

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS/MG**

VANESSA VILELA LEMOS

**PROGRAMAÇÃO EM VBA PARA A MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO
LÍQUIDO DE MISTURAS MULTICOMPONENTES A PARTIR DOS MODELOS
WILSON, NRTL, UNIQUAC E UNIFAC**

**Poços de Caldas/ MG
2019**

VANESSA VILELA LEMOS

PROGRAMAÇÃO EM VBA PARA A MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO
LÍQUIDO DE MISTURAS MULTICOMPONENTES A PARTIR DOS MODELOS
WILSON, NRTL, UNIQUAC E UNIFAC

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso.

Coorientador: Prof. Dr. Marlus Pinheiro Rolemberg.

Poços de Caldas/ MG
2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

L557p Lemos, Vanessa Vilela.

Programação em VBA para a modelagem do equilíbrio sólido líquido de misturas multicomponentes a partir dos modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC / Vanessa Vilela Lemos . -- Poços de Caldas/MG, 2019.

100 f. –

Orientador(a): Rodrigo Corrêa Basso.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019.

Bibliografia.

1. Solubilidade. 2. Equilíbrio termodinâmico. 3. Equilíbrio sólido-líquido. I. Basso, Rodrigo Corrêa. II. Título.

CDD – 660

VANESSA VILELA LEMOS

**PROGRAMAÇÃO EM VBA PARA A MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO
LÍQUIDO DE MISTURAS MULTICOMPONENTES A PARTIR DOS MODELOS
WILSON, NRTL, UNIQUAC E UNIFAC**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 19 de agosto de 2019.



Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves
Instituição: Universidade de São Paulo



Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues
Instituição: Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Sérgio Andres Villalba Morales
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente à Deus, por me manter firme e confiante frente a qualquer desafio.

Aos meus pais e família, por todo apoio, compreensão, por serem o motivo de minha motivação diária, e por sempre fazerem de tudo para realização dos meus sonhos e minha felicidade.

Aos meus amigos, por vibrarem com minhas conquistas, consolarem as frustrações e entenderem todas as vezes que abri mão de algo em prol da realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Rodrigo Corrêa Basso, e meu coorientador, Marlus Pinheiro Rolemberg, por toda a atenção, ensinamentos e paciência desprendidos. Pela cobrança quando foi necessário e pela compreensão quando foi mais necessário ainda.

A todos os técnicos e docentes que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo suporte financeiro (Código de Financiamento 001); da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG, Processo: TEC – APQ - 01412-16) pelo suporte financeiro e pela bolsa de mestrado; do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo: 420355/2016-2) pelo apoio financeiro.

RESUMO

O destilado de desodorização de óleos é uma mistura de componentes de interesse em diversos setores industriais. Dentre as operações estudadas para a extração e purificação destes compostos tem-se a metanólise e/ou glicerólise, destilação molecular, extração por fluido supercrítico, adsorção, aplicadas individualmente ou em conjunto. Alternativa mais simples a uma ou mais destas etapas é a dissolução fracionada. Esta requer o conhecimento da solubilidade dos componentes em diferentes solventes e temperaturas. O uso de modelos termodinâmicos soma-se a essa técnica como forma de descrever este comportamento a partir de uma quantidade restrita de dados experimentais. Diante deste contexto, o presente trabalho objetivou desenvolver dois programas computacionais em linguagem VBA, um para o ajuste de parâmetros dos modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC, e outro para o ajuste dos valores de interação de grupos do modelo UNIFAC, visando a descrição do equilíbrio sólido-líquido de misturas multicomponentes nas quais a fase sólida foi considerada ideal. Foram utilizados os algoritmos GRG não linear e Evolutionary da ferramenta Solver (Microsoft Excel®) na minimização da função objetivo. Os programas possibilitam a obtenção dos coeficientes de atividade, temperaturas de solubilização e desvios entre os valores experimentais e calculados, para sistemas multicomponentes. Os desvios relativos médios encontrados foram satisfatórios, sendo os maiores valores 3,12%, 10,87% e 3,42%, para os sistemas binários, ternários e quaternários, respectivamente. A partir do exposto, concluiu-se que os dois programas são eficazes para a realização dos objetivos para os quais foram desenvolvidos.

Palavras chave: Solubilidade. Compostos graxos. Modelagem termodinâmica. Ajuste de parâmetros termodinâmicos. Programação VBA.

ABSTRACT

Oil deodorization distillate is a mixture of components of interest to various industrial sectors. Among the operations studied for the extraction and purification of these compounds are methanolysis and/or glycerolysis, molecular distillation, supercritical fluid extraction, adsorption, applied individually or together. A simpler alternative to one or more of these steps is fractional dissolution. It requires knowledge of the solubility of the components at different solvents and temperatures. The use of thermodynamic models adds to this technique a way to describe this behavior from a small amount of experimental data. Given this context, the present work aimed to develop two computer programs in VBA language, one for the adjustment of the parameters of the Wilson, NRTL, UNIQUAC models, and the other for the adjustment of the group interaction values of the UNIFAC model aiming the description of the solid-liquid equilibrium of multicomponent mixtures in which the solid phase can be considered ideal. Nonlinear GRG and Evolutionary algorithms of the Solver tool (Microsoft Excel®) were used to minimize the objective function. The programs make it possible to obtain activity coefficients, solubilization temperatures and deviations between experimental and calculated values for multicomponent systems. The deviations found were satisfactory, with the highest values being 3.12%, 10.87% and 3.42% for binary, ternary and quaternary systems, respectively. From the above, it can be concluded that both programs are very effective in achieving the objectives for which they were developed.

Keywords: Solubility. Fatty compounds. Thermodynamic modeling. Fitting thermodynamic parameters. VBA programming.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1.	DESTILADO DE DESODORIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	10
2.2.	TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPONENTES DOS DDOS	11
2.3.	OBTENÇÃO DA SOLUBILIDADE DE COMPONENTES DOS DDOS	13
2.4.	CONCEITOS TERMODINÂMICOS.....	14
2.5.	MODELOS PARA CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE	18
2.5.1.	Modelo de Wilson	19
2.5.2.	Modelo NRTL	20
2.5.3.	Modelo UNIQUAC	21
2.5.4.	UNIFAC	23
2.6.	EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	24
2.7.	MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO – LÍQUIDO NA LITERATURA....	26
2.8.	MÉTODOS GRG NÃO LINEAR E EVOLUTIONARY PARA OTIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO OBJETIVO	28
3	OBJETIVOS	30
3.1.	OBJETIVO GERAL	30
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
4	METODOLOGIA.....	31
4.1.	MÉTODO DE AJUSTE DOS PARÂMETROS DOS MODELOS WILSON, NRTL E UNIQUAC PARA SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS EM PLANILHAS ELETRÔNICAS.....	32
4.2.	PROGRAMAÇÃO EM LINGUAGEM VBA PARA O AJUSTE DE PARÂMETROS DOS MODELOS DE WILSON, NRTL, UNIQUAC E UNIFAC	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37

5.1.	AJUSTE DOS PARÂMETROS DOS MODELOS WILSON, NRTL E UNIQAC EM PLANILHAS ELETRÔNICAS SEM A PROGRAMAÇÃO EM VBA	37
5.2.	MÉTODO DE CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO VBA.....	43
5.2.1.	Modelagem do equilíbrio sólido-líquido para os modelos de Wilson, NRTL, UNIQAC e UNIFAC utilizando VBA	44
5.3.	RESULTADOS DAS APLICAÇÕES NAS PLANILHAS COM UTILIZAÇÃO DE VBA.....	51
5.4.	VALORES DOS PARÂMETROS AJUSTADOS	64
5.5.	AJUSTE DE PARÂMETROS DO MODELO UNIFAC PARA VÁRIOS SISTEMAS SIMULTANEAMENTE	79
6	CONCLUSÕES	82
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS.....	84
	APÊNDICE A- Tabelas de Temperaturas.....	87

1 INTRODUÇÃO

Durante a produção de óleo vegetal comestível, a desodorização é utilizada para eliminar componentes que provocam sabores e odores desagradáveis, tendo como resíduo o destilado de desodorização de óleos (DDO). Este subproduto é uma mistura que contém vários componentes de interesse industrial, dentre eles os ácidos graxos, os fitoesteróis, os monoacilgliceróis, os tocóis e o esqualeno (BAILEY, 1996).

A obtenção destes compostos tem sido cada vez mais estudada dadas suas importantes aplicações e valor econômico, ambos diretamente proporcionais ao seu nível de pureza. As diversas aplicações destes componentes em indústrias químicas, farmacêuticas, de cosméticos, alimentícias, dentre outras, motivam cada vez mais a busca pela obtenção e otimização do processo de purificação dos mesmos.

Diversas formas de separação/purificação destes componentes já foram reportadas na literatura, podendo-se citar: a destilação molecular, realizada em uma série de quatro etapas por Ito *et al.* (2005), para concentrar tocóis e fitoesteróis do DDO de soja; a utilização de uma sequência de etapas de saponificação, esterificação, cristalização e filtração sob vácuo para purificação de fitoesteróis do DDO reportada por Yan *et al.* (2012); a obtenção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis pela utilização de uma lipase imobilizada na etapa de glicerólise de óleo de girassol, seguida de destilação molecular, descrita por Fregolente *et al.* (2009).

Todavia, estes processos são caracterizados por etapas complexas, envolvendo altos custos e, conseqüentemente, dificuldade de aplicação em escala industrial. Diante disso, a dissolução fracionada ganha destaque como uma alternativa aos processos estudados.

Visando a aplicação desta técnica de separação, a dissolução fracionada, faz-se necessário o conhecimento do comportamento de solubilidade dos constituintes da mistura, em diferentes temperaturas e solventes. A obtenção destes dados permite uma melhor escolha das condições de separação, tendo como consequência uma maior purificação e menor gasto no processo (CUEVAS, 2010).

Entretanto, a realização de experimentos para todas as possíveis temperaturas a serem utilizadas em combinação com a grande quantidade de solventes que podem

ser empregados, objetivando obtenção de dados de solubilidade, seria inviável dado o número muito grande de combinações; bem como geraria gastos elevados e desnecessários. Com isso, muitos trabalhos na literatura utilizam equações empíricas e/ou modelos termodinâmicos, para a obtenção de curvas de solubilidade em função da temperatura. Desta forma, a partir de um número reduzido de dados experimentais, torna-se possível o conhecimento do comportamento da solubilidade dos compostos interesse, em diversos solventes (CUEVAS, 2010). Adicionalmente, algumas destas equações podem ser utilizadas em simuladores comerciais como forma de avaliar, dimensionar e otimizar o processo previamente à sua implantação.

Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção de um programa em linguagem Visual Basic for Applications (VBA) para ajuste de parâmetros de modelos termodinâmicos usados no cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida visando a descrição do equilíbrio sólido-líquido em sistemas multicomponentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DESTILADO DE DESODORIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são constituídos em grande parte por triacilgliceróis, além de possuir quantidades relevantes de ácidos graxos livres, acilgliceróis parciais (monoacilgliceróis e diacilgliceróis), fosfolipídios, esteróis, tocoferóis e tocotrienóis, carotenos, hidrocarbonetos e produtos de oxidação. De modo que o óleo esteja adequado ao consumo, deve passar por diversas etapas que constituem o processo de refino, dentre estas, as etapas de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. Nesta sequência de operações, componentes que possuem diversas aplicações industriais são removidos do óleo bruto (GUNSTONE, 2005).

A desodorização, que consiste na retirada de componentes por meio de um processo de esgotamento, normalmente é realizada utilizando vapor de água, a elevadas temperaturas (220 a 260 °C) e baixas pressões. No processamento de óleos de elevada acidez, a neutralização convencional, realizada por meio da adição de uma solução de um agente alcalino forte, torna-se inviável devido à perda de óleo neutro. Neste tipo de matéria prima a desodorização é conduzida utilizando condições operacionais extremas para o processo, como maior tempo de processo, maiores temperaturas e vácuo mais intenso, de modo a promover a remoção dos ácidos graxos livres até teores de cerca de 0,03 % (m/m). A composição da mistura removida na etapa de desodorização, o DDO, depende da origem do óleo processado bem como das condições operacionais empregadas. De maneira geral, os componentes dos DDOs são ácidos graxos livres, acilgliceróis parciais, tocóis (tocoferóis e tocotrienóis), esteróis e esqualeno (GREYT; KELLENS, 2005).

Os constituintes dos DDOs possuem propriedades nutricionais, farmacêuticas e tecnológicas, sendo objeto de interesse com elevado valor agregado em função de sua pureza para as indústrias química, farmacêutica, de cosméticos e alimentícia. Isto motiva o desenvolvimento de técnicas para extração e purificação destes compostos.

Os fitoesteróis, são estruturalmente semelhantes ao colesterol, se diferindo nas configurações das cadeias laterais, estando naturalmente presentes nas membranas

celulares de castanhas, óleos vegetais, grãos e sementes. Estes componentes são aditivos de alimentos funcionais e possuem propriedades antioxidante, anti-inflamatória, anticancerígena e hipocolesterolêmica (MOREAU; WITHAKER; HICKS, 2002). O esqualeno é um hidrocarboneto encontrado em óleos como os de oliva, arroz, palma e germe de trigo, apresentando propriedades antitumorais, antibacterianas e anticancerígenas (DUNFORD, 2004). Os tocóis (tocoferóis e tocotrienóis) apresentam efeito antioxidante, agindo sobre os radicais livres provenientes do metabolismo animal, ou sobre os radicais peróxidos, em sistemas lipídicos (NOGALA-KATUCKA, 2003). Os acilgliceróis parciais (monoacilgliceróis e diacilgliceróis) são empregados principalmente como emulsificantes, que atuam a partir de mecanismos estéricos ou eletrostáticos (GARTI, 2002). Os ácidos graxos livres são utilizados na produção de uma ampla gama de produtos das indústrias química, farmacêutica e alimentícia, dentre os quais: sabões e detergentes; ésteres de ácidos graxos, usados como lubrificantes quando esterificados com polióis, ou como aromatizantes e solventes apolares quando esterificados com mono-álcoois; álcoois graxos, utilizados industrialmente como plastificantes e aditivos de tintas; surfactantes não iônicos, especialmente quando produzidos pela reação entre um ácido graxo e um óxido de etileno (GERVAJIO, 2005).

2.2. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPONENTES DOS DDOs

Diversas técnicas foram estudadas para a extração e purificação de componentes dos DDOs, sendo abaixo reportados alguns dos resultados encontrados na literatura.

A glicerólise, utilizando-se catalisadores inorgânicos e altas temperaturas, foi estudada para a obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG). A mistura obtida contém por volta de 50% de MAG, havendo concomitantemente a formação de subprodutos constituídos por componentes que conferem de cor e odor desagradáveis ao óleo (FREGOLENTE *et al.*, 2009).

A obtenção de acilgliceróis parciais também foi estudada por meio da rota enzimática utilizando-se sequencialmente a técnica de destilação molecular para separação e purificação dos mesmos. Partindo de uma alimentação que continha 13,2%

de MAG, obteve-se concentração de até 80 % do mesmo no produto final (Fregolente *et al.*, 2009).

De acordo com Yan *et al.* (2012) há uma grande perda de fitoesteróis nos processos de recuperação de tocoferóis e esteróis dos DDOs. No trabalho destes pesquisadores foi desenvolvido um processo que objetivou otimizar a recuperação de fitoesteróis do DDO através de etapas de saponificação, esterificação metilação e cristalização. A partir destas etapas, foi obtido um rendimento de 6,64%, superior ao processo tradicional aplicado na indústria, que é em média 4,43%. Os esteróis recuperados apresentaram pureza de 94,7%.

Estudando o processo de extração e purificação de compostos do DDO tendo a soja como matéria prima, Ito *et al.* (2005) utilizaram quatro etapas em série de destilação molecular, o que resultou em concentrações finais de 23,3 % e de 19,1 % para tocóis (tocoferóis e tocotrienóis) e fitoesteróis, respectivamente.

Segundo Yan *et al.* (2012), muitos estudos vêm sendo desenvolvidos objetivando recuperar fitoesteróis e tocoferóis do destilado de desodorização de óleos. Dentre eles, pode-se citar a cristalização, extração com solvente, extração com fluidos supercríticos, transesterificação seguida de destilação fracionada, neutralização e lavagem, esterificação enzimática, dentre outros.

Alguns trabalhos têm reportado comportamento de solubilidade e partição diferenciada para alguns componentes lipídicos em solventes orgânicos, o que indica a viabilidade de técnicas mais simples comparadas àquelas que têm sido exploradas recentemente, que se fundamentam na solubilidade, como a dissolução fracionada, para a extração e concentração de constituintes dos DDOs.

Shah e Venkatesan (1989) avaliaram a separação de ácidos graxos livres em óleo de amendoim por meio de duas extrações sequenciais utilizando diferentes razões isopropanol/água. Neste estudo foi reportado que menores teores de água favorecem a partição dos ácidos graxos para a mistura de isopropanol + água, entretanto tem o efeito indesejado de aumentar a concentração de óleo neutro na mesma. Concentrações entre 75 e 80 % (m/m) de isopropanol foram consideradas adequadas para evitar a solubilidade do óleo neutro no solvente, ao mesmo tempo em que favorecem a extração seletiva dos ácidos graxos livres do óleo de amendoim.

Estudando a extração do γ -orizanol a partir da borra de neutralização do óleo de arroz, Kumar, Tiku e Prakash (2009) obtiveram concentrações deste componente de 26 a 33 % (m/m), utilizando respectivamente etil-metil-cetona e diclorometano como solventes extratores em temperatura ambiente. Por sua vez, quando foi empregado extrator Soxhlet, cuja temperatura empregada é a de ebulição do solvente, as concentrações (m/m) de γ -orizanol obtidas foram de 21 a 39 %, utilizando-se, respectivamente, isopropanol e acetato de etila.

Conforme apresentado, a separação e purificação dos componentes de DDO geralmente envolve processos químicos e físicos complexos e de alto custo, sendo que muitas vezes sua aplicação torna-se economicamente inviável. O processo de dissolução fracionada ganha destaque como uma alternativa mais prática e de menor custo para separação desses componentes. Seu princípio de separação baseia-se na diferença de solubilidade das substâncias da mistura em diversos solventes. Portanto, para uma melhor eficiência deste processo, faz-se necessário o conhecimento do comportamento de solubilidade dos constituintes dos DDOs em diferentes solventes e temperaturas.

2.3. OBTENÇÃO DA SOLUBILIDADE DE COMPONENTES DOS DDOs

O comportamento de solubilidade deve ser estudado por meio da obtenção de dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido para sistemas presentes nos DDOs nas faixas de temperatura a serem empregadas no processo de extração. Existem diferentes técnicas para a obtenção da solubilidade de componentes dos DDOs.

Heryanto *et al.* (2007) utilizaram condições isotérmicas-isobáricas para obtenção dos dados de solubilidade do ácido esteárico em diversos solventes. O ácido foi adicionado em excesso à um tubo de ensaio contendo o solvente orgânico de interesse, à temperatura constante. A mistura foi agitada por 1,5h e então deixada em repouso durante a noite. Posteriormente, uma alíquota da mistura foi retirada e pesada, e então o solvente foi evaporado, sendo novamente aferido o peso do sólido restante. A partir dos valores destas massas foi possível obter a solubilidade desejada.

Qing-Zhu *et al.* (2006) realizaram o aquecimento lento de uma mistura de concentração fixa, até a temperatura em que todo o soluto estava dissolvido. Foi utilizado

um equipamento de monitoramento a laser para observar essa condição de completa dissolução, obtendo a temperatura em que a fase sólida desaparece, ou seja, a temperatura de solubilização dos componentes.

Segundo Bonassoli *et al.* (2019), apesar da confiabilidade dos dados de solubilidade obtidos pelas técnicas acima citadas, elas são lentas e consomem uma grande quantidade de amostra. Portanto em seu trabalho foi utilizada a técnica de calorimetria diferencial de varredura para obtenção dos dados de solubilidade, que também apresentou bons resultados.

Como discutido anteriormente, existem diversas formas de se obter os valores experimentais de solubilidade de compostos em diferentes temperaturas e solventes. A partir destes dados, deve ser avaliado o comportamento destes sistemas quanto a solubilidade de seus componentes em quaisquer temperaturas na faixa de estudo experimental por meio de modelos termodinâmicos, tais como: Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, que serão melhor detalhados posteriormente.

2.4. CONCEITOS TERMODINÂMICOS

Neste tópico serão apresentados alguns conceitos de termodinâmica para uma melhor contextualização e entendimento dos modelos que serão utilizados para modelagem dos dados de solubilidade.

Um sistema fechado é heterogêneo quando é composto por mais de uma fase. A quantidade de propriedades intensivas, dada como o número de graus de liberdade do sistema, necessárias para se encontrar as demais propriedades do sistema pode ser obtida pela regra das fases de Gibbs, dada pela Equação (1).

$$F = N - \pi + 2 \quad (1)$$

onde F é o número de graus de liberdade e é definido como o número de variáveis intensivas para definir uma condição de equilíbrio termodinâmico de um dado sistema. N é o número de componentes e π o número de fases.

A regra das fases de Gibbs demonstra que, em um sistema constituído por duas fases e dois componentes, existem dois graus de liberdade. Nesta situação, duas propriedades intensivas, como pressão e temperatura, determinam completamente a

composição das fases de um sistema bifásico em equilíbrio termodinâmico. Deste modo, a composição do sistema binário em equilíbrio é única ao se especificar a pressão e temperatura do mesmo. Cada componente adicional permite um grau de liberdade a mais, representado pela concentração do mesmo em uma das fases. Quando a concentração de um dos componentes em uma das fases é especificada a temperatura e pressão constantes, sua concentração na outra fase não pode ser alterada livremente (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

É importante conhecer as condições que fazem com que o sistema esteja em equilíbrio com relação à transferência de calor, massa e deslocamento de fronteira. Estes critérios podem ser representados em termos das quantidades intensivas temperatura T , pressão P e potencial químico μ_i , que são iguais e constantes no estado de equilíbrio, para todas as fases, conforme Equações (2), (3) e (4) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007):

$$T^1 = T^2 = T^\pi \quad (2)$$

$$P^1 = P^2 = P^\pi \quad (3)$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^\pi \quad (4)$$

onde μ é o potencial químico; P a pressão; T a temperatura; i representa os componentes do sistema e π representa cada fase em equilíbrio.

A igualdade entre os potenciais químicos μ_i conforme a Equação (4) deve ocorrer para todos os componentes. Apesar desta variável ser utilizada teoricamente para o estabelecimento do equilíbrio de fases, por ser uma quantidade abstrata, ela não possui diretamente aplicação prática. Além disso, sua relação com outras variáveis independentes se dá por meio de variações, não sendo possível encontrar um valor absoluto para μ_i . Com isso, geralmente encontra-se o potencial químico em um estado qualquer de temperatura e pressão, em relação ao potencial químico em um estado de referência, ou estado padrão (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Objetivando relacionar o potencial químico à uma função que possui conexão com a realidade física, Lewis desenvolveu o conceito de fugacidade. Para um gás ideal puro o potencial químico pode ser encontrado pela Equação (5), cuja generalização, por meio do uso do conceito de fugacidade, é mostrada na Equação (6) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{P}{P^o} \quad (5)$$

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (6)$$

onde f_i é a fugacidade do componente i e f_i^o a fugacidade em um estado de referência.

Para gases ideais puros a fugacidade é a própria pressão, e para uma mistura de gases ideais, a fugacidade de cada componente é igual à sua pressão parcial. Tem-se então o conceito de fugacidade definido pela Equação (7):

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i P} = 1 \quad (7)$$

onde y_i é a fração molar do componente i .

Com isso, tem-se um novo critério de equilíbrio, podendo substituir a igualdade de potencial químico dada na Equação (4) pela igualdade de fugacidades, para qualquer situação.

Tem-se também o conceito de atividade para um determinado componente i presente em uma mistura e, calculado como a razão da fugacidade desse componente, em condições definidas de temperatura, pressão e composição (T, P, x) no sistema, pela sua fugacidade em um estado de referência (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Este estado de referência possui a mesma temperatura do sistema em questão, e uma dada condição arbitrária de pressão e composição (T, P^o, x^o). Esta relação pode ser vista na Equação (8):

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i^o(T, P^o, x^o)} \quad (8)$$

onde a_i é a atividade.

Já o coeficiente de atividade γ_i é a razão da atividade, dada pela Equação (8), e solubilidade x_i , conforme mostrado na Equação (9).

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^o} = \frac{a_i}{x_i} \quad (9)$$

Em alguns processos de separação de misturas, como por exemplo processos de extração, é teoricamente possível a ocorrência de transferência de massa entre fases até que o estado de equilíbrio seja atingido, quando a composição de cada fase se torna constante, não sendo necessariamente a mesma.

