927 | 6,03592 |
| i_WATER_GLYCEROL_P003.33kPa | | | 3,72625 | 7,43697 | 0,03811 |
| i_WATER_GLYCEROL_P006.67kPa_0 2 | | | 0,03811 | 0,03811 | 7,43697 |
| i_WATER_GLYCEROL_P013.33kPa_0 2 | | | 7,43697 | 0,03811 | 7,43697 |
| i_WATER_GLYCEROL_P066.66kPa_0 2 | | | 7,43697 | 0,90731 | 7,43697 |
| i_WATER_GLYCEROL_P101.33kPa | | | 7,43697 | 7,43697 | 7,43697 |
| Melhor vetor | 7,43697 | 7,43697 | 7,43697 | 6,21949 | 0,40094 |
| Valor mínimo | 0,03811 | | | | |
| Valor máximo | 7,43697 | | | | |
| Limite inferior | 0,03804 | | | | |
| Limite superior | 7,43697 | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

PROBLEMA 1- GLICEROL e CH₂OHs – ETAPA 2

Tabela 34. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | R_k : CH ₂ OHs | R_k : CHOHS | Q_k : CH ₂ OHs | Q_k : CHOHS |
|------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| Partícula inicial | 0,85850 | 0,85850 | 0,99380 | 0,99380 |
| nEva=180400-209000 | 1,35850 | 0,50890 | 1,44440 | 1,27361 |
| nEva=1.10 ⁶ | 1,35850 | 0,10299 | 1,18331 | 1,49380 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 34. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | a_{kl} : CHn-CH ₂ OHs | a_{kl} : OH-CH ₂ OHs | a_{lk} : CHn-CH ₂ OHs | a_{lk} : OH-CH ₂ OHs | a_{kl} : H ₂ O-CH ₂ OHs | a_{lk} : H ₂ O-CH ₂ OHs |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Partícula inicial | 2409,40 | 346,31 | 82,59 | -1218,20 | -636,58 | 2525,46 |
| nEva=180400-209000 | 2377,94 | 1154,84 | -211,10 | -4931,37 | -3419,25 | 4623,33 |
| nEva=1.10 ⁶ | -4937,70 | 5000,00 | -4937,70 | -4449,97 | -4937,70 | 4890,32 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 34. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | b_{kl} : CHn-CH ₂ OHs | b_{kl} : OH-CH ₂ OHs | b_{lk} : CHn-CH ₂ OHs | b_{lk} : OH-CH ₂ OHs | b_{kl} : H ₂ O-CH ₂ OHs | b_{lk} : H ₂ O-CH ₂ OHs |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Partícula inicial | -3,00990 | -2,45830 | -0,48575 | 9,79280 | 4,06707 | 34,92780 |
| nEva=180400-209000 | -9,73271 | 4,55755 | 41,64240 | 41,38720 | 15,56390 | 44,92780 |
| nEva=1.10 ⁶ | 2,85953 | 11,89840 | 44,92780 | 44,92560 | 25,82400 | 44,92780 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 34. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | c_{kl} : CHn-CH ₂ OHs | c_{kl} : OH-CH ₂ OHs | c_{lk} : CHn-CH ₂ OHs | c_{lk} : OH-CH ₂ OHs | c_{kl} : H ₂ O-CH ₂ OHs | c_{lk} : H ₂ O-CH ₂ OHs |
|------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Partícula inicial | 0,00000 | 0,00293 | 0,00000 | -0,01616 | -0,01098 | 0,45151 |
| nEva=180400-209000 | 0,16779 | 0,50000 | -0,11615 | -0,11615 | -0,02088 | -0,11615 |
| nEva=1.10 ⁶ | 0,44691 | 0,50000 | -0,11615 | -0,05002 | -0,03793 | -0,11615 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 35. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo F-SAC para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | Q_k^0 : CH ₂ OHs | Q_k^0 : CHOHS | Q_n^+ | Q_n^- | R_k : CH ₂ OHs | R_k : CHOHS | σ_n^+ |
|------------------------|-------------------------------|-----------------|----------|----------|-----------------------------|---------------|--------------|
| Partícula inicial | 31,52850 | 3,00000 | 32,10690 | 21,54710 | 85,82020 | 19,91010 | 0,01538 |
| nEva= 434400-446400 | 31,03750 | 1,27976 | 29,55120 | 3,59710 | 33,87040 | 35,44950 | 0,00831 |
| nEva=1.10 ⁶ | 13,79650 | 31,84060 | 32,97450 | 3,59710 | 20,72180 | 43,23510 | 0,00648 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 35. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo F-SAC para o grupo CH₂OHs: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | E^{HB} : CH ₂ OH, CH ₂ OHs | E^{HB} : CH ₂ OHs, CH ₂ OH | E^{HB} : CH ₂ OHs, CH ₂ OHs | E^{HB} : CH ₂ OHs, H ₂ O | E^{HB} : H ₂ O, CH ₂ OHs |
|------------------------|--|--|---|--|--|
| Partícula inicial | 7,43697 | 7,43697 | 7,43697 | 6,21949 | 0,40094 |
| nEva= 434400-446400 | 0,03811 | 0,03811 | 7,43697 | 0,03811 | 6,84998 |
| nEva=1.10 ⁶ | 0,03811 | 0,03811 | 6,92774 | 0,87171 | 5,27170 |

