



INSTITUTO POLITÉCNICO DE BRAGANÇA Escola Superior de Tecnologia e de Gestão

Equilíbrio de Fases em Sistemas de Biocombustíveis

Ana Filipa Soares Rosado

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientado por
Maria Olga de Amorim e Sá Ferreira

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

**Bragança
2008**

Aos meus Pais, pois sem a sua ajuda, nada disto teria sido possível!

Agradecimentos

Aos meus familiares e amigos que sempre me apoiaram nesta fase difícil dos meus estudos.
Um especial agradecimento à Professora Olga Ferreira por toda a paciência, disponibilidade e compreensão que demonstrou ao longo deste trabalho.

Obrigada!

Resumo

O principal objectivo deste trabalho é a aplicação do modelo A-UNIFAC na previsão do equilíbrio de fases de misturas binárias e ternárias importantes para o projecto e optimização de processos de biorefinarias. Para isso, foram seleccionados alguns sistemas modelo contendo água, álcoois, alcanos, aromáticos e/ou ésteres.

Numa primeira fase, efectuaram-se previsões utilizando as tabelas de parâmetros já disponíveis na literatura. Posteriormente, levou-se a cabo uma optimização dos parâmetros do modelo de forma a melhorar a descrição dos sistemas em estudo.

Os parâmetros de auto-associação dos grupos associativos álcool e água foram calculados recorrendo a dados espectroscópicos disponíveis na literatura relativos à fracção de monómero do composto associativo. A energia de associação cruzada entre dois grupos associativos foi estimada como sendo a média aritmética das energias de auto-associação. No caso do volume de associação entre os grupos associativos OH e H₂O, aplicou-se a média geométrica e, nas restantes situações, este parâmetro foi ajustado em conjunto com os parâmetros residuais.

Relativamente aos sistemas contendo água, etanol e hidrocarbonetos, foi necessário recalculer os parâmetros residuais incluindo na base de dados de optimização não só dados de equilíbrio líquido-vapor e coeficientes de actividade a diluição infinita γ^∞ , mas também dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de misturas binárias e ternárias. Para estes sistemas obtiveram-se resultados satisfatórios. Adicionalmente, foram recalculados os parâmetros residuais relativos aos sistemas de ésteres em água ou álcoois. Obtiveram-se boas previsões do ELL de ésteres e água e γ^∞ de ésteres e etanol.

Palavras-chave: termodinâmica, biocombustíveis, associação, contribuição de grupos

Abstract

The main purpose of this work is the application of the A-UNIFAC model to the prediction of phase equilibria of binary and ternary mixtures of interest in the design and operation of bio-refineries. A few model systems containing water, alcohols, alkanes, aromatics and/or esters were selected. First, predictions were made using the original parameters already available in the literature. Then, in order to improve the correlation of the systems under study, new parameters were calculated

The self-association parameters of water and alcohol associating groups were obtained by using spectroscopic data available in the literature concerning the monomer fraction of associating compounds. The cross association energy between two associating groups was estimated using the arithmetic rule of the self-association energies. For the association volume, the geometric rule was applied for the associating groups OH e H₂O and, for the remaining cases, this parameter was fitted simultaneously with the residual parameters.

Relatively to the systems containing water, ethanol and hydrocarbons, it was necessary to recalculate the residual parameters by including in the optimization database not only vapour-liquid equilibria and infinite dilution activity coefficients γ^∞ , but also binary and ternary liquid-liquid equilibria data (LLE). For these systems, satisfactory results were obtained. Additionally, residual parameters were recalculated in order to describe systems containing esters and water or alcohols. Good predictions were obtained for LLE of esters and water and γ^∞ of ethanol and esters.

Keywords: thermodynamics, biofuels, association, group-contribution

Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Modelos disponíveis para misturas polares	1
2. Descrição do Modelo A-UNIFAC.....	4
3. Aplicações do modelo A-UNIFAC	6
3.1 Soluções de açúcares em solventes polares.....	7
3.2 Sistemas com múltiplos grupos associativos.....	7
4. Aplicação a misturas contendo biocombustíveis	10
4.1 Misturas de água, etanol e ésteres	11
4.2 Misturas de água, etanol e hidrocarbonetos	13
5. Parametrização	14
5.1 Parâmetros associativos	14
5.2 Parâmetros Residuais.....	19
6. Conclusões e trabalho futuro	37
7. Nomenclatura	39
8. Referências bibliográficas	40
Anexo A.....	43

Índice de figuras

Figura 1. ELL de água + acetato de metilo: (○) dados experimentais (Qiu <i>et al.</i> , 2004); (—) modelo A-UNIFAC original.	12
Figura 2. Solubilidades mútuas de água + dodecanoato de metilo; (○) dados experimentais (Korgitzsch, 1993); (—) modelo A-UNIFAC original.	12
Figura 3. Solubilidades mútuas de água + octanoato de metilo; (○) dados experimentais (Korgitzsch, 1993): (○) solubilidade da água, (●) solubilidade do éster; (—) modelo A-UNIFAC original.	12
Figura 4. γ_{∞} de etanol em octanoato de metilo: (○) dados experimentais (Comanita <i>et al.</i> , 1976); (—) modelo A-UNIFAC original.	12
Figura 5. γ_{∞} de etanol em bis (2-etilhexil) decanoato: (○) dados experimentais (Alessi <i>et al.</i> , 1977); (—) modelo A-UNIFAC original.	12
Figura 6. ELL de água + etanol + isooctano a 298.15 K; (○) dados experimentais (Peschke e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC original.	13
Figura 7. ELL de água + etanol + benzeno a 303.15K; (○) dados experimentais (Brandani <i>et al.</i> , 1985); (—) modelo A-UNIFAC (original).	14
Figura 8. Sistema 1-hexanol + hexano. Fracção de monómero de 1-hexanol em função da fracção molar de álcool. Dados experimentais: (○) Gupta e Brinkley (1998) 35 °C; (□) Gupta e Brinkley (1998) 25 °C; (Δ) Solms <i>et al.</i> (2007) 23.3 °C.	15
Figura 9. Sistema 1-pentanol + hexano. Fracção de monómero de 1-pentanol em função da fracção molar do álcool. Dados experimentais: (○) Gupta e Brinkley (1998) 35 °C; (□) Gupta e Brinkley (1998) 25 °C; (Δ) Solms <i>et al.</i> (2007) 23.3 °C.	15
Figura 10. Fracção de monómero em função da fracção molar de álcool: A- 1-hexanol + hexano a 23.3 °C (Δ) exp. (Solms <i>et al.</i> , 2007); B- 1-pentanol + hexano a 23.3 °C, (Δ) exp. (Solms <i>et al.</i> 2007); C- 1-hexanol + hexano a 25 °C, (Δ) exp. (Gupta e Brinkley, 1998); D- 1-pentanol + hexano a 25 °C, (Δ) exp. (Gupta e Brinkley, 1998); E- 1-hexanol + hexano a 35 °C, (Δ) exp. (Gupta e Brinkley, 1998); F- 1-pentanol + hexano a 35 °C, (Δ) exp. (Gupta e Brinkley, 1998); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	16
Figura 11. Fracção de monómero de etanol puro em função da temperatura: (— —) CPA (3B); (...) modelo PC-SAFT (2B); (---) CPA (2B); dados experimentais: (○) Solms <i>et al.</i> , (2006); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	17
Figura 12. Fracção de monómero de propanol puro em função da temperatura; dados experimentais (○) Solms <i>et al.</i> (2006); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho); (— — —) modelo PC-SAFT (2B) (Gross e Sadowski, 2001); (...) CPA (3B); (---) CPA (2B).	17
Figura 13. Fracção de monómero de octanol puro em função da temperatura; dados experimentais (○) Solms <i>et al.</i> (2006); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho); (— — —) modelo PC-SAFT (2B) (Gross e Sadowski, 2001); (...) CPA (3B); (---) CPA (2B).	17

Figura 14. Fracção de monómero da água em função da temperatura; dados experimentais: (○) Solms <i>et al.</i> (2007); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho); (---) modelo PC-SAFT (2B); (...) CPA (3B).....	18
Figura 15. ELL do sistema etanol+alcanos em função da temperatura; dados experimentais (Dahlmann e Schreider, 1989): (○) dodecano; (Δ) tetradecano; (□) hexadecano; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	21
Figura 16. γ^∞ de alcanos em etanol em função da temperatura; dados experimentais: (●) hexano; (Δ) octano; (×) nonano (Tiegs <i>et al.</i> , 1986); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	21
Figura 17. γ^∞ de etanol em alcanos em função da temperatura; dados experimentais: (●) heptano; (○) decano (Tiegs <i>et al.</i> , 1986); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	21
Figura 18. Coeficiente de actividade em função da temperatura para o sistema binário água + alcano: A- água + pentano, B- água + hexano, C- água + heptano, D- água + octano; dados experimentais (Sørensen e Arlt, 1979): (○) $\gamma^\infty_{\text{alcano}}$ na fase aquosa; (Δ) $\gamma^\infty_{\text{água}}$ na fase orgânica; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	22
Figura 19. Sistema água+etanol+isooctano a 298.15 K; (○) dados experimentais (Peschke e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	23
Figura 20. Região de tolerância de água na figura 19.	23
Figura 21. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + isooctano a 298.15 K; (○) dados experimentais (Peschke e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	24
Figura 22. Sistema água + etanol + isooctano a 273.15 K; (○) dados experimentais (Nowakowska <i>et al.</i> , 1956); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	24
Figura 23. Região de tolerância de água na figura 22.	24
Figura 24. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água+etanol+isooctano a 273.15 K; (○) dados experimentais (Nowakowska <i>et al.</i> , 1956); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho)....	24
Figura 25. Sistema água+etanol+isooctano a 313.15 K; (○) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	25
Figura 26. Região de tolerância de água na figura 25.	25
Figura 27. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água+etanol+isooctano a 313.15 K; (○) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	25
Figura 28. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + isooctano para vários valores de temperatura; dados experimentais: (□) 273.15 K (Nowakowska <i>et al.</i> , 1956); (○) 298.15 K (Peschke e Sandler, 1995); (Δ) 313.15 K (Wagner e Sandler, 1995); modelo A-UNIFAC (este trabalho): (---) 273.15 K; (—) 298.15 K; (...) 313.15 K.	26
Figura 29. Solubilidades mútuas água + benzeno em função da temperatura; dados experimentais (○) e (Δ) (Sørensen e Arlt, 1979); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	26

Figura 30. Sistema água+etanol+benzeno a 303.15 K; (○) dados experimentais (Brandani <i>et al.</i> , 1985); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	27
Figura 31. Região de tolerância de água na figura 30.....	27
Figura 32. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + benzeno a 303.15 K; (○) dados experimentais (Brandani <i>et al.</i> , 1985); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	28
Figura 33. Solubilidades mútuas água + alquilbenzeno em função da temperatura; A- água + tolueno; B- água + etilbenzeno; C- água + p-xileno; D- água + 1,3,5 – trimetilbenzeno; E- água + butilbenzeno; dados experimentais: (Δ) Chen e Wagner (1994a), (○) Chen e Wagner (1994b); (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	29
Figura 34. Sistema água + etanol + tolueno a 278.15 K; (Δ) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	30
Figura 35. Região de tolerância de água na figura 34.....	30
Figura 36. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a 278.15 K; (Δ) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	30
Figura 37. Sistema água + etanol + tolueno a 298.15 K; dados experimentais: (Δ) Washburn <i>et al.</i> (1939); (□) Letcher e Siswana (1992); (◇) Peschke e Sandler (1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	31
Figura 38. Região de tolerância de água na figura 37.....	31
Figura 39. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a 298.15 K; dados experimentais: (Δ) Washburn <i>et al.</i> (1939); (□) Letcher e Siswana (1992); (◇) Peschke e Sandler (1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	31
Figura 40. Sistema água + etanol + tolueno a 303.15 K; (○) dados experimentais Doz <i>et al.</i> (2003); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	32
Figura 41. Região de tolerância de água na figura 40.....	32
Figura 42. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a 303.15 K; (○) dados experimentais (Doz <i>et al.</i> , 2003); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	32
Figura 43. Sistema água + etanol + tolueno a 313.15 K; (○) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	33
Figura 44. Região de tolerância de água na figura 43.....	33
Figura 45. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a 313.15 K; (○) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	33
Figura 46. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a diferentes temperaturas; dados experimentais: (○) 278.15 K (Wagner e Sandler, 1995); (Δ) 298.15 K (Peschke e Sandler, 1995); (Ж) 303.15 K (Gramajo de Doz, 2003); (●) 313.15 K (Wagner e Sandler, 1995); modelo A-UNIFAC: (—) 278.15 K; (...) 298.15 K; (---) 303.15 K; (— —) 313.15 K.....	34
Figura 47. Solubilidades mútuas de água + octanoato de metilo. Dados experimentais (Korgitzsch, 1993): (○) solubilidade da água, (●) solubilidade do éster; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	35

Figura 48. Solubilidades mútuas de água + dodecanoato de metilo. Dados experimentais (Korgitzsch, 1993): (○) solubilidade da água; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).....	35
Figura 49. γ^∞ de etanol em octanoato de metilo: (○) dados experimentais (Comanita <i>et al.</i> , 1976); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	36
Figura 50. γ^∞ de etanol em bis (2-etilhexil) decanoato: (○) dados experimentais (Alessi <i>et al.</i> , 1977); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	36
Figura A.1 Fração molar de vapor em função da fração molar de líquido; A- etanol+ pentano a 293.15 K; B- etanol + hexano a 308.15 K; C- etanol + heptano a 313.15 K; D- etanol + octano a 318.15 K; (○) dados experimentais (Gmehling <i>et al.</i> , 1977); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	43
Figura A.2 Fração molar de vapor em função da fração molar de líquido; A- água + etanol 380 mmHg; B- água + etanol a 100 mmHg; C- água + etanol a 250 mmHg; D- água + etanol a 760 mmHg; E- água + etanol a 323 °C; F- água + etanol a 343 °C; (○) dados experimentais (Gmehling <i>et al.</i> , 1977); (—) modelo A-UNIFAC; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	44
Figura A.3 ELV de sistemas contendo álcoois e benzeno; A- etanol + benzeno a 328.15 K, (○) exp. (Yuan <i>et al.</i> , 1963); B- etanol + benzeno a 333.15 K, (○) exp. (Udoenko e Fatkulina, 1952); C- etanol + benzeno a 750 mmHg, (○) exp. (International Critical Tables, 1928); D- 2-butanol + benzeno a 318.15 K, (○) exp. (Brown <i>et al.</i> , 1969); E- 2-butanol + benzeno a 343.15 K, (○) exp. (Echevarria, 1973); F- 2-butanol + benzeno a 353.15 K, (○) exp. (Echevarria, 1973); G- 1-butanol + benzeno a 298.15 K, (○) exp. (Allen <i>et al.</i> , 1939); H- 1-butanol + benzeno a 1445 mmHg, (○) exp. (Vijayaraghavan <i>et al.</i> , 1965); I- 2-propanol + benzeno a 298.15 K, (○) exp. (Olsen e Washburn, 1937); J- 2-propanol + benzeno a 760 mmHg, (○) exp. (Udoenko <i>et al.</i> , 1973); K- 2-propanol + benzeno a 333.15 K, (○) exp. (Udoenko e Mazanko, 1967); L- 1-propanol + benzeno a 348.15 K, (○) exp. (Fu e Lu, 1966); M- 1-propanol + benzeno a 333.15 K, (○) exp. (Udoenko e Mazanko, 1972); N- Sistema 1-propanol + benzeno a 760 mmHg, (○) exp (Morachevsky e Chen, 1961); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	47
Figura A.4 ELV de sistemas binários de água com ésteres; (○) dados experimentais (Gmehling <i>et al.</i> , 1977); A- água + acetato de etilo a 298.15 K; B- água + acetato de etilo a 760 mmHg; C- água + acetato de etilo a 323.15 K; D- água + acetato de etilo a 333.15 K; E- água + acetato de etilo a 343.15 K; F- água + acetato de etilo a 353.15 K; G- água + acetato de butilo a 317.75 K; H- água + acetato de butilo 100 mmHg; I- água + acetato de butilo a 760 mmHg; J- água + acetato de metilo a 760 mmHg; K- água + acetato de metilo a 323.15 K; L- água + acetato de metilo a 333.15 K, M- água + acetato de propilo a 200 mmHg; N- água + acetato de propilo a 400 mmHg; O- água + acetato de propilo a 353.15 K; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).	50

Índice de tabelas

Tabela 1. Grupos Associativos	8
Tabela 2. Associação cruzada.....	9
Tabela 3. Base de dados utilizada para estimar os parâmetros A-UNIFAC (original)	10
Tabela 4. Parâmetros de interação residual $a_{m,n}$ (K)	11
Tabela 5. Energia e volume de associação (A-UNIFAC original).....	11
Tabela 6. Parâmetros de associação (este trabalho).....	19
Tabela 7. Parâmetros de interação residual $a_{m,n}$ (K) (este trabalho).....	20
Tabela 8. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas etanol + alcanos	21
Tabela 9. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas etanol + água.....	23
Tabela 10. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas álcoois + benzeno 27	
Tabela 11. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas álcoois + tolueno..	28
Tabela 12. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas água + ésteres.....	35
Tabela 13. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas álcoois + ésteres..	36

1. Introdução

Actualmente, existem dois tipos principais de biocombustíveis produzidos industrialmente: o etanol para usar em motores a gasolina e os ésteres metílicos de óleos vegetais (VOMEs) para usar em motores a diesel (His, 2006). O etanol é normalmente produzido a partir de dois tipos de colheitas: plantas produtoras de açúcares (cana de açúcar, beterraba, etc.) e plantas que contêm amido (milho, trigo). Qualquer um destes métodos inclui uma etapa de fermentação para converter o açúcar em etanol e uma etapa de destilação para separar o álcool da água. O etanol pode ser usado puro, misturado com outros combustíveis ou na sua forma de éter (ETBE). Para poder ser usado puro ou a altas concentrações, o veículo deverá ser modificado para esse propósito. O etanol é, geralmente, usado em pequenas quantidades, entre 5 a 10%. Para estes níveis, o motor não tem que ser adaptado. Por outro lado, podem surgir certos problemas técnicos, como por exemplo, as fases de gasolina e álcool podem separar-se, na presença de água, para concentrações baixas de etanol. Além disso, adicionar álcool à gasolina, aumenta a pressão de vapor, daí a sua tendência para evaporar. O ETBE é usado, principalmente na Europa, a fim de vencer estas desvantagens (His, 2006).

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais. Quando um óleo é obtido através dum processo de moagem, produz-se um resíduo sólido (1-1.5 toneladas por tonelada de óleo) que é usado geralmente para a alimentação animal. Os óleos vegetais devem ser transformados por uma reacção de transesterificação com um álcool. Presentemente, o metanol é o mais usado de forma a produzir os ésteres metílicos de óleos vegetais e a glicerina. A glicerina é um produto secundário valioso com numerosas aplicações (His, 2006).

Simultaneamente, decorrem numerosos estudos sobre fontes alternativas ou diferentes processos de produção de biocombustíveis. Huber *et al.* (2006) apresentam uma revisão bibliográfica muito completa sobre este tema. Surge assim a necessidade de desenvolver modelos termodinâmicos que possam ser aplicados no projecto e optimização de processos de biorefinarias. As misturas envolvidas nestes processos são bastante complexas possuindo um elevado número de componentes de diferentes tamanhos e estrutura química. A presença de compostos oxigenados como ésteres, álcoois ou água sugere a aplicação de modelos com associação. Adicionalmente, a informação experimental relativa ao equilíbrio de fases destas misturas é escassa. Por todas estas razões, será conveniente aplicar métodos de contribuição de grupos.

1.1 Modelos disponíveis para misturas polares

Recentemente foi publicada uma revisão bibliográfica sobre a importância do equilíbrio de fases de misturas de combustíveis contendo etanol (French e Malone, 2005). Tradicionalmente, para correlacionar o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de etanol com hidrocarbonetos existem alguns modelos disponíveis, tais como o modelo de Wilson, NRTL e UNIQUAC (Kaminski *et al.*, 1982; Arce *et al.*, 1987; Hiaki *et al.*, 1992; Uusi-Kyyny, 2004). As equações de estado cúbicas,

como a equação Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson têm sido usadas, com as regras de mistura convencionais, na indústria do petróleo.

No entanto, estes modelos não conseguem correlacionar adequadamente o ELV de misturas polares numa ampla gama de composições. Por exemplo, o livro API sobre refinação do petróleo (1999) contém parâmetros de interação binários para o etanol com hidrocarbonetos, para que sejam usados com o modelo SRK, recomendando-se, no entanto, que estes parâmetros só devem ser aplicados quando a fase líquida contém menos de 20% de etanol (French e Malone, 2005).

Contudo, foram já propostas novas regras de mistura e/ou modelos que consideram explicitamente a associação entre moléculas, e que conseguem representar de forma satisfatória o equilíbrio de fases de misturas de etanol com hidrocarbonetos. Já estão disponíveis modelos que aplicam a teoria química (Andreko *et al.*, 2000) ou teorias baseadas na mecânica estatística (Muller *et al.*, 2000).

Um incentivo adicional para usar modelos que tenham em conta a associação, é a sua capacidade de representar equilíbrio líquido-líquido (ELL) e ELV usando o mesmo conjunto de parâmetros (French e Malone, 2005).

