

# CAPÍTULO 4

## ANÁLISE TERMODINÂMICA DE MISTURAS BINÁRIAS COM FURANO, FURFURAL E OXOLANO: ESTIMATIVA DE PARÂMETROS USANDO OS MODELOS DE WILSON, VAN LAAR E NRTL



<https://doi.org/10.22533/at.ed.569112531034>

*Data de aceite: 01/08/2025*

### Lidiane da Silva Soares

Universidade Federal do Pará - UFPA,  
Programa de Pós-Graduação em  
Biotecnologia  
Belém – PA

### Emanuel Negrão Macêdo

Universidade Federal do Pará - UFPA,  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química  
Belém - PA

### Emerson Cardoso Rodrigues

Universidade Federal do Pará - UFPA,  
Faculdade de Engenharia Química  
Belém – PA

### Bruno Marques Viegas

Universidade Federal do Pará - UFPA,  
Programa de Pós-Graduação em  
Biotecnologia  
Belém – PA

### Ana Áurea Barreto Maia

Universidade Federal do Pará - UFPA,  
Faculdade de Engenharia Química  
Belém – PA

### Julia Alves Rodrigues

Universidade Federal do Pará - UFPA,  
Grupo de Engenharia de Processos da  
Amazônia  
Belém - PA

### Josiel Lobato Ferreira

Universidade Federal do Pará - UFPA,  
Faculdade de Biotecnologia  
Belém – PA

### Marcos Vinícius da Silva Paula

Universidade Federal do Pará - UFPA,  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais  
Belém – PA

**RESUMO:** A determinação precisa de propriedades termodinâmicas é essencial para a simulação e otimização de processos em engenharia de bioprocessos. Dentre essas propriedades, os coeficientes de atividade são fundamentais para descrever o comportamento não ideal de misturas líquidas. Neste trabalho, foi desenvolvido um código computacional para estimar os parâmetros necessários ao cálculo dos coeficientes de atividade das substâncias furano, furfural e oxolano, utilizando os modelos termodinâmicos de Wilson, Van Laar e NRTL. A estimativa dos parâmetros foi realizada por meio do ajuste a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. A análise comparativa entre os modelos

e os dados experimentais foi conduzida por meio de diagramas T-x-y, permitindo avaliar o desempenho de cada abordagem. Os resultados indicaram boa concordância entre os dados simulados e os experimentais, com divergências pontuais na região da fase vapor, atribuídas à hipótese da idealidade nesta fase no presente estudo. Os resultados demonstram a viabilidade do modelo proposto e destacam o potencial de aprimoramento do código computacional para aplicações futuras em simulações de processos de separação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Coeficiente de atividade, Modelagem termodinâmica, Equilíbrio líquido-vapor, Furano, Furfural, Oxolano.

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF BINARY MIXTURES OF FURAN, FURFURAL, AND OXOLANE: PARAMETER ESTIMATION USING THE WILSON, VAN LAAR, AND NRTL MODELS

**ABSTRACT:** Accurately determining thermodynamic properties is essential for process simulation and optimization in bioprocess engineering. Among these properties, activity coefficients are crucial for describing the non-ideal behavior of liquid mixtures. In this work, we developed a computational code to estimate the parameters required to calculate the activity coefficients of furan, furfural, and oxolane, using the Wilson, Van Laar, and NRTL thermodynamic models. Parameter estimation was performed by fitting experimental vapor-liquid equilibrium data. A comparative analysis between the models and the experimental data was conducted using T-x-y diagrams, allowing us to evaluate the performance of each approach. The results indicated good agreement between the simulated and experimental data, with occasional divergences in the vapor-phase region, attributed to the consideration of ideality in this phase in the present study. The results demonstrate the feasibility of the proposed model and highlight the potential for improving the computational code for future applications in separation process simulations.