O estudo da termodinâmica de equilíbrio de fases tem por objetivo obter relações entre as propriedades que afetam estas composições, como pressão, concentração inicial das substâncias, temperatura e natureza química (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Outra maneira de se estudar os estados de equilíbrio é através da relação entre energia de Gibbs, temperatura e pressão, mostrada na Equação (10):

$$dg^{ideal} = RTdlnP \quad (10)$$

onde g representa a energia de Gibbs

A equação acima pode ser generalizada para substâncias não ideais, por meio da substituição da pressão pela fugacidade, que seria uma “pressão corrigida”, levando em consideração os desvios do comportamento ideal. Portanto a equação pode ser reescrita conforme a Equação (11):

$$dg_i = RTdlnf_i \quad (11)$$

Ao se integrar a equação acima da situação em que o componente i se encontra puro até um estado em que esteja em uma solução real, sem variar T e P , obtém-se a Equação (12):

$$\bar{g}_i - g_{i,puro} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_{i,puro}} \quad (12)$$

Rearranjando a equação acima através da adição e subtração de $RT \ln x_i$ do lado direito, e sabendo que $\frac{\hat{f}_i}{x_i f_{i,puro}} = \gamma_i$, tem-se a Equação (13):

$$\bar{g}_i - g_{i,puro} = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (13)$$

Para uma solução ideal temos a Equação (14):

$$\bar{g}_i^{id} - g_{i,puro} = RT \ln x_i \quad (14)$$

A Equação (15) é obtida pela subtração da Equação (14) da Equação (13).

$$\bar{g}_i - \bar{g}_i^{id} = RT \ln \gamma_i \quad (15)$$

Sabendo que a parte esquerda da equação acima é a definição da energia livre de Gibbs de excesso parcial molar, e a partir de algumas manipulações matemáticas, pode-se encontrar uma expressão para a energia livre de Gibbs molar de excesso g^E , mostrada na Equação (16) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007):

$$g^E = RT \sum_i \ln \gamma_i x_i \quad (16)$$

2.5. MODELOS PARA CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE

A fugacidade em misturas líquidas é calculada pelo desvio em relação a uma solução ideal, através das funções de excesso, que são expressões em função do coeficiente de atividade. O cálculo deste coeficiente de atividade geralmente é realizado a partir de equações que se utilizam do conceito de energia livre de Gibbs de excesso G^E . Para uma determinada temperatura, esta energia depende da composição e pressão do sistema; porém, esta dependência da pressão pode ser desprezada para pressões baixas e moderadas para misturas de líquidos. Deste modo, os modelos para o cálculo do coeficiente de atividade são funções da temperatura e composição do sistema. Como o coeficiente de atividade é uma medida da não idealidade das soluções, seu valor geralmente se torna maior com a diminuição da similaridade dos componentes da mistura, seja química ou relacionada tamanho das moléculas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

As equações de Margules e Van Laar, por exemplo, são modelos empíricos para a energia de Gibbs em excesso. Estes modelos trazem o cálculo do coeficiente de atividade como função de parâmetros ajustáveis e da composição dos sistemas. Suas fundamentações teóricas são limitadas, representando bem misturas de moléculas com tamanho, forma e natureza química similares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Os modelos de Margules e Van Laar são conhecidos como modelos de mistura aleatória. Entretanto, as forças intermoleculares entre os componentes fazem com que as moléculas nunca estejam distribuídas de forma completamente aleatória. Diante deste conceito, foram criados modelos com o objetivo de representar melhor a não-aleatoriedade e descrever o comportamento das fases, o que aumentou significativamente a faixa de aplicabilidade dos mesmos, representando de forma mais real as misturas mais complexas. As mais conhecidas e utilizados são as equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

Os modelos de distribuição local Wilson e UNIQUAC foram ainda desenvolvidos para versões preditivas de contribuição de grupos, ASOG e UNIFAC, que podem ser utilizados na ausência de dados experimentais (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

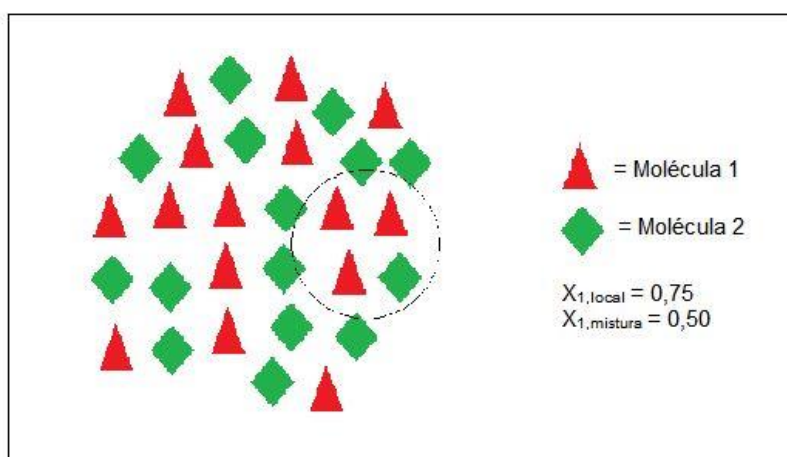
A seguir serão apresentados com mais detalhes os modelos estudados no presente trabalho.

2.5.1. Modelo de Wilson

O modelo de Wilson (1964) traz o conceito de composição local que considera que as moléculas dos componentes não se distribuem de forma uniforme na mistura, sendo a composição microscópica diferente da macroscópica. Neste caso, supõe-se que a presença de uma molécula em um dado ponto do sistema depende de suas diferenças de tamanho em relação as demais, e também da energia de interação entre estas (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

A Figura 1 expressa o conceito de fração molar local em comparação com a fração molar global.

Figura 1 - Conceito de composição local do modelo de Wilson



Fonte: Da Autora.

A equação para o cálculo do coeficiente de atividade para um componente k (γ_k) seguindo o modelo de Wilson é dada pela Equação (17):

$$\ln(\gamma_k) = -\ln\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}\right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (17)$$

em que x_i é a fração molar do componente i ; Λ_{ij} são parâmetros ajustáveis a partir dos dados de equilíbrio e estão relacionados aos volumes molares dos líquidos puros (v) e às diferenças de energia de interação (λ) características, conforme a Equação (18).

$$\Lambda_{Wij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{Wij} - \lambda_{Wii}}{RT}\right) \quad (18)$$

sendo T a temperatura e R a constante universal dos gases.

O modelo de Wilson representa bem o coeficiente de atividade de várias misturas, em especial soluções de solventes apolares e solutos polares, situação em que as equações de Van Laar ou Margules não são satisfatórias (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

2.5.2. Modelo NRTL

O modelo NRTL (Non Random Two Liquid), desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968), aplica o conceito de não aleatoriedade da mistura sobre a teoria da composição local, proposta por Wilson, sendo aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. As equações NRTL contém três parâmetros, dois parâmetros de interação binária e um parâmetro de não aleatoriedade α_{ij} para cada par de componentes (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

O parâmetro α_{ij} caracteriza a tendência da espécie i e da espécie j de serem distribuídas de forma não aleatória, sendo que seu valor está geralmente entre 0,2 e 0,47, sendo que na ausência de dados pode-se utilizar o valor de 0,3. Um valor de α_{ij} igual a zero indica que a mistura é totalmente aleatória, enquanto que um valor próximo a unidade indica que os componentes se distribuem uniformemente, seguindo um padrão ditado pela composição local. Este parâmetro pode também ser ajustado, devido a seu significado físico, para valores entre os limites 0 e 1 (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

O modelo NRTL torna-se vantajoso em relação a outros como Van Laar ou Margules para sistemas fortemente não ideais. Vale ressaltar que para a estimativa dos

parâmetros a serem ajustados fazem-se necessários dados experimentais de boa qualidade. As Equações (19), (20) e (21) representam o cálculo do coeficiente de atividade de um componente i a partir do modelo NRTL (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^m G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^m \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^m G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_{k=1}^m G_{kj} x_k} \right) \quad (19)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (20)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (21)$$

em que g_{ji} é um parâmetro de energia da interação i - j

2.5.3. Modelo UNIQUAC

O modelo UNIQUAC foi desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975) objetivando obter equações também aplicáveis a sistemas de miscibilidade parcial, porém com uma menor quantidade de parâmetros que o modelo NRTL, mantendo as vantagens da equação de Wilson (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

O modelo UNIQUAC consiste em uma equação dividida em duas partes, uma combinatorial e outra residual. A primeira descreve as contribuições entrópicas dos componentes, dependendo apenas de dados dos componentes puros, por estar relacionada a tamanho (volume), forma e constituição dos grupos presentes nas moléculas. Já a segunda expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura, contendo os parâmetros que devem ser ajustados a partir de dados relacionados à composição da mistura (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

As Equações (22 – 28) representam o cálculo do coeficiente de atividade seguindo o modelo UNIQUAC.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{combinatorial} + \ln \gamma_i^{residual} \quad (22)$$

$$\ln \gamma_i^{combinatorial} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (23)$$

$$\ln \gamma_i^{residual} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (24)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (25)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (26)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (27)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) \quad (28)$$

onde Δu_{ij} são as energias características da interação dos componentes, variando muito pouco com a temperatura; z é o número de coordenação e assume valor fixo de 10; os parâmetros ϕ_i e θ_i representam, respectivamente, a fração volumétrica e fração de área superficial da espécie i ; os valores de r e q são calculados para cada molécula e dependem respectivamente do volume e da área superficial externa da mesma.

Os valores de r e q são obtidos pela somatória de R_i e Q_i , valores tabelados dos parâmetros de volume e área superficial de cada grupo funcional constituinte da molécula, como mostrado nas Equações (29) e (30):

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (29)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (30)$$

Estas equações são adequadas para muitas misturas líquidas não-eletrolíticas, com componentes polares e não polares, sendo bastante eficiente na representação do comportamento de sistemas não-ideais. Utilizando uma simplificação em que $r_i = q_i = 1$ a equação UNIQUAC torna-se a equação de Wilson, e quando $r_i = q_i = 1/\alpha$ ela reduz-se à equação do NRTL (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

2.5.4. UNIFAC

Uma outra forma de analisar as propriedades de uma mistura é por meio do método da contribuição de grupos, proposto por Langmuir em 1925. A análise neste caso é feita com relação aos grupos funcionais da mistura, e não das moléculas em si. Assim, as contribuições individuais dos grupos presentes na mistura são somadas para se obter as propriedades da mesma. Diante desta teoria, uma grande quantidade de misturas, ou misturas contendo muitos componentes, pode ser representada por poucos grupos. O resultado das somas é, entretanto, uma aproximação, visto que a interação entre os grupos afeta sua contribuição individual (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

Um dos modelos propostos para o cálculo do coeficiente de atividade usando o conceito de contribuição de grupos é o UNIFAC. O coeficiente de atividade também é calculado pela soma das partes combinatorial e residual, baseado no modelo UNIQUAC, conforme a Equação (22).

A parte combinatorial é calculada da mesma forma que para o modelo UNIQUAC, e representa uma contribuição entrópica sendo resultado da diferença de tamanho (volume) e forma das moléculas. A parte residual é uma contribuição entálpica, causada pelas interações entre os grupos das moléculas.

Diferentemente dos demais modelos, com o UNIFAC pode-se utilizar parâmetros de grupo previamente ajustados e tabelados aplicados a teoria da contribuição de grupos, sendo, portanto, um modelo de predição. (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975).

Este modelo é representado pelas Equações (31 – 35)

$$\ln \gamma_i^{residual} = \sum_k^{grupos} v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (31)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (32)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (33)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (34)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (35)$$

sendo k o número de grupos funcionais; $v_k^{(i)}$ o número de grupos do tipo k na molécula i ; Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$ respectivamente o coeficiente de atividade residual do grupo k e o coeficiente de atividade residual do grupo k em uma solução de referência contendo apenas moléculas do tipo, ambos calculados pela Equação (32); Θ_m a fração de área do grupo m ; X_m a fração molar do grupo m na mistura; a_{mn} é o parâmetro de interação do grupo m com o grupo n , sendo que a_{mn} é diferente de a_{nm} .

Estes parâmetros devem ser estimados a partir de dados experimentais, e seus valores foram tabelados para uma grande quantidade de grupos nos trabalhos de Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975), e em atualizações subsequentes.

2.6. EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

No estudo do equilíbrio sólido-líquido, pode-se assumir que a fase sólida contém somente soluto. A partir da condição de equilíbrio, pode-se igualar as fugacidades das fases sólida e líquida para o soluto, resultando na Equação (36):

$$f_1^S = \gamma_1 x_1 f_1^o \quad (36)$$

onde x_1 é a fração molar do soluto saturado na fase líquida (solubilidade), γ_1 é o coeficiente de atividade, f_1^S e f_1^o são as fugacidades do soluto puro na fase sólida e uma fugacidade de referência arbitrária, respectivamente (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Isolando a fração molar do soluto em solução na equação (36), obtém-se a Equação (37):

$$x_1 = \frac{f_1^S}{f_1^o \gamma_1} \quad (37)$$

O estado de referência geralmente adotado é o líquido puro subresfriado na mesma temperatura da solução. Considerando uma aproximação para o caso em que as pressões de vapor do sólido puro e do líquido subresfriado sejam semelhantes, pode-se substituir as fugacidades pelas pressões parciais na equação acima (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Além disso, considerando também uma similaridade na natureza química do soluto e solvente, pode-se considerar $\gamma_1 = 1$, obtendo então a solubilidade ideal, dada pela Equação (38):

$$x_1 = \frac{P_{1,sólido\ puro}^{sat}}{P_{1,líquido\ puro\ subresfriado}^{sat}} \quad (38)$$

Reescrevendo a Equação (37) para o estado de referência mencionado, tem-se a Equação (39):

$$x_1 = \frac{f_1^S}{f_1^L \gamma_1} \quad (39)$$

em que f_1^L é a fugacidade do líquido puro subresfriado.

A partir das considerações apresentadas, pode-se notar que a razão entre as fugacidades depende somente das propriedades do soluto, não importando a natureza do solvente (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Utilizando a definição de fugacidade, energia de Gibbs e o equacionamento da entalpia e entropia como funções de estado, obtém-se uma relação entre a fugacidade do líquido puro subresfriado à temperatura T e algumas propriedades mensuráveis, conforme Equação (40).

$$\ln \frac{f^L}{f^S} = \frac{\Delta h^f}{RT_t} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_t}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (40)$$

onde Δh^f e T_t são a entalpia de fusão no ponto triplo e a temperatura do ponto triplo, respectivamente; ΔC_p é a diferença de capacidade calorífica do líquido e do sólido; R é a constante universal dos gases.

Pode-se adotar uma simplificação substituindo a temperatura do ponto triplo T_t pela temperatura de fusão normal T_f , e a entalpia de fusão em T_t pela entalpia de fusão em T_f , obtendo assim a Equação (41), em termos da solubilidade (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\ln \frac{1}{\gamma_1 x_1} = \frac{\Delta h^f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_f}{T} \quad (41)$$

Na equação acima os dois termos da direita, de sinais opostos, tendem a se anular, podendo ser desprezados. Com isso, tem-se a Equação (42) para o cálculo da solubilidade.

$$\ln \frac{1}{\gamma_1 x_1} = \frac{\Delta h^f}{RT_f} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \quad (42)$$

A solubilidade ideal ($x_{1,ideal}$) é válida para uma mistura ideal, em que o coeficiente de atividade é igual a 1, sendo muito importante no estudo de sistemas contendo substâncias orgânicas. Sua capacidade descritiva dos sistemas torna-se mais eficiente para misturas com soluto e solvente de natureza similar. A medida que a diferença de natureza química entre os componentes em solução aumenta, o coeficiente de atividade se afasta da unidade, sendo geralmente maior que a unidade para soluções apolares e menor que a unidade para sistemas com forças polares importantes. Nestes casos, o coeficiente de atividade deve ser calculado e utilizado na Equação (42) para obtenção da solubilidade não-ideal (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

2.7. MODELAGEM DO EQUILÍBRIO SÓLIDO – LÍQUIDO NA LITERATURA

Heryanto *et al.* (2007) realizaram o ajuste de dados de misturas binárias de ácido esteárico em etanol, metanol, acetato de etila e acetona, a partir de dois modelos para soluções não ideais, a equação modificada de Apelblat e a equação de Buchowski. Os

parâmetros foram ajustados com o software Auto2fit versão 3.0 (CPC- X software), que realizou o ajuste de acordo com o algoritmo de Levenberg- Marquardt. Os desvios relativos médios foram calculados em relação aos valores de solubilidade, obtendo no geral bons resultados, entre 0,1 e 11,5%.

Maximo, Costa e Meirelles (2012) utilizaram as equações de Margules e também os modelos de predição, UNIFAC e UNIFAC-Dortmund modificado para misturas binárias (trioleína e 1- hexadecanol; trioleína e 1- octadecanol). Foram utilizadas para ajuste funções do Matlab 7.0 e os resultados obtidos para os coeficientes de atividade foram bastante satisfatórios, bem como os dados calculados, apresentando baixos desvios em relação aos dados experimentais.

Uematsu (2007) fez um estudo envolvendo diversos modelos termodinâmicos na descrição do equilíbrio sólido-líquido do sistema contendo etanol, água e ácido salicílico. Apesar de ser um sistema ternário, para maior simplicidade, ele considerou a mistura água+ etanol como um só solvente, tratando, portanto, a mistura como pseudobinária. Utilizou para ajuste os algoritmos de Levenberg- Marquardt em alguns casos, e em outros o método Simplex do programa Matlab. O desvio relativo médio foi calculado com relação à solubilidade, obtendo resultados entre 0,02 e 28,88% para os modelos Margules, Nývlt, λ_h , UNIQUAC, Wilson e NRTL, sendo os melhores resultados obtidos pelo modelo UNIQUAC. Também foram utilizados os modelos UNIFAC e GSP na forma preditiva, porém os desvios foram enormes, chegando a 2180% em um dos sistemas.

Cuevas (2010) realizou a modelagem de dados de equilíbrio sólido- líquido de misturas binárias de gama- orizanol e policosanol em diversos solventes orgânicos. Foram utilizados os modelos Van Laar, Margules 3 sufixos, NRTL, UNIQUAC, e as equações empíricas Apelblat modificado e Prausnitz. De maneira geral os modelos e equações descreveram bem a solubilidade dos compostos. Para os sistemas contendo gama-orizanol foram obtidos desvios mínimos e máximos iguais a 0,0024 e 0,2100, respectivamente, para a equação de Prausnitz, e 0,0022 e 0,1269 para a equação de Apelblat. Com relação aos desvios relacionados a temperatura entre os dados experimentais e os calculados a partir dos modelos termodinâmicos, foram obtidos valores mínimo de 0,28 K com UNIQUAC e de 5,83 K com o modelo Van Laar.

Bonassoli *et al.* (2019) obteve dados experimentais para diversas misturas binárias contendo ácido láurico, palmítico e esteárico em etanol, 2- propanol e n-propanol. As equações dos modelos Margules, Wilson e NRTL foram desenvolvidas para dois componentes e os parâmetros foram ajustados com a ferramenta Solver do Excel. Os resultados obtidos para correlação foram satisfatórios, com desvios máximos iguais a 0,811, 0,812 e 0,824 para os modelos Margules, Wilson e NRTL, respectivamente.

No geral, muitos dos trabalhos encontrados na literatura a respeito da modelagem de equilíbrio sólido- líquido tratam-se de sistemas binários, e geralmente as equações dos modelos são desenvolvidas para o sistema estudado em questão, e não de forma geral. Desta forma, a abordagem do presente trabalho torna-se vantajosa ao possibilitar a uso das equações dos modelos termodinâmicos independentemente da quantidade de componentes.

2.8. MÉTODOS GRG NÃO LINEAR E EVOLUTIONARY PARA OTIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO OBJETIVO

O ajuste de parâmetros de modelos é realizado através da minimização de uma dada função objetivo, e pode ser aplicada em diversos contextos de otimização de problemas. A ferramenta Solver do programa computacional Microsoft Excel® destaca-se pela sua forma prática e simples de aplicação, além da grande eficiência na resolução destes tipos de problemas. Um dos métodos utilizados pelo Solver é conhecido como Simplex, porém se restringe à solução de problemas lineares. Quando as variáveis possuem relações desproporcionais entre si, não sendo possível interligar todos os pontos por uma reta, tem-se uma função não-linear (MINEIRO, 2007).

Pode-se utilizar outro método da ferramenta Solver, o Generalized Reduced Gradient (GRG) para a solução de problemas não lineares. Este método primeiramente encontra uma solução inicial para o problema e então tenta melhorar esse resultado, seguindo um caminho matemático que resulta no melhor ajuste, por meio do gradiente, ou inclinação, da função objetivo. Após explorado tal caminho, ele tenta aprimorar a solução por meio de outros caminhos, até que o resultado não possa ser significativamente melhorado. Uma das limitações deste método está relacionada à

possibilidade de se definir um mínimo local como a solução, ficando o programa restrito a esta solução, quando na verdade o mínimo global estaria em outro ponto (MINEIRO, 2007).

Um terceiro método presente na ferramenta Solver é conhecido como Evolutionary. Este método não se baseia em informações de derivadas ou gradientes, e por isso não é capaz de dizer qual a melhor solução, mas sim comparar várias possibilidades e selecionar a melhor opção dentre elas. Dadas estas condições, o método não é capaz de decidir quando parar, e por isso o usuário deve estabelecer os limites de tempo e esforço de computação requeridos. Devido a essas características seu tempo de execução é geralmente bem maior que do GRG (MINEIRO, 2007).

3 OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo obter um programa em linguagem VBA capaz de desenvolver as equações para o ajuste de parâmetros dos modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes nas fases líquidas de sistemas em equilíbrio sólido- líquido, sem restrições quanto à quantidade de componentes.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Implementar o uso de planilhas eletrônicas para o ajuste de parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade visando a obtenção da composição de sistemas binários e ternários em equilíbrio sólido – líquido considerando a fase sólida ideal;
- b) Utilizar programação em linguagem VBA para desenvolvimento de um programa capaz de obter as equações dos modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para sistemas multicomponentes em equilíbrio sólido- líquido;
- c) Avaliar o uso dos métodos de ajuste do Solver, GRG Não Linear e Evolutionary, para ajuste dos parâmetros dos modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade visando a obtenção da composição de sistemas binários e ternários em equilíbrio sólido – líquido considerando a fase sólida ideal;
- d) Testar o programa desenvolvido em dados reais adquiridos na literatura, comparando as composições experimentais e calculadas dos sistemas em equilíbrio sólido – líquido.

4 METODOLOGIA

Primeiramente foi realizada uma pesquisa na literatura para obtenção de dados de solubilidade em função da temperatura. Os dados experimentais encontrados foram utilizados como forma de se verificar a capacidade descritiva do equilíbrio sólido-líquido a partir do ajuste dos parâmetros dos modelos termodinâmicos usando o programa desenvolvido no presente trabalho. A Tabela 1 mostra os sistemas utilizados, juntamente com a faixa de temperaturas experimentais e os autores que obtiveram esses dados.

Tabela 1 - Sistemas retirados da literatura para utilização no presente trabalho

Sistema	Sistemas	Temperatura (K)	Fonte
S1	ác. esteárico + acetona	273,00 – 329,50	Ralston e Hoerr (1942)
S2	ác. mirístico + butanona	273,00 – 323,00	Ralston e Hoerr (1942)
S3	ác. láurico + acetona	273,00 – 313,00	Ralston e Hoerr (1942)
S4	ác. palmítico + butanona	273,00 – 333,00	Ralston e Hoerr (1942)
S5	gama-orizanol + hexano	283,20 – 323,20	Cuevas (2010)
S6	ác. esteárico + etanol	320,28 – 344,08	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
S7	ác. esteárico + 2-propanol	315,69 – 344,08	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
S8	ác. láurico + etanol	277,62 – 317,71	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
S9	ác. láurico + 2-propanol	276,14 – 317,71	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
S10	ác. láurico + n-propanol	284,96 – 317,71	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
S11	ác. palmítico + etanol	307,27 – 336,13	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
S12	ác. palmítico + 2-propanol	305,41 – 336,13	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
S13	ác. palmítico + n-propanol	306,51 – 336,13	Bonassoli <i>et al.</i> (2019)
S14	ác. cáprico + n-octadecano	295,55 - 304,25	Wei, Han e Wang (2014)
S15	ác. láurico + n-octadecano	298,58 – 316,15	Wei, Han e Wang (2014)
S16	ác. mirístico + n-octadecano	300,55 – 327,15	Wei, Han e Shen (2016).
S17	ác. palmítico + n-octadecano	300,55 – 335,15	Wei, Han e Shen (2016).
S18	ác. láurico + ác. mirístico + etanol	285,10 - 323,40	Maeda <i>et al.</i> (1999)
S19	ác. láurico + ác. mirístico + acetona	287,40 - 323,40	Maeda <i>et al.</i> (1999)
S20	ác. láurico + ác. mirístico + etanol-H ₂ O	276,50 – 316,90	Maeda <i>et al.</i> (1999)
S21	ác. láurico+ác. mirístico+acetona+H ₂ O	277,10 – 316,30	Maeda <i>et al.</i> (1999)
S22	ác. láurico + H ₂ O + etanol	285,29 – 317,71	Bonassoli (2016)
S23	ác. láurico + H ₂ O + 2-propanol	277,88 – 317,71	Bonassoli (2016)
S24	ác. palmítico + H ₂ O + etanol	310,65 – 336,13	Bonassoli (2016)
S25	ác. palmítico - H ₂ O - 2-propanol	307,12 – 336,13	Bonassoli (2016)

Fonte: Da Autora.

O desenvolvimento do trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foi desenvolvido um método para ajuste dos parâmetros dos modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC para sistemas binários e ternários em planilha eletrônica, sem qualquer necessidade de programação em linguagem VBA. A segunda etapa constituiu no desenvolvimento de um código de programação em linguagem VBA para o ajuste dos parâmetros dos modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC sem quaisquer restrições quanto ao número de componentes.

Em ambas as etapas foram utilizados os métodos matemáticos de minimização da função objetivo da própria ferramenta Solver, do programa Microsoft Excel ®.

4.1. MÉTODO DE AJUSTE DOS PARÂMETROS DOS MODELOS WILSON, NRTL E UNIQUAC PARA SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS EM PLANILHAS ELETRÔNICAS

As equações para o ajuste de parâmetros dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC, mostradas na Seção 2.5, foram desenvolvidas para misturas binárias e ternárias, utilizando planilhas eletrônicas e, em um primeiro momento, sem o auxílio da programação em linguagem VBA.

No ajuste dos parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, foram utilizados dois métodos. O primeiro, NRTL (1) e UNIQUAC (1), refere-se aos parâmetros ajustados com a temperatura implícita nesses parâmetros, ou seja, foi feito o ajuste diretamente do parâmetro τ_{ji} . Por sua vez, no segundo método, NRTL (2) e UNIQUAC (2), os parâmetros experimentais foram ajustados de maneira independente da temperatura, e depois inseridos no cálculo da convergência da função objetivo. Deste modo, na segunda abordagem foram ajustados $g_{ji} - g_{ii}$ e $u_{ji} - u_{ii}$.

A relação entre os parâmetros ajustados em NRTL (1) e NRTL (2), bem como UNIQUAC (1) e UNIQUAC (2) é observada a partir das Equações (43) e (44), respectivamente.

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (43)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (44)$$

Visando a implementação deste procedimento, para a fase sólida, foi sempre considerada a idealidade da mesma, considerando que não haja a formação de soluções sólidas. Deste modo, o coeficiente de atividade para a fase sólida passa a ter o valor unitário, sendo necessária apenas a obtenção dos coeficientes de atividade para os componentes nas fases líquidas.

A partir dos dados experimentais de composição e temperatura, bem como uma estimativa inicial para os parâmetros ajustáveis, foi possível calcular um coeficiente de atividade para cada componente e temperatura. Utilizando este valor de γ_i calculado, juntamente com a composição experimental e dados de $\Delta H^{fusão}$ e $T_{fusão}$ dos componentes, obtidos na literatura, foi obtido um valor calculado para a temperatura em função da composição, a partir da Equação (42). A diferença entre a temperatura experimental e a calculada foi utilizada como função objetivo para ajuste dos parâmetros, conforme Equação (45).

$$Função\ Objetivo = \sum (T_{experimental} - T_{calculada})^2 \quad (45)$$

O ajuste foi realizado utilizando a ferramenta Solver (Evolutionary em conjunto com GRG Não Linear) para a minimização da função objetivo, por meio da variação dos parâmetros de cada modelo. Vale ressaltar que o valor inicial desses parâmetros interfere diretamente no resultado final, bem como nos desvios obtidos. No presente trabalho foram utilizados como valores iniciais os parâmetros que tornam o coeficiente de atividade igual a um, porém isso pode ser alterado pelo usuário.