Fonte: elaborada pela autora.

PROBLEMA 2- FURFURAL – ETAPA 1

Tabela 36. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | R_k | Q_k | a_{kl} : furfural- CHn | a_{kl} : furfural- OH | a_{lk} : furfural- CHn | a_{lk} : furfural- OH | a_{kl} : furfural- H2O | a_{lk} : furfural- H2O |
|------------------------------|---------|---------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Partícula inicial | 1,29900 | 1,28900 | 210,50 | 616,50 | 577,70 | 738,40 | 501,40 | -123,80 |
| Limite inferior inicial | 0,00001 | 0,00001 | -5000,00 | | | | | |
| Limite superior inicial | 20,0000 | 20,0000 | 5000,00 | | | | | |
| Sistema 1: nEva=3500-4200 | 0,53848 | 0,27148 | 5000,00 | 3566,02 | -4581,46 | -3221,01 | | |
| Sistema 1: nEva=14000 | 0,28485 | 0,43355 | 1822,67 | 4152,76 | -4999,90 | -41,65 | | |
| Sistema 2: nEva=5040-5520 | 0,65449 | 0,20734 | | | | | 2103,42 | -4999,90 |
| Sistema 2: nEva=8000 | 0,66982 | 0,19800 | | | | | 1157,69 | -4999,90 |
| Melhor vetor | 0,66982 | 0,19800 | 210,50 | 616,50 | 577,70 | 738,40 | 1157,69 | -4999,90 |
| Valor mínimo | 0,28485 | 0,19800 | -4999,90 | | | | | |
| Valor máximo | 0,66982 | 0,43355 | 5000,00 | | | | | |
| Limite inferior | 0,00001 | 0,00001 | -5000,00 | | | | | |
| Limite superior | 2,66982 | 2,43355 | 5000,00 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 36. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | b_{kl} : furfural- CHn | b_{kl} : furfural- OH | b_{lk} : furfural- CHn | b_{lk} : furfural- OH | b : furfural- H2O | b_{lk} : furfural- H2O |
|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Partícula inicial | -1,08100 | -0,14570 | 0,93840 | -1,77100 | -1,93900 | 3,84700 |
| Limite inferior inicial | -50,00000 | | | | | |
| Limite superior inicial | 50,00000 | | | | | |
| Sistema 1: nEva=3500-4200 | -27,87620 | 49,76070 | 14,14880 | 39,54400 | | |
| Sistema 1: nEva=14000 | -49,99900 | 49,97940 | -25,73800 | 7,49015 | | |
| Sistema 2: nEva=5040-5520 | | | | | 50,00000 | 50,00000 |
| Sistema 2: nEva=8000 | | | | | 50,00000 | 50,00000 |
| Melhor vetor | -1,08100 | -0,14570 | 0,93840 | -1,77100 | 50,00000 | 50,00000 |
| Valor mínimo | -49,99900 | | | | | |
| Valor máximo | 50,00000 | | | | | |
| Limite inferior | -50,00000 | | | | | |
| Limite superior | 50,00000 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 36. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | c_{kl} : furfural- CHn | c_{kl} : furfural- OH | c_{lk} : furfural- CHn | c_{lk} : furfural- OH | c_{kl} : furfural- H2O | c_{lk} : furfural- H2O |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Partícula inicial | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 |
| Limite inferior inicial | -0,50000 | | | | | |
| Limite superior inicial | 0,50000 | | | | | |
| Sistema 1: nEva=3500-4200 | 0,50000 | 0,29540 | 0,50000 | 0,07379 | | |
| Sistema 1: nEva=14000 | 0,50000 | 0,50000 | 0,50000 | 0,06392 | | |
| Sistema 2: nEva=5040-5520 | | | | | 0,50000 | 0,50000 |
| Sistema 2: nEva=8000 | | | | | 0,50000 | 0,50000 |
| Melhor vetor | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,50000 | 0,50000 |
| Valor mínimo | 0,06392 | | | | | |
| Valor máximo | 0,50000 | | | | | |
| Limite inferior | -0,50000 | | | | | |
| Limite superior | 0,50000 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 37. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo F-SAC para o furfural: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ | E^{HB} : furfural, CH2OH | E^{HB} : furfural, H2O |
|--------------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Partícula inicial | 40 | 15 | 1 | 190 | 0,01 | 5,8 | 9,8 |
| Limite inferior inicial | 0,00001 | 14,38724 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 | |
| Limite superior inicial | 200 | 200 | 200 | 200 | 0,017 | 10 | |
| Sistema 1: nEva=6000 | 103,55100 | 14,38910 | 174,66900 | 181,93800 | 0,00001 | 7,50390 | |
| Sistema 2: nEva=120-660 | 92,88500 | 45,45120 | 151,69500 | 166,97200 | 0,01261 | | 7,39859 |
| Sistema 2: nEva=6000 | 160,75900 | 14,38910 | 200,00000 | 200,00000 | 0,01700 | | 10,00000 |
| Melhor vetor | 103,55100 | 14,38910 | 174,66900 | 181,93800 | 0,00001 | 7,50390 | 7,39859 |
| Valor mínimo | 92,88500 | 14,38910 | 151,69500 | 166,97200 | 0,00001 | 7,39859 | |
| Valor máximo | 160,75900 | 45,45120 | 200,00000 | 200,00000 | 0,01700 | 10,00000 | |
| Limite inferior | 72,88500 | 14,38724 | 131,69500 | 146,97200 | 0,00001 | 6,39859 | |
| Limite superior | 180,75900 | 64,01248 | 200,00000 | 200,00000 | 0,01700 | 10,00000 | |

Fonte: elaborada pela autora.

