



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

96161924

**PREDIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR E
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE ÁCIDOS E
ÉSTERES GRAXOS USANDO UNIFAC**

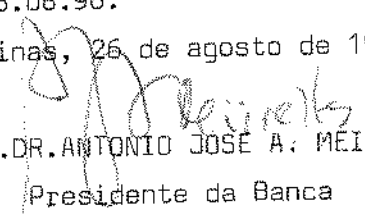
Maria Bernadete Ramos Torres
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Orientador

PARECER

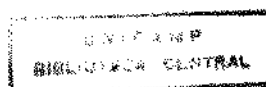
Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por MARIA BERNADETE RAMOS TORRES e aprovada pela Comissão Julgadora em 26.08.96.

Campinas, 26 de agosto de 1996


PROF. DR. ANTONIO JOSÉ A. MEIRELLES
Presidente da Banca

*Tese apresentada à
Faculdade de Engenharia de
Alimentos, da Universidade Estadual
de Campinas, para obtenção do título
de Mestre em Engenharia de
Alimentos.*

Campinas, agosto de 1996.



CM.00093121-5

UNIDADE BC

N.º CHAMADA: TUNICAMP

T636 P

V. Es.

TEMPO BC/ 28728

PROC. 667196

C ☐ D ☒ X ☐

PREÇO R\$ 11,00

DATA 02/10/96

N.º CPD

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

T636p

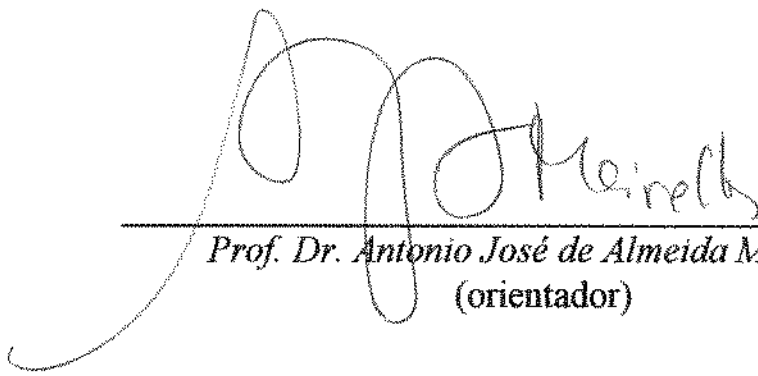
Torres, Maria Bernadete Ramos

Predição da pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor de ácidos e ésteres graxos usando UNIFAC / Maria Bernadete Ramos Torres.-- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Dissertação de (mestrado)-Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.UNIFAC. 2.Pressão de vapor. 3.Ácidos graxos. 4.*Ésteres Graxos. 5.Equilíbrio líquido-vapor. I.Meirelles, Antonio José de Almeida. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(orientador)



Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel
(membro)



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(membro)

Prof. Dr. Walter Esteves
(suplente)

*Dedico esta tese à
minha amada família, em especial
aos meus pais Mário e Maria Rosa
que, sempre com muito amor, me
apoiaram e incentivaram.
Dedico também à minha tia
Maria que, carinhosamente, sempre
rezou por mim.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Deus, pois sem Ele nada é possível.

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, pela orientação segura, paciência e incentivo.

Aos professores componentes da banca examinadora, pelas sugestões à redação final desta tese.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos, aos funcionários da biblioteca e ao Jonas do xerox, pela colaboração sempre que necessária.

À CAPES, pelo suporte financeiro ao desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Marcelo, Flávia, Frederico e Augusto, em especial à Luiza e ao grande amigo Jorge Alberto pela acolhida, carinho e apoio no início desta caminhada.

Aos amigos Eduardo, Hoziberto, Sandro e Marilena pela solidariedade, paciência revisão e auxílio na elaboração e redação desta tese e também as amigas Tati e a Eliana, pela ajuda e dicas no fazer das etiquetas.

A todos os colegas e amigos do LASEFI, pelo companheirismo e compreensão.

Ao Arnaldo e Nivaldo pelo ótimo trabalho no CPD da FEA.

E finalmente agradeço às pessoas maravilhosas e amigos sinceros com os quais tive o prazer de conviver, dividindo momentos felizes e outros não tão felizes assim, mas igualmente compartilhados. Aqui incluem-se também todos aqueles que acreditaram em mim e me apoiaram nas horas difíceis. Dentre os quais cito: meu namorado Carlos Sampaio (Maninho) e meus queridos amigos Marta, Tatiana, Eduardo, Hoziberto, Sandro, Adriana, Cláudia, Jesus, Diego, Suzana, Sayoko, Rosana, Maria Lúcia, Zé Guilherme e Alcilene.

A todos meu carinho e gratidão.

ÍNDICE ANALÍTICO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS	v
RESUMO.....	vii
SUMARY.....	viii
NOMENCLATURA.....	ix
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
CAPÍTULO 2.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	4
2.2. EQUILÍBRIO DE FASES E MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS:.....	9
2.2.1. <i>Equilíbrio de Fases</i>	9
2.2.2 <i>Método de contribuição de grupos</i>	14
CAPÍTULO 3.....	17
MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	17
3.1. PREDIÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE	17
3.2. PREDIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR.....	20
CAPÍTULO 4.....	24
DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	24
4.1. OBTENÇÃO E SELEÇÃO DO BANCO DE DADOS.....	24
4.2. AJUSTE DOS PARÂMETROS.....	28
CAPÍTULO 5.....	31
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 PRESSÃO DE VAPOR	31
5.1.1 <i>Ácidos Graxos Saturados</i>	32
5.1.2 <i>Ácidos Graxos Insaturados</i>	37
5.1.3 <i>Ésteres Graxos Saturados</i>	40
5.1.4. <i>Ésteres Graxos Insaturados</i>	46
5.2. EQUILÍBRIO DE FASES.....	48
5.2.1 <i>Ácidos Graxos Saturados</i>	49
5.2.2 <i>Ácidos Graxos Insaturados</i>	55
5.2.3 <i>Ésteres Graxos</i>	57

CAPÍTULO 6	63
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	63
6.1 CONCLUSÕES	63
6.2 SUGESTÕES	64
REFERÊNCIAS	
BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICE A	70
APÊNDICE B	71
ANEXO I	77
ANEXO II	86
ANEXO III	89
ANEXO IV	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1 <i>Fluxograma simplificado do processamento de ácidos graxos.....</i>	5
Figura 4.1.1 <i>Dados experimentais de pressão de vapor de alguns ácidos graxos saturados e seus respectivos monoinsaturados.....</i>	25
Figura 4.1.2 <i>Dados experimentais de pressão de vapor de ácidos graxos monoinsaturado.....</i>	26
Figura 4.1.3 <i>Dados experimentais de pressão de vapor do ácido oleico e seus polinsaturados.....</i>	26
Figura 4.1.4 <i>Pressão de vapor experimental de ésteres graxos insaturado.....</i>	28
Figura 5.1.1.1 <i>Pressão de vapor experimental de ácidos graxos saturados.....</i>	34
Figura 5.1.1.2 <i>Pressão de vapor de ácidos graxos saturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas pelo UNIFAC.....</i>	35
Figura 5.1.2.1 <i>Pressão de vapor de ácidos graxos monoinsaturados vs temperatura. Pontos experimentais e calculados pelo UNIFAC proposto.....</i>	39
Figura 5.1.2.2 <i>Pressão de vapor de ácidos graxos monoinsaturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas.....</i>	39
Figura 5.1.2.3 <i>Pressão de vapor do ácido esteárico (C18), oleico (C18') e linoleico (C18"). Curvas preditas.....</i>	40
Figura 5.1.3.1 <i>Pressão de vapor de ésteres graxos saturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas.....</i>	43
Figura 5.1.3.2 <i>Pressão de vapor de ésteres graxos vs temperatura. Pontos experimentais e calculados.....</i>	43
Figura 5.1.3.3 <i>Pressão de vapor de propil-ésteres graxos em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas.....</i>	45
Figura 5.1.3.4 <i>Pressão de vapor de propil-ésteres graxos vs temperatura. Pontos experimentais e calculado.....</i>	45
Figura 5.1.4.1 <i>Curvas de pressão de vapor preditas pelo UNIFAC para alguns metil-ésteres e seus respectivos insaturados.....</i>	46

Figura 5.2.1.1 Diagrama de equilíbrio da mistura C16/C18 à 5mmHg. Pontos experimentais, curva predita pelo UNIFAC e curva ideal.....	52
Figura 5.2.1.2 Diagramas de equilíbrio para a mistura de C14/C16 à diferentes pressões. Pontos experimentais, curva predita pelo UNIFAC (contínua) e curva ideal (tracejada).....	54
Figura 5.2.2.1 Diagrama de equilíbrio do sistema C16/C18' à 5mmHg. Pontos experimentais, curva calculada e curva ideal.....	57
Figura 5.2.3.1 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-caproato/ metil-caprilato à 50 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.....	59
Figura 5.2.3.2 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-miristato/ metil-palmitato à 30 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.....	59
Figura 5.2.3.3 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-miristato/ metil-palmitato à 50 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.....	60
Figura 5.2.3.4 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-caproato/ metil-caprilato à 20 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.....	61
Figura 5.2.3.5 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-Laureato/ metil-Miristato à 30 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.....	61
Figura 5.2.3.6 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-Laureato/ metil-Miristato à 100 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.....	62
Figura 5.2.3.7 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-Palmitato/ metil-Estearato à 30 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.....	62
Figura II.1 Diagrama de equilíbrio da mistura C6/C8 à 10 mmHg.....	86
Figura II.2 Diagrama de equilíbrio da mistura C6/C8 à 30 mmHg.....	86
Figura II.3 Diagrama de equilíbrio da mistura C6/C8 à 100 mmHg.....	86
Figura II.4 Diagrama de equilíbrio da mistura C8/C10 à 3,6 mmHg.....	86
Figura II.5 Diagrama de equilíbrio da mistura C8/C10 à 20 mmHg.....	86
Figura II.6 Diagrama de equilíbrio da mistura C8/C10 à 100 mmHg.....	86
Figura II.7 Diagrama de equilíbrio da mistura C10/C12 à 3,6 mmHg.....	87

Figura II.8 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C10/C12 à 20 mmHg.....</i>	87
Figura II.9 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C10/C12 à 100 mmHg.....</i>	87
Figura II.10 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C12/C14 à 2,8 mmHg.....</i>	87
Figura II.11 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C12/C14 à 10 mmHg.....</i>	87
Figura II.12 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C12/C14 à 50 mmHg.....</i>	87
Figura II.13 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C14/C16 à 2,8 mmHg.....</i>	88
Figura II.14 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C14/C16 à 10 mmHg.....</i>	88
Figura II.15 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C14/C16 à 50 mmHg.....</i>	88
Figura II.16 <i>Diagrama de equilibrio da mistura C16/C18 à 5 mmHg.....</i>	88
Figura III.1 <i>Diagrama de equilibrio da mistura ácido palmítico/ácido oleico à 5 mmHg.....</i>	89
Figura IV.1 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caproato/metil caprilato à 20 mmHg.....</i>	90
Figura IV.2 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caproato/metil caprilato à 30 mmHg.....</i>	90
Figura IV.3 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caproato/metil caprilato à 40 mmHg.....</i>	90
Figura IV.4 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caproato/metil caprilato à 50 mmHg.....</i>	90
Figura IV.5 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caprilato/metil caprato à 30 mmHg.....</i>	90
Figura IV.6 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caprilato/metil caprato à 40 mmHg.....</i>	90
Figura IV.7 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caprilato/metil caprato à 50 mmHg.....</i>	91

Figura IV.8 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caprilato/metil caprato à 100 mmHg.....</i>	91
Figura IV.9 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caprato/metil laureato à 30 mmHg.....</i>	91
Figura IV.10 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caprato/metil laureato à 40 mmHg.....</i>	91
Figura IV.11 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caprato/metil laureato à 50 mmHg.....</i>	91
Figura IV.12 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil caprato/metil laureato à 100 mmHg.....</i>	91
Figura II.13 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil laureato/metil miristato à 30 mmHg.....</i>	92
Figura II.14 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil laureato/metil miristato à 40 mmHg.....</i>	92
Figura II.15 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil laureato/metil miristato à 50 mmHg.....</i>	92
Figura II.16 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil laureato/metil miristato à 100 mmHg.....</i>	92
Figura II.17 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil miristato/metil palmitato à 30 mmHg.....</i>	92
Figura II.18 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil miristato/metil palmitato à 40 mmHg.....</i>	92
Figura II.19 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil miristato/metil palmitato à 50 mmHg.....</i>	93
Figura II.20 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil miristato/metil palmitato à 100 mmHg.....</i>	93
Figura II.21 <i>Diagrama de equilibrio da mistura metil palmitato/metil estearato à 30 mmHg.....</i>	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.1 <i>Composição percentual em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras</i>	4
Tabela 2.1.2 <i>Valores médios do índice de iodo de alguns óleos e gorduras utilizados na produção de ácidos graxos</i>	6
Tabela 2.1.3 <i>Valores máximos para temperaturas de fundo da coluna</i>	6
Tabela 2.1.4 <i>Temperatura máxima de ebulição permitida a diferentes tempos de residência</i>	7
Tabela 3.2.1 <i>Expressões para o cálculo do termo dependente da estrutura $\Delta G_i''$</i>	22
Tabela 3.2.2 <i>Exemplos do cálculo do termo função energia livre de Gibbs $\sum_k v_k^i \Delta g_k'$</i> ...	23
Tabela 4.1.1 <i>Banco de Dados de Pressão de Vapor</i>	24
Tabela 4.1.2 <i>Banco de Dados de Equilíbrio</i>	24
Tabela 5.1.1.1 <i>Desvios percentuais médios entre a pressão de vapor experimental de ácidos graxos saturados e a pressão de vapor calculada com os parâmetros ajustados</i> ...	33
Tabela 5.1.1.2 <i>Comparação entre os desvios médios obtidos para cada modelo:</i>	36
Tabela 5.1.2.1 <i>Desvios percentuais médios entre a pressão de vapor experimental de ácidos graxos insaturados e a pressão de vapor calculada pelo UNIFAC</i>	38
Tabela 5.1.3.1 <i>Desvios percentuais médios entre a pressão de vapor experimental de ésteres graxos e a pressão de vapor calculada com os parâmetros ajustados</i>	41
Tabela 5.1.3.2 <i>Desvios percentuais médios entre a pressão de vapor experimental de ésteres graxos e a pressão de vapor calculada com os parâmetros ajustados (para as diferentes fontes de dados)</i>	42
Tabela 5.1.3.3 <i>Desvios percentuais médios calculados pela equação de Antoine e pelos parâmetros UNIFAC ajustados neste trabalho (%)</i>	44
Tabela 5.1.4.1 <i>Faixas de pressão para as quais o ajuste apresentou os menores desvios</i> . 47	
Tabela 5.2.1.1 <i>Desvios médios percentuais encontrados para cada pressão em cada mistura de ácidos graxos saturados</i>	50
Tabela 5.2.1.2 <i>Coeficiente de atividade calculados usando os dados experimentais e a equação de Antoine para a mistura de ácidos saturados C16/C18 à 5 mmHg</i>	50

Tabela 5.2.1.3 <i>Propriedades de equilíbrio calculadas pelo modelo UNIFAC para a mistura de ácidos saturados C16/C18 à 5 mmHg:</i>	51
Tabela 5.2.1.4 <i>Comparação dos erros absolutos médios obtidos em composição da fase vapor (mol %) para cada conjunto de sistemas, calculados por diferentes modelos (*):</i> ..	53
Tabela 5.2.2.1 <i>Desvio médio percentual e absoluto encontrado para a mistura ácido palmítico/ácido oleico à pressão de 5mmHg:</i>	55
Tabela 5.2.2.2 <i>Coefficiente de atividade calculado usando os dados experimentais e a equação de Antoine para a mistura de ácidos insaturados C16/C18' a 5 mmHg:</i>	56
Tabela 5.2.3.1 <i>Desvios médios percentuais e absolutos encontrados para cada pressão em cada mistura de ésteres graxos.</i>	58
Tabela A.1: <i>Parâmetros de interação UNIFAC, a_{nm} (K). Sendo as colunas referentes ao grupo n e as linhas referentes ao grupo m. *</i>	70
Tabela A.2: <i>Parâmetros para o cálculo de Δg^k (cal/mol) *</i>	70
Tabela A.3: <i>Parâmetros para o cálculo de ΔG^i (cal/mol) *</i>	70
Tabela B.1 <i>Número de grupos.</i>	71
Tabela b.2 <i>Valores das constantes de volume e área de van der Waals</i>	71
Tabela I.1: <i>Resultados obtidos para cada ponto em cada mistura binária de ácidos graxos. Desvios percentuais (*) e absolutos (**) em pressão total e composição da fase vapor</i>	77
Tabela I.2: <i>Resultados obtidos para cada ponto na mistura binária contendo ácido graxo insaturado. Desvios percentuais (*) e absolutos (**) em pressão total e composição da fase vapor:</i>	81
Tabela I.3: <i>Resultados obtidos para cada ponto em cada mistura binária de ésteres graxos. Desvios percentuais (*) e absolutos (**) em pressão total e composição da fase vapor:</i>	82

Título: “PREDIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE ÁCIDOS E ÉSTERES GRAXOS USANDO UNIFAC “

Autor: TORRES, M.B.R.¹

Orientador: MEIRELLES, A.J.A.²

1 - Aluna da Faculdade de Engenharia de Alimentos /DEA/ UNICAMP (tese de mestrado)

2 - Prof. Dr. da Faculdade de Engenharia de Alimentos /DEA/ UNICAMP

RESUMO

Com o objetivo de prever, descrever e correlacionar dados de pressão de vapor e do equilíbrio líquido vapor de ácidos e ésteres graxos, o presente trabalho ajustou parâmetros de contribuição de grupos dos modelos UNIFAC (UNIQuac Functional group Activity Coefficients) para o cálculo da pressão de vapor (JENSEN *et alii*, 1981 e YAIR & FREDENSLUND, 1983) e de equilíbrio líquido-vapor (FREDENSLUND *et alii*, 1975), tomando como base unicamente dados experimentais dos compostos anteriormente citados.

Tais dados compreendem pontos de pressão de vapor de diversos ácidos e ésteres graxos, saturados e insaturados a pressões abaixo da atmosférica, como também diversos sistemas binários de equilíbrio líquido-vapor.

Utilizando o método Simplex (NELDER & MEAD, 1965), o ajuste dos parâmetros envolveu a minimização de uma função objetivo a qual representava o somatório dos erros relativos na pressão de vapor, pressão total e composição da fase vapor de cada composto e cada sistema, elevados ao quadrado. Tal processo foi realizado através de programas desenvolvidos em FORTRAN IV e de planilhas eletrônicas feitas em EXCEL 5.0, nas quais podiam ser feitas análises ponto a ponto dos ajustes.

Os resultados obtidos na correlação dos dados experimentais revelaram que os novos parâmetros de contribuição de grupos do modelo UNIFAC e dos demais parâmetros de sua versão para pressão de vapor são uma importante ferramenta preditiva, pois conseguiram descrever com sucesso tanto a pressão de vapor como o equilíbrio líquido-vapor para a quase totalidade dos sistemas estudados.

Palavras Chave: UNIFAC, pressão de vapor, ácidos graxos, ésteres graxos e líquido-vapor

Title: "PREDICTION OF FATTY ACIDS AND ESTERS VAPOR PRESSURE AND VAPOR LIQUID EQUILIBRIA USING UNIFAC."

Authors: TORRES M.B. & MEIRELLES A.J. A*.

UNICAMP Universidade Estadual de Campinas / FEA / DEA , Campinas SP Brasil.

SUMMARY

The fatty acids and fatty esters represent a large set of compounds of great importance for oleochemical industries. The separation and purification of these compounds are obtained by distillation, which occurs at vacuum.

In the design and simulation of this separation process, information about the vapor pressure and about the equilibria behavior of these substances are necessities. However, these properties are not always available due to difficulties in their experimental determination.

In this work, the group contribution parameters of the UNIFAC model (UNIfac Functional group Activity Coefficients) for vapor pressure (JENSEN *et alii*, 1981 and YAIR & FREDENSLUND, 1983) and for vapor liquid equilibria were determined (FREDENSLUND *et alii*, 1975) taking in to account an extensive experimental data bank for several fatty acids and fatty esters. These data includes vapor pressure for pure components and vapor-liquid equilibria for binary systems at pressures below 760 mmHg.

Using the Simplex method (NELDER & MEAD, 1965), the parameters were adjusted through to minimization of an objective function, which includes the deviations in vapor pressure, total pressure and vapour phase composition. The results obtained were satisfactory and they indicate that the new parameters for the UNIFAC model may be used to predict the vapor pressure and the vapor-liquid equilibria of the above category of compounds.

Key- words: UNIFAC, vapor pressure, fatty acids, fatty esters, liquid-vapor

NOMENCLATURA

A, B, C	- Constantes da equação de Antoine.
A_k	- Parâmetro de área de superfície de van der Waals do grupo k.
$A_{k,1}, A_{k,2}, \dots e A_{k,7}$	- Parâmetros da função de energia livre de Gibbs do grupo k.
$a_{n,m}$	- Parâmetro de interação energética entre os grupos n e m.
F_i	- Coeficiente de correção relativo ao componente i.
f_i	- Fugacidade do componente i.
f_i^o	- Fugacidade de referência do componente i.
$FOB_1, FOB_2, FOB_3 e FOB_T$	- Funções objetivo.
$\Delta G'_i$	- Termo dependente da estrutura da molécula i na função energia livre de Gibbs.
Δg_k	- Função energia livre de Gibbs do grupo k.
$\Delta g'_k$	- Termo independente da estrutura na função energia livre de Gibbs do grupo k.
$\Delta g''_{kj}$	- Contribuição estrutural do tipo j no grupo k.
ΔH^{VAP}	- Calor de vaporização.
K_i	- Coeficiente de distribuição do componente i.
l_i	- Constante definida no Capítulo 3.
M	- Peso molecular.
P	- Pressão total (mmHg).
p^{pv_i}	- Pressão de vapor do componente i. (mmHg).
P_i^S	- Pressão de vapor do componente i (atm).
P^V	- Pressão de vapor (mmHg).
Q_k	- Área de superfície de van der Waals do grupo k.
q_i	- Área de superfície de van der Waals da molécula i.
R_k	- Volume de van der Waals do grupo k.
R	- Constante dos gases.
r_i	- Volume de van der Waals da molécula i.
T	- Temperatura (K).
t	- Temperatura ($^{\circ}C$).
V_k	- Volume de van der Waals do grupo k.
V_i^L	- Volume líquido molar.
X_m	- Fração molar do grupo m na mistura.
x_i, y_i	- Composição da fase líquida e vapor do componente i.
z	- Constante definida no Capítulo 3.

Letras Gregas

Γ_k	- Coeficiente de atividade do grupo k.
Γ_k^i	- Coeficiente de atividade do grupo k em uma solução contendo apenas moléculas do tipo i.
γ_i	- Coeficiente de atividade do componente i.
Θ_i	- Fração de área de superfície da molécula i.

θ_m	- Fração de área de superfície do grupo m.
ν_k^i	- número de grupos k na molécula i.
ν''_C	- número de carbonos na cadeia molecular.
Φ_i	- Fração de volume molecular de van der Waals do componente i.
ϕ_i	- Coeficiente de fugacidade do componente i.
ϕ_i^S	- Coeficiente de fugacidade do componente i puro à temperatura de saturação.
ψ_{nm}	- Parâmetro de interação de grupo como função da temperatura.

Subíndice

exp	- Referente a valores experimentais.
calc	- Referente a valores calculados.
i, j	- Componentes i e j.
m, n	- Grupos m e n.

Superíndice

C	- Contribuição combinatorial.
L	- Relativo a fase líquida.
R	- Contribuição residual.
S	- Saturação.
V	- Relativo a fase vapor.
1 e 2	- Componentes 1 e 2.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Os ácidos graxos são um dos mais importantes produtos oleoquímicos, tanto para seu uso direto como o de seus derivados ésteres.

O processo geralmente empregado para a separação e purificação destes compostos é a destilação, que invariavelmente deve ser efetuada a baixas pressões devido à sensibilidade térmica e poder corrosivo dos mesmos.

No projeto racional e na simulação destas operações de separação, as variáveis mais importantes são os dados de equilíbrio e pressão de vapor dos compostos de interesse. Porém, a diversidade na composição de uma mistura de ácidos ou ésteres graxos é bastante ampla e para muitos destes não se tem sequer dados de equilíbrio e pressão de vapor determinados experimentalmente.

A determinação experimental de tais propriedades termodinâmicas exige equipamentos e pessoas especializadas e o método geralmente é demorado e de custo elevado. Portanto, modelos e equações que sejam capazes de as predizer são bastante estudados.

O presente trabalho consiste em aplicar o método de contribuição de grupos, baseado no modelo UNIFAC (UNIQuac Functional group Activity Coefficients) de cálculo de pressão de vapor e coeficiente de atividade (JENSEN *et alii*, 1981 e YAIR & FREDENSLUND, 1983 e FREDENSLUND *et alii*, 1975), para descrever e predizer a pressão de vapor e o comportamento líquido-vapor de misturas de ácidos e ésteres graxos. Estes modelos são ajustados com base nos dados experimentais disponíveis dos compostos anteriormente citados.

A idéia fundamental do método de contribuição de grupos consiste em considerar uma mistura ou substância qualquer como um agregado de grupos funcionais presentes nas moléculas que a constituem e suas propriedades são resultantes do somatório de cada uma destas contribuições, representadas através de parâmetros de interação de grupos, ajustados com base nos dados experimentais das substâncias de interesse.

Essa generalização, característica do método, nem sempre consegue prever com boa precisão as propriedades experimentais dos compostos, pois considera a influência de um determinado grupo sempre igual, independente da molécula a que pertença e isso experimentalmente não ocorre, pois um grupo metil ligado a um grupo carbonil não apresenta as mesmas características quando está ligado a um grupo carboxil. Porém, pode-se dizer que grupos metil ligados a um outro mesmo grupo, ou seja, dentro de uma mesma família química de compostos, apresentam características semelhantes.

Sendo assim, a restrição na diversidade da base de dados experimentais à classe de compostos estudadas neste trabalho permite um melhor ajuste dos dados, assim como uma maior confiabilidade na predição das propriedades de equilíbrio destes compostos. Esta metodologia diminui a generalidade do método, porém é justificável sua aplicação aos compostos aqui abrangidos, devido à falta de dados experimentais e à dificuldade prática na sua determinação. Além disso, a própria diversidade de compostos graxos encontrados nas misturas naturais justifica o desenvolvimento de uma metodologia específica para tais substâncias.

Como primeira etapa do trabalho, após os objetivos, é a seguir apresentado um breve comentário a respeito da produção de ácidos graxos, os fundamentos do equilíbrio líquido-vapor, o método de contribuição de grupos e a modelagem termodinâmica aqui utilizada na predição do comportamento líquido-vapor destes compostos.

1.2 OBJETIVOS

Com base em dados experimentais de pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor de ácidos e ésteres graxos, o presente trabalho tem como objetivo ajustar parâmetros de contribuição de grupos dos modelos UNIFAC de cálculo da pressão de vapor e de cálculo do coeficiente de atividade de misturas, e, assim, conseguir prever com grande aproximação o comportamento líquido-vapor destes sistemas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Conforme BROCKMANN *et alii* (1987) na manufatura de ácidos graxos em escala industrial, somente óleos ou gorduras disponíveis em grande quantidade são usados como matéria prima. Os óleos vegetais são, principalmente, obtidos de sementes oleaginosas como soja, amendoim, milho, etc... e uma pequena quantidade de polpas de frutas como coco, abacate, palma e outros. Os óleos de origem animal são obtidos de depósitos de gordura e de alguns órgãos (óleo de sardinha, baleia, banha bovina, etc...). A **Tabela 2.1.1** apresenta a composição percentual média em ácidos graxos de algumas das fontes mais conhecidas.

Tabela 2.1.1 Composição percentual em ácidos graxos de alguns óleos e gorduras

Ácido Graxo (nome trivial)	Nº de Carbonos	Nº de duplas ligações	Semente de Algodão	Soja	Linhaça	Coco	Girassol	Semente de Palma	Sebo	Sardinha
Capróico	C6	0				0-1		tr		
Caprílico	C8	0				5-10		3-6		
Cáprico	C10	0				5-10		3-5		
Láurico	C12	0				45-53		40-52		
Mirístico	C14	0	0-2	tr	tr	15-21	tr	14-18	1-6	4-6
Palmitico	C16	0	17-29	7-12	5-8	7-11	3-10	6-10	20-37	9-11
Esteárico	C18	0	1-4	2-3	2-4	2-4	1-10	1-4	15-30	1-3
Arachídico	C20	0	tr	0-3	tr		0-1		tr	
Beênico	C22	0	tr	tr			0-1			
Lignocérico	C14	1					tr			
Palmitoleico	C16	1	0-2	tr			0-1		1-9	10-15
Oleico	C18	1	13-14	20-30	15-25	6-8	14-65	9-16	20-50	15-25
Gadoleico	C20	1	tr	0-1			tr			
Erúico	C22	1					tr			
Linoleico	C18	2	33-58	45-58	12-16	1-3	20-75	1-3	0-5	3-8
Linolênico	C18	3		4-10	50-60		0-1		0-3	1-3
*Insaturados	C20	2-6							tr	15-30
*Insaturados	C22	3-6								15-20

* diversos ácidos

dos diferentes ácidos graxos, que seguindo um processo a parte pode ser hidrogenada e então destilada.

A hidrogenação, uma etapa alternativa, é realizada quando se pretende diminuir o grau de insaturação da mistura, através da adição catalítica de hidrogênio às duplas ligações C=C nas moléculas. Esta operação é bastante usual na produção de estearina a partir de gordura animal, onde o ácido oleico é convertido a esteárico.

Conforme STAGE (1984 e 1987), o grau de insaturação, juntamente com o tempo de residência e a temperatura e pressão do fundo da coluna, são as variáveis mais importantes no processo de destilação de ácidos graxos, uma vez que estas influem diretamente na estabilidade das moléculas e em seu grau corrosivo.

As Tabelas 2.1.2, 2.1.3 e 2.1.4 mostram o grau de insaturação, medido em valor de índice de iodo, para alguns óleos naturais utilizados na produção de ácidos graxos, como também sua influência na temperatura e tempo de residência na coluna (STAGE, 1984 e 1987).

Tabela 2.1.2- Valores médios do índice de iodo de alguns óleos e gorduras utilizados na produção de ácidos graxos

Fonte	Índice médio de Iodo
óleo de coco	9
óleo de palma	55
banha de porco	60
óleo de amêndoa	99
óleo de semente de algodão	111
óleo de girassol	137
óleo de soja	138
óleo de linhaça	193

Tabela 2.1.3 Valores máximos para temperaturas de fundo da coluna

Índice de Iodo	Temperatura (°C)	Pressão (mmHg)
< 60	240	6,97
60 - 140	235	4,50
> 140	230	2,85

Tabela 2.1.4 Temperatura máxima de ebulição permitida a diferentes tempos de residência.