A equação de estado cúbica CPA (*Cubic-Plus-Association Equation of State*) é um desses modelos. Voutsas *et al.* (1999) aplicaram esta equação para misturas de etanol, alcanos e água a fim de prever o ELL e ELV desse tipo de misturas. A aplicação da CPA teve sucesso em misturas contendo vários componentes associativos. Recentemente estudou-se uma extensão do modelo para o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) de aromáticos, água e álcoois (Folas *et al.*, 2006). Nesse estudo, o álcool foi considerado como uma molécula com dois sítios associativos e a água uma molécula com quatro sítios associativos. As misturas que contêm álcoois, água e aromáticos, são caracterizadas pela existência de associação entre estes componentes, em que os electrões π do anel aromático tornam os aromáticos suficientemente electronegativos para se ligarem ao hidrogénio do grupo álcool ou da água. O aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em água é uma típica evidência da associação. Para descrever o ELV de sistemas de álcoois e aromáticos, Folas *et al.* (2006) usaram dados disponíveis de metanol e etanol com aromáticos (tolueno e benzeno) a diferentes temperaturas. Não foram encontrados dados de ELL supondo-se que álcoois e aromáticos eram miscíveis a baixas temperaturas. Este facto será uma indicação de que existe algum grau de associação entre álcoois e aromáticos. Os fenómenos de associação entre estes compostos são menos importantes do que a associação entre aromáticos e água, excepto a diluição infinita ou a temperaturas muito baixas. As previsões da CPA para o ELL de misturas de água e aromáticos foram satisfatórias, tendo em conta as incertezas dos dados experimentais. Nesse trabalho (Folas *et al.*, 2006) foram avaliados quatro conjuntos de regras de combinação apropriadas para os parâmetros de energia e volume da associação cruzada e foi concluído que a regra mais importante era a relativa ao parâmetro do volume. A média geométrica deu bons resultados para o parâmetro de volume enquanto para o parâmetro de energia, a média aritmética é a mais adequada. Finalmente, a regra de Elliot apresentou bons

resultados na correlação do ELV para misturas de água/etanol, mas não no ELL. Em geral, obtiveram-se boas previsões de ELV e ELL para misturas de água, álcoois e alcanos. Os resultados deste estudo demonstraram que a CPA é uma ferramenta termodinâmica flexível na análise de ELV e ELL de misturas multicomponente aquosas contendo álcoois e hidrocarbonetos aromáticos.

Outro exemplo foi apresentado por Browarzik (2004), que desenvolveu um modelo de energia de Gibbs em excesso (G^E) com associação, baseado na teoria química, que foi aplicado a sistemas de ELV de etanol-alcanos e ELLV de metanol-alcanos. Este modelo necessita apenas de um parâmetro de mistura, para descrever simultaneamente ELL e ELV.

Prikhodko *et al.* (1997) aplicaram as equações de estado APACT (*Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory*) e o modelo HM (*Hole quasilattice group-contribution Model*). Estes modelos foram usados para representar o ELL a baixas pressões em sistemas ternários compostos por hidrocarbonetos, água e álcoois. O modelo HM provou ser superior na descrição de curvas binoidais, sendo uma boa ferramenta de previsão do equilíbrio de fases. Uma aproximação log-linear foi originalmente desenvolvida para analisar efeitos de cosolvente em solubilidade farmacêutica, tendo sido adaptada a aplicações ambientais (Powers *et al.*, 2001). A concentração da fase aquosa do etanol pode ser suficientemente alta para afectar a concentração de certas espécies químicas, existentes nas águas subterrâneas, que estão em equilíbrio com a gasolina (Powers *et al.*, 2001).

No caso de misturas polares contendo polímeros, as interações solvente-solvente e polímero-solvente, têm sido tradicionalmente analisadas usando o modelo de Flory-Huggins. Para sistemas contendo sítios de associação, será importante considerar esse facto de forma explícita. Neste caso, a teoria SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*), poderá representar adequadamente as interações solvente-solvente e polímero-solvente. Recentemente, foi revista a capacidade que a SAFT tem de fazer previsões para sistemas de solventes e polímeros com interações polares e de associação (Chapman *et al.*, 2004). A teoria estatística de fluidos associativos é uma equação que prevê os efeitos do peso molecular, associações intermoleculares e compressibilidade no comportamento de fases de misturas contendo solventes, monómeros e polímeros. Já existem alguns desenvolvimentos da SAFT que permitem analisar efeitos de grupos polares múltiplos no comportamento de fases de copolímeros polares, analisar efeitos de associação intramolecular e o cálculo eficiente do equilíbrio de fases de soluções com polímeros polidispersos.

Foi proposto ainda um modelo UNIFAC modificado para a descrição do equilíbrio de fases de misturas com associação (Mengarelli *et al.*, 1999), o modelo A-UNIFAC. Neste modelo, adiciona-se uma contribuição associativa aos termos combinatorial e residual do modelo UNIFAC original (Fredenslund *et al.*, 1975). O termo associativo, de contribuição grupal, é baseado na Teoria de Wertheim (Wertheim, 1984a, 1984b, 1986a, 1986b). Este modelo foi aplicado, recentemente, a misturas contendo numerosos grupos associativos (Ferreira *et al.*, 2005). Neste trabalho, pretende-se estudar a sua aplicação a misturas contendo água, etanol,

alcanos, aromáticos e ésteres. Nas secções seguintes apresenta-se, mais detalhadamente, este modelo e as suas aplicações actuais.

2. Descrição do Modelo A-UNIFAC

Inicialmente efectuar-se-á uma breve descrição do método de contribuições de grupo UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient Model) proposto por Fredenslund *et al.* (1975), em que o coeficiente de actividade de um componente é considerado ser a soma de duas contribuições, a combinatorial e a residual:

$$\text{Ln}\gamma_i = \text{Ln}\gamma_i^C + \text{Ln}\gamma_i^R \quad (1)$$

O coeficiente de actividade combinatorial calcula-se a partir da expressão usada no modelo UNIQUAC:

$$\text{Ln}\gamma_i^C = \text{Ln} \frac{\phi_i}{x_i} + 5q_i \text{Ln} \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{\text{NG}} x_j l_j \quad (2)$$

Sendo,

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^C x_j r_j} \quad \text{e} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^C x_j q_j} \quad (3)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (4)$$

Em que r_i é o volume dos componentes puros e q_i é a área dos componentes puros.

No método UNIFAC consideram-se subgrupos em vez de moléculas, ou seja, assume-se que a mistura líquida é formada por um conjunto de unidades estruturais, com as quais se podem formar as moléculas presentes na solução líquida.

O método UNIFAC identifica 74 grupos funcionais principais que podem dividir-se em diversos subgrupos (Hansen *et al.*, 1991). Cada subgrupo tem um valor característico para os parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k), a partir dos quais se calculam os valores correspondentes para a molécula i de acordo com:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} * R_k \quad (5)$$

Em que $v_k^{(i)}$ é o número de subgrupos do tipo k na molécula i :

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} * Q_k \quad (6)$$

O coeficiente de actividade residual calcula-se a partir da seguinte expressão:

$$\text{Ln} \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\text{Ln}\Gamma_k - \text{Ln}\Gamma_k^{(i)}] \quad (7)$$

Em que Γ_k é o coeficiente de actividade residual do grupo k e $\Gamma_k(i)$ é o coeficiente de actividade residual do grupo k numa solução de referência contendo só moléculas do tipo i.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{(\sum_n \theta_n \Psi_{nm})} \right] \quad (8)$$

Sendo,

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (9)$$

Onde X_m é a fracção molar do grupo m na mistura:

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^C v_m^{(j)} x_j}{\sum_{j=1}^C \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (10)$$

Em que, j representa a molécula e n representa o grupo. O parâmetro de interacção energética entre os grupos n e m ($a_{n,m}$) vem dado por:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(\frac{-a_{nm}}{T}\right) \quad (11)$$

Embora os parâmetros de área e volume sejam característicos de cada grupo, os parâmetros de interacção energética são iguais para todos os subgrupos incluídos num mesmo grupo.

Como já foi referido anteriormente, o modelo A-UNIFAC contém um termo adicional de associação. A expressão geral para o coeficiente de actividade de associação (γ^{assoc}), derivado a partir da energia de associação residual de Helmholtz (Fu *et al.*, 2005), é função da fracção de sítios não associada na solução (X^{A_k}) e no componente puro i ($X_i^{A_k}$):

$$\ln \gamma_i^{assoc} = \sum_{k=1}^{NGA} \left(v_k^i \sum_{A_k} \left(\ln \left(\frac{X^{A_k}}{X_i^{A_k}} \right) + \frac{X_i^{A_k} - X^{A_k}}{2} \right) + \sum_{A_k} \left(\frac{1}{X^{A_k}} - \frac{1}{2} \right) N_k \left(\frac{\partial X^{A_k}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \right) \quad (12)$$

Nesta equação, N_k é o número de moles do grupo associativo k e v_k^i representa o número de grupos do tipo k na molécula do componente i. O último termo contém a derivada parcial de X^{A_k} que diz respeito ao número de moles n_i deste componente. O somatório é alargado a todos os grupos associativos NGA (número de grupos associativos) e a todos os sítios associativos A_k .

A fracção de sítios não associada X^{A_k} é função da densidade do grupo associativo ρ_j e da força de associação $\Delta^{A_k B_j}$ entre o sítio A do grupo k e o sítio B do grupo j. Esta fracção é dada pela expressão que se segue:

$$X^{A_k} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{B_j} \rho_j \Delta^{A_k B_j} X^{B_j}} \quad (13)$$

Similarmente, a fracção de sítios não associada no componente puro i , $X_i^{A_k}$, é calculada da seguinte forma:

$$X_i^{A_k} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^{NGA} \sum_{B_j} (\rho_j)_i \Delta^{A_k B_j} X_i^{B_j}} \quad (14)$$

Nestas equações ρ_j e $(\rho_j)_i$ representam a densidade do grupo associativo j na mistura e no componente associativo puro i , respectivamente:

$$\rho_j = \frac{\sum_{i=1}^{NC} v_j^i x_i}{\sum_{i=1}^{NC} r_i x_i} \quad (15)$$

$$(\rho_j)_i = \frac{v_j^i}{r_i} \quad (16)$$

Onde x_i é a fracção molar do componente i na mistura, v_j^i é o número de grupos associativos j contidos na molécula i , e r_i representa o volume molecular (avaliado pelos parâmetros de volume do grupo UNIFAC; isto é, o somatório de todos os grupos NG dentro da molécula i : $r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i R_k$). As densidades calculadas pelas equações (15) e (16) são adimensionais e representam a concentração do grupo associativo j na solução.

A força de associação $\Delta^{A_k B_j}$ nas equações (13) e (14) é função de dois parâmetros de associação, a energia de associação ($\varepsilon^{A_k B_j}$) e o volume de associação ($k^{A_k B_j}$):

$$\Delta^{A_k B_j} = k^{A_k B_j} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_k B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (17)$$

A avaliação de γ_i^{assoc} pela equação (12) requer o cálculo de derivadas parciais da fracção de grupos não associada.

Recentemente, Michelsen e Hendriks (1987) aplicaram um procedimento de minimização que simplifica os cálculos evitando o cálculo das tais derivadas. Quando esta aproximação é aplicada, a equação (12) reduz-se a (Ferreira *et al.*, 2005):

$$\ln \gamma_i^{assoc} = \sum_{k=1}^{NGA} \left(v_k^i \sum_{A_k} \left(\ln \left(\frac{X^{A_k}}{X_i^{A_k}} \right) + \frac{X_i^{A_k} - 1}{2} \right) + r_i \rho_k \sum_{A_k} \left(\frac{1 - X^{A_k}}{2} \right) \right) \quad (18)$$

A expressão final de γ_i^{assoc} vai depender da quantidade e do tipo de sítios associativos e espécies presentes na solução. Para cada caso, vai resultar um sistema de equações não lineares pela aplicação da equação (13).

3. Aplicações do modelo A-UNIFAC

Inicialmente o modelo foi apresentado por Mengarelli *et al.* (1999) tendo sido usado o sistema ternário etanol-água-hexano para testar a sua capacidade preditiva. Obtiveram-se boas

previsões de ELV para as misturas binárias de etanol-hexano e etanol-água. Obtiveram-se também bons resultados na previsão do ELL do sistema ternário etanol-água-hexano.

3.1 Soluções de açúcares em solventes polares

Posteriormente, o modelo A-UNIFAC foi aplicado na descrição de propriedades termodinâmicas do equilíbrio de fases de misturas contendo açúcares comuns, álcoois e água (Ferreira *et al.*, 2003). Foram definidos três grupos principais para representar a família dos açúcares: o anel de açúcar (piranose e furanose), a ligação osídica (-O-) e o grupo OH ligado ao anel (OH_{anel}). Para o termo de associação, definiu-se um único grupo OH com dois sítios associativos, o que permitiu a sua extensão a misturas multicomponente. Correlacionando as propriedades do solvente (coeficiente osmótico, actividade da água, pressões de vapor e pontos de fusão e de ebulição de soluções aquosas binárias de açúcar) e a solubilidade do açúcar em água e álcoois, foram obtidos resultados satisfatórios na previsão do ELV e do equilíbrio sólido-líquido (ESL) de misturas ternárias e quaternárias de açúcares em diferentes solventes. Mais concretamente, o modelo foi aplicado com sucesso a misturas multicomponente de interesse industrial, obtendo-se boas previsões do ESL em misturas contendo D-xilose e D-manose em água e em solventes mistos de água-etanol. O modelo foi capaz de descrever correctamente o ESL e o ELV de misturas contendo D-glucose, D-frutose e sacarose em água. A previsão da actividade da água em mel sintético e em sumos sintéticos foi também satisfatória.

3.2 Sistemas com múltiplos grupos associativos

Mais recentemente, o modelo A-UNIFAC foi aplicado no cálculo de coeficientes de actividade em soluções contendo álcoois, água, ácidos carboxílicos, ésteres, alcanos e hidrocarbonetos aromáticos (Ferreira *et al.*, 2005). Foi apresentado um novo conjunto de parâmetros de interacção entre grupos funcionais associativos e não associativos e este conjunto de parâmetros foi aplicado na descrição de ELV, ELL e coeficiente de actividade a diluição infinita (γ^∞).

Para misturas contendo mais do que dois grupos associativos, deve ser resolvido um sistema de equações para a fracção de grupos não associada; para este caso Michelsen e Hendriks (2001) propuseram uma abordagem de optimização para manter o cálculo rápido. Em seguida descreve-se uma extensão do modelo para misturas contendo vários grupos associativos. Cada família de compostos associativos é representada por um grupo associativo específico. Assim, definiram-se quatro novos grupos:

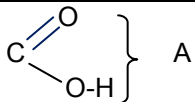
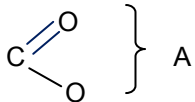
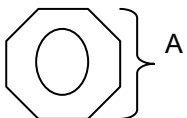
- (a) O grupo do ácido carboxílico de um sítio (COOH), capaz de se autoassociar formando dímeros e de se associar de forma cruzada.
- (b) O grupo hidroxilo de dois sítios (OH), capaz de se autoassociar e associar-se de forma cruzada; este grupo é usado para representar ligações de hidrogénio em álcoois e água.

(c) O grupo éster de um sítio (COO), que não efectua auto-associação mas pode associar-se com sítios electropositivos.

(d) O grupo do anel aromático de um sítio (A_{anel}), que também não efectua auto-associação mas pode associar-se com sítios electropositivos (Wormald, 1997).

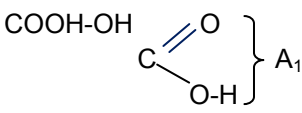
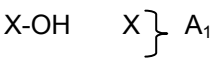
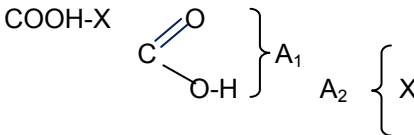
A tabela 1 mostra esquematicamente estes quatro grupos associativos. Cada sítio associativo é representado por uma letra maiúscula (A ou B). As interacções entre sítios estão representadas pelas forças de associação correspondentes (Δ). Idealmente, a força de associação entre cada par de sítios deve ser obtida quantitativamente a partir de dados espectroscópicos ou a partir de simulações moleculares. No entanto, esta informação é escassa. Como alternativa podem ajustar-se estes parâmetros a dados de equilíbrio de fases de sistemas binários.

Tabela 1. Grupos Associativos

Grupo	Sítios associativos	Auto-associação	Parâmetros de auto-associação
COOH	 A	$\Delta_{AA} \neq 0$	ϵ_{AA} κ_{AA}
OH	O-H B A	$\Delta_{AB} \neq 0$	ϵ_{AB} κ_{AB}
COO	 A	$\Delta_{AA} = 0$	-
A_{anel}	 A	$\Delta_{AA} = 0$	-

A tabela 1 mostra o número de sítios atribuídos a cada grupo associativo e os parâmetros de auto-associação que necessitam de ser calculados. Os grupos éster e aromático são representados por um único sítio dador de electrões, A, que não consegue efectuar auto-associação; isto é, a sua força de auto-associação é zero. Contudo, efectuam associação cruzada com grupos electropositivos, como está representado na tabela 2. O grupo aromático e o grupo éster estão representados na tabela 2 como grupo X com um sítio A electronegativo.

Tabela 2. Associação cruzada

Associação Cruzada	Interações	Parâmetros de associação
COOH-OH 	$\text{O-H } B_2$ A_2	$\Delta_{A_1A_1} \neq 0; \Delta_{A_2B_2} \neq 0$ $\Delta_{A_1A_2} = \Delta_{A_1B_2} \neq 0$ $\varepsilon_{A_1A_2} = \varepsilon_{A_1B_2} = \frac{\varepsilon_{A_1A_1} + \varepsilon_{A_2B_2}}{2}$ $\kappa_{A_1A_2} = \kappa_{A_1B_2} = \sqrt{\kappa_{A_1A_1} * \kappa_{A_2B_2}}$
X-OH 	$\text{O-H } B_2$ A_2	$\Delta_{A_1A_1} = 0; \Delta_{A_2B_2} \neq 0$ $\Delta_{A_1A_2} = 0; \Delta_{A_1B_2} \neq 0$ $\varepsilon_{A_1B_2}$ $\kappa_{A_1B_2}$
COOH-X 	A_2	$\Delta_{A_1A_1} \neq 0; \Delta_{A_2A_2} = 0$ $\Delta_{A_1A_2} \neq 0$ $\varepsilon_{A_1A_2}$ $\kappa_{A_1A_2}$

Para a associação cruzada entre ácidos carboxílicos e álcoois (ou água) assume-se que o sítio A_1 do grupo ácido interage com sítios A_2 e B_2 do grupo hidroxilo com a mesma força de associação. Esta força de associação cruzada é calculada como a média geométrica das forças de auto-associação (A_1 - B_1 e A_2 - B_2), modificada por um parâmetro de interação ajustável k_{12} :

$$\Delta_{A_1B_2} = \Delta_{A_1A_2} = k_{12} \sqrt{\Delta_{A_1A_1} * \Delta_{A_2B_2}} \quad (19)$$

Como primeira estimativa, no procedimento de optimização, o parâmetro k_{12} é considerado igual à unidade. Esta regra combinatorial só pode ser aplicada para calcular os parâmetros de associação cruzada entre grupos que são capazes de se auto-associar. Para calcular associações cruzadas entre um grupo auto-associativo (grupos hidroxilo ou grupos ácido) e um grupo não-auto-associativo (grupos aromáticos ou grupos éster) é necessário ajustar os parâmetros de associação cruzada a informação experimental binária.

A adição de um termo de associação ao modelo UNIFAC tornou necessário não só estimar os parâmetros de associação mas também recalculer os parâmetros residuais, uma vez que estes incluíam efeitos de associação, que são agora tratados explicitamente.

Os parâmetros de interação grupal dos termos associativo e residual foram estimados usando dados experimentais a baixa pressão de ELV (Gmehling *et al.*, 1977), ELL (Sorensen e Arlt, 1979) e γ^∞ de misturas binárias (Dohnal e Vrbka, 1997; Tiegs *et al.*, 1986). Na tabela 3 apresenta-se a base de dados usada no processo de parametrização.

Tabela 3. Base de dados utilizada para estimar os parâmetros A-UNIFAC (original)

Sistema	átomos de C no grupo 1	átomos de C no grupo 2	NP	tipo de dados	intervalo de temperatura (K)
metanol+alcano	C1	C4-C8	37	ELV	318-399
metanol+álcool	C1	C2-C5	49	ELV	323-354
metanol+água	C1	-	125	ELV	285-373
álcool+alcano	C2-C5	C5-C8	190	ELV	293-380
água+álcool	-	C2-C4	231	ELV	303-412
ácido+alcano	C2-C5	C6-C8	309	ELV	293-435
água+ácido	-	C2-C4	232	ELV	293-432
álcool+ácido	C2-C5	C2-C3	195	ELV	298-415
álcool+éster	C2-C4	C3-C6	202	ELV	298-396
água+éster	-	C3-C6	164	ELV	298-400
ácido+éster	C2-C3	C3-C6	161	ELV	312-398
álcool+aromático	C2-C4	C6-C7	507	ELV	298-390
ácido+aromático	C2-C3	C6	91	ELV	293-392
água+alcano	-	C5-C8	21	ELL	273-313
água+álcool	-	C4-C8	23	ELL	273-393
água+aromático	-	C6	15	ELL	273-343
álcool+alcano	C1-C4	C6-C10	96	γ^∞	283-373
água+ácido	-	C1	8	γ^∞	340-391
álcool+éster	C2	C4	8	γ^∞	313-373
água+éster	-	C3-C4	6	γ^∞	293-373
álcool+aromático	C2-C4	C6	11	γ^∞	298-353
éster+ácido	C4	C2	8	γ^∞	313-373

Em suma, o termo de associação no modelo A-UNIFAC foi alargado a fim de descrever vários tipos de misturas auto-associativas e de associação cruzada. Foram obtidos resultados satisfatórios na correlação e previsão do ELV, ELL e no cálculo de γ^∞ para misturas contendo álcoois, ácidos carboxílicos, água, ésteres, hidrocarbonos aromáticos e/ou alcanos. As melhorias do modelo A-UNIFAC em relação às previsões do UNIFAC original são particularmente importantes em condições de diluição infinita, onde a contribuição de associação do coeficiente de actividade é dominante.