PROBLEMA 2- FURFURAL – ETAPA 2

Tabela 38. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | R_k | Q_k | a_{kl} : furfural- CHn | a_{kl} : furfural- OH | a_{kl} : furfural- H2O | a_{lk} : furfural- CHn | a_{lk} : furfural- OH | a_{lk} : furfural- H2O |
|------------------------|---------|---------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Partícula inicial | 0,66982 | 0,19800 | 210,50 | 616,50 | 1157,69 | 577,70 | 738,40 | -4999,90 |
| nEva=6000 | 0,57908 | 0,29978 | 334,22 | 909,66 | 1162,05 | 782,43 | 916,09 | -654,04 |
| nEva=1.10 ⁶ | 0,66472 | 0,20710 | -4999,90 | -4999,90 | 2006,66 | -3996,70 | 5000,00 | -4999,90 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 38. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | b_{kl} : furfural- CHn | b_{kl} : furfural- OH | b_{kl} : furfural- H2O | b_{lk} : furfural- CHn | b_{lk} : furfural- OH | b_{lk} : furfural- H2O |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Partícula inicial | -1,08100 | -0,14570 | 50,00000 | 0,93840 | -1,77100 | 50,00000 |
| nEva=6000 | 16,19650 | -2,28283 | 41,99260 | -12,20510 | 2,19843 | 50,00000 |
| nEva=1.10 ⁶ | 48,82020 | -22,59440 | 9,45255 | -16,40240 | -49,99900 | 50,00000 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 38. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o furfural: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | c_{kl} : furfural- CHn | c_{kl} : furfural- OH | c_{kl} : furfural- H2O | c_{lk} : furfural- CHn | c_{lk} : furfural- OH | c_{lk} : furfural- H2O |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Partícula inicial | 0,00000 | 0,00000 | 0,50000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,50000 |
| nEva=6000 | 0,00060 | 0,19185 | 0,50000 | 0,35415 | 0,08076 | 0,50000 |
| nEva=1.10 ⁶ | -0,10201 | 0,50000 | 0,50000 | 0,50000 | 0,50000 | 0,50000 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 39. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo F-SAC para o furfural: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ | E^{HB} : furfural, CH2OH | E^{HB} : furfural, H2O |
|-------------------|-----------|----------|-----------|-----------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Partícula inicial | 103,55100 | 14,38910 | 174,66900 | 181,93800 | 0,00001 | 7,50390 | 7,39859 |
| nEva=1400 | 107,69300 | 30,23770 | 150,82200 | 185,91400 | 0,00080 | 6,91879 | 9,19525 |
| nEva=700000 | 73,76090 | 64,01250 | 172,56300 | 200,00000 | 0,00001 | 7,45021 | 9,77441 |

Fonte: elaborada pela autora.