Índice de Iodo	Tempo de Residência		
	40 min	20 min	10 min
< 60	245 °C	250 °C	260 °C
60 - 140	235 °C	240 °C	245 °C
>140	225 °C	230 °C	235 °C

Segundo FORMO *et alii* (1979), o grau de insaturação pouco influi na volatilidade dos ácidos, o que dificulta, em muito, a separação por destilação de ácidos de igual número de carbonos. Como exemplo, cita-se o caso do ácido oleico e esteárico que industrialmente são muito difíceis de serem separados por destilação, devido à proximidade dos pontos de ebulição. Nestas situações, é comum transformá-los a ésteres, obtendo assim um aumento na volatilidade relativa e tornando mais amenas as condições de operação do equipamento.

O fracionamento de ácidos graxos sob a forma de ésteres é, portanto, um caminho alternativo e às vezes necessário no processo de separação destes compostos. SONNTAG (1984) cita, além do aumento na volatilidade relativa, algumas outras vantagens deste processo, tais como: menores temperaturas de operação e assim menor custo de energia e maior estabilidade da mistura.

A obtenção de ésteres graxos é feita através da esterificação catalítica de ácidos graxos ou da metanólise de glicerídeos obtendo como produto metil-ésteres e glicerol.

A destilação de ésteres e ácidos graxos ocorre invariavelmente a vácuo (pressões bastante inferiores à 200 mmHg) e pode ser aplicada tanto para o fracionamento como para a purificação da mistura. Em POTTS & WHITE (1953), STAGE (1962, 1971, 1972 e 1974) e ALY & ASHOUR (1992) são citados alguns exemplos práticos de destilação de misturas de ácidos graxos e as pressões de processo não são muito superiores à 100 mmHg.

Conforme BROCKMANN *et alii*, (1987) o processo de destilação de ácidos graxos pode ser de três tipos: “still”, “flash” e destilação molecular, os quais, respectivamente, são empregados para purificação, fracionamento e separação de produtos de alta instabilidade

térmica. A escolha entre estes depende da composição da mistura de entrada e das especificações do produto final.

Em MARKLEI (1964) o autor divide os processos de destilação também em três tipos, destilação com vapor d'água, destilação fracionada e destilação molecular. Com exceção do último processo, os produtos obtidos são geralmente frações de ácidos graxos de peso molecular próximo.

No projeto e simulação destes processos, torna-se necessário o conhecimento da pressão de vapor e dos dados de equilíbrio que descrevem o comportamento líquido-vapor destas misturas. Porém, como visto anteriormente (vide **Tabela 2.1.1**), a composição da mistura é bastante diversificada, podendo conter ácidos para os quais poucos ou nenhum dado de equilíbrio ou pressão de vapor são disponíveis (como ocorre para a maioria dos ácidos insaturados) e a determinação experimental de tais dados, inclusive para as possíveis combinações de componentes, exige instalações e equipes especializadas, e é normalmente demorada e de custo elevado. Além disso, vários destes compostos não estão disponíveis em pureza suficiente para uma determinação satisfatória de suas propriedades termodinâmicas, ou se estão, tem um custo muito elevado (por exemplo, o ácido oleico marca SIGMA tem o seguinte custo por 25g: US\$ 76,95; já o ácido linolênico da mesma marca custa US\$ 223,35 cada 10g).

Conforme BROCKMANN *et alii* (1987) um outro problema prático referente aos ácidos e ésteres graxos insaturados é a polimerização térmica, a qual envolve a formação de novas ligações C-C pela combinação de radicais acil e pela reação de Diels-Alder. Esta reação pode ocorrer quando ácidos graxos poliinsaturados são aquecidos a temperaturas de 200 à 300 graus Centígrados e é proporcional ao número de duplas ligações na cadeia. Os compostos formados podem ser dímeros ou polímeros com mais de três moléculas ligadas. Ainda em BROCKMANN *et alii* (1987), comenta-se que durante o refino contínuo de misturas de ácidos graxos insaturados a formação de tais compostos não é significativa.

Como consequência desta dificuldade prática de determinação e escassez de dados experimentais, modelos e equações que sejam capazes de prever estas propriedades

termodinâmicas tornam-se de grande importância para a simulação e projeto destes processos e por isso são amplamente estudados.

Assim, como um item subsequente deste trabalho, serão a seguir apresentados os fundamentos do equilíbrio de fases líquido-vapor, sua modelagem termodinâmica e os métodos preditivos aqui empregados para descrever o comportamento dos sistemas de interesse.

2.2 EQUILÍBRIO DE FASES E MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

2.2.1 Equilíbrio de Fases

Conforme Gibbs (citado em SANDLER, 1989), para uma mistura multicomponente com duas fases, à mesma pressão e temperatura, o equilíbrio se estabelece quando os componentes presentes possuírem igualdade de potenciais químicos, o que também pode ser expresso através da igualdade de fugacidades. Portanto, no equilíbrio líquido-vapor, para um componente i qualquer na mistura, tem-se que:

$$f_i^V = f_i^L \quad (2.2.1)$$

onde f_i^V e f_i^L são a fugacidade do componente i nas fases vapor e líquida, respectivamente.

A fugacidade do componente i na fase vapor está relacionada com as propriedades desta através do coeficiente de fugacidade, que é representado por:

$$\phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (2.2.2)$$

ϕ_i descreve o desvio da fugacidade do componente i na mistura (f_i^V) em relação a fugacidade em uma mistura ideal de gases ($y_i p$).

Partindo do mesmo princípio, a fugacidade da fase líquida também está relacionada com as propriedades desta através de um coeficiente denominado coeficiente de atividade e representado pela seguinte equação:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad (2.2.3)$$

onde f_i^0 é a fugacidade de referência, adotada normalmente como a do líquido i puro a temperatura e pressão do sistema e dada pela equação (2.2.4)

$$f_i^0 = P^{pvi} \cdot \phi_i^s \cdot \exp \int_{P^{pvi}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (2.2.4)$$

onde P^{pvi} é a pressão de vapor, também conhecida como pressão de saturação, do componente i , ϕ_i^s é o coeficiente de fugacidade de saturação, V_i^L é o volume molar do líquido, T a temperatura e R a constante dos gases.

O coeficiente de atividade γ_i descreve o desvio da fugacidade do componente i na mistura líquida (f_i^L) em relação ao seu comportamento em uma solução ideal ($x_i f_i^0$).

Substituindo-se a equação (2.2.2), (2.2.3) e (2.2.4) em (2.2.1) obtém-se:

$$y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P^{pvi} \cdot F_i \quad (2.2.5)$$

$$F_i = \frac{\phi_i^s}{\phi_i} \cdot \exp \int_{P^{pvi}}^P \frac{V_i^L}{R \cdot T} dP \quad (2.2.6)$$

A baixas pressões, como é o caso do processo estudado, o coeficiente de correção F_i aproxima-se da unidade, representando um comportamento ideal para a fase vapor (REID *et alii*, 1988).

Segundo STAGE (1974), STAGE *et alii* (1962) e BROCKMANN *et alii* (1987), para uma mistura de ácidos graxos saturados, a dimerização das moléculas na fase vapor é bastante pequena em condições de baixas pressões. E como este fator é o principal responsável pelo desvio da idealidade em misturas de ácidos carboxílicos, a consideração de fase vapor ideal é aceitável.

Para ácidos graxos insaturados e ésteres graxos a baixas pressões, a consideração de fase vapor ideal também é válida, ficando a não idealidade do sistema representada unicamente pela fase líquida, que conforme HOLLÓ & LENGYEL (1960) e ROSE & SUPINA (1961) apresenta um pequeno desvio negativo deste comportamento.

A equação (2.2.5) reduz-se então à:

$$y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P^{pvi} \quad (2.2.7)$$

Definindo o coeficiente de distribuição K_i como

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.2.8)$$

tem-se:

$$K_i = \frac{\gamma_i \cdot P^{pvi}}{P} \quad (2.2.9)$$

Sendo P a pressão total do sistema, fixada pelas condições de operação do equipamento de destilação, a predição do comportamento líquido-vapor torna-se

principalmente dependente do conhecimento de dados de pressão de vapor e de coeficiente de atividade da fase líquida de cada componente na mistura.

Conforme BROCKMANN *et alii* (1987), as curvas de pressão de vapor de ésteres ou ácidos graxos apresentam um comportamento bastante característico de uma família de compostos, ou seja, em gráficos $\ln P^{pvi}$ versus temperatura t as curvas de pressão de vapor para ácidos ou ésteres graxos apresentam os mesmos ângulos de inclinação e posicionam-se espaçadas umas das outras conforme o aumento do peso molecular. A presença de duplas ligações também influi diretamente no aumento da pressão de vapor, porém em menor grau.

As equações para a correlação desta propriedade são na maior parte baseadas na equação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln P^{pvi}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{RT^2} \quad (2.2.10)$$

que indica a variação da pressão de vapor P^{pvi} com a temperatura T e o calor de vaporização ΔH^{vap} , onde R é a constante ideal dos gases.

Sendo o calor de vaporização aproximadamente constante com a temperatura pode-se obter a equação de Antoine, apresentada abaixo:

$$\ln P^{pvi} = A - \frac{B}{t + C} \quad (2.2.11)$$

onde P^{pvi} é a pressão de vapor (em mmHg), t a temperatura (em °C) e A , B e C são constantes específicas para cada composto, ajustadas com base nos dados experimentais dos mesmos.

ROSE & SUPINA (1961) e BROCKMANN *et alii* (1987) apresentam valores destas constantes para alguns ésteres e ácidos graxos, porém estes não cobrem toda a gama de compostos.

STAGE *et alii* (1962) propôs uma equação mais genérica para o cálculo da pressão de vapor de ácidos graxos saturados, a qual possibilita a predição desta propriedade com base apenas em dados de temperatura e peso molecular destes compostos (vide equação 2.2.12). Porém, esta não se aplica à ácidos graxos insaturados.

$$t = \frac{\sqrt{M} + 0,06075 \log^2 P^{Pvi} + 1,32 \log P^{Pvi} - 7,47}{-0,000354 \log^2 P^{Pvi} - 0,004 \log P^{Pvi} + 0,05142} \quad (2.2.12)$$

FREDENSLUND & RASMUSSEN (1979) desenvolveram uma equação para prever a pressão de vapor de substâncias puras baseada no método de contribuição de grupos, utilizando o modelo UNIFAC (UNIfac Functional group Activity Coefficients, FREDENSLUND *et alii*, 1975). Através de parâmetros de contribuição de grupos, ajustados à dados experimentais, a equação proposta prediz a pressão de vapor apenas com informações acerca da temperatura e constituição da substância de interesse.

Em LI *et alii* (1994) uma nova equação foi proposta, baseada na combinação da teoria dos estados correspondentes com o método de contribuição de grupos (CSGC) e os resultados obtidos foram bastante satisfatórios.

Estes modelos de contribuição de grupos, devido à sua generalidade, tornam-se particularmente atraentes na determinação de propriedades termodinâmicas de compostos e misturas, para uso em avaliações preliminares de processos ou em desenvolvimento de novos produtos, quando, freqüentemente, dados experimentais não são encontrados.

Na seção a seguir é comentado mais detalhadamente o método de contribuição de grupos, suas aplicações e os modelos mais conhecidos.

2.2.2 Método de Contribuição de Grupos

Os modelos baseados no método de contribuição de grupos estimam as propriedades de uma mistura ou substância qualquer, tratando-a como uma solução de grupos funcionais das moléculas que a constituem. Sendo assim, cada propriedade física ou química é considerada como a soma das contribuições feitas por cada um destes grupos.

Estas contribuições de grupos são representadas através de parâmetros de contribuição de grupos, ajustados com base em dados experimentais das substâncias de interesse.

Esta propriedade aditiva, característica do método consiste a base e a grande vantagem dos modelos nele baseados, pois a quantidade de informações necessárias para determinar as propriedades de uma mistura qualquer são bem menores do que se fossem consideradas a contribuição feita por cada um de seus possíveis componentes. Isto por que o número de grupos funcionais é bem pequeno comparado ao número de moléculas de interesse na indústria química.

Em MARTINEZ (1992), cita-se a aplicação do método de contribuição de grupos para predizer várias propriedades termodinâmicas de interesse em cálculos de equilíbrio, tais como: pressão de vapor de substâncias puras, temperatura normal de ebulição, propriedades críticas, volume molar do líquido puro e coeficientes de atividade de misturas.

Para cada uma destas propriedades existem vários métodos, com aplicabilidade variada quanto a tipos de compostos e faixas de temperatura e pressão. O autor realizou um estudo crítico dos modelos de contribuição de grupos, de modo a selecionar aqueles mais adequados ao objetivo e identificar as lacunas no tratamento dos vários grupos em cada propriedade.

Na determinação do coeficiente de atividade das misturas os modelos de contribuição de grupos mais conhecidos são: ASOG (Analytical Solution of Groups, proposto por Derr e Deal citado em KOJIMA & TOCHIGI, 1979) e UNIFAC (UNIQ

Functional group Activity Coefficients, FREDENSLUND *et alii*, 1975). Estes apresentam algumas diferenças quanto à maneira de calcular a parte combinatorial do coeficiente de atividade, a faixa de aplicabilidade e ao modo de subdividir os componentes em seus grupos representativos. Porém, ambos possuem o mesmo princípio de subdivisão, ou seja, de forma a obter o melhor ajuste sem comprometer a vantagem do método.

Para as classes de compostos estudadas neste trabalho o modelo ASOG considera os seguintes grupos: CH_2 (incluindo, sem distinção, o grupo CH_3), $\text{C}=\text{C}$, COO e COOH . E o modelo UNIFAC considera os grupos CH_2 , CH_3 , $\text{CH}=\text{CH}$, CH_2COO e COOH , sendo que os grupos CH_3 e CH_2 são subdivisões de um mesmo grupo principal e por definição do método o parâmetro de interação entre estes é nulo.

Todos os modelos baseados no conceito de solução de grupos, ou contribuição de grupos, são necessariamente aproximados, pois consideram a influência de um determinado grupo "k" qualquer, ser única, independente da molécula a que pertença (álcoois, ésteres, cetonas, ácidos, etc...) Com essa generalização, nem sempre se consegue prever com boa confiabilidade as propriedades experimentais dos compostos.

Sendo assim, uma menor diversidade na base de dados experimentais para o ajuste dos parâmetros de interação de grupo permite uma melhor representação dos dados, assim como uma maior confiabilidade na predição das propriedades de interesse.

Esta metodologia diminui a vantagem genérica de predição destes modelos. Porém é justificável sua aplicação às classes de compostos abrangidas neste trabalho, visto que estas representam uma gama de compostos de grande importância industrial e, como já mencionado, nenhum ou poucos dados de pressão de vapor e principalmente equilíbrio líquido-vapor encontram-se disponíveis na literatura.

RALEV & DOBRUDJALIEV (1982) realizaram o tratamento termodinâmico do equilíbrio líquido-vapor para misturas de ácidos graxos saturados com o modelo de contribuição de grupos ASOG e os resultados apresentaram-se satisfatórios.

É importante salientar, que apesar do modelo ASOG já ter sido empregado com relativo sucesso na predição do coeficiente de atividade de misturas de ácidos graxos saturados, e o modelo proposto por LI *et alii* (1994) também ter obtido sucesso na predição da pressão de vapor de ácidos carboxílicos e ésteres em geral, no presente trabalho optou-se pelo modelo UNIFAC, pois neste método um mesmo conjunto de parâmetros pode representar tanto o equilíbrio líquido-vapor como também a pressão de vapor dos compostos aqui estudados. Esta metodologia torna convenientemente mais prático o cálculo de ambas as propriedades em processos de simulação e projeto de destilação destes compostos

Ainda em MARTINEZ (1992), o autor confirma que para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor os modelos ASOG e UNIFAC são equivalentes sob todos os aspectos.

A modelagem termodinâmica de predição destas propriedades, utilizando o modelo de contribuição de grupos UNIFAC, é comentada no capítulo a seguir.

CAPÍTULO 3

MODELAGEM TERMODINÂMICA

3.1 PREDIÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE

No modelo UNIFAC o coeficiente de atividade é calculado como a soma de duas parcelas, uma combinatorial e a outra residual (FREDENSLUND *et alii*, 1975).

A contribuição combinatorial representa as diferenças nos tamanhos e formas dos grupos e a contribuição residual representa as interações energéticas entre estes. Sendo assim, o coeficiente de atividade para um componente i é determinado pela seguinte equação:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.1.1)$$

onde γ_i^C e γ_i^R são as contribuições combinatorial e residual do coeficiente de atividade do componente i .

A contribuição combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (3.1.2)$$

x_i é a fração molar da molécula i e o somatório em j representa todos os componentes, inclusive o componente i ; l_i e z são constantes e Φ_i e Θ_i representam as frações de volume e área de superfície moleculares, definidas como:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad ; \quad z = 10 \quad (3.1.3)$$

$$\Theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad \text{fração de área de superfície molecular} \quad (3.1.4)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad \text{fração de volume molecular} \quad (3.1.5)$$

As frações de volume e área de superfície moleculares são calculadas com base no conceito de solução de grupos, ou seja, através do somatório das contribuições de cada grupo tipo k em cada componente i . Estas contribuições são calculadas pelos valores de volume e área de grupo de van der Waals, R_k e Q_k , respectivamente.

$$r_i = \sum_k v_k^i \cdot R_k \quad \text{volume de van der Waals} \quad (3.1.6)$$

$$q_i = \sum_k v_k^i \cdot Q_k \quad \text{área de superfície de van der Waals} \quad (3.1.7)$$

onde v_k^i é o número de grupos do tipo k na molécula i e os parâmetros R_k e Q_k são obtidos de dados de estrutura atômica e molecular do grupo k e dos parâmetros de volume e área de superfície de grupo de van der Waals, calculados em BONDÍ (1968).

$$R_k = \frac{V_k}{15,17} \quad (3.1.8)$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2,5 \times 10^9} \quad (3.1.9)$$

Os fatores de normalização 15,17 e $2,5 \times 10^9$ foram derivados por Abrams e Prausnitz, citados em REID *et alii* (1988).

A contribuição residual é totalmente calculada pelo conceito de solução de grupos e é representada pela seguinte equação:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (3.1.10)$$

onde v_k^i , como já definido no cálculo da contribuição combinatorial, é o número de grupos do tipo k na molécula i e Γ_k e Γ_k^i são, respectivamente, o coeficiente de atividade residual do grupo k na mistura e do grupo k em uma solução contendo somente moléculas do tipo i . O cálculo de Γ_k é dado por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \cdot \psi_{mk} \right) - \sum_n \frac{\theta_m \cdot \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{nm}} \right] \quad (3.1.11)$$

m e n representam o somatório sob todos os grupos na mistura ou na substância pura, conforme se queira calcular o coeficiente de atividade do grupo para a mistura ou para cada componente i puro. θ_m é a fração de área de superfície do grupo m , representada por:

$$\theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \quad (3.1.12)$$

onde Q_m é igual ao Q_k definido pela equação (3.1.9) e X_m é a fração molar do grupo m na mistura calculado por:

$$X_m = \frac{\sum_i v_m^i \cdot x_i}{\sum_i \sum_n v_n^i \cdot x_i} \quad (3.1.13)$$

O parâmetro de interação de grupo ψ_{nm} é dado pela seguinte equação:

$$\psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (3.1.14)$$

Onde a_{nm} é um parâmetro que mede as interações energéticas entre grupos n e m e entre dois grupos m . Conforme FREDENSLUND *et alii* (1977), se n e m pertencem ao mesmo grupo principal a_{nm} é nulo. Exemplo:

$$a_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = a_{\text{CH}_2, \text{CH}} = a_{\text{CH}_3, \text{CH}} = 0$$

Em geral quando m e n não pertencem ao mesmo grupo principal tem-se que:

$$a_{n,m} \neq a_{m,n}$$

Em versões mais recentes do modelo UNIFAC de predição do coeficiente de atividade (WEIDLICH & GMEHLING, 1987, LARSEN *et alii*, 1987 e GMEHLING *et alii*, 1993) os autores propõem pequenas mudanças tanto no termo combinatorial como residual, onde são incluídos parâmetros dependentes da temperatura, como é mostrado pela equação (3.1.15).

$$\psi_{nm} = \exp\left(\frac{-(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T}\right) \quad (3.1.15)$$

Estas modificações surgiram com a necessidade de melhorar a predição do coeficiente de atividade à diluição infinita, pois a versão original do UNIFAC apresenta resultados insatisfatórios, principalmente quando moléculas de tamanhos muito diferentes estão envolvidas, porém, este não é o caso das misturas aqui estudadas.

3.2 PREDIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR

O cálculo da pressão de vapor baseado no modelo de contribuição de grupos UNIFAC (FREDENSLUND & RASMUSSEN, 1979) utiliza a seguinte equação:

$$R \cdot T \cdot \ln(\phi_i^S \cdot P_i^S) = \sum_k v_k^i \cdot \Delta g_k + R \cdot T \cdot \sum_k v_k^i \cdot \ln \Gamma_k^i \quad (3.2.1)$$

$k = 1, 2, \dots, N$ (N = número total de grupos na molécula i)

onde v_k^i é o número de grupos tipo k na molécula i , Δg_k é a diferença entre a energia livre de Gibbs g_k e a energia de referência g_k° do grupo k , Γ_k^i é o coeficiente de atividade residual UNIFAC do grupo, correspondendo à uma solução pura, constituindo apenas moléculas do tipo i ; ϕ_i^S é o coeficiente de fugacidade do componente i à temperatura T (K) e pressão de saturação P_i^S (atm).

Sendo a fase vapor ideal (ϕ_i^S é igual a 1) para todos os sistemas estudados a equação (3.2.1) torna-se:

$$R \cdot T \cdot \ln(P_i^S) = \sum_k v_k^i \cdot \Delta g_k + R \cdot T \cdot \sum_k v_k^i \cdot \ln \Gamma_k^i \quad (3.2.2)$$

Esta equação relaciona a pressão de vapor à soma de dois termos. O primeiro representa a dependência da temperatura e das diferenças estruturais de cada grupo, através do somatório das funções energia de Gibbs para cada grupo Δg_k . O segundo, derivado da contribuição residual do modelo UNIFAC, representa, como na predição do coeficiente de atividade, as interações energéticas entre os grupos.

Em JENSEN *et alii* (1981) a função energia de Gibbs de grupo é dada pela seguinte equação:

$$\sum_k v_k^i \cdot \Delta g_k = \sum_k v_k^i \cdot \Delta g_k' + \Delta G_i'' \quad (3.2.3)$$

onde $\Delta g_k'$ é a contribuição independente da estrutura e $\Delta G_i''$ o termo dependente.

Conforme o autor, diferentes expressões foram testadas para o cálculo de $\Delta g'_k$, e a mais satisfatória foi:

$$\Delta g'_k = A_{k,1}/T + A_{k,2} + A_{k,3} \cdot T + A_{k,4} \cdot \ln(T) \tag{3.2.4}$$

onde T é a temperatura de saturação e $A_{k,1}$, $A_{k,2}$, $A_{k,3}$ e $A_{k,4}$, são parâmetros diferentes para cada grupo.

$\Delta G_i''$ reflete as diferenças estruturais de cada grupo conforme a que outro grupo estes estejam ligados. Esta influência, devido às diferenças estruturais é calculada pela soma das contribuições $\Delta g''_{kj}$ dos diferentes tipos de contribuição estrutural "j" em todos os grupos tipo k.

$$\Delta G_i'' = \sum_k \sum_j v_{kj}^i \cdot \Delta g''_{kj} \tag{3.2.5}$$

onde v_{kj}^i o número de grupos k na molécula i que tenham as contribuições do tipo j, representadas pelo termo $\Delta g''_{kj}$.

As expressões de $\Delta g''_{kj}$, propostas neste trabalho, são dadas na **Tabela 3.2.1** e são funções empíricas que podem ser dependentes ou independentes da temperatura.

Tabela 3.2.1: Expressões para o cálculo do termo dependente da estrutura $\Delta G_i''$

Grupo "k"	$\Delta g''_{kj}$	Contribuição
CH ₂	-	-
CH ₃	-	-
COOH	$(A_{k,5} + A_{k,6} T)/v''_C$	ácidos graxos, onde v''_C é o número de carbonos na cadeia
CH=CH	$A_{k,5} + A_{k,6} T + A_{k,7} T^2$	cadeia insaturada
CH ₂ COO	(1) $A_{k,5} + A_{k,6} T$	(1) -CH ₂ COO-CH ₃ metil ésteres
	(2) $A_{k,7} + A_{k,8} T$	(2) -CH ₂ COO-CH ₂ - etil, propil e butil ésteres

No termo $\Delta G_i''$ é que são representadas as particularidades e diferenças específicas de cada molécula.

A **Tabela 3.2.2** mostra esquematicamente a forma de cálculo do termo função energia livre de Gibbs de grupo.

Tabela 3.2.2: Exemplos do cálculo do termo função energia livre de Gibbs $\sum_k v_k^i \Delta g'_k$

Composto	Grupos	$\sum_k v_k^i \Delta g'_k$	$\sum_k \sum_j v_{kj}^i \Delta g''_{kj}$
Ácido Linoleico	12CH ₂ + 1CH ₃ + 1COOH+2CH=CH	12Δg' _{CH₂} + 1Δg' _{CH₃} + 1Δg' _{COOH} + 2Δg' _{CH=CH}	1((A _{COOH,5} +A _{COOH,6} T)/18) +2(A _{CH=CH,5} + A _{CH=CH,6} T+A _{CH=CH,7} T ²)
Ácido Oleico	14CH ₂ + 1CH ₃ + 1COOH+1CH=CH	14Δg' _{CH₂} + 1Δg' _{CH₃} + 1Δg' _{COOH} + 1Δg' _{CH=CH}	1((A _{COOH,5} +A _{COOH,6} T)/18) +1(A _{CH=CH,5} +A _{CH=CH,6} T+ A _{CH=CH,7} T ²)

O segundo termo da equação (3.2.2) conforme já mencionado, deriva da parte residual do modelo UNIFAC, e é calculado conforme $\ln \Gamma_k^i$ na predição do coeficiente de atividade, ou seja, considerando uma mistura contendo apenas moléculas do tipo i.

Um exemplo numérico completo do cálculo do equilíbrio-líquido vapor, para um dos sistemas estudados, é mostrado no **Apêndice B**.

No capítulo a seguir, Desenvolvimento do Trabalho, apresentam-se a obtenção e seleção do banco de dados e a metodologia de ajuste dos parâmetros dos modelos aqui apresentados.

CAPÍTULO 4

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

4.1 OBTENÇÃO E SELEÇÃO DO BANCO DE DADOS

Como primeira etapa do trabalho procurou-se agrupar o maior número possível de dados experimentais, os quais representam um total de 916 pontos experimentais de pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor para ésteres e ácidos graxos. Sua distribuição e fonte bibliográfica encontram-se apresentadas abaixo nas Tabelas 4.1.1 e 4.1.2.

Tabela 4.1.1: Banco de Dados de Pressão de Vapor

Classes	Fonte	nº de Substâncias	nº de Pontos
Ác. Graxos Saturados	Pool & Ralston - 1942	11	122
	Müller & Stage - 1961	10	60
	Brockmann <i>et alii</i> - 1987	7	7
	Unichema International - Fatty Acid Data Book - 1987	11	85
Ác Graxos Insaturados	Stull - 1947	3	30
	Brockmann <i>et alii</i> - 1987	3	4
	Unichema International - Fatty Acid Data Book - 1987	2	7
Ésteres Graxos	Stull - 1947	4	49
	Rose & Supina - 1961	10	128
	Boublik <i>et alii</i> - 1984	10	69
Ésteres Graxos Insaturados	Singleton - 1968	1	14
	Boublik <i>et alii</i> - 1984	2	10

Tabela 4.1.2: Banco de Dados de Equilíbrio

Classes	Fonte	nº de Misturas	nº de Pontos
Ác. Graxos Sat.	Stage <i>et alii</i> - 1962	15	180
	Holló & Lengyel - 1960	1	9
Ác Graxos Insat.	Holló & Lengyel - 1960	1	8
Ésteres Graxos	Rose & Supina - 1961	21	134

Graficando os pontos na forma $\ln P^V$ (mmHg) versus $1/T(K)$, uma característica importante deve ser observada. Conforme já comentado, os pontos de cada substância devem descrever aproximadamente uma reta ou linhas de pequena curvatura, com o mesmo ângulo de inclinação e deslocadas umas das outras conforme o aumento do peso molecular (vide **Figura 4.1.1** e **4.1.2**). Porém, para o ácido linoleico e linolênico (vide **Figura 4.1.3**), verificou-se um comportamento completamente adverso, onde a pressão de vapor do ácido linoleico e linolênico apareciam menores que a do oleico e os ângulos das curvas eram completamente diferentes. Este comportamento contradiz o teoricamente previsto pela bibliografia, pois a presença de duplas ligações na molécula influi diretamente no aumento da pressão de vapor.

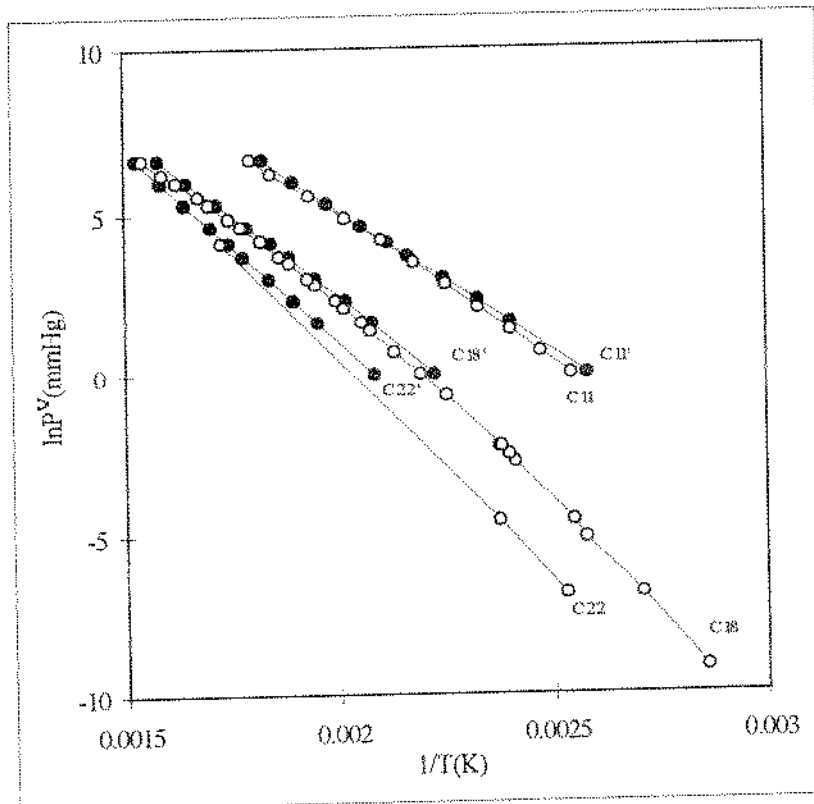


Figura 4.1.1 Dados experimentais de pressão de vapor de alguns ácidos graxos saturados e seus respectivos monoinsaturados.