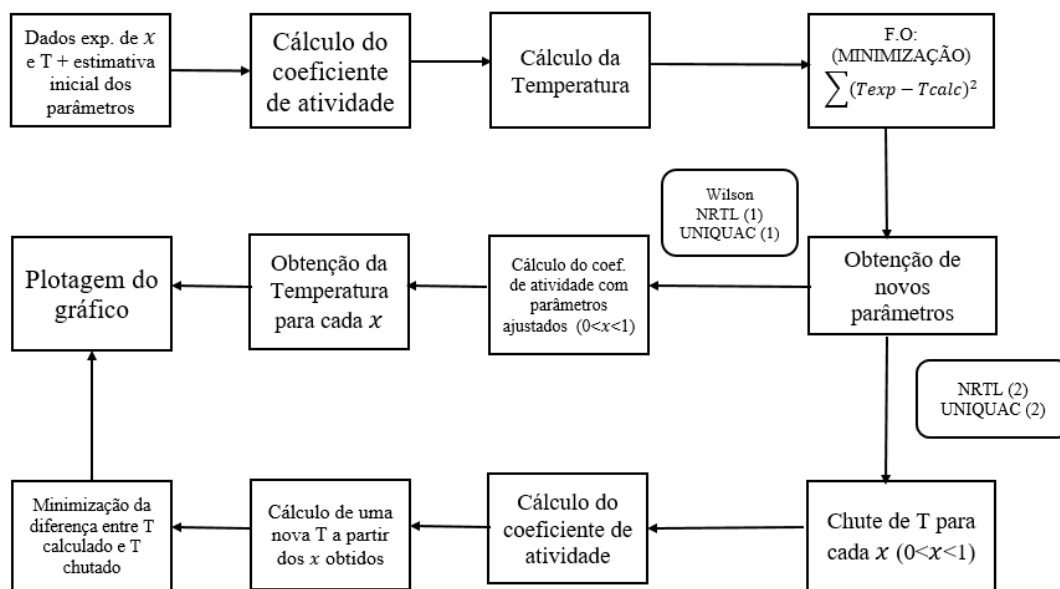
Na construção dos diagramas composição x temperatura para misturas binárias, a partir dos parâmetros obtidos, as equações dos modelos foram novamente utilizadas para o cálculo do coeficiente de atividade, desta vez com valores arbitrários de composição variando com um passo de 0,01, no intervalo de temperatura para o qual os dados experimentais foram reportados. A Equação (42) foi mais uma vez utilizada para se obter a temperatura referente a cada composição, para cada componente. Por fim, selecionou-se a maior temperatura calculada (temperatura de solubilização do componente de maior ponto de fusão) e gerou-se um gráfico desta temperatura em

função da solubilidade. Os dados experimentais também foram apresentados no mesmo gráfico para efeito visual de comparação e avaliação da qualidade do ajuste.

Para o caso do ajuste dos parâmetros utilizando as metodologias NRTL (2) e UNIQUAC (2) foi necessário a utilização da ferramenta Solver para a construção do gráfico para sistemas binários. Isto ocorreu, pois neste caso necessitava-se de uma temperatura para obtenção do coeficiente de atividade, mas para o cálculo da temperatura, precisava-se do valor deste coeficiente, o que resultou em um problema circular. Para resolvê-lo, foi feito um chute inicial para as temperaturas, o que permitiu o cálculo de γ_i para cada modelo e, conseqüentemente, a obtenção de uma nova temperatura, a partir da Equação (42). A função objetivo a ser minimizada desta vez foi semelhante à Equação (45), porém a diferença a ser minimizada foi entre a temperatura dada como valor inicial e a temperatura calculada, variando-se o próprio valor inicial de T.

A Figura 2 mostra um diagrama de blocos explicando ambas as metodologias de ajuste dos parâmetros dos modelos, cálculo dos coeficientes de atividade e construção dos gráficos.

Figura 2 - Diagrama de blocos com metodologia geral utilizada para o ajuste de parâmetros dos modelos termodinâmicos para sistemas binários e ternários, com ou sem a programação em linguagem VBA



Fonte: Da Autora.

Alguns dados experimentais de solubilidade e temperatura retirados da literatura foram utilizados para testar as planilhas obtidas, bem como o desempenho dos modelos quando se ajusta os parâmetros dependentes e independentes da temperatura. Foram calculados os desvios relativos médios (DRM) e os desvios médios (DM), a partir das Equações (46) e (47), respectivamente, objetivando avaliar a capacidade desses modelos em descrever os dados experimentais.

$$DRM (\%) = 100 \cdot \sum \left(\frac{|T^{exp} - T^{calc}|}{T^{exp}} \right) \quad (46)$$

$$DM = \sum \frac{|T^{exp} - T^{calc}|}{n} \quad (47)$$

4.2. PROGRAMAÇÃO EM LINGUAGEM VBA PARA O AJUSTE DE PARÂMETROS DOS MODELOS DE WILSON, NRTL, UNIQUAC E UNIFAC

Após a análise dos resultados obtidos, verificando-se a boa qualidade na representação dos dados experimentais, foi desenvolvido um método para ajuste dos parâmetros dos modelos termodinâmicos de Wilson, NRTL e UNIQUAC para o cálculo da composição da fase líquida no equilíbrio sólido-líquido para sistemas sem restrição quanto ao número de componentes. Neste método foi utilizada uma programação VBA para o desenvolvimento das Equações (17) à (35) conforme às características do sistema em questão, ou seja, o número de componentes e grupos presentes na mistura conforme informados pelo usuário.

No primeiro estudo, focando em sistemas binários e ternários, sem o auxílio da programação em VBA, as equações dos modelos foram desenvolvidas e digitadas diretamente na planilha do programa Microsoft Excel®. Após a inserção das equações, foi utilizada a metodologia descrita para ajuste dos parâmetros. No segundo estudo, utilizando-se de uma metodologia similar de ajuste, as equações dos modelos termodinâmicos, bem como os métodos matemáticos envolvidos no ajuste dos parâmetros dos modelos e cálculos de composição da fase líquida em equilíbrio sólido-

líquido foram feitos a partir da utilização do VBA, sem restrições de quantidade de componentes ou grupos na mistura.

A programação permitiu o uso de dois métodos matemáticos pertencentes a ferramenta Solver para o ajuste da função objetivo, o método GRG não linear e o método Evolutionary, que foram utilizados em conjunto, sendo que o resultado de um foi o valor inicial a ser aplicado no outro método.

Da mesma forma, foram utilizados dados experimentais da literatura, dessa vez para sistemas binários, ternários e quaternários para efeito de validação da programação e teste do desempenho dos modelos.

Além do ajuste de parâmetros e cálculo de DRM e DM para sistemas sem restrição do número de componentes, o programa permite também a representação de diagramas da composição x temperatura em forma gráfica para os casos binários. No caso de sistemas ternários tem-se a opção de obter a temperatura para todas as composições possíveis de x_1 , x_2 e x_3 após ajuste dos parâmetros.

Posteriormente, foi também desenvolvido um programa para ajuste de parâmetro do modelo UNIFAC. A lógica foi a mesma dos demais modelos, e o VBA também foi utilizado para obtenção das equações para misturas multicomponentes. Entretanto, neste caso faz-se necessário que o usuário forneça mais informações sobre o sistema, e por isso optou-se por desenvolver um programa separado dos demais. Até esta etapa, foi desenvolvido um programa para ajuste dos valores de interação de grupos do modelo UNIFAC para os sistemas individualmente.

Por fim, foi desenvolvido outro programa, uma segunda versão para utilização do modelo UNIFAC para vários sistemas ao mesmo tempo. A lógica é a mesma da apresentada anteriormente, porém o programa ajusta os parâmetros dos grupos para vários sistemas, tendo como vantagem a obtenção de valores únicos capazes de representar os grupos em diferentes misturas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. AJUSTE DOS PARÂMETROS DOS MODELOS WILSON, NRTL E UNIQUAC EM PLANILHAS ELETRÔNICAS SEM A PROGRAMAÇÃO EM VBA

A seguir são discutidos o método de execução, bem como os resultados obtidos para os ajustes dos parâmetros dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC para sistemas binários e ternários em planilhas eletrônicas, sem o uso de programação VBA.

Em um primeiro momento, objetivando analisar a possibilidade de as equações dos modelos serem ajustadas pela ferramenta Solver, foram desenvolvidas planilhas para sistemas binários e ternários. As equações foram inseridas no programa, e o ajuste foi realizado a partir das duas abordagens explicadas na metodologia, com e sem a temperatura implícita nos parâmetros ajustado.

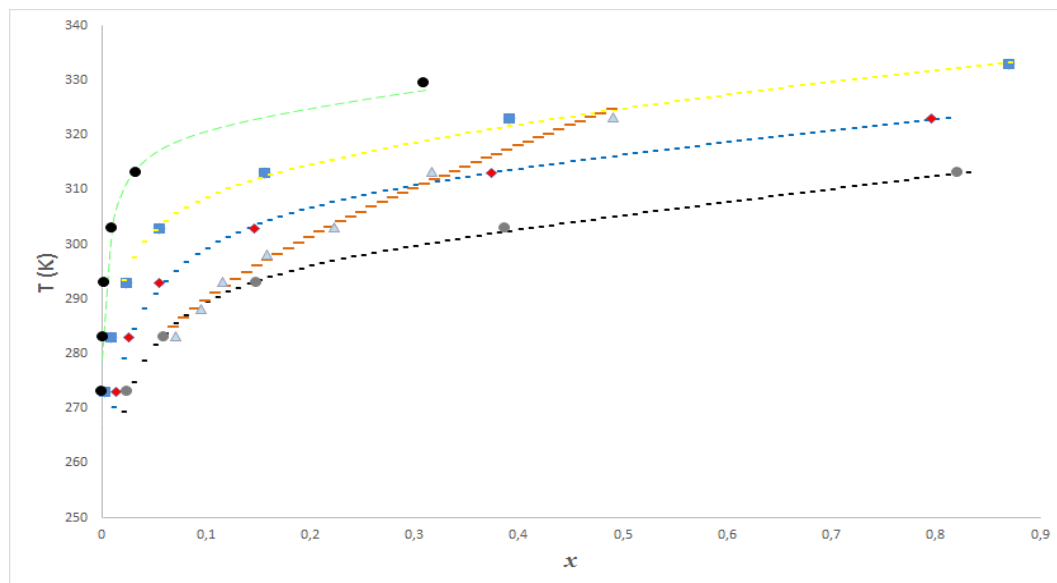
Na modelagem de dados para sistemas binários, foram utilizados os resultados experimentais obtidos por Ralston e Hoerr (1942) para as misturas: ácido esteárico (1) + acetona (2) – S1; ácido mirístico (1) + butanona (2) - S2; ácido láurico (1)- acetona (2) - S3; ácido palmítico (1) + butanona (2) – S4; os resultados obtidos por Cuevas (2010) para a mistura gama-orizanol (1) e hexano (2) – S5.

Os dados experimentais, bem como as curvas de solubilidade obtidas a partir do ajuste de parâmetros dos modelos Wilson, NRTL (1), NRTL (2), UNIQUAC (1) e UNIQUAC (2) são mostrados nas Figuras 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente. As Tabelas 2, 3, 4, 5 e 6 mostram os desvios obtidos em cada caso, calculados utilizando-se as Equações (46) e (47).

Os valores de entalpia e temperatura de fusão utilizados na modelagem foram retirados do banco de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST, 2019) com exceção do gama-orizanol. Não foram encontrados na literatura estes dados para o gama- orizanol portanto foram utilizados os resultados obtidos por Cuevas (2010). Entretanto Cuevas (2010) relatou dificuldades e incoerências nos resultados, o que pode interferir na qualidade do ajuste. Optou-se por apresentar o ajuste deste sistema binário apenas para os modelos NRTL (1), NRTL (2) e Wilson, tendo em vista que o modelo

UNIQUAC requer os valores de r e q , complexos de serem calculados para o gama-orizanol.

Figura 3 - Curva de Solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo Wilson onde: S1- ácido esteárico (1) + acetona (2) (-●); S2 - ácido mirístico (1) + butanona (2) (-♦); S3 - ácido láurico (1) + acetona (2) (-●); S4 - ácido palmítico (1) + butanona (2) (-■); S5 - gama-orizanol (1) + hexano (2) (-▲)



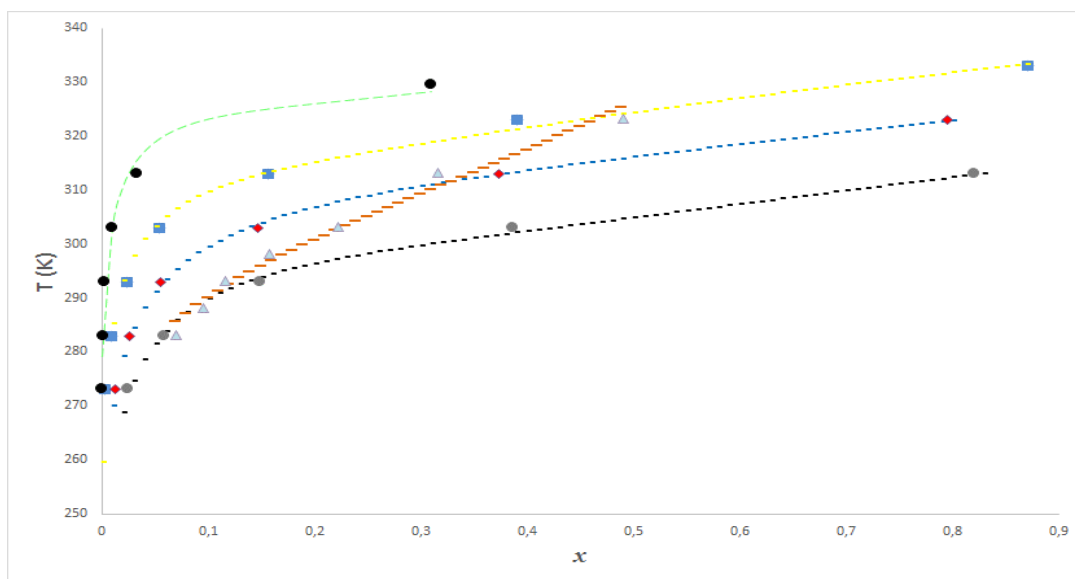
Fonte: Da Autora.

Tabela 2 - Desvios entre dados experimentais e calculados para modelo Wilson

Sistemas	DRM (%)	DM
S1 - ác. esteárico (1) + acetona (2)	2,49	1,23
S2 - ác. mirístico (1) + butanona (2)	0,95	0,46
S3 - ác. láurico (1) + acetona (2)	0,79	0,45
S4 - ác. palmítico (1) + butanona (2)	2,85	1,19
S5 - gama-orizanol (1) + hexano (2)	2,83	1,21

Fonte: Da Autora.

Figura 4 - Curva de Solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo NRTL (1) onde: S1- ácido esteárico (1) + acetona (2) (- ●); S2 - ácido mirístico (1) + butanona (2) (- ◆); S3 - ácido láurico (1) + acetona (2) (- ●); S4 - ácido palmítico (1) + butanona (2) (- ■); S5 - gama-orizanol (1) + hexano (2) (- ▲)



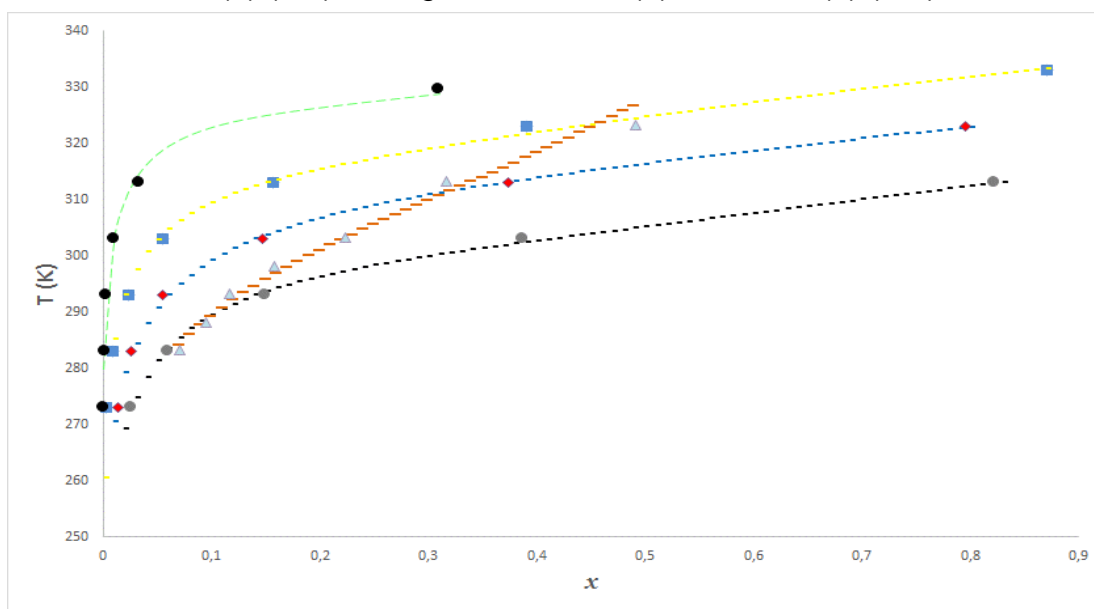
Fonte: Da Autora.

Tabela 3 - Desvios entre dados experimentais e calculados para modelo NRTL (1)

Sistemas	DRM (%)	DM
S1 - ác. esteárico (1) + acetona (2)	3,33	1,64
S2 - ác. mirístico (1) + butanona (2)	1,03	0,50
S3 - ác. láurico (1) + acetona (2)	1,31	0,76
S4 - ác. palmítico (1) + butanona (2)	3,17	1,32
S5 - gama-orizanol (1) + hexano (2)	3,89	1,67

Fonte: Da Autora.

Figura 5 - Curva de Solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo NRTL (2) onde: S1- ácido esteárico (1) + acetona (2) (- ●); S2 - ácido mirístico (1) + butanona (2) (- ◆); S3 - ácido láurico (1) + acetona (2) (- ●); S4 - ácido palmítico (1) + butanona (2) (- ■); S5 - gama-orizanol (1) + hexano (2) (- ▲)



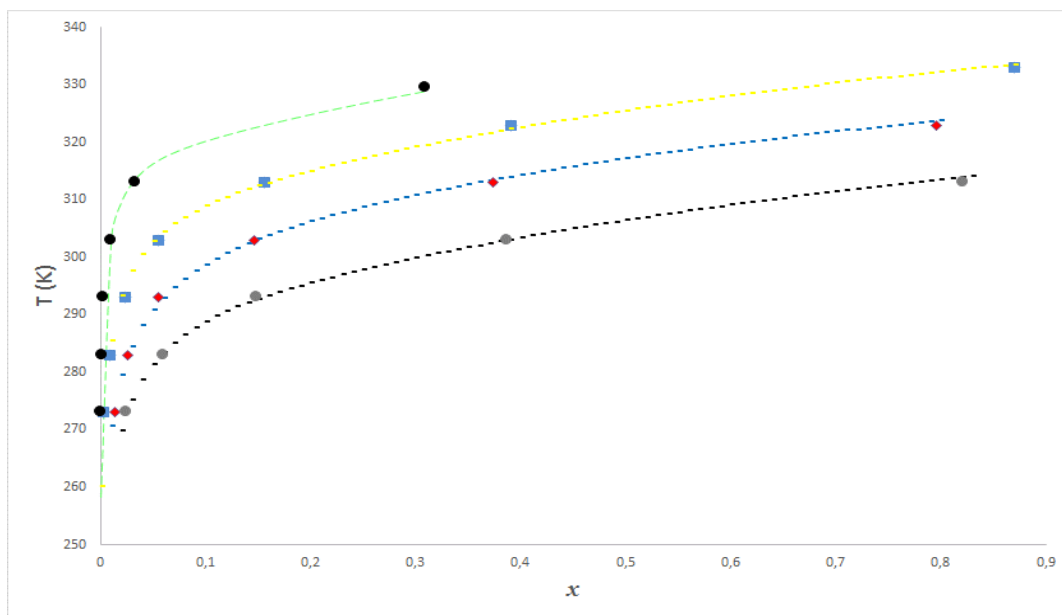
Fonte: Da Autora.

Tabela 4 - Desvios entre dados experimentais e calculados para modelo NRTL (2)

Sistemas	DRM (%)	DM
S1 - ác. esteárico (1) + acetona (2)	2,52	1,24
S2 - ác. mirístico (1) + butanona (2)	1,19	0,57
S3 - ác. láurico (1) + acetona (2)	0,92	0,53
S4 - ác. palmítico (1) + butanona (2)	2,79	1,16
S5 - gama-orizanol (1) + hexano (2)	1,87	0,82

Fonte: Da Autora.

Figura 6 - Curva de Solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIQUAC (1) onde: S1- ácido esteárico (1) + acetona (2) (- ●); S2 - ácido mirístico (1) + butanona (2) (- ◆); S3 - ácido láurico (1) + acetona (2) (- ●); S4 - ácido palmítico (1) + butanona (2) (- ■)



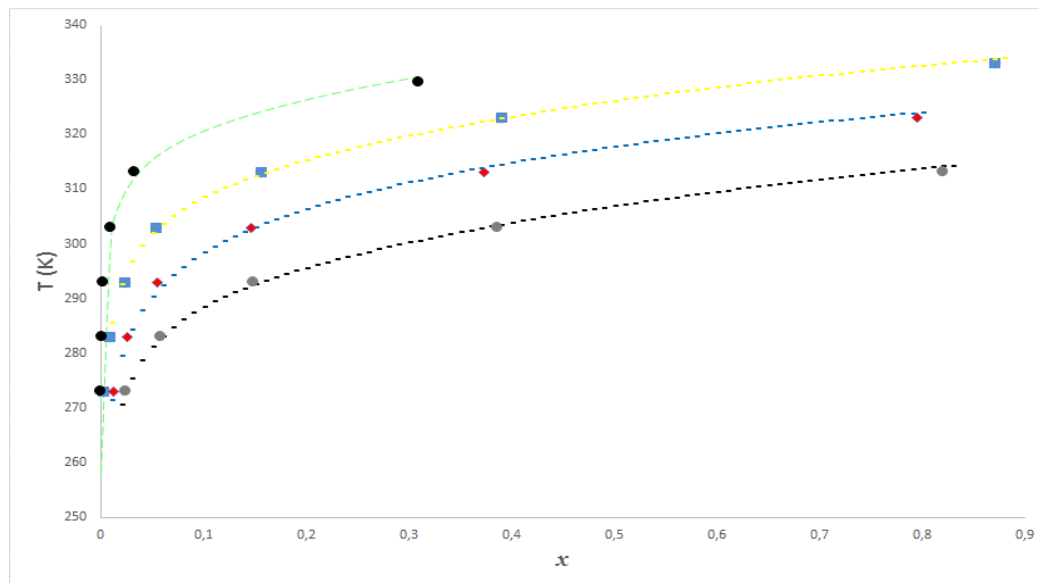
Fonte: Da Autora.

Tabela 5 - Desvios entre dados experimentais e calculados para modelo UNIQUAC (1)

Sistemas	DRM (%)	DM
S1 - ác. esteárico (1) + acetona (2)	2,22	1,08
S2 - ác. mirístico (1) + butanona (2)	1,30	0,63
S3 - ác. láurico (1) + acetona (2)	0,62	0,37
S4 - ác. palmítico (1) + butanona (2)	2,69	1,11

Fonte: Da Autora.

Figura 7 - Curva de Solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIQUAC (2) onde: S1- ácido esteárico (1) + acetona (2) (-●); S2 - ácido mirístico (1) + butanona (2) (-♦); S3 - ácido láurico (1) + acetona (2) (-●); S4 - ácido palmítico (1) + butanona (2) (-■)



Fonte: Da Autora.

Tabela 6 - Desvios entre dados experimentais e calculados para modelo UNIQUAC (2)

Sistemas	DRM (%)	DM
S1 - ác. esteárico (1) + acetona (2)	3,09	1,52
S2 - ác. mirístico (1) + butanona (2)	2,12	1,04
S3 - ác. láurico (1) + acetona (2)	0,78	0,47
S4 - ác. palmítico (1) + butanona (2)	1,95	0,81

Fonte: Da Autora.

A partir dos gráficos foi possível observar que os valores de solubilidade calculados se mostraram próximos dos respectivos dados experimentais, indicando que os modelos representaram bem o comportamento de solubilidade dos solutos nos solventes, o que pode ser confirmado pelos baixos resultados dos desvios, mostrados nas tabelas.

Também foi possível observar que na maioria dos sistemas o modelo NRTL (2), cujos parâmetros ajustados independem da temperatura, apresentou um melhor ajuste que o NRTL (1), apresentando desvios menores. Já em relação ao UNIQUAC (1) e UNIQUAC (2), na maioria dos casos, o segundo apresentou desvios maiores. Estas

diferenças, entretanto, não foram significativas o suficiente para se inferir que um método de ajuste é melhor que o outro.

De forma geral, os modelos mostraram boa representatividade dos dados experimentais, especialmente para as misturas com solutos de menor cadeia carbônica (láurico e mirístico), o que pode estar relacionado à maior solubilidade destes nos solventes utilizados, ou mesmo a uma maior qualidade dos dados experimentais.

A partir destes resultados, pôde-se confirmar que os modelos representam bem os sistemas, mas esta ferramenta não atende a misturas com quaisquer quantidades de componentes. Diante disto uma nova ferramenta, sem restrição quanto ao número de componentes, foi criada por meio da programação em linguagem VBA. Nesta nova ferramenta foi considerado apenas o ajuste de parâmetros com temperatura implícita, visto que não foi identificada uma diferença efetiva entre os desvios para as duas abordagens.