**KEYWORDS:** Activity coefficient, Thermodynamic modeling, Vapor–liquid equilibrium, Furan, Furfural, Oxolane.

## INTRODUÇÃO

O conhecimento das propriedades termodinâmicas de substâncias puras e de misturas é fundamental para o desenvolvimento, simulação e operação de processos na indústria química e na engenharia de bioprocessos. Essas propriedades permitem a previsão dos comportamentos de fase, a otimização de etapas de separação e a fundamentação de decisões de projeto, contribuindo significativamente para a eficiência e a segurança dos sistemas envolvidos (Gani, 2019; Klamt & Eckert, 2018; Tapiero & Tzabar, 2023).

Na engenharia de bioprocessos, dados experimentais e informações sobre a variação das propriedades em função da composição da mistura, temperatura, pressão e coeficientes de atividade são de grande relevância. Esses parâmetros são fundamentais para a realização de cálculos termodinâmicos que visam compreender as interações moleculares em sistemas multicomponentes, contribuindo para a modelagem precisa do comportamento de fases e para o dimensionamento de processos (Silva, 2020).

O desenvolvimento de processos químicos ambientalmente sustentáveis tem sido amplamente investigado, com o objetivo de reduzir os impactos ambientais das operações industriais e minimizar tanto o consumo quanto a geração de substâncias potencialmente perigosas. Essas abordagens ressaltam a necessidade de um planejamento criterioso e de um controle rigoroso ao longo de toda a cadeia produtiva, promovendo maior eficiência e responsabilidade ambiental nos sistemas de produção (Bakshi, 2019; Jiménez-González & Poechlauer, 2017).

A utilização de softwares de simulação tem se consolidado como uma ferramenta estratégica no monitoramento, análise e dimensionamento de processos químicos e bioquímicos. Esses sistemas possibilitam a integração de dados experimentais com propriedades termodinâmicas, por meio de modelos matemáticos, frequentemente não lineares, capazes de representar o comportamento real dos sistemas (Jirasek et al., 2022; Dong et al., 2018; Balbinot Filho et al., 2023). Essa abordagem contribui significativamente para a otimização das etapas de projeto e operação, promovendo ganhos em eficiência e confiabilidade dos processos industriais (Andreasen, 2022; Joshi & Adhikari, 2019).

No estudo de substâncias como furano, furfural e oxolano, os coeficientes de atividade constituem parâmetros essenciais para a caracterização da não idealidade em soluções líquidas. A determinação desses coeficientes, por meio de modelos termodinâmicos, permite a estimativa da energia em excesso e a predição do comportamento de fases em equilíbrio. Tais informações são amplamente utilizadas em softwares de simulação para o projeto, análise e otimização de processos de separação, conferindo maior confiabilidade e eficiência (Perera et al., 2023).

Neste estudo, foram avaliadas as substâncias furano, furfural e oxolano com o objetivo de estimar os parâmetros necessários ao cálculo dos coeficientes de atividade, utilizando os modelos termodinâmicos de Wilson, Van Laar e NRTL. Para isso, foi desenvolvido um código computacional capaz de ajustar os parâmetros desses modelos baseado em dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido. Após a implementação, os coeficientes de atividade obtidos foram validados por meio da comparação com dados da literatura, com o intuito de verificar a consistência dos resultados e sua aplicabilidade na modelagem de processos de separação.

## METODOLOGIA

No presente trabalho, a predição dos coeficientes de atividade foi realizada por meio da aplicação dos modelos termodinâmicos de Wilson, Van Laar e NRTL, considerando três sistemas binários formados por furano, furfural e oxolano, sob a hipótese de idealidade da fase vapor. Em todos os modelos usados, as interações moleculares foram descritas por parâmetros de interação binários, estimados a partir do ajuste a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

## Função objetivo

A estimativa dos parâmetros foi realizada por meio da minimização de uma função objetivo, definida como a soma dos quadrados dos resíduos entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo. Essa abordagem permite identificar os valores que melhor ajustam os dados experimentais, conforme representado na Eq. (1) (Koretsky, 2016).

$$F_{\text{objetivo}} = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^3 (T_{ki,\text{exp}} - T_{ki,\text{cal}})^2 \quad (1)$$

em que  $T_{\text{exp}}$  representa a temperatura experimental,  $T_{\text{cal}}$  a temperatura calculada a partir dos coeficientes de atividade e  $n$  o número total de pontos experimentais considerados no ajuste.