4. Aplicação a misturas contendo biocombustíveis

Como foi referido na secção anterior, o modelo A-UNIFAC foi já aplicado a misturas contendo álcoois, água, ésteres, alcanos e aromáticos. Como primeira aproximação, a tabela de parâmetros já existente na literatura foi aplicada a alguns sistemas modelo em estudo neste trabalho. Nas tabelas seguintes, apresentam-se os parâmetros de interacção residual (tabela 4) e os parâmetros de associação (tabela 5) utilizados nas previsões de equilíbrio de fases apresentadas em seguida.

Os resultados previstos pelo modelo, usando os parâmetros das tabelas 4 e 5, são referidos no restante texto deste trabalho como resultados do modelo A-UNIFAC original.

Tabela 4. Parâmetros de interação residual $a_{m,n}$ (K)

m \ n	CH ₂	ACH	OH	H ₂ O	CCOO
CH ₂	0.0	61.13 ^b	50.4 ^a	380.5 ^a	232.1 ^b
ACH	-11.12 ^b	0.0	20.88 ^a	324.4 ^a	5.994 ^b
OH	387.4 ^a	359.6 ^a	0.0	-127.3 ^a	325.5 ^a
H ₂ O	136.8 ^a	146.7 ^a	70.7 ^a	0.0	150.3 ^a
CCOO	114.8 ^b	85.84 ^b	-8.433 ^a	-72.73 ^a	0.0

a: Ferreira *et al.* (2005); b: parâmetros originais do UNIFAC (Gmehling *et al.*, 1982).

Tabela 5. Energia e volume de associação (A-UNIFAC original).

Auto-associação			
		$\varepsilon/k(K)$	κ
OH		3125.0	0.0062
H ₂ O		3125.0	0.0062
Associação cruzada			
i	J	$\varepsilon_{ij}/k(K)$	κ_{ij}
OH	COO	1975.0	0.0710
	A _{anel}	1690.0	0.0635
	H ₂ O	3125.0	0.0062

4.1 Misturas de água, etanol e ésteres

Na figura 1, verifica-se que o modelo A-UNIFAC descreve bem o ELL do sistema binário água e acetato de metilo. Nas figuras 2 e 3, apresentam-se as previsões do modelo para dois sistemas constituídos por água e um éster de cadeia longa. Estes resultados preliminares são bastante satisfatórios, visto que os parâmetros de interação utilizados foram determinados usando dados de ELV de misturas binárias de água e ésteres de cadeia curta (Ferreira *et al.*, 2005).

Nas figuras 4 e 5 apresentam-se algumas previsões satisfatórias do modelo na representação de γ^{∞} de etanol em ésteres de cadeia longa.

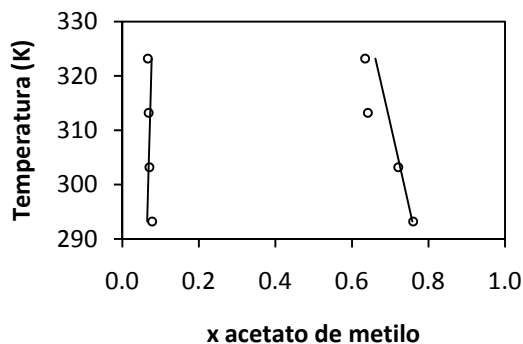


Figura 1. ELL de água + acetato de metilo: (○) dados experimentais (Qiu *et al.*, 2004); (—) modelo A-UNIFAC original.

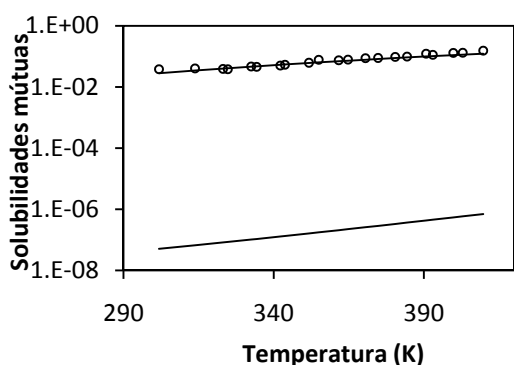


Figura 2. Solubilidades mútuas de água + dodecanoato de metilo; (○) dados experimentais (Korgitzsch, 1993); (—) modelo A-UNIFAC original.

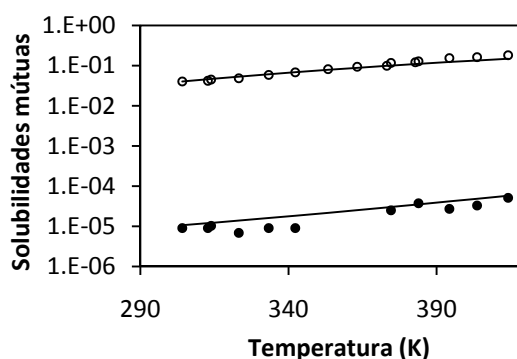


Figura 3. Solubilidades mútuas de água + octanoato de metilo; (○) dados experimentais (Korgitzsch, 1993); (○) solubilidade da água, (●) solubilidade do éster; (—) modelo A-UNIFAC original.

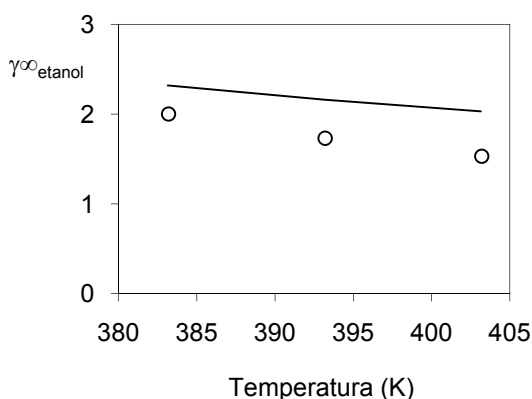


Figura 4. γ^∞ de etanol em octanoato de metilo: (○) dados experimentais (Comanita *et al.*, 1976); (—) modelo A-UNIFAC original.

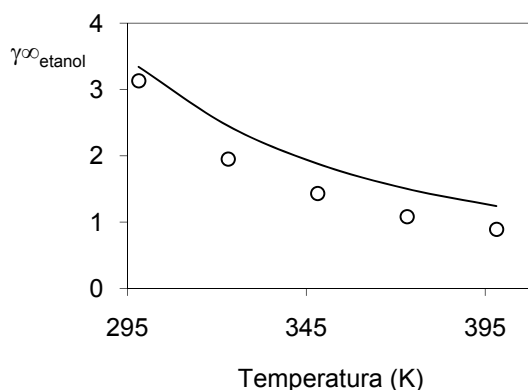


Figura 5. γ^∞ de etanol em bis (2-etilhexil) decanoato: (○) dados experimentais (Alessi *et al.*, 1977); (—) modelo A-UNIFAC original.

4.2 Misturas de água, etanol e hidrocarbonetos

A mistura de etanol nos combustíveis, tem um impacto dramático na sua produção, armazenamento e distribuição (French e Malone, 2005). Os efeitos do etanol, nas propriedades de volatilidade, na tendência para separação de fases e na compatibilidade entre materiais, surgem da mistura não ideal do etanol com hidrocarbonetos. O comportamento do ELV e ELL de sistemas binários e ternários de etanol com hidrocarbonetos deverá ser analisado aplicando modelos baseados na associação. Um dos aspectos importantes neste tipo de sistemas é a determinação da quantidade de água que a mistura de gasolina e etanol pode tolerar, sem que haja separação de fases.

A título de exemplo, apresentam-se algumas previsões do modelo A-UNIFAC para duas misturas ternárias constituídas por água, etanol e hidrocarbonetos (isooctano ou benzeno). Na figura 6, apresenta-se o resultado obtido para o sistema água, etanol e isooctano. Verifica-se que o modelo A-UNIFAC prevê erradamente a existência de duas fases líquidas para o sistema binário etanol e isooctano, a 298.15 K.

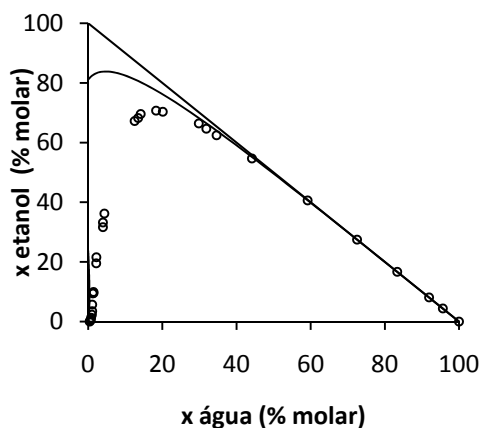


Figura 6. ELL de água + etanol + isooctano a 298.15 K; (○) dados experimentais (Peschke e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC original.

Na figura 7, verifica-se que o modelo continua a não descrever correctamente os dados experimentais relativos ao sistema ternário água, etanol e benzeno, sobrestimando a região de imiscibilidade.

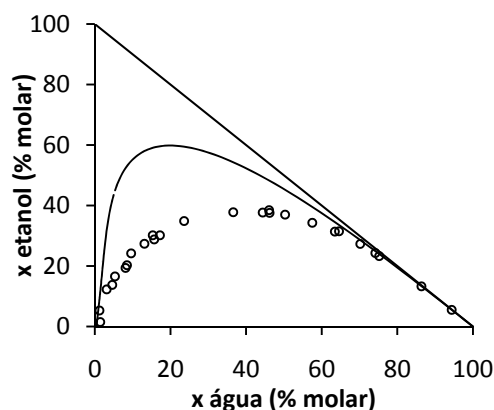


Figura 7. ELL de água + etanol + benzeno a 303.15K; (○) dados experimentais (Brandani *et al.*, 1985); (—) modelo A-UNIFAC (original).

5. Parametrização

Nesta primeira fase, foram testados apenas alguns sistemas simples, com os parâmetros disponíveis na literatura. No caso de misturas de água, etanol e hidrocarbonetos, é necessário reavaliar os parâmetros do modelo, incluindo na base dados de otimização, não só dados de ELV, ELL e γ^∞ de sistemas binários, mas também informação experimental de ELL de misturas ternárias tal como apresentado nas secções seguintes.

5.1 Parâmetros associativos

Neste trabalho, a força de associação entre cada par de sítios foi obtida, sempre que possível, a partir de dados espectroscópicos publicados na literatura (Gupta e Brinkley, 1998; Asprion *et al.*, 2001; Solms *et al.*, 2007). Relativamente à definição de esquemas de associação, avaliar-se-á o impacto da utilização de dois grupos associativos distintos para água e álcoois.

5.1.1 Parâmetros de auto-associação do grupo OH

Foi feita uma otimização de parâmetros associativos do grupo OH utilizando como base de dados a fracção de monómero de álcoois em misturas binárias, a diferentes temperaturas, nomeadamente a 23.3 °C, 25 °C e 35 °C.

Nas figuras 8 e 9 apresentam-se os dados experimentais da fracção de monómero X^{mon} do álcool para as misturas binárias de 1-hexanol com hexano e 1-pentanol com hexano, respectivamente. Comparando os dados experimentais obtidos por diferentes autores, verifica-se uma ligeira discrepância entre os mesmos, principalmente à temperatura de 23.3 °C e 25 °C.

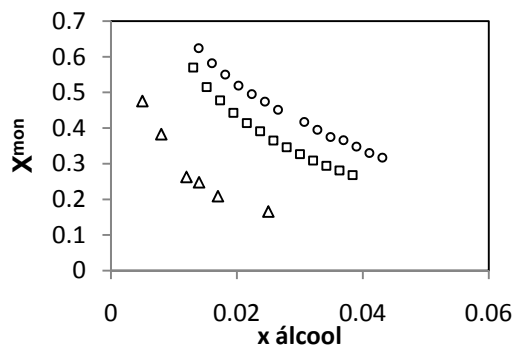


Figura 8. Sistema 1-hexanol + hexano. Fracção de monómero de 1-hexanol em função da fracção molar de álcool. Dados experimentais: (○) Gupta e Brinkley (1998) 35 °C; (□) Gupta e Brinkley (1998) 25 °C; (Δ) Solms *et al.* (2007) 23.3 °C.

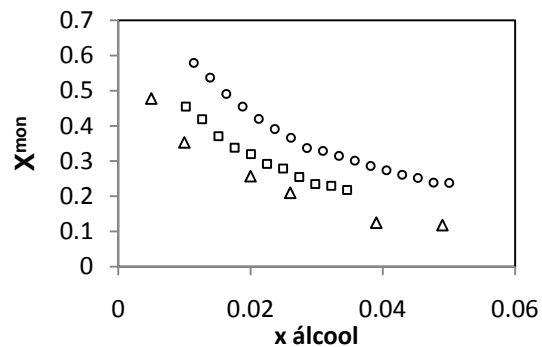


Figura 9. Sistema 1-pentanol + hexano. Fracção de monómero de 1-pentanol em função da fracção molar do álcool. Dados experimentais: (○) Gupta e Brinkley (1998) 35 °C; (□) Gupta e Brinkley (1998) 25 °C; (Δ) Solms *et al.* (2007) 23.3 °C.

Após a optimização do modelo foram encontrados os parâmetros de associação, $\kappa = 0.021$ e $\frac{\epsilon}{\kappa} = 2700$ K para o grupo OH.

Na figura 10 apresentam-se os sistemas 1-hexanol + hexano e 1-pentanol + hexano a diferentes temperaturas, com o objectivo de comparar os dados experimentais com o modelo A-UNIFAC (este trabalho). Apresentam-se, também, os resultados previstos pelo modelo A-UNIFAC, com os parâmetros de associação originais (Ferreira *et al.*, 2005) para o grupo OH ($\kappa = 0.0062$ e $\frac{\epsilon}{\kappa} = 3125$ K).

Nas figuras 11, 12 e 13 apresentam-se os resultados obtidos (previsão) para a fracção de monómero de álcoois puros. Em todos os sistemas analisados, é feita uma comparação do modelo A-UNIFAC (original e parâmetros obtidos neste trabalho) com outros modelos de associação. O modelo PC-SAFT, que considera a existência de 2 sítios associativos (2B), e o modelo CPA que considera a existência de dois sítios associativos e de três sítios associativos (2B) e (3B), respectivamente.

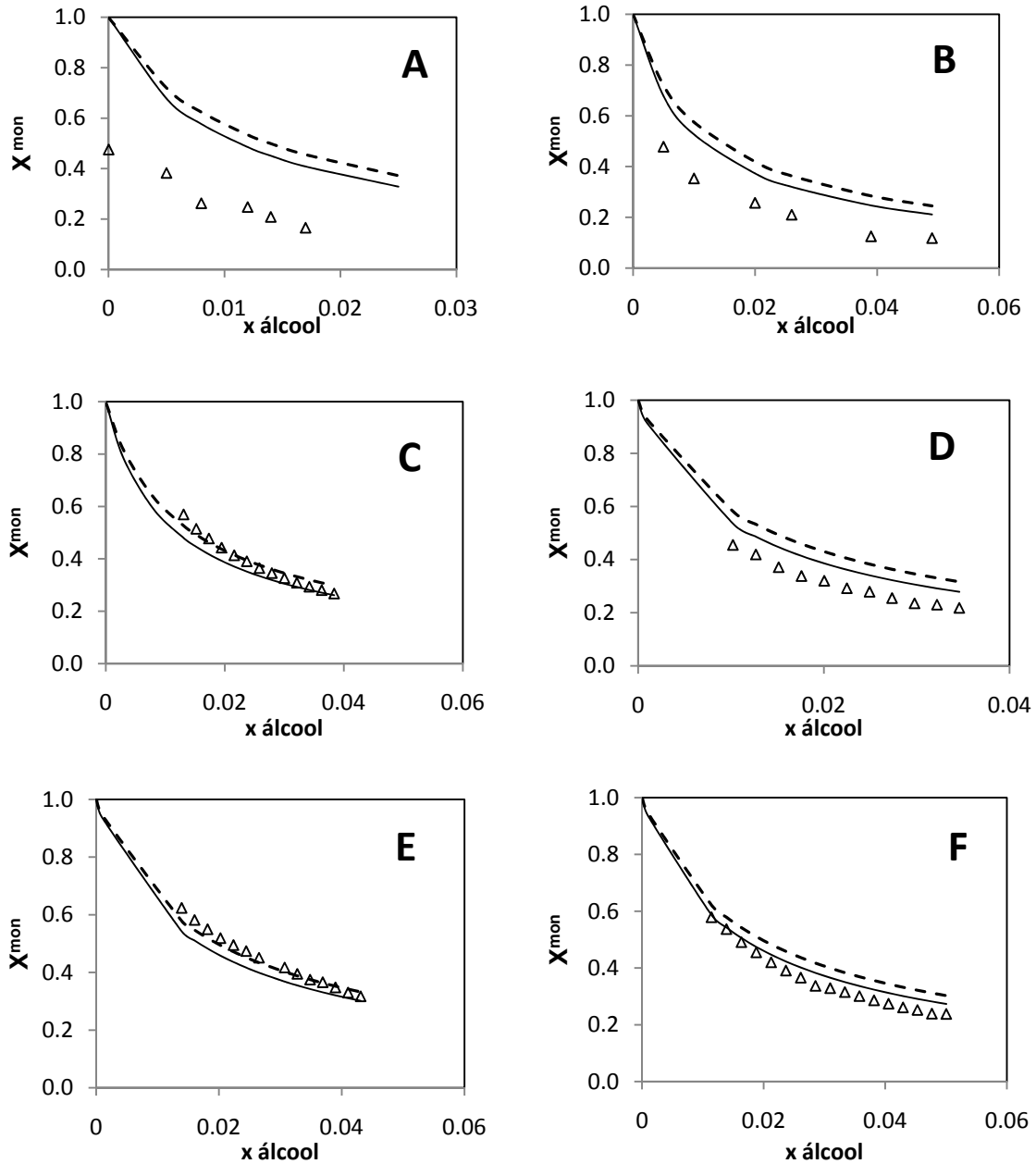


Figura 10. Fracção de monómero em função da fracção molar de álcool: **A-** 1-hexanol + hexano a 23.3 °C (Δ) exp. (Solms *et al.*, 2007); **B-** 1-pentanol + hexano a 23.3 °C, (Δ) exp. (Solms *et al.* 2007); **C-** 1-hexanol + hexano a 25 °C, (Δ) exp. (Gupta e Brinkley, 1998); **D-** 1-pentanol + hexano a 25 °C, (Δ) exp. (Gupta e Brinkley, 1998); **E-** 1-hexanol + hexano a 35 °C, (Δ) exp. (Gupta e Brinkley, 1998); **F-** 1-pentanol + hexano a 35 °C, (Δ) exp. (Gupta e Brinkley, 1998); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

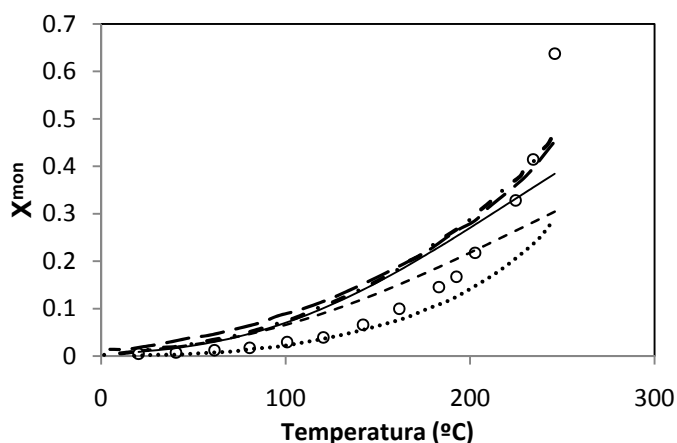


Figura 11. Fração de monômero de etanol puro em função da temperatura: (—) CPA (3B); (...) modelo PC-SAFT (2B); (-·-) CPA (2B); dados experimentais: (○) Solms *et al.*, (2006); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

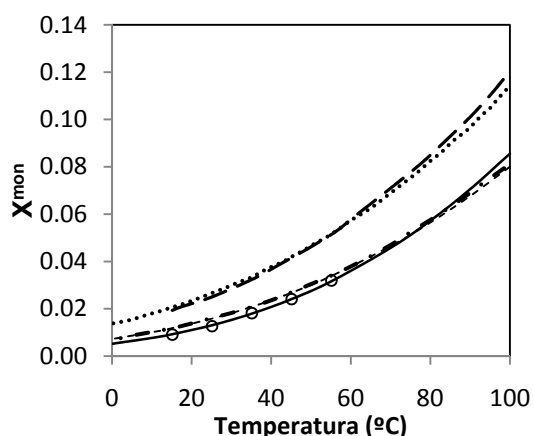


Figura 12. Fração de monômero de propanol puro em função da temperatura; dados experimentais (○) Solms *et al.* (2006); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho); (-·-) modelo PC-SAFT (2B) (Gross e Sadowski, 2001); (...) CPA (3B); (-·-) CPA (2B).

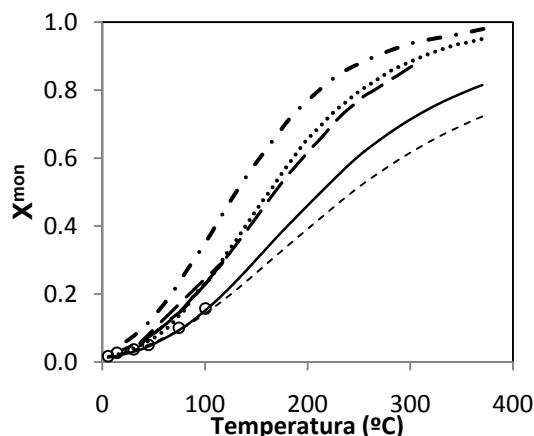


Figura 13. Fração de monômero de octanol puro em função da temperatura; dados experimentais (○) Solms *et al.* (2006); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho); (-·-) modelo PC-SAFT (2B) (Gross e Sadowski, 2001); (...) CPA (3B); (-·-) CPA (2B).

