UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LEILA CABRAL MOREIRA

Equilíbrio Líquido-Líquido na purificação do biocombustível 2-metilfurano

SÃO PAULO

2021

LEILA CABRAL MOREIRA

Equilíbrio Líquido-Líquido na purificação do biocombustível 2-metilfurano

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Follegatti Romero.

Coorientador: Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares.

SÃO PAULO

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 17 de Junho de 2021

Assinatura do autor: Leila Cabral Moreira

Assinatura do orientador:

Moreira, Leila Cabral

Equilíbrio Líquido-Líquido na purificação do biocombustível 2-metilfurano / L.
C. Moreira -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
120 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Poli-Integra.

1.Equilíbrio de fases 2.compostos furânicos 3.álcoois 4.NRTL 5.COSMO
SAC I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Poli-Integra II.t.

*Dedico essa dissertação a meus pais,
Uéliton e Rosa, e a todos que nunca
desistiram de mim.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a Deus e a Nossa Senhora por iluminar meu caminho e me conceder discernimento para desenvolver este trabalho.

Ao professor Dr. Luis Alberto Follegatti Romero pela orientação e contribuição para a minha formação e desenvolvimento durante esse período de mestrado, pela sugestão do tema estudado, pela compreensão e paciência diante de todas as dificuldades que surgiram ao longo do caminho. Muito obrigada pela disposição e paciência em me ajudar, pela confiança e incentivo em cada etapa do nosso trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Rafael Pelegri Soares por todas as contribuições, por me receber no Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Muito obrigada pela disposição em me ajudar.

A minha família que mesmo longe se fez presente e nunca deixou de me apoiar. Agradeço imensamente aos meus pais, Uéliton e Rosa por estarem sempre ao meu lado, por me incentivar a viver meus sonhos e batalhar por um futuro melhor sempre. Agradeço também ao meu irmão, Vinícius, que sempre me ajudou e me motivou a crescer cada dia mais.

Gostaria de agradecer ao meu amigo Gustavo Zago, que esteve comigo durante essa dura caminhada, e fez ficar mais leve cada dia. Obrigada pela ajuda no laboratório e na vida. Também não posso deixar de agradecer a Mateus Buriti que esteve comigo desde o início, desbravando São Paulo comigo e sofrendo com as matérias do mestrado. Ao amigo Fred que me apresentou o laboratório, e não mediu esforços para me ajudar com os experimentos.

As minhas amigas e companheiras de apartamento, Jéssica, Lara e Maria Clara, que se fizeram família e dividiram comigo todas as alegrias e angústias durante o período de mestrado. Vocês foram inspiração e motivação.

Não posso deixar de agradecer à Denise e Paulo, técnicos que em muitos momentos viraram salva vidas. Sem vocês meus experimentos jamais teriam dado certo. Também agradeço as minhas amigas e companheiras de pós graduação, Gabi, Larissa e Fábria que faziam o dia mais leve na hora do almoço e do café.

À FAPESP pelo apoio financeiro Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - pelo apoio financeiro ao projeto (processo nº 2010/02899-2), com reserva técnica para o X-CBTermo - Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, compra de reagentes e gases. E também à CAPES pela concessão da bolsa.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a construção do meu trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a vontade.” (Albert Einstein)

RESUMO

Os combustíveis advindos de fontes fósseis de energia são predominantes quando se cita a demanda energética mundial. Além de possibilitar a utilização de meios de transporte e atividades industriais, são responsáveis pelas emissões de CO₂ na atmosfera. No entanto, esses combustíveis que possuem reservas finitas levam os pesquisadores a buscar por novas fontes de energia, principalmente para o setor de transportes, a fim de viabilizar industrialmente essa matéria-prima. Nesse contexto, o surge o 2-metilfurano (MF) como um biocombustível promissor e uma alternativa importante para a substituição parcial ou total dos combustíveis fósseis. O MF pode ser produzido a partir da desidratação da frutose ou da isomerização da glicose, ambas derivadas da biomassa vegetal. Um dos problemas relacionados à produção do MF está associado ao seu processo de purificação, uma vez que envolve misturas de água e solvente, causando contaminação por esses compostos no produto final. Portanto, os dados de equilíbrio de fases tornam-se indispensáveis para determinar as condições ideais da etapa de purificação. Assim, dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários água + MF + alcoóis (1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol ou 1-heptanol) foram medidos em $T = 298,15$ e $313,15$ K e $P = 0,1$ MPa. Os altos valores de seletividade e coeficiente de distribuição mostraram que os álcoois aqui estudados podem ser solventes adequados alternativos para o uso na purificação do MF. Entre eles, o 1-heptanol mostrou um melhor desempenho na separação do MF da solução aquosa quando comparado aos outros alcoóis seguindo a ordem 1-heptanol > 1-hexanol > 1-pentanol > 1-butanol > 2-butanol. O modelo NRTL foi usado para correlacionar os dados experimentais de equilíbrio atingindo desvios médios quadráticos menores que 0,85% na composição para todos os sistemas. O modelo COSMO-SAC foi utilizado satisfatoriamente para prever os dados de equilíbrio atingindo desvios médios quadráticos menores que 1,65%. Dessa forma, dados experimentais de equilíbrio de fases foram determinados, demonstrando boa reprodutibilidade experimental.