## Modelo de Wilson

Para o modelo de Wilson, utilizou-se a formulação proposta em 1964, a qual estabelece uma relação entre a energia de Gibbs em excesso ( $g^E$ ) e as frações molares dos componentes, com base em considerações moleculares. Os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) das espécies foram expressos como função da temperatura e da composição, sendo determinados pelas Eqs. (3 e 4). A expressão geral do modelo está apresentada na Eq. (2).

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (3)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (4)$$

em que:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_{m2}}{V_{m1}} e^{\left( \frac{-\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right)} \quad (5)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_{m1}}{V_{m2}} e^{\left( \frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right)} \quad (6)$$

sendo  $V_{m1}$  e  $V_{m2}$  os volumes molares das espécies 1 e 2, respectivamente.

## Modelo de Van Laar

O modelo de Van Laar foi utilizado para descrever o comportamento não ideal de misturas binárias, sendo fundamentado nas Eqs. (7-9), que relacionam os coeficientes de atividade às frações molares e aos parâmetros de interação entre os componentes.

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \quad (7)$$

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left[ 1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2} \right]^{-2} \quad (8)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left[ 1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1} \right]^{-2} \quad (9)$$

## Modelo NRTL

No modelo NRTL, os coeficientes de atividade para sistemas binários foram calculados por meio das Eqs. (9 e 10), as quais consideraram a não aleatoriedade das interações moleculares na mistura.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{g_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}} \right)^2 + \left( \frac{g_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} \right)^2 \right] \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{g_{12}}{x_2 + x_1 g_{12}} \right)^2 + \left( \frac{g_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 g_{21}} \right)^2 \right] \quad (10)$$

em que:

$$g_{12} = e^{-\alpha\tau_{12}} \quad (11)$$

$$g_{21} = e^{-\alpha\tau_{21}} \quad (12)$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad (13)$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad (14)$$

O parâmetro  $\alpha$ , associado à entropia, representa o grau de não aleatoriedade da mistura e foi fixado em 0,3, de acordo com a literatura (Chen et al., 2020). Os parâmetros  $\tau_{21}$  e  $\tau_{12}$  estão relacionados às energias de interação entre os componentes, enquanto  $b_{21}$  e  $b_{12}$  correspondem aos parâmetros binários de interação, ambos considerados diferentes de zero.

A Tabela 1 apresenta os valores da pressão total ( $P_{total}$ ), constante dos gases ( $R$ ), volume molar das substâncias ( $V$ ) e os coeficientes de Antoine ( $A$ ,  $B$  e  $C$ ), obtidos a partir do trabalho de Chen et al. (2020), e utilizados neste estudo para as três substâncias avaliadas.

Parâmetros	Chen et al. (2020)
$P_{total}$	101,325 (kPa)
$R$	8,314 (J/molK)
Furano	
$V_i$	72,3 (cm <sup>3</sup> /mol)
$A$	6,10017
$B$	1060,801

<i>C</i>	-45,416
Oxolano	
<i>V<sub>i</sub></i>	81,2 (cm <sup>3</sup> /mol)
<i>A</i>	6,12118
<i>B</i>	1202,942
<i>C</i>	-46,818
Furfural	
<i>V<sub>i</sub></i>	83,2 (cm <sup>3</sup> /mol)
<i>A</i>	6,09355
<i>B</i>	1430,133
<i>C</i>	-84,449

Tabela 1 - Parâmetros termodinâmicos utilizados para o cálculo dos coeficientes de atividade das substâncias avaliadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais da literatura foram utilizados neste trabalho para a correlação com os modelos termodinâmicos de Wilson, Van Laar e NRTL. As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os diagramas temperatura-composição (T-x-y), nos quais se compara os dados experimentais da literatura com os resultados obtidos pelo modelo de Wilson implementado neste estudo.