PROBLEMA 2- HMF – ETAPA 1

Tabela 40. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | R_k | Q_k | a_{kl} : HMF- CHn | a_{kl} : HMF - OH | a_{lk} : HMF - CHn | a_{lk} : HMF - OH | a_{kl} : HMF - H2O | a_{lk} : HMF - H2O |
|----------------------------------|---------|---------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Partícula inicial | 1,29900 | 1,28900 | 210,50 | 616,50 | 577,70 | 738,40 | 501,40 | -123,80 |
| Limite inferior inicial | 0,00001 | 0,00001 | -5000,00 | | | | | |
| Limite superior inicial | 20,0000 | 20,0000 | 5000,00 | | | | | |
| Sistema 1: nEva=0 | 1,29900 | 1,28900 | 210,50 | 616,50 | 577,70 | 738,40 | | |
| Sistema 1: nEva=14000 | 3,98365 | 0,06438 | -4999,90 | -4968,61 | -3555,43 | 5000,00 | | |
| Sistema 2: nEva=2240- 2960 | 0,81182 | 0,00006 | | | | | 3105,48 | 5000,00 |
| Sistema 2: nEva=8000 | 0,80984 | 0,00006 | | | | | 1732,64 | 5000,00 |
| Melhor vetor | 0,81182 | 0,00006 | 210,50 | 616,50 | 577,70 | 738,40 | 3105,48 | 5000,00 |
| Valor mínimo | 0,80984 | 0,00006 | 210,50 | | | | | |
| Valor máximo | 1,29900 | 1,28900 | 5000,00 | | | | | |
| Limite inferior | 0,00001 | 0,00001 | -789,50 | | | | | |
| Limite superior | 3,29900 | 3,28900 | 5000,00 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 40. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | b_{kl} : HMF- CHn | b_{kl} : HMF -OH | b_{lk} : HMF - CHn | b_{lk} : HMF-OH | b_{kl} : HMF- H2O | b_{lk} : HMF- H2O |
|------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| Partícula inicial | -1,08100 | -0,14570 | 0,93840 | -1,77100 | -1,93900 | 3,84700 |
| Limite inferior inicial | -50,00000 | | | | | |
| Limite superior inicial | 50,00000 | | | | | |
| Sistema 1: nEva=0 | -1,08100 | -0,14570 | 0,93840 | -1,77100 | | |
| Sistema 1: nEva=14000 | 50,00000 | 50,00000 | 50,00000 | 38,65860 | | |
| Sistema 2: nEva=2240-2960 | | | | | -39,06460 | 20,19730 |
| Sistema 2: nEva=8000 | | | | | -9,25379 | 16,90220 |
| Melhor vetor | -1,08100 | -0,14570 | 0,93840 | -1,77100 | -39,06460 | 20,19730 |
| Valor mínimo | -39,06460 | | | | | |
| Valor máximo | 20,19730 | | | | | |
| Limite inferior | -49,06460 | | | | | |
| Limite superior | 30,19730 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 40. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | c_{kl} : HMF- CHn | c_{kl} : HMF -OH | c_{lk} : HMF - CHn | c_{lk} : HMF-OH | c_{kl} : HMF- H2O | c_{lk} : HMF- H2O |
|------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|
| Partícula inicial | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 |
| Limite inferior inicial | -0,50000 | | | | | |
| Limite superior inicial | 0,50000 | | | | | |