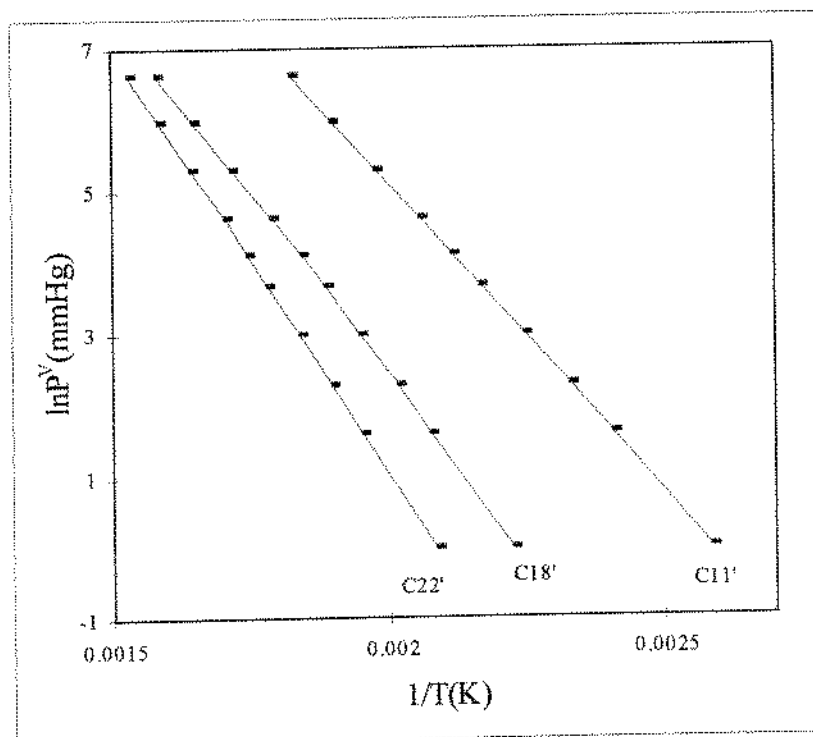


Figura 4.1.2 Dados experimentais de pressão de vapor de ácidos graxos monoinsaturados

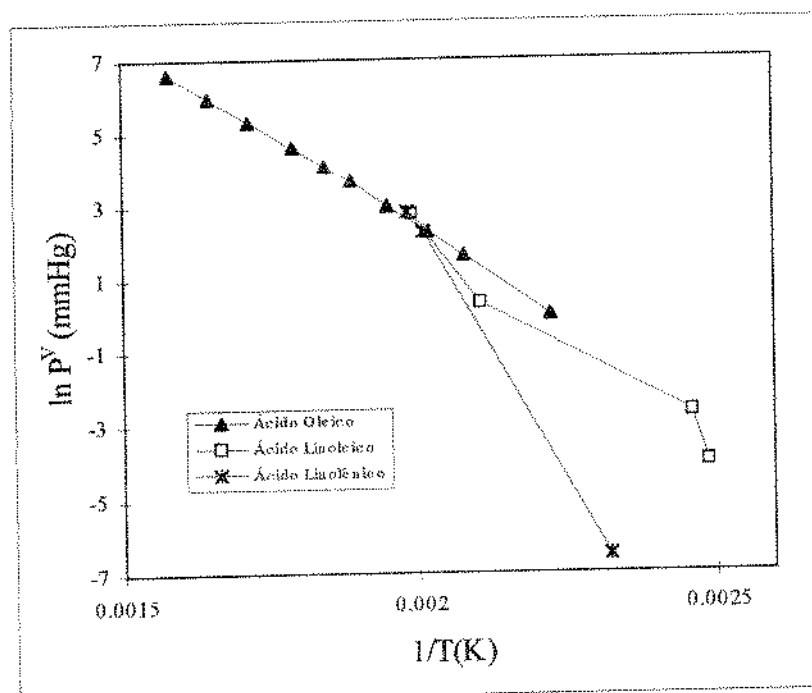


Figura 4.1.3 Dados experimentais de pressão de vapor do ácido oleico e seus poliinsaturados

Como mencionado anteriormente, a determinação experimental destas propriedades é muito difícil, portanto erros de medida tornam-se bastante comuns e além disso, como são compostos de ponto de ebulição bastante próximos, é difícil consegui-los separadamente puros. Sendo assim, como um bom ajuste dos parâmetros de qualquer método preditivo depende também da confiabilidade dos pontos experimentais, os dados de pressão de vapor que, quando comparado com todo o conjunto de dados, não seguiam o comportamento normal das curvas foram excluídos do ajuste, mas apresentam-se representados nos resultados preditos para efeito de comparação.

Alguns poucos dados de pressão de vapor para ésteres graxos insaturados encontram-se disponíveis na literatura e como se pode observar pela **Figura 4.1.4**, estes dados, ao contrário dos ácidos graxos poliinsaturados no que se refere a influência da temperatura, apresentam um comportamento similar ao dos outros compostos. No entanto, da mesma forma que naquele caso, o efeito da segunda dupla ligação parece ser diferente do que a literatura normalmente sugere (MARKLEY, 1947, BROCKMANN *et alii*, 1987 e outros). De todo modo os valores de pressão de vapor são muito próximos entre si, indicando o pequeno efeito das duplas ligações. Considerando que esta é a única fonte disponível de dados para compostos deste tipo, optou-se por incorporá-los ao ajuste, de forma a ampliar a generalidade do método.

Com respeito aos dados de equilíbrio líquido-vapor, visto que para algumas misturas já é comprovada a consistência termodinâmica (ROSE & SUPINA, 1961 e RALEV & DOBRUDJALIEV, 1982) e o número de pontos experimentais é bastante pequeno, estes foram utilizados em sua íntegra para o ajuste.

Outro fato que deve-se ressaltar é que apesar dos dados experimentais de equilíbrio serem isobáricos, estes foram tratados ponto a ponto como isotérmicos, pois as equações de cálculo de equilíbrio são explícitas em pressão e não em temperatura e este procedimento facilita a obtenção do ajuste.



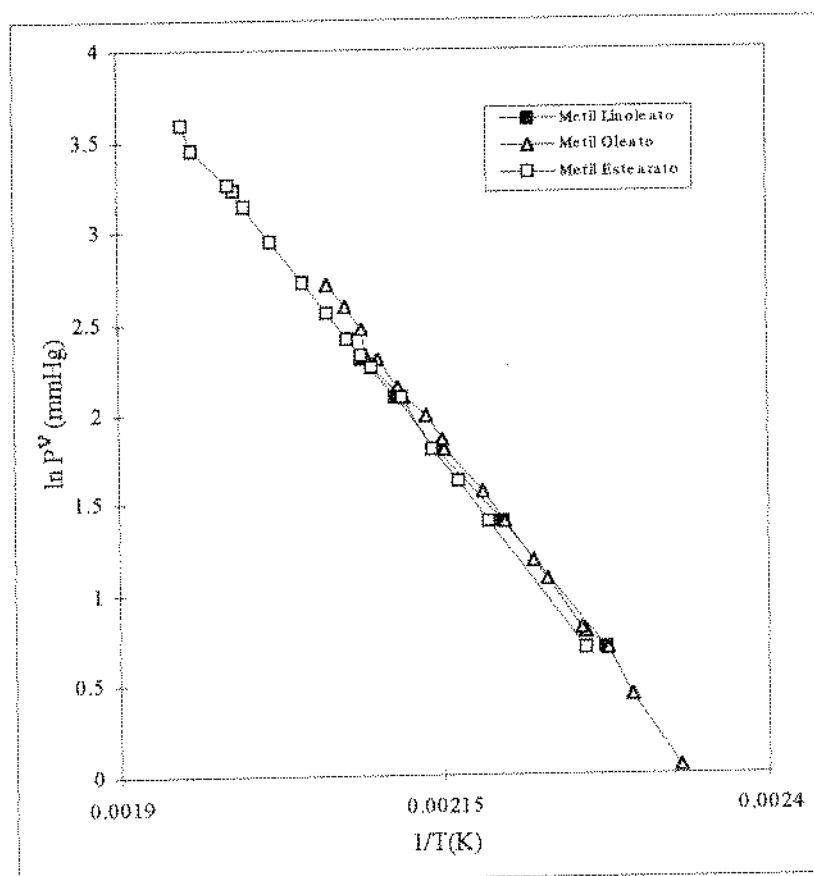


Figura 4.1.4 Pressão de vapor experimental de ésteres graxos insaturados.

4.2 AJUSTE DOS PARÂMETROS

Para a predição da pressão de vapor e coeficiente de atividade um total de vinte e nove parâmetros para a função energia livre de Gibbs de grupo e dez parâmetros UNIFAC de interação de grupos (a_{CH_3COOH} , a_{COOHCH_3} , $a_{CH_2CH=CH_2}$, $a_{CH=CHCH_2}$, $a_{CH_2CH_2COO}$, $a_{CH_2COOCH_2}$, $a_{COOHCH=CH_2}$, $a_{CH=CHCOOH}$, $a_{CH_2COOCH=CH_2}$ e $a_{CH=CHCH_2COO}$) foram ajustados pela minimização da soma das seguintes funções objetivo:

$$FOB_1 = \sum_i^S \sum_j^N \left[\left(P_{calc_j}^V(T_{ij}) - P_{exp_j}^V(T_{ij}) \right) 100 / P_{exp_j}^V(T_{ij}) \right]^2 \quad (4.2.1)$$

$$FOB_2 = \sum_i^M \sum_j^N \left[\left(P_{calc_j}(T_{ij}) - P_{exp_j}(T_{ij}) \right) 100 / P_{exp_j}(T_{ij}) \right]^2 \quad (4.2.2)$$

$$FOB_3 = \sum_i^M \sum_j^N \left[\left(y_{calc_j}(T_{ij}) - y_{exp_j}(T_{ij}) \right) 100 / y_{exp_j}(T_{ij}) \right]^2 \quad (4.2.3)$$

$$FOB_T = FOB_1 + FOB_2 + FOB_3 \quad (4.2.4)$$

onde S é o número de substâncias, M o número de misturas, N o número de pontos experimentais, P^V a pressão de vapor à cada temperatura T_{ij} , P e y a pressão total e a composição de equilíbrio de cada mistura a cada temperatura T_{ij} e os subíndices “calc” e “exp” referem-se aos valores calculados e experimentais.

A minimização destas funções foi realizada através de softwares desenvolvidos em linguagem FORTRAN IV, utilizando o método Simplex (NELDER & MEAD, 1965).

Partindo dos valores dos parâmetros encontrados na bibliografia (JENSEN *et alii*, 1981, YAIR & FREDENSLUND, 1983; SKJOLD-JORGENSEN *et alii*, 1979 e GMEHLING *et alii*, 1982) um primeiro ajuste dos parâmetros foi realizado em planilhas eletrônicas através do software EXCEL 5.0, utilizando o método qNewton.

Este ajuste em planilhas foi importante não somente para a obtenção de uma estimativa inicial dos parâmetros, pois a convergência dos programas depende destes valores, como também para a obtenção da forma das expressões energia livre de Gibbs de grupo dependentes da estrutura (Δg_{ki}^*), apresentadas na **Tabela 3.2.1** no capítulo anterior.

É importante salientar que o processo de ajuste constou de várias etapas de idas e vindas entre os programas e as planilhas. Onde eram ajustados parcialmente os parâmetros

UNIFAC e os parâmetros do termo energia livre de Gibbs de grupo. Durante este processo era verificado o ajuste ponto a ponto e o comportamento das curvas de equilíbrio através de gráficos composição da fase líquida (y_i) versus composição da fase vapor (x_i).

Os valores dos parâmetros resultantes deste processo de ajuste encontram-se no **Apêndice A** e os resultados finais obtidos para as propriedades estudadas são apresentados e discutidos no capítulo a seguir.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRESSÃO DE VAPOR

Os resultados de pressão de vapor para ésteres e ácidos graxos são a seguir representados através de tabelas, as quais mostram os desvios percentuais médios (ou desvios relativos) obtidos para cada substância, a faixa de pressão abrangida, o número de pontos acima da média e os pontos de maior desvio.

O cálculo dos desvios percentuais médios foi realizado pela seguinte equação:

$$(\Delta P^v\%)_i = \frac{1}{N} \sum_j^N \left| \left(P^{Pvi}_{calc} - P^{Pvi}_{exp} \right) \cdot \frac{100}{P^{Pvi}_{exp}} \right|_j \quad (5.1.1)$$

onde P^{Pvi} é a pressão de vapor em mmHg do componente i, ácido ou éster; N é o número total de pontos experimentais; e os subíndices "calc" e "exp" referem-se aos valores experimentais e calculados, respectivamente.

Ainda, para melhor visualização do ajuste, são apresentados gráficos $\ln P^v$ (mmHg) versus $1/T(K)$, nos quais são representados os pontos experimentais e as curvas calculadas para cada classe de compostos.

Cabe salientar que para os ácidos graxos insaturados, butil- propil- e metil-ésteres de cadeia longa, o modelo de contribuição de grupos estudado neste trabalho ainda não havia sido empregado como método preditivo da pressão de vapor. Nas referências bibliográficas originais (JENSEN *et alii*, 1981 e YAIR & FREDENSLUND, 1983) os autores não fazem menção sobre os grupos $CH=CH$ e CH_2COO ligado ao grupo CH_2 , característicos, respectivamente, das cadeias insaturadas e dos ésteres de cadeia longa.

Os resultados aqui obtidos são ainda comparados com os dos métodos usuais de correlação e predição da pressão de vapor.

5.1.1 Ácidos Graxos Saturados

Como se pode observar pela **Tabela 5.1.1.1**, com exceção dos ácidos C20 e C22, os desvios percentuais médios calculados para os ácidos graxos saturados foram bastante baixos, apresentando pontos de desvio máximo (indicados na sexta coluna) diversamente distribuídos na faixa de pressão abrangida e com desvios positivos e negativos dos valores experimentais.

Estes resultados indicam uma boa adequação e um comportamento não tendencioso do modelo, ou seja, em toda a faixa de pressão estudada o modelo correlacionou satisfatoriamente os dados, não havendo concentração de erros.

No caso dos compostos C20 e C22 é importante notar que além do número de pontos experimentais ser pequeno, a faixa de pressão abrangida é bastante baixa e nesta região não só a possibilidade de ocorrerem erros experimentais é maior, devido à grandeza dos valores medidos, como também, pelo mesmo motivo, os erros relativos são maiores. Portanto, como o modelo apresentou-se satisfatório para os demais compostos desta classe, os resultados aqui apresentados não indicam uma má correlação do modelo aos dados experimentais destes compostos.

Tabela 5.1.1.1 Desvios percentuais médios entre a pressão de vapor experimental de ácidos graxos saturados e a pressão de vapor calculada com os parâmetros ajustados

Ácido Graxo	Faixa de Pressão (mmHg)	Nº de pontos experimentais	ΔP^V % *	Nº de pontos acima da média	Pressão de maior desvio em mmHg (%)
C6	0,01-760	16	2,04	7	16 (4,13%)
C7	0,001-760	22	4,26	5	10 (38,08%)
C8	0,001-760	23	3,23	7	0,001 (-18,34)
C9	0,01-760	22	1,71	8	5 (5,34%)
C10	0,01-760	23	2,38	12	0,01 (5,65%)
C11	1-760	11	1,83	5	1 (-4,15%)
C12	0,001-760	27	2,35	4	0,01 (-6,19%)
C13	1-760	11	1,26	3	8 (3,12%)
C14	0,001-760	27	2,45	11	0,001 (8,26%)
C15	1-760	11	2,24	3	760 (5,89%)
C16	0,001-760	26	3,74	9	400 (15,48%)
C17	1-760	11	2,23	4	760 (9,24%)
C18	0,001-760	28	3,35	11	760 (11,79%)
C19	9,97	1	0,17	-	-
C20	0,001-2	7	30,25	1	0,30 (130%)
C22	0,001-60	4	7,53	2	60 (14,83%)
C24	3,99	1	1,18	-	-
C26	3,99	1	1,32	-	-
C28	3,99	1	1,35	-	-
C30	3,99	1	0,72	-	-

(*) calculado conforme equação (5.1.1)

Na **Figura 5.1.1.1**, onde são representadas as curvas experimentais dos dados de pressão de vapor dos ácidos graxos saturados, se pode perceber a provável localização de alguns erros experimentais, como é o caso das pressões que indicaram maior erro na **Tabela 5.1.1.1** para os ácidos C20 e C7. Conforme já comentado, estes pontos fogem do comportamento normal da curva, por isso indicam uma possível ocorrência de erros experimentais.

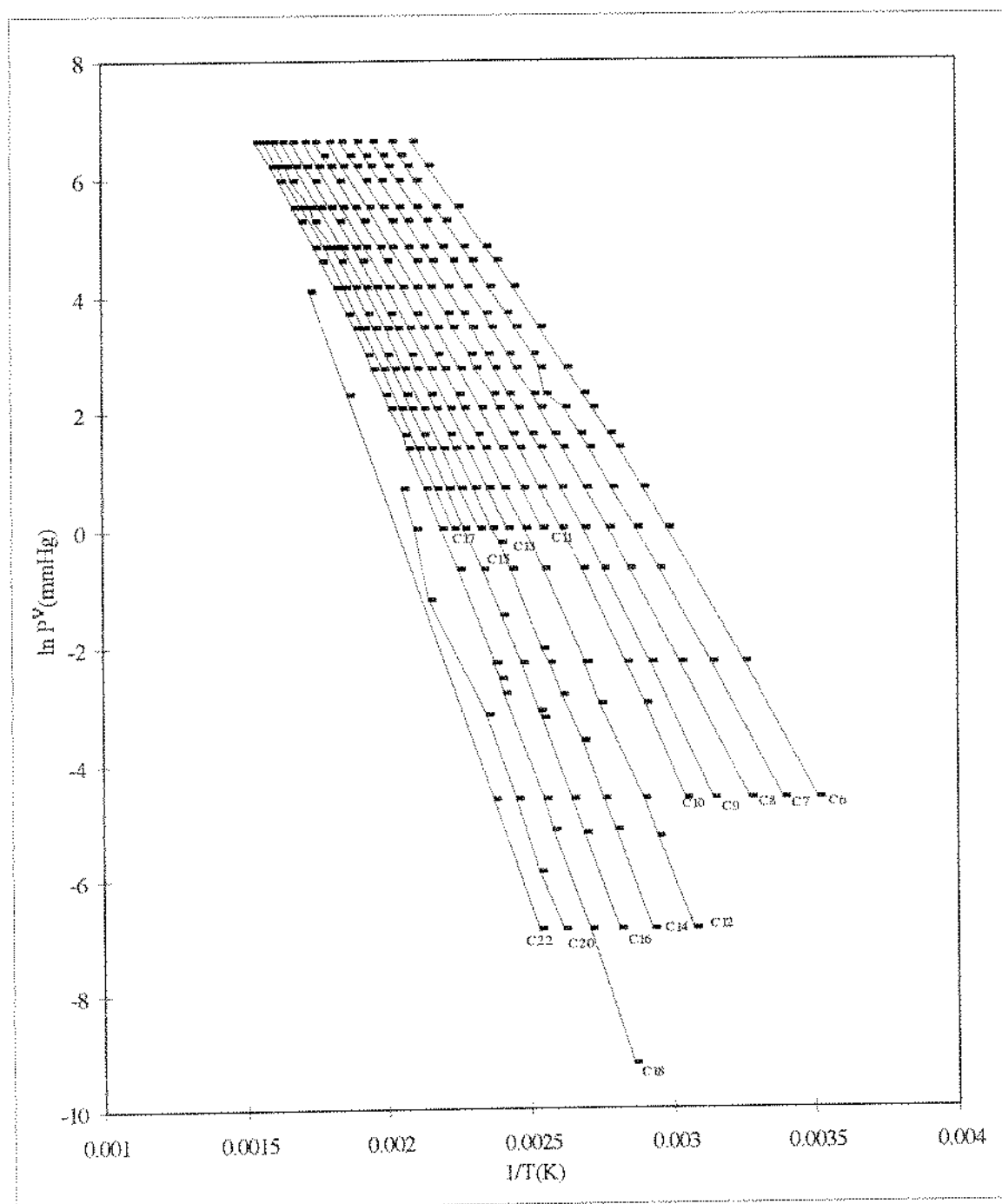


Figura 5.1.1.1 Pressão de vapor experimental de ácidos graxos saturados.

Na **Figura 5.1.1.2** é apresentado um gráfico semelhante ao da **Figura 5.1.1.1** porém, neste são representados além dos pontos experimentais, as curvas ajustadas pelo modelo aqui proposto. Como se pode observar, o modelo correlaciona com grande

proximidade os dados experimentais e consegue prever com sucesso a pressão de vapor dos pontos que parecem indicar erros experimentais (referentes aos ácidos C20 e C7).

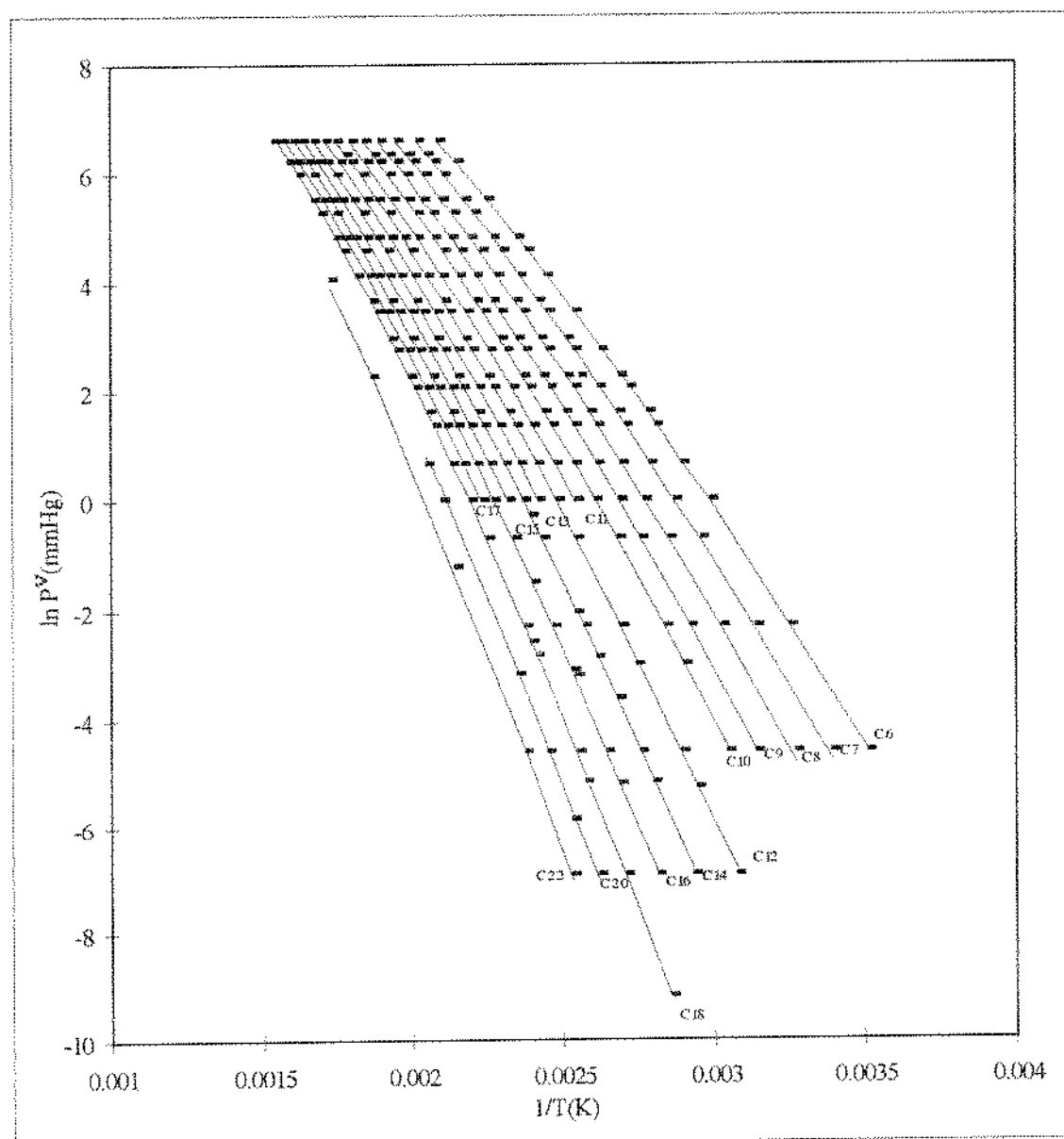


Figura 5.1.1.2 Pressão de vapor de ácidos graxos saturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas previstas pelo UNIFAC.

Na **Tabela 5.1.1.2**, são comparados os resultados deste trabalho com os resultados de pressão de vapor calculados com os parâmetros do modelo UNIFAC original (JENSEN *et alii*, 1981, YAIR & FREDENSLUND, 1983, SKJOLD-JORGENSEN *et alii*, 1979 e GMENHLING *et alii*, 1982), pela equação de Stage e a de Antoine. É importante notar que

a equação de Antoine, diferenciando-se das demais, não é um modelo preditivo, mas sim correlacional. Portanto, para tornar possível a comparação dos resultados foi necessário ajustar parâmetros desta equação para cada ácido graxo. O banco de dados experimentais foi o mesmo citado no capítulo anterior. Este procedimento teve de ser efetuado pois os valores encontrados utilizando os parâmetros apresentados em (BROCKMANN *et alii*, 1987) não revelaram bons resultados, mesmo para os pontos situados na faixa de temperatura indicada.

Tabela 5.1.1.2 Comparação entre os desvios médios obtidos para cada modelo:

Ácido Graxo	UNIFAC parâmetros versão 1982 * ($\Delta P^V \%$)	Equação de Stage ** ($\Delta t \%$)	Equação de Antoine ($\Delta P^V \%$)	UNIFAC novos parâmetros * ($\Delta P^V \%$)
C6	33,70	4,98	1,04	2,04
C7	32,18	3,04	3,00	4,26
C8	32,72	2,57	2,13	3,23
C9	30,50	2,45	2,67	1,71
C10	31,97	2,60	2,11	2,38
C11	32,29	1,37	1,27	1,83
C12	33,69	4,65	2,56	2,35
C13	32,49	0,55	2,81	1,26
C14	36,20	4,01	3,03	2,45
C15	33,98	1,50	3,77	2,24
C16	38,07	3,64	3,82	3,74
C17	35,02	1,46	1,84	2,23
C18	40,69	4,33	4,53	3,35
C19	37,87	1,41	-	0,17
C20	43,43	9,05	57,76	30,25
C22	50,88	7,67	15,70	7,53
C24	41,44	0,89	-	1,18
C26	43,23	1,12	-	1,32
C28	43,35	1,15	-	1,35
C30	42,02	1,03	-	0,72

(*) calculado conforme a equação (5.1.1)

(**) calculado conforme a equação (5.1.1), porém a variável analisada é a temperatura.

$$\Delta t(\%)^i = \frac{1}{N} \sum_j \left[\left(\frac{t_{calc}^j - t_{exp}^j}{t_{exp}^j} \right) \cdot 100 \right]^2$$

Outra observação importante é que a equação de Stage conforme proposta em STAGE *et alii* (1962) e RALEV & DOBRUDJALIEV (1982) é explícita em temperatura e não em pressão de vapor. Rearranjando a equação para que fique na segunda forma, os

erros calculados para esta propriedade resultavam em valores muito altos, variando segundo cada ácido na faixa de 5 à 150% (no caso do C20). Portanto os resultados a seguir apresentados são os erros relativos em temperatura.

Pela análise da **Tabela 5.1.1.2**, observa-se que os parâmetros ajustados neste trabalho revelaram resultados bem melhores que os calculados com o modelo UNIFAC original, mostrando que o modelo proposto apesar de perder em generalidade, torna-se mais recomendado para a predição da pressão de vapor em cálculos de projeto de separação de ácidos graxos saturados.

Comparando com a equação de Stage e desconsiderando a relativa vantagem genérica do modelo UNIFAC aqui proposto, pode-se dizer que ambos os métodos são semelhantes no que diz respeito à correlação e predição dos dados para ácidos graxos saturados. Já a equação de Antoine que, por não ser uma equação preditiva e ser específica de cada composto deveria correlacionar melhor os dados experimentais, porém como mostram alguns resultados isto não acontece, indicando, no caso do C20 e C22, a superioridade do modelo UNIFAC ajustado.

Outro fato que é importante salientar é que os dois modelos que melhor representam os dados, apresentaram os maiores desvios para os mesmos ácidos, C20 e C22. Isto parece indicar a maior ocorrência de erros experimentais nestas medidas, assim como a dificuldade destes modelos no ajuste e predição de valores muito baixos de pressão de vapor.

5.1.2 Ácidos Graxos Insaturados

Conforme **Tabela 5.1.2.1**, os ácidos graxos insaturados apresentaram desvios médios relativamente altos, porém estes encontram-se situados na região de pressões próximas da atmosférica. Além de ser uma região também suscetível à erros experimentais, devido a sensibilidade térmica dos compostos, o comportamento exponencial da curva de pressão de vapor em função da temperatura dificulta o ajuste nesta região.

Tabela 5.1.2.1 Desvios percentuais médios entre a pressão de vapor experimental de ácidos graxos insaturados e a pressão de vapor calculada pelo UNIFAC.

Nº de carbonos	Nº de duplas ligações	Faixa de Pressão (mmHg)	Nº de pontos experimentais	(ΔP^V %)	Nº de pontos acima da média	Pressão de maior desvio em mmHg (%)
C11	1	1-760	10	6,79	3	760 (-25,37)
C14	1	17,2	1	38,3	-	-
C16	1	8,6 e 17,2	2	18,2	-	-
C18	1	1-760	10	6,39	3	760 (13,03)
C18	2	0,018-16	4	-	-	-
C18	3	0,008-17	3	-	-	-
C22	1	1-760	10	4,22	3	760 (-9,55)
C22	5	4,07	1	2,94	-	-

(*) calculados conforme equação (5.1.1)

Analisando o gráfico apresentado na **Figura 5.1.2.1**, onde são representados os pontos experimentais e calculados de pressão de vapor e temperatura, percebe-se nitidamente, na região de pressões próximas da atmosférica, a sensibilidade da pressão de vapor às diferenças nos valores de temperatura e conseqüentemente a maior concentração de erros nesta região. Outro fator que pode ser responsável pelo aumento dos desvios nesta região, é a possível ocorrência de um desvio da idealidade na fase vapor.

Provavelmente, se um maior número de pontos experimentais fosse determinado nesta região crítica de ajuste, a curva calculada representasse melhor o comportamento experimental.

Graficando os dados conforme é apresentado na **Figura 5.1.2.2** ($\ln P^V$ (mmHg) versus $1/T(K)$), percebe-se que na faixa de pressão usual de processo destes compostos, o modelo proposto conseguiu correlacionar com boa proximidade os dados experimentais e, com exceção do ácido hendecenóico (C11'), o modelo também obteve relativo sucesso na faixa de pressão próxima da atmosférica.

Ainda sobre a **Tabela 5.1.2.1**, para os ácidos graxos insaturados (C14 e C16) o modelo fornece desvios bem maiores, mas a própria escassez de dados experimentais não permite nenhuma conclusão definitiva.