Tanto no sistema contendo octanol puro como no sistema contendo propanol puro, os resultados são bastante satisfatórios, embora no caso do octanol puro seja o modelo A-UNIFAC que melhor representa os dados experimentais. No sistema de propanol puro tanto o A-UNIFAC como o CPA (2B) representam satisfatoriamente os dados experimentais. No caso do sistema que contém etanol puro o modelo A-UNIFAC não representa tão bem os dados

experimentais sendo o modelo PC-SAFT (3B) o que melhor representa os dados nesse sistema.

Os dados experimentais são bem representados pelo modelo A-UNIFAC, utilizando os parâmetros associativos publicados na literatura. De facto, a optimização não altera significativamente a representação dos dados experimentais na gama de temperaturas de interesse. Por isso, optou-se por manter os parâmetros já definidos na literatura.

5.1.2 Parâmetros de auto-associação da H₂O

Inicialmente (Mengarelli *et al.*, 1999; Ferreira *et al.*, 2005), assumiu-se que os parâmetros de auto-associação da molécula da água eram os mesmos que os do grupo OH. Mas, considerando que a água poderá ser representada por um grupo associativo próprio, contendo dois sítios associativos, recalcularam-se novos parâmetros de auto-associação, recorrendo a dados experimentais de fracção de monómero. Obtiveram-se os seguintes valores: $\kappa = 0.0061$ e $\frac{\epsilon}{\kappa} = 3900$ K. Como se vê na figura seguinte, o modelo A-UNIFAC é comparado com o modelo PC-SAFT, em que se considera que a molécula de água tem dois sítios associativos (2B) e é também comparado com o modelo CPA, em que se considera a existência de 3 sítios associativos (3B), sendo este último o que descreve melhor os dados experimentais em toda a gama de temperatura.

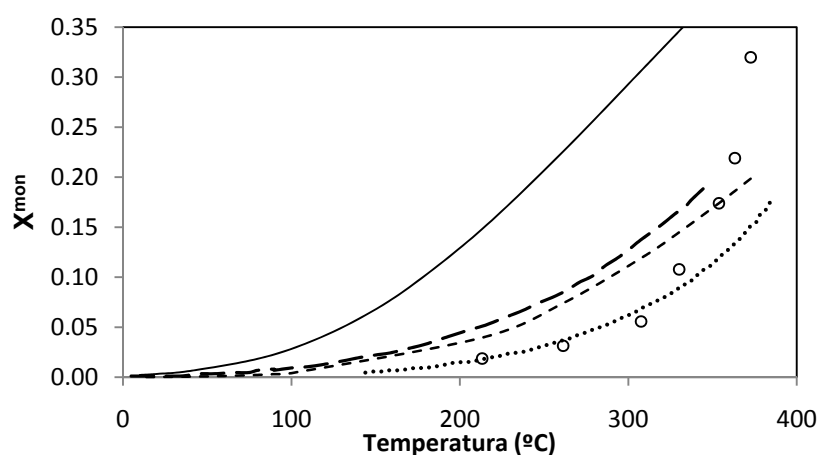


Figura 14. Fracção de monómero da água em função da temperatura; dados experimentais: (○) Solms *et al.* (2007); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho); (- - -) modelo PC-SAFT (2B); (...) CPA (3B).

5.1.3 Parâmetros de associação cruzada

Para efectuar o cálculo dos parâmetros de associação cruzada, energia e volume de associação, foram usadas algumas regras. Para a energia de associação cruzada entre os grupos OH e H₂O foi usada a média aritmética das energias de auto-associação. Para o volume de associação foi usada a média geométrica.

No caso do volume de associação cruzada entre um grupo contendo apenas um único sítio electronegativo capaz de se associar de forma cruzada mas não de se auto-associar (caso dos grupos associativos aromático e éster), não é possível aplicar a média geométrica. Por isso, este é calculado, usando como estimativa inicial o valor já existente na literatura, que posteriormente será ajustado em conjunto com os parâmetros residuais. Foi este o caso dos grupos OH/COOR, H₂O/COOR e H₂O/A_{anel}. Numa primeira fase, adoptou-se o mesmo procedimento de optimização para os grupos OH/A_{anel}, aplicando-se a média aritmética para a energia de associação $\varepsilon_{OH-benz} = \frac{\varepsilon_{OH} + \varepsilon_{benz}}{2}$ (como o benzeno não se auto-associa, $\varepsilon_{benz} = 0$), obtém-se $\frac{\varepsilon}{\kappa} = 1562.5$ K. Em relação ao volume de associação, como o benzeno é um grupo que contém apenas um único sítio electronegativo capaz de se associar apenas de forma cruzada, foi usado o valor já existente na literatura para associação cruzada de álcoois com aromáticos $\kappa = 0.0635$. Numa segunda fase, verificou-se que os resultados na descrição do ELL melhoravam significativamente se não se considerasse a existência de associação cruzada entre os grupos benzeno e álcool. Finalmente, na tabela 6 apresentam-se os parâmetros de associação calculados neste trabalho.

Tabela 6. Parâmetros de associação (este trabalho)

Auto-associação			
		$\varepsilon/k(K)$	κ
OH		3125.0	0.0062
H ₂ O		3900.0	0.0061
Associação cruzada			
I	j	$\varepsilon_{ij}/k(K)$	κ_{ij}
OH	H ₂ O	3512.5	0.00615
	COOR	1562.5	0.121
H ₂ O	COOR	1950.0	0.300
	A _{anel}	1950.0	0.0635

5.2 Parâmetros Residuais

Em geral, neste trabalho, utilizou-se a base de dados experimentais de optimização descrita na Tabela 3. Em alguns casos, mencionados ao longo do texto, foi acrescentada ou retirada informação experimental. Em particular, para a correcta descrição dos sistemas ternários contendo água, etanol e hidrocarbonetos, foi necessária a inclusão de informação relativa não só a sistemas binários, mas também a ELL de sistemas ternários.

Na tabela 7, apresentam-se os parâmetros residuais obtidos neste trabalho.

Nas secções seguintes descreve-se mais detalhadamente o processo e os resultados de optimização.

Tabela 7. Parâmetros de interação residual $a_{m,n}$ (K) (este trabalho)

m \ n	CH ₂	ACH	OH	H ₂ O	CCOO	ACCH ₂
CH ₂	0.0	61.13 ^a	-19.5	-104.5	232.1 ^a	76.5 ^a
ACH	-11.12 ^a	0.0	-90.41	-85.86	5.994 ^a	167.0 ^a
OH	134.7	14.58	0.0	-259.3	710.9	-135.1
H ₂ O	534.2	402.9	174.3	0.0	-186.9	170.5
CCOO	114.8 ^a	85.84 ^a	-223.4	366.5	0.0	-170.0 ^a
ACCH ₂	-69.7	-146.5 ^a	443.0	97.85	5688.0 ^a	0.0

a: parâmetros originais do modelo UNIFAC (Gmehling *et al.*, 1982).

5.2.1 Sistema ternário água, etanol e isooctano

Os parâmetros A-UNIFAC necessários para descrever a mistura ternária de água, etanol e isooctano, já existiam na literatura (Ferreira *et al.*, 2005; Gmehling *et al.*, 1982). Mas, como já foi referido anteriormente, usando os parâmetros residuais originais CH₂/OH, o modelo A-UNIFAC prevê erradamente uma região de imiscibilidade entre o isooctano e o etanol.

Foi por isso necessário recalculer os parâmetros CH₂/OH. Originalmente, estes parâmetros foram estimados, usando apenas dados de ELV e γ^∞ de álcoois e alcanos. Assim, foram estimados novos parâmetros adicionando à base de dados informação experimental de ELL de etanol e alcanos (Dahlmann e Schreider, 1989).

Como foram alterados os parâmetros de auto-associação da água, foi necessário recalculer também os parâmetros residuais CH₂/H₂O. Para isso foram utilizados dados de ELL de sistemas binários de alcanos e água.

Por fim, foram também estimados novos parâmetros residuais H₂O/OH usando dados de ELV de etanol e água. A optimização incluiu ainda o sistema ternário de ELL de água, etanol e isooctano a 298.15 K.

Álcoois e alcanos

Na figura 15 apresentam-se os resultados obtidos para o ELL e nas figuras 16 e 17, apresentam-se os resultados de γ^∞ . Finalmente, na tabela 8 apresentam-se os erros obtidos para ELV.

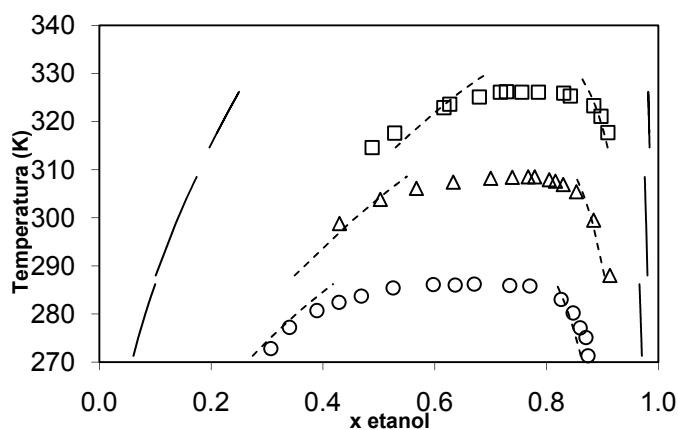


Figura 15. ELL do sistema etanol+alcanos em função da temperatura; dados experimentais (Dahlmann e Schreider, 1989): (○) dodecano; (Δ) tetradecano; (□) hexadecano; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

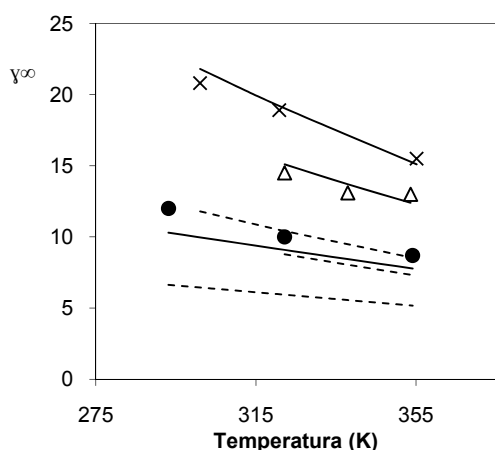


Figura 16. γ^∞ de alcanos em etanol em função da temperatura; dados experimentais: (●) hexano; (Δ) octano; (×) nonano (Tiegs *et al.*, 1986); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

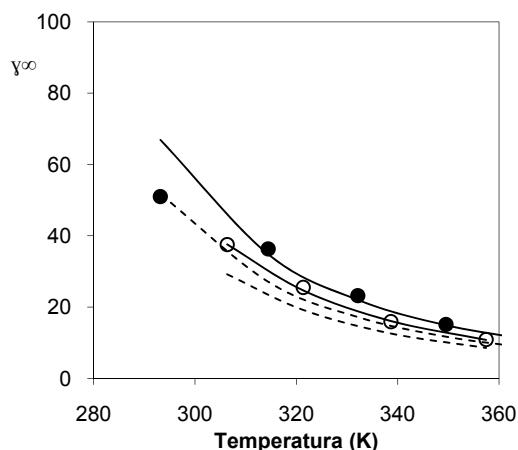


Figura 17. γ^∞ de etanol em alcanos em função da temperatura; dados experimentais: (●) heptano; (○) decano (Tiegs *et al.*, 1986); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

Tabela 8. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas etanol + alcanos

Sistema ELV	Este trabalho		Originais	
	δy (%)	δP (%)	δy (%)	δP (%)
etanol+pentano (T = 20 °C)	3.42	22.22	1.57	14.97
etanol+hexano (T = 35 °C)	5.01	8.15	1.55	0.96
etanol+heptano (T = 40 °C)	5.94	6.62	3.72	2.10
etanol+octano (T = 45 °C)	3.67	8.38	1.50	3.25

Apenas no ELL se notam algumas melhoras significativas em relação aos parâmetros originais. Para o ELV (ver figura A.1) os resultados pioraram. No caso de γ^∞ verificou-se um aumento dos erros para γ^∞ de alcanos em etanol.

Verifica-se que não foi possível representar ELL e ELV com o mesmo conjunto de parâmetros.

Água e alcanos

Nas figuras 18 a 21 estão representados os resultados obtidos com os parâmetros originais, e ainda os calculados neste trabalho. Verifica-se que, em geral, os novos parâmetros obtidos para o modelo A-UNIFAC melhoram a descrição do ELL de água e alcanos.

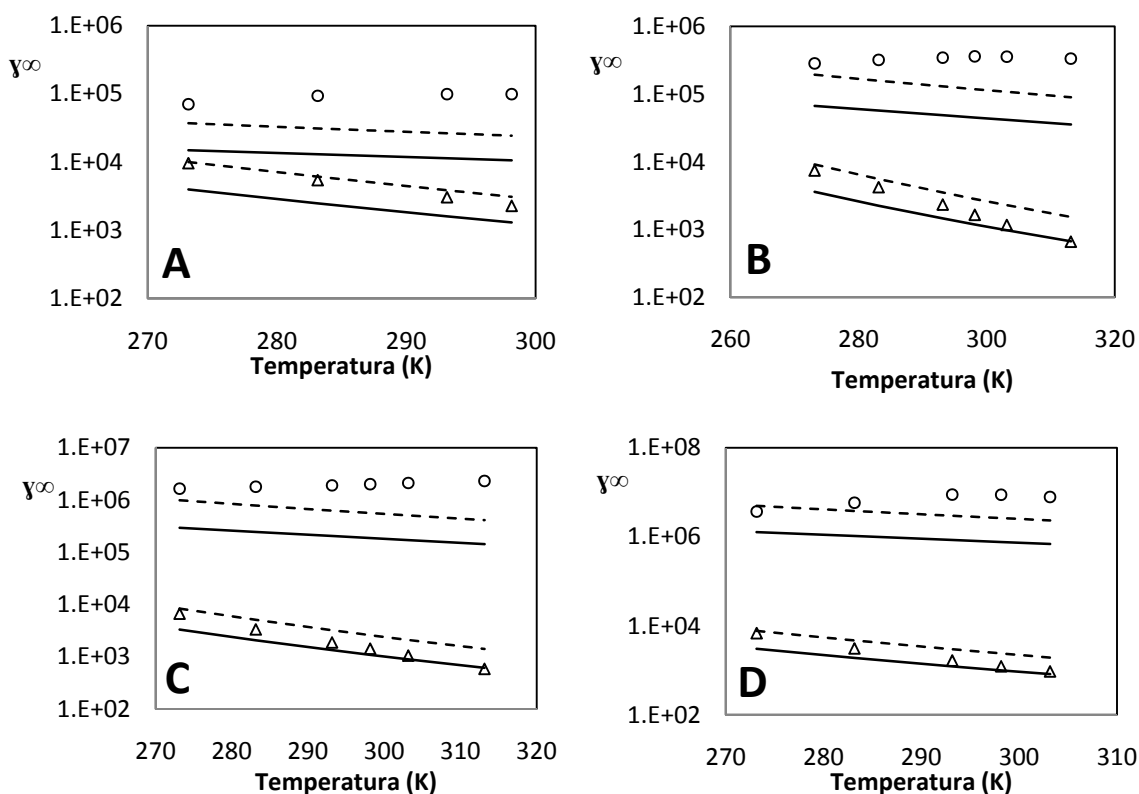


Figura 18. Coeficiente de actividade em função da temperatura para o sistema binário água + alcano: **A-** água + pentano, **B-** água + hexano, **C-** água + heptano, **D-** água + octano; dados experimentais (Sørensen e Arlt, 1979): (○) $\gamma^\infty_{\text{alcano}}$ na fase aquosa; (Δ) $\gamma^\infty_{\text{água}}$ na fase orgânica; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

Álcoois e água

Obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 9 e nas figuras 19 a 21.

Tabela 9. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas etanol + água

Sistema ELV	Este trabalho		Originais	
	δy (%)	δP (%)	δy (%)	δP (%)
etanol+água (P = 380 mmHg)	8.85	6.12	2.78	2.67
etanol+água (P = 100 mmHg)	19.87	7.37	15.54	3.88
etanol+água (P = 250 mmHg)	16.76	7.02	9.38	3.08
etanol+água (P = 760 mmHg)	6.67	4.89	2.63	2.04
etanol+água (T = 323 K)	10.16	6.34	8.55	2.95
etanol+água (T = 343 K)	4.33	5.85	1.13	3.10

Como se verifica na tabela 9, os resultados pioraram em relação aos originais. A representação gráfica destes sistemas encontra-se em anexo (figura A.2).

Água, etanol e isooctano

Nas figuras 22 a 31, usando os novos parâmetros encontrados, apresentam-se os resultados do modelo na descrição do ELL do sistema ternário água, etanol e isooctano a diferentes temperaturas.

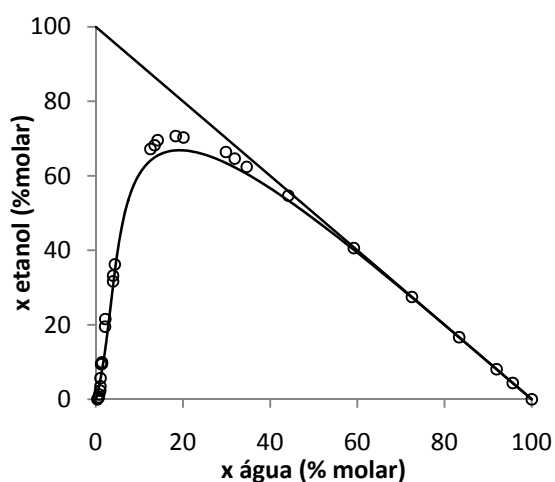


Figura 19. Sistema água+etanol+isooctano a 298.15 K; (○) dados experimentais (Peschke e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

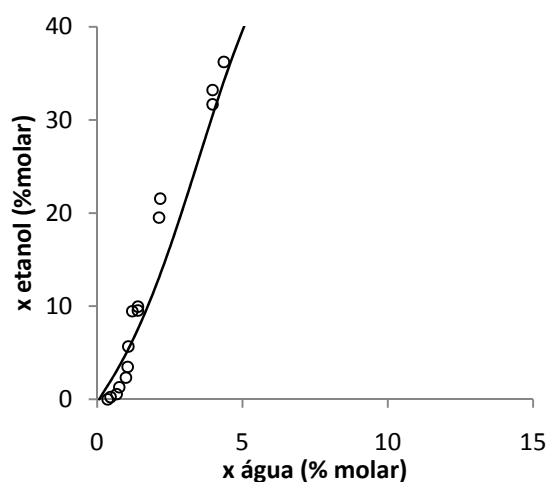


Figura 20. Região de tolerância de água na figura 19.

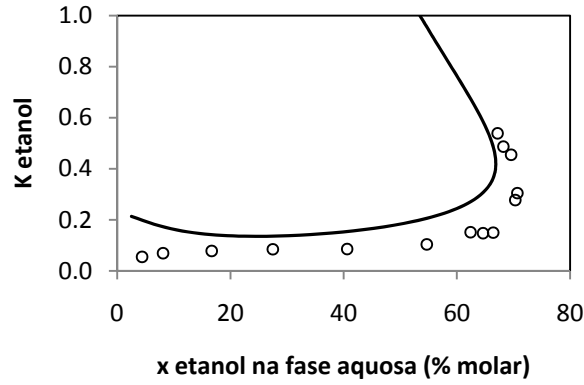


Figura 21. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + isooctano a 298.15 K; (○) dados experimentais (Peschke e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

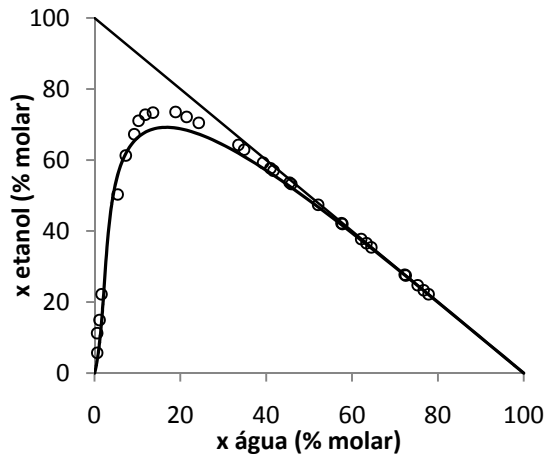


Figura 22. Sistema água + etanol + isooctano a 273.15 K; (○) dados experimentais (Nowakowska *et al.*, 1956); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

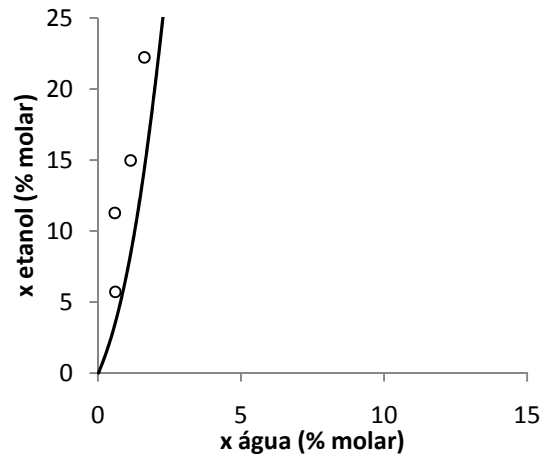


Figura 23. Região de tolerância de água na figura 22.