| Sistema 1: nEva=0 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | | |
| Sistema 1: nEva=14000 | 0,50000 | 0,50000 | -0,49999 | 0,27067 | | |
| Sistema 2: nEva=2240-2960 | | | | | 0,20280 | -0,06950 |
| Sistema 2: nEva=8000 | | | | | 0,02183 | -0,30674 |
| Melhor vetor | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,20280 | -0,06950 |
| Valor mínimo | -0,30674 | | | | | |
| Valor máximo | 0,20280 | | | | | |
| Limite inferior | -0,40674 | | | | | |
| Limite superior | 0,30280 | | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 41. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo F-SAC para o HMF: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| Partícula inicial | 80,4 | 22,3 | 31,7 | 65,2 | 0,001 |
| Limite inferior inicial | 0,00001 | 21,58086 | 3,59681 | 0,00001 | 0,00001 |
| Limite superior inicial | 200 | 200 | 200 | 200 | 0,017 |
| Sistema 1: nEva= 1760-2720 | 0,00201 | 21,58270 | 3,59876 | 160,00500 | 0,00001 |
| Sistema 1: nEva=8000 | 0,00201 | 167,18800 | 200,00000 | 89,39990 | 0,00225 |
| Sistema 2: nEva=480 | 81,16460 | 21,58270 | 10,13000 | 33,40890 | 0,00001 |
| Sistema 2: nEva=8000 | 1,05251 | 21,58270 | 13,28950 | 0,00201 | 0,00001 |
| Melhor vetor | 81,16460 | 21,58270 | 10,13000 | 33,40890 | 0,00001 |
| Valor mínimo | 0,00201 | 21,58270 | 3,59876 | 0,00201 | 0,00001 |
| Valor máximo | 81,16460 | 167,18800 | 200,00000 | 160,00500 | 0,00225 |
| Limite inferior | 0,00001 | 21,58086 | 3,59681 | 0,00001 | 0,00001 |
| Limite superior | 101,16460 | 185,02991 | 200,00000 | 180,00500 | 0,00395 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 41. Resultado da etapa 1 dos parâmetros do modelo F-SAC para o HMF: partícula inicial e melhor vetor de parâmetros, limites inferior e superior dos intervalos de busca inicial e final, e pontos de interesse.

| Parâmetros | E^{HB} : HMF, HMF | E^{HB} : HMF, CH ₂ OH | E^{HB} : HMF, H ₂ O | E^{HB} : CH ₂ OH, HMF | E^{HB} : H ₂ O, HMF |
|--------------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Partícula inicial | 4,5 | 2,8 | 4,8 | 7,4 | 0,3 |
| Limite inferior inicial | 0,00001 | | | | |
| Limite superior inicial | 10 | | | | |
| Sistema 1: nEva= 1760-2720 | 3,56366 | 1,22102 | | 8,55225 | |
| Sistema 1: nEva=8000 | 6,29532 | 10,00000 | | 2,59189 | |
| Sistema 2: nEva=480 | 3,79151 | | 5,53662 | | 1,35978 |
| Sistema 2: nEva=8000 | 3,87260 | | 10,00000 | | 0,00011 |
| Melhor vetor | 3,79151 | 2,8 | 5,53662 | 7,4 | 1,35978 |
| Valor mínimo | 0,00011 | | | | |
| Valor máximo | 10,00000 | | | | |
| Limite inferior | 0,00001 | | | | |
| Limite superior | 10,00000 | | | | |

Fonte: elaborada pela autora.