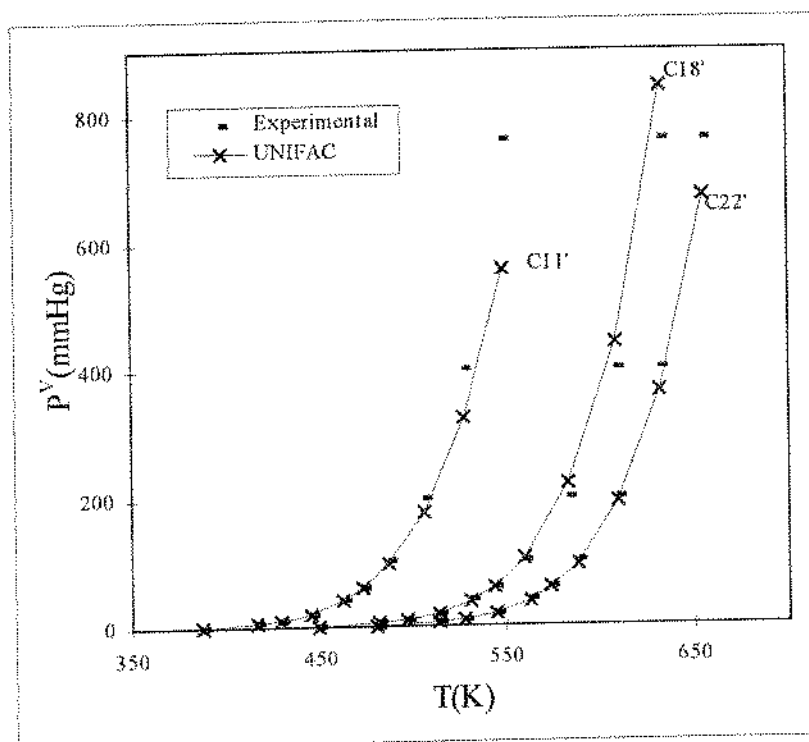


Figura 5.1.2.1 Pressão de vapor de ácidos graxos monoinsaturados vs temperatura. Pontos experimentais e calculados pelo UNIFAC proposto.

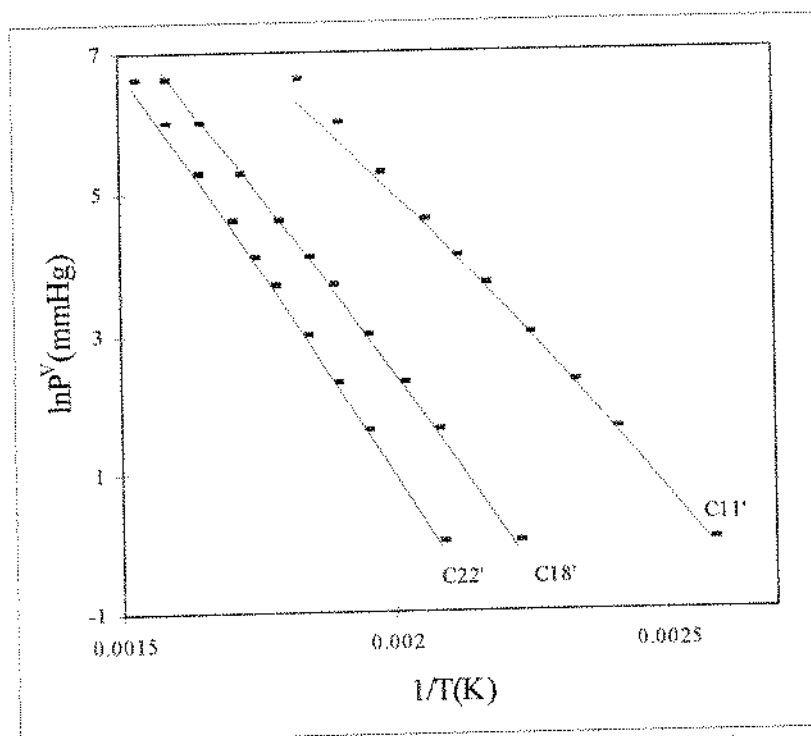


Figura 5.1.2.2 Pressão de vapor de ácidos graxos monoinsaturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas.

Com respeito aos ácidos poliinsaturados, como já comentado anteriormente, os dados experimentais disponíveis contradizem o efeito normalmente atribuído à presença das duplas ligações na cadeia carbônica e por isso os resultados da correlação não foram bons, porém pelo gráfico apresentado a seguir na **Figura 5.1.2.3** verifica-se que o modelo pode prever com boa aproximação o comportamento atribuído à pressão de vapor destes compostos.

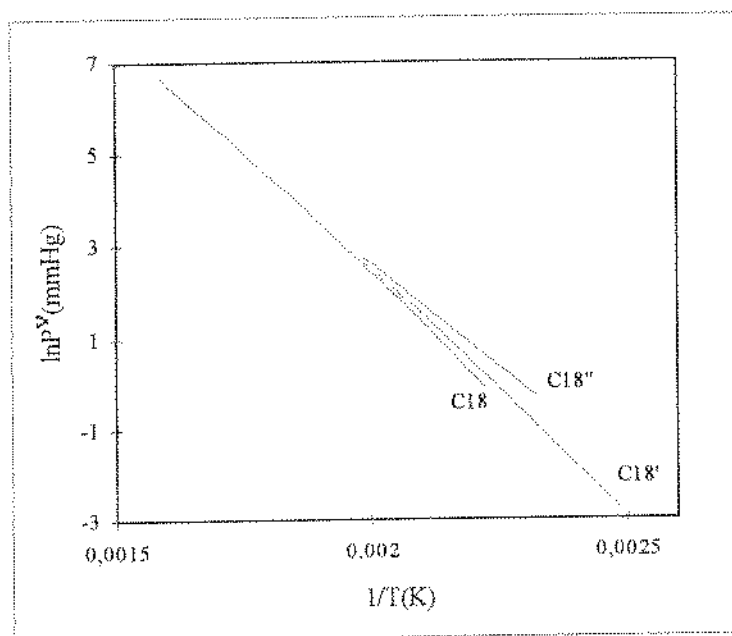


Figura 5.1.2.3 Pressão de vapor do ácido esteárico (C18), oleico (C18') e linoleico (C18'').
Curvas preditas.

5.1.3 Ésteres Graxos Saturados

Os desvios obtidos para os ésteres graxos resultaram também em valores maiores que o dos ácidos graxos saturados (vide **Tabela 5.1.3.1**), porém, observando-os ponto a ponto verificou-se que estes se apresentavam tendenciosamente distribuídos conforme a fonte de dados empregada.

Tabela 5.1.3.1 Desvios percentuais médios entre a pressão de vapor experimental de ésteres graxos e a pressão de vapor calculada com os parâmetros ajustados.

Éster Graxo	Faixa de Pressão (mmHg)	Nº de pontos experimentais	(ΔP^V %)	Nº de pontos acima da média	Pressão de maior erro em mmHg (erro%)
m/Caprato	1-400	38	4,29	13	1 (-22,31)
m/Caproato	1-760	27	4,66	6	1 (-21,29)
m/Caprilato	1-400	29	4,62	6	1 (-32,27)
m/Laureato	1-182,2	26	4,13	8	1 (-27,04)
m/Palmitato	1-69,7	21	8,07	7	8 (30,80)
m/Miristato	1-400	25	3,13	8	20 (7,75)
m/Estearato	2-63,2	16	4,86	7	31,7 (11,87)
c/Caprato	10-100	7	7,57	3	20 (12,94)
b/Caprilato	10-100	7	6,27	3	100 (-12,67)
p/Caprilato	2-100	12	7,67	6	100 (-17,02)
p/Laureato	2-60	10	8,11	4	8 (21,12)
p/Miristato	2-20	7	9,22	4	6 (10,72)
p/Caprato	2-100	12	7,85	5	100 (-15,61)
p/Estearato	2-5	3	5,09	2	5 (6,48)
p/Palmitato	2-10	6	2,35	1	2 (-6,62)

(*) calculado conforme equação (5.1.1)

Como comentado anteriormente, o ajuste dos parâmetros visa a minimização conjunta dos desvios nos dados de equilíbrio e pressão de vapor dos compostos. No caso dos ésteres graxos, especificamente metil-ésteres, a melhor correlação sempre resultou nos menores desvios para os dados fornecidos em ROSE & SUPINA (1961) e pela grandeza dos valores apresentados (**Tabela 5.1.3.2**), verifica-se que o modelo também obteve relativo sucesso na correlação dos dados experimentais destes compostos.

Tabela 5.1.3.2 Desvios percentuais médios entre a pressão de vapor experimental de ésteres graxos e a pressão de vapor calculada com os parâmetros ajustados (para as diferentes fontes de dados).

Éster Graxo	Fonte de Dados *	Faixa de Pressão (mmHg)	Nº de pontos experimentais	(ΔP^V %)
m/Caprato	1	1-400	9	7,92
	2	10,8-232,2	24	2,90
	3	2-8	5	4,44
m/Caproato	1	1-760	10	7,67
	2	11,8-400	17	2,87
m/Caprilato	1	1-400	9	8,02
	2	32,7-186,5	21	2,95
m/Laureato	1	1-100	7	9,97
	2	27,4-182,2	13	1,69
	3	2-8	6	2,61
m/Palmitato	1	1-20	5	18,97
	2	2-69,7	12	3,33
	3	2-8	4	8,66
m/Miristato	1	1-400	9	5,10
	2	13-165,2	16	1,94
m/Estearato	2	9,5-63,2	11	5,68
	3	2-8	4	3,04

(*) 1- Stull (1947), 2- Rose & Supina (1961), 3- Boublick *et alii* (1984)

Fazendo uma análise gráfica do ajuste (vide **Figura 5.1.3.1**), percebe-se a adequação do modelo aos dados experimentais. Porém, notam-se duas regiões de erros: a região de pressões próximas à atmosférica e a região de baixa pressão, devido à grandeza dos valores. Entretanto, conforme já comentado no caso dos ácidos graxos insaturados estas regiões, são regiões críticas de ajuste. Na **Figura 5.1.3.2**, para alguns compostos selecionados, é fácil perceber este comportamento.

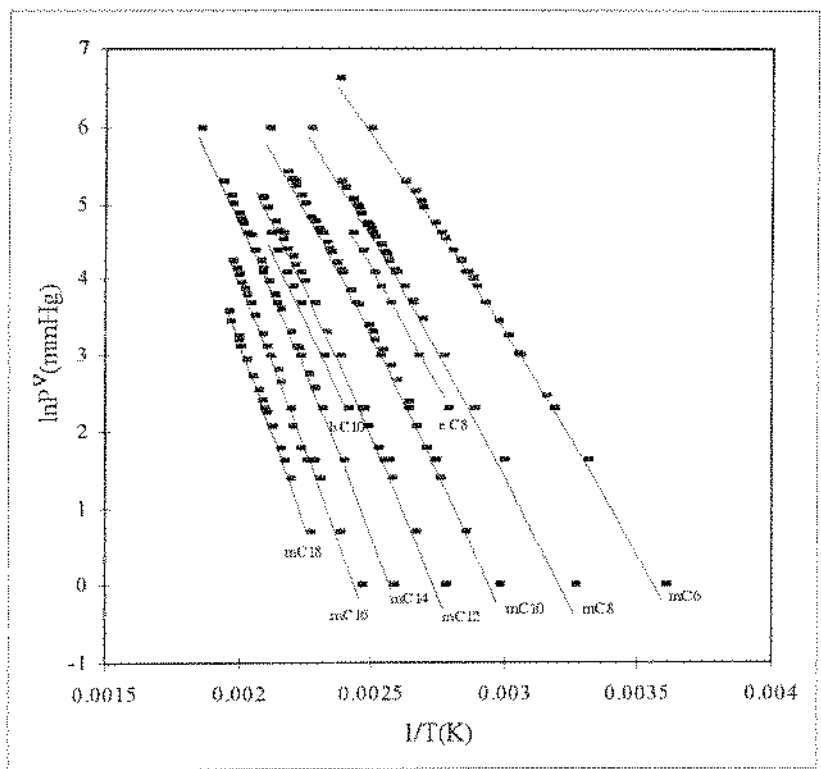


Figura 5.1.3.1 Pressão de vapor de ésteres graxos saturados em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas.

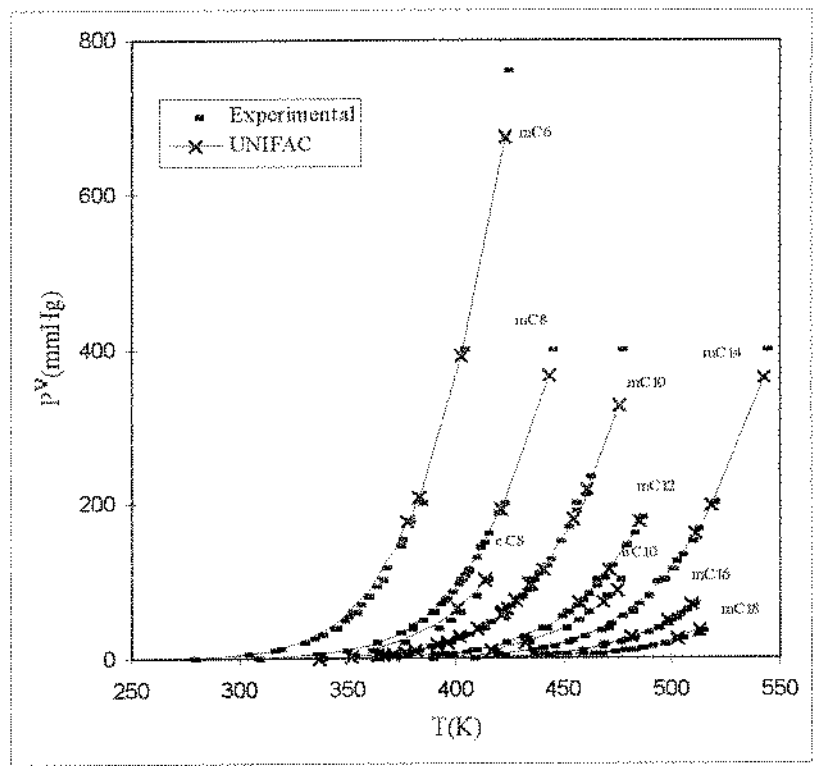


Figura 5.1.3.2 Pressão de vapor de ésteres graxos vs temperatura. Pontos experimentais e calculados.

Comparando-se os resultados de metil-ésteres obtidos neste trabalho com os resultados calculados pela equação de Antoine (apresentada em ROSE & SUPINA, 1961), verifica-se que embora os desvios médios sejam maiores no primeiro caso, na ordem de grandeza não são altos, além de apresentar a vantagem de generalidade do método e de seu potencial de emprego para fins preditivos (vide **Tabela 5.1.3.3**).

Tabela 5.1.3.3 Desvios percentuais médios calculados pela equação de Antoine e pelos parâmetros UNIFAC ajustados neste trabalho (%)

Metil Éster	Antoine *	UNIFAC novos parâmetros *
m/Caprato	0,38	2,90
m/Caproato	0,87	2,89
m/Caprilato	0,19	2,94
m/Laureato	0,17	1,69
m/Palmitato	1,23	3,33
m/Miristato	0,61	1,94
m/Estearato	2,11	5,68

(*) calculados conforme equação (5.1.1)

Retornando à **Tabela 5.1.3.1**, percebe-se que o modelo não apresentou uma boa correlação dos dados experimentais para a maioria dos propil-ésteres, butil e etil ésteres. Porém, analisando-se o gráfico mostrado na **Figura 5.1.3.3**, onde são representados os pontos experimentais e calculados, verifica-se que o modelo parece ser uma boa ferramenta preditiva na ausência de dados experimentais, pois descreve com razoável aproximação o comportamento destes compostos.

É importante notar que também para os propil-ésteres os desvios se concentraram na região de pressões mais altas (**Figura 5.1.3.4**) e os compostos que apresentaram maior desvio (vide **Tabela 5.1.3.1**) são os que abrangem esta faixa de pressões.

Comparando as curvas dos gráficos de $\ln P^V$ (mmHg) versus $1/T$ (K) de todos os compostos estudados neste trabalho percebe-se que o modelo representa e prediz com boa aproximação os dados experimentais, excetuando os pontos de alta pressão ou de pressões muito baixas.

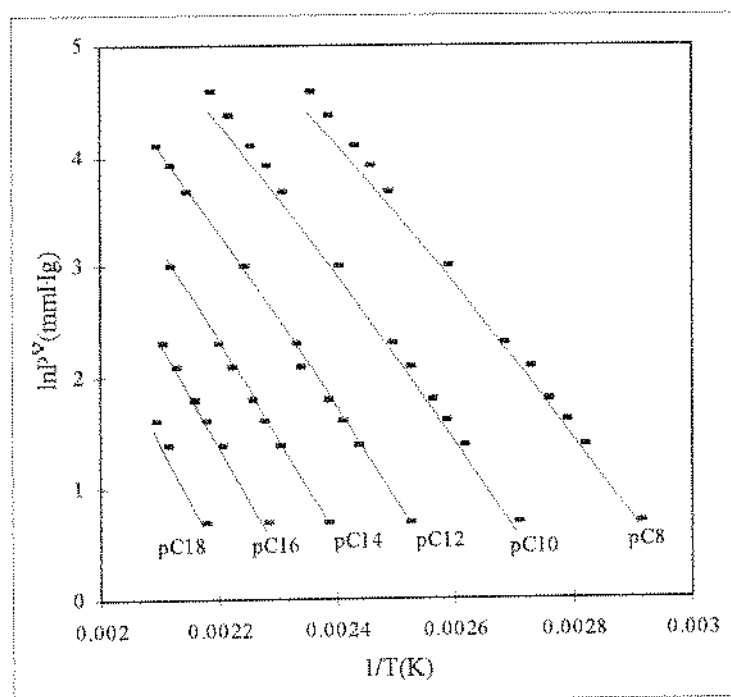


Figura 5.1.3.3 Pressão de vapor de propil-ésteres graxos em função da temperatura. Pontos experimentais e curvas preditas.

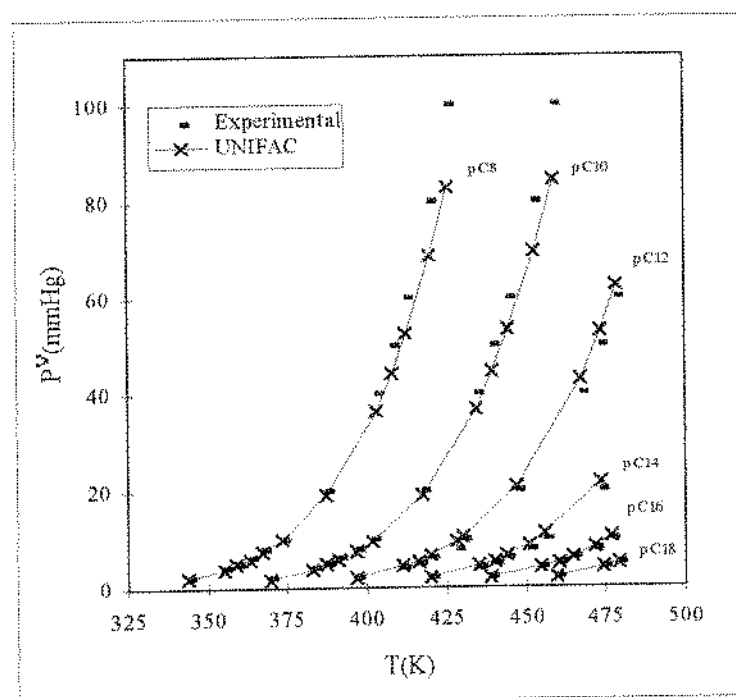


Figura 5.1.3.4 Pressão de vapor de propil-ésteres graxos vs temperatura. Pontos experimentais e calculados.

5.1.4. Ésteres Graxos Insaturados

A Figura 5.1.4.1 apresenta curvas de pressão de vapor preditas pelo UNIFAC para alguns metil-ésteres e seus respectivos insaturados.

Visto que os dados experimentais apresentavam um comportamento não muito claro com respeito à presença de uma segunda dupla ligação na molécula e como o ajuste dos parâmetros foi baseado unicamente nestes pontos, optou-se também por apresentar a predição da pressão de vapor para outros metil-ésteres insaturados.

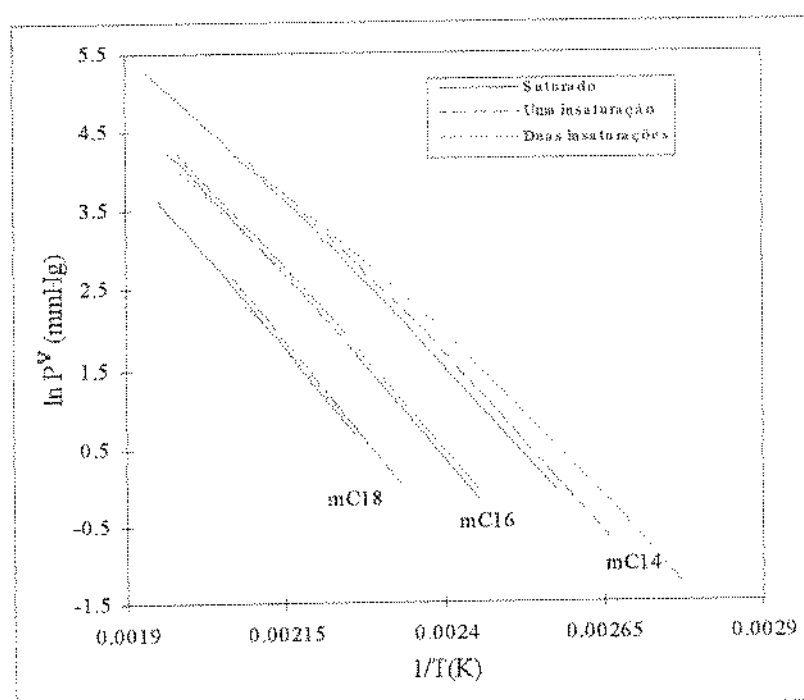


Figura 5.1.4.1 Curvas de pressão de vapor preditas pelo UNIFAC para alguns metil-ésteres e seus respectivos insaturados

Como se pode perceber, o modelo consegue predizer, com boa aproximação, o comportamento teórico atribuído à presença de duplas ligações na molécula, principalmente para metil-oleato, -palmitoleato e -miristoleato (mC18', mC16' e mC14'). A faixa de pressão em que foram medidos os dados experimentais varia de 1 à 15 mmHg para o metil-oleato e de 2 à 10 mmHg para o metil-linoleato e os desvios médios encontrados para esta variável foram, respectivamente, de 2,65 e 3,85%. Entretanto nota-se que os menores

desvios foram referentes aos dados experimentais fornecidos por SINGLETON (1968), os quais apresentaram uma média de 0,53% num total de 14 pontos.

É importante ressaltar que um maior número de pontos experimentais deveria ser determinado para os compostos com mais de uma dupla ligação. Para assim comparar os resultados e se necessário aprimorar o ajuste.

Finalizando os resultados referentes ao ajuste na pressão de vapor, a **Tabela 5.1.4.1** apresenta as faixas de pressão que resultaram no menor desvio médio para cada classe de compostos.

Tabela 5.1.4.1 Faixas de pressão para as quais o ajuste apresentou os menores desvios:

Classe Química	Pressão (mmHg)	$\Delta P^{s\%}$ médio (%)
Ácidos Graxos Saturados	0,001-760	2,48
Ácidos Graxos Insaturados	1-200	3,22
Ésteres Graxos Saturados	2-400	3,28
Ésteres Graxos Insaturados	1-15	2,78

5.2. EQUILÍBRIO DE FASES

Conforme HOLLÓ & LENGYEL (1960) e STAGE *et alii* (1962) as misturas de ácidos graxos saturados e insaturados tem um comportamento próximo da idealidade, ou seja, o coeficiente de atividade é próximo da unidade, apresentando um pequeno desvio negativo deste valor. Este comportamento também é esperado para as misturas de ésteres graxos a baixas pressões (ROSE & SUPINA, 1961).

Os resultados obtidos na descrição e predição dos dados de equilíbrio destes compostos são a seguir apresentados e discutidos, separadamente para cada classe, sob a forma de tabelas mostrando os desvios relativos (ou percentuais) e absolutos para cada mistura.

Optou-se por apresentar os desvios absolutos além dos relativos pois é sob esta forma que os resultados de ajuste são comumente apresentados pela bibliografia e sendo assim torna-se mais fácil a comparação entre os diversos métodos de predição e correlação: ASOG, Margules, vanLaar, Wilson, NRTL e UNIQUAC.

De maneira semelhante ao cálculo dos desvios percentuais médios na pressão de vapor, os desvios relativos são calculados pela seguinte equação:

$$\Delta \text{Var}\%_i = \frac{1}{N} \sum_j \left| \left(\text{Var}_{\text{calc}}^j - \text{Var}_{\text{exp}}^j \right) \cdot \frac{100}{\text{Var}_{\text{exp}}^j} \right|_i \quad (5.2.1)$$

onde Var_i é a variável estudada, pressão total ou composição da fase vapor, de cada mistura i de ácidos ou ésteres; N é o número total de pontos na mistura i ; e os subíndices "calc" e "exp" referem-se aos valores experimentais e calculados respectivamente.

Os desvios absolutos são calculados por:

$$\Delta Var_i^{abs} = \frac{1}{N} \sum_j \left| Var_{calc}^j - Var_{exp}^j \right|_i \quad (5.2.2)$$

onde os simbolos representam as mesmas variáveis descritas na equação anterior.

Além das tabelas são também apresentados alguns gráficos de equilíbrio mostrando os dados experimentais e calculadas de composição da fase vapor versus a composição da fase líquida. O montante total dos gráficos e os resultados ponto a ponto de cada sistema de equilíbrio estudado é apresentado em **Anexo I, II, III e IV**.

5.2.1 Ácidos Graxos Saturados

Como mostram os valores dos desvios apresentados na **Tabela 5.2.1.1**, basicamente para todos os sistema de equilíbrio estudados o modelo ajustado conseguiu correlacionar satisfatoriamente os dados experimentais.

Para os ácidos graxos saturados somente os sistemas constituídos por C16/C18 e C8/C10 a 3,6 mmHg não apresentaram bons resultados de pressão total, porém, como estes valores são bastante pequenos erros experimentais são mais prováveis e os erros relativos no ajuste maiores.

Para um dos sistema citados anteriormente (C16/C18), curiosamente os coeficientes de atividade experimentais, calculados usando a equação de Antoine para pressão de vapor, resultavam em valores superiores a 1, que, conforme já comentado, contradiz o comportamento sugerido pela bibliografia. (vide **Tabela 5.2.1.2**).

Tabela 5.2.1.1 Desvios médios percentuais encontrados para cada pressão em cada mistura de ácidos graxos saturados.

Mistura	Pressão experimental (mmHg)	$\Delta P^{abs} **$ (mmHg)	$\Delta P\% *$	$\Delta y^{abs} **$ (mol%)	$\Delta y\% *$
C6/C8	10	0,148	1,48	2,86	6,37
	30	0,491	1,63	1,95	4,69
	100	1,714	1,71	1,49	4,16
C8/C10	3,6	0,375	10,40	2,25	5,06
	20	0,202	1,01	0,73	1,66
	100	1,036	1,03	0,37	1,09
C10/C12	3,6	0,117	2,54	1,80	3,12
	20	0,462	1,73	0,92	1,61
	100	2,361	2,62	0,48	1,77
C12/C14	2,8	0,070	2,22	1,65	3,05
	10	0,255	1,86	1,25	1,91
	50	0,173	0,63	0,15	0,94
C14/C16	2,8	0,059	1,83	1,09	1,67
	10	0,092	0,92	0,13	0,19
	50	0,128	0,23	0,06	0,23
C16/C18	5	1,175	23,51	0,60	1,37

(*) calculado conforme equação (5.2.1)

(**) calculado conforme equação (5.2.2)

Tabela 5.2.1.2 Coeficiente de atividade calculados usando os dados experimentais e a equação de Antoine para a mistura de ácidos saturados C16/C18 à 5 mmHg:

x_1 (exp)	y_1 (exp)	T exp (K)	Pressão de vapor 1 (mmHg)	Pressão de vapor 2 (mmHg)	γ_1 (exp)	γ_2 (exp)
0,101	0,201	480,55	8,4489	3,6439	1,1777	1,2195
0,140	0,268	479,05	7,8903	3,3837	1,2130	1,2577
0,183	0,346	478,15	7,5706	3,2356	1,2487	1,2369
0,250	0,440	476,55	7,0301	2,9863	1,2517	1,2501
0,316	0,524	474,85	6,4928	2,7401	1,2769	1,2698
0,473	0,696	471,15	5,4454	2,2650	1,3511	1,2734
0,530	0,743	470,05	5,1639	2,1386	1,3574	1,2784
0,692	0,857	466,45	4,3291	1,7672	1,4303	1,3136
0,916	0,970	462,05	3,4707	1,3914	1,5255	1,2833

É interessante notar que os valores de coeficiente de atividade informados pelo autor (HOLLÓ & LENGYEL, 1960) são inferiores a 1. Portanto, acredita-se que há um conflito

nos dados experimentais de pressão de vapor destes compostos, ou seja os dados experimentais utilizados neste trabalho parecem não representar a mesma curva de pressão de vapor em função da temperatura que os utilizados pelo autor acima citado. Em HOLLÓ & LENGYEL (1960) não são apresentados os dados experimentais de pressão de vapor e a fonte bibliográfica mencionada pelo autor não está disponível para averiguar o possível conflito de dados.

A **Tabela 5.2.1.3** apresenta as pressões de vapor calculadas pelo modelo UNIFAC conforme proposto neste trabalho, assim como a composição da fase vapor, as pressões totais e os coeficientes de atividade calculados para o sistema C16/C18 à 5 mmHg. Como se pode perceber os pontos preditos descrevem o comportamento conforme sugerido na bibliografia.

Tabela 5.2.1.3 Propriedades de equilíbrio calculadas pelo modelo UNIFAC para a mistura de ácidos saturados C16/C18 à 5 mmHg:

x1 (exp)	y1 (exp)	T exp (K)	y1 (calc)	Pressão Total (mmHg)	Pressão de vapor 1 (mmHg)	Pressão de vapor 2 (mmHg)	γ_1 (calc)	γ_2 (calc)
0,101	0,201	480,55	0,208	4,14	8,5627	3,6485	0,9987	0,99998
0,140	0,268	479,05	0,277	4,02	7,9829	3,3820	0,9988	0,99997
0,183	0,346	478,15	0,346	4,03	7,6517	3,2305	0,9989	0,99995
0,250	0,440	476,55	0,443	4,00	7,0922	2,9759	0,9991	0,99991
0,316	0,524	474,85	0,526	3,93	6,5372	2,7248	0,9993	0,99985
0,473	0,696	471,15	0,686	3,76	5,4584	2,2419	0,9996	0,99967
0,530	0,743	470,05	0,734	3,71	5,1693	2,1138	0,9997	0,99958
0,692	0,857	466,45	0,848	3,52	4,3146	1,7384	0,9998	0,99931
0,916	0,970	462,05	0,965	3,26	3,4401	1,3607	0,9999	0,99883

Analisando o gráfico apresentado na **Figura 5.2.1.1** onde são traçadas as curvas experimental, calculada e supondo um comportamento ideal (γ igual a 1), para este sistema verifica-se que as curvas são extremamente próximas e que o sistema aproxima-se muito do ideal.