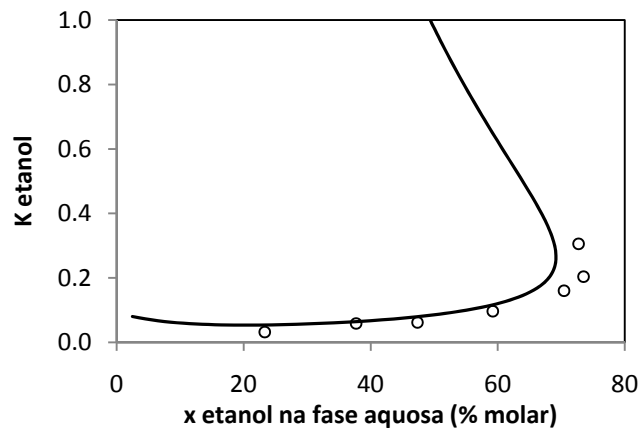


Figura 24. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água+etanol+isooctano a 273.15 K; (○) dados experimentais (Nowakowska *et al.*, 1956); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

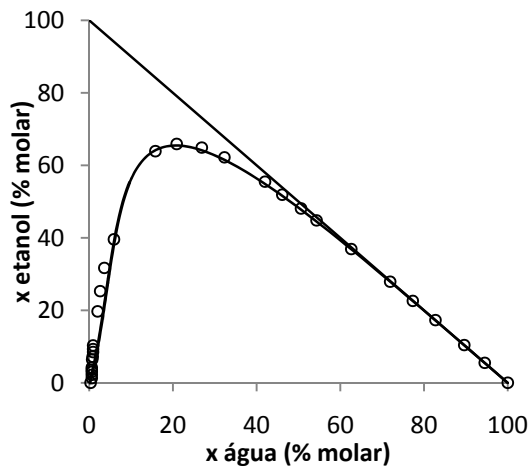


Figura 25. Sistema água+etanol+isoctano a 313.15 K; (o) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

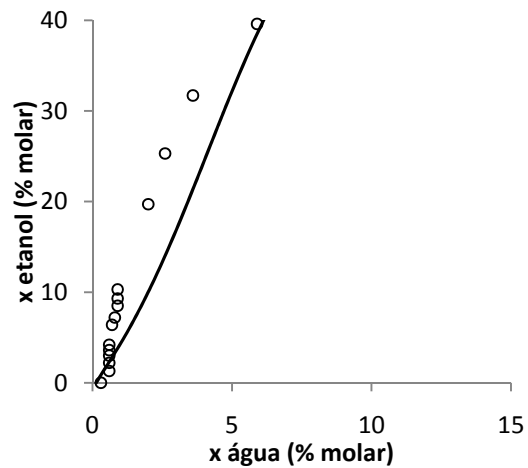


Figura 26. Região de tolerância de água na figura 25.

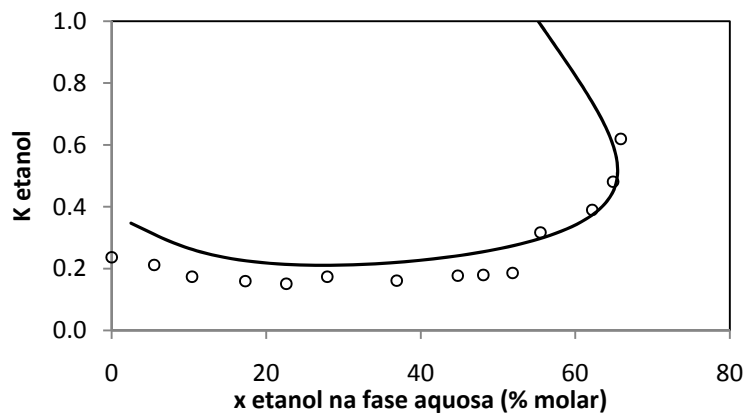


Figura 27. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água+etanol+isoctano a 313.15 K; (o) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

Com os novos parâmetros verifica-se que o modelo A-UNIFAC já não prevê a existência de duas fases líquidas no binário etanol e isoctano. O modelo descreve bastante bem os dados experimentais de ELL ternário em toda a gama de composições.

Analisando, na figura 28, como varia o coeficiente de distribuição do etanol no sistema água, etanol e isoctano com a temperatura, verifica-se que o coeficiente de distribuição aumenta com a temperatura e que o modelo A-UNIFAC descreve de forma satisfatória esse comportamento.

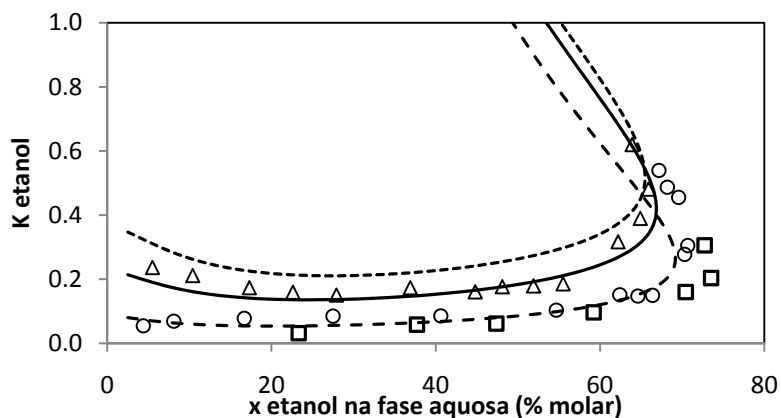


Figura 28. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + isooctano para vários valores de temperatura; dados experimentais: (\square) 273.15 K (Nowakowska *et al.*, 1956); (\circ) 298.15 K (Peschke e Sandler, 1995); (Δ) 313.15 K (Wagner e Sandler, 1995); modelo A-UNIFAC (este trabalho): (---) 273.15 K; (—) 298.15 K; (...) 313.15 K.

5.2.2 Sistema ternário água, etanol e benzeno

Para se poder prever o diagrama ternário da mistura água, etanol e benzeno estimou-se, em primeiro lugar, os parâmetros residuais OH/ACH e H₂O/ACH. Para calcular o primeiro conjunto de parâmetros, usaram-se dados de ELV de álcoois e benzeno. A interação H₂O/ACH foi estimada utilizando dados de ELL de água e benzeno. Adicionalmente, incluiu-se na base de dados de otimização informação experimental de ELL do sistema ternário água, etanol e benzeno a 303 K.

Água e benzeno

Como se pode verificar na figura 29, ambos os conjuntos de parâmetros (original e calculado neste trabalho) descrevem bem este sistema.

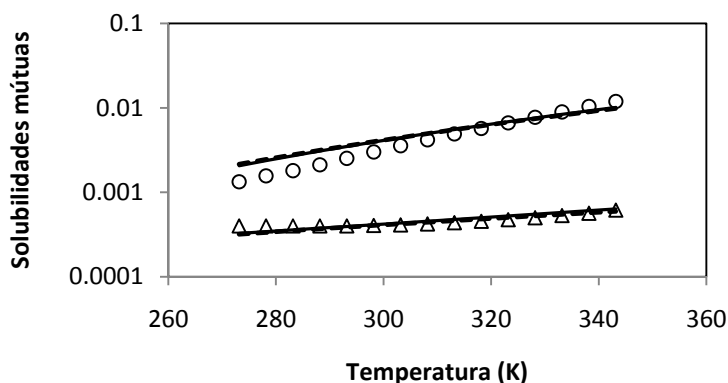


Figura 29. Solubilidades mútuas água + benzeno em função da temperatura; dados experimentais (\circ) e (Δ) (Sørensen e Arlt, 1979); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

Álcoois e benzeno

Na tabela 10 apresentam-se os erros obtidos para o ELV de misturas binárias de álcoois e benzeno, verificando-se que aumentaram ligeiramente em relação aos originais.

Tabela 10. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas álcoois + benzeno

Sistema ELV	Este trabalho		Originais	
	δy (%)	δP (%)	δy (%)	δP (%)
etanol+benzeno 328.15 K (Yuan <i>et al.</i> , 1963)	5.02	4.84	4.15	1.76
etanol+benzeno 333.15 K (Udoenko e Fatkulina, 1952)	8.38	3.93	5.60	1.27
etanol+benzeno 750 mmHg (International Critical Tables, 1928)	13.1	3.26	8.33	2.20
2-butanol+benzeno 318.15 K (Brown <i>et al.</i> , 1969)	3.26	5.49	1.77	3.64
2-butanol+benzeno 343.15 K (Echevarria, 1973)	2.94	1.97	3.92	1.64
2-butanol+benzeno 353.15 K (Echevarria, 1973)	5.09	2.51	4.78	3.67
1-butanol+benzeno 298.15 K (Allen <i>et al.</i> , 1939)	1.49	7.32	1.16	4.43
1-butanol+benzeno 1445 mmHg (Vijayaraghavan <i>et al.</i> , 1965)	5.68	3.37	4.10	1.85
2-propanol+benzeno 298.15 K (Olsen e Washburn, 1937)	5.73	7.88	1.49	4.01
2-propanol+benzeno 760 mmHg (Udoenko <i>et al.</i> , 1973)	7.65	4.26	4.76	2.36
2-propanol+benzeno 333.15 K (Udoenko e Mazanko, 1967)	11.7	6.84	15.45	4.96
1-propanol+benzeno 348.15 K (Fu e Lu, 1966)	3.14	3.56	3.15	1.45
1-propanol+benzeno 333.15 K (Udoenko e Mazanko, 1972)	9.92	7.33	5.15	4.82
1-propanol+benzeno 760 mmHg (Morachevsky e Chen, 1961)	6.50	3.33	3.27	1.37

Água, etanol e benzeno

Finalmente, nas figuras 30, 31 e 32 apresentam-se os resultados obtidos para o sistema ternário água, etanol e benzeno, com os novos parâmetros calculados. Verifica-se que o modelo A-UNIFAC já descreve satisfatoriamente os dados experimentais.

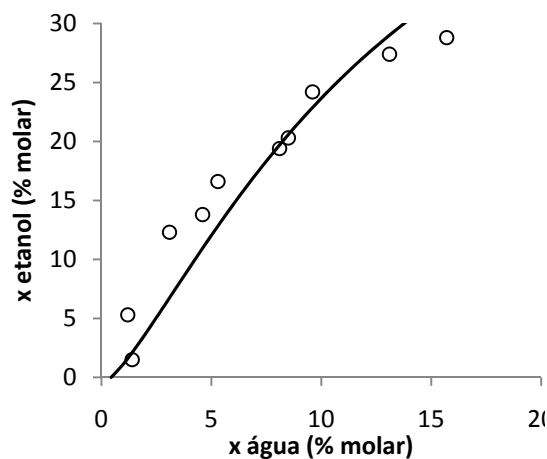
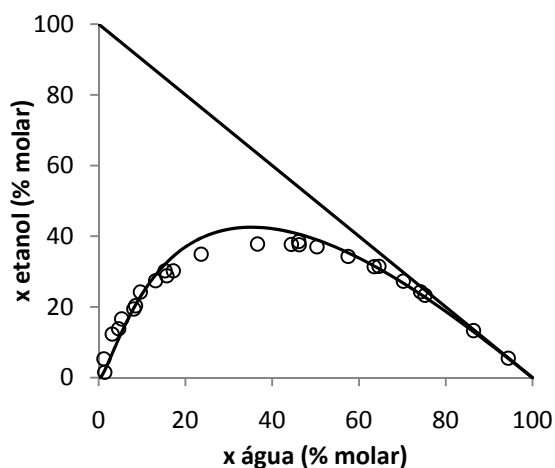


Figura 30. Sistema água+etanol+benzeno a 303.15 K; (○) dados experimentais (Brandani *et al.*, 1985); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho). **Figura 31.** Região de tolerância de água na figura 30.

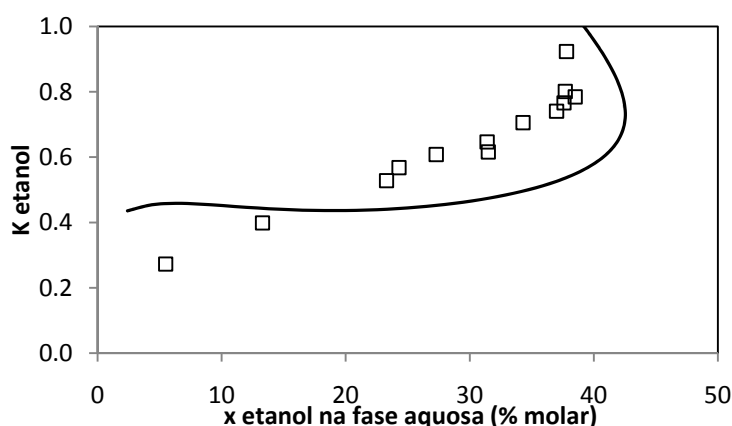


Figura 32. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + benzeno a 303.15 K; (◻) dados experimentais (Brandani *et al.*, 1985); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

5.2.3 Sistema ternário água+etanol+tolueno

Uma vez estimados os parâmetros para o sistema ternário água, etanol e benzeno, prosseguiu-se para a análise do sistema ternário água, etanol e tolueno. O grupo ACCH₂ não consta ainda da tabela de parâmetros residuais publicada na literatura. Por isso é necessário estimar ainda quatro parâmetros residuais. Para a interação H₂O/ACCH₂ incluiu-se na base de dados informação experimental de ELL de misturas binárias contendo água e um alquilbenzeno (tolueno, p-xileno, etilbenzeno e butilbenzeno). A interação OH/ACCH₂ foi estimada usando dados de ELV de sistemas de álcoois e tolueno.

Álcoois e tolueno

Na tabela 11 apresenta-se a base de dados utilizada e os erros obtidos na otimização.

Tabela 11. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas álcoois + tolueno.

Sistema ELV	Este trabalho		
		δy (%)	δP (%)
etanol+tolueno	323.15 K (Lehfeldt <i>et al.</i> , 1898)	2.63	3.42
etanol+tolueno	338.15 K (Wright, 1933)	4.87	7.71
etanol+tolueno	760 mmHg (Guzman, 1973)	13.8	6.32
1-butanol+tolueno	760 mmHg (Gropsianu <i>et al.</i> , 1957)	1.22	1.56
1-butanol+tolueno	373.15 K (Gorbunov <i>et al.</i> , 1968)	2.8	1.46
1-butanol+tolueno	333.31 K (Lnenickova <i>et al.</i> , 1977)	5.74	3.6
2-propanol+tolueno	760 mmHg (De Alfonso <i>et al.</i> , 1983)	9.57	4.22
2-propanol+tolueno	740 mmHg (Korobkov <i>et al.</i> , 1980)	5.14	3.36
1-propanol+tolueno	760 mmHg (Lu, 1957)	4.25	2.78
1-propanol+tolueno	313.15 K (Oracz <i>et al.</i> , 1987)	9.93	4.86

Água e alquilbenzenos

Na figura 33, apresentam-se os resultados obtidos para o ELL de água e alquilbenzenos.

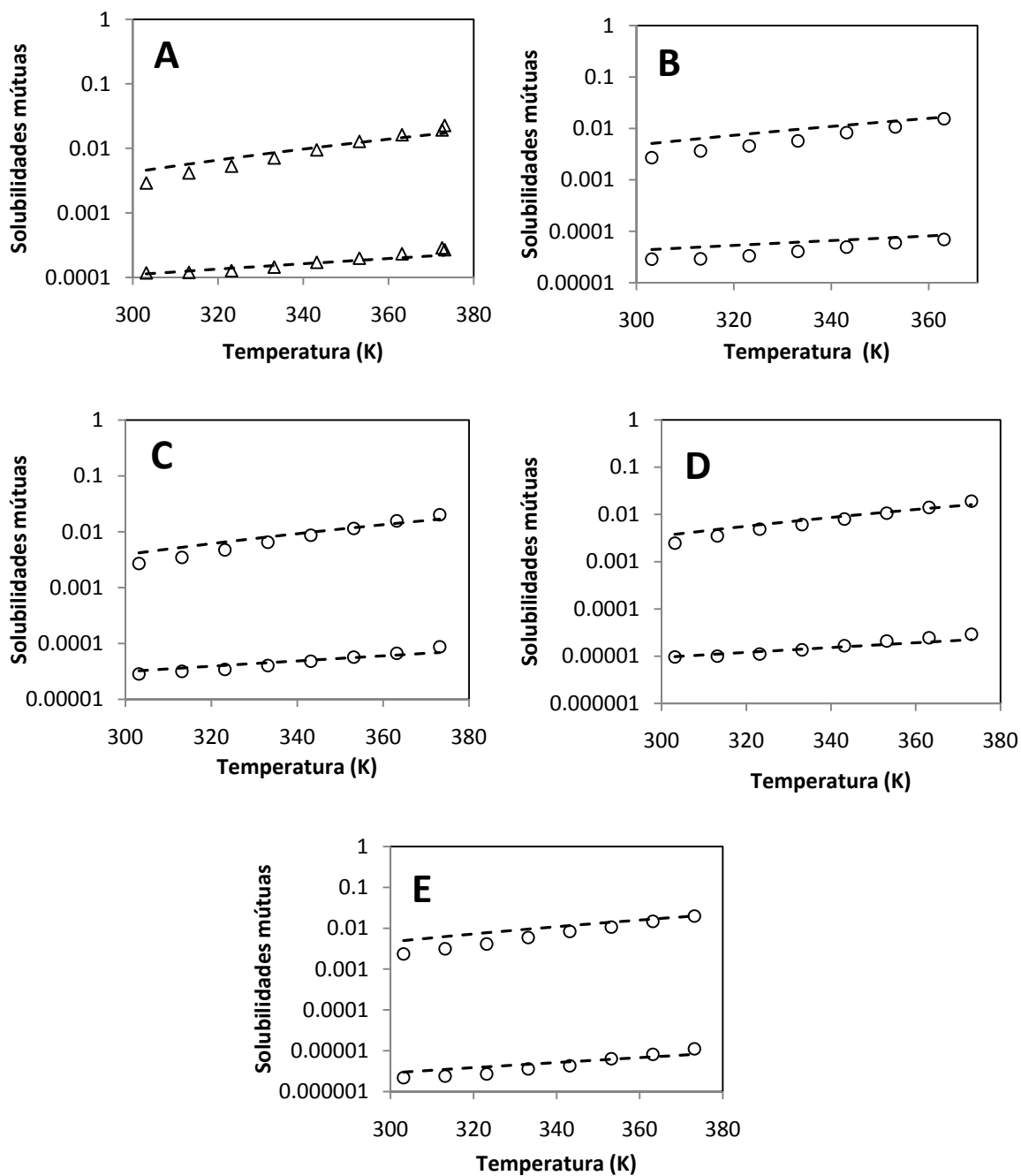


Figura 33. Solubilidades mútuas água + alquilbenzeno em função da temperatura; **A-** água + tolueno; **B-** água + etilbenzeno; **C-** água + p-xileno; **D-** água + 1,3,5 – trimetilbenzeno; **E-** água + butilbenzeno; dados experimentais: (Δ) Chen e Wagner (1994a), (\circ) Chen e Wagner (1994b); (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

Como se pode verificar os resultados obtidos para estes sistemas foram bastante satisfatórios.

Água, etanol e tolueno

Foi então efectuada uma previsão de ELL do sistema ternário água, etanol e tolueno com os novos parâmetros estimados, para vários valores de temperatura, como se pode observar nas figuras 34 a 45.

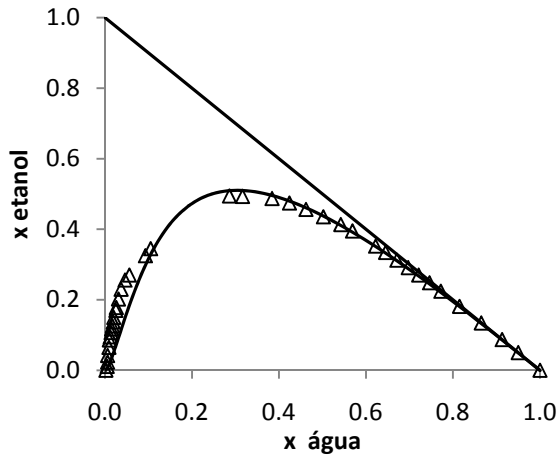


Figura 34. Sistema água + etanol + tolueno a 278.15 K; (Δ) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

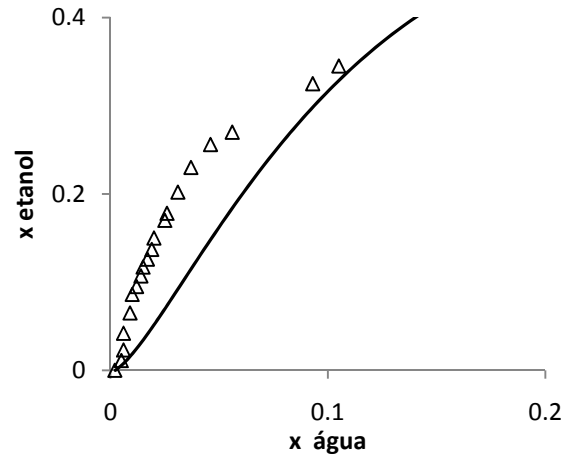


Figura 35. Região de tolerância de água na figura 34.