5.2. MÉTODO DE CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO UTILIZANDO VBA

As equações representativas dos modelos para o cálculo do coeficiente de atividade possuem somatórias complexas e dois ou três parâmetros adicionais, dependendo do modelo termodinâmico descritivo, para cada par de combinação binária formada pela adição de um componente ao sistema. Além disso, no modelo preditivo UNIFAC, o número de parâmetros a serem ajustados é uma função direta dos grupos necessários para representar todas as moléculas dos sistemas, o que está ligado a complexidade estrutural de cada uma delas. Deste modo, ajuste de parâmetros dos modelos descritivos e/ou preditivos para misturas multicomponentes requer a programação de um algoritmo computacional para seu cálculo, não sendo suficiente apenas a inserção de dados e fórmulas diretamente em planilhas eletrônicas.

5.2.1. Modelagem do equilíbrio sólido-líquido para os modelos de Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC utilizando VBA

Diante do exposto, um código em VBA foi desenvolvido para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido por meio dos modelos descritivos, considerando a não idealidade apenas da fase líquido, seguindo a lógica exposta no fluxograma da Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma explicativo do código desenvolvido em VBA para os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC

(continua)

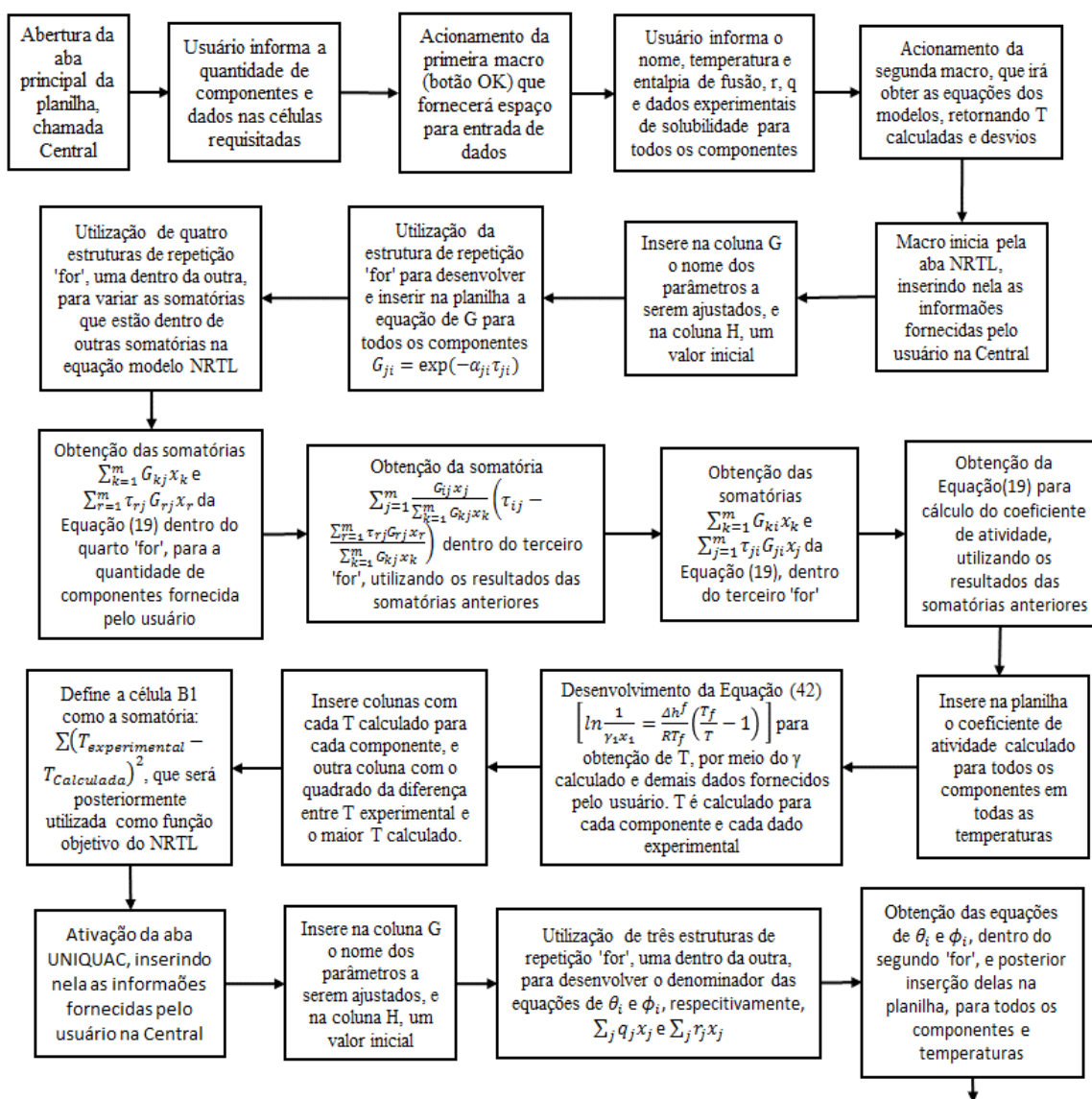
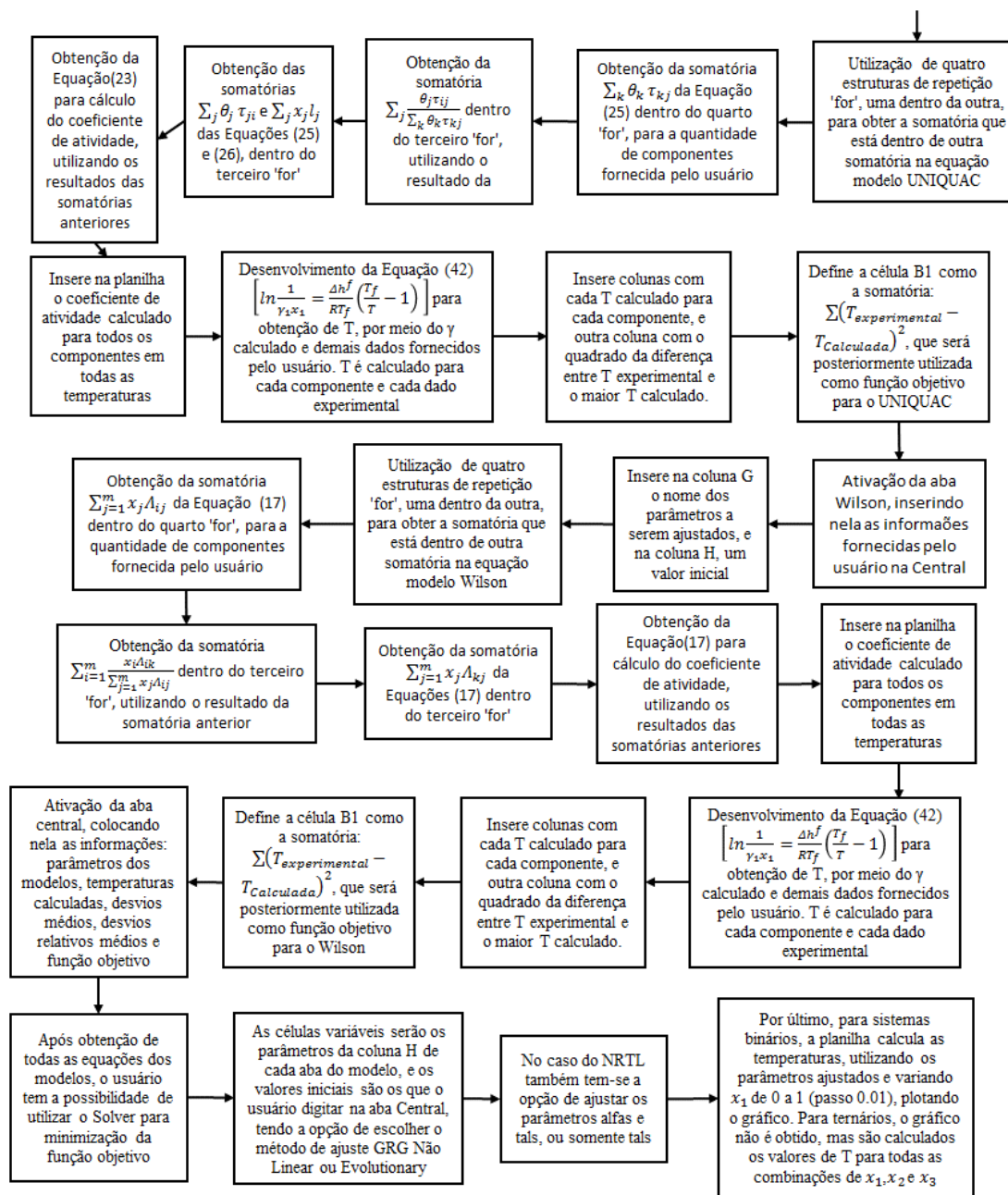


Figura 8 - Fluxograma explicativo do código desenvolvido em VBA para os modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC

(conclusão)



Fonte: Da Autora.

A seguir serão apresentadas cópias das telas de entrada e saída do programa, com a sequência de passos para obter os valores calculados por meio do mesmo.

Primeiramente o usuário deve fornecer as duas informações solicitadas, quantidade de componentes e de dados experimentais, e então clicar no botão “OK”. Com isso o programa irá apresentar o espaço para as demais informações que devem ser inseridas pelo usuário. A Figura 9 mostra a tela após acionamento do botão “OK” para dois componentes e dez dados experimentais.

Após inserir todas as informações solicitadas na tela, o usuário deve pressionar o botão “OBTER PARÂMETROS/ TEMPERATURAS”. Com isso valores previamente especificados para os parâmetros como estimativa inicial serão colocados na tela e serão geradas todas as equações do sistema em questão, para os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC, com as respectivas temperaturas calculadas e desvios. A Figura 10 mostra a tela nessa situação.

Figura 9 - Cópia da tela após usuário informar quantidade de componentes, dados experimentais e clicar no botão “OK”

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
2			MODO NAVEGAÇÃO	MODO EDIÇÃO			Informe a quantidade de componentes:	2				
3							Informe a quantidade de dados exp:	10				OK
4		COMPONENTE 1										
5		Tf (K):					Ponto	Temp	x1	x2		
6		deltaHf (J/mol):					1					
7		r:					2					
8		q:					3					
9							4					
10							5					
11		COMPONENTE 2					6					
12		Tf (K):					7					
13		deltaHf (J/mol):					8					
14		r:					9					
15		q:					10					
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												

Fonte: Da Autora.

Figura 10 - Cópia da tela após usuário informar os dados experimentais e acionar a opção “Obter parâmetros/ temperaturas”

H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z																																																																																																																																																							
quantidade de componentes: 2 quantidade de dados exp: 10 <input type="button" value="OK"/>						MODELO NRTL UNIQUAC Wilson	F.O. 595,197 1666,337 530,040	DRM (%) 19,93% 33,35% 19,79%	DM 5,842 9,751 5,817	<input type="button" value="Solver NRTL"/> <input type="button" value="Solver UNIQUAC"/> <input type="button" value="Solver Wilson"/>	GRG Não-linear GRG Não-linear Evolutionary	Variar Alfa e Tals <input type="button" value="NRTL"/> <input type="button" value="UNIQUAC"/> <input type="button" value="Wilson"/>	GERAR DADOS PARA SISTEMAS TERNÁRIOS: <input type="button" value="GERAR GRÁFICO BINÁRIO"/>																																																																																																																																																												
						<input type="button" value="OBTOR PARÂMETROS/ TEMPERATURAS"/>																																																																																																																																																																			
OS VALORES ABAIXO SERÃO USADOS COMO DADO INICIAL NO SOLVER!																																																																																																																																																																									
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Parâmetros NRTL</th><th>Valor</th><th>Parâmetros UNIQUAC</th><th>Valor</th><th>Parâmetros Wilson</th><th>Valor</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>alfa12</td><td>0,3000</td><td>tal11</td><td>1,0000</td><td>lambda11</td><td>1,0000</td></tr> <tr> <td>alfa21</td><td>0,3000</td><td>tal12</td><td>1,0000</td><td>lambda12</td><td>1,0000</td></tr> <tr> <td>tal11</td><td>0,0000</td><td>tal21</td><td>1,0000</td><td>lambda21</td><td>1,0000</td></tr> <tr> <td>tal12</td><td>1,0000</td><td>tal22</td><td>1,0000</td><td>lambda22</td><td>1,0000</td></tr> <tr> <td>tal21</td><td>1,0000</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>tal22</td><td>0,0000</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>						Parâmetros NRTL	Valor	Parâmetros UNIQUAC	Valor	Parâmetros Wilson	Valor	alfa12	0,3000	tal11	1,0000	lambda11	1,0000	alfa21	0,3000	tal12	1,0000	lambda12	1,0000	tal11	0,0000	tal21	1,0000	lambda21	1,0000	tal12	1,0000	tal22	1,0000	lambda22	1,0000	tal21	1,0000					tal22	0,0000					<table border="1"> <thead> <tr> <th>Temp Exp</th><th>Temp NRTL</th><th>Temp UNIQUAC</th><th>Temp Wilson</th><th>DRM NRTL</th><th>DRM UNIQUAC</th><th>DRM Wilson</th><th>DM NRTL</th><th>DM UNIQUAC</th><th>DM Wilson</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>277,62</td><td>290,62</td><td>251,52</td><td>263,61</td><td>0,0468</td><td>0,0940</td><td>0,0505</td><td>13,0000</td><td>26,1000</td><td>14,0100</td></tr> <tr><td>288,32</td><td>301,12</td><td>266,20</td><td>276,12</td><td>0,0444</td><td>0,0767</td><td>0,0423</td><td>12,8000</td><td>22,1200</td><td>12,2000</td></tr> <tr><td>295,59</td><td>307,25</td><td>279,90</td><td>286,81</td><td>0,0394</td><td>0,0531</td><td>0,0297</td><td>11,6600</td><td>15,6900</td><td>8,7800</td></tr> <tr><td>301,05</td><td>309,98</td><td>290,32</td><td>294,70</td><td>0,0297</td><td>0,0356</td><td>0,0211</td><td>8,9300</td><td>10,7300</td><td>6,3500</td></tr> <tr><td>305,70</td><td>311,15</td><td>297,26</td><td>300,04</td><td>0,0178</td><td>0,0276</td><td>0,0185</td><td>5,4500</td><td>8,4400</td><td>5,6600</td></tr> <tr><td>308,05</td><td>311,78</td><td>301,68</td><td>303,54</td><td>0,0121</td><td>0,0207</td><td>0,0146</td><td>3,7300</td><td>6,3700</td><td>4,5100</td></tr> <tr><td>311,55</td><td>312,93</td><td>308,20</td><td>308,95</td><td>0,0044</td><td>0,0108</td><td>0,0083</td><td>1,3800</td><td>3,3500</td><td>2,6000</td></tr> <tr><td>312,80</td><td>313,38</td><td>309,93</td><td>310,45</td><td>0,0019</td><td>0,0092</td><td>0,0075</td><td>0,5800</td><td>2,8700</td><td>2,3500</td></tr> <tr><td>315,92</td><td>315,03</td><td>314,08</td><td>314,21</td><td>0,0028</td><td>0,0058</td><td>0,0054</td><td>0,8900</td><td>1,8400</td><td>1,7100</td></tr> <tr><td>317,71</td><td>317,71</td><td>317,71</td><td>317,71</td><td>0,0000</td><td>0,0000</td><td>0,0000</td><td>0,0000</td><td>0,0000</td><td>0,0000</td></tr> </tbody> </table>												Temp Exp	Temp NRTL	Temp UNIQUAC	Temp Wilson	DRM NRTL	DRM UNIQUAC	DRM Wilson	DM NRTL	DM UNIQUAC	DM Wilson	277,62	290,62	251,52	263,61	0,0468	0,0940	0,0505	13,0000	26,1000	14,0100	288,32	301,12	266,20	276,12	0,0444	0,0767	0,0423	12,8000	22,1200	12,2000	295,59	307,25	279,90	286,81	0,0394	0,0531	0,0297	11,6600	15,6900	8,7800	301,05	309,98	290,32	294,70	0,0297	0,0356	0,0211	8,9300	10,7300	6,3500	305,70	311,15	297,26	300,04	0,0178	0,0276	0,0185	5,4500	8,4400	5,6600	308,05	311,78	301,68	303,54	0,0121	0,0207	0,0146	3,7300	6,3700	4,5100	311,55	312,93	308,20	308,95	0,0044	0,0108	0,0083	1,3800	3,3500	2,6000	312,80	313,38	309,93	310,45	0,0019	0,0092	0,0075	0,5800	2,8700	2,3500	315,92	315,03	314,08	314,21	0,0028	0,0058	0,0054	0,8900	1,8400	1,7100	317,71	317,71	317,71	317,71	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Parâmetros NRTL	Valor	Parâmetros UNIQUAC	Valor	Parâmetros Wilson	Valor																																																																																																																																																																				
alfa12	0,3000	tal11	1,0000	lambda11	1,0000																																																																																																																																																																				
alfa21	0,3000	tal12	1,0000	lambda12	1,0000																																																																																																																																																																				
tal11	0,0000	tal21	1,0000	lambda21	1,0000																																																																																																																																																																				
tal12	1,0000	tal22	1,0000	lambda22	1,0000																																																																																																																																																																				
tal21	1,0000																																																																																																																																																																								
tal22	0,0000																																																																																																																																																																								
Temp Exp	Temp NRTL	Temp UNIQUAC	Temp Wilson	DRM NRTL	DRM UNIQUAC	DRM Wilson	DM NRTL	DM UNIQUAC	DM Wilson																																																																																																																																																																
277,62	290,62	251,52	263,61	0,0468	0,0940	0,0505	13,0000	26,1000	14,0100																																																																																																																																																																
288,32	301,12	266,20	276,12	0,0444	0,0767	0,0423	12,8000	22,1200	12,2000																																																																																																																																																																
295,59	307,25	279,90	286,81	0,0394	0,0531	0,0297	11,6600	15,6900	8,7800																																																																																																																																																																
301,05	309,98	290,32	294,70	0,0297	0,0356	0,0211	8,9300	10,7300	6,3500																																																																																																																																																																
305,70	311,15	297,26	300,04	0,0178	0,0276	0,0185	5,4500	8,4400	5,6600																																																																																																																																																																
308,05	311,78	301,68	303,54	0,0121	0,0207	0,0146	3,7300	6,3700	4,5100																																																																																																																																																																
311,55	312,93	308,20	308,95	0,0044	0,0108	0,0083	1,3800	3,3500	2,6000																																																																																																																																																																
312,80	313,38	309,93	310,45	0,0019	0,0092	0,0075	0,5800	2,8700	2,3500																																																																																																																																																																
315,92	315,03	314,08	314,21	0,0028	0,0058	0,0054	0,8900	1,8400	1,7100																																																																																																																																																																
317,71	317,71	317,71	317,71	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000																																																																																																																																																																

Fonte: Da Autora.

Vale ressaltar que neste momento o ajuste ainda não foi realizado. Para que os parâmetros variem gerando menores desvios, deve-se pressionar os botões escritos Solver, para cada modelo, um de cada vez. Também deve-se escolher nas opções do botão ao lado, se o método de ajuste será o GRG Não Linear ou o Evolutionary, e no caso do NRTL, se deseja-se variar todos os parâmetros, ou somente os parâmetros de interação binária (τ), mantendo os parâmetros de não aleatoriedade (α) constantes. O usuário pode alterar os valores dos parâmetros na tela, caso queira que outros números sejam utilizados como estimativa inicial no Solver. A Figura 11 mostra os valores obtidos após realização dos ajustes para os três modelos.

É possível ainda obter os gráficos para sistemas binários, e também as temperaturas calculadas para todas as faixas de x para sistemas ternários. Para isso, basta pressionar os botões mostrados no canto superior direito da Figura 11. Os dados serão gerados utilizando os valores ajustados dos parâmetros.

Figura 11 - Cópia da tela após usuário realizar todos os ajustes acionando os botões escritos Solver

OS VALORES ABAIXO SERÃO USADOS COMO DADO INICIAL NO SOLVER!

Parâmetros NRTL	Valor	Parâmetros UNIQUAC	Valor	Parâmetros Wilson	Valor
alfa12	0,9000	tal11	1,0000	lambda11	1,0000
alfa21	0,9000	tal12	0,3733	lambda12	0,5562
tal11	0,0000	tal21	1,4504	lambda21	0,6794
tal12	0,5440	tal22	1,0000	lambda22	1,0000
tal21	0,5981				
tal22	0,0000				

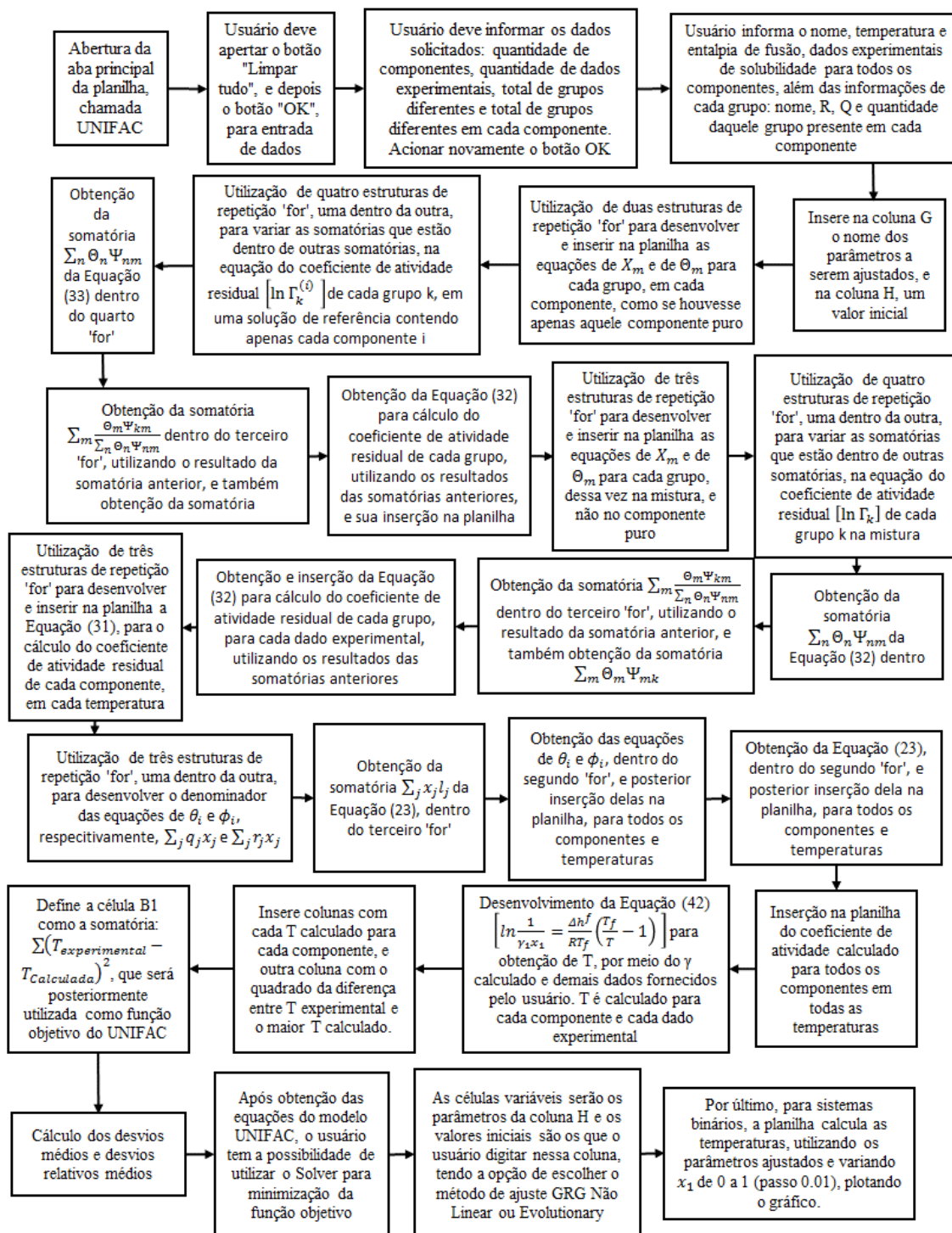
Temp Exp	Temp NRTL	Temp UNIQUAC	Temp Wilson	DRM NRTL	DRM UNIQUAC	DRM Wilson	DM NRTL	DM UNIQUAC	DM Wilson
277,62	277,03	276,89	276,88	0,0021	0,0026	0,0027	0,5900	0,7300	0,7400
288,32	288,32	288,57	288,33	0,0000	0,0009	0,0000	0,0000	0,2500	0,0100
295,59	296,63	296,83	296,71	0,0035	0,0042	0,0038	1,0400	1,2400	1,1200
301,05	302,01	301,85	302,02	0,0032	0,0027	0,0032	0,9600	0,8000	0,9700
305,70	305,39	304,95	305,31	0,0010	0,0025	0,0013	0,3100	0,7500	0,3900
308,05	307,55	306,99	307,41	0,0016	0,0034	0,0021	0,5000	1,0600	0,6400
311,55	310,96	310,45	310,78	0,0019	0,0035	0,0025	0,5900	1,1000	0,7700
312,80	311,95	311,51	311,78	0,0027	0,0041	0,0033	0,8500	1,2900	1,0200
315,92	314,65	314,47	314,57	0,0040	0,0046	0,0043	1,2700	1,4500	1,3500
317,71	317,71	317,71	317,71	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Da Autora.

O programa apresentado possibilita realizar o ajuste de parâmetros seguindo as equações dos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC.

Além destes modelos descritivos, decidiu-se também por ajustar parâmetros para o modelo de contribuição de grupos UNIFAC. Como suas equações são mais complexas, por depender da quantidade e do tipo de grupos em cada um dos componentes, foi desenvolvido um programa em linguagem VBA seguindo a lógica mostrada na Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma explicativo do código desenvolvido em VBA para o modelo UNIFAC



Fonte: Da Autora.

Para a obtenção dos parâmetros dos modelos foram utilizados o GRG Não Linear em conjunto com o Evolutionary do Solver. Os resultados de um dos métodos foram os valores iniciais para o outro, em geral, usando-se os resultados do Evolutionary como o ponto de partida para os ajustes com o GRG Não Linear.

No presente trabalho optou-se, para os ajustes dos parâmetros do modelo NRTL, por utilizar a restrição de que o parâmetro alfa deveria estar entre 0 e 0,9. Esta abordagem resulta em desvios menores entre os desvios experimentais e calculados, entretanto diminui o significado termodinâmico do modelo. Uma vez que o parâmetro de não aleatoriedade pode assumir valores muito distintos para sistemas com moléculas similares ou, o contrário, podendo assumir valores próximos para sistemas com componentes muito diferentes quanto a estrutura molecular, seu valor no modelo passa a ter um peso matemático muito maior que o peso termodinâmico. Entretanto, no programa isso pode ser alterado pelo usuário.