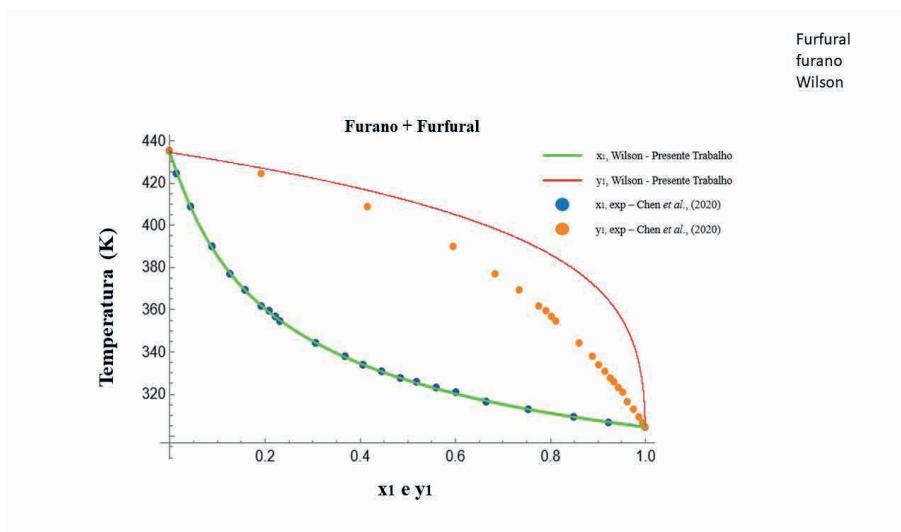


Figura 1 – Diagrama T-x-y para o sistema furano e furfural, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo de Wilson.

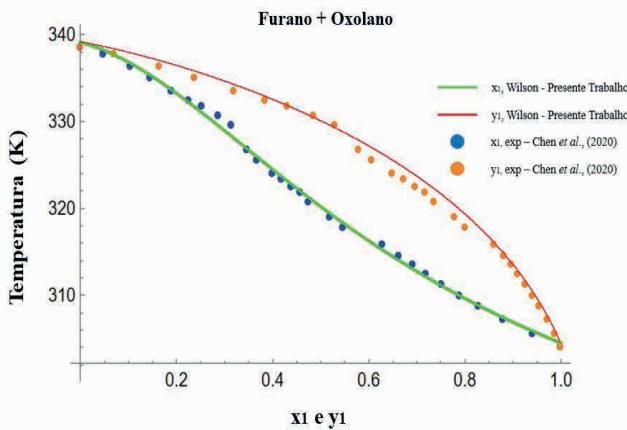


Figura 2 – Diagrama T-x-y para o sistema furano e oxolano, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo de Wilson.

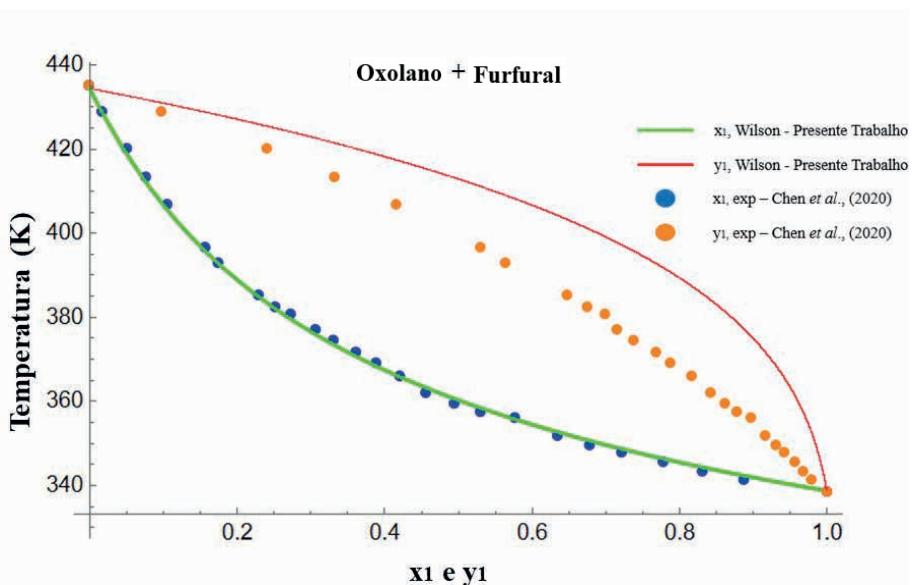


Figura 3 – Diagrama T-x-y para o sistema oxolano e furfural, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo de Wilson.