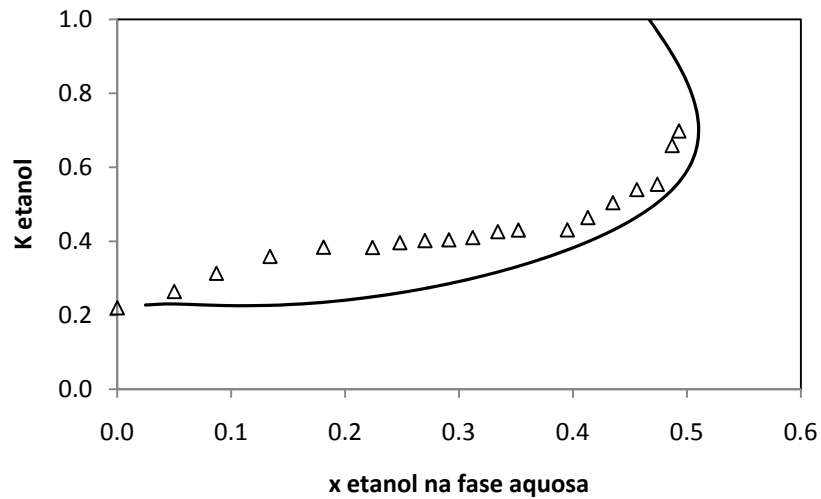


Figura 36. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a 278.15 K; (Δ) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

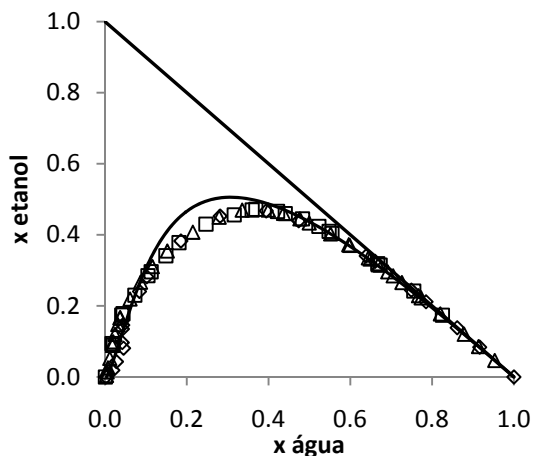


Figura 37. Sistema água + etanol + tolueno a 298.15 K; dados experimentais: (Δ) Washburn *et al.* (1939); (\square) Letcher e Siswana (1992); (\diamond) Peschke e Sandler (1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

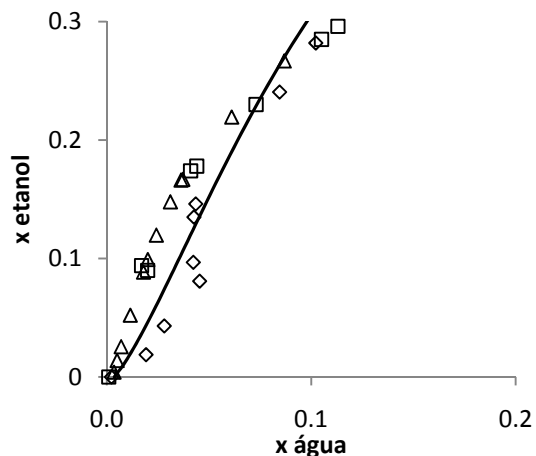


Figura 38. Região de tolerância de água na figura 37.

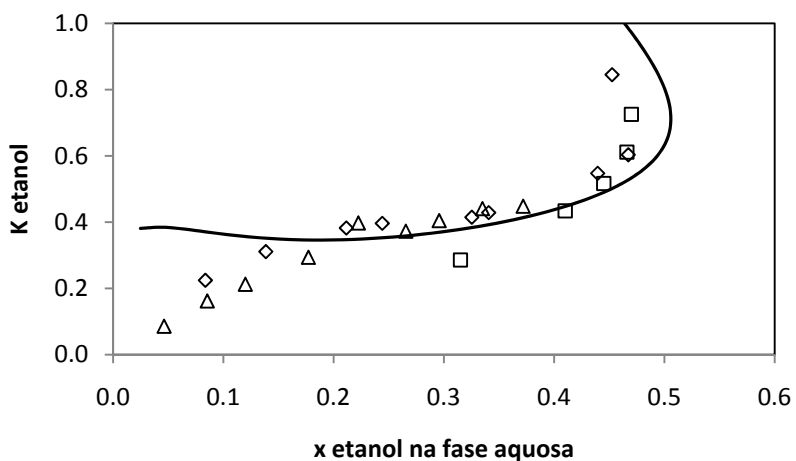


Figura 39. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a 298.15 K; dados experimentais: (Δ) Washburn *et al.* (1939); (\square) Letcher e Siswana (1992); (\diamond) Peschke e Sandler (1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

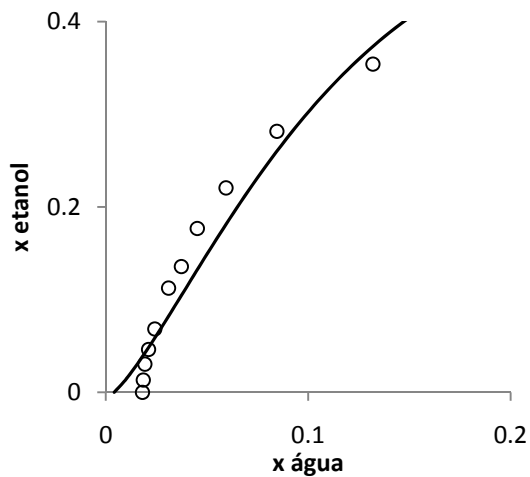
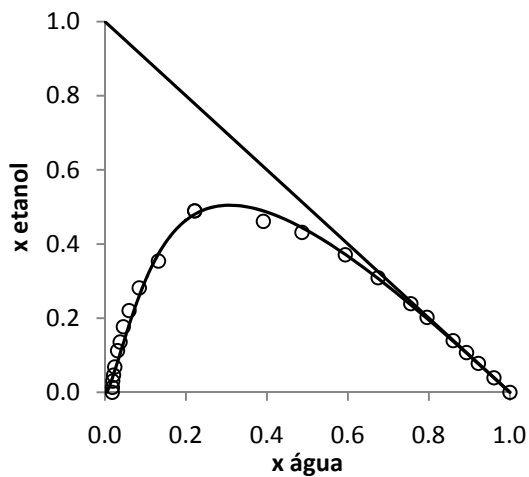


Figura 40. Sistema água + etanol + tolueno a 303.15 K; (○) dados experimentais Doz *et al.* (2003); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho). **Figura 41.** Região de tolerância de água na figura 40.

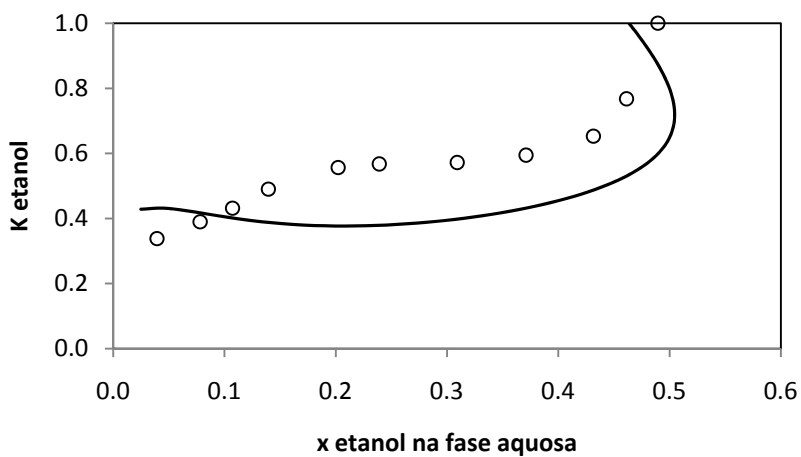


Figura 42. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a 303.15 K; (○) dados experimentais (Doz *et al.*, 2003); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

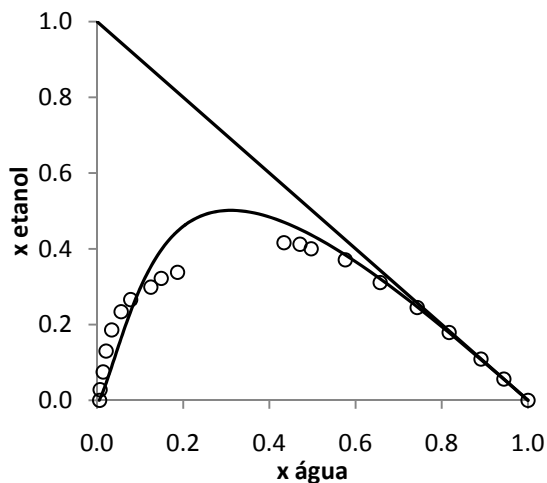


Figura 43. Sistema água + etanol + tolueno a 313.15 K; (○) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

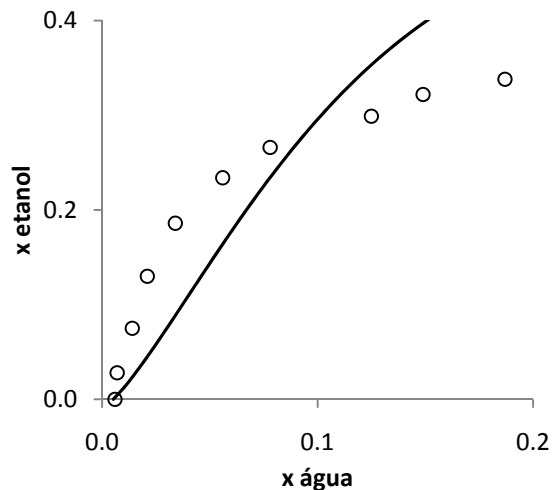


Figura 44. Região de tolerância de água na figura 43.

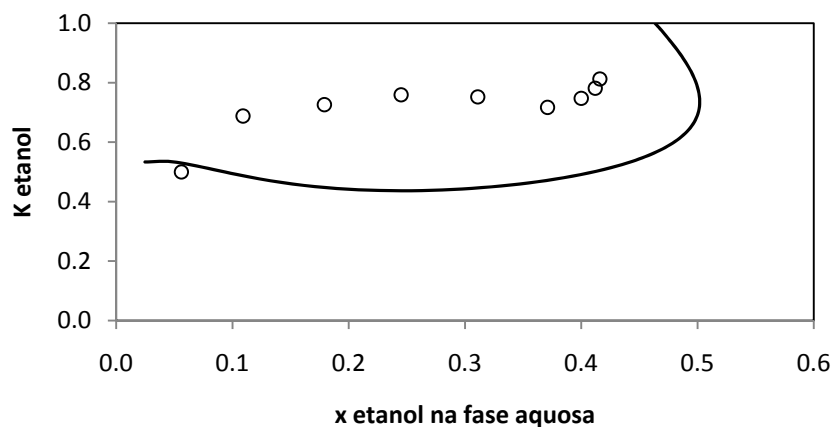


Figura 45. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a 313.15 K; (○) dados experimentais (Wagner e Sandler, 1995); (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

Na figura 46 analisou-se como varia o coeficiente de distribuição do etanol com a temperatura para o sistema água, etanol e tolueno. Verifica-se, uma vez mais, que o coeficiente de distribuição aumenta com a temperatura. Neste caso o modelo descreve melhor os dados experimentais a temperaturas mais baixas, pois a temperaturas mais altas já se nota uma diferença significativa.

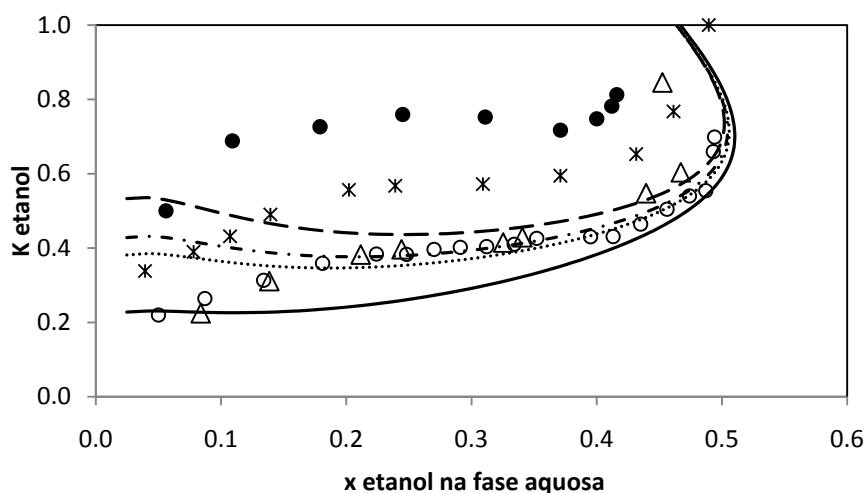


Figura 46. Coeficiente de distribuição do etanol no sistema água + etanol + tolueno a diferentes temperaturas; dados experimentais: (○) 278.15 K (Wagner e Sandler, 1995); (△) 298.15 K (Peschke e Sandler, 1995); (✱) 303.15 K (Gramajo de Doz, 2003); (●) 313.15 K (Wagner e Sandler, 1995); modelo A-UNIFAC: (—) 278.15 K; (...) 298.15 K; (---) 303.15 K; (- - -) 313.15 K.

5.2.4 Sistemas de água, álcoois e ésteres

Numa primeira fase deste trabalho foi estudado o ELL de sistemas binários de água com ésteres de cadeia longa. Foram também estudados sistemas de etanol com ésteres de cadeia longa (γ^∞ do etanol em função da temperatura). Em ambos os casos os resultados foram bastante satisfatórios.

Mas, uma vez que os parâmetros de auto-associação da água foram alterados, foi necessário estimar novos parâmetros $H_2O/COOR$. Para estes sistemas incluiu-se na base de dados de otimização dados de ELV de água com ésteres de cadeia curta.

Para os sistemas contendo álcoois e ésteres, dado que se calcularam novos parâmetros residuais CH_2/OH , foi necessário recalcular a interação $OH/COOR$. Neste caso, a base de dados de otimização incluiu não só dados de ELV de álcoois e ésteres de cadeia curta mas também dados de γ^∞ de acetato de etilo e etanol.

Água e ésteres

A base de dados utilizada (Gmehling *et al.*, 1977) e os resultados obtidos apresentam-se na tabela 12. Como se pode verificar, os resultados obtidos para o ELV de sistemas de água e ésteres de cadeia curta foram satisfatórios, embora os erros neste trabalho sejam ligeiramente superiores aos originais.

Tabela 12. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas água + ésteres

Sistema ELV		Este trabalho		Originais	
		δy (%)	δP (%)	δy (%)	δP (%)
água+acetato de etilo	298.15 K	5.42	16.2	4.06	12.8
água+acetato de etilo	760 mmHg	29.2	11.7	24.3	14.2
água+acetato de etilo	323.15 K	11.5	10.08	8.33	7.22
água+acetato de etilo	333.15 K	11.0	8.15	7.66	5.61
água+acetato de etilo	343.15 K	8.78	5.49	5.35	3.25
água+acetato de etilo	353.15 K	7.94	4.64	4.45	3.18
água+acetato de butilo	317.75 K	9.31	9.74	10.31	8.61
água+acetato de butilo	100 mmHg	8.87	9.32	10.18	8.88
água+acetato de butilo	760 mmHg	7.99	6.43	3.12	4.48
água+acetato de metilo	760 mmHg	5.50	8.59	4.86	8.16
água+acetato de metilo	323.15 K	1.37	4.25	1.11	4.63
água+acetato de metilo	333.15 K	2.12	3.59	1.70	3.49
água+acetato de propilo	200 mmHg	8.18	7.45	4.38	3.86
água+acetato de propilo	400 mmHg	6.58	5.50	5.42	3.78
água+acetato de propilo	353.15 K	5.99	4.72	4.57	3.96

Com os novos parâmetros determinados neste trabalho, efectuou-se uma previsão do ELL de água e ésteres de cadeia longa, obtendo-se resultados satisfatórios. Nas figuras seguintes comparam-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados previstos pelo modelo A-UNIFAC original (Ferreira *et al.*, 2005).

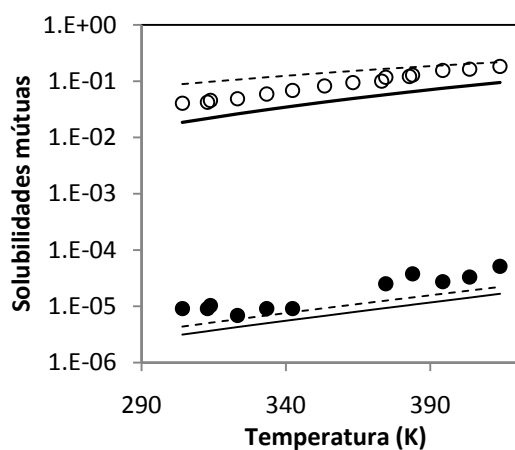


Figura 47. Solubilidades mútuas de água + octanoato de metilo. Dados experimentais (Korgitzsch, 1993): (○) solubilidade da água, (●) solubilidade do éster; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

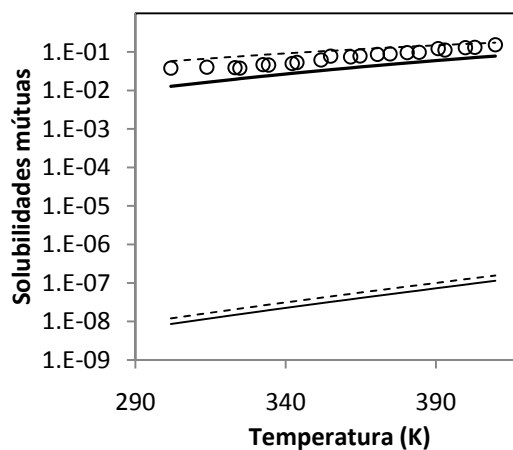


Figura 48. Solubilidades mútuas de água + dodecanoato de metilo. Dados experimentais (Korgitzsch, 1993): (○) solubilidade da água; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

Álcoois e ésteres

Na tabela 13 apresentam-se a base de dados (Gmehling *et al.*, 1977) e os erros associados aos sistemas binários de álcoois e ésteres.

Tabela 13. Erros relativos médios do modelo A-UNIFAC para os sistemas álcoois + ésteres

Sistema ELV		Este trabalho		Originais	
		δy (%)	δP (%)	δy (%)	δP (%)
etanol+acetato de etilo	328.15 K	1.55	0.95	3.26	1.58
1-propanol+acetato de etilo	328.15 K	2.70	2.26	2.86	2.02
1-butanol+acetato de etilo	730 mmHg	3.56	3.58	3.64	3.18
1-butanol+acetato de butilo	760 mmHg	8.89	0.92	8.50	1.96
1-butanol+acetato de butilo	165.5 mmHg	2.93	1.56	3.55	1.87
1-propanol+acetato de propilo	760 mmHg	6.18	1.95	8.16	2.15
etanol+propanoato de metilo	298.15 K	9.53	6.00	7.73	4.32
etanol+propanoato de metilo	760 mmHg	5.40	4.42	2.44	2.27
1-butanol+propanoato de metilo	960.0 mmHg	6.18	3.19	5.53	2.30
Sistema γ^∞		$\delta \gamma$ (%)		$\delta \gamma$ (%)	
etanol+acetato de etilo	313 a 373 K	13.8		14.8	

Obtiveram-se resultados satisfatórios sendo os erros obtidos neste trabalho semelhantes aos valores originais.

Com os novos parâmetros, efectuou-se uma previsão do γ^∞ de etanol em ésteres de cadeia longa, obtendo-se resultados satisfatórios (ver figuras 49 e 50).

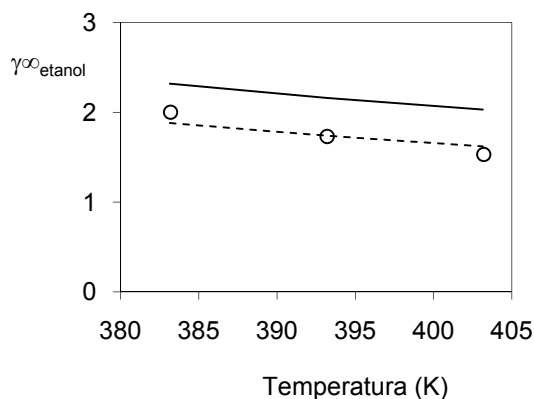


Figura 49. γ^∞ de etanol em octanoato de metilo: (o) dados experimentais (Comanita *et al.*, 1976); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

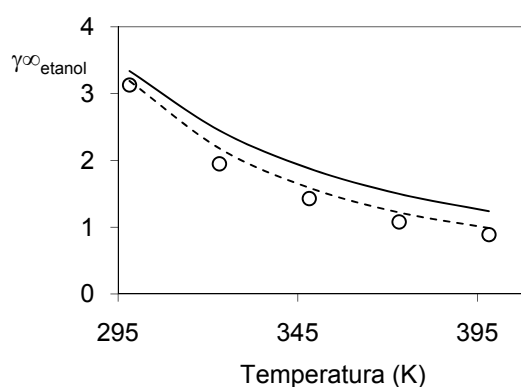


Figura 50. γ^∞ de etanol em bis (2-etilhexil) decanoato: (o) dados experimentais (Alessi *et al.*, 1977); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

6. Conclusões e trabalho futuro

Neste trabalho foi necessário levar a cabo uma optimização dos parâmetros do modelo A-UNIFAC de forma a melhorar a descrição dos sistemas em estudo: misturas binárias e ternárias contendo água, álcoois, alcanos, aromáticos e/ou ésteres.

Relativamente à componente associativa do modelo, foi importante avaliar o impacto da utilização de dois grupos associativos distintos para água e álcoois, pois originalmente quer a água quer os álcoois eram considerados como tendo o mesmo grupo associativo OH. Verificou-se que esta diferenciação aumentou de forma significativa a flexibilidade do modelo com um impacto positivo nos resultados obtidos.