Optou-se também por testar os programas para sistemas contendo compostos graxos, devido à necessidade de dados para sistemas contendo estes componentes, e sua grande aplicabilidade especificamente para o processo de dissolução fracionada de componentes dos DDOs, como já apresentado no tópico Introdução. Entretanto, ambos os programas podem ser usados para cálculos referentes ao equilíbrio sólido-líquido de uma diversidade de sistemas em que se pode considerar a fase sólida como ideal, tendo como limitação apenas a capacidade representativa dos modelos termodinâmicos.

O modelo UNIFAC é um modelo de contribuição de grupos para uso geral, com a finalidade de representar a interação dos grupos representantes das moléculas dos componentes dos sistemas, independentes destes. Entretanto, até esta etapa, foi desenvolvido o ajuste dos valores de interação de grupo para cada sistema, sendo um primeiro passo para o desenvolvimento do programa para o ajuste dos valores de contribuição dos grupos para múltiplos sistemas, de modo que possam ser usados como um método preditivo para a cálculo do equilíbrio sólido-líquido quando a fase sólida apresenta comportamento ideal.

A planilha de entrada para o modelo UNIFAC difere da mostrada para os modelos descritivos devido à maior complexidade do modelo UNIFAC e da necessidade de mais informações. Para utilizá-la, primeiramente deve-se pressionar o botão Limpar

Tudo. Em seguida, deve-se informar os dados solicitados, e clicar no botão “OK” a cada vez que novas informações forem inseridas. Por fim, após preenchimento de todas as células, o botão Solver pode ser utilizado para realização do ajuste.

5.3. RESULTADOS DAS APLICAÇÕES NAS PLANILHAS COM UTILIZAÇÃO DE VBA

Após a elaboração dos programas foi necessário testá-los, afim de se confirmar se o ajuste realizado estava representando adequadamente os dados experimentais, além de avaliar sua capacidade de desenvolver as equações para misturas com diferentes quantidades de componentes. Foram realizados mais testes para sistemas binários, devido à uma maior disponibilidade de dados na literatura, mas também foi feito o ajuste para alguns sistemas ternários e quaternários. Os dados de entalpia e temperatura de fusão utilizados no ajuste foram obtidos do banco de dados da National Institute of Standards and Technology (NIST, 2019), e os valores de R e Q foram retirados do artigo de Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975).

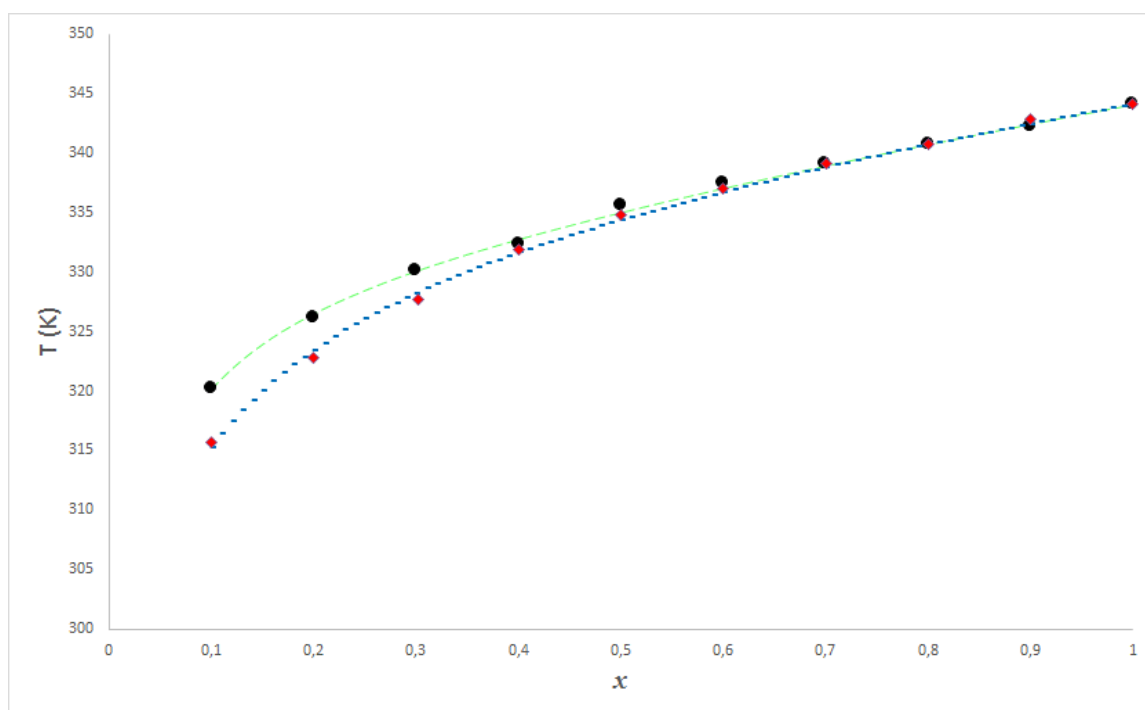
Primeiramente, os testes foram realizados utilizando os valores experimentais de oito sistemas binários obtidos por Bonassoli *et al.* (2019), formados por Ácido esteárico em etanol e 2- propanol, e ácidos láurico e palmítico em etanol, 2- propanol e n-propanol. Todos os ácidos graxos foram considerados como o componente 1 nas misturas. As Figuras 13, 14, 15 e 16 mostram os ajustes obtidos para os sistemas contendo ácido esteárico, obtidas a partir dos modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, respectivamente. As Figuras 17, 18, 19 e 20 mostram os ajustes obtidos para os sistemas contendo ácido láurico, obtidas a partir dos modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, respectivamente. As Figuras 21, 22, 23 e 24 mostram os ajustes obtidos para os sistemas contendo ácido palmítico, obtidas a partir dos modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, respectivamente. Além disso, os desvios relativos médios e desvios médios, obtidos a partir das Equações (46) e (47) foram calculados para os quatro modelos, e os resultados podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7 - Desvios entre temperaturas calculadas pelos programas e as experimentais obtidas por Bonassoli *et al.* (2019)

Componentes	DRM (%)				DM			
	Wilson	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC	Wilson	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC
S6- Ác. Esteárico (1) + Etanol (2)	0,69	0,68	0,80	0,48	0,23	0,23	0,27	0,16
S7- Ác. Esteárico(1)+2-Propanol(2)	1,12	1,12	1,18	0,39	0,37	0,37	0,39	0,12
S8- Ác. Láurico (1) + Etanol (2)	2,32	2,00	2,85	1,19	0,70	0,61	0,87	0,36
S9- Ác. Láurico (1)+2-Propanol (2)	1,61	0,68	1,70	0,92	0,48	0,20	0,52	0,28
S10- Ác. Láurico(1)+n-Propanol(2)	0,97	0,90	1,51	0,24	0,30	0,28	0,46	0,07
S11- Ác. Palmítico(1) + Etanol (2)	2,86	2,66	3,12	1,82	0,93	0,87	1,02	0,60
S12-Ác. Palmítico(1)+2-Propanol(2)	2,43	2,47	2,40	1,58	0,78	0,78	0,79	0,52
S13-Ác. Palmítico(1)+n-Propanol(2)	1,81	1,67	2,11	0,35	0,58	0,55	0,69	0,11

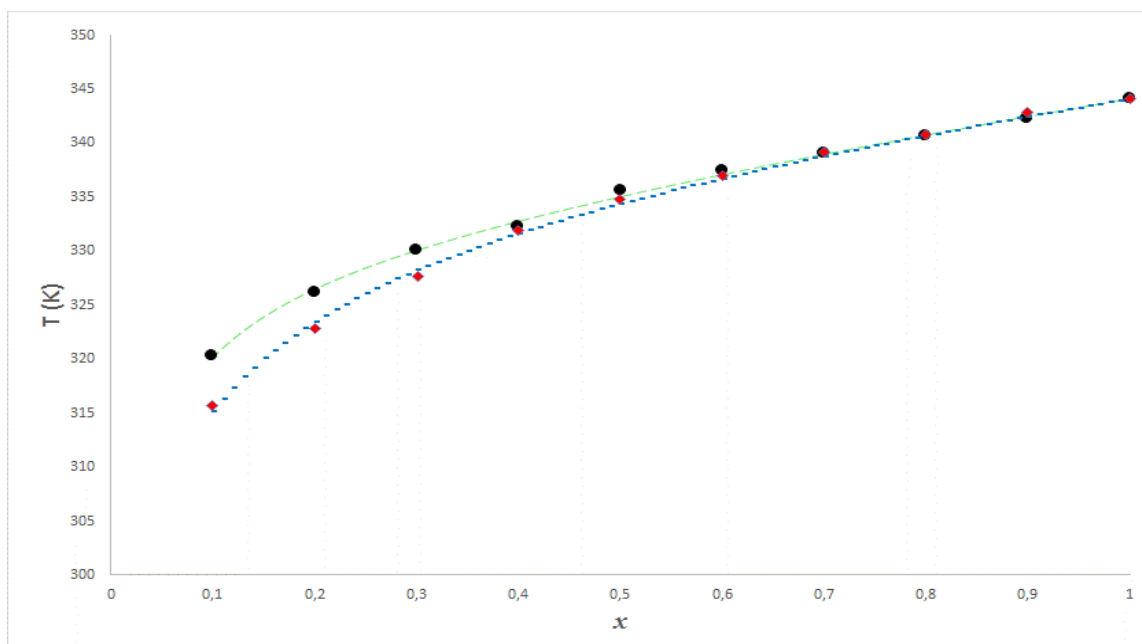
Fonte: Da Autora.

Figura 13 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo Wilson, onde: S6- Ácido Esteárico (1) + Etanol (2) (-●-); S7- Ácido esteárico (1) + 2-propanol (2) (-♦-)



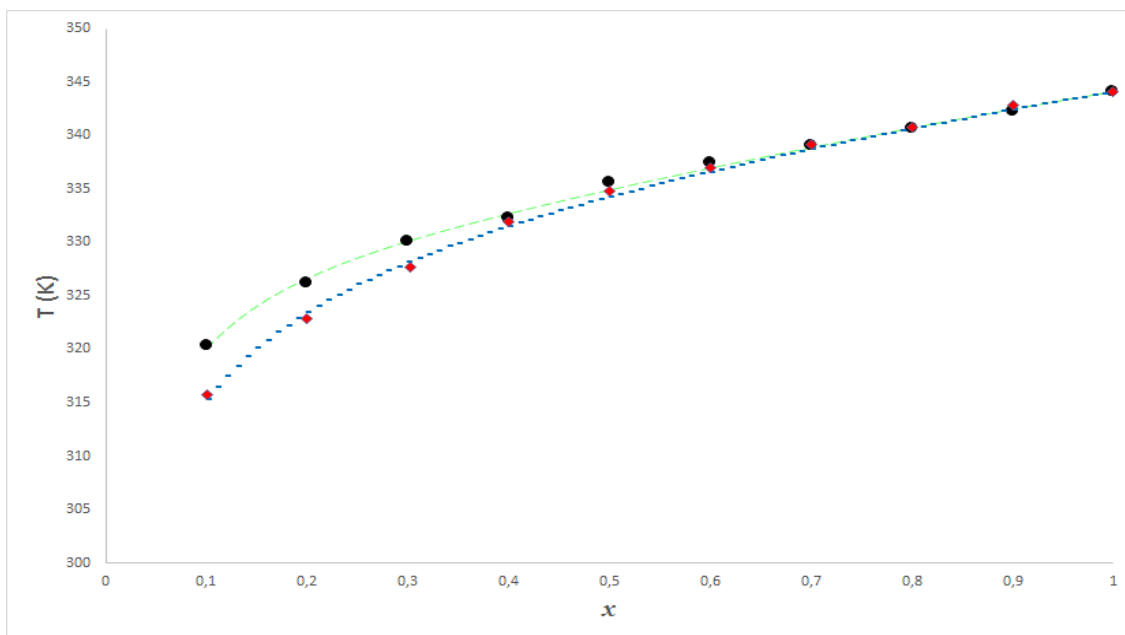
Fonte: Da Autora.

Figura 14 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo NRTL, onde: S6-Ácido Esteárico (1) + Etanol (2) (- ●); S7- Ácido esteárico (1) + 2-propanol (2) (- ◆)



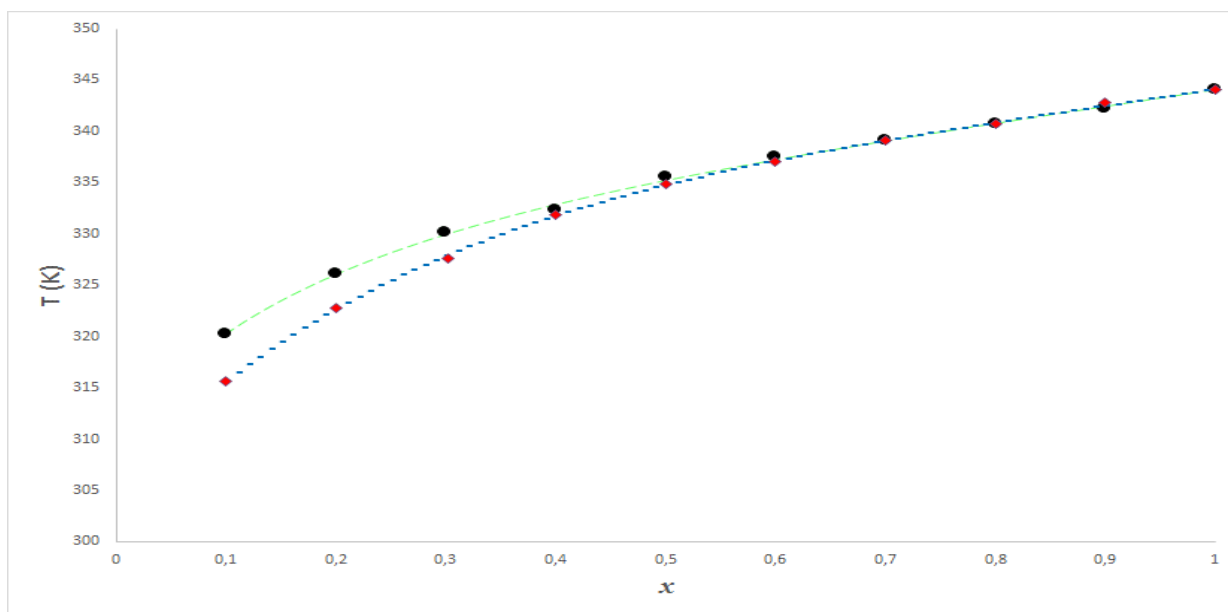
Fonte: Da Autora.

Figura 15 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIQUAC, onde: S6-Ácido Esteárico (1) + Etanol (2) (- ●); S7- Ácido esteárico- 2-propanol: (- ◆)



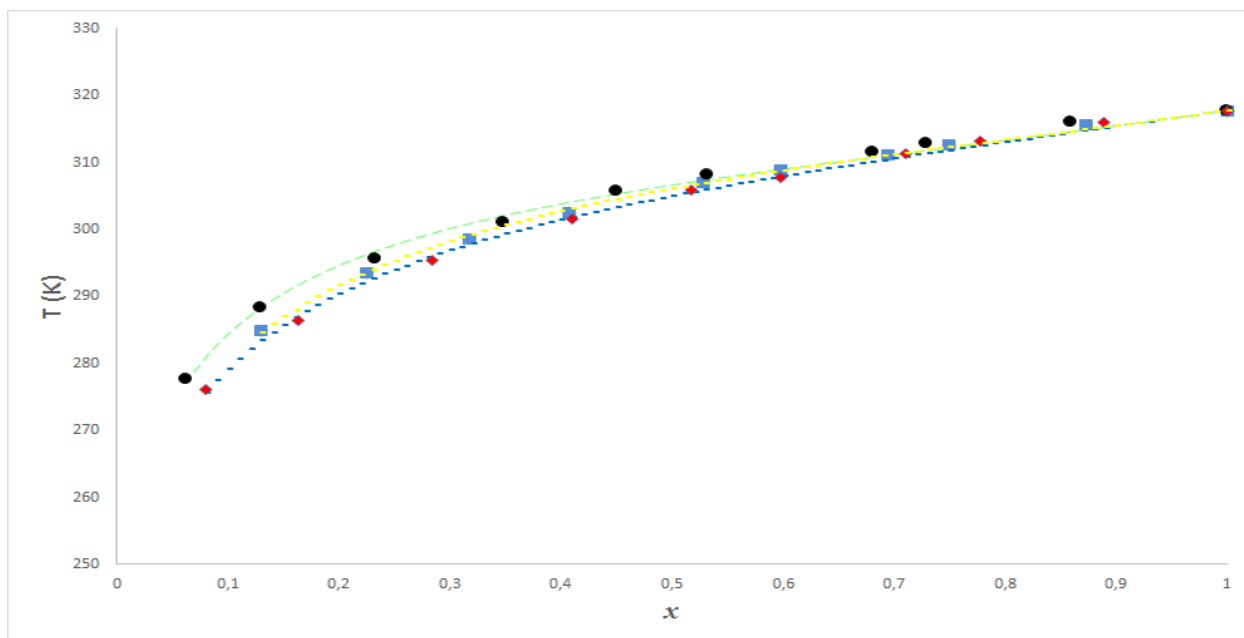
Fonte: Da Autora.

Figura 16 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIFAC, onde: S6- Ácido Esteárico (1) + Etanol (2) (- ●); S7- Ácido esteárico (1) + 2-propanol (2) (- ◆)



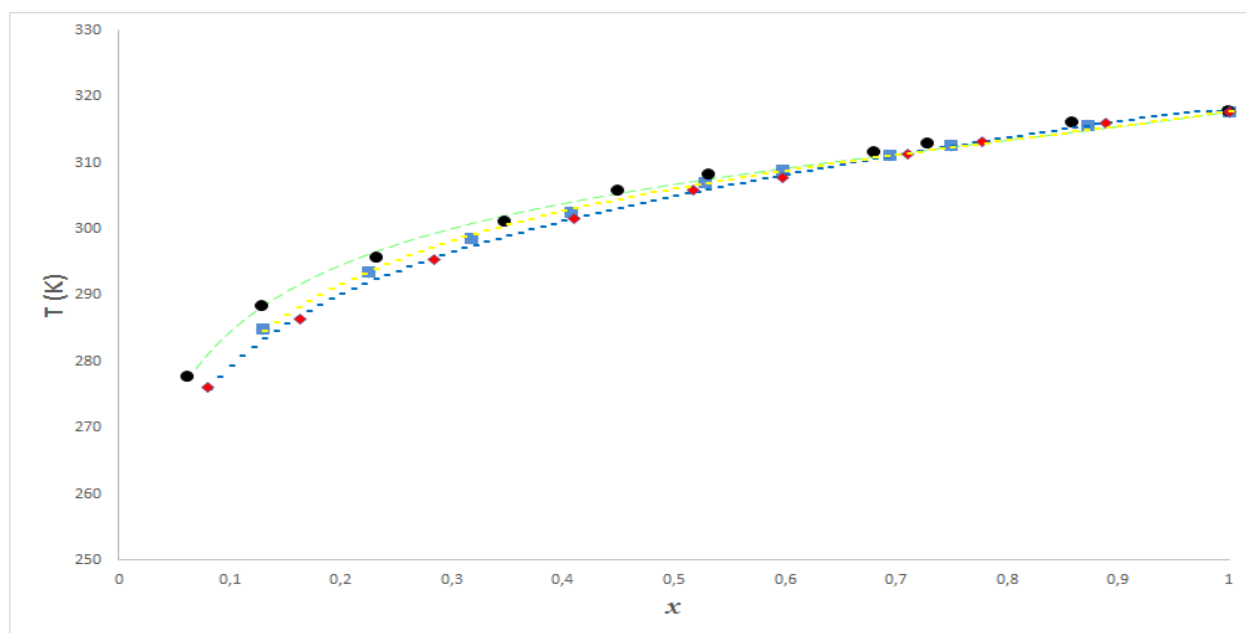
Fonte: Da Autora.

Figura 17 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo Wilson, onde: S8- Ácido láurico (1) + Etanol (2) (- ●); S9- Ácido láurico (1) +2-propanol (2) (- ◆); S10- Ácido láurico (1) + n-propanol (2) (- ■)



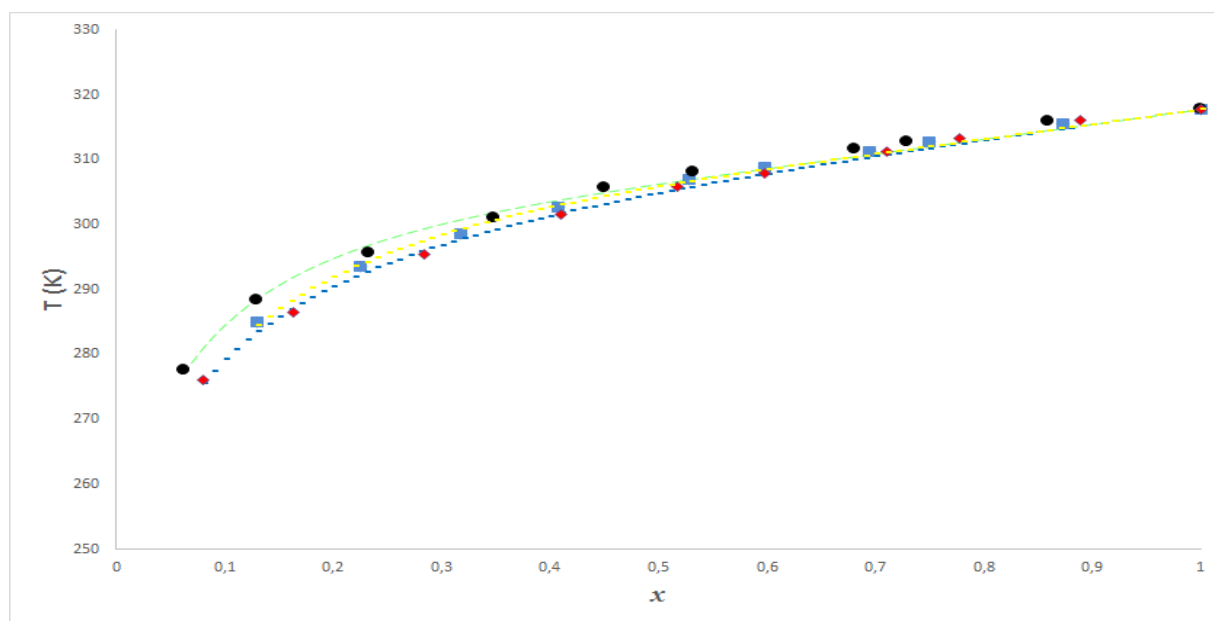
Fonte: Da Autora.

Figura 18 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo NRTL, onde: S8- Ácido láurico (1) + Etanol (2) (-●); S9- Ácido láurico (1) +2-propanol (2) (-♦); S10- Ácido láurico (1) +n-propanol (2) (-■)



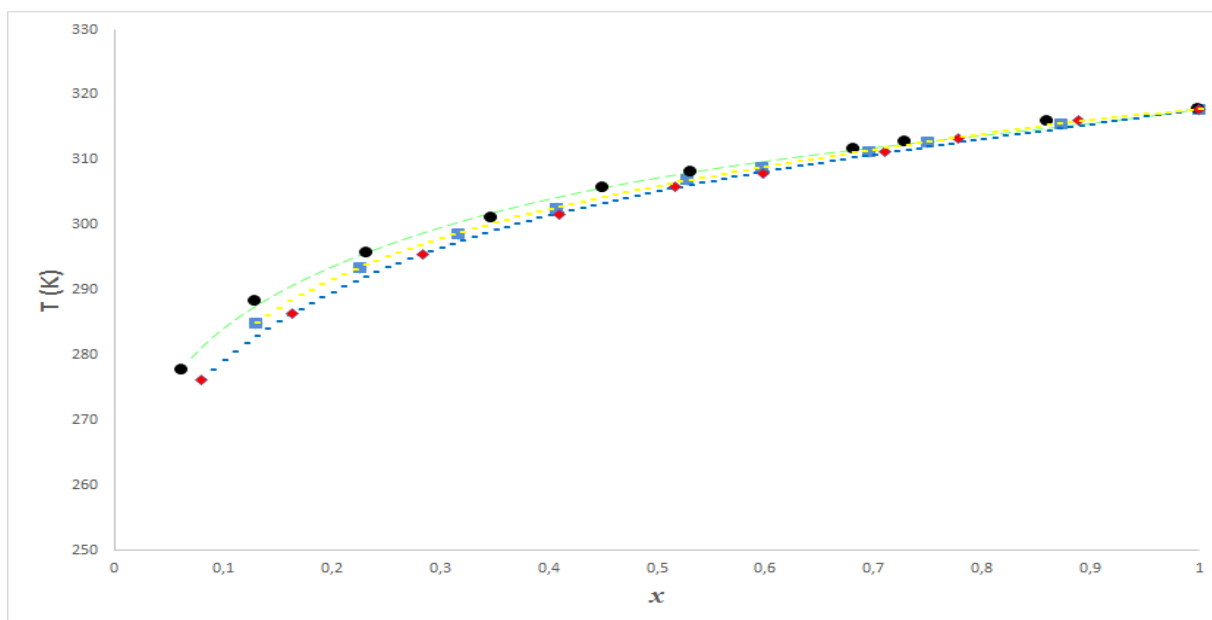
Fonte: Da Autora.