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam os diagramas T-x-y obtidos a partir da aplicação do modelo de Van Laar, comparando os resultados simulados com os dados experimentais utilizados neste estudo.

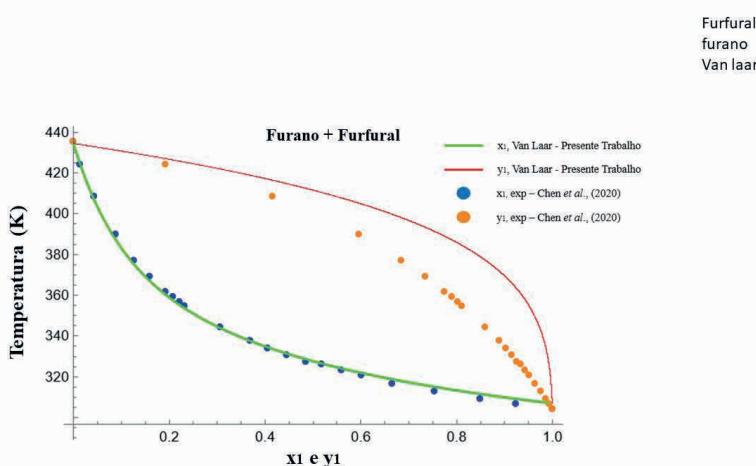


Figura 4 – Diagrama T-x-y para o sistema furano e furfural, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo de Van Laar.

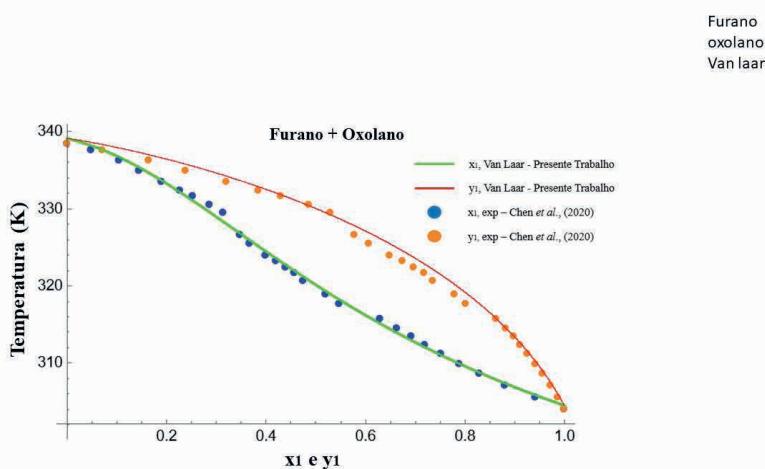


Figura 5 – Diagrama T-x-y para o sistema furano e oxolano, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo de Van Laar.