Os parâmetros de auto-associação dos grupos associativos álcool e água foram calculados recorrendo a dados espectroscópicos disponíveis na literatura relativos à fracção de monómero do composto associativo. Obtiveram-se bons resultados na descrição da fracção de monómero de propanol e octanol, o mesmo não se passou com o etanol, pois este apresenta um maior desvio entre os dados experimentais e o modelo.

Para estimar a energia de associação cruzada entre dois grupos associativos, aplicou-se a média aritmética das energias de auto-associação. No caso do volume de associação cruzada entre os grupos associativos OH e H₂O, aplicou-se a média geométrica. O volume de associação cruzada entre os restantes grupos associativos foi ajustado em conjunto com os parâmetros residuais.

Relativamente aos sistemas de alcanos e álcoois melhorou-se a descrição do ELL, tendo aumentado, no entanto, os erros na descrição do ELV e γ^∞ . Não foi possível descrever com o mesmo conjunto de parâmetros ELL, ELV e γ^∞ . Em relação aos sistemas de alcanos e água, também foram obtidos bons resultados na descrição do ELL. Para sistemas de ELV de etanol e água, os erros obtidos aumentaram relativamente ao A-UNIFAC original. Para uma correcta descrição do ELL do ternário água, etanol e isoctano foi necessário incluir no processo de optimização, informação experimental deste sistema a 298 K. Desta forma, obtiveram-se bons resultados numa gama de temperaturas entre 273 e 313 K.

Para os sistemas de ELV de álcoois e benzeno e ELL de água e benzeno, obtiveram-se resultados semelhantes ao modelo A-UNIFAC original. Novamente foi necessário incluir informação de ELL do sistema água, etanol e benzeno a 303 K. Obtiveram-se resultados satisfatórios para este sistema ternário.

Foi necessário estimar parâmetros de interacção entre os grupos OH e H₂O e o grupo ACCH₂. Obtiveram-se bons resultados na descrição das solubilidades mútuas de sistemas de água e alquilbenzenos e na descrição do ELV de sistemas contendo álcoois e tolueno. Finalmente, obtiveram-se resultados satisfatórios na previsão do ELL do sistema ternário água, etanol e tolueno, entre 278 e 313 K.

Relativamente aos sistemas de ésteres de cadeia longa em álcoois ou água, obtiveram-se boas previsões de ELL de água e ésteres e γ^∞ de etanol em ésteres.

Futuramente será interessante avaliar um conjunto mais amplo de sistemas multicomponente contendo adicionalmente glicerol.

O teste de diferentes esquemas de associação poderá ser importante para melhorar os resultados obtidos. Por exemplo, utilizar para a água um esquema de associação considerando 3 sítios (3B) ou, dada a importância do etanol, utilizar parâmetros associativos específicos para este composto.

7. Nomenclatura

k	<i>Constante de Boltzmann</i>
M_k	<i>Número de sítios do grupo associativo k</i>
n_i	<i>Número de moles do componente i</i>
N_k	<i>Número de moles do grupo associativo k</i>
NC	<i>Número de componentes</i>
NGA	<i>Número de grupos associativos</i>
NP	<i>Número de pontos</i>
Q	<i>Área do subgrupo</i>
R	<i>Volume do subgrupo</i>
r	<i>Parâmetro de volume (UNIQUAC)</i>
T	<i>Temperatura absoluta</i>
X^{Ak}	<i>Fracção de sítios não associada</i>
X_i^{Ak}	<i>Fracção de sítios não associada no componente puro i</i>

Letras Gregas

γ	<i>Coeficiente de actividade</i>
Δ	<i>Força de associação</i>
Γ_k	<i>Coeficiente de actividade residual do grupo k</i>
ε	<i>Energia de associação</i>
κ	<i>Volume de associação adimensional</i>
ν	<i>Número de subgrupos na molécula</i>
ρ	<i>Densidade molar adimensional</i>

Índices Superiores

C	<i>Combinatorial</i>
R	<i>Residual</i>
A_k	<i>Sítios associativos</i>
$A_k B_j$	<i>Sítio A do grupo k e sítio B do grupo j</i>
$Assoc$	<i>Associação</i>
Mon	<i>Monómero</i>
∞	<i>Diluição infinita</i>
Exp	<i>Experimental</i>

8. Referências bibliográficas

- Alessi, P.; Kikic, I.; Papo, A.; Torriano, G.; *J. Chromatogr.*, 133 (1977) 190.
- Allen, B.B.; Lingo S.P.; Felsing, W.A.; *J. Phys. Chem.*, 43 (1939) 425.
- Anderko; Cubic and generalized van der Waals equations in: Sengers, J.V.; Kayser, R.F.; Peters, C.J.; White Jr., H.J. (Eds.); *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*; Elsevier, Amsterdam, (2000) 75.
- API Technical Data Book — *Petroleum Refining*, Chapter 8, (1999).
- Arce; Blanco, A.; Tojo, J.; *J. Chem. Eng. Data*, 32 (1987) 247.
- Asprion, N.; Hasse, H.; Maurer, G.; *Fluid Phase Equilib.*, 186 (2001) 1.
- Brandani, V.; Chianese, A.; Rossi, M.; *J. Chem. Eng. Data*, 30 (1985) 27.
- Browarzik, D.; *Fluid Phase Equilib.*, 217 (2004) 125.
- Brown, I.; Fock, W.; Smith, F.; *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (1969) 273.
- Chapman, W. G.; Sauer, S. G.; Ting, D.; Ghosh, A.; *Fluid Phase Equilib.*, 217 (2004) 137.
- Chen, H.; Wagner, J.; *J. Chem. Eng. Data*, 39 (1994a) 475.
- Chen, H.; Wagner, J.; *J. Chem. Eng. Data*, 39 (1994b) 679.
- Comanita, V.J.; Greenkorn, R.A.; Chao, K.C.; *J. Chem. Eng. Data*, 21 (4) (1976) 491.
- Dahlmann, U.; Schreider, G.M.; *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1989) 997.
- De Alfonso, C.; Pintado, M.; De La Torre, A.F.S.; *An. Quim. Ser. A*, 79 (1983) 254.
- Dohnal, V.; Vrbka, P.; *Fluid Phase Equilib.*, 133 (1997) 73.
- Echevarria, H.R.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 1295.
- Ferreira, O.; Brignole, E. A.; Macedo, E. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 6212.
- Ferreira, O.; Macedo, E.A.; Bottini, S.B.; *Fluid Phase Equilib.*, 227 (2005) 165.
- Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 1527.
- Fredenslund, A.; Gmehling, A.; Rasmussen, P.; *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M.; *AIChE J.*, 21 (1975) 1086.
- French, R.; Malone, P.; *Fluid Phase Equilib.*, 228 (2005) 27.
- Fu, S.J.; Lu, B.C.-Y.; *J. Appl. Chem.*, 16 (1966) 324.
- Fu, Y.-H.; Sandler, S.; Orbey, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 4351.
- Glindemann, D.; Maskow, T.; Browarzik, D.; Kehlen, H.; Kutscha, J.; *Fluid Phase Equilib.*, 135 (1997) 149.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Artl, W.; Grenheuser, P.; *Vapor Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, (1977).
- Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21 (1982) 118.
- Gorbunov, A.N.; Susarev, M.P.; Balashova, I.M.; *Zh. Prikl. Khim.*, 41 (1968) 312.

Gropsianu, Z.; Kyri J.; Gropsianu, R.; *Studii Si Cercetari Stiintifici. Ser. Stiinte Chim.*, 4 (1957) 73.

Gross, J.; Sadowski, G.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1244.

Gupta, R. B.; Brinkley, R. L.; *AIChE J.*, 44 (1998) 207.

Guzman, J.A.; *Thesis Ohio State Univ.*, (1973).

Hansen, H.K.; Schiller, M.; Fredenslund, Aa.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2352.

Hiaki, T.; Yamato, K.; Kojima, K.; *J. Chem. Eng. Data*, 37 (1992) 203.

His, S.; *IFP Report - New Biofuel Technologies*, (2006).

Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A.; *Chem. Rev.*, 106 (2006) 4044.

International Critical Tables, Mc Graw Hill 1928.

Kaminski, W. A.; Wang, C.; Tao, L. C.; Weber, J. H.; *J. Chem. Thermodyn.*, 14 (1982) 1129.

Korgitzsch, F.M.; *Study of Phase Equilibria as a Fundament for the Refinement of Vegetable and Animal Fats and Oils*, Ph.D. Thesis, TU Berlin, (1993).

Korobkov, S.V.; Zharov, V.T.; Inozemtseva, N.S.; *Zh.Prikl. Khim. (Leningrad)*, 53 (1980) 81.

Lehfeldt, N.; *Philos. Mag.*, 46 (1898) 42.

Letcher, T.M.; Siswana, P.M.; *Fluid Phase Equilib.*, 74 (1992) 203.

Lnenickova, J.; Wichterle, I.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 42 (1977) 1907.

Lu, B.C.-Y.; *Can. J. Technol.*, 34 (1957) 468.

Mengarelli, A.C.; Brignole, E. A.; Bottini, S. B.; *Fluid Phase Equilib.*, 163 (1999) 195.

Michelsen, M. L.; Hendriks, E. M.; *Fluid Phase Equilib.*, 180 (2001) 165.

Morachevsky, A.G.; Chen, C.T.; *Zh. Fiz. Khim.*, 35 (1961) 2335.

Muller, E. A.; Gubbins, K. E.; Associating fluids and fluid mixtures in: Sengers J. V.; Kayser R. F.; C. J. Peters; H.J. White Jr. (Eds.); *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier, Amsterdam, (2000) 435.

Nowakowska, J.; Kretschmer, C.B.; Wiebe, R.; *Ind. Eng. Chem. Eng. Data Ser.*, 1 (1956) 42.

Olsen, A.L.; Washburn E.R.; *J. Phys. Chem.*, 41 (1937) 457.

Oracz, P.; Kolazinska, G.; *Fuid Phase Equilib.*, 35 (1987) 253.

Peschke, N.; Sandler, S. I.; *J. Chem. Eng. Data*, 40 (1995) 315.

Powers, S. E.; Hunt, C. S.; Heermann, S. E.; Corseuil, H. X.; Rice, D.; Alvarez, P. J. J.; *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(1) (2001) 79.

Prikhodko, I. V.; Letcher, T. M.; deLoos, T. W.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4391.

Qiu, T.; Ma, P.S.; Wang, L.E.; Zheng, H.D.; *Huagong Xuebao*, 32 (2004) 62.

Solms, N.; Jensen, L.; Kofod, J. L.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M.; *Fluid Phase Equilib.*, 261 (2007) 272.

Solms, N.; Michelsen, M. L.; Passos, C. P.; Derawi, S. O.; Kontogeorgis, G. M.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 5368.

Sørensen, J. M.; Artl, W.; *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, vol. V, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, (1979).

Tiegs, D.; Gmehling, J.; Medina, A.; Soares, M.; Bastos, J.; Alessi, P.; Kikic, I.; *Activity Coefficients at Infinite Dilution*, vol. IX, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, (1986).

Udovenko, V.V.; Fatkulina, L.G.; *Zh. Fiz. Khim.*, 26 (1952) 719.

Udovenko, V.V.; Mazanko, T.F.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 15 (1972) 1654.

Udovenko, V.V.; Mazanko, T.F.; *Plyngueu V.Ya.,Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 16 (1973) 686.

Udovenko, V.V.; Mazanko, T.F.; *Zh. Fiz. Khim.*, 41 (1967) 1615.

Uusi-Kyyny, P.; Pokki, J. P.; Kim, Y.; Aittamaa, J.; *J. Chem. Eng. Data*, 49 (2004) 251.

Vijayaraghavan, S.V.; Deshpande, P.K.; Kuloor, N.R.; *Indian J. Technol.*, 3 (1965) 267.

Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P.; *Fluid Phase Equilib.*, 158 (1999) 151.

Wagner, G.; Sandler, S.I; *J. Chem. Eng. Data*, 40 (1995) 1119.

Wertheim, M.; *J. Statist. Phys.*, 35 (1984a) 19.

Wertheim, M.; *J. Statist. Phys.*, 35 (1984b) 35.

Wertheim, M.; *J. Statist. Phys.*, 42 (1986a) 459.

Wertheim, M.; *J. Statist. Phys.*, 42 (1986b) 477.

Wormald, C.J.; *Fluid Phase Equilib.*, 133 (1997) 1.

Wright, W.A.; *J. Phys. Chem.*, 37 (1933) 233.

Yuan, K.S.; Lu, B.C-Y.; Ho, J.C.K.; Keshpande, A.K.; *J. Chem. Eng. Data*, 8 (1963) 549.

Anexo A.

A.1 ELV de etanol + alcanos

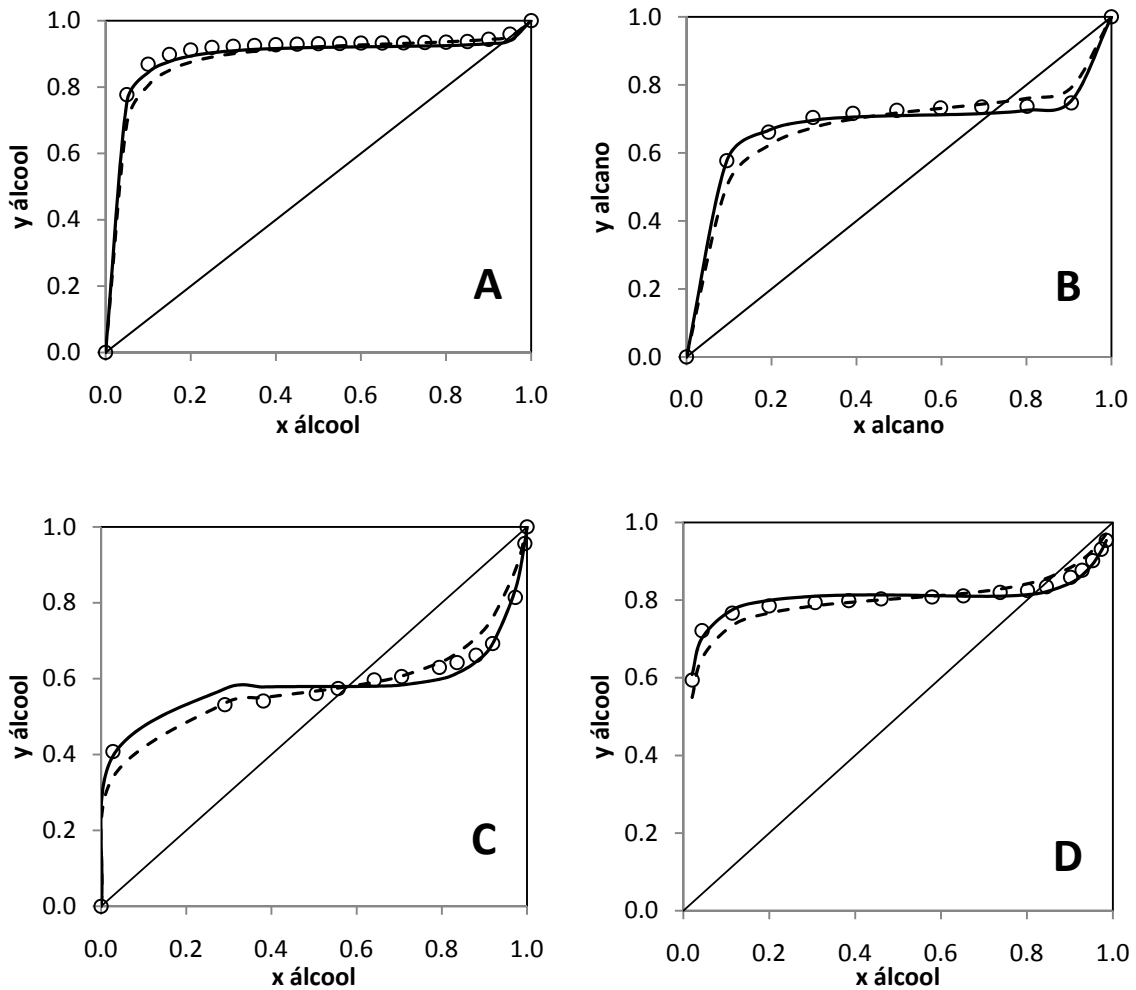


Figura A.1 Fração molar de vapor em função da fração molar de líquido; **A-** etanol+ pentano a 293.15 K; **B-** etanol + hexano a 308.15 K; **C-** etanol + heptano a 313.15 K; **D-** etanol + octano a 318.15 K; (○) dados experimentais (Gmehling *et al.*, 1977); (---) modelo A-UNIFAC original; (—) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