Palavras-chaves: Equilíbrio de fases, compostos furânicos, alcoóis, NRTL, COSMO-SAC.

ABSTRACT

Fuels from fossil energy sources are predominant when citing global energy demand. In addition to enabling the use of means of transport and industrial activities, they are responsible for CO₂ emissions into the atmosphere. However, these fuels that have finite reserves lead researchers to search for new energy sources, mainly for the transport sector, in order to industrially enable this raw material. In this context, 2-methylfuran (MF) emerges as a promising biofuel and an important alternative for the partial or total replacement of fossil fuels. MF can be produced from fructose dehydration or glucose isomerization, both derived from plant biomass. One of the problems related to the production of MF is associated with its purification process, since it involves mixtures of water and solvent, causing contamination by these compounds in the final product. Therefore, phase equilibrium data become indispensable for determining the optimal conditions of the purification step. Thus, liquid-liquid equilibrium data for ternary systems water + MF + alcohols (1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol or 1-heptanol) were measured at $T = 298.15$ and 313.15 K and $P = 0.1$ MPa. The high values of selectivity and coefficient of distribution showed that the alcohols studied here could be alternative suitable solvents for use in the purification of MF. Among them, 1-heptanol showed a better performance in separating MF from aqueous solution when compared to other alcohols following the order 1-heptanol > 1-hexanol > 1-pentanol > 1-butanol > 2-butanol. The NRTL model was used to correlate the experimental equilibrium data reaching quadratic mean deviations lower than 0.85% in the composition for all systems. The COSMO-SAC model was used satisfactorily to predict the equilibrium data reaching quadratic mean deviations lower than 1.65%. Thus, experimental phase equilibrium data were determined, demonstrating good experimental reproducibility.

Keywords: Phase equilibrium, furan compounds, alcohols, NRTL, COSMO-SAC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição da matriz energética mundial. Fonte: Editado de IEA, 2019b. ...	29
Figura 2. Matriz para a produção de energia renovável mundial. Fonte: Adaptado de IEA, 2019b.	31
Figura 3. Diagrama de processos de conversão energética da biomassa. Fonte: (ANEEL, 2005 apud MENDONÇA, 2010).	34
Figura 4. Fórmula estrutural do 2-metilfurano.	37
Figura 5. Produção do DMF e do MF a partir da frutose. (1). 2,5-Dimetilfurano; (2). D-Frutose; (3). 5-Hidroximetilfurfural; (4) Dihidroximetilfurano; (5). 2-Metil,5-hidroximetilfurano; (6). 2-Metilfurano; (7). Álcool fufural; (8). 2,5-Dihidroximetiltetrahidrofurano e (9). 2,5-Dimetiltetrahidrofurano. Fonte: Adaptado de ROMÁN-LESHKOV et al., 2007.	39
Figura 6. Representação do diagrama ternário no equilíbrio líquido-líquido.	47
Figura 7. Representação das regiões homogênea e heterogênea no diagrama. Fonte: Adaptado de (TREYBAL, 1951).	48
Figura 8. Tipos de diagramas descritos por Treybal para representar o equilíbrio líquido-líquido. (a) Diagrama ternário tipo zero; (b) Diagrama ternário tipo 1; (c) Diagrama ternário tipo 2; (d) Diagrama ternário tipo 3; (e) Formação do diagrama tipo 2 a partir do tipo 1 com mudança de temperatura; (f) Formação de três fases líquidas em equilíbrio. Fonte: Adaptado de TREYBAL, 1951.	49
Figura 9. Cargas aparentes induzidas para as moléculas de água (A) e MF (B).	54
Figura 10. Relação entre o perfil sigma e a superfície de carga para a água e o 2-metilfurano.	57
Figura 11. Cromatógrafo a Gás Agilent 7890A com injetor automático. Fonte: (AGILENT TECHNOLOGIES, 2010).	59
Figura 12. Agitação do sistema em temperatura ambiente.	61
Figura 13. Sistema em equilíbrio com fases límpidas.	61
Figura 14. Cromatograma gerado pelo cromatógrafo a gás.	62
Figura 15. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 1-butanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298.15 K (■) e 313.15 K (●); Composição global (alimentação): 298.15 K (Δ) e 313