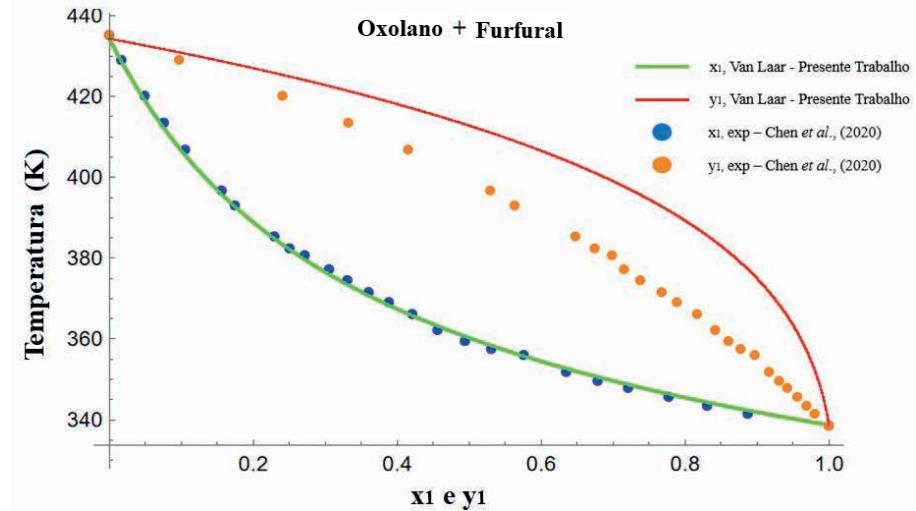


Figura 6 – Diagrama T-x-y para o sistema oxolano e furfural, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo de Van Laar.

Para o modelo NRTL, os diagramas T-x-y representados nas Figuras 7, 8 e 9 permitem comparar os resultados simulados com os dados experimentais utilizados neste estudo.

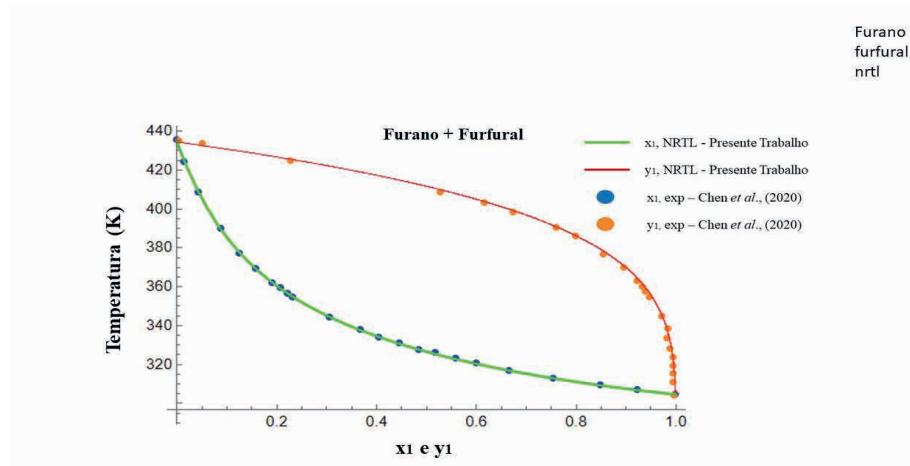


Figura 7 – Diagrama T-x-y para o sistema furano e furfural, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo NRTL.

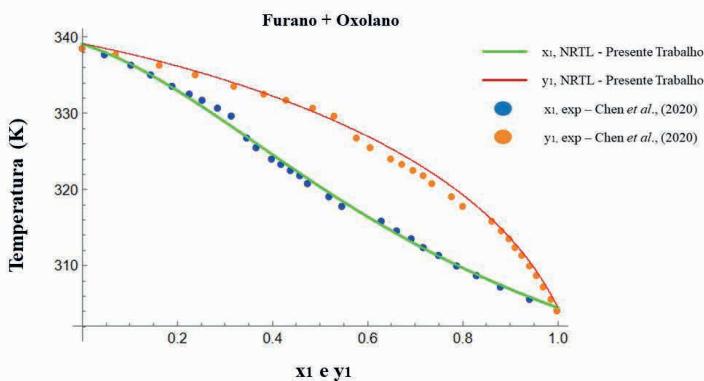


Figura 8 – Diagrama T-x-y para o sistema furano e oxolano, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo NRTL.