PROBLEMA 2- HMF – ETAPA 2

Tabela 42. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | R_k | Q_k | a_{kl} : HMF- CHn | a_{kl} : HMF - OH | a_{kl} : HMF - H2O | a_{lk} : HMF - CHn | a_{lk} : HMF - OH | a_{lk} : HMF - H2O |
|------------------------|---------|---------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| Partícula inicial | 0,81182 | 0,00006 | 210,50 | 616,50 | 3105,48 | 577,70 | 738,40 | 5000,00 |
| nEva=1.10 ⁶ | 2,45160 | 0,25672 | -789,44 | -789,44 | 5000,00 | 1003,09 | -789,44 | -93,48 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 42. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | b_{kl} : HMF- CHn | b_{kl} : HMF -OH | b_{kl} : HMF - H2O | b_{lk} : HMF - CHn | b_{lk} : HMF -OH | b_{lk} : HMF- H2O |
|------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|
| Partícula inicial | -1,08100 | -0,14570 | 20,19730 | 0,93840 | -1,77100 | -39,06460 |
| nEva=1.10 ⁶ | -49,06380 | 30,19730 | 30,19730 | 30,19730 | 11,25450 | -49,06380 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 42. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo UNIDMD para o HMF: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | c_{kl} : HMF- CHn | c_{kl} : HMF -OH | c_{kl} : HMF - H2O | c_{lk} : HMF - CHn | c_{lk} : HMF -OH | c_{lk} : HMF- H2O |
|------------------------|------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|
| Partícula inicial | 0,00000 | 0,00000 | 0,20280 | 0,00000 | 0,00000 | -0,06950 |
| nEva=1.10 ⁶ | 0,30210 | 0,30280 | 0,30280 | 0,30280 | 0,30280 | 0,05542 |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 43. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo F-SAC para o HMF: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | Q_k^0 | Q_n^+ | Q_n^- | R_k | σ_n^+ |
|------------------------|----------|-----------|----------|----------|--------------|
| Partícula inicial | 81,16460 | 21,58270 | 10,13000 | 33,40890 | 0,00001 |
| nEva=5000-22000 | 39,62430 | 53,39540 | 99,73240 | 54,09740 | 0,00050 |
| nEva=1.10 ⁶ | 52,39640 | 185,03000 | 3,59877 | 17,62720 | 0,00395 |

Fonte: elaborada pela autora.

Continuação da Tabela 43. Resultado da etapa 2 dos parâmetros do modelo F-SAC para o HMF: partícula inicial e pontos de interesse.

| Parâmetros | E^{HB} : HMF, HMF | E^{HB} : HMF, CH2OH | E^{HB} : HMF, H2O | E^{HB} : CH2OH, HMF | E^{HB} : H2O, HMF |
|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| Partícula inicial | 3,79151 | 2,81423 | 5,53662 | 7,43697 | 1,35978 |
| nEva=5000-22000 | 6,60704 | 5,56871 | 8,37197 | 5,99122 | 0,74974 |
| nEva=1.10 ⁶ | 10,00000 | 4,82250 | 9,97384 | 6,95307 | 0,00011 |

Fonte: elaborada pela autora.

REFERÊNCIAS DOS APÊNDICES

Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v.21, n.1, p.116-128, 1975.

Achard, C.; Dussap, C.G.; Gros, J.B. Representation of vapour-liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, v.98, p.71-89, 1994.

Aspen Technology, Inc. *Aspen Physical Property System*. Burlington: Aspen Technology, Inc, 2012, (SOURCE PURE28 databank).

Aznar, M.; Telles, A.S. Prediction of electrolyte vapor-liquid equilibrium by UNIFAC-Dortmund. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.18, n.2, 2001.