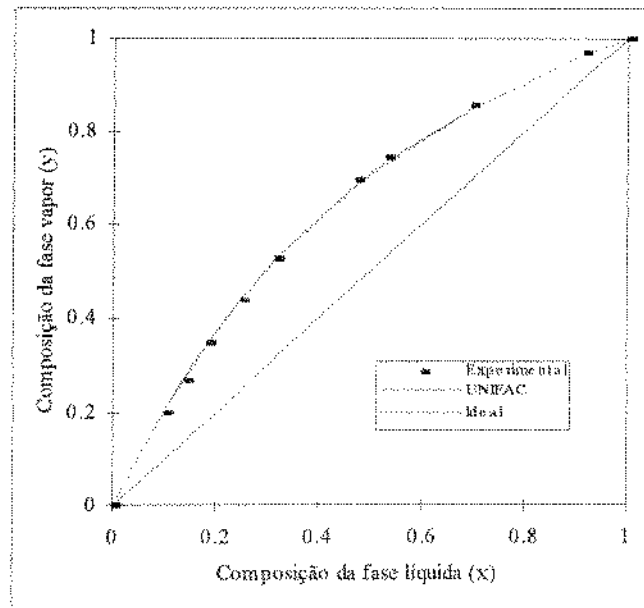


Figura 5.2.1.1 Diagrama de equilíbrio da mistura C16/C18 à 5mmHg. Pontos experimentais, curva predita pelo UNIFAC e curva ideal.

Para os demais sistemas estudados, referente aos ácidos graxos saturados, o cálculo dos dados de equilíbrio pelo modelo UNIFAC representam com grande sucesso os dados experimentais. A proximidade entre os dados experimentais, o comportamento ideal e o descrito pelo modelo UNIFAC se mantém, mas para pressões mais elevadas o modelo ajustado descreve melhor o comportamento observado experimentalmente (vide **Figura 5.2.1.2** e figuras em **Anexo II**).

Esta proximidade entre o comportamento descrito pela Lei de Raoult e aquele descrito pelo modelo UNIFAC pode desfavorecer o emprego deste último dada a sua complexidade. Porém, os processos de destilação destes compostos sempre envolvem misturas multicomponentes e na maioria dos casos os ácidos presentes não são unicamente homólogos adjacentes, podendo então apresentar um desvio pouco mais significativo da idealidade. E ainda, no projeto e simulação destes processos, onde seja exigida uma maior precisão de resultados, o uso do modelo UNIFAC parece ser mais indicado. Deve-se lembrar que no cálculo de um processo de separação envolvendo vários estágios, erros no equilíbrio de fases, mesmo que pequenos, tem um efeito cumulativo, podendo assim afetar de forma significativa no resultado final do projeto.

Outra vantagem do modelo UNIFAC é que para as misturas que contém os ácidos C20 e/ou C22 e outros para os quais a equação de Antoine não apresentou bons resultados na descrição da pressão de vapor, o modelo UNIFAC ajustado se apresenta mais indicado. Em PRAUSNITZ *et alii* (1980) comenta-se que o sucesso de um modelo preditivo empregado a misturas multicomponentes está diretamente ligado ao seu sucesso na correlação de dados binários de uma mistura do mesmo tipo e no caso dos compostos aqui estudados é bastante perceptível o resultado positivo do ajuste.

Deve-se observar ainda, que o coeficiente de atividade em alguns casos apresentou um mínimo de 0,95 , aproximando-se deste valor nas situações de maior diluição e do valor unitário em concentrações mais elevadas.

Por fim, comparando os resultados aqui obtidos para os ácidos graxos saturados (Tabela 5.2.1.4), com os obtidos pelos demais modelos de equilíbrio líquido vapor apresentados em RALEV & DOBRUDJALIEV (1982). Percebe-se que o modelo UNIFAC prediz com semelhante confiabilidade o comportamento líquido-vapor destas misturas e em alguns casos apresenta uma maior precisão nos resultados mesmo quando comparado a modelos mais específicos de predição. É importante salientar que o autor acima mencionado utilizou o mesmo banco de dados deste trabalho.

Tabela 5.2.1.4 Comparação dos desvios absolutos médios obtidos em composição da fase vapor (mol %) para cada conjunto de sistemas, calculados por diferentes modelos (*):

Mistura	Margules	van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC	ASOG	UNIFAC
C6/C8	1,07	0,88	0,99	0,99	0,96	1,14	2,10
C8/C10	0,99	0,59	0,98	1,08	1,11	1,22	1,12
C10/C12	2,14	0,54	1,99	2,16	2,14	1,07	1,22
C12/C14	2,64	1,32	2,45	2,55	2,70	1,21	1,15
C14/C16	1,53	1,76	1,48	1,49	1,48	1,26	0,44

(*) calculado conforme equação (5.2.2)

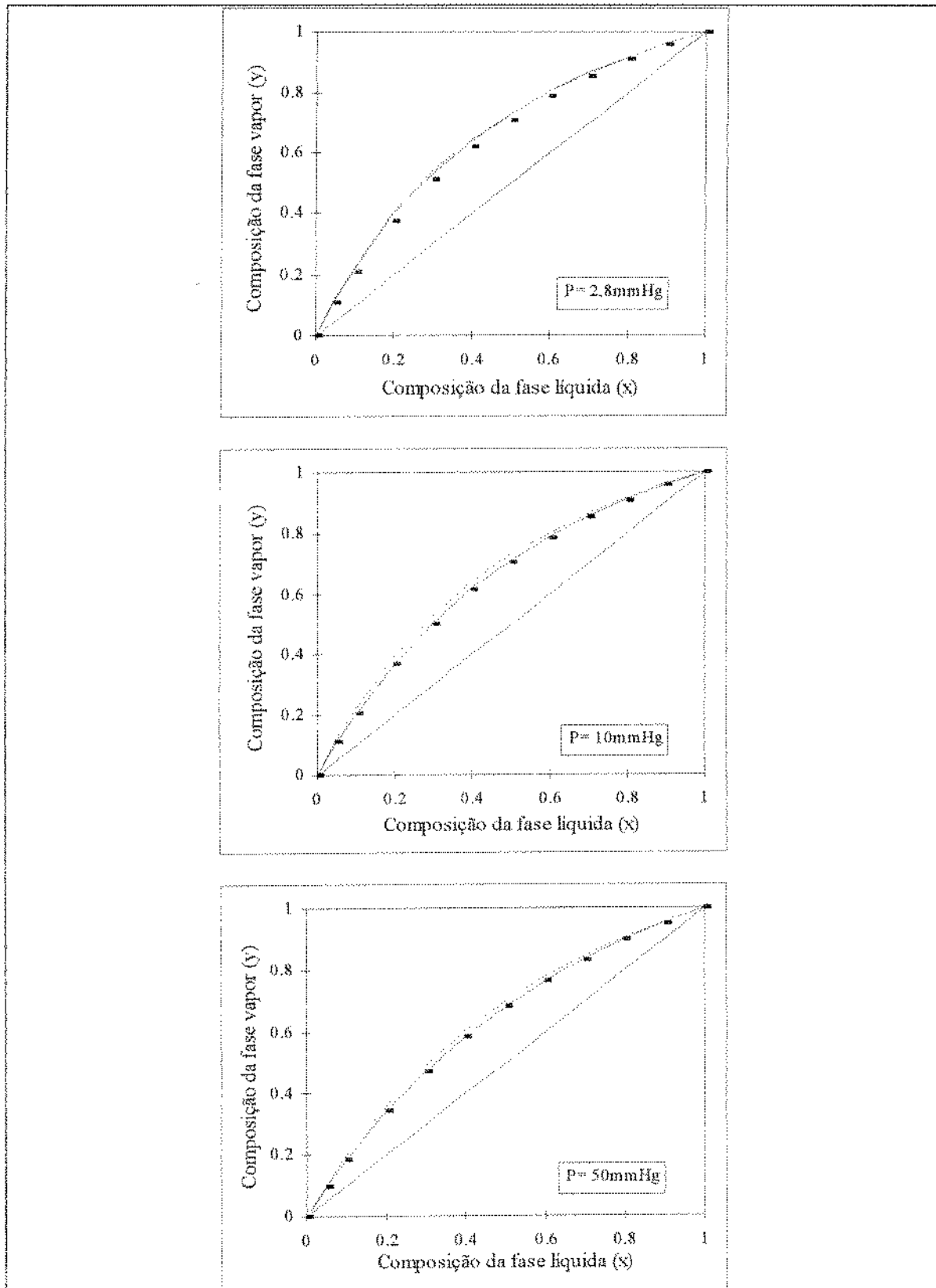


Figura 5.2.1.2 Diagramas de equilíbrio para a mistura de C14/C16 à diferentes pressões. Pontos experimentais, curva predita pelo UNIFAC (contínua) e curva ideal (tracejada)

5.2.2 Ácidos Graxos Insaturados

Os resultados obtidos para os ácidos graxos insaturados apresentam-se representados na **Tabela 5.2.2.1** na forma de desvios percentuais e absolutos calculados conforme as equações (5.2.1) e (5.2.2), porém são apresentadas além das médias os resultados pontuais.

Tabela 5.2.2.1 Desvio médio percentual e absoluto encontrado para a mistura ácido palmítico/ácido oleico a pressão de 5mmHg:

x (exp)	y (exp)	T exp (K)	$\Delta P\%$	ΔP^{abs} (mmHg)	$\Delta y\%$	Δy^{abs} (mol %)
0,084	0,176	480,35	-0,01	0,00035	12,75	2,24
0,167	0,315	478,15	-3,49	0,174827	10,04	3,16
0,303	0,514	474,65	-9,76	0,488375	10,54	5,42
0,350	0,576	473,55	-11,68	0,584071	11,05	6,36
0,535	0,750	469,75	-17,93	0,896766	8,35	6,26
0,676	0,844	466,95	-23,16	1,158429	5,78	4,87
0,833	0,934	463,85	-29,46	1,473103	3,79	3,54
0,931	0,980	462,15	-32,70	1,635130	2,22	2,17
Média			16,0	0,801379	19,8	4,26

Como se pode observar, o modelo UNIFAC ajustado não representou satisfatoriamente os dados experimentais.

Particularmente para este sistema, o ajuste realizado pelos programas desenvolvidos, apresentam alguns problemas, pois o mínimo valor calculado na função objetivo resultava na descrição de um comportamento azeotrópico para a curva de equilíbrio. Tal comportamento não ocorre pois o sistema aproxima-se da idealidade (HOLLÓ & LENGTEL, 1960). Portanto, o ajuste teve de ser efetuado de forma diferente, impondo um comportamento de não azeotropia durante a minimização da função

O processo de ajuste foi acompanhado por planilhas eletrônicas, através das quais construiu-se um gráfico ilustrando o comportamento de equilíbrio experimental e calculado deste sistema. Assim, durante o ajuste se podia ter uma análise visual e o controle da curva calculada, evitando o comportamento azeotrópico.

Para melhorar este ajuste, foram testadas modificações no termo função da estrutura do grupo CH=CH na equação da pressão de vapor (3.2.5). Foram avaliadas várias expressões e a que resultou no melhor ajuste foi a apresentada na Tabela 3.2.1. Também testaram-se as modificações sugeridas por WEIDLICH & GMEHLING (1987), LARSEN *et alii* (1987) e GMEHLING *et alii* (1993), no termo residual do UNIFAC, porém as diferenças no resultado final do ajuste não foram tão significativas quanto as anteriores.

Conforme já mencionado, mesmo assim, os resultados obtidos não representam quantitativamente os dados experimentais. De todo modo, esta foi a maior aproximação conseguida pelo ajuste para os resultados de equilíbrio sem prejudicar a correlação nos dados de pressão de vapor. Entretanto, avaliando-se os dados experimentais verificou-se que os coeficientes de atividade calculados por estes resultavam em valores superiores a um (vide Tabela 5.2.2.2).

Tabela 5.2.2.2 Coeficiente de atividade calculado usando os dados experimentais e a equação de Antoine para a mistura de ácidos insaturados C16/C18' a 5 mmHg:

x1 (exp)	y1 (exp)	T exp (K)	Pressão de vapor 1 (mmHg)	Pressão de vapor 2 (mmHg)	γ_1 (exp)	γ_2 (exp)
0,101	0,201	480,55	8,3725	4,8485	1,25125	0,92766
0,140	0,268	479,05	7,5706	4,3679	1,24575	0,94131
0,183	0,346	478,15	6,4320	3,6896	1,31868	0,94491
0,250	0,440	476,55	6,1064	3,4965	1,34752	0,93279
0,316	0,524	474,85	5,0893	2,8963	1,37726	0,92812
0,473	0,696	471,15	4,4375	2,5143	1,40677	0,95747
0,530	0,743	470,05	3,8019	2,1439	1,47455	0,92167
0,692	0,857	466,45	3,4884	1,9622	1,50874	0,73862

Assim como nos dados do sistema de ácidos graxos saturados C16/C18, fornecidos pelo mesmo autor HOLLÓ & LENGTEL (1960), aqui também é possível que haja uma diferença significativa entre os dados de pressão de vapor empregados pelos autores e aqueles disponíveis na literatura, utilizados no ajuste do modelo UNIFAC; ou então erros experimentais na pressão total.

Na **Figura 5.2.2.1** é apresentado o diagrama de equilíbrio da mistura em questão e neste são representadas as curvas experimental, calculada pelo modelo UNIFAC e calculada supondo a mistura ideal. Como se pode perceber é claro o afastamento positivo da idealidade nos pontos experimentais, como também a aproximação do modelo a este comportamento.

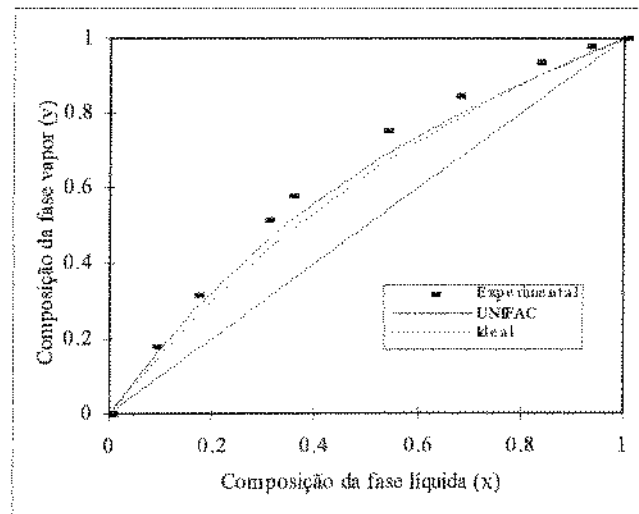


Figura 5.2.2.1: Diagrama de equilíbrio do sistema C16/C18' à 5mmHg. Pontos experimentais, curva calculada e curva ideal.

Segundo PRAUSNITZ *et alli* (1980) a confiabilidade de um modelo preditivo do equilíbrio de sistemas multicomponentes depende do sucesso no ajuste dos parâmetros para sistemas binários e, principalmente, na base de dados experimentais utilizada para tal ajuste. Sendo assim, é importante salientar que, como os dados de equilíbrio desta mistura são os únicos disponíveis que representam um sistema contendo ácidos graxos insaturados, seria necessária a determinação de outros dados experimentais do mesmo tipo para uma eventual checagem e aprimoramento do modelo.

5.2.3 Ésteres Graxos

No caso dos ésteres graxos, como mostra a **Tabela 5.2.3.1**, percebe-se que o modelo representou satisfatoriamente todos os dados experimentais de equilíbrio, excetuando-se algumas misturas onde os desvios na pressão total calculada foram altos. Porém, para alguns destes casos os valores fornecidos pelo artigo original (ROSE &

SUPINA, 1961) possivelmente apresentam erros tipográficos. Este fato pode ser verificado pela **Tabela I.3** de resultados encontradas no **Anexo I**.

Tabela 5.2.3.1 Desvios médios percentuais e absolutos encontrados para cada pressão em cada mistura de ésteres graxos.

Mistura	P exp (mmHg)	$\Delta P\%$ *	ΔP^{abs**} (mmHg)	$\Delta y\%$ *	Δy^{abs**} (mol%)
mCaproato/mCaprilato	20	3,61	0,7224	1,74	1,57
	30	2,33	0,7008	1,41	1,26
	40	1,40	0,5631	1,43	1,25
	50	1,36	0,6824	2,44	1,58
mCaprilato/mCaprato	30	1,98	0,5950	0,85	0,68
	40	1,93	0,7726	0,84	0,68
	50	2,27	1,1384	2,45	1,45
	100	3,18	3,1847	1,74	1,20
mCaprato/mLaureato	30	59,20	17,7607	0,89	0,73
	40	10,81	4,3245	0,43	0,37
	50	5,60	2,8009	1,05	0,84
	100	14,85	14,8567	1,08	0,69
mLaureato/mMiristato	30	0,89	0,2687	5,90	3,23
	40	1,12	0,4518	2,99	1,55
	50	1,14	0,5716	3,54	2,16
	100	1,51	1,5188	5,92	3,03
mMiristato/mPalmitato	30	2,21	0,6632	1,19	0,82
	40	0,89	0,3567	2,92	1,94
	50	0,66	0,3346	2,27	1,78
	100	0,42	0,4206	3,75	2,60
mPalmitato/mEstearato	30	4,32	1,2984	4,52	2,64

(*) Conforme equação (5.2.1)

(**) Conforme equação (5.2.2)

Pelas figuras mostradas a seguir, verifica-se que o modelo não só correlacionou bem os dados das misturas as quais continham pontos em toda a extensão da curva experimental de equilíbrio **Figura 5.2.3.1**, como também para as misturas que apresentavam poucos pontos experimentais (vide **Figura 5.2.3.2**), para as quais o modelo prediz o comportamento esperado (próximo da idealidade).

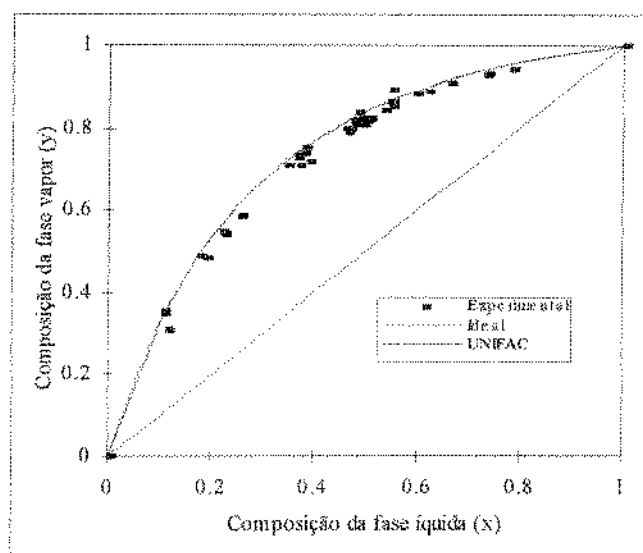


Figura 5.2.3.1 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-caproato/ metil-caprilato à 50 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.

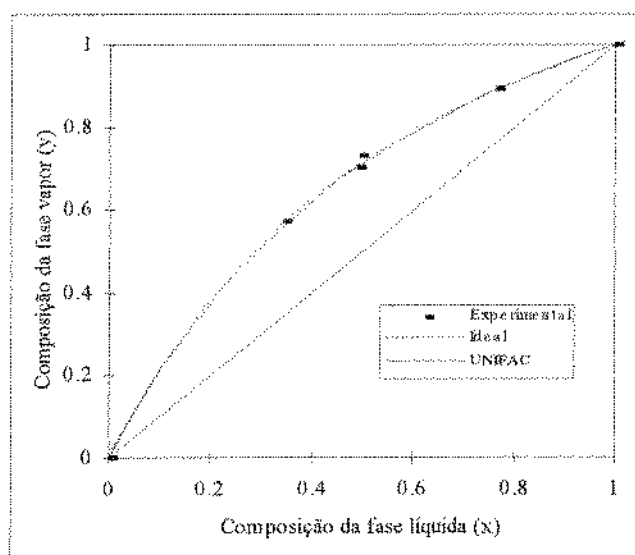


Figura 5.2.3.2 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-miristato/ metil-palmitato à 30 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.

Percebe-se também que as curvas descritas pelo modelo aproximam-se bastante do comportamento ideal, conforme já observado na literatura para misturas de ésteres graxos a baixas pressões (ROSE & SUPINA, 1961).

Este comportamento foi verificado para a quase totalidade dos sistemas estudados (vide Anexo IV) e de forma ainda mais nítida que no caso dos ácidos graxos saturados a baixas pressões, a predição das variáveis de equilíbrio pelo modelo UNIFAC ou

considerando a mistura ideal fornece resultados bem próximos, o que sugere a desvantagem da utilização do modelo para estas misturas binária. Porém, mesmo admitindo-se comportamento ideal para estas misturas, é importante ressaltar a vantagem genérica preditiva do modelo UNIFAC no cálculo da pressão de vapor, pois as equações de Antoine disponíveis não cobrem todos os prováveis ésteres obtidos a partir de uma mistura natural de ácidos graxos.

Ainda assim, em alguns casos de misturas binárias verifica-se que o modelo representou ligeiramente melhor os pontos experimentais (**Figura 5.2.3.3**).

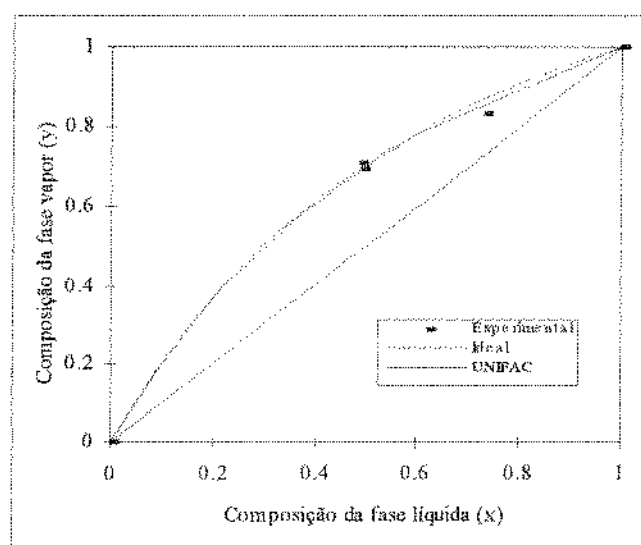


Figura 5.2.3.3 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-miristato/ metil-palmitato à 50 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.

Outro ponto importante observado entre as curvas ajustadas e as curvas traçadas considerando um comportamento ideal é que para algumas sistemas mostrados no **Anexo IV**, a primeira curva apresenta-se em posição ligeiramente superior à segunda. Esta diferença deve-se às diferenças nas pressões de vapor calculadas pelo modelo ou pela equação de Antoine (vide **Figura 5.2.3.4**).

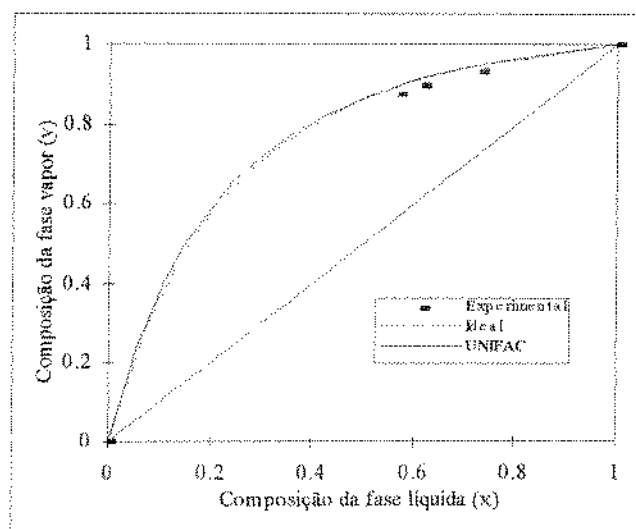


Figura 5.2.3.4 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-caproato/ metil-caprilato à 20 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC.

Com respeito as misturas de metil-Laureato/ metil-Miristato a pressões de 30 e 100 mmHg, que apresentaram os maiores desvios percentuais e absolutos na composição da fase vapor (Tabela 5.2.3.1) verifica-se, por uma análise gráfica das curvas de equilíbrio, a possível ocorrência de erros experimentais ou tipográficos no artigo original. (Figuras 5.2.3.5 e 5.2.3.6), sendo portanto, estes os responsáveis pelos altos valores apresentados na tabela.

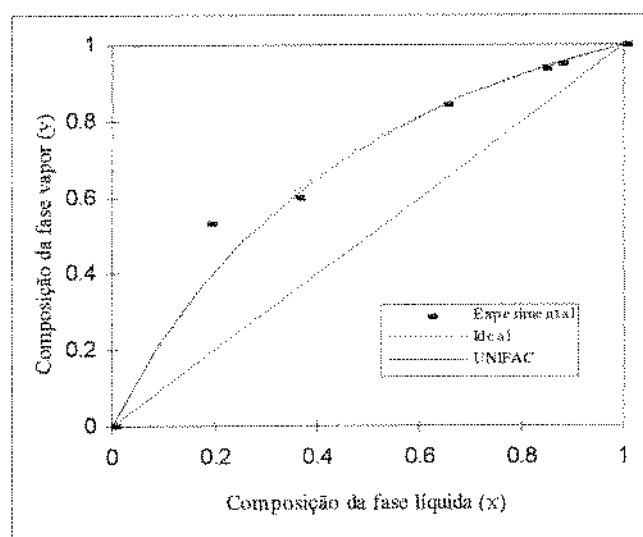


Figura 5.2.3.5 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-Laureato/ metil-Miristato à 30 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC

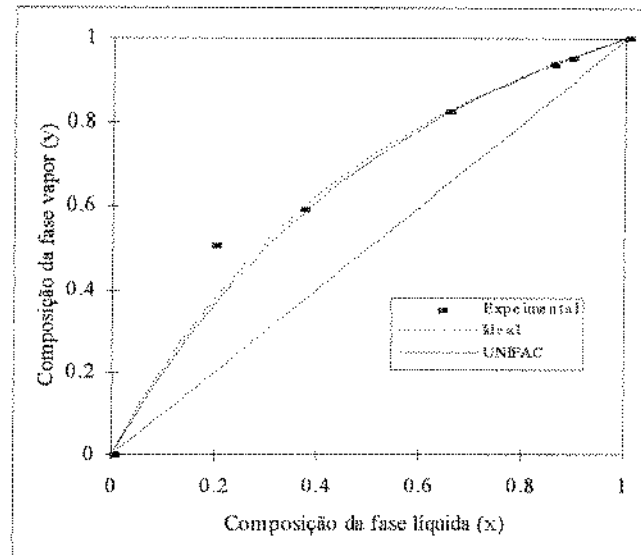


Figura 5.2.3.6 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-Laureato/ metil-Miristato à 100 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC

Para o sistema metil-Palmitato/metil-Estearato que também apresentou um desvio relativo elevado na composição da fase vapor, verifica-se pelo gráfico apresentado na **Figura 5.2.3.7**, que os pontos experimentais, além de serem poucos, situam-se fora do comportamento esperado, indicando uma possível ocorrência de erros em suas medidas.

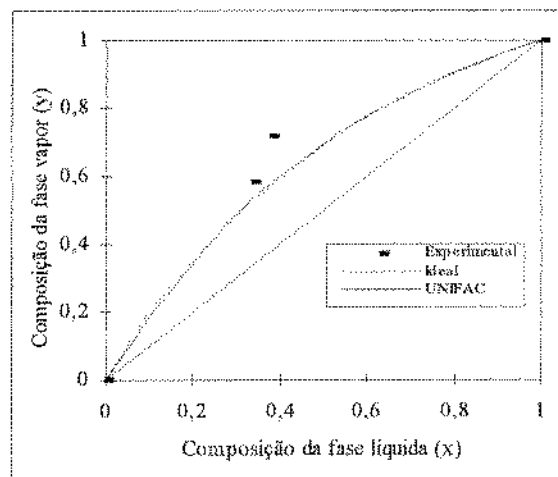


Figura 5.2.3.7 Diagrama de equilíbrio do sistema metil-Palmitato/ metil-Estearato à 30 mmHg. Pontos experimentais, curva ideal e curva predita pelo UNIFAC

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

6.1.1 Dentro da faixa de pressão abrangida nos processos de destilação de ácidos graxos e seus derivados ésteres, os novos parâmetros propostos para os modelos UNIFAC de pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor, revelaram resultados bastante satisfatórios. E no caso dos ácidos e metil-ésteres indicaram ser um modelo preditivo de boa confiabilidade.

6.1.2 Para os propil-, butil- e etil-ésteres, apesar do modelo não ter correlacionado tão bem os dados experimentais disponíveis de pressão de vapor, demonstrou ser uma boa ferramenta preditiva desta variável na ausência de um banco de dados mais extenso para compostos deste tipo.

6.1.3 Mesmo não sendo incluído no ajuste dos parâmetros, o comportamento predito das curvas de pressão de vapor de ácidos graxos poliinsaturados foram bastante próximos do sugerido pela bibliografia.

6.1.4 Apesar da escassez nos dados experimentais de ésteres graxos insaturados, o modelo UNIFAC conseguiu prever com bastante sucesso a pressão de vapor destes compostos, especialmente para os monoinsaturados. Porém, para os metil-ésteres poliinsaturados, mais pontos experimentais deveriam ser determinados para poder melhor avaliar o modelo.

6.1.5 Conforme já mencionado o modelo UNIFAC correlacionou com sucesso os dados experimentais de equilíbrio de ácidos graxos saturados e sendo assim, mesmo que estas misturas se aproximem do ideal, no caso de misturas com grande diversidade de

compostos e em que seja exigida uma maior precisão nos resultados , a utilização de um modelo preditivo confiável torna-se bastante útil.

6.1.6 Embora não correlacionando com grande sucesso os dados de equilíbrio do sistema contendo ácidos graxos insaturados, o modelo representou qualitativamente o comportamento desta mistura e devido ao possível conflito existente entre os dados experimentais de pressão de vapor utilizados na determinação experimental e no banco de dados deste trabalho, não se pode confirmar a inadequação do modelo na predição de propriedades de sistemas deste tipo.

6.1.7 No caso do uso do modelo UNIFAC na predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas de ésteres graxos saturados, mesmo que estas se aproximem muito de um comportamento ideal, deve-se ressaltar a vantagem genérica preditiva do modelo no cálculo de dados de pressão de vapor destes compostos.

6.2 SUGESTÕES

6.2.1 Estender o modelo de contribuição de grupos na predição de outras propriedades de processo destes compostos, como por exemplo viscosidade.

6.2.2 Ampliar o banco de dados acrescentando dados de pressão de vapor de glicerídeos e isopropil-ésteres e, assim, completar toda a gama de compostos de importância na indústria oleoquímica.

6.2.3 Avaliar o modelo proposto como um método preditivo na determinação das propriedades de equilíbrio de uma mistura multicomponente destes compostos.

6.2.4 Reproduzir experimentalmente os dados para os quais o modelo não obteve bons resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALY, G.; ASHOUR, I. Applicability of the Perturbed Hard Chain Equation of State for Simulation of Distillation Processes in the Oleochemical Industry. Part I: Separation of Fatty Acids Separation Science and Technology, S. l., v.22, n.7, p.955-974, jul. 1992.
- BONDI, A. Physical Properties of Molecular Liquids, Crystal and Glasses, New York: Wiley, 1968.
- BOUBLÍK, T.; FRIED, V.; HÁLA, E. The Vapour Pressure of Pure Substances (select values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region) 2ed Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1984 pag.irreg.
- BROCKMANN, R.; DEMMERING, G.; KREUTZER, U.; LINDEMANN, M.; PLACHENKA, J.; STEINBERNER, U. Fatty Acids Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5ed v.A10 Germany, 1987
- FORMO, M. W.; JUNGEMANN, E.; NORRIS, F.; SONNTAG, N. Bailey's Industrial Oil Fat Products 3ed New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons. 1979.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRUSNITZ, J. M. Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixture AIChE J., S.l., v.21, 1975
- FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC a group contribution method 1ed Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1977 pag.irreg.
- FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Correlation of Pure Component Gibbs Energy Using UNIFAC Group Contribution AIChE Journal, S.l., v.25, n.1, p.203-205, jan. 1979.

- GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution Revision and Extension 2 Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., S.l., v.21, p.159-165, jan 1982.
- GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILER, M. A modified UNIFAC model. 2 Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties Ind. Eng. Chem. Res., S.l., v.32, p.178-193, set. 1993.
- HOLLÓ, J.; LENGYEL, T. Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Fettäuren im Vakuum Fette Seifen Anstrichmittel, S.l., v.62, n.10, p. 913-918, jan 1960.
- JENSEN, T.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Pure-Component Vapor Pressure Using UNIFAC Group Contribution Ind. Eng. Chem. Fundam., S.l., v.20, n.3, p.239-246, mar. 1981.
- KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method; Yokyo, Kondansha, 1979, pag irreg.
- LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of equilibria and heats of mixin Ind. Eng. Chem. Res., S.l., v.26, p. 2274-2266, jun. 1987.
- LI, P.; MA, P.-Sh.; YI, Sh.-Zh.; ZHAO, zH.-G.; CONG, L.-Z. A new corresponding-States Group-Contribution for estimating vapor pressure of pure compounds Fluid Phase Equilibria, S.l., v.101, p.101-119, 1994.
- MARKLEI, K. S. Thechniques of Separation (Distillation, Salt Solubility, Low-Temperature Cristalization) In: MAHLER, H.R.; MARKLEI, K.S.; SCHLENK, H.; SCHOLFIELD, C.R.; SONNTAG, N.; SWERN, D.; WOODBINE, M. WOODFORD, F. P. Fatty Acids New York: Interscience Publishers, 1964 p.1983-2183 parte3 (Monographs on the Chemistry and Technology of Fats, Oils and Related Products).

- MARKLEI, K. S. Thermal Properties In: MARKLEI, K. S. Fatty Acids New York: Interscience Publishers, 1947 p.161-174 (Monographs on the Chemistry and Technology of Fats, Oils and Related Products).
- MARTINEZ, C. L. Avaliação de Métodos de Contribuição de Grupos para uso em cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor Campinas, SP, S.N., Tese Mestrado, FEQ, UNICAMP, 1992.
- MÜLLER, E.; STAGE, H. Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten dargestellt am Beispiel des Siedeverhaltens von Fettssäuren Berlin, Springer-Verlag, 1961 pag irreg.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization Comput J. S.I., n.7, p.308-313, 1965.
- POOL, W. O.; RALSTON, A. W. Boiling Points of n-Alkyl Acids Industrial and Engineering Chemistry, S.I., v.34, n.9, p.1104-1105, set. 1942.
- POTTS, R. H.; WHITE, F. B. Fractional Distillation of Fatty Acids American Oil Chemist's Society, S.I., v.30, n. 2, p.49-53, jan 1953.
- PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. F.; GRENS, E. A.; ECKERT, C. A. ; HSIEH, R.; O'CONNEL, J. P. Computer Calculation for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria New Jersey: Prentice-Hall, INC, 1980 pag. irreg.
- RALEV, N.; DOBRUDJALIEV, D. Prediction of vapor-liquid equilibrium of saturated high fatty acid using ASOG group-contribution method. Fluid Phase Equilibria, S.I., v.65, n.1, p.118-127, jun 1982
- REID, C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of Gases & Liquids 4ed Singapore: McGraw-Hill, 1988 pag. irreg.

- ROSE, A.; SUPINA, W. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl-Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids Journal of Chemical and Engineering Data S.I.,v6,n2,p 173-179 abr. 1961.
- SANDLER, S. I. Chemical and eEngineering Thermodynamics. 2ed New York: Wiley, 1989 pag irreg.
- SINGLETON, W. S. Properties of the Liquid State In: MARKLEI, K. S.; O'CONNOR, R. T.; SINGLETON, W. S.; SONNTAG, N.; GOLDBLATT, L. A.; COWAN, J. C. Fatty Acids New York: Interscience Publishers, 1968 p.3419-3454 parte5 (Monographs on the Chemistry and Technology of Fats, Oils and Related Products).
- SKJOLD-JORGENSEN,S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution Revision and Extension Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev ,S.I.,v.18,n.4,p.714-722, mai. 1979.
- SONNTAG, N. New Developmets in the Fatty Acids Industry in America JAOCS, S.I.,v.61,n.2,p.229-232, fev 1984.
- STAGE,H.; MÜLLER, E.; GEMMEKER, L.; NIEHL, K. Die destillative Trennung von ntürlicher und synthetischen Fettsäuren-Gemischen in Theoric und Praxis. Fette Seifen Anstrchmittel, S.I.,v64,n1,p 27-39,jan 1962.
- STAGE, H. Reinste Fettsäuren durch Fraktionniervverfahren mit ACV-Hochleistungskolonnen Fette Sefen Anstridchmittel, S.I.,v.73,n.2,p.76-87, jan 1971.
- STAGE, H. Die thermiche Beständigkeitder höheren Fettsäuren unter Destllatiosbedingungen ind die Folgerungen für die Auslegung swie apparative Gestaltung der Verdampfungseinrichtungen grosstechnischer Destillatonsanlagen für Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs I Eíngengangem, S.I.,n.20,p.160-167, out 1972.

- STAGE, H. Schonende destillative Zerlegung der Fettsäuren von Kokos-, Palmkern- und Palmöl unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit und des Umweltschutzes Fette Sifen Anstrichmittel, S.I.,v.77,n.174,p.383-389, out 1974.
- STAGE, H. Fatty Acid Fractionation by Column Distillation Purity, Energy Consumption and Operating Conditions JAOCS, S.I.,v.61,n.2,p.204-214, fev 1984.
- STAGE, H. Optimal Conditions for Fatty Acid Distillation and Fractionation in Relation to Energy Consumption Product Quality Yield and Environmental Load Fat Science Technology, S.I.,v.89,n.9,p.345-352, ag. 1987.
- STULL, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances ORGANIC COMPOUNDS Industrial and Engineering Chemistry, S.I.,v.39,n.4,p.517-535, abr. 1947.
- UNICHEMA INTERNATIONAL. Fatty Acid Data Book 2ed out.1987.
- WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A modified UNIFAC model. 1 Prediction of VLE, h^E and γ^∞ Ind. Eng. Chem Res., S.I., v.26, p. 1372-1381, mar. 1987.
- YAIR, O. B.; FREDENSLUND, A. Extension of the UNIFAC Group-Contribution Method for the Prediction of Pure-Component Vapor Pressure Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., S.I.,v.22,n.3,p.433-436, jan 1983.

Apêndice A

Tabela A.1: Parâmetros de interação UNIFAC, a_{nm} (K). Sendo as colunas referentes ao grupo n e as linhas referentes ao grupo m.*

Grupos	CH2	CH3	CH=CH	COOH	CH2COO
CH2	0	0	-597.792899919567	547.18346604593300	122.668992381
CH3	0	0	-597.792899919567	547.18346604593300	122.668992381
CH=CH	4236.880474669880	4236.880474669880	0	203.574134503200	-682.36314001712
COOH	693.42087481533200	693.42087481533200	869.909615185351	0	-
CH2COO	-3011.9361256549	-3011.9361256549	-1692.24476612284	-	0

* Para maior acuracidade nos valores calculado todos os dígitos devem ser utilizados.

Tabela A.2: Parâmetros para o cálculo de $\Delta g'_k$ (cal/mol)*.

Grupos	$A_{k,1}$	$A_{k,2}$	$A_{k,3}$	$A_{k,4}$
CH2	-153813.7787006720	-1414.87792547163	-0.14135602499500	226.56533615094800
CH3	20587.7523576802	2754.07104904135	1099.13975735328	4364.36521310997
CH=CH	-16394513.66565900	146576.82951631200	69.208768911152	-79525.178800319
COOH	1560333.0455484300	-90015.4513710068	-1100.5019733434	9165.7060791971
CH2COO	-1128167.5774812300	10594.6706324798	-8639.5341979643	-9982.9183645390

* Para maior acuracidade nos valores calculado todos os dígitos devem ser utilizados.

Tabela A.3: Parâmetros para o cálculo de $\Delta G''_i$ (cal/mol)*.

Grupos	$A_{k,5}$	$A_{k,6}$	$A_{k,7}$	$A_{k,8}$
CH=CH	165862.6865767210	16.826191554786	-0.006470513177	-
COOH	3526.54668699699	7.31518262739280	-	-
CH2COO	-2453.6296232822	6454.6461783199	-1489.7793635000	6452.7342912276

* Para maior acuracidade nos valores calculado todos os dígitos devem ser utilizados.

Apêndice B

Cálculo da pressão total e composição da fase vapor, pelo método UNIFAC de contribuição de grupos, de uma mistura de ácido palmítico ($x_1 = 0,084$) e ácido oleico ($x_2 = 0,916$) à temperatura de 480,35 K.

Componente 1 = Ácido Palmítico

Componente 2 = Ácido Oleico

B.1 Número de grupos

Grupo	Componente 1	Componente 2
CH ₂	14	14
CH ₃	1	1
CH=CH	-	1
COOH	1	1

B.2 Valores das constantes de volume e área de grupo de van der Walls

Grupo	R _k	Q _k
CH ₂	0,6744	0,540
CH ₃	0,9011	0,848
CH=CH	1,1167	0,867
COOH	1,3013	1,224

1 CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR

$$R \cdot T \cdot \ln(\phi_i^S \cdot P_i^S) = \sum_k v_k^i \cdot \Delta g_k + R \cdot T \cdot \sum_k v_k^i \cdot \ln \Gamma_k^i$$

1.1 Termo função energia livre de Gibbs. Cálculo de $\sum^k v_k^i \Delta g_k$

1.1.1 $\sum^k v_k^i \Delta g_k$

$$\Delta g_{CH_2}^* = A_{CH_2,1} / T + A_{CH_2,2} + A_{CH_2,3} \cdot T + A_{CH_2,4} \cdot \ln(T)$$

$$\Delta g_{CH_2}^* = (-153813,7787) / (480,35) + (-1414,877925) + (-0,141356025) \cdot (480,35) + 226,5653362 \cdot \ln(480,35)$$

$$\Delta g_{CH_2}^* = -404,0591$$

$$\Delta g_{CH_3}^* = A_{CH_3,1} / T + A_{CH_3,2} + A_{CH_3,3} \cdot T + A_{CH_3,4} \cdot \ln(T)$$

$$\Delta g_{CH_3}^* = 20587,75236 / (480,35) + 2754,071049 + 1099,139757 \cdot (480,35) + 4364,365213 \cdot \ln(480,35)$$

$$\Delta g_{CH_3}^* = 557716,552$$

$$\Delta g_{CH=CH}^* = A_{CH=CH,1} / T + A_{CH=CH,2} + A_{CH=CH,3} \cdot T + A_{CH=CH,4} \cdot \ln(T)$$

$$\Delta g_{CH=CH}^* = (-1,6E7) / (480,35) + (-146576,8295) + 69,20876891 \cdot (480,35) + (-79525,1788) \cdot \ln(480,35)$$

$$\Delta g_{CH=CH}^* = -345338,498$$

$$\Delta g_{COOH}^* = A_{COOH,1} / T + A_{COOH,2} + A_{COOH,3} \cdot T + A_{COOH,4} \cdot \ln(T)$$

$$\Delta g_{COOH}^* = 1560333,046 / (480,35) + (-90015,45137) + (-1100,501973) \cdot (480,35) + 9165,706079 \cdot \ln(480,35)$$

$$\Delta g_{COOH}^* = -558799,459$$

1.1.2 $\Delta G^* = \sum^k \sum^j v_{kj}^i \Delta g_{kj}^*$

$$\Delta g_{CH=CH,j}^* = A_{CH=CH,5} + A_{CH=CH,6} \cdot T + A_{CH=CH,7} \cdot T^2$$

$$\Delta g_{CH=CH,j}^* = 165862,6866 + 16,82619155 (480,35) + (-0,006470515) \cdot (480,35)^2$$

$$\Delta g_{CH=CH,j}^* = 172452,166$$

$$\Delta g_{COOH,j}^* = (A_{COOH,5} + A_{COOH,6} \cdot T) / v_{COOH}$$

$$\Delta g_{COOH,j}^* = (3526,546687 + 7,315182627 (480,35)) / 16 \quad (\text{componente 1})$$

$$\Delta g''_{\text{COOH},j} = (3526,546687 + 7,315182627 (480,35)) / 18 \quad (\text{componente 2})$$

$$\Delta g''_{\text{COOH},j} = 440,024666 \quad (\text{componente 1})$$

$$\Delta g''_{\text{COOH},j} = 391,133037 \quad (\text{componente 2})$$

Com os valores calculados anteriormente, tem-se que a equação 1.2 representada abaixo, resulta para cada componente em:

$$\sum^k v_k^i \Delta g_k = \sum^k v_k^i \Delta g'_k + \sum^k \sum^j v_{kj}^i \Delta g''_{kj}$$

Componente 1:

$$\sum^k v_k^i \Delta g_k = [(v_{\text{CH}_2}^1 \cdot \Delta g'_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3}^1 \cdot \Delta g'_{\text{CH}_3} + v_{\text{COOH}}^1 \cdot \Delta g'_{\text{COOH}}) + (v_{\text{COOH}}^1 \cdot \Delta g''_{\text{COOH}})] / R \cdot T$$

$$\sum^k v_k^i \Delta g_k = [(14 \cdot (-404,1588) + 1 \cdot (557605,738) + 1 \cdot (-558690,6405)) + (1 \cdot (439,9789465))] / 1,987 \cdot 480,35$$

$$\sum^k v_k^i \Delta g_k = -6,6003188$$

Componente 2:

$$\sum^k v_k^i \Delta g_k = [(v_{\text{CH}_2}^1 \cdot \Delta g'_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3}^1 \cdot \Delta g'_{\text{CH}_3} + v_{\text{CH=CH}}^1 \cdot \Delta g'_{\text{CH=CH}} + v_{\text{COOH}}^1 \cdot \Delta g'_{\text{COOH}}) + (v_{\text{COOH}}^1 \cdot \Delta g''_{\text{COOH}} + v_{\text{CH=CH}}^1 \cdot \Delta g'_{\text{CH=CH}})] / R \cdot T$$

$$\sum^k v_k^i \Delta g_k = [(14 \cdot (-404,1588) + 1 \cdot (557605,738) + 1 \cdot (-277049,6294) + 1 \cdot (-558690,6405)) + (1 \cdot (391,0923969) + 1 \cdot (172451,1051))] / 1,987 \cdot 480,35$$

$$\sum^k v_k^i \Delta g_k = -7,10642687$$

1.2 Termo UNIFAC de contribuição de grupos. Cálculo de $\sum^k v_k^i \ln \Gamma_k^i$

1.2.1 Cálculo da área de superfície de grupo (θ_m)

Componete 1

$$\theta_{\text{CH}_2} = v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} / (v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}})$$

$$\theta_{\text{CH}_2} = 14 \cdot 0,540 / (14 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 1,224)$$

$$\theta_{\text{CH}_2} = 0,78488$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} / (v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}})$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = 1 \cdot 0,848 / (14 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 1,224)$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = 0,0881$$

$$\theta_{\text{COOH}} = v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}} / (v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}})$$

$$\theta_{\text{COOH}} = 1 \cdot 1,224 / (14 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 1,224)$$

$$\theta_{\text{COOH}} = 0,12707$$

Componete 2

$$\theta_{\text{CH}_2} = v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} / (v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{CH=CH}} \cdot Q_{\text{CH=CH}} + v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}})$$

$$\theta_{\text{CH}_2} = 14 \cdot 0,540 / (14 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 0,867 + 1 \cdot 1,224)$$

$$\theta_{\text{CH}_2} = 0,720069$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} / (v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{CH=CH}} \cdot Q_{\text{CH=CH}} + v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}})$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = 1 \cdot 0,848 / (14 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 0,867 + 1 \cdot 1,224)$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = 0,08077$$

$$\theta_{\text{CH=CH}} = v_{\text{CH=CH}} \cdot Q_{\text{CH=CH}} / (v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{CH=CH}} \cdot Q_{\text{CH=CH}} + v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}})$$

$$\theta_{\text{CH=CH}} = 1 \cdot 0,867 / (14 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 0,867 + 1 \cdot 1,224)$$

$$\theta_{\text{CH=CH}} = 0,08259$$

$$\theta_{\text{COOH}} = v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}} / (v_{\text{CH}_2} \cdot Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3} \cdot Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{CH=CH}} \cdot Q_{\text{CH=CH}} + v_{\text{COOH}} \cdot Q_{\text{COOH}})$$

$$\theta_{\text{COOH}} = 1 \cdot 1,224 / (14 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 0,867 + 1 \cdot 1,224)$$

$$\theta_{\text{COOH}} = 0,116583$$

1.2.2 Cálculo dos parâmetros UNIFAC, função da temperatura (Ψ_{mn}) relacionados aos parâmetros ajustados

a_{mn} :

$$\Psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} = \exp(-a_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} / T) = \exp(-0,00 / 480,35) = 1$$

$$\Psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = \exp(-a_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} / T) = \exp(-0,00 / 480,35) = 1$$

$$\Psi_{\text{CH}_2, \text{CH=CH}} = \exp(-a_{\text{CH}_2, \text{CH=CH}} / T) = \exp(-4236,880475 / 480,35) = 0,00014769$$

$$\Psi_{\text{CH}_2, \text{COOH}} = \exp(-a_{\text{CH}_2, \text{COOH}} / T) = \exp(-693,4208748 / 480,35) = 0,23608244$$

$$\Psi_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = \exp(-a_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} / T) = \exp(-0,00 / 480,35) = 1$$

$$\Psi_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} = \exp(-a_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} / T) = \exp(-0,00 / 480,35) = 1$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{CH_3,CH-CH} &= \exp(-a_{CH_3,CH-CH}/T) = \exp(-4236,880475 / 480,35) = 0,00014769 \\
\Psi_{CH_3,COOH} &= \exp(-a_{CH_3,COOH}/T) = \exp(-693,4208748 / 480,35) = 0,23608244 \\
\Psi_{CH-CH,CH_2} &= \exp(-a_{CH-CH,CH_2}/T) = \exp(-(-598) / 480,35) = 3,47117943 \\
\Psi_{CH-CH,CH_3} &= \exp(-a_{CH-CH,CH_3}/T) = \exp(-(-598) / 480,35) = 3,47117943 \\
\Psi_{CH-CH,CH-CH} &= \exp(-a_{CH-CH,CH-CH}/T) = \exp(-0,00 / 480,35) = 1 \\
\Psi_{CH-CH,COOH} &= \exp(-a_{CH-CH,COOH}/T) = \exp(-869,9096152 / 480,35) = 0,16349201 \\
\Psi_{COOH,CH_2} &= \exp(-a_{COOH,CH_2}/T) = \exp(-547,183466 / 480,35) = 0,32009581 \\
\Psi_{COOH,CH_3} &= \exp(-a_{COOH,CH_3}/T) = \exp(-547,183466 / 480,35) = 0,32009581 \\
\Psi_{COOH,CH-CH} &= \exp(-a_{COOH,CH-CH}/T) = \exp(-203,5741345 / 480,35) = 0,654552321 \\
\Psi_{COOH,COOH} &= \exp(-a_{COOH,COOH}/T) = \exp(-0,00 / 480,35) = 1
\end{aligned}$$

Componente 1

$$\ln \Gamma_{CH_2} = Q_{CH_2} [1 - \ln(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) + (\theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) + (\theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2})]]$$

$$\ln \Gamma_{CH_3} = Q_{CH_3} [1 - \ln(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) + (\theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) + (\theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3})]]$$

$$\ln \Gamma_{COOH} = Q_{COOH} [1 - \ln(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,COOH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,COOH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,COOH}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,COOH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,COOH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,COOH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,COOH}) + (\theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,COOH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,COOH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,COOH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,COOH}) + (\theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,COOH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,COOH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,COOH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,COOH})]]$$

Substituindo os respectivos valores das variáveis nas equações anteriores tem-se que:

$$\ln \Gamma_{CH_2} = 0,0242119$$

$$\ln \Gamma_{CH_3} = 0,03802165$$

$$\ln \Gamma_{COOH} = 1,7281214$$

O termo UNIFAC de contribuição de grupos para o componente 1 resulta em:

$$RT \sum_k^k v_k^i \ln \Gamma_k^i = (v_{CH_2} \cdot \ln \Gamma_{CH_2} + v_{CH_3} \cdot \ln \Gamma_{CH_3} + v_{COOH} \cdot \ln \Gamma_{COOH})$$

$$RT \sum_k^k v_k^i \ln \Gamma_k^i = (14 \cdot (0,0242119) + 1 \cdot (0,03802165) + 1 \cdot (1,7281214))$$

$$RT \sum_k^k v_k^i \ln \Gamma_k^i = 2,1051096$$

Componente 2

$$\ln \Gamma_{CH_2} = Q_{CH_2} [1 - \ln(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) + (\theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) + (\theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) + (\theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2})]]$$

$$\ln \Gamma_{CH_3} = Q_{CH_3} [1 - \ln(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) + (\theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) + (\theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) + (\theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3})]]$$

$$\ln \Gamma_{CH-CH} = Q_{CH-CH} [1 - \ln(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH-CH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH-CH} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH-CH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH-CH}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH-CH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH-CH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH-CH} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH-CH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH-CH}) + (\theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH-CH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH-CH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH-CH} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH-CH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH-CH}) + (\theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH-CH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH-CH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH-CH} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH-CH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH-CH}) + (\theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH-CH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH-CH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH-CH} + \theta_{CH-CH} \cdot \Psi_{CH-CH,CH-CH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH-CH})]]$$

$$\ln \Gamma_{\text{COOH}} = Q_{\text{COOH}} [1 - \ln (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2, \text{COOH}} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3, \text{COOH}} + \theta_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot \Psi_{\text{CH}=\text{CH}, \text{COOH}} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{COOH}}) - \\ [(\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{CH}_2}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} + \theta_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot \Psi_{\text{CH}=\text{CH}, \text{CH}_2} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{CH}_2}) + (\theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{CH}_3}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} + \theta_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot \Psi_{\text{CH}=\text{CH}, \text{CH}_3} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{CH}_3}) + (\theta_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{CH}=\text{CH}}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CH}} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}} + \theta_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot \Psi_{\text{CH}=\text{CH}, \text{CH}=\text{CH}} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{CH}=\text{CH}}) + (\theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{COOH}}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2, \text{COOH}} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3, \text{COOH}} + \theta_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot \Psi_{\text{CH}=\text{CH}, \text{COOH}} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH}, \text{COOH}})]$$

Substituindo os respectivos valores das variáveis nas equações anteriores tem-se que:

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_2} = 0,04541133$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3} = 0,07131261$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}=\text{CH}} = 1,47977765$$

$$\ln \Gamma_{\text{COOH}} = -0,18351934$$

O termo UNIFAC de contribuição de grupos para o componente 2 resulta em:

$$RT \sum_k v_k^i \ln \Gamma_k^i = (v_{\text{CH}_2} \cdot \ln \Gamma_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3} \cdot \ln \Gamma_{\text{CH}_3} + v_{\text{CH}=\text{CH}} \cdot \ln \Gamma_{\text{CH}=\text{CH}} + v_{\text{COOH}} \cdot \ln \Gamma_{\text{COOH}})$$

$$RT \sum_k v_k^i \ln \Gamma_k^i = (14 \cdot (0,04541133) + 1 \cdot (0,07131261) + 1 \cdot (1,47977765) + 1 \cdot (-0,18351934))$$

$$RT \sum_k v_k^i \ln \Gamma_k^i = 2,00332958$$

Finalmente, procedendo conforme é indicado na equação 1, somando os referidos termos tem-se a pressão de vapor calculada:

Componente 1: $P_1^V = 760 \exp(-6,6003188 + 2,1051096) = 8,48338 \text{ mmHg}$

Componente 2: $P_2^V = 760 \exp(-7,10642687 + 2,00332958) = 4,61919 \text{ mmHg}$

2. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE ($\ln \gamma = \ln \gamma^C + \ln \gamma^R$)

2.1 Contribuição Combinatorial $\ln \gamma^C$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i \cdot \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j$$

2.1.2 Cálculo das frações de área de superfície e volume moleculares Θ_i e Φ_i

$$q_1 = v_{\text{CH}_2}^1 Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3}^1 Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{COOH}}^1 Q_{\text{COOH}}$$

$$q_1 = 14 \cdot 0,540 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 1,224 = 9,632$$

$$q_2 = v_{\text{CH}_2}^2 Q_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3}^2 Q_{\text{CH}_3} + v_{\text{CH}=\text{CH}}^2 Q_{\text{CH}=\text{CH}} + v_{\text{COOH}}^2 Q_{\text{COOH}}$$

$$q_2 = 14 \cdot 0,540 + 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 0,867 + 1 \cdot 1,224 = 10,499$$

$$\Theta_1 = q_1 x_1 / (q_1 x_1 + q_2 x_2) = 0,07760164$$

$$\Theta_2 = q_2 x_2 / (q_1 x_1 + q_2 x_2) = 0,92239836$$

$$r_1 = v_{\text{CH}_2}^1 R_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3}^1 R_{\text{CH}_3} + v_{\text{COOH}}^1 R_{\text{COOH}}$$

$$r_1 = 14 \cdot 0,6744 + 1 \cdot 0,9011 + 1 \cdot 1,3013 = 11,644$$

$$r_2 = v_{\text{CH}_2}^2 R_{\text{CH}_2} + v_{\text{CH}_3}^2 R_{\text{CH}_3} + v_{\text{CH}=\text{CH}}^2 R_{\text{CH}=\text{CH}} + v_{\text{COOH}}^2 R_{\text{COOH}}$$

$$r_2 = 14 \cdot 0,6744 + 1 \cdot 0,9011 + 1 \cdot 1,1167 + 1 \cdot 1,3013 = 12,7607$$

$$\Phi_1 = r_1 x_1 / (r_1 x_1 + r_2 x_2) = 0,0772167$$

$$\Phi_2 = r_2 x_2 / (r_1 x_1 + r_2 x_2) = 0,9227833$$

2.1.2 Cálculo da constante l_i , para $z=10$

$$l_1 = (z/2) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) = -0,584$$

$$l_2 = (z/2) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) = -0,4522$$

2.1.3 Substituindo na equação 1.3 tem-se:

Componente 1

$$\ln \gamma_1^C = \ln (\Phi_1 / x_1) + (z/2) \cdot q_1 \cdot [\ln (\Theta_1 / \Phi_1)] + l_1 - [(\Phi_1 / x_1) \cdot (x_1 \cdot l_1 + x_2 \cdot l_2)]$$

$$\ln \gamma_1^C = -0,002853$$

Componente 2

$$\ln \gamma_2^C = \ln (\Phi_2 / x_2) + (z / 2) \cdot q_2 \cdot [\ln (\Theta_2 / \Phi_2)] + l_2 - [(\Phi_2 / x_2) \cdot (x_1 \cdot l_1 + x_2 \cdot l_2)]$$

$$\ln \gamma_2^C = -0,000022715$$

2.2 Contribuição Residual $\ln \gamma^R$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$

2.2.1 Cálculo das frações de grupo (X_m) e da área de superfície de grupo (θ_m) na mistura

$$X_{CH_2} = (v_{CH_2}^1 \cdot x_1 + v_{CH_2}^2 \cdot x_2) / [(v_{CH_2}^1 \cdot x_1 + v_{CH_2}^2 \cdot x_2) + (v_{CH_3}^1 \cdot x_1 + v_{CH_3}^2 \cdot x_2) + (v_{CH=CH}^1 \cdot x_1 + v_{CH=CH}^2 \cdot x_2) + (v_{COOH}^1 \cdot x_1 + v_{COOH}^2 \cdot x_2)]$$

$$X_{CH_3} = (v_{CH_3}^1 \cdot x_1 + v_{CH_3}^2 \cdot x_2) / [(v_{CH_2}^1 \cdot x_1 + v_{CH_2}^2 \cdot x_2) + (v_{CH_3}^1 \cdot x_1 + v_{CH_3}^2 \cdot x_2) + (v_{CH=CH}^1 \cdot x_1 + v_{CH=CH}^2 \cdot x_2) + (v_{COOH}^1 \cdot x_1 + v_{COOH}^2 \cdot x_2)]$$

$$X_{CH=CH} = (v_{CH=CH}^1 \cdot x_1 + v_{CH=CH}^2 \cdot x_2) / [(v_{CH_2}^1 \cdot x_1 + v_{CH_2}^2 \cdot x_2) + (v_{CH_3}^1 \cdot x_1 + v_{CH_3}^2 \cdot x_2) + (v_{CH=CH}^1 \cdot x_1 + v_{CH=CH}^2 \cdot x_2) + (v_{COOH}^1 \cdot x_1 + v_{COOH}^2 \cdot x_2)]$$

$$X_{COOH} = (v_{COOH}^1 \cdot x_1 + v_{COOH}^2 \cdot x_2) / [(v_{CH_2}^1 \cdot x_1 + v_{CH_2}^2 \cdot x_2) + (v_{CH_3}^1 \cdot x_1 + v_{CH_3}^2 \cdot x_2) + (v_{CH=CH}^1 \cdot x_1 + v_{CH=CH}^2 \cdot x_2) + (v_{COOH}^1 \cdot x_1 + v_{COOH}^2 \cdot x_2)]$$

Substituindo os respectivos valores das variáveis vem:

$$X_{CH_2} = 0,82761882$$

$$X_{CH_3} = 0,05911563$$

$$X_{CH=CH} = 0,05414992$$

$$X_{COOH} = 0,05911563$$

$$\theta_{CH_2} = Q_{CH_2} \cdot X_{CH_2} / (Q_{CH_2} \cdot X_{CH_2} + Q_{CH_3} \cdot X_{CH_3} + Q_{CH=CH} \cdot X_{CH=CH} + Q_{COOH} \cdot X_{COOH})$$

$$\theta_{CH_3} = Q_{CH_3} \cdot X_{CH_3} / (Q_{CH_2} \cdot X_{CH_2} + Q_{CH_3} \cdot X_{CH_3} + Q_{CH=CH} \cdot X_{CH=CH} + Q_{COOH} \cdot X_{COOH})$$

$$\theta_{CH=CH} = Q_{CH=CH} \cdot X_{CH=CH} / (Q_{CH_2} \cdot X_{CH_2} + Q_{CH_3} \cdot X_{CH_3} + Q_{CH=CH} \cdot X_{CH=CH} + Q_{COOH} \cdot X_{COOH})$$

$$\theta_{COOH} = Q_{COOH} \cdot X_{COOH} / (Q_{CH_2} \cdot X_{CH_2} + Q_{CH_3} \cdot X_{CH_3} + Q_{CH=CH} \cdot X_{CH=CH} + Q_{COOH} \cdot X_{COOH})$$