Figura 19 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIQUAC, onde: S8- Ácido láurico (1) + Etanol (2) (-●); S9- Ácido láurico (1) +2-propanol (2) (-♦); S10-Ácido láurico (1)+n-propanol (2) (-■)



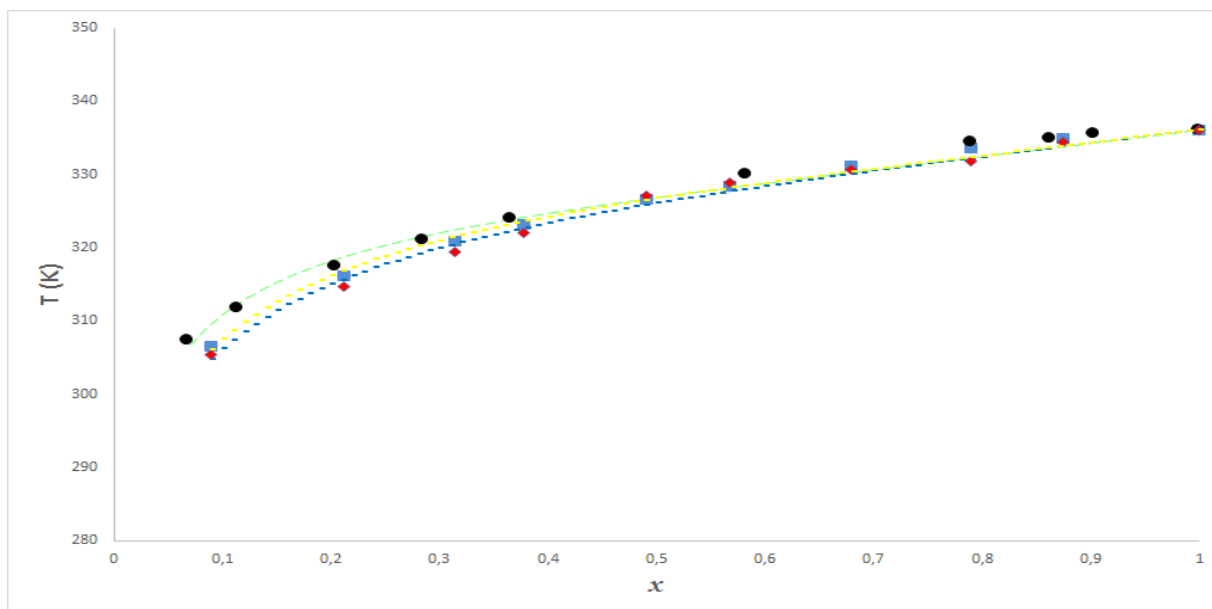
Fonte: Da Autora.

Figura 20 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIFAC, onde: S8- Ácido láurico (1) + Etanol (2) (-●); S9- Ácido láurico (1) +2-propanol (2) (-♦); S10- Ácido láurico (1) +n-propanol (2) (-■)



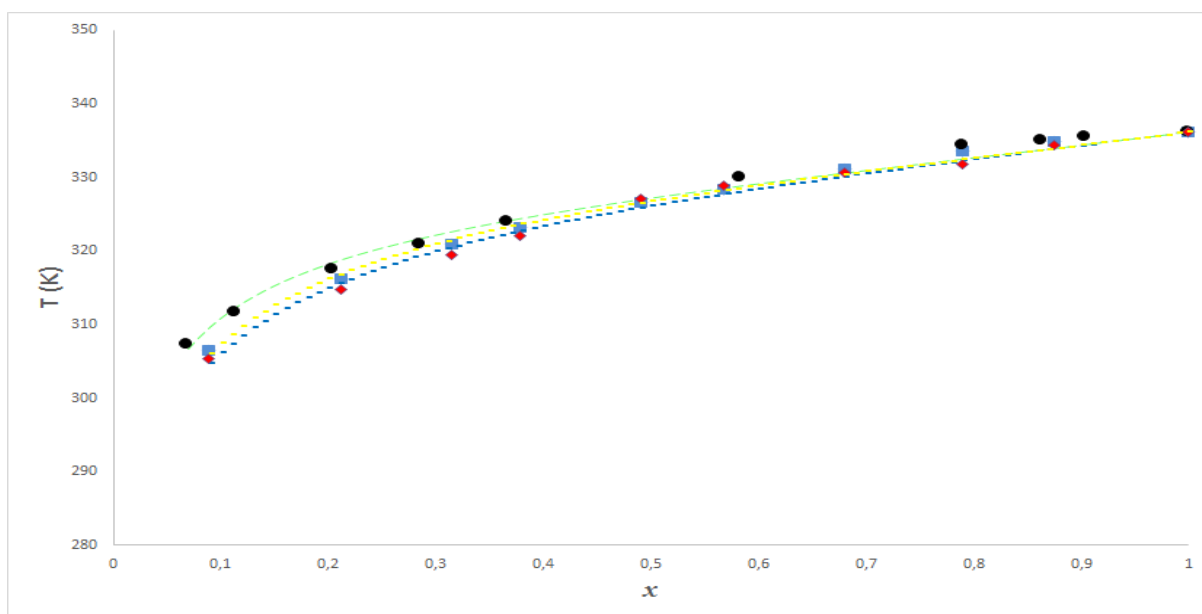
Fonte: Da Autora.

Figura 21 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo Wilson, onde: S11- Ácido palmítico (1) + Etanol (2) (-●); S12- Ácido palmítico (1) + 2-propanol (2) (-♦); S13- Ácido palmítico (1) + n-propanol (2) (-■)



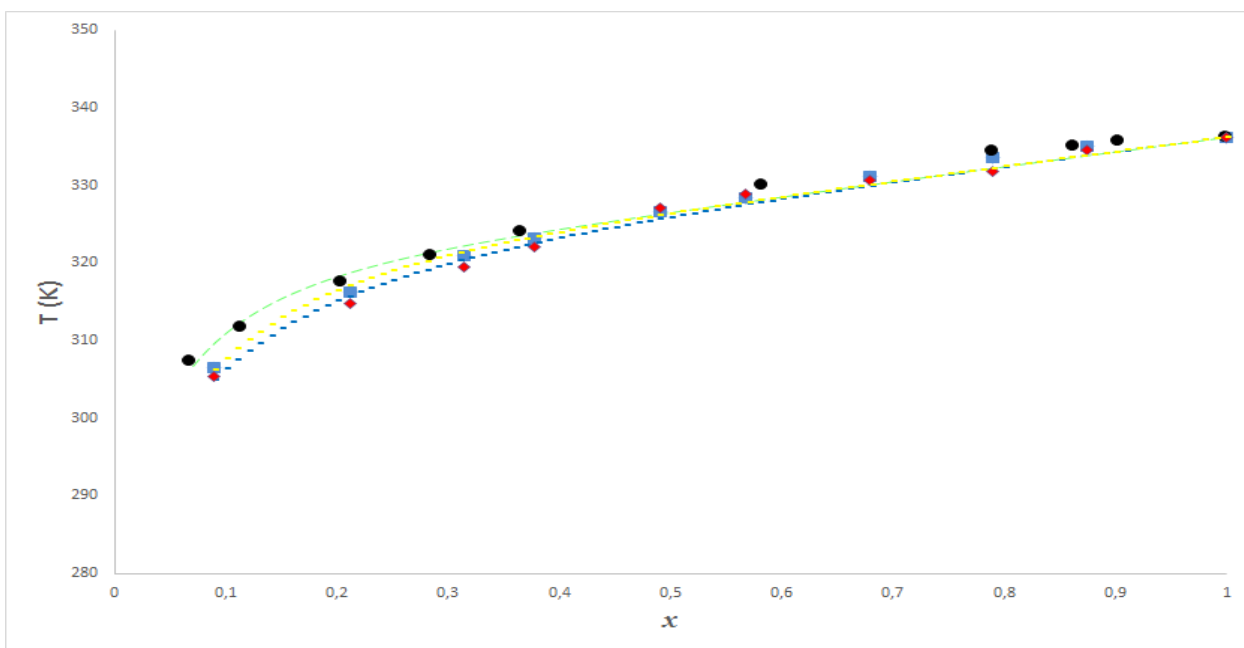
Fonte: Da Autora.

Figura 22 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo NRTL, onde: S11- Ácido palmítico (1) + Etanol (2) (- ●); S12- Ácido palmítico (1) + 2-propanol (2) (- ◆); S13- Ácido palmítico (1) + n-propanol (2) (- ■)



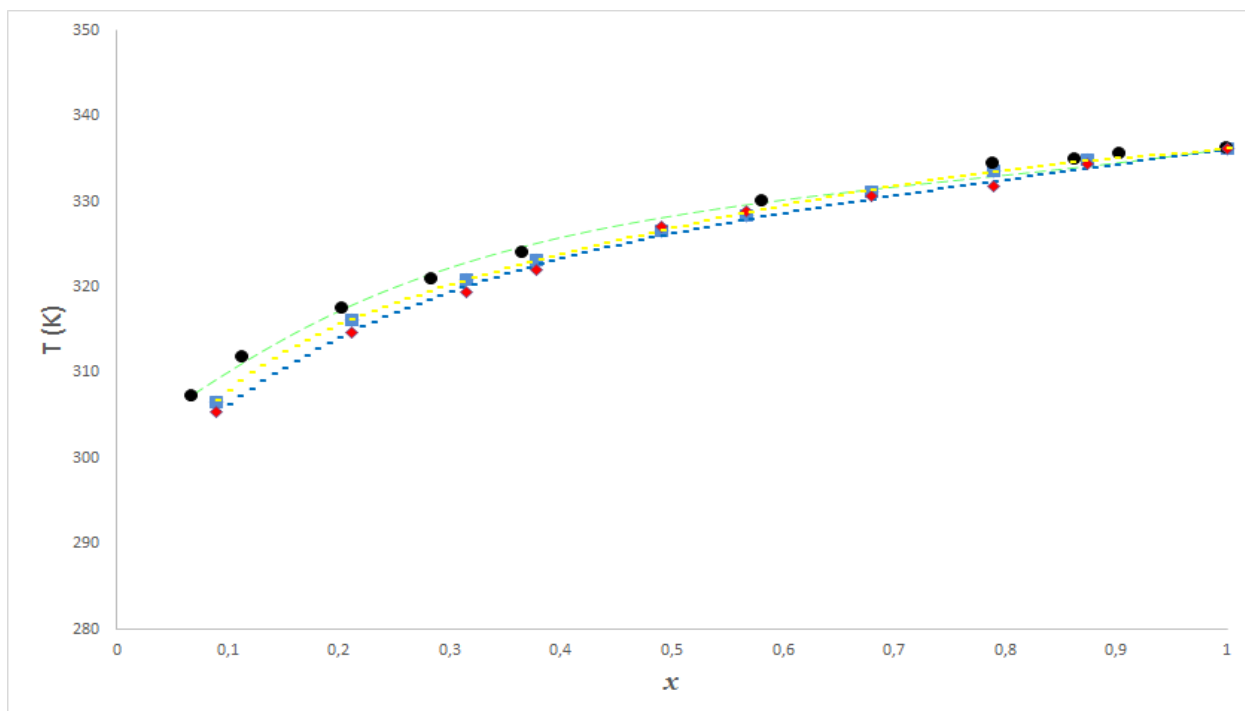
Fonte: Da Autora.

Figura 23 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIFAC, onde: S11- Ácido palmítico (1) + Etanol (2) (- ●); S12- Ácido palmítico (1) + 2-propanol (2) (- ◆); S13- Ácido palmítico (1) + n-propanol (2) (- ■)



Fonte: Da Autora.

Figura 24 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIQUAC, onde: S11- Ácido palmítico (1) + Etanol (2) (-●); S12- Ácido palmítico (1) + 2-propanol (2) (-♦); S13- Ácido palmítico (1) + n-propanol (2) (-■)



Fonte: Da Autora.

Como pôde ser observado nos gráficos e também nos valores dos desvios, todos os modelos foram capazes de representar adequadamente os dados experimentais. Com isto, foi possível concluir que o programa desenvolveu adequadamente as equações dos modelos para sistemas binários. Além disso, a utilização da ferramenta Solver mostrou-se satisfatória para a realização dos ajustes dos parâmetros dos modelos.

Em geral, os sistemas ajustados anteriormente mostraram desvios similares, principalmente entre os modelos Wilson e NRTL. Foi possível perceber que o modelo UNIFAC apresentou melhores resultados, visto que na maioria das situações seus desvios foram menores que o obtido pelos demais modelos. Já o modelo UNIQUAC, apesar de apresentar também um bom ajuste, foi o que resultou em maiores DRM e DM.

Objetivando-se obter mais resultados para sistemas binários, os dados experimentais obtidos por Wei, Han e Wang (2014) e Wei, Han e Shen (2016),

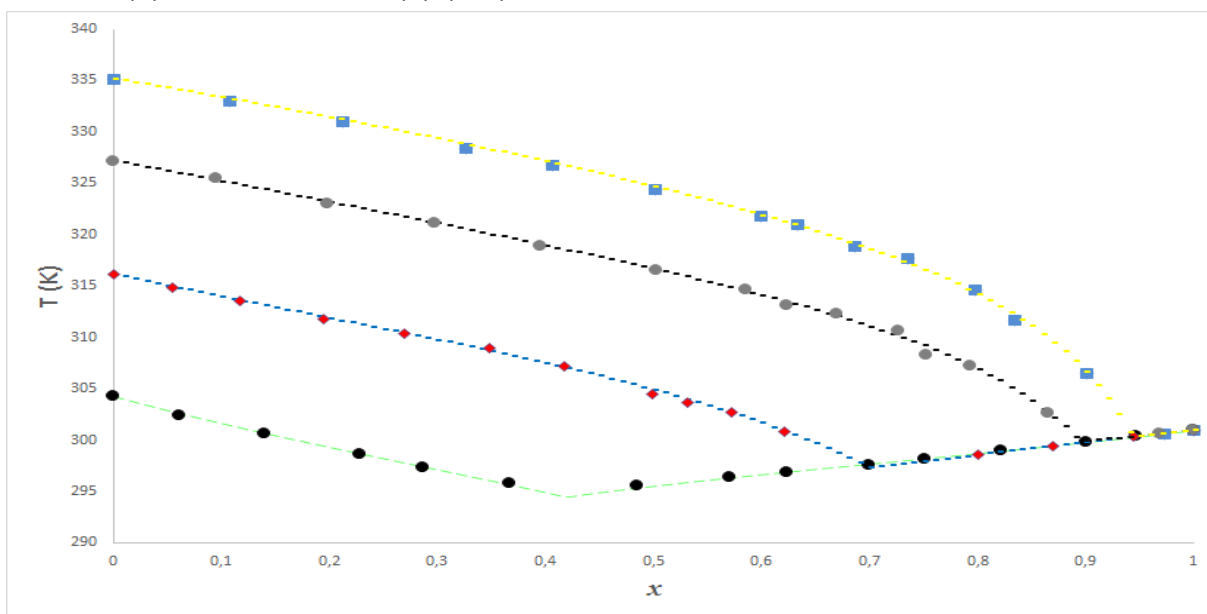
respectivamente para os sistemas contendo os ácidos cáprico ou láurico + n-octadecano, e para os sistemas contendo os ácidos mirístico ou palmítico + n-octadecano, foram utilizados para ajuste dos parâmetros dos modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. O n-octadecano foi considerado como componente 1 em todos os casos. Os resultados gráficos podem ser vistos nas Figuras 25, 26, 27 e 28, e os valores obtidos de DRM e DM são apresenta dos na Tabela 8.

Tabela 8 - DRM e DM entre temperaturas calculadas e experimentais obtidas por Wei, Han e Wang (2014) e Wei, Han e Shen (2016)

Componentes	DRM (%)				DM			
	Wilson	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC	Wilson	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC
S14- n-octadecano(1)+ Ác. Cáprico(2)	0,44	0,33	0,32	0,34	0,08	0,07	0,07	0,07
S15- n-octadecano (1) + Ác. Láurico (2)	0,61	0,58	0,61	0,61	0,12	0,12	0,13	0,12
S16- n-octadecano(1)+Ác. Mirístico (2)	0,94	0,96	0,99	0,99	0,20	0,20	0,21	0,21
S17- n-octadecano(1)+Ác. Palmítico(2)	0,88	0,70	0,78	0,66	0,19	0,15	0,16	0,14

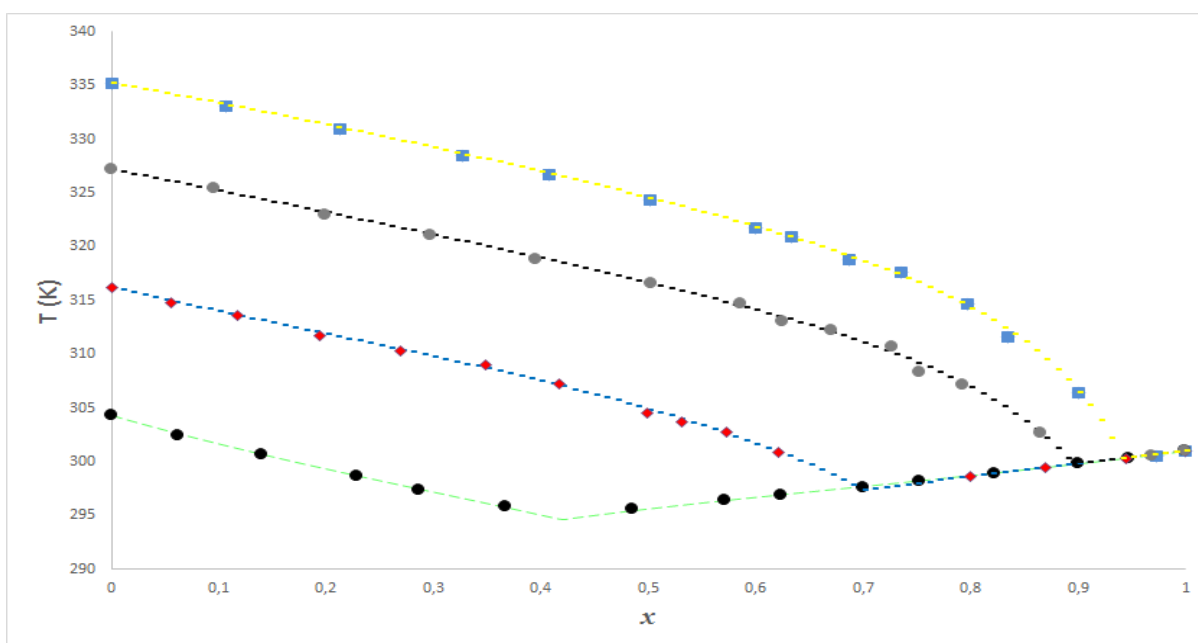
Fonte: Da Autora.

Figura 25 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo Wilson, onde: S14- n-octadecano (1) + Ác. Cáprico (2) (-●); S15- n-octadecano (1) + Ác. Láurico (2) (-♦); S16- n-octadecano (1) + Ác. Mirístico (2) (-●); S17- n-octadecano (1) + Ác. Palmítico (2) (-■)



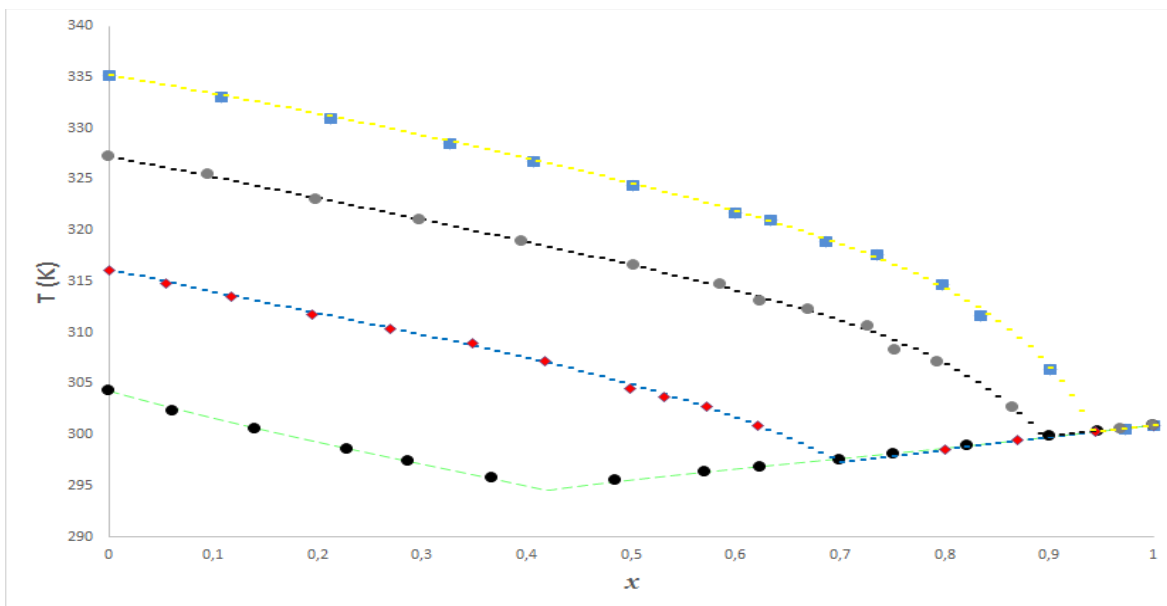
Fonte: Da Autora.

Figura 26 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo NRTL, onde: S14- n-octadecano (1) + Ác. Cáprico (2) (-●); S15- n-octadecano (1) + Ác. Láurico (2) (-♦); S16- n-octadecano (1) + Ác. Mirístico (2) (-●); S17- n-octadecano (1) + Ác. Palmítico (2) (-■)



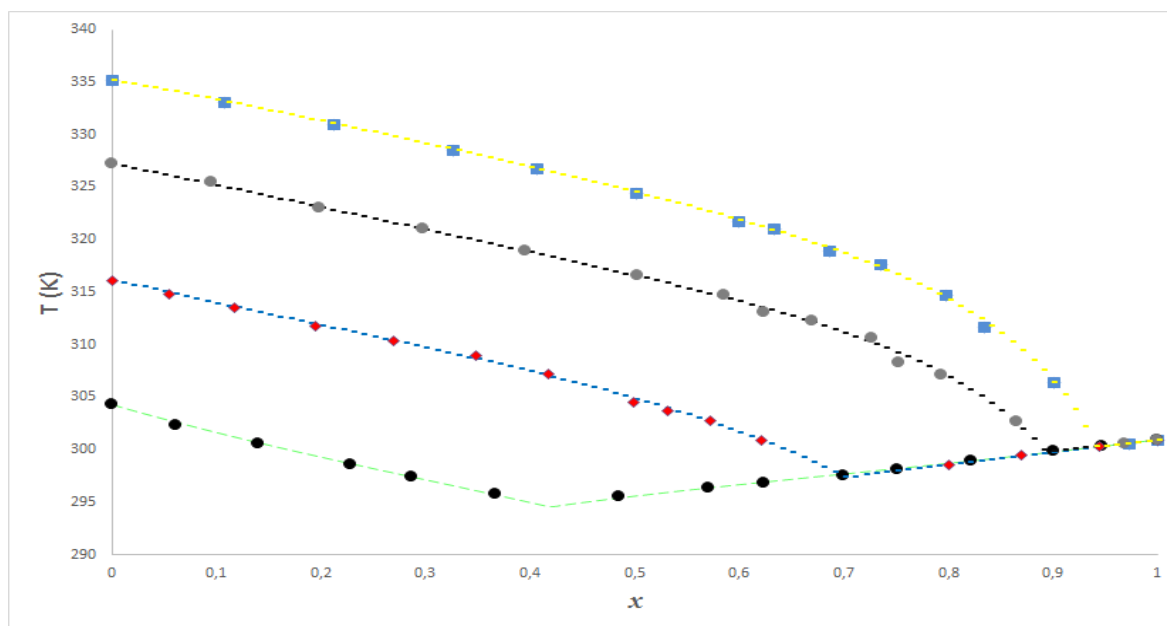
Fonte: Da Autora.

Figura 27 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIQUAC, onde: S14- n-octadecano (1) + Ác. Cáprico (2) (-●); S15- n-octadecano (1) + Ác. Láurico (2) (-♦); S16- n-octadecano (1) + Ác. Mirístico (2) (-●); S17- n-octadecano (1) + Ác. Palmítico (2) (-■)



Fonte: Da Autora.

Figura 28 - Curva de solubilidade (T vs x_1) obtida através do modelo UNIFAC, onde: S14- n-octadecano (1) + Ác. Cáprico (2) (-●); S15- n-octadecano (1) + Ác. Láurico (2) (-♦); S16- n-octadecano (1) + Ác. Mirístico (2) (-●); S17- n-octadecano (1) + Ác. Palmítico (2) (-■)



Fonte: Da Autora.

No caso dos sistemas mostrados acima, não houve um modelo de ajuste que se mostrou melhor em todos os casos. Na verdade, para cada sistema binário, um de cada modelo resultou em menor desvio, sendo no geral os valores bem próximos. Pôde-se confirmar novamente que os programas em VBA foram capazes de desenvolver as equações dos modelos, e o ajuste realizado utilizando o Solver mostrou-se muito satisfatório.

Os desvios reduzidos, menores do que para os sistemas estudados anteriormente, pode estar relacionado a maior similaridade entre as moléculas dos ácidos graxo e as moléculas de n-octadecano neste último, o que reduz o desvio da idealidade do sistema, podendo contribuir para sua representatividade dos sistemas.

Observa-se que neste sistema os modelos com os parâmetros ajustados foram capazes de representar toda a faixa de composição, na qual as frações molares de cada componente do sistema ficaram entre zero e a unidade. Adicionalmente, enfatiza-se que mesmo a região do ponto eutético foi adequadamente representada pelo modelo.

O ajuste do sistema estudado por Cuevas (2010) foi realizado novamente com os modelos NRTL e Wilson, para efeito de comparação, e os resultados dos desvios podem ser vistos na Tabela 9.

Tabela 9 - DRM e DM entre temperaturas calculadas e experimentais obtidas por Cuevas (2010)

Componentes	DRM (%)		DM	
	Wilson	NRTL	Wilson	NRTL
S5- Gama-orizanol (1) + Hexano (2)	2,83	1,61	1,21	0,69

Fonte: Da Autora.

Além disso, a planilha foi testada quanto à sua capacidade de desenvolver as equações para sistemas ternários e quaternários. Para isso, foram utilizados os dados experimentais obtidos por Maeda *et al.* (1999).

Neste caso não foram gerados gráficos, mas os DRM e DM foram calculados da mesma forma, e podem ser vistos na Tabela 10.

Tabela 10 - DRM e DM entre temperaturas calculadas e experimentais obtidas por Maeda *et al.* (1999)

Componentes	DRM (%)				DM			
	Wilson	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC	Wilson	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC
S18- Etanol (1) + Láurico (2) + Mirístico (3)	6,79	5,91	7,54	5,64	0,83	0,72	0,92	0,69
S19- Acetona (1) + Láurico (2) + Mirístico (3)	9,18	7,81	10,67	7,56	1,13	0,96	1,31	0,93
S20- H ₂ O (1) + Etanol (2) + Láurico (3) + Mirístico (4)	1,10	1,16	3,40	0,85	0,14	0,14	0,42	0,11
S21- H ₂ O (1) + acetona (2) + Láurico (3) + Mirístico (4)	1,52	1,15	3,41	1,67	0,19	0,15	0,42	0,21

Fonte: Da Autora.