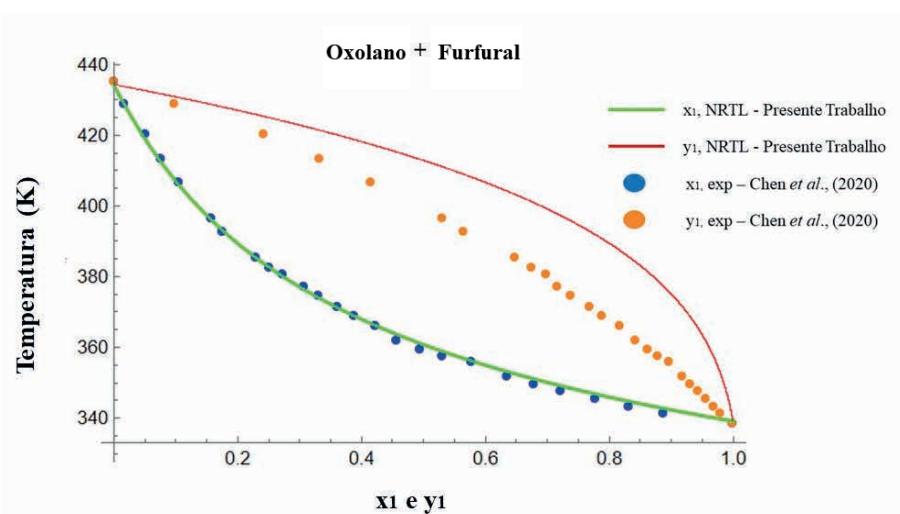


Figura 9 – Diagrama T-x-y para o sistema oxolano e furfural, comparando os dados experimentais com os valores calculados pelo modelo NRTL.

A comparação dos diagramas T-x-y obtidos neste estudo com os dados experimentais utilizados evidenciou uma boa concordância entre os resultados simulados e as medidas experimentais. A análise gráfica demonstrou um ajuste satisfatório para os três modelos avaliados, com discrepâncias pontuais observadas nos valores de  $y_1$  nas interações furano e furfural (Figuras 1 e 4) e oxolano e furfural (Figuras 3, 6 e 9).

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros de interação binária:  $b_{12}$  e  $b_{21}$  para o modelo NRTL;  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$  e  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$  para o modelo de Wilson; e  $A_{12}$  e  $A_{21}$  para o modelo de

Van Laar. Observa-se uma diferença significativa entre os valores obtidos neste estudo e aqueles reportados na literatura, com diversas interações exibindo sinais opostos e ordens de grandeza distintas.

Modelos	Autores	Parâmetros	Sistema Binário		
			Furano e Furfural	Furano e Oxolano	Oxolano e Furfural
Wilson	Presente trabalho	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ (J/mol)	325,74	2432,31	143,398
		$\lambda_{21} - \lambda_{22}$ (J/mol)	-905,76	-2857,94	-165,069
	Chen <i>et al.</i> (2020)	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$ (J/mol)	-240	-382	178
		$\lambda_{21} - \lambda_{22}$ (J/mol)	205	120	-368
Van Laar	Presente trabalho	$A_{12}$	-0,1853	-0,711	-0,1943
		$A_{21}$	-0,2227	-0,400	-0,0130
	Chen <i>et al.</i> (2020)	$A_{12}$	-0,07	-0,40	-0,84
		$A_{21}$	-0,12	-0,80	-0,16
NRTL	Presente trabalho	$b_{12}$ (J/mol)	-592,415	-2953,78	-151,668
		$b_{21}$ (J/mol)	10,7148	2354,89	130,872
	Chen <i>et al.</i> (2020)	$b_{12}$ (J/mol)	-2	-390	-325
		$b_{21}$ (J/mol)	-50	10	236

Tabela 2 - Parâmetros de interação binária estimados para os modelos de Wilson, Van Laar e NRTL.

No modelo de Wilson, a interação entre furano e furfural apresentou concordância quanto à ordem de grandeza dos parâmetros, embora com sinais opostos. Para as interações furano e oxolano, observaram-se discrepâncias tanto nos sinais quanto nas magnitudes dos valores estimados. Já para o sistema e oxolano e furfural houve concordância tanto na magnitude quanto no sinal dos parâmetros.

No modelo de Van Laar, a interação entre os três sistemas estudados apresentou boa consistência nos sinais dos parâmetros  $A_{12}$  e  $A_{21}$ , com diferenças pequenas de magnitude, indicando boa concordância com os dados da literatura.