Boer, G.J.; Sokolik, I.N.; Martin, S.T. Infrared optical constants of aqueous sulfate-nitrate-ammonium multi-component tropospheric aerosols from attenuated total reflectance measurements: Part II. An examination of mixing rules. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2007.

Burns, J.A.; Furter, W.F. Salt effect in vapor-liquid equilibrium at fixed liquid composition. *Advances in Chemistry Series*, v. 177, p. 11-26, 1979.

Chemical Engineering and Materials Research Information Center (CHERIC). *KOREA Thermophysical Properties Data Bank*. Disponível em: <<http://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprch.php>>. Acesso em: 3 fev 2017.

Chou, T.-J.; Tanioka, A. A vapor pressure model for aqueous and non-aqueous solutions of single and mixed electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, v.137, p.17-32, 1997.

Christensen, C.; et al. Towards the extension of UNIFAC to mixtures with electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, v.13, p.297-309, 1983.

Ciparis, J.N. *Data of salt effect in vapour-liquid equilibrium*. Lithuanian Agricultural Academy, Kaunas, 1966.

Criado-Sancho, M.; Casas-Vásquez, J. *Termodinámica química y de los procesos irreversibles*. 2. ed. Madri: Pearson Educación, S. A. 2004.

Design Institute for Physical Property Data (DIPPR). *Banco de Dados*. Disponível em: <<http://dippr.byu.edu/students/chemsearch.asp>>. Acesso em: 3 fev 2017.

Figurski, G. Vapour-liquid equilibrium in mixed solvent/salt systems: representation and estimation from corresponding binary mixing data. *Fluid Phase Equilibria*, v.78, p.209-217, 1992.

Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC*. Amsterdam: Elsevier, 1977.

Gmehling, J.; et al. Vapor Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series. vol. I, Frankfurt.

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

- Huang, J.; Li, J.; Gmehling, J. Prediction of solubilities of salts, osmotic coefficients and vapor-liquid equilibria for single and mixed solvent electrolyte systems using the LIQUAC model. *Fluid Phase Equilibria*, v.275, p.8–20, 2009.
- Iliuta, M.C.; Thomsen, K.; Rasmussen, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. methanol-water-salt systems. *Chemical Engineering Science*, v.55, p.2273-2686, 2000.
- Iliuta, M.C.; Thomsen, K.; Rasmussen, P. Modeling of heavy metal salt solubility using the extended UNIQUAC model. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v.48, n.11, p.2664-2689, 2002.
- Ingram, T.; et al. Extension of COSMO-RS for monoatomic electrolytes: Modeling of liquid-liquid equilibria in presence of salts. *Fluid Phase Equilibria*, v.314, p.29–37, 2012.
- Kato, M. et al. Vapor-Liquid Equilibrium Behaviors of 5-Hydroxymethylfurfural and Citric Acid. *Netsu Bussei*, v.20, n.2, p.87-90, 2006.
- Kiepe, J.; et al. Application of the PSRK model for systems containing strong electrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.43, p.6607-6615, 2004.
- Kikic, I.; Fermeglia, M.; Rasmussen, P. UNIFAC prediction of vapour-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. *Chemical Engineering Science*, v.46, n.11, p.2775-2780, 1991.
- Kurihara, K.; Nakamichi, M.; Kojima, K. Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water and the three constituent binary systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.38, n.3, p.446–449, 1993.
- Li, B.; Zhu, Z.; Luo, Y. Calculation of salt effect on vapor-liquid equilibrium by a new pseudo binary approach. *Fluid Phase Equilibria*, v.27, p.491-500, 1986.
- Li, J.; et al. Generalized LIQUAC model for the single- and mixed-solvent strong electrolyte systems. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v.57, n.9, p.2535-2546, 2011.
- Li, J.; Lin, Y.; Gmehling, J. g^E model for single and mixed-solvent electrolyte systems. 3. prediction of salt solubilities in aqueous electrolyte systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, p.1602-1609, 2005.
- Li, J.; Polka, H.M.; Gmehling, J. A g^E model for single and mixed solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 94, p.89-114, 1994.
- Macedo, E.A.; Skovborg, P.; Rasmussen, P. Calculation of phase equilibria of strong electrolytes in solvent-water mixtures. *Chemical Engineering Science*, v.45, n.4, p.875-882, 1990.
- Matugi, K.; Giordano, R.C. Comparative work about UNIFAC based models for hydroalcoholic systems with electrolytes. In: *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2014*. Anais... Florianópolis: 2014.
- Meranda, D.; Furter, W.F. Vapor-liquid equilibrium data for system: Ethanol-water saturated with potassium acetate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 44, p. 298-300, 1966.