A.2 ELV de álcoois + água

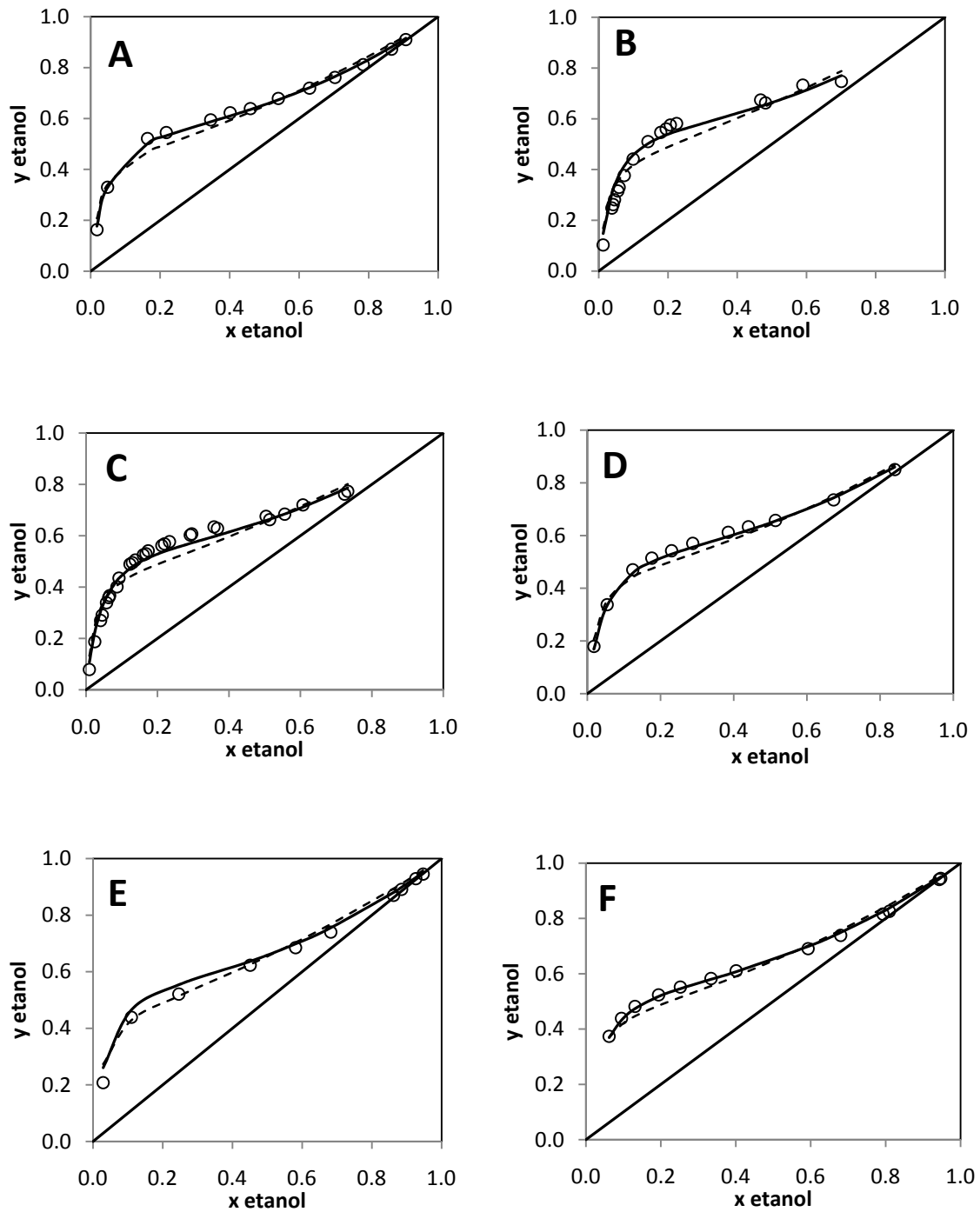
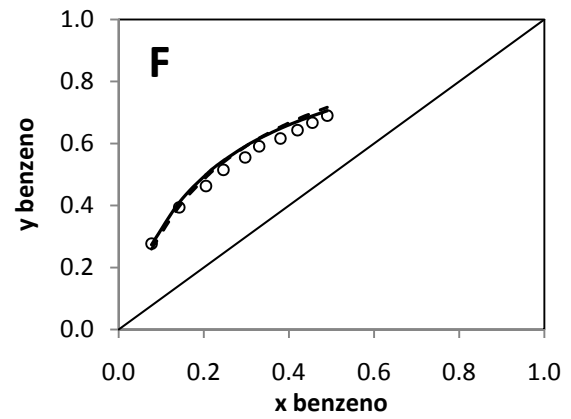
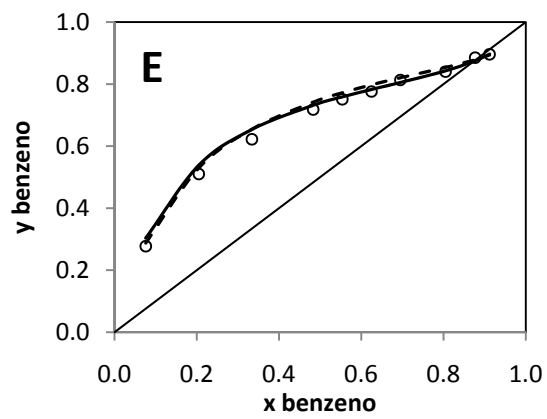
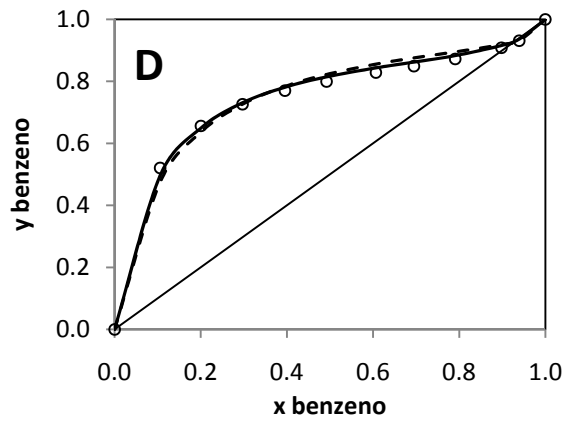
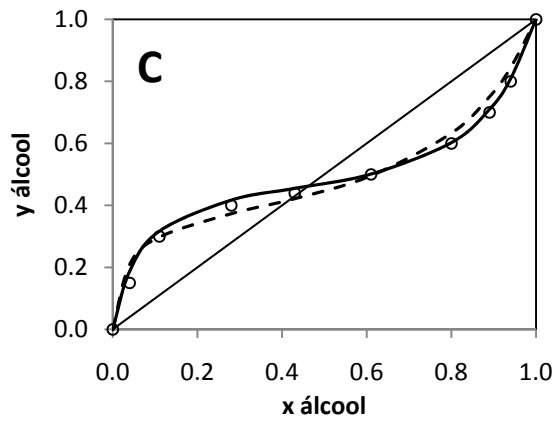
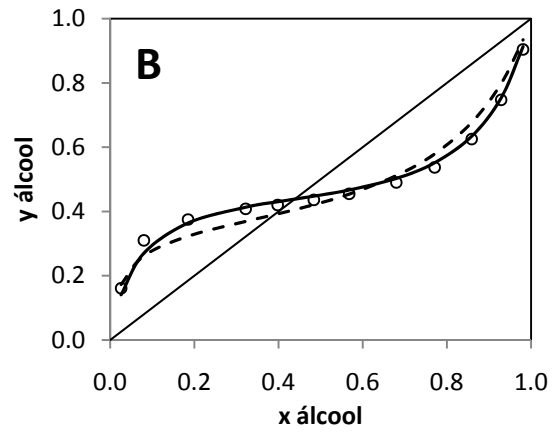
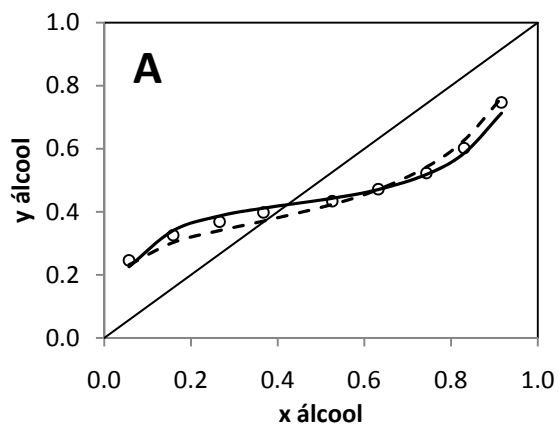
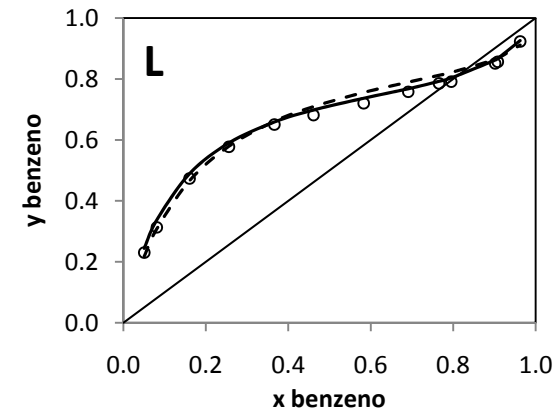
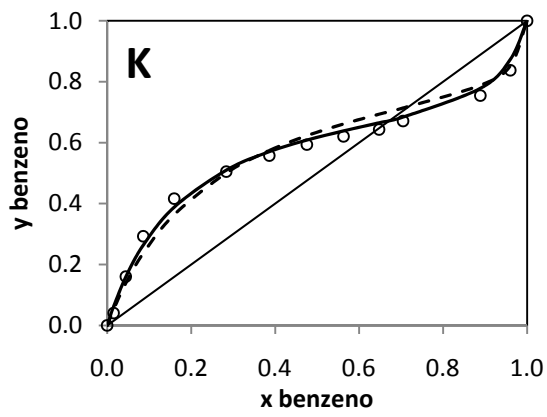
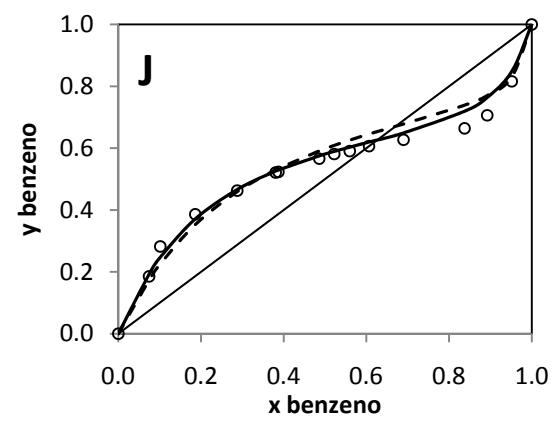
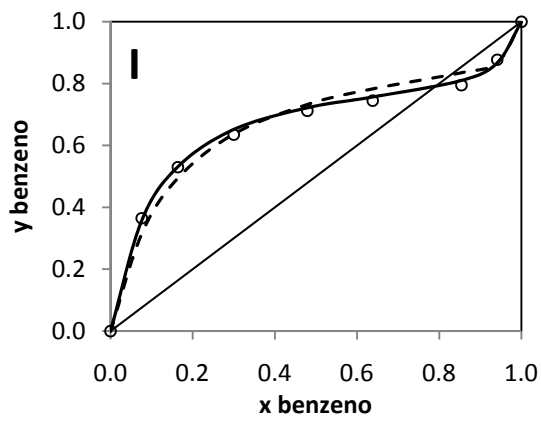
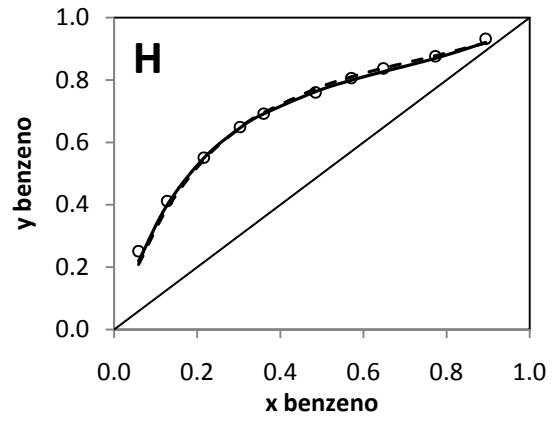
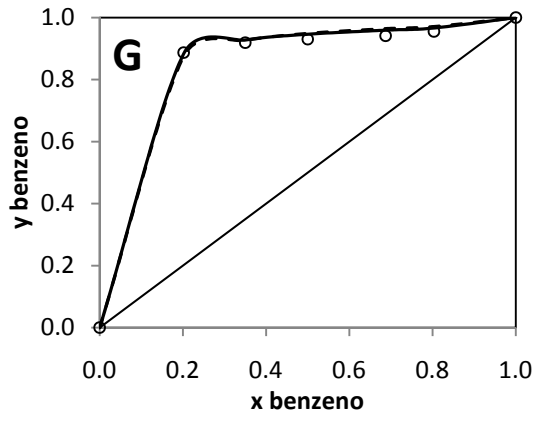


Figura A.2 Fração molar de vapor em função da fração molar de líquido; **A-** água + etanol 380 mmHg; **B-** água + etanol a 100 mmHg; **C-** água + etanol a 250 mmHg; **D-** água + etanol a 760 mmHg; **E-** água + etanol a 323 °C; **F-** água + etanol a 343 °C; (○) dados experimentais (Gmehling *et al.*, 1977); (—) modelo A-UNIFAC; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

A.3 ELV de álcoois + benzeno





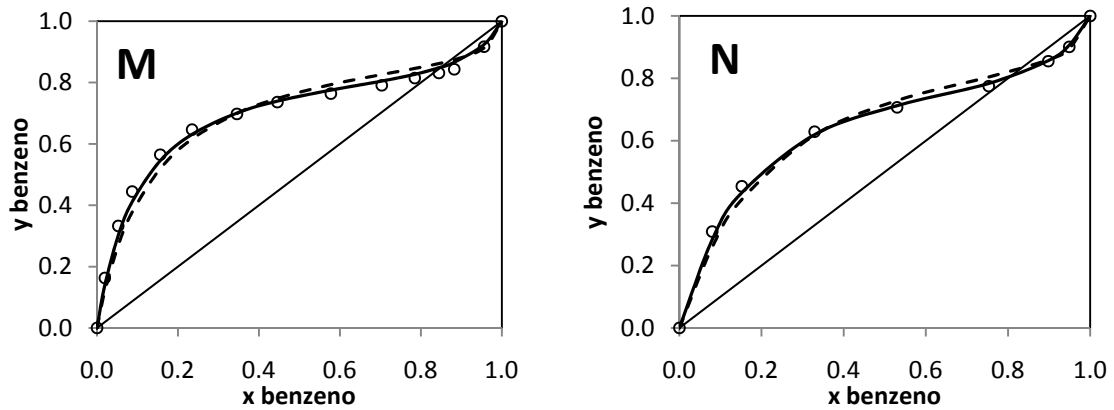
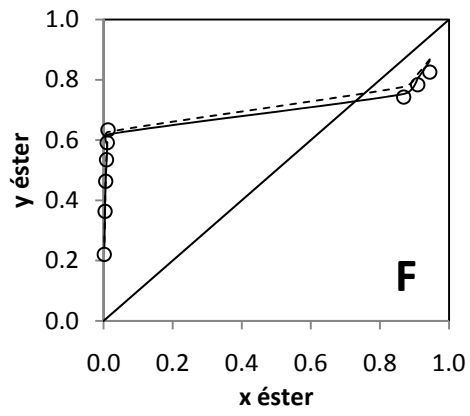
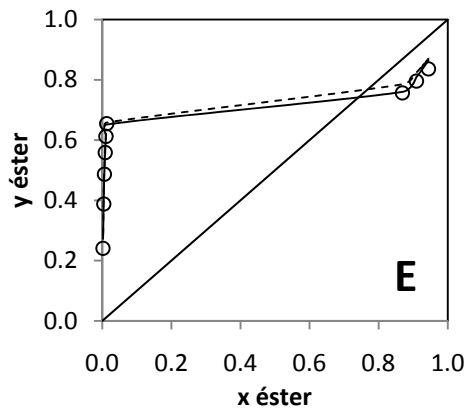
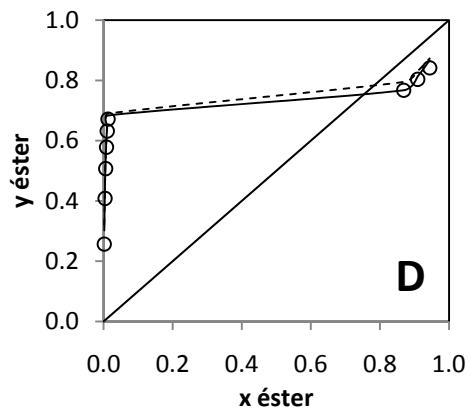
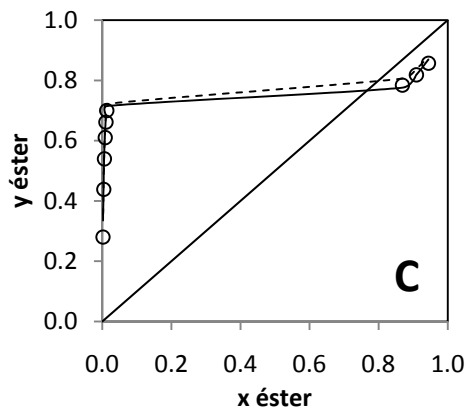
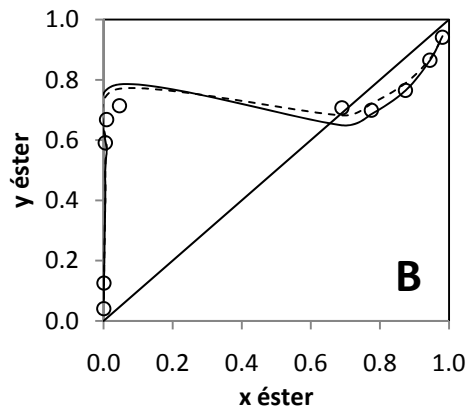
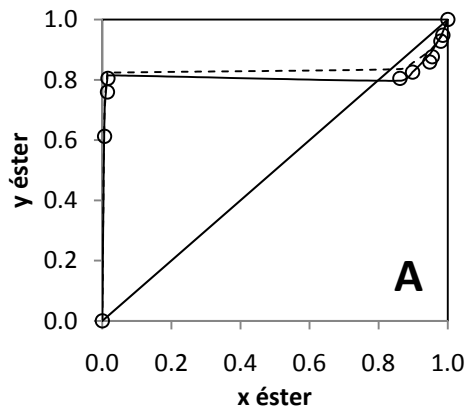
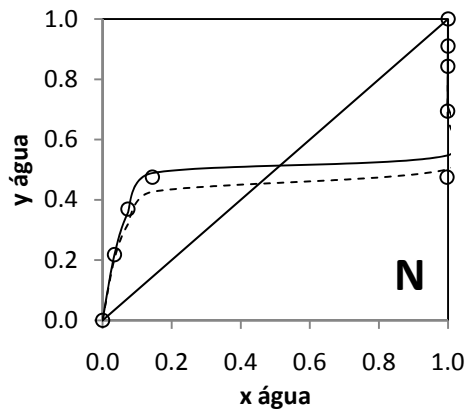
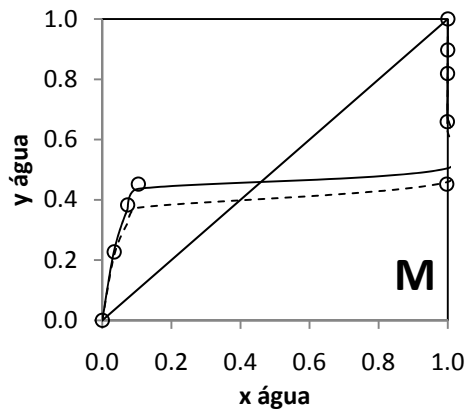
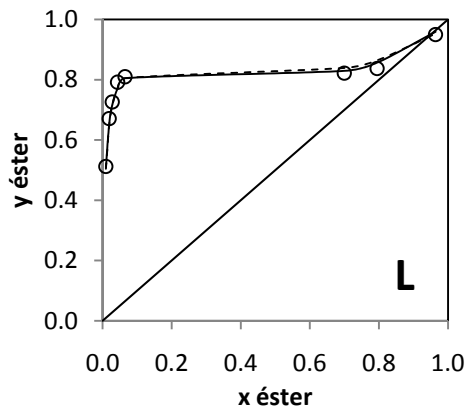
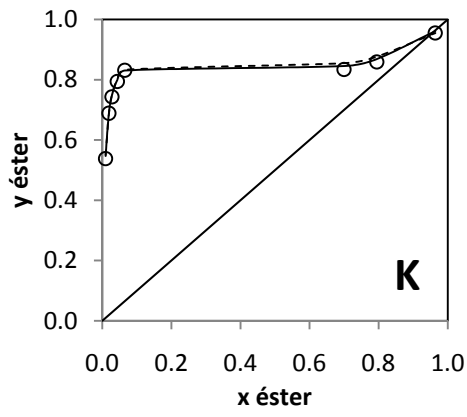
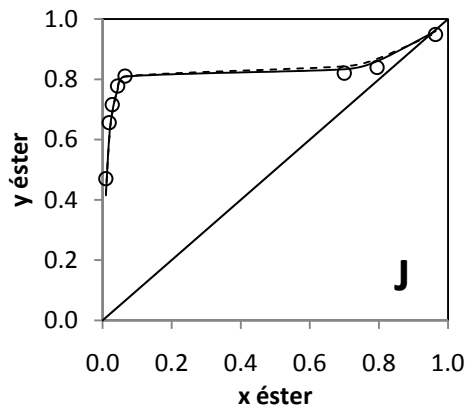
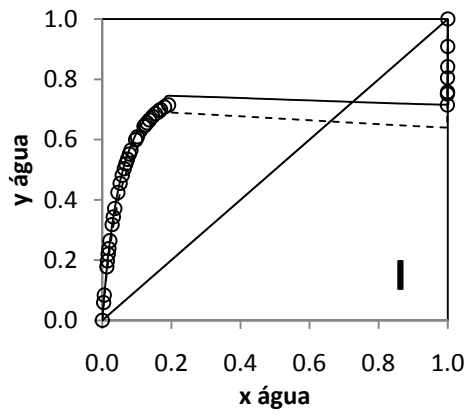
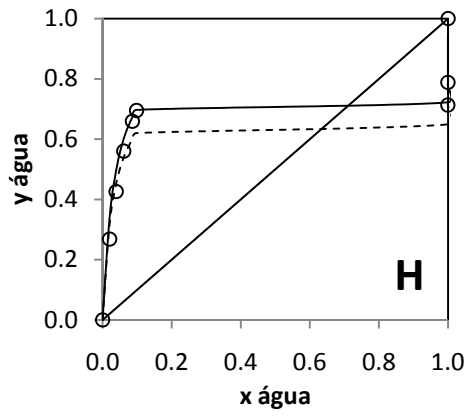
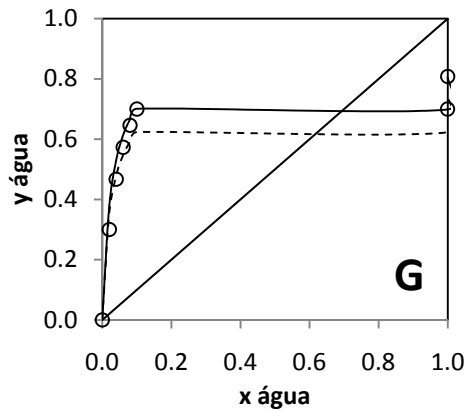


Figura A.3 ELV de sistemas contendo álcoois e benzeno; **A-** etanol + benzeno a 328.15 K, (\circ) exp. (Yuan *et al.*, 1963); **B-** etanol + benzeno a 333.15 K, (\circ) exp. (Udoenko e Fatkulina, 1952); **C-** etanol + benzeno a 750 mmHg, (\circ) exp. (International Critical Tables, 1928); **D-** 2-butanol + benzeno a 318.15 K, (\circ) exp. (Brown *et al.*, 1969); **E-** 2-butanol + benzeno a 343.15 K, (\circ) exp. (Echevarria, 1973); **F-** 2-butanol + benzeno a 353.15 K, (\circ) exp. (Echevarria, 1973); **G-** 1-butanol + benzeno a 298.15 K, (\circ) exp. (Allen *et al.*, 1939); **H-** 1-butanol + benzeno a 1445 mmHg, (\circ) exp. (Vijayaraghavan *et al.*, 1965); **I-** 2-propanol + benzeno a 298.15 K, (\circ) exp. (Olsen e Washburn, 1937); **J-** 2-propanol + benzeno a 760 mmHg, (\circ) exp. (Udoenko *et al.*, 1973); **K-** 2-propanol + benzeno a 333.15 K, (\circ) exp. (Udoenko e Mazanko, 1967); **L-** 1-propanol + benzeno a 348.15 K, (\circ) exp. (Fu e Lu, 1966); **M-** 1-propanol + benzeno a 333.15 K, (\circ) exp. (Udoenko e Mazanko, 1972); **N-** Sistema 1-propanol + benzeno a 760 mmHg, (\circ) exp (Morachevsky e Chen, 1961); (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).

A.4 ELV de água + ésteres





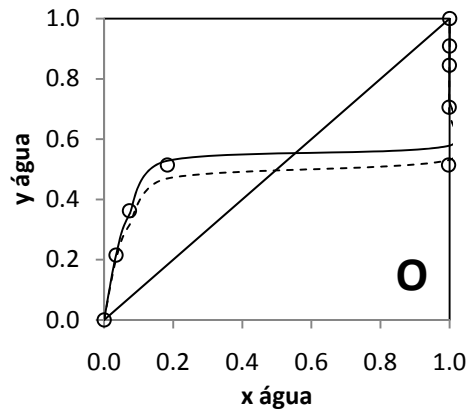


Figura A.4 ELV de sistemas binários de água com ésteres; (○) dados experimentais (Gmehling *et al.*, 1977); **A**- água + acetato de etilo a 298.15 K; **B**- água + acetato de etilo a 760 mmHg; **C**- água + acetato de etilo a 323.15 K; **D**- água + acetato de etilo a 333.15 K; **E**- água + acetato de etilo a 343.15 K; **F**- água + acetato de etilo a 353.15 K; **G**- água + acetato de butilo a 317.75 K; **H**- água + acetato de butilo 100 mmHg; **I**- água + acetato de butilo a 760 mmHg; **J**- água + acetato de metilo a 760 mmHg; **K**- água + acetato de metilo a 323.15 K; **L**- água + acetato de metilo a 333.15 K, **M**- água + acetato de propilo a 200 mmHg; **N**- água + acetato de propilo a 400 mmHg; **O**- água + acetato de propilo a 353.15 K; (—) modelo A-UNIFAC original; (---) modelo A-UNIFAC (este trabalho).