No modelo NRTL, a interação furano e furfural apresentou concordância na ordem de grandeza do parâmetro  $b_{21}$ , porém com sinal oposto. Para  $b_{12}$ , houve concordância no sinal, mas divergência na magnitude. Na interação furano e oxolano, os sinais dos parâmetros foram consistentes, embora com diferenças nas grandezas. Já na interação oxolano e furfural, observou-se concordância tanto nos sinais quanto nas magnitudes dos parâmetros. Entre os modelos avaliados, o de Wilson foi o que apresentou as maiores discrepâncias em relação aos valores de referência da literatura.

## CONCLUSÕES

Por meio do desenvolvimento de um código computacional, estimaram-se os parâmetros de interação binária necessários ao cálculo dos coeficientes de atividade das substâncias furano, furfural e oxolano, com base nos modelos termodinâmicos de Wilson, Van Laar e NRTL. A validação dos resultados foi realizada por meio da comparação com dados experimentais da literatura, sendo observada boa concordância para a maioria dos sistemas binários analisados.

Os desvios identificados, sobretudo na região correspondente à fase vapor, estão associados à suposição de idealidade adotada para essa fase nos cálculos realizados neste trabalho. Essa aproximação, embora útil para simplificação computacional, contrasta com abordagens presentes na literatura, nas quais a não idealidade da fase vapor é considerada explicitamente por meio de modelos adicionais de correção.

Recomenda-se, em estudos futuros, a incorporação de modelos que considerem a não idealidade da fase vapor, bem como a utilização de algoritmos mais precisos e eficientes. Tais aprimoramentos permitirão aumentar a acurácia na estimativa dos parâmetros e, consequentemente, a confiabilidade das previsões termodinâmicas, ampliando a aplicabilidade do código em simulações de processos de separação multicomponente.

## REFERÊNCIAS

- Andreasen, A. (2022). Evaluation of an opensource chemical process simulator using a plantwide oil and gas separation plant flowsheet model. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 66(3), 503–511.
- Bakshi, B. R. (2019). Toward Sustainable Chemical Engineering: The Role of Process Systems Engineering. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 10, 265–288.
- Balbinot Filho, C. A. et al. High-pressure phase equilibrium data of carbon dioxide/food-relevant systems (2011–2022): Experimental methods, multiphase behavior, thermodynamic modeling, and applications. *Fluid Phase Equilibria*, v. 567, p. 113581, 2023.
- Chen, Qianyun et al.. Measurements and Correlation of Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium Data for Binary Mixtures of Furan, Oxolane, and Furan-2-Carbalddehyde and Application of the Binary Model Parameters for Further Prediction of the Ternary System. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2020.
- Dong, H. et al. A united chemical thermodynamic model: COSMO-UNIFAC. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 45, p. 15333–15345, 2018.
- Gani, R. (2019). Perspective: Process systems engineering—the next generation. *Computers & Chemical Engineering*, 126, 106580.
- Jiménez-González, C., & Poechlauer, P. (2017). Key green engineering research areas for sustainable manufacturing: A perspective from pharmaceutical and fine chemicals manufacturers. *Organic Process Research & Development*, 21(11), 1733–1740.

Jirasek, F. et al. Making thermodynamic models of mixtures predictive by machine learning: matrix completion of pair interactions. *Chemical Science*, v. 13, p. 4854–4862, 2022.

Joshi, D. R., & Adhikari, N. (2019). An overview on common organic solvents and their toxicity. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 28(3), 1–18.

Klamt, A., & Eckert, F. (2018). COSMO-RS: An alternative to simulation for calculating thermodynamic properties of mixtures. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 21, 1–6.

Perera, Y. S., Ratnaweera, D. A. A. C., Dasanayaka, C. H., & Abeykoon, C. (2023). The role of artificial intelligence-driven soft sensors in advanced sustainable process industries: A critical review. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 121, 105988.

Tapiero, D.; Tzabar, N. Vapor-liquid equilibrium of light hydrocarbon multicomponent systems by solving the Rachford-Rice equation. *Cryogenics*, v. 129, p. 103600, 2023.