Mock, B.; Evans, L.B.; Chen, C.-C. Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v.32, n.10, p.1655-1664, 1986.

Nicolaisen, H.; Rasmussen, P.; Sørensen, J.M. Correlation and prediction of mineral solubilities in the reciprocal salt system (Na, K, Cl, SO₄)-H₂O at 0-100 °C. *Chemical Engineering Science*, v.48, n.18, p.3149-3158, 1993.

Nishi, Y. Vapor-liquid equilibrium relations for the system accompanied by hypothetical chemical reactions containing salts. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 8, p. 187-191, 1975.

Perry, R.H. (Ed.); Green, D.W. (Ed.). *Perry's chemical engineers' handbook*, 8th edition. McGraw-Hill, New York, 2008.

Pitzer, K.S.; Simonson, J.M. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations. *The Journal of Physical Chemistry*, v.90, p.3005-3009, 1986.

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. *The properties of gases and liquids*, 5th edition. New York: McGraw-Hill, 2000.

Reis, P. R. A. *Modelo de ordem reduzida de uma coluna de destilação extrativa salina em estado estacionário*. 1996. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1996.

Sander, B.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P. Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science*, v.41, n.5, p.1171-1183, 1986.

Schmitt, D. *The influence of salts on vapor-liquid equilibrium of binary mixtures and the distillation of azeotropic mixtures with addition of salts*. Ph. D. Thesis. University of Karlsruhe, Germany, 1975.

Smith, J.M.; van Ness, H.C.; Abbott, M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 7th edition. New York: McGraw-Hill Science Engineering, 2005.

Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering and Science*, v.27, p.1197-1203, 1972.

Sunder, M.S.; Prasad, D.H.L. Phase equilibria of water plus furfural and dichloromethane plus n-hexane. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.48, n.2, p.221-223, 2003.

Tester, J.F.; Modell, M. *Thermodynamics and its applications*. 3rd edition. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

Thomsen, K. *Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation*. 130 p. Thesis (Ph.D. in Chemical Engineering) – Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Denmark, 1997.

Thomsen, K. Modeling electrolyte solutions with extended UNIQUAC model. *Pure and Applied Chemistry*, v.77, n.3, p.531-542, 2005.

Thomsen, K.; Iliuta, M. C.; Rasmussen, P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. *Chemical Engineering Science*, v.59, p.3631-3647, 2004

- Thomsen, K.; Rasmussen, P. Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.1787-1802, 1999.
- Thomsen, K.; Rasmussen, P.; Gani, R. Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science*, v.51, n.14, p.3675-3683, 1996.
- Thomson, G.W.M. The Antoine equation for vapor-pressure data. *Chemical Reviews*, v.38, n.1, p.1-39, 1946.
- Wagner, W. New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. *Cryogenics*, v.13, n.8, p.470-482, 1973.
- Wang, P.; Anderko, A.; Young, R.D. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, v.203, p.141-176, 2002.
- Wang, P.; et al. Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, v.222-223, p.11-17, 2004.
- Wang, S.; Song, Y.; Chen, C.-C. Extension of COSMO-SAC solvation model for electrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.50, p.176-187, 2011.
- Weidlich, U.; Gmehling, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.26, p.1372-1381, 1987.
- Yan, W.; et al. Prediction of vapor-liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept. *Fluid Phase Equilibria*, v.162, p.97-113, 1999.