Da mesma forma, substituindo os respectivos valores tem-se:

$$\theta_{CH_2} = 0,72509834$$

$$\theta_{CH_3} = 0,08133378$$

$$\theta_{CH=CH} = 0,077617101$$

$$\theta_{COOH} = 0,11739687$$

2.2.2 Cálculo do coeficiente de atividade residual do grupo na mistura ($\ln \Gamma_i$)

$$\ln \Gamma_{CH_2} = Q_{CH_2} [1 - \ln (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) + (\theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) + (\theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH_2,CH=CH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH=CH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH=CH} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH=CH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH=CH}) + (\theta_{COOH} \cdot \Psi_{CH_2,COOH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,COOH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,COOH} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,COOH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,COOH})]$$

$$\ln \Gamma_{CH_3} = Q_{CH_3} [1 - \ln (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2}) + (\theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH_3} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_3} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_3} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_3}) + (\theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH_3,CH=CH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH=CH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH=CH} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH=CH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH=CH}) + (\theta_{COOH} \cdot \Psi_{CH_3,COOH}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,COOH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,COOH} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,COOH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,COOH})]$$

$$\ln \Gamma_{CH=CH} = Q_{CH=CH} [1 - \ln (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH_2,CH=CH} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH=CH} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH=CH} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH=CH}) - [(\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_2}) / (\theta_{CH_2} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_2} + \theta_{CH_3} \cdot \Psi_{CH_3,CH_2} + \theta_{CH=CH} \cdot \Psi_{CH=CH,CH_2} + \theta_{COOH} \cdot \Psi_{COOH,CH_2})]$$

$$\Psi_{\text{COOH,CH}_2} + (\theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,CH}_3}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3,\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,CH}_3} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,CH}_3}) + (\theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,CH=CH}}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3,\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,CH=CH}} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,CH}_3}) + (\theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,COOH}}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2,\text{COOH}} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3,\text{COOH}} + \theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,COOH}} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,COOH}})]$$

$$\ln \Gamma_{\text{COOH}} = Q_{\text{COOH}} [1 - \ln (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2,\text{COOH}} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3,\text{COOH}} + \theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,COOH}} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,COOH}}) - [(\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{COOH,CH}_2}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2,\text{CH}_2} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3,\text{CH}_2} + \theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,CH}_2} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,CH}_2}) + (\theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{COOH,CH}_3}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3,\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,CH}_3} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,CH}_3}) + (\theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,CH=CH}}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2,\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3,\text{CH}_3} + \theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,CH=CH}} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,CH}_3}) + (\theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,COOH}}) / (\theta_{\text{CH}_2} \cdot \Psi_{\text{CH}_2,\text{COOH}} + \theta_{\text{CH}_3} \cdot \Psi_{\text{CH}_3,\text{COOH}} + \theta_{\text{CH=CH}} \cdot \Psi_{\text{CH=CH,COOH}} + \theta_{\text{COOH}} \cdot \Psi_{\text{COOH,COOH}})]]$$

O cálculo destas equações é semelhante ao anterior, porém neste caso são utilizados os valores de área de superfície de grupo (θ_m) relativos à mistura. Sendo assim tem-se que:

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_2} = 0,04476305$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3} = 0,07029456$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH=CH}} = 1,48548397$$

$$\ln \Gamma_{\text{COOH}} = -0,19892937$$

O coeficiente de atividade residual de cada componente é então, calculado por:

Componente 1

$$\ln \gamma_1^R = v_{\text{CH}_2}^1 (\ln \Gamma_{\text{CH}_2} - \ln \Gamma_{\text{CH}_2}^1) + v_{\text{CH}_3}^1 (\ln \Gamma_{\text{CH}_3} - \ln \Gamma_{\text{CH}_3}^1) + v_{\text{COOH}}^1 (\ln \Gamma_{\text{COOH}} - \ln \Gamma_{\text{COOH}}^1)$$

$$\ln \gamma_1^R = 0,07735158$$

Componente 2

$$\ln \gamma_2^R = v_{\text{CH}_2}^2 (\ln \Gamma_{\text{CH}_2} - \ln \Gamma_{\text{CH}_2}^2) + v_{\text{CH}_3}^2 (\ln \Gamma_{\text{CH}_3} - \ln \Gamma_{\text{CH}_3}^2) + v_{\text{CH=CH}}^2 (\ln \Gamma_{\text{CH=CH}} - \ln \Gamma_{\text{CH=CH}}^2) + v_{\text{COOH}}^2 (\ln \Gamma_{\text{COOH}} - \ln \Gamma_{\text{COOH}}^2)$$

$$\ln \gamma_2^R = 0,00020222$$

Somando as contribuições combinatorial e residual de cada componente, tem-se:

Componente 1

$$\ln \gamma_1 = \exp(\ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R) = 1,07734381$$

Componente 2

$$\gamma_2 = \exp(\ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R) = 1,00017952$$

3.CÁLCULO DA PRESSÃO TOTAL

$$P = (\gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_1^S) + (\gamma_2 \cdot x_2 \cdot P_2^S)$$

$$P = 4,99966481 \text{ mmHg}$$

4.CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO DA FASE LÍQUIDA

$$y_1 = (\gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_1^S) / P$$

$$y_1 = 0,15355422$$

Para misturas binárias.

$$y_2 = 1 - y_1$$

$$y_2 = 0,84644578$$

Anexo I

Tabelas dos resultados obtidos para cada ponto experimental em cada mistura binária de ácidos graxos saturados, insaturados e ésteres graxos.

Tabela I.1: Resultados obtidos para cada ponto em cada mistura binária de ácidos graxos. Desvios percentuais (*) e absolutos (**) em pressão total e composição da fase vapor:

Mistura	P _{exp} (mmHg)	x ₁ (exp)	y ₁ (exp)	T _{exp} (K)	ΔP %	ΔP ^{abs} (mmHg)	Δy ₁ %	Δy ₁ ^{abs} (mol%)
C6-C8	10	5	15.5	396.05	0.99	0.0993	16.74	2.59434
		10	28.2	393.65	1.32	0.1323	14.04	3.95798
		20	47.6	389.45	1.37	0.1374	9.94	4.73037
		30	61.5	385.85	0.77	0.0774	7.10	4.36861
		40	71.4	382.95	1.08	0.1083	5.59	3.99205
		50	79.6	380.55	1.93	0.1932	3.48	2.77345
		60	85.5	378.45	2.72	0.2723	2.54	2.17331
		70	90	376.35	2.12	0.2122	2.02	1.82093
		80	93.7	374.45	1.50	0.1499	1.52	1.42115
		90	97	372.75	1.06	0.1056	0.82	0.79571
	30	5	14.2	418.45	1.19	0.3559	13.14	1.86656
		10	26.2	416.05	1.36	0.4068	10.93	2.86385
		20	45.2	411.95	2.10	0.6299	7.44	3.36285
		30	59.4	408.35	2.17	0.6512	4.90	2.91053
		40	70.1	405.25	2.27	0.6797	3.24	2.27245
		50	78.3	402.45	1.94	0.5830	2.15	1.68233
		60	84.5	399.95	1.57	0.4702	1.64	1.38208
		70	89.3	397.75	1.42	0.4245	1.40	1.25339
		80	93.1	395.75	1.22	0.3666	1.32	1.22582
		90	96.7	393.95	1.16	0.3466	0.75	0.72155
	100	5	12.5	446.65	-1.74	1.7400	13.07	1.63329
		10	23.5	444.55	-0.50	0.4986	10.54	2.47711
		20	41.8	440.25	-0.33	0.3327	6.77	2.83019
		30	56.1	436.65	0.34	0.3395	4.17	2.33861
		40	67.4	433.55	1.20	1.2005	2.30	1.54839
		50	76.2	430.85	2.20	2.2029	1.23	0.94039
		60	83	428.15	2.01	2.0146	0.82	0.68368
		70	88.1	425.85	2.41	2.4147	0.99	0.87030
		80	92.4	423.75	2.77	2.7710	0.99	0.91777
		90	96.2	421.95	3.63	3.6275	0.77	0.73965
C8-C10	3.6	5	14.4	403.15	8.86	0.3189	12.56	1.80808
		10	26.5	401.15	8.69	0.3127	10.42	2.76021
		20	45.1	397.85	9.56	0.3442	8.07	3.64080
		30	58.9	394.95	9.66	0.3478	5.99	3.52906
		40	69.3	392.65	11.03	0.3972	4.49	3.11154
		50	77.5	390.45	11.08	0.3987	3.20	2.48331
		60	83.9	388.55	11.45	0.4123	2.33	1.95801
		70	89	386.75	11.17	0.4022	1.72	1.53027

(continuação da Tabela I.1)

	20	50	77.5	390.45	11.08	0.3987	3.20	2.48331
		60	83.9	388.55	11.45	0.4123	2.33	1.95801
		70	89	386.75	11.17	0.4022	1.72	1.53027
		80	93.2	385.15	11.11	0.3998	1.19	1.10740
		90	96.8	383.75	11.44	0.4117	0.63	0.61104
		5	13.4	434.45	-2.07	0.4137	3.69	0.49508
		10	24.7	432.55	-1.86	0.3721	3.63	0.89694
		20	42.9	429.05	-1.93	0.3852	2.76	1.18318
		30	56.7	426.15	-1.28	0.2565	2.03	1.14959
		40	67.4	423.55	-0.89	0.1779	1.49	1.00390
		50	76	421.25	-0.44	0.0886	0.89	0.67959
		60	82.8	419.05	-0.64	0.1287	0.62	0.51013
		70	88.2	417.15	-0.37	0.0744	0.56	0.49501
		80	92.6	415.35	-0.42	0.0850	0.59	0.54245
		90	96.5	413.75	-0.21	0.0419	0.37	0.35798
	100	5	11.5	473.65	-2.31	2.3099	3.41	0.39265
		10	21.7	471.95	-1.44	1.4382	2.74	0.59437
		20	38.9	468.35	-1.55	1.5456	1.75	0.67970
		30	52.6	465.25	-1.18	1.1846	1.17	0.61564
		40	63.8	462.45	-0.86	0.8577	0.57	0.36085
		50	72.8	459.75	-1.12	1.1228	0.40	0.29091
		60	80.4	457.45	-0.75	0.7510	0.06	0.04724
		70	86.5	455.35	-0.35	0.3515	0.11	0.09104
		80	91.4	453.35	-0.20	0.2017	0.42	0.37993
		90	95.9	451.35	-0.60	0.6025	0.32	0.30323
C10-C12	3.6	5	12.5	422.75	-2.20	0.0791	13.87	1.73416
		10	23.2	421.15	-1.76	0.0634	12.58	2.91913
		20	40.9	418.05	-2.33	0.0839	9.39	3.83937
		30	54.5	415.35	-2.87	0.1035	7.34	4.00248
		40	65.4	412.95	-3.49	0.1255	5.48	3.58425
		50	74.1	410.95	-3.29	0.1186	4.11	3.04899
		60	81.2	409.15	-3.13	0.1129	3.03	2.45812
		70	87	407.45	-3.37	0.1212	2.24	1.94483
		80	91.9	405.85	-3.84	0.1384	1.52	1.40085
		90	96.1	404.45	-3.90	0.1404	0.87	0.83298
	20	5	11.5	457.35	-1.57	0.3147	6.63	0.76281
		10	21.6	455.65	-1.72	0.3440	6.10	1.31797
		20	38.5	452.65	-1.54	0.3075	4.96	1.91042
		30	52.2	449.75	-2.36	0.4723	3.62	1.89076
		40	63.2	447.45	-1.76	0.3513	2.76	1.74485
		50	72.3	445.25	-1.72	0.3436	1.99	1.44038
		60	79.7	443.15	-2.10	0.4198	1.59	1.26983
		70	85.9	441.15	-2.78	0.5555	1.26	1.08420
		80	91.2	439.45	-2.76	0.5526	0.91	0.83302
		90	95.7	437.95	-2.41	0.4819	0.65	0.62122

(continuação da Tabela I.1)

	100	5	10.3	498.35	-1.45	1.4470	3.39	0.34921
		10	19.6	496.65	-1.53	1.5290	3.06	0.59903
		20	35.8	493.55	-1.46	1.4571	2.07	0.74170
		30	49.3	490.35	-2.66	2.6569	1.35	0.66597
		40	60.5	487.45	-3.64	3.6378	0.98	0.59100
		50	70	485.05	-3.62	3.6227	0.55	0.38246
		60	77.9	482.65	-4.22	4.2219	0.45	0.34686
		70	84.5	480.75	-3.66	3.6565	0.51	0.43120
		80	90.2	479.05	-2.87	2.8740	0.53	0.47657
		90	95.2	477.25	-2.87	2.8662	0.48	0.45894
C12-C14	2.8	5	11.6	437.85	-2.67	0.0747	12.89	1.49500
		10	21.9	436.35	-2.74	0.0769	10.84	2.37382
		20	38.9	433.55	-3.38	0.0946	8.62	3.35482
		30	52.4	431.15	-3.58	0.1002	6.78	3.55417
		40	63.4	429.05	-3.56	0.0997	5.12	3.24895
		50	72.3	427.15	-3.61	0.1011	3.98	2.87733
		60	79.8	425.65	-2.44	0.0684	2.86	2.27989
		70	86	424.05	-2.63	0.0737	2.08	1.78715
		80	91.2	422.65	-2.42	0.0678	1.48	1.34777
		90	95.9	421.35	-2.26	0.0633	0.70	0.66906
	10	5	11	462.95	-1.69	0.1695	7.56	0.83187
		10	20.7	462.05	1.03	0.1025	6.98	1.44428
		20	37.3	458.65	-2.19	0.2191	5.57	2.07834
		30	50.7	456.25	-2.04	0.2041	4.45	2.25484
		40	61.8	453.95	-2.52	0.2517	3.38	2.09091
		50	71	451.95	-2.52	0.2520	2.56	1.81653
		60	76.7	450.15	-2.38	0.2377	4.57	3.50590
		70	85.2	448.35	-2.91	0.2915	1.42	1.20728
		80	90.7	446.85	-2.64	0.2637	1.05	0.94983
		90	95.6	445.55	-1.93	0.1927	0.56	0.53162
	50	5	10.5	502.15	1.72	0.8613	1.17	0.12290
		10	19.9	500.55	1.30	0.6479	0.86	0.17023
		20	36.2	497.55	0.46	0.2278	0.96	0.34889
		30	49.3	494.95	0.24	0.1209	0.28	0.13870
		40	60.4	492.55	0.02	0.0082	0.20	0.12381
		50	69.8	490.35	-0.12	0.0622	0.22	0.15290
		60	77.7	488.25	-0.48	0.2386	0.10	0.07685
		70	84.5	486.25	-0.98	0.4875	0.04	0.03542
		80	90.3	484.55	-0.80	0.4006	0.07	0.06721
		90	95.5	482.95	-0.66	0.3301	0.00	0.00329
C14-C16	2.8	5	11.1	456.15	-3.03	0.0848	8.57	0.95078
		10	21	454.85	-2.82	0.0789	7.33	1.53959
		20	37.6	452.35	-3.08	0.0862	5.96	2.24247
		30	51	450.15	-3.14	0.0880	4.76	2.42668
		40	62	448.25	-2.77	0.0775	3.70	2.29448

(continuação da Tabela I.1)

C14-C16	2.8	5	11.1	456.15	-3.03	0.0848	8.57	0.95078
		10	21	454.85	-2.82	0.0789	7.33	1.53959
		20	37.6	452.35	-3.08	0.0862	5.96	2.24247
		30	51	450.15	-3.14	0.0880	4.76	2.42668
		40	62	448.25	-2.77	0.0775	3.70	2.29448
		50	71.2	446.45	-2.82	0.0790	2.74	1.95134
		60	78.9	444.95	-2.10	0.0587	1.97	1.55722
		70	85.3	443.45	-2.07	0.0579	1.50	1.28035
		80	90.9	442.05	-2.11	0.0591	0.95	0.86112
		90	95.7	440.75	-2.15	0.0602	0.51	0.48668
	10	5	10.9	482.25	-1.16	0.1156	0.60	0.06568
		10	20.6	480.95	-0.97	0.0974	0.58	0.11855
		20	37	478.45	-1.05	0.1053	0.70	0.25733
		30	50.5	476.15	-1.27	0.1266	0.35	0.17531
		40	61.4	474.15	-1.01	0.1007	0.49	0.30371
		50	70.6	472.25	-1.06	0.1057	0.42	0.29501
		60	78.4	470.45	-1.32	0.1315	0.30	0.23843
		70	85.1	468.85	-1.24	0.1241	0.14	0.11883
		80	90.7	467.25	-1.68	0.1680	0.19	0.16854
		90	95.7	465.85	-1.65	0.1654	0.05	0.04938
	50	5	9.8	522.65	1.76	0.8808	0.84	0.08201
		10	18.7	521.15	1.23	0.6126	0.61	0.11348
		20	34.2	518.55	1.03	0.5157	0.24	0.08090
		30	47.4	516.15	0.87	0.4349	0.38	0.17998
		40	58.4	513.95	0.82	0.4111	0.06	0.03747
		50	68	511.95	0.96	0.4799	0.13	0.08765
		60	76.2	509.95	0.61	0.3035	0.04	0.03248
		70	83.3	508.15	0.55	0.2752	0.05	0.03861
		80	89.6	506.45	0.47	0.2335	0.01	0.01020
		90	95.1	504.95	0.77	0.3843	0.02	0.02374
C16-C18	5	14	26.8	479.05	-19.50	0.9751	3.49	0.93604
		18.3	34.6	478.15	-19.24	0.9619	0.12	0.04085
		25	44	476.55	-19.93	0.9967	0.57	0.25250
		31.6	52.4	474.85	-21.44	1.0722	0.30	0.15597
		47.3	69.6	471.15	-24.76	1.2381	1.43	0.99691
		53	74.3	470.05	-25.36	1.2681	1.23	0.91027
		69.2	85.7	466.45	-29.59	1.4796	1.05	0.89941
		91.6	97	462.05	-34.69	1.7347	0.51	0.49633

Tabela I.2: Resultados obtidos para cada ponto na mistura binária contendo ácido graxo insaturado. Desvios percentuais (*) e absolutos (***) em pressão total e composição da fase vapor:

Mistura	P _{exp} (mmHg)	x _i (exp)	y _i (exp)	T _{exp} (K)	ΔP%	ΔP ^{abs} (mmHg)	Δy _i %	Δy _i ^{abs} (mol%)
Ac. Palmítico/ Ac. Oleico	5	0.084	0.176	480.35	-0.01	-0.00034	-12.75	-2.24458
		0.167	0.315	478.15	-3.50	-0.17483	-10.04	-3.16417
		0.303	0.514	474.65	-9.77	-0.48837	-10.54	-5.41923
		0.35	0.576	473.55	-11.68	-0.58407	-11.05	-6.36479
		0.535	0.75	469.75	-17.94	-0.89677	-8.35	-6.26497
		0.676	0.844	466.95	-23.17	-1.15843	-5.78	-4.87871
		0.833	0.934	463.85	-29.46	-1.47310	-3.79	-3.54024
		0.931	0.98	462.15	-32.70	-1.63513	-2.22	-2.17689

Tabela I.3: Resultados obtidos para cada ponto em cada mistura binária de ésteres graxos. Desvios percentuais (*) e absolutos (**) em pressão total e composição da fase vapor:

Mistura	Pexp (mmHg)	x_1 exp	y_1 exp	Texp (K)	$\Delta P\%$	ΔP^{abs} (mmHg)	$\Delta y_1\%$	Δy_1^{abs} (mol%)
mCaproato/mCaprilato	20	0.568	0.88	336.3	-1.35	-0.26939	1.93	1.70257
		0.615	0.9	336.7	7.10	1.42094	1.52	1.36579*
		0.73	0.933	333	2.38	0.47693	1.79	1.66620
	30	0.574	0.873	345.3	1.94	0.58348	1.99	1.73825
		0.623	0.9	344.1	2.71	0.81359	1.13	1.01483
		0.731	0.935	341.3	2.35	0.70553	1.12	1.04303
	40	0.471	0.819	354.6	0.38	0.15191	1.26	1.02872
		0.581	0.87	351.8	3.33	1.33187	1.95	1.69303
		0.615	0.891	350.2	0.53	0.21002	1.24	1.10157
		0.622	0.893	350.2	1.40	0.55867	1.31	1.16621
	50	0.105	0.354	376.1	-2.30	-1.14934	-3.71	-1.31340
		0.105	0.349	376.1	-2.30	-1.14934	-2.33	-0.81340
		0.113	0.309	375.9	-1.13	-0.56409	16.54	5.11083
		0.177	0.487	372.5	0.06	0.02856	1.67	0.81402
		0.186	0.485	372.6	2.46	1.22925	5.21	2.52455
		0.217	0.549	370.7	1.30	0.64919	2.48	1.36135
		0.222	0.544	372.5	10.02	5.01114	4.09	2.22550
		0.255	0.586	368.6	0.36	0.17968	5.55	3.24963
		0.344	0.71	364.8	1.00	0.50027	1.54	1.09039
		0.364	0.735	363.6	-0.58	-0.29037	0.74	0.54726
		0.365	0.727	363.9	0.82	0.41068	1.90	1.38148
		0.367	0.711	363.7	0.33	0.16279	4.48	3.18298
		0.376	0.737	363.3	0.15	0.07569	1.89	1.39130
		0.379	0.756	363.2	0.23	0.11331	-0.33	-0.24996
		0.387	0.719	362.7	-0.55	-0.27279	5.79	4.16511
		0.457	0.796	360.4	0.65	0.32496	2.14	1.70446
		0.459	0.79	360.2	0.11	0.05402	3.11	2.45624
		0.459	0.8	360.3	0.53	0.26284	1.80	1.44270
		0.461	0.794	360.3	0.82	0.40973	2.73	2.16659
		0.463	0.8	360.8	3.23	1.61714	2.03	1.62279
		0.473	0.814	359.7	0.05	0.02614	1.20	0.97361
		0.474	0.82	359.7	0.20	0.09801	0.53	0.43300
		0.474	0.82	360.3	2.73	1.36511	0.43	0.35480
		0.475	0.808	359.9	1.18	0.58992	2.06	1.66621
		0.479	0.812	359.7	0.91	0.45747	1.88	1.52742
		0.479	0.835	360.2	3.04	1.51845	-1.00	-0.83689
		0.489	0.822	359.3	0.66	0.33011	1.40	1.15407
		0.491	0.806	359	-0.31	-0.15719	3.60	2.90459
		0.498	0.819	358.8	-0.17	-0.08605	2.47	2.01928
		0.502	0.823	358.7	-0.03	-0.01743	2.25	1.85071

(continuação da Tabela I.3)

		0.531	0.843	357.8	0.14	0.07131	1.74	1.47048
		0.543	0.863	357.7	1.33	0.66377	0.08	0.07261
		0.547	0.852	357.4	0.59	0.29302	1.64	1.39740
		0.548	0.892	356.9	-1.38	-0.69154	-2.80	-2.50169
		0.548	0.864	357.1	-0.55	-0.27343	0.32	0.27706
		0.548	0.854	357.9	2.86	1.42818	1.40	1.19213
		0.595	0.882	355.8	-0.03	-0.01450	0.80	0.70433
		0.619	0.889	355.6	2.10	1.04798	1.12	0.99570
		0.662	0.906	354.3	1.66	0.82894	1.10	0.99676
		0.73	0.93	352.6	1.99	0.99602	0.97	0.89943
		0.73	0.926	352.6	1.99	0.99602	1.40	1.29943
		0.736	0.93	352.4	1.77	0.88689	1.17	1.08665
		0.782	0.942	351.5	2.74	1.37100	1.28	1.20132
mCaprilato/mCaprato	30	0.263	0.584	390.4	-3.90	-1.16887	0.46	0.26813
		0.43	0.743	384.9	-2.18	-0.65506	2.18	1.61670
		0.512	0.813	383	0.20	0.06086	0.51	0.41335
		0.59	0.857	380.4	-1.79	-0.53707	0.66	0.56591
		0.706	0.908	377.7	-1.21	-0.36188	0.79	0.71399
		0.913	0.975	373.1	-2.62	-0.78660	0.54	0.52393
	40	0.265	0.57	397.9	-1.71	-0.68504	1.16	0.66389
		0.432	0.75	392	-1.33	-0.53001	0.17	0.12596
		0.501	0.792	390.1	-0.39	-0.15776	1.30	1.02754
		0.59	0.847	387.1	-2.38	-0.95271	1.14	0.96370
		0.7	0.903	384.3	-2.50	-0.99966	0.64	0.57707
		0.906	0.984	379.7	-3.28	-1.31043	-0.67	-0.66104
	50	0.261	0.523	403.4	-3.09	-1.54427	7.59	3.96756
		0.266	0.528	403.3	-2.71	-1.35315	7.81	4.12300
		0.424	0.726	397.7	-2.09	-1.04467	1.59	1.15234
		0.491	0.788	395.5	-2.38	-1.18807	0.20	0.15802
		0.582	0.843	392.6	-3.39	-1.69566	0.53	0.44880
		0.705	0.913	389.8	-1.96	-0.98118	-0.61	-0.55381
	100	0.913	0.966	385.1	-2.60	-1.30085	1.28	1.23626
		0.276	0.528	422	-2.99	-2.98808	4.94	2.61039
		0.491	0.767	414.1	-3.33	-3.33290	0.29	0.22151
		0.6	0.808	410.9	-2.95	-2.95437	4.18	3.37691
		0.605	0.845	410.9	-2.47	-2.46889	-0.05	-0.04276
		0.713	0.899	407.8	-3.05	-3.04819	0.16	0.14778
		0.915	0.968	402.7	-4.32	-4.31611	0.85	0.82378
mCaprato/mLaucreato	30	0.289	0.562	420.8	-2.10	-0.63007	0.40	0.22650
		0.576	0.83	412.9	-0.38	-0.11515	-1.12	-0.93164
		0.653	0.831	444	232.99	69.89739	1.46	1.21032
		0.872	0.966	406.2	-1.33	-0.40023	-0.59	-0.57052

(continuação da Tabela I.3)

	40	0.379	0.655	425.6	-0.84	-0.33601	0.00	-0.00187	
		0.58	0.823	412.7	-25.59	-10.23641	0.03	0.02801	
		0.64	0.857	418.4	-1.13	-0.45172	-0.44	-0.38122	
		0.646	0.852	411.1	-25.62	-10.24873	1.14	0.97052	
		0.828	0.947	414.3	-0.87	-0.34967	-0.53	-0.50239	
	50	0.31	0.567	433.5	-1.98	-0.98988	0.89	0.50295	
		0.551	0.783	426.4	-1.60	-0.80118	1.23	0.96523	
		0.599	0.823	425	-2.17	-1.08302	0.18	0.14763	
		0.647	0.839	418.2	-21.00	-10.50127	2.16	1.81419	
		0.822	0.93	420.1	-1.26	-0.62931	0.83	0.77015	
	100	0.289	0.534	453.8	-3.83	-3.82921	-2.13	-1.13945	
		0.449	0.682	448.7	-3.36	-3.35706	1.63	1.11501	
		0.663	0.86	423.8	-50.38	-50.38445	0.22	0.19214	
		0.849	0.94	438.8	-1.86	-1.85602	0.34	0.31686	
	mLaureato/mMiristato	30	0.19	0.534	452.8	1.71	0.51346	-27.77	-14.82994
			0.36	0.602	447.4	1.19	0.35683	0.97	0.58585
			0.65	0.844	439.9	0.18	0.05487	-0.19	-0.15746
			0.844	0.939	435.8	-0.42	-0.12648	0.23	0.21193
			0.874	0.95	435.1	-0.97	-0.29197	0.39	0.36681
		40	0.189	0.411	460.5	1.25	0.50011	-8.50	-3.49535
0.364			0.598	454.9	0.73	0.29142	0.96	0.57209	
0.651			0.825	447.2	-0.85	-0.33986	1.61	1.32485	
0.84			0.939	443.4	-0.34	-0.13447	-0.19	-0.17749	
0.878			0.947	442.4	-1.35	-0.54125	0.71	0.66779	
50		0.196	0.424	466.4	0.67	0.33597	-10.20	-4.32577	
		0.368	0.596	461	0.57	0.28574	0.91	0.53997	
		0.646	0.813	453.3	-1.41	-0.70502	2.25	1.82865	
		0.851	0.934	449.2	-0.55	-0.27437	0.69	0.64855	
		0.937	0.942	448.4	2.51	1.25680	3.65	3.44185	
100		0.196	0.503	487	-1.15	-1.15441	-28.07	-14.11771	
		0.37	0.59	481.5	-1.01	-1.01104	-1.13	-0.66687	
		0.651	0.823	473.7	-1.93	-1.92904	-0.13	-0.10553	
		0.854	0.935	469.2	-1.79	-1.78536	0.19	0.18009	
		0.889	0.952	468.5	-1.71	-1.71437	0.13	0.12154	
mMiristato/mPalmitato	30	0.346	0.571	473.8	2.87	0.86040	-1.30	-0.74413	
		0.492	0.705	470	2.24	0.67081	0.21	0.14746	
		0.496	0.734	469.9	2.21	0.66354	-3.29	-2.41183	
		0.767	0.894	464	1.53	0.45829	0.00	-0.00139	
	40	0.344	0.585	481.5	1.39	0.55561	-5.31	-3.10552	
		0.486	0.729	477.8	0.99	0.39763	-4.68	-3.41321	

(continuação da Tabela I.3)

		0.492	0.71	477.6	0.79	0.31673	-1.39	-0.98775
		0.74	0.873	472.1	0.39	0.15761	0.31	0.27149
	50	0.488	0.71	484.2	0.93	0.46488	-2.62	-1.86342
		0.492	0.696	484.1	0.92	0.45878	-0.16	-0.11340
		0.731	0.834	478.5	-0.16	-0.08021	4.04	3.36832
	100	0.359	0.565	509	-0.10	-0.10400	-3.30	-1.86214
		0.488	0.709	505.6	-0.16	-0.16282	-4.79	-3.39338
		0.496	0.728	505.3	-0.46	-0.46201	-6.28	-4.57055
		0.75	0.876	499.3	-0.95	-0.95345	-0.65	-0.56571
mPalmitato-mEstearato	30	0.338	0.583	497.9	4.11	1.23174	-8.83	-5.15002
		0.376	0.572	497.1	4.55	1.36522	0.22	0.12496

* Pontos para os quais cogitam-se erros tipográficos.