Pôde-se notar que o programa teve um bom desempenho no desenvolvimento e ajuste dos sistemas quaternários, apresentando resultados muito bons observados pelos baixos desvios. O sistema ternário, por sua vez, apresentou valores altos de desvios quando comparados aos demais resultados obtidos no presente trabalho (valores de temperaturas apresentados nas Tabelas 52 - 53 do Apêndice). Diante disto, optou-se por testar o programa para outros sistemas ternários, obtidos por Bonassoli (2016). Os resultados dos desvios podem ser vistos na Tabela 11.

Tabela 11 - DRM e DM entre temperaturas calculadas e experimentais obtidas por Bonassoli (2016)

Componentes	DRM (%)				DM			
	Wilson	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC	Wilson	NRTL	UNIQUAC	UNIFAC
S22- Láurico (1) + H ₂ O (2) + Etanol (3)	1,42	0,66	4,43	1,13	0,44	0,20	1,34	0,35
S23- Láurico (1) + H ₂ O (2) + 2-propanol (3)	1,31	0,49	2,72	0,38	0,40	0,15	0,82	0,12
S24- Palmítico (1) + H ₂ O (2) + Etanol (3)	1,41	0,15	2,88	1,13	0,45	0,05	0,92	0,37
S25- Palmítico (1) + H ₂ O (2) + 2-propanol (3)	1,96	0,40	3,29	0,92	0,64	0,14	1,08	0,31

Fonte: Da Autora.

Nos sistemas ternários acima pôde-se notar que os melhores resultados foram obtidos a partir do modelo NRTL, seguido pelo UNIFAC, Wilson e por fim o UNIQUAC, que apresentou os maiores desvios. Todos os resultados foram satisfatórios, comprovando que o programa é capaz de desenvolver e ajustar os parâmetros para sistemas ternários.

Portanto, como pôde ser visto pelos resultados de todos os sistemas ajustados, o programa mostrou-se capaz de desenvolver as equações para os quatro modelos estudados, além de realizar um ajuste adequado dos parâmetros dos modelos. Vale ressaltar que os resultados dos ajustes realizados pelo Solver são dependentes dos valores iniciais dos parâmetros colocados na planilha, dentre outros fatores. Com isso, é possível melhorar ainda mais o valor dos desvios, por meio da otimização da metodologia de ajuste. Este não foi o foco do presente trabalho, porém pode ser utilizado como tema de estudo para projetos futuros.

5.4. VALORES DOS PARÂMETROS AJUSTADOS

A seguir, nas Tabelas 16 - 36 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste de cada um dos sistemas, para os modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. Para os três primeiros modelos já foi mencionado qual substância correspondeu a qual número durante realização do ajuste. (Ex: Ácido esteárico como componente 1 e etanol como componente 2). Para o modelo UNIFAC, a relação da numeração de cada um dos grupos é dada pelas Tabelas 12 - 15. No Apêndice A estão todas as temperaturas experimentais e as calculadas pelos quatro modelos, para todos os sistemas ajustados.

Tabela 12 - Sequência de grupos considerada durante o ajuste dos sistemas contendo ácidos esteárico e láurico obtidos por Bonassoli *et al.* (2019), para o modelo UNIFAC

Parâmetros	Ác. Esteárico 2- propanol	Ác. Esteárico Etanol	Ác. Láurico 2- propanol	Ác. Láurico Etanol	Ác. Láurico n- propanol
Grupo 1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Grupo 2	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
Grupo 3	COOH	COOH	COOH	COOH	COOH
Grupo 4	CH	OH	CH	OH	OH
Grupo 5	OH	-	OH	-	-

Fonte: Da Autora.

Tabela 13 - Sequência de grupos considerada durante o ajuste dos sistemas contendo ácido palmítico obtido por Bonassoli *et al.* (2019), para o modelo UNIFAC

Parâmetros	Ác. Palmítico 2- propanol	Ác. Palmítico Etanol	Ác. Palmítico n- propanol
Grupo 1	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Grupo 2	CH ₂	CH ₂	CH ₂
Grupo 3	CH	COOH	COOH
Grupo 4	COOH	OH	OH
Grupo 5	OH	-	-

Fonte: Da Autora.

Tabela 14 - Sequência de grupos considerada durante o ajuste dos sistemas com dados experimentais obtidos por Maeda *et al.* (1999), para o modelo UNIFAC

Parâmetros	Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	Acetona, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Acetona, Ác. Láurico e Mirístico
Grupo 1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Grupo 2	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
Grupo 3	COOH	COOH	COOH	COOH
Grupo 4	OH	CO	OH	CO
Grupo 5	-	-	H ₂ O	H ₂ O

Fonte: Da Autora.

Tabela 15 - Sequência de grupos considerada durante o ajuste dos sistemas com dados experimentais obtidos por Bonassoli (2016), para o modelo UNIFAC

Parâmetros	Ác. Láurico, H ₂ O e etanol	Ác. Láurico, H ₂ O e 2-propanol	Ác. Palmítico, H ₂ O e etanol	Ác. Palmítico H ₂ O e 2-propanol
Grupo 1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Grupo 2	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
Grupo 3	COOH	COOH	COOH	COOH
Grupo 4	OH	OH	OH	OH
Grupo 5	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Grupo 6	-	CH	-	CH

Fonte: Da Autora.

Tabela 16 - Parâmetros ajustados do modelo Wilson, para os sistemas com ácidos esteárico e láurico, dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019)

Parâmetros	Ác. Esteárico 2- propanol	Ác. Esteárico Etanol	Ác. Láurico 2- propanol	Ác. Láurico Etanol	Ác. Láurico n- propanol
λ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
λ_{12}	0,4831	0,2646	0,7033	0,5562	0,8751
λ_{21}	1,2299	1,2250	0,8099	0,6794	0,5466
λ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 17 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL, para os sistemas com ácidos esteárico e láurico, dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019)

Parâmetros	Ác. Esteárico 2- propanol	Ác. Esteárico Etanol	Ác. Láurico 2- propanol	Ác. Láurico Etanol	Ác. Láurico n- propanol
α_{12}	0,9000	0,9000	0,9000	0,9000	0,9000
α_{21}	0,9000	0,9000	0,9000	0,9000	0,9000
τ_{11}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
τ_{12}	0,0019	0,1400	5,2510	0,5440	0,5293
τ_{21}	0,4832	0,9798	0,5530	0,5981	0,2719
τ_{22}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 18 - Parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC, para os sistemas com ácidos esteárico e láurico, dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019)

Parâmetros	Ác. Esteárico 2- propanol	Ác. Esteárico Etanol	Ác. Láurico 2- propanol	Ác. Láurico Etanol	Ác. Láurico n- propanol
τ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
τ_{12}	0,5237	0,3983	0,5091	0,3733	0,3790
τ_{21}	1,4072	1,3724	1,4493	1,4504	1,5420
τ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 19 - Parâmetros ajustados do modelo UNIFAC, para os sistemas com ácidos esteárico e láurico, dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019)

Parâmetros	Ác. Esteárico 2- propanol	Ác. Esteárico Etanol	Ác. Láurico 2- propanol	Ác. Láurico Etanol	Ác. Láurico n- propanol
Ψ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{12}	1,1545	2,1057	0,8841	1,8220	1,9873
Ψ_{13}	0,1865	0,2239	-0,0040	0,4424	1,0171
Ψ_{14}	1,4831	2,2976	0,0164	2,7514	2,2224
Ψ_{15}	2,6188	-	1,4198	-	-
Ψ_{21}	0,5995	0,8578	0,2506	0,6208	0,1945
Ψ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{23}	2,3708	1,4448	2,6595	1,3145	2,1761
Ψ_{24}	0,7072	0,0324	1,6182	-0,2685	-0,5925
Ψ_{25}	0,1091	-	1,9371	-	-
Ψ_{31}	0,6547	0,9222	0,1568	0,8115	-0,2715
Ψ_{32}	-1,0741	1,4007	1,7241	0,4303	0,1389
Ψ_{33}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{34}	0,7127	0,8046	0,3661	0,4495	1,1417
Ψ_{35}	0,8931	-	2,3399	-	-
Ψ_{41}	1,1045	1,9370	0,8098	2,0115	6,5360
Ψ_{42}	1,2329	1,9788	0,8909	2,5756	2,0439
Ψ_{43}	0,6922	-0,2383	0,9498	0,0425	0,6977
Ψ_{44}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{45}	1,2275	-	1,3069	-	-
Ψ_{51}	1,5258	-	2,4213	-	-
Ψ_{52}	1,9682	-	1,8651	-	-
Ψ_{53}	-0,6207	-	0,5975	-	-
Ψ_{54}	1,4825	-	1,8565	-	-
Ψ_{55}	1,0000	-	1,0000	-	-

Fonte: Da Autora.

Tabela 20 - Parâmetros ajustados do modelo Wilson, para os sistemas com ácido palmítico, dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019)

Parâmetros	Ác. Palmítico 2- propanol	Ác. Palmítico Etanol	Ác. Palmítico n- propanol
Λ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000
Λ_{12}	0,5416	0,3472	0,5736
Λ_{21}	0,9206	0,8939	0,7716
Λ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 21 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL, para os sistemas com ácido palmítico, dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019)

Parâmetros	Ác. Palmítico 2- propanol	Ác. Palmítico Etanol	Ác. Palmítico n- propanol
α_{12}	0,9000	0,9000	0,9000
α_{21}	0,9000	0,9000	0,9000
τ_{11}	0,0000	0,0000	0,0000
τ_{12}	0,2397	0,4669	0,3905
τ_{21}	0,5020	0,8762	0,5238
τ_{22}	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 22 - Parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC, para os sistemas com ácido palmítico, dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019)

Parâmetros	Ác. Palmítico 2- propanol	Ác. Palmítico Etanol	Ác. Palmítico n- propanol
τ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000
τ_{12}	0,4829	0,3740	0,3910
τ_{21}	1,4453	1,3947	1,4528
τ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 23 - Parâmetros ajustados do modelo UNIFAC, para os sistemas com ácido palmítico, dados experimentais obtidos por Bonassoli *et al.* (2019)

Parâmetros	Ác. Palmítico 2- propanol	Ác. Palmítico Etanol	Ác. Palmítico n- propanol
Ψ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{12}	1,7837	6,9164	4,5491
Ψ_{13}	0,9646	-0,3625	25,3912
Ψ_{14}	0,1634	7,2362	22,6140
Ψ_{15}	1,2403	-	-
Ψ_{21}	0,0251	1,3371	1,0580
Ψ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{23}	1,2717	5,4329	0,6066
Ψ_{24}	18,2765	-0,5615	-1,6670
Ψ_{25}	1,4152	-	-
Ψ_{31}	1,1559	1,0048	0,2809
Ψ_{32}	1,0476	8,3479	5,8666
Ψ_{33}	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{34}	0,7391	0,9825	-4,4548
Ψ_{35}	1,0268	-	-
Ψ_{41}	0,8425	3,9625	5,9995
Ψ_{42}	1,6926	4,8912	1,0944
Ψ_{43}	0,8061	-2,1876	41,1608
Ψ_{44}	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{45}	1,0703	-	-
Ψ_{51}	1,8154	-	-
Ψ_{52}	1,2134	-	-
Ψ_{53}	1,0684	-	-
Ψ_{54}	-0,3707	-	-
Ψ_{55}	1,0000	-	-

Fonte: Da Autora.

Tabela 24 - Parâmetros ajustados dos modelos NRTL e Wilson, para o sistema gama-orianol em hexano, dados experimentais obtidos por Cuevas (2010)

Parâmetros NRTL	Gama-orianol Hexano	Parâmetros Wilson	Gama-orianol Hexano
α_{12}	0,8488	Λ_{11}	1,0000
α_{21}	0,8488	Λ_{12}	174,9017
τ_{11}	0,0000	Λ_{21}	1,7657
τ_{12}	-0,9319	Λ_{22}	1,0000
τ_{21}	-4,2698	-	-
τ_{22}	0,0000	-	-

Fonte: Da Autora.

Tabela 25 - Parâmetros ajustados do modelo Wilson, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Wei, Han e Wang (2014) e Wei, Han e Shen (2016)

Parâmetros	Ác. Cáprico n- octadecacno	Ác. Láurico n- octadecacno	Ác. Mirístico n- octadecacno	Ác. Palmítico n- octadecacno
Λ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Λ_{12}	0,5106	0,5382	1,0705	1,3945
Λ_{21}	0,5967	0,8311	0,3019	0,2852
Λ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 26 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Wei, Han e Wang (2014) e Wei, Han e Shen (2016)

Parâmetros	Ác. Cáprico n- octadecacno	Ác. Láurico n- octadecacno	Ác. Mirístico n- octadecacno	Ác. Palmítico n- octadecacno
α_{12}	0,0270	0,9000	0,6740	0,0211
α_{21}	0,0270	0,9000	0,6740	0,0211
τ_{11}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
τ_{12}	-0,8454	0,3647	0,9921	9,4874
τ_{21}	1,9364	0,5421	0,1190	-7,4448
τ_{22}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 27 - Parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Wei, Han e Wang (2014) e Wei, Han e Shen (2016)

Parâmetros	Ác. Cáprico n- octadecacno	Ác. Láurico n- octadecacno	Ác. Mirístico n- octadecacno	Ác. Palmítico n- octadecacno
τ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
τ_{12}	0,6404	0,8605	0,5383	0,5436
τ_{21}	1,2749	1,0602	1,4957	1,5257
τ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 28 - Parâmetros ajustados do modelo UNIFAC, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Wei, Han e Wang (2014) e Wei, Han e Shen (2016)- CH₃ (1); CH₂ (2); COOH (3)

Parâmetros	Ác. Cáprico n- octadecacno	Ác. Láurico n- octadecacno	Ác. Mirístico n- octadecacno	Ác. Palmítico n- octadecacno
Ψ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{12}	3,4358	7,3177	31,7197	13,0911
Ψ_{13}	6,4659	-47,2996	-38,4061	-0,3609
Ψ_{21}	13,0158	31,1347	26,8515	19,6150
Ψ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{23}	-1,1176	11,6774	8,8663	0,1922
Ψ_{31}	-14,8941	-27,4718	-44,0786	-14,2669
Ψ_{32}	0,0000	1,2674	-0,2521	0,1678
Ψ_{33}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 29 - Parâmetros ajustados do modelo Wilson, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Maeda *et al.* (1999)

Parâmetros	Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	Acetona, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Acetona, Ác. Láurico e Mirístico
Λ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Λ_{12}	0,3720	0,6963	10,3780	2,3018
Λ_{13}	0,5116	1,7684	37,0335	1,3916
Λ_{14}	-	-	39,7592	2,1394
Λ_{21}	1,2183	0,6479	3,9889	2,6454
Λ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Λ_{23}	2,5617	4,2756	0,8890	0,8634
Λ_{24}	-	-	1,0698	1,2346
Λ_{31}	0,8309	0,0494	-1,0921	0,9467
Λ_{32}	0,8013	0,1790	0,6154	0,5133
Λ_{33}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Λ_{34}	-	-	4,4419	5,0435
Λ_{41}	-	-	-0,9196	0,6120
Λ_{42}	-	-	0,4197	0,2496
Λ_{43}	-	-	0,3035	0,1994
Λ_{44}	-	-	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 30 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Maeda *et al.* (1999)

Parâmetros	Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	Acetona, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Acetona, Ác. Láurico e Mirístico
α_{12}	0,0014	0,0000	0,5718	0,0000
α_{13}	0,0098	0,7532	0,3177	0,6447
α_{14}	-	-	0,2331	0,1339
α_{21}	0,0014	0,0000	0,5718	0,0000
α_{23}	0,9000	0,9000	0,9000	0,6480
α_{24}	-	-	0,9000	0,2673
α_{31}	0,0098	0,7532	0,3177	0,6447
α_{32}	0,9000	0,9000	0,2331	0,1339
α_{34}	-	-	0,9000	0,9000
α_{41}	-	-	0,2331	0,1339
α_{42}	-	-	0,9000	0,2673
α_{43}	-	-	0,9000	0,9000
τ_{11}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
τ_{12}	-4,0584	-1,9935	-1,3480	-1,9845
τ_{13}	-14,1618	1,1642	3,4056	-0,2378
τ_{14}	-	-	5,9015	0,8803
τ_{21}	4,5970	2,5996	0,6890	-1,3200
τ_{22}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
τ_{23}	-0,0459	1,2030	0,3781	0,6638
τ_{24}	-	-	0,7405	1,8973
τ_{31}	17,2466	-0,1998	-0,2665	-0,9227
τ_{32}	-0,7260	-1,0738	0,2981	0,1433
τ_{33}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
τ_{34}	-	-	1,3906	1,6105
τ_{41}	-	-	-0,6416	-1,9671
τ_{42}	-	-	0,1913	-0,6589
τ_{43}	-	-	-1,2093	-1,2411
τ_{44}	-	-	0,0000	0,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 31 - Parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Maeda *et al.* (1999)

Parâmetros	Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	Acetona, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Acetona, Ác. Láurico e Mirístico
τ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
τ_{12}	0,3720	1,1302	-0,0856	0,3752
τ_{13}	0,5116	1,0030	0,2083	0,6706
τ_{14}	-	-	0,8295	1,3156
τ_{21}	1,2183	0,5582	1,0288	0,5589
τ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
τ_{23}	2,5617	0,8536	1,6352	1,5932
τ_{24}	-	-	1,3233	1,1997
τ_{31}	0,8309	0,6452	0,2238	0,1504
τ_{32}	0,8013	1,2607	0,3426	0,3562
τ_{33}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
τ_{34}	-	-	0,7636	0,7343
τ_{41}	-	-	0,0002	0,0246
τ_{42}	-	-	0,4464	0,5042
τ_{43}	-	-	1,4066	1,4596
τ_{44}	-	-	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 32 - Parâmetros ajustados do modelo UNIFAC, para os sistemas com ácidos esteárico e láurico, dados experimentais obtidos por Maeda *et al.* (1999)

Parâmetros	Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	Acetona, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Etanol, Ác. Láurico e Mirístico	H ₂ O, Acetona, Ác. Láurico e Mirístico
Ψ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{12}	-22,2949	-0,2283	2,5529	91,5888
Ψ_{13}	-4,4163	33,4854	-21,4570	-35,4485
Ψ_{14}	-1,2907	0,8938	1,6528	9,4497
Ψ_{15}	-	-	11,7134	45,0946
Ψ_{21}	3,6969	3,7961	10,5829	-0,1386
Ψ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{23}	2,5662	-3,9237	5,4746	5,8111
Ψ_{24}	0,0711	-1,3700	0,7489	-12,4918
Ψ_{25}	-	-	-2,7513	111,7531
Ψ_{31}	-16,1371	-16,2063	-45,3574	0,9153
Ψ_{32}	17,3572	-0,2420	-3,1401	151,5564
Ψ_{33}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{34}	0,5924	38,6441	-3,1851	68,1042
Ψ_{35}	-	-	19,6933	-64,5937
Ψ_{41}	2,7086	8,6261	-1,8201	5,6247
Ψ_{42}	19,3581	1,4466	-0,9781	-25,7305
Ψ_{43}	0,9697	-80,7921	25,4953	94,5431
Ψ_{44}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{45}	-	-	-2,5025	80,7491
Ψ_{51}	-	-	-1,4395	0,1514
Ψ_{52}	-	-	-0,3369	-45,2896
Ψ_{53}	-	-	-0,1088	0,9618
Ψ_{54}	-	-	6,1585	66,2000
Ψ_{55}	-	-	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 33 - Parâmetros ajustados do modelo Wilson, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Bonassoli (2016)

Parâmetros	Ác. Láurico, H ₂ O e etanol	Ác. Láurico, H ₂ O e 2-propanol	Ác. Palmítico, H ₂ O e etanol	Ác. Palmítico H ₂ O e 2-propanol
A_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
A_{12}	-0,9171	-0,1243	0,6929	0,5328
A_{13}	0,3880	0,0533	-0,2125	-0,2284
A_{21}	11,3850	7,0275	-1,7660	3,5963
A_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
A_{23}	2,3977	0,7086	28,9234	0,2020
A_{31}	1,9580	0,7266	2,0380	0,5446
A_{32}	22,5235	4,4954	1,3147	3,1312
A_{33}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 34 - Parâmetros ajustados do modelo NRTL, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Bonassoli (2016)

Parâmetros	Ác. Láurico, H ₂ O e etanol	Ác. Láurico, H ₂ O e 2-propanol	Ác. Palmítico, H ₂ O e etanol	Ác. Palmítico H ₂ O e 2-propanol
α_{12}	0,8083	0,9000	0,8418	0,7015
α_{13}	0,9000	0,6568	0,9000	0,6399
α_{21}	0,8083	0,9000	0,8418	0,7015
α_{23}	0,7548	0,9000	0,4692	0,9000
α_{31}	0,9000	0,6568	0,9000	0,6399
α_{32}	0,7548	0,9000	0,4692	0,9000
τ_{11}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
τ_{12}	0,9042	-0,4440	-5,7934	-0,4044
τ_{13}	1,8941	1,5037	-0,3585	2,9749
τ_{21}	1,3685	1,6243	11,2779	1,8911
τ_{22}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
τ_{23}	0,3688	-0,4951	-2,1938	-0,4877
τ_{31}	1,9338	2,0562	2,0142	2,0949
τ_{32}	-0,1380	2,4499	-17,4106	2,9316
τ_{33}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 35 - Parâmetros ajustados do modelo UNIQUAC, para os sistemas com dados experimentais obtidos por Bonassoli (2016)

Parâmetros	Ác. Láurico, H ₂ O e etanol	Ác. Láurico, H ₂ O e 2-propanol	Ác. Palmítico, H ₂ O e etanol	Ác. Palmítico H ₂ O e 2-propanol
τ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
τ_{12}	0,3089	0,5376	2,7451	0,2523
τ_{13}	0,3819	0,4542	0,4898	0,4532
τ_{21}	1,3358	1,2535	-3,1507	1,2852
τ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
τ_{23}	2,2057	3,2888	3,1645	3,8864
τ_{31}	1,2257	1,6023	2,2908	1,6021
τ_{32}	0,2172	0,7986	3,7416	0,2745
τ_{33}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Fonte: Da Autora.

Tabela 36 - Parâmetros ajustados do modelo UNIFAC, para os sistemas obtidos por Bonassoli (2016)

(continua)

Parâmetros	Ác. Láurico, H ₂ O e etanol	Ác. Láurico, H ₂ O e 2-propanol	Ác. Palmítico, H ₂ O e etanol	Ác. Palmítico H ₂ O e 2-propanol
ψ_{11}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
ψ_{12}	0,6918	1,2187	-0,0557	-0,1551
ψ_{13}	0,2499	0,1828	0,0983	0,7529
ψ_{14}	1,6886	0,9051	1,6200	0,4255
ψ_{15}	2,7154	0,6753	1,5517	0,9345
ψ_{16}	-	1,1493	-	0,2731
ψ_{21}	0,1234	-0,1310	3,1344	1,6429
ψ_{22}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
ψ_{23}	1,6175	0,8423	2,0537	1,3365
ψ_{24}	-0,3096	-0,3045	-0,1979	0,9744
ψ_{25}	1,3482	0,4680	0,8354	-0,5100
ψ_{26}	-	0,5177	-	1,5102
ψ_{31}	0,8566	0,6344	0,9032	1,1696
ψ_{32}	-0,4520	-0,5709	-1,7883	0,2065
ψ_{33}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
ψ_{34}	0,6724	0,8703	0,6408	0,6666
ψ_{35}	0,8161	0,8525	0,9208	2,5024
ψ_{36}	-	0,8302	-	-1,0614

Tabela 36 - Parâmetros ajustados do modelo UNIFAC, para os sistemas obtidos por Bonassoli (2016)

(conclusão)

Parâmetros	Ác. Láurico, H ₂ O e etanol	Ác. Láurico, H ₂ O e 2-propanol	Ác. Palmítico, H ₂ O e etanol	Ác. Palmítico H ₂ O e 2-propanol
Ψ_{41}	0,4732	1,8198	7,0065	0,7908
Ψ_{42}	1,7468	1,8248	1,2217	0,9250
Ψ_{43}	-0,3370	0,3423	-0,5629	2,1873
Ψ_{44}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{45}	3,5988	0,9771	1,8313	86,3439
Ψ_{46}	-	1,2120	-	1,2305
Ψ_{51}	0,7382	1,2726	4,0045	1,1590
Ψ_{52}	1,4320	1,4111	1,3615	1,5123
Ψ_{53}	0,3345	0,5826	0,2232	1,5522
Ψ_{54}	1,6429	0,9887	1,6094	1,7597
Ψ_{55}	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Ψ_{56}	-	2,3226	-	1,5098
Ψ_{61}	-	1,1221	-	1,8500
Ψ_{62}	-	1,0573	-	1,2034
Ψ_{63}	-	1,0312	-	1,7646
Ψ_{64}	-	1,4830	-	1,7497
Ψ_{65}	-	1,0127	-	6,1216
Ψ_{66}	-	1,0000	-	1,0000

Fonte: Da Autora.

5.5. AJUSTE DE PARÂMETROS DO MODELO UNIFAC PARA VÁRIOS SISTEMAS SIMULTANEAMENTE

Por fim o último programa, obtido para ajuste dos parâmetros de grupos do modelo UNIFAC, foi testado utilizando-se de dados de 14 sistemas. Nesse caso os valores obtidos foram ajustados a todos os sistemas simultaneamente, buscando encontrar parâmetros que tragam um menor desvio quando utilizados em outras misturas. Os valores dos DRM e DM encontrados após ajuste podem ser vistos na Tabela 37.

Tabela 37 - Desvios encontrados após ajuste dos parâmetros para o modelo UNIFAC, utilizando-se de dados experimentais de 14 sistemas

Componentes	DRM (%)	DM
S8- Ác. Láurico (1) + Etanol (2)	2,38	0,73
S9- Ác. Láurico (1) + 2- Propanol (2)	1,15	0,35
S11- Ác. Palmítico (1) + Etanol (2)	2,84	0,94
S12-Ác. Palmítico (1) + 2- Propanol (2)	2,16	0,70
S14- n-octadecano (1) + Ác. Cáprico (2)	1,35	0,27
S15- n-octadecano (1) + Ác. Láurico (2)	1,14	0,23
S16- n-octadecano (1) + Ác. Mirístico (2)	0,97	0,20
S17- n-octadecano (1) + Ác. Palmítico (2)	1,13	0,24
S20- H ₂ O (1) + Etanol (2) + Láurico (3) + Mirístico (4)	9,31	1,17
S21- H ₂ O (1) + acetona (2) + Láurico (3) + Mirístico (4)	5,91	0,75
S22- Láurico (1) + H ₂ O (2) + Etanol (3)	2,40	0,75
S23- Láurico (1) + H ₂ O (2) + 2-propanol (3)	1,05	0,31
S24-Palmítico (1) + H ₂ O (2) + Etanol (3)	0,86	0,27
S25- Palmítico (1) + H ₂ O (2) + 2-propanol (3)	1,25	0,40

Fonte: Da Autora.

Os desvios encontrados nesse caso foram maiores que os obtidos pelo ajuste dos parâmetros nos sistemas individualmente. Isso já era esperado, tendo em vista a maior dificuldade de se obter parâmetros de grupos que possam ser utilizados para diferentes sistemas. Apesar disso, os desvios foram muito satisfatórios, comprovando a capacidade do programa em realizar o ajuste a partir dos dados de diversos sistemas simultaneamente. Os valores obtidos para os parâmetros dos grupos podem ser vistos na Tabela 38.

Tabela 38 - Valores dos parâmetros ajustados a partir do modelo UNIFAC

Grupos	CH ₃	CH ₂	COOH	CO	OH	H ₂ O	CH
CH ₃	1,0000	15,3349	-2,3318	4,5286	2,9185	7,5321	94,8816
CH ₂	-0,1091	1,0000	0,6380	-5,0552	0,3673	-0,1478	7,4200
COOH	0,2507	-0,6239	1,0000	27,9054	-0,8070	-4,2152	99,9940
CO	2,9851	-29,7088	8,4341	1,0000	-1,1332	-19,8571	28,8943
OH	-0,5291	-4,6170	1,7576	-100,0000	1,0000	-5,3112	79,4957
H ₂ O	-0,0296	4,7735	-0,5445	33,6445	5,0773	1,0000	-100,0000
CH	-3,3310	-35,5991	10,7970	-30,4660	-4,2980	-14,7520	1,0000

Fonte: Da Autora.

Vale ressaltar que ambos os programas, o programa desenvolvido usando os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC, bem como o programa utilizando o modelo de contribuição de grupos UNIFAC, possibilitam a obtenção dos coeficientes de atividade, temperaturas calculadas e desvios entre os valores experimentais e calculados tanto utilizando os parâmetros calculados pelos mesmos quanto obtidos de fontes externas. Como as planilhas desenvolvem as equações para todos os modelos, basta inserir na coluna H de cada aba referente a cada modelo o valor dos parâmetros, após ter rodado a macro para obtenção das equações, e todo o cálculo será realizado automaticamente.

6 CONCLUSÕES

O desenvolvimento dos programas em linguagem VBA para ajuste dos parâmetros e/ou grupos de interação dos modelos termodinâmicos de Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para a obtenção da solubilidade em sistemas multicomponentes com a consideração de idealidade fase sólida levou a resultados muito bons.

O programa mostrou-se versátil, calculando as temperaturas de solubilização, os coeficientes de atividades, os desvios entre valores calculados e experimentais, apresentando ainda as curvas de solubilidade em função da temperatura para os sistemas binários. Sua interface de entrada de dados, por ser apresentada em planilha do Microsoft Excel® é intuitiva e de fácil utilização. Os algoritmos GRG não linear e Evolutionary, da ferramenta do Solver, usados separadamente ou em conjunto, mostraram-se robustos e capazes de minimizar a função objetivo utilizada. O uso destes algoritmos previamente programados dispensou um árduo trabalho de implementação do código de métodos matemáticos em VBA, permitindo concentrar os esforços de programação para o uso de quatro diferentes modelos termodinâmicos.

Os modelos termodinâmicos de Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, de modo geral, mostraram uma boa capacidade representativa do equilíbrio sólido-líquido para os sistemas estudados, que são aqueles contendo até quatro componentes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Testes experimentais para misturas com maior quantidade de componentes podem ser realizados, considerando que o ajuste foi bem realizado para os três tipos de sistemas testados, binários, ternários e quaternários.

O ajuste de parâmetros para sistemas contendo componentes com estruturas moleculares bem diferentes dos estudados aqui permitiria avaliar a versatilidade do método de ajuste empregado bem como dos modelos utilizados.

Além disso, pode-se utilizar como tema para trabalhos futuros um estudo visando melhorar a qualidade dos ajustes obtidos, buscando formas de minimizar ainda mais os desvios entre as temperaturas experimentais e calculadas.

Pode-se também realizar um estudo comparativo entre os modelos, aplicando-os à uma maior quantidade de sistemas, e/ou sistemas com maior número de componentes, visando identificar se há um melhor modelo a ser utilizado em determinados tipos de misturas.

Torna-se importante também a realização do ajuste dos valores de interação dos grupos UNIFAC a partir de um número muito maior de sistemas, de modo a se encontrar valores que possam ser usados de modo preditivo.

REFERÊNCIAS

ABRAMS D. S., PRAUSNITZ J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, 1975, p. 116- 128.

APIO, A.; SALAU, N. P. G. Estudo comparativo de modelos de coeficientes de atividade da fase líquida para separação da mistura etanol-água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis.

Bailey, A. E. **Bailey's industrial oil and fat products**. 5. ed. New York: 1996.

BONASSOLI, A. B. G. **Solubilidade de ácidos graxos e efeito da água como antissolvente determinados por calorimetria exploratória diferencial**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

BONASSOLI, A. B. G. *et al.* Solubility measurement of lauric, palmitic, and stearic acids in ethanol, n-propanol, and 2-propanol using differential scanning calorimetry. **Journal Of Chemical & Engeneering Data**, Curitiba, fev. 2019.

CUEVAS, M. S. **Solubilidade de Compostos Minoritários do Óleo de Farelo de Arroz em Solventes Orgânicos: Determinação de Dados Experimentais e Modelagem**. 2010. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

DUNFORD, N. T. Oil and oilseed-based bioactive compounds and their health effects. In: DUNFORD, N. T.; DUNFORD, H. B. **Nutritionally Enhanced Edible Oils and Oilseed Processing**. Champaign, (Illinois), AOCS Press, 2004, cap. 1.

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

FREGOLENTE, P. B. L. *et al.* Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Quim. Nova**, Campinas, v. 32, n. 6, p.1539-1543, jul. 2009.

GARTI, N. Food Emulsifiers: structure-reactivity relationships, design, and applications. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. **Physical Properties of Lipids**. New York: Marcel Dekker Inc., 2002, cap. 9.

GERVAJIO, G. C. Fatty acids and derivatives from coconut oil. In: SHAHID, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005, v. 6, cap. 1, p. 1-56.

GREYT, W.; KELLENS, M. Deodorization. In: SHAHID, F. **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2005, v. 5, cap. 8, p. 341-383.

HERYANTO, R. *et al.* Solubility of stearic acid in various organic solvents and its prediction using non-ideal solution models. *ScienceAsia* 2007, 33, 469-472.

ITO, V. M.; MARTINS, P. F.; BATISTELA, C. B.; WOLF-MACIEL, M. R. Tocopherols and phytosterols concentration from soybean oil distillate. In: **ENPROMER**, 2005, Costa Verde.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial application**. Chichester: John Wiley & Sons, 2010.

KUMAR, R. R.; TIKU, P. K.; PRAKASH, V. preferential extractability of γ -oryzanol from dried soapstocks using different solvents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 89, p. 195-200, 2009.

MAEDA, Kouji *et al.* Solid-liquid equilibria and binodals of liquid-liquid equilibria for the quaternary systems aqueous solution binary fatty acids. **Elsevier**. Himeji, p. 193-209. mar. 1999.

MATTEI, M. **Solubility analysis and modelling for pharmaceutical product design**. 2012. 80 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Università Degli Studi di Padova, Pádua, 2012.

MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A.. Solid-liquid equilibrium of triolein with fatty alcohols. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Campinas, p. 33-43. jun. 2012.

MINEIRO, A. A. C. **Aplicação de programação não-linear como ferramenta de auxílio à tomada de decisão na gestão de um clube de investimento**. 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, 2007.

MOREAU, R. A.; WHITAKER, B. D.; HICKS, K. B. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Progress in Lipid Research*, v. 43, p. 457-500, 2002.

National Institute of Standards and Technology 2019. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 14 de julho de 2019.

NOGALA-KATUCKA, M. Fat solubles vitamins. In: SIKORSKI, Z. E.; KOLAKOWSKA, A. **Chemical and Functional Properties of Food Lipids**. Boca Raton, (Florida), CRC Press LLC, 2003, cap. 7

Qing-Zhu, J. *et al.* The effect of temperature on the solubility of benzoic acid derivatives in water. *Fluid Phase Equilib.* 2006, 250, 165–172.

RALSTON AW, HOERR, CW, The solubilities of the normal saturated fatty acids. *J. Org. Chem.*, v. 7, p. 546 – 555, 1942.

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

SHAH, K. J.; VENKATESAN, T. K. Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 66, p. 783-787, 1989.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2007.

UEMATSU, M. M. **Estudo experimental e ajuste de modelos para previsão da solubilidade sólido-líquido no sistema ácido salicílico- etanol- água**. 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2007.

WEI, D.; HAN, S.; SHEN, X. Solid–liquid phase equilibria of (n-octadecane with myristic, and palmitic acid) binary mixtures used as phase change materials (PCMs). **Elsevier**. Tianjin, p. 7-11. may. 2016.

WEI, D.; HAN, S.; WANG, B. Solid–liquid phase equilibrium study of binary mixtures of n-octadecane with capric, and lauric acid as phase change materials (PCMs). **Elsevier**. Tianjin, p. 84-88. abr. 2014.

WILSON, G. M. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, **J. Am. Chem. Soc.**, 1964, vol. 86, p. 127-130.

YAN, F. *et al.* Optimization of phytosterols recovery from soybean oil deodorizer distillate. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 89, p. 1363-1370, 2012.

APÊNDICE A- Tabelas de Temperaturas

Tabela 39 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido esteárico e etanol obtidas por Bonassoli *et al.* (2019) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
320,28	320,12	320,06	320,11	320,29
326,15	326,49	326,61	326,49	326,09
330,09	330,07	330,08	330,07	329,98
332,33	332,76	332,66	332,74	332,89
335,58	335,04	334,89	335,02	335,25
337,51	337,07	336,92	337,04	337,25
339,08	338,96	338,85	338,93	339,08
340,69	340,74	340,68	340,72	340,80
342,27	342,44	342,42	342,43	342,45
344,08	344,08	344,08	344,08	344,08

Fonte: Da Autora.

Tabela 40 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido esteárico e 2- propanol obtidas por Bonassoli *et al.* (2019) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
315,69	315,19	315,30	315,23	315,70
322,81	323,45	323,45	323,44	322,68
327,67	328,28	328,20	328,24	327,95
331,90	331,63	331,51	331,60	331,76
334,82	334,36	334,24	334,33	334,73
337,00	336,69	336,59	336,67	337,10
339,14	338,76	338,70	338,75	339,09
340,75	340,66	340,62	340,65	340,84
342,82	342,42	342,41	342,42	342,47
344,08	344,08	344,08	344,08	344,08

Fonte: Da Autora.

Tabela 41 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido láurico e etanol obtidas por Bonassoli *et al.* (2019) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
277,62	277,03	276,89	276,88	277,93
288,32	288,32	288,57	288,33	287,53
295,59	296,63	296,83	296,71	295,73
301,05	302,01	301,85	302,02	301,79
305,70	305,39	304,95	305,31	305,68
308,05	307,55	306,99	307,41	308,06
311,55	310,96	310,45	310,78	311,47
312,80	311,95	311,51	311,78	312,39
315,92	314,65	314,47	314,57	314,82
317,71	317,71	317,71	317,71	317,71

Fonte: Da Autora.

Tabela 42 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido láurico e 2- propanol obtidas por Bonassoli *et al.* (2019) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
276,14	275,73	275,48	275,42	276,16
286,46	287,00	287,16	287,10	286,37
295,45	295,62	295,93	295,95	295,53
301,55	301,56	301,69	301,79	301,81
305,93	305,48	305,34	305,46	305,67
307,86	308,08	307,70	307,83	308,06
311,34	311,38	310,72	310,82	311,00
313,27	313,19	312,40	312,47	312,60
316,02	315,97	315,09	315,11	315,15
317,71	317,71	317,71	317,71	317,71

Fonte: Da Autora.

Tabela 43 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido láurico e n- propanol obtidas por Bonassoli *et al.* (2019) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
284,96	284,59	284,49	284,53	284,95
293,48	293,64	293,89	293,64	293,47
298,68	299,07	299,24	299,10	298,76
302,61	302,92	302,89	302,95	302,64
306,97	306,85	306,57	306,85	306,76
308,84	308,72	308,37	308,71	308,79
311,20	311,05	310,71	311,02	311,38
312,65	312,25	311,95	312,22	312,72
315,61	314,88	314,76	314,86	315,52
317,71	317,71	317,71	317,71	317,71

Fonte: Da Autora.

Tabela 44 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido palmítico e etanol obtidas por Bonassoli *et al.* (2019) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
307,27	306,42	306,39	306,35	307,43
311,76	312,29	312,43	312,27	311,12
317,46	318,40	318,40	318,38	317,39
320,97	321,66	321,35	321,55	321,58
324,04	324,07	323,52	323,88	324,71
330,06	328,79	328,13	328,50	329,86
334,39	332,46	332,17	332,30	332,91
334,98	333,70	333,56	333,62	333,92
335,59	334,40	334,32	334,35	334,52
336,13	336,13	336,13	336,13	336,13

Tabela 45 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido palmítico e 2- propanol obtidas por Bonassoli *et al.* (2019) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
305,41	304,59	304,75	304,59	305,29
314,74	315,68	315,71	315,68	314,78
319,42	320,49	320,37	320,47	320,08
322,04	322,70	322,51	322,66	322,55
327,15	325,85	325,60	325,80	325,98
328,87	327,67	327,43	327,62	327,87
330,71	330,06	329,88	330,01	330,24
331,76	332,21	332,11	332,18	332,32
334,48	333,80	333,76	333,79	333,85
336,13	336,13	336,13	336,13	336,13

Fonte: Da Autora.

Tabela 46 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido palmítico e n- propanol obtidas por Bonassoli *et al.* (2019) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
306,51	305,95	306,03	305,90	306,55
316,21	316,85	317,10	316,87	316,24
320,95	321,48	321,41	321,48	320,81
323,24	323,57	323,33	323,55	323,11
326,67	326,51	326,08	326,45	326,60
328,41	328,20	327,75	328,13	328,71
331,20	330,39	330,02	330,31	331,37
333,55	332,38	332,17	332,33	333,50
334,95	333,87	333,78	333,84	334,72
336,13	336,13	336,13	336,13	336,13

Fonte: Da Autora.

Tabela 47 - Temperaturas experimentais do sistema gama-orizanol e hexano obtidas por Cuevas (2010) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{Wilson}
283,20	283,76	284,89
288,20	288,49	288,96
293,20	291,95	291,94
298,20	297,65	296,93
303,20	304,73	303,44
313,20	312,59	311,48
323,20	323,23	324,75

Fonte: Da Autora.

Tabela 48 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido láurico e n- octadecano obtidas por Wei, Han e Wang (2014) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
300,95	300,95	300,95	300,95	300,95
300,30	300,27	300,27	300,27	300,27
299,45	299,40	299,36	299,37	299,38
298,60	298,58	298,51	298,53	298,55
300,85	300,80	300,78	300,79	300,83
302,75	302,56	302,57	302,56	302,58
303,70	303,90	303,92	303,91	303,91
304,50	304,86	304,88	304,87	304,86
307,20	307,02	307,02	307,02	306,98
309,00	308,66	308,65	308,65	308,61
310,35	310,39	310,37	310,38	310,33
311,75	311,95	311,92	311,93	311,90
313,55	313,54	313,53	313,53	313,52
314,80	314,89	314,89	314,89	314,89
316,15	316,15	316,15	316,15	316,15

Fonte: Da Autora.

Tabela 49 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido cáprico e n- octadecano obtidas por Wei, Han e Wang (2014) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
300,95	300,95	300,95	300,95	300,95
300,30	300,31	300,31	300,32	300,31
299,80	299,79	299,79	299,80	299,80
298,90	298,94	298,94	298,96	298,95
298,10	298,21	298,21	298,24	298,22
297,55	297,69	297,69	297,72	297,71
296,85	296,93	296,93	296,94	296,94
296,40	296,38	296,38	296,38	296,38
295,55	295,43	295,44	295,39	295,42
295,80	295,73	295,73	295,69	295,71
297,35	297,42	297,42	297,44	297,41
298,60	298,65	298,64	298,68	298,64
300,60	300,66	300,65	300,69	300,65
302,35	302,57	302,57	302,58	302,57
304,25	304,25	304,25	304,25	304,25

Fonte: Da Autora.

Tabela 50 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido mirístico e n- octadecano obtidas por Wei, Han e Shen (2016) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
327,15	327,15	327,15	327,15	327,15
325,45	325,24	325,22	325,24	325,20
322,95	323,14	323,09	323,14	323,03
321,05	321,09	321,00	321,09	320,94
318,85	318,98	318,89	318,99	318,84
316,55	316,50	316,44	316,51	316,43
314,65	314,42	314,41	314,43	314,44
313,05	313,36	313,38	313,36	313,41
312,25	311,98	312,02	311,98	312,06
310,65	310,04	310,10	310,03	310,13
308,25	309,02	309,08	309,01	309,10
307,15	307,19	307,23	307,18	307,23
302,65	302,54	302,44	302,56	302,39
300,55	300,59	300,58	300,59	300,58
300,95	300,95	300,95	300,95	300,95

Fonte: Da Autora.

Tabela 51 - Temperaturas experimentais do sistema Ácido palmítico e n- octadecano obtidas por Wei, Han e Shen (2016) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
335,15	335,15	335,15	335,15	335,15
333,05	333,15	333,17	333,18	333,13
330,95	331,04	331,08	331,13	330,99
328,45	328,58	328,65	328,74	328,53
326,75	326,75	326,81	326,92	326,70
324,35	324,43	324,47	324,57	324,41
321,75	321,83	321,83	321,88	321,83
320,95	320,81	320,80	320,83	320,82
318,85	319,09	319,06	319,04	319,10
317,65	317,24	317,20	317,15	317,25
314,65	314,39	314,34	314,27	314,39
311,65	312,18	312,15	312,09	312,18
306,45	306,34	306,40	306,46	306,33
300,55	300,62	300,62	300,62	300,62
300,95	300,95	300,95	300,95	300,95

Fonte: Da Autora.

Tabela 52 - Temperaturas experimentais do sistema etanol, ácido mirístico e ácido láurico obtidas por Maeda (1999) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
323,4	324,59	324,57	324,59	324,63
320,6	321,14	320,92	321,06	320,97
317,1	317,2	316,77	317	316,98
312,7	312,61	312,8	312,7	312,96
304	302,7	304,28	304,02	304,32
316,7	318,3	318,18	318,32	318,64
313,6	314,51	314,61	314,74	314,72
311,1	310,97	310,98	311,16	311,16
306,5	306,82	307,09	307	307,10
298,5	297,94	299,07	298,92	298,31
309,5	309,2	309,3	309,33	310,04
306,4	306,19	306,24	306,28	306,64
303,9	303,87	303,44	303,63	303,96
301,1	300,5	299,96	299,97	300,12
291,5	292,34	292,66	292,66	291,15
306,8	307,37	308,64	307,61	306,45
303,3	302,53	303,82	303,2	302,32
299,7	298,6	298,98	298,77	298,57
294,6	294,02	293,3	293,12	294,14
285,1	284,37	283,58	283,77	284,66
312,1	315,18	315,42	315,22	314,84
308,4	309,79	310,6	310,59	309,57
304,5	304,9	305,73	305,86	304,85
298,4	298,82	299,39	299,22	299,15
287,6	287,9	287,23	287,34	288,15

Fonte: Da Autora.

Tabela 53 - Temperaturas experimentais do sistema acetona, ácido mirístico e ácido láurico obtidas por Maeda (1999) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
323,40	324,63	324,59	324,63	324,52
316,60	319,88	320,27	320,22	319,87
313,30	315,00	315,51	315,33	315,01
309,20	309,63	310,21	309,74	309,62
301,90	301,39	303,35	302,33	301,67
316,70	318,62	318,33	318,64	317,99
313,00	313,27	313,88	313,91	313,17
310,20	309,20	309,66	309,57	309,16
305,60	304,56	304,31	304,17	304,37
299,30	298,22	298,61	298,65	298,64
309,50	309,93	309,63	310,10	309,03
305,50	305,46	305,69	305,73	305,23
302,00	302,10	301,42	301,43	301,64
297,90	299,03	296,89	297,33	298,10
292,50	293,64	292,18	293,70	293,86
306,80	306,89	308,65	307,08	307,57
302,90	302,65	303,91	302,86	302,55
299,20	299,04	298,92	298,39	298,19
294,20	294,06	292,81	292,31	292,96
287,40	287,11	285,32	286,96	286,75
312,10	315,04	315,41	315,04	315,15
308,00	309,68	310,30	310,17	309,12
304,00	305,11	305,05	305,39	304,06
297,90	299,28	298,96	299,24	298,72
289,60	288,90	291,17	289,20	289,92

Fonte: Da Autora.

Tabela 54 - Temperaturas experimentais do sistema água, etanol, ácido mirístico e ácido láurico obtidas por Maeda (1999) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
295,80	295,85	296,13	295,82	295,68
307,50	307,55	307,33	307,62	307,50
313,00	312,83	312,56	312,80	312,95
316,90	316,82	316,75	316,76	316,87
297,90	297,77	297,60	297,89	297,76
308,20	308,49	308,31	308,45	308,46
313,60	313,32	313,43	313,26	313,50
316,60	317,02	317,36	316,96	317,13
287,40	287,42	288,59	287,33	287,53
297,70	297,63	298,21	297,74	297,67
302,40	302,37	302,30	302,39	302,38
305,70	305,94	305,67	305,93	305,83
289,30	289,27	289,62	289,26	289,38
298,40	298,63	298,59	298,61	298,48
303,30	302,92	302,70	302,88	302,90
306,30	306,28	306,15	306,27	306,23
276,50	276,57	274,97	276,50	276,50
291,40	291,41	290,86	291,46	291,41
298,20	298,02	298,37	298,03	298,17
302,60	302,75	303,81	302,76	302,76
278,20	278,10	278,20	278,14	278,21
292,20	292,40	292,04	292,39	292,21
298,80	298,60	298,70	298,58	298,64
303,00	303,05	303,89	303,06	303,06

Fonte: Da Autora.

Tabela 55 - Temperaturas experimentais do sistema água, acetona, ácido mirístico e ácido láurico obtidas por Maeda (1999) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	$T_{UNIQUAC}$	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
296,30	296,42	296,65	296,47	296,08
306,90	307,19	307,02	307,13	307,21
312,10	312,07	312,09	312,20	312,28
316,10	316,25	316,46	316,47	316,26
296,40	296,42	296,38	296,56	296,18
307,60	307,66	307,48	307,65	307,74
312,90	312,44	312,71	312,60	312,58
316,30	316,37	316,85	316,61	316,42
288,00	287,93	289,14	288,03	288,31
297,90	297,71	298,08	297,49	297,50
302,30	302,07	301,92	301,93	301,98
305,50	305,49	305,32	305,63	305,56
288,40	288,21	288,58	288,25	288,51
297,80	298,20	297,89	297,92	298,03
302,60	302,47	302,11	302,31	302,32
305,40	305,60	305,48	305,73	305,68
277,10	276,95	275,65	276,87	277,00
291,00	291,24	290,34	291,31	291,25
297,80	297,59	297,97	297,66	297,45
302,40	302,47	303,61	302,48	302,58
277,20	277,26	277,20	277,17	277,25
291,80	291,75	291,29	291,76	291,82
298,00	297,99	298,43	298,07	297,82
302,50	302,58	303,73	302,64	302,73

Fonte: Da Autora.

Tabela 56 - Temperaturas experimentais do sistema ácido láurico, água e etanol obtidas por Bonassoli (2016) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
285,29	285,13	283,51	285,34	285,39
291,67	292,12	293,25	291,49	291,44
297,67	297,40	299,26	297,88	297,36
302,13	301,92	302,70	302,78	302,44
305,46	305,47	304,95	306,00	305,99
307,94	307,98	306,58	308,06	308,25
311,83	311,94	309,72	311,22	311,57
312,78	313,00	310,79	312,13	312,47
315,77	315,43	314,01	314,62	314,81
317,71	317,90	317,90	317,90	317,90

Fonte: Da Autora.

Tabela 57 - Temperaturas experimentais do sistema ácido láurico, água e 2-propanol obtidas por Bonassoli (2016) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
277,88	277,85	276,71	277,68	277,90
287,92	287,98	288,65	287,98	287,86
296,04	296,09	297,33	296,78	296,10
302,23	302,07	302,63	302,57	302,15
306,21	306,07	305,77	306,07	306,10
308,46	308,61	307,75	308,22	308,58
311,35	311,66	310,38	310,90	311,60
313,31	313,18	311,94	312,39	313,18
315,67	315,38	314,72	314,92	315,53
317,71	317,90	317,90	317,90	317,90

Fonte: Da Autora.

Tabela 58 - Temperaturas experimentais do sistema ácido palmítico, água e etanol obtidas por Bonassoli (2016) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
310,65	310,58	309,19	310,21	310,82
312,70	312,86	313,06	313,04	312,54
315,62	315,50	316,81	316,05	315,20
317,44	317,42	318,61	317,87	317,38
319,39	319,41	319,94	319,55	319,62
322,33	322,37	321,55	321,95	322,78
324,94	324,93	322,99	324,09	325,30
330,33	330,32	330,33	329,06	329,85
335,74	335,76	333,96	335,96	334,35
336,13	336,13	336,13	336,13	336,13

Fonte: Da Autora.

Tabela 59 - Temperaturas experimentais do sistema ácido palmítico, água e 2-propanol obtidas por Bonassoli (2016) e temperaturas calculadas por planilha do presente trabalho

T_{exp}	T_{NRTL}	T_{UNIQAC}	T_{Wilson}	T_{UNIFAC}
307,12	307,08	306,04	306,73	307,02
315,97	316,11	317,21	316,52	316,23
320,55	320,57	321,65	321,35	320,74
322,97	322,86	323,52	323,55	322,97
326,70	326,43	326,07	326,56	326,31
328,51	328,60	327,55	328,23	328,27
331,22	331,38	329,58	330,31	330,75
333,38	333,62	331,63	332,16	332,85
335,15	334,87	333,33	333,60	334,26
336,13	336,13	336,13	336,13	336,13

Fonte: Da Autora.