Anexo II

Diagramas de equilíbrio de ácidos graxos saturados

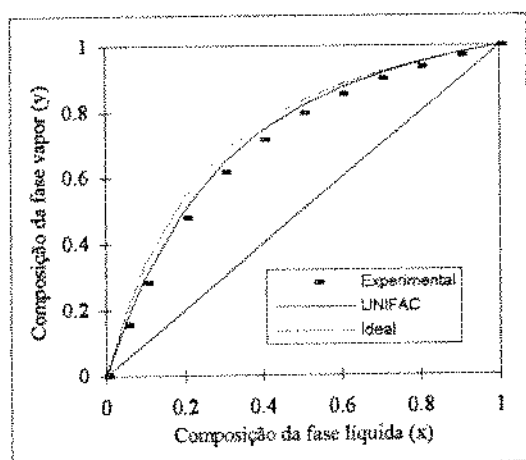


Figura II.1 C6/C8 à 10 mmHg

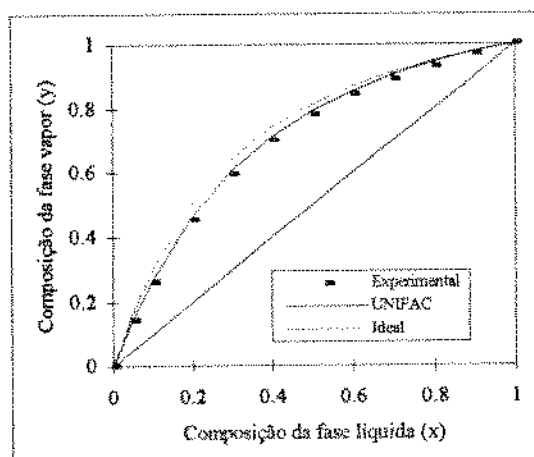


Figura II.2 C6/C8 à 30 mmHg

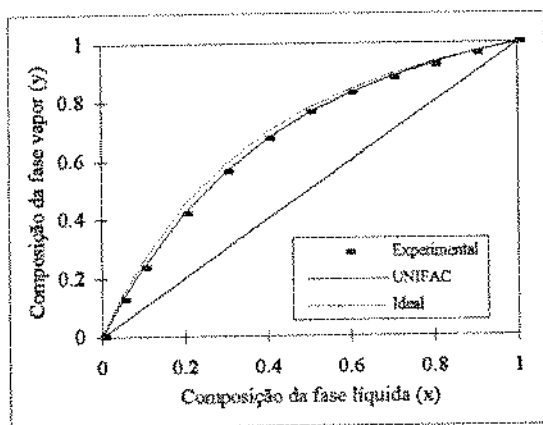


Figura II.3 C6/C8 à 100 mmHg

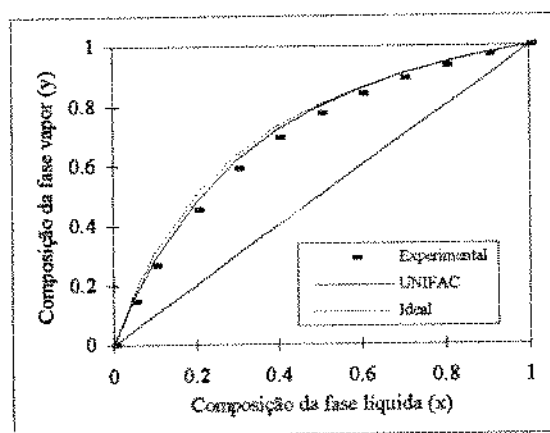


Figura II.4 C8/C10 à 3,6 mmHg

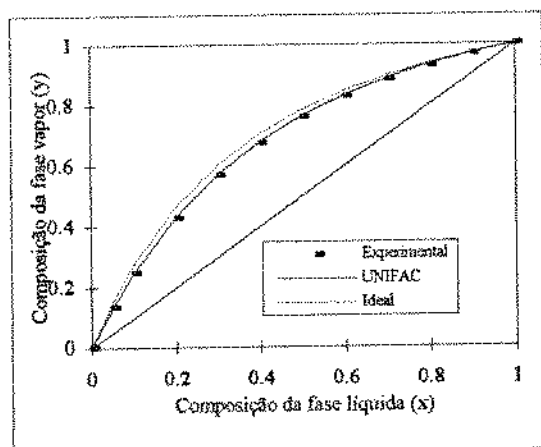


Figura II.5 C8/C10 à 20 mmHg

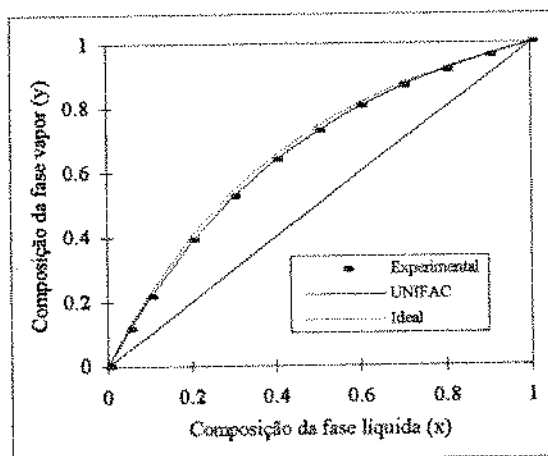


Figura II.6 C8/C10 à 100 mmHg

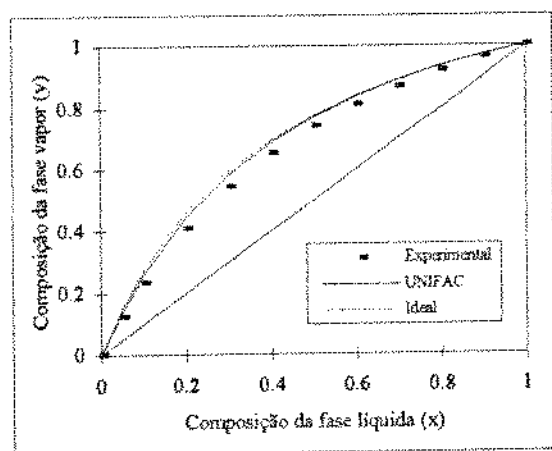


Figura II.7 C10/C12 à 3,6 mmHg

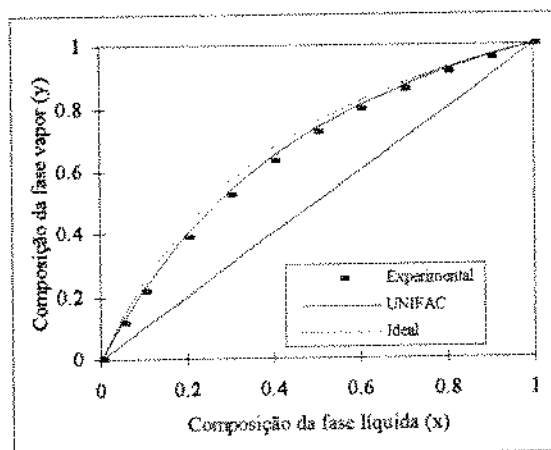


Figura II.8 C10/C12 à 20 mmHg

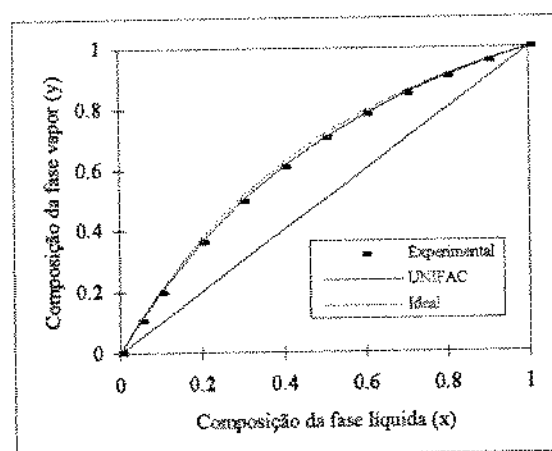


Figura II.9 C10/C12 à 100 mmHg

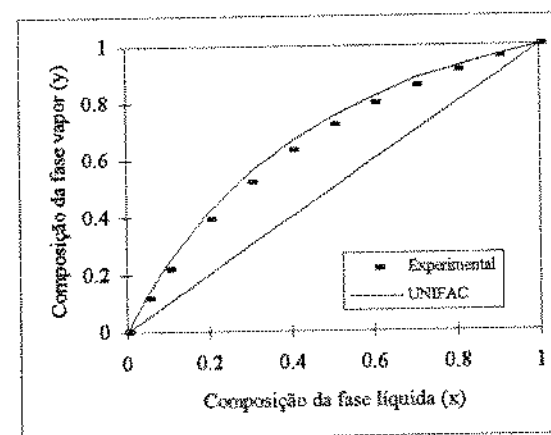


Figura II.10 C12/C14 à 2,8 mmHg

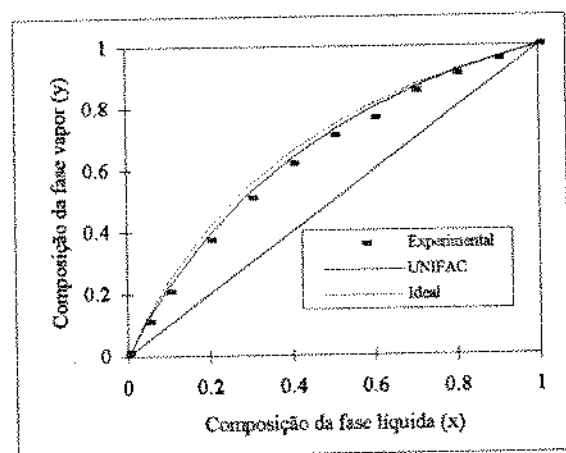


Figura II.11 C12/C14 à 10 mmHg

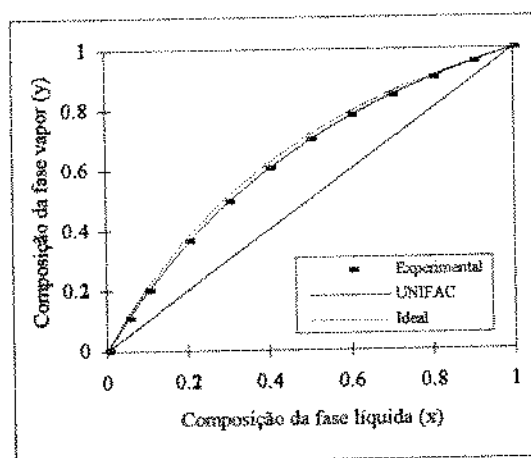


Figura II.12 C12/C14 à 50 mmHg

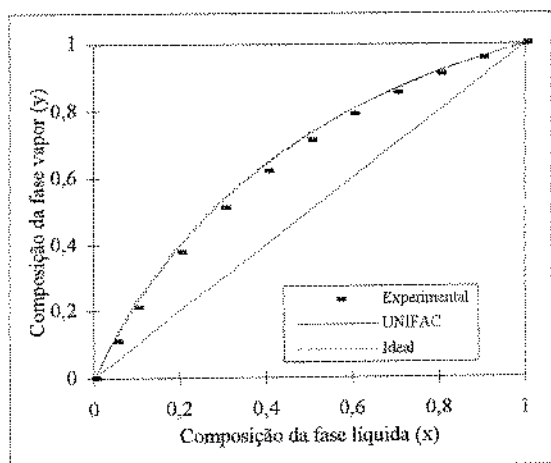


Figura II.13 C14/C16 à 2,8 mmHg

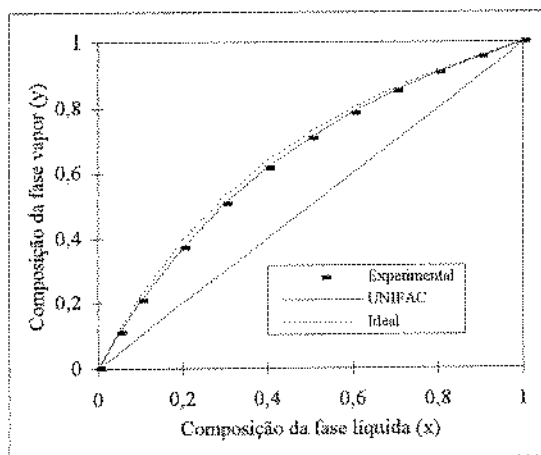


Figura II.14 C14/C16 à 10 mmHg

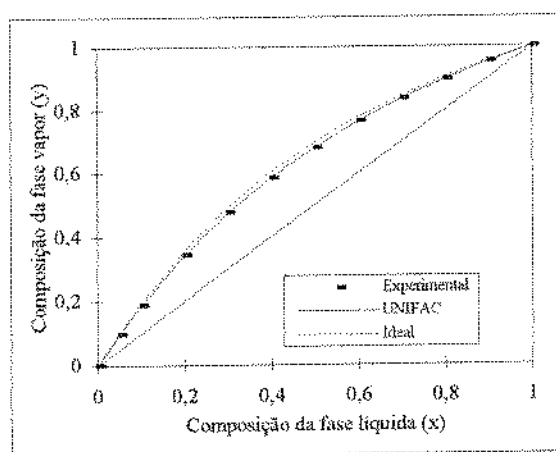


Figura II.15 C14/C16 à 50 mmHg

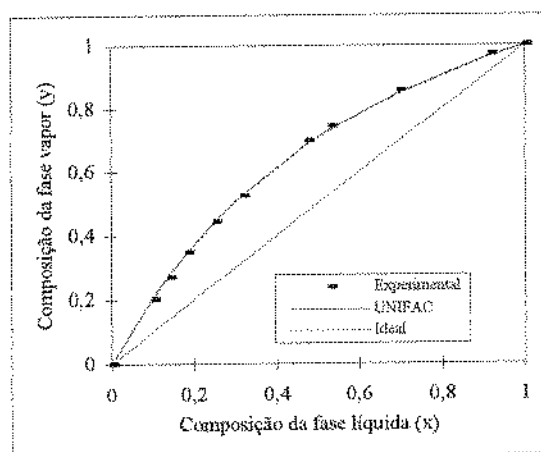


Figura II.16 C16/C18 à 5 mmHg

Anexo III

Diagrama de equilíbrio da mistura contendo ácido graxo insaturado.

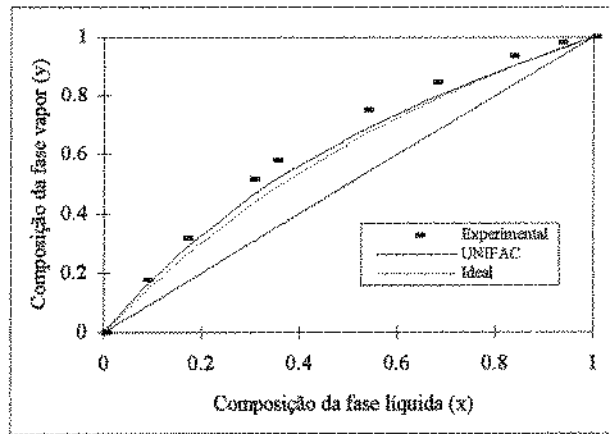


Figura III.1: Ácido Palmítico/ Ácido Oleico à 5mmHg

Anexo IV

Diagramas de equilíbrio de ésteres graxos saturados.

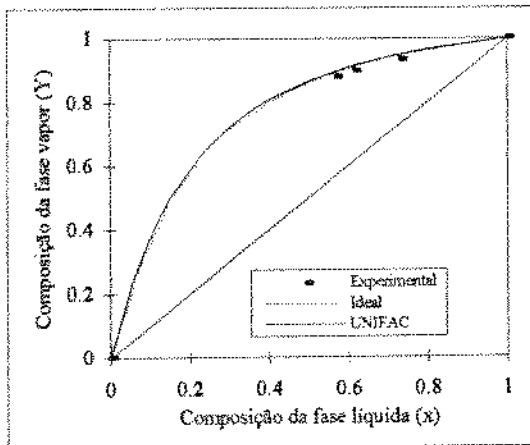


Figura IV.1 MCaproato/MCaprilato
à 20 mmHg.

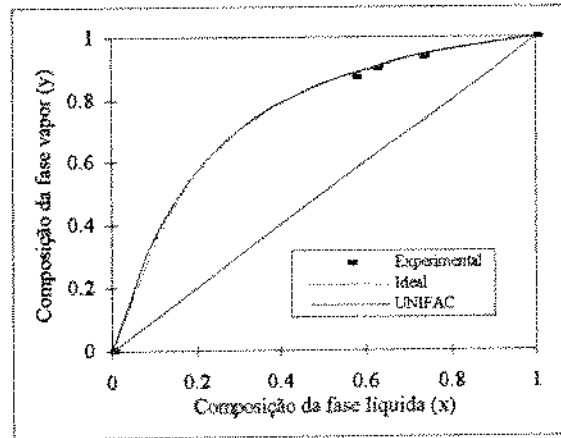


Figura IV.2 MCaproato/MCaprilato
à 30 mmHg.

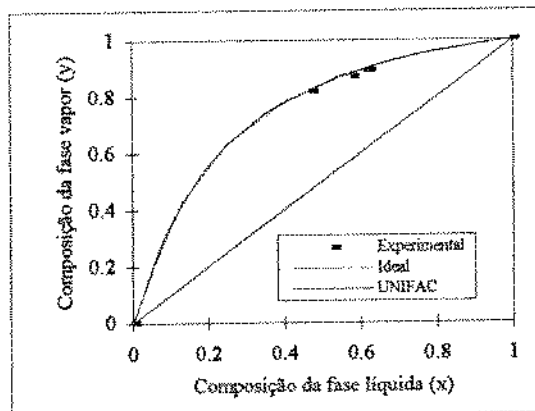


Figura IV.3 MCaproato/MCaprilato
à 40 mmHg.

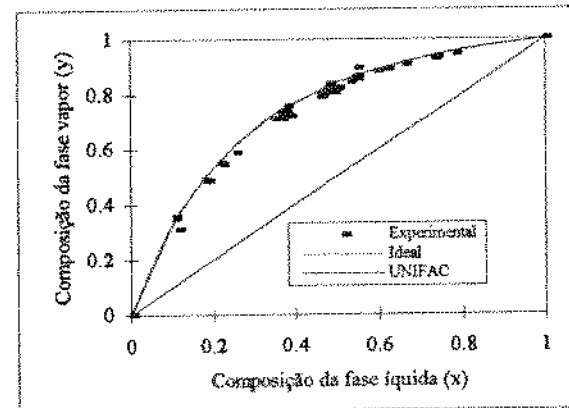


Figura IV.4 MCaproato/MCaprilato
à 50 mmHg.

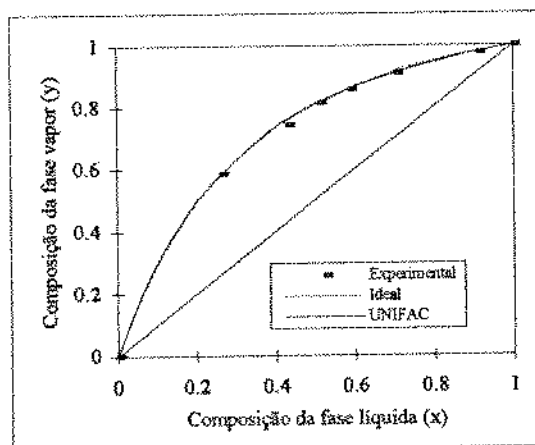


Figura IV.5 MCaprilato/MCaprato
à 30 mmHg.

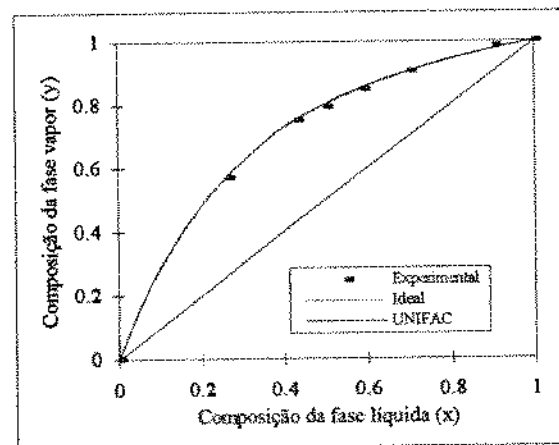
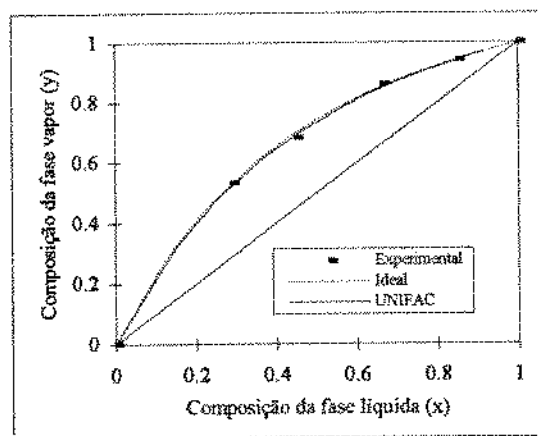
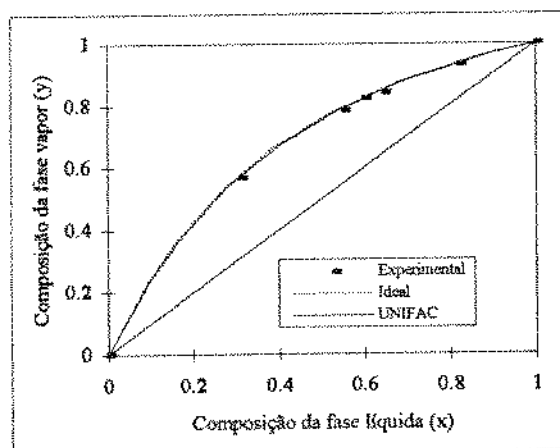
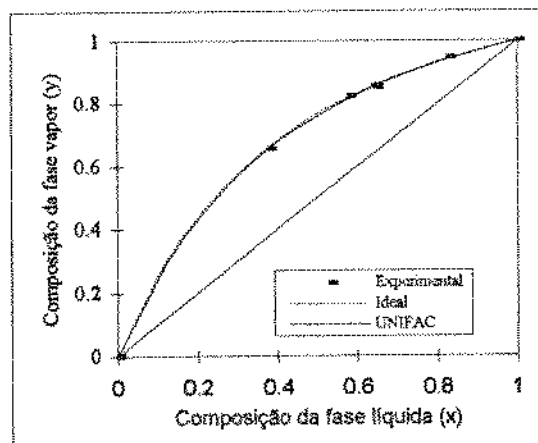
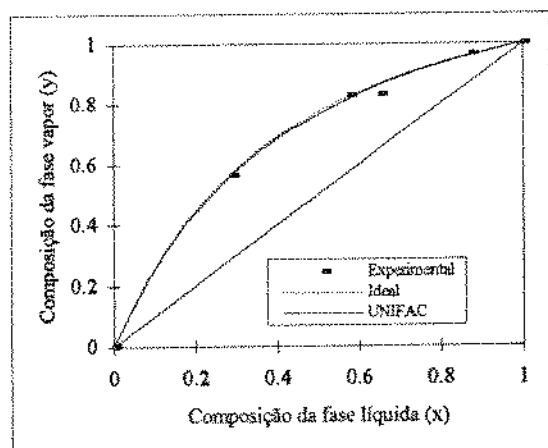
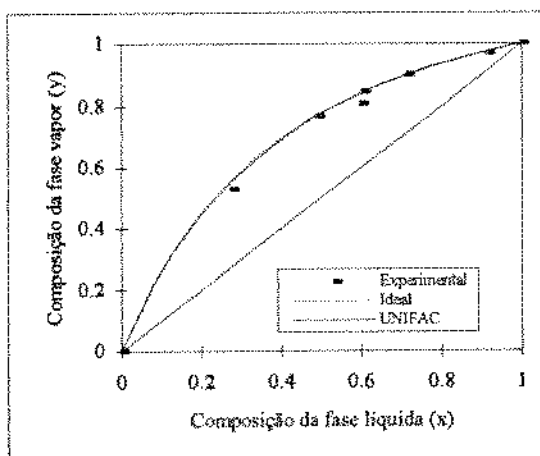
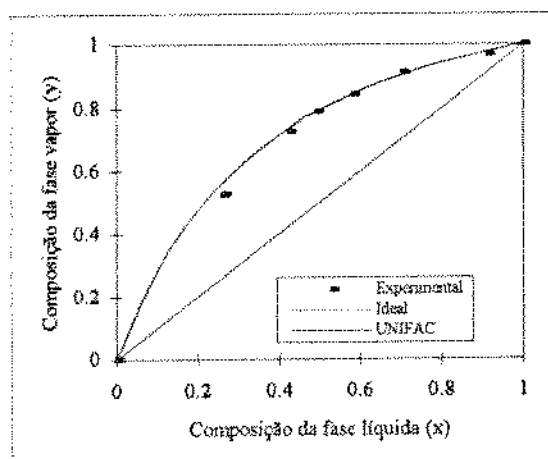
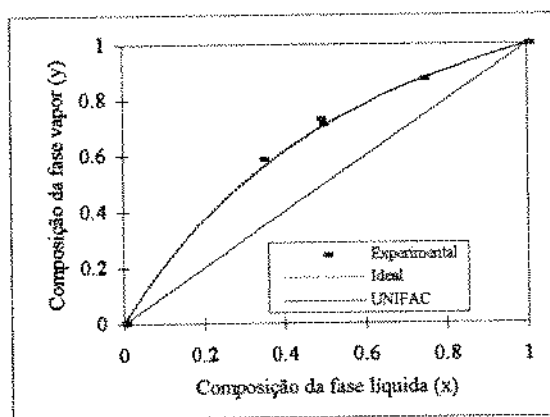
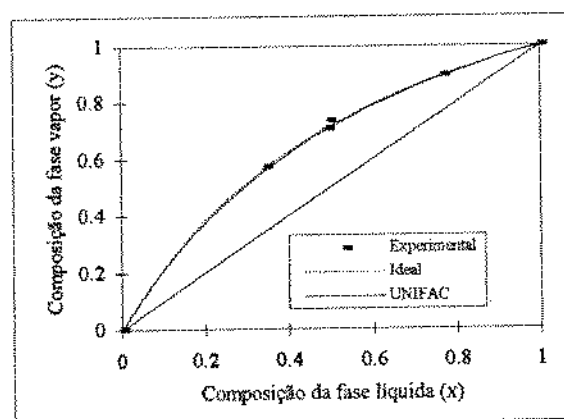
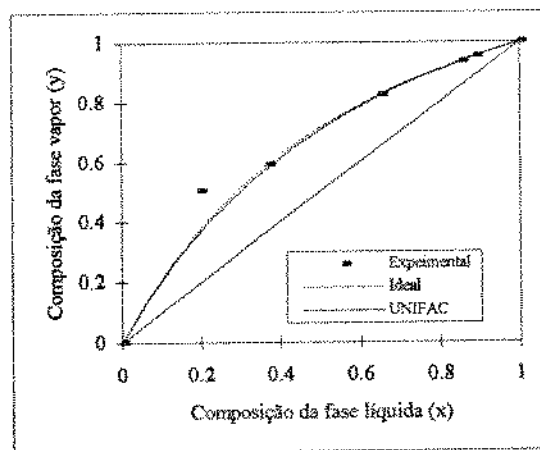
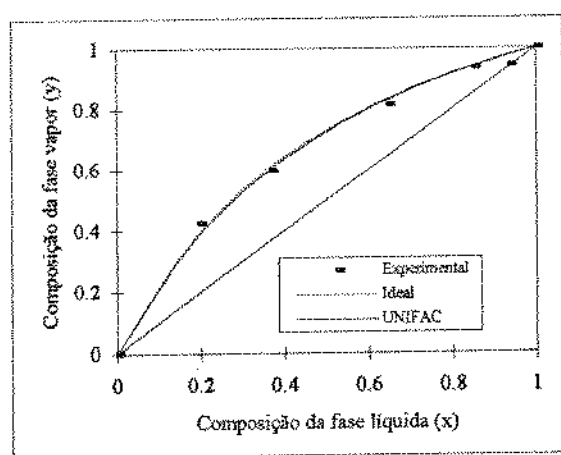
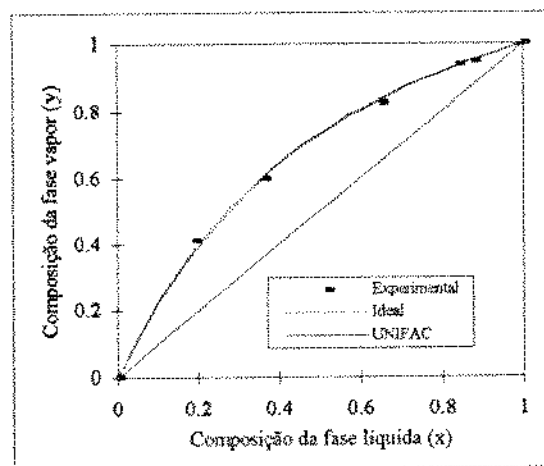
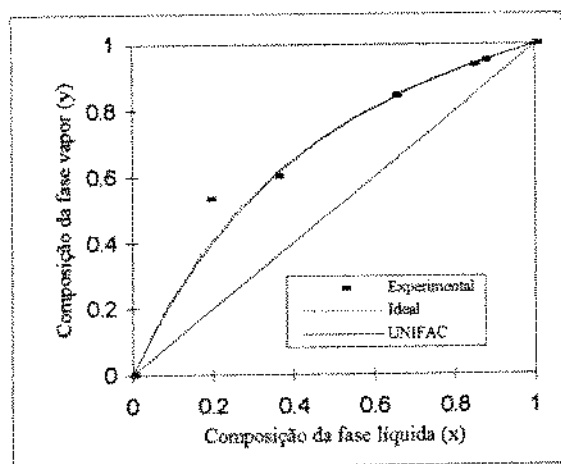


Figura IV.6 MCaprilato/MCaprato
à 40 mmHg.





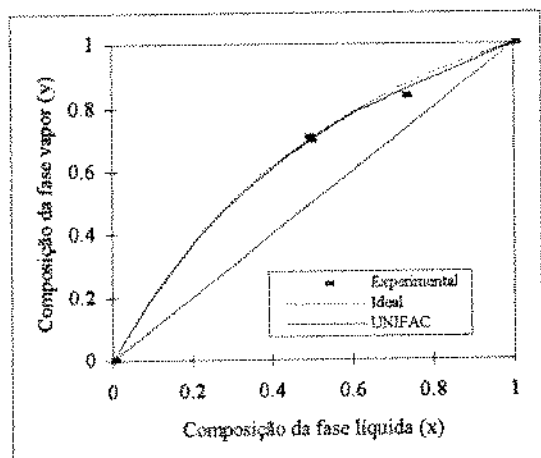


Figura IV.19 MMiristato/MPalmitato
à 50 mmHg.

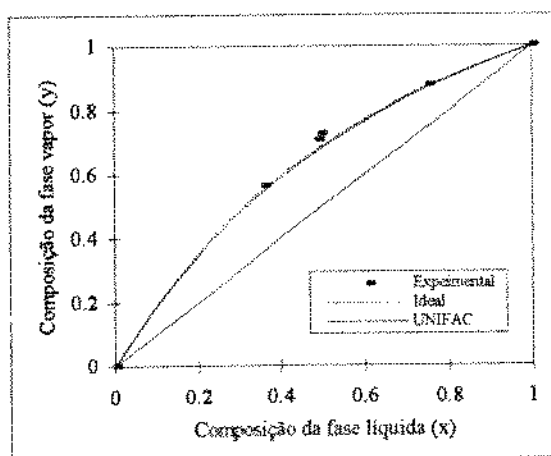


Figura IV.20 MMiristato/MPalmitato
à 100 mmHg.

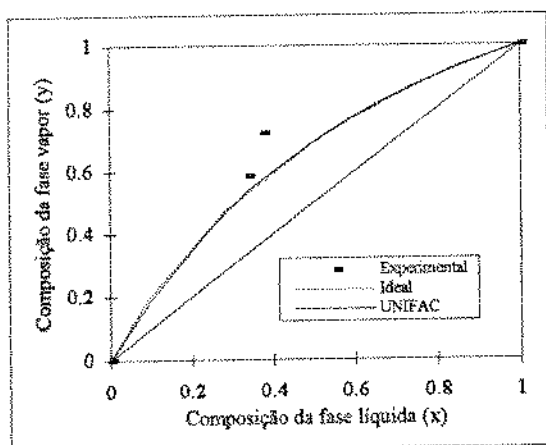


Figura IV.21 MPalmitato/MEstearato
à 30 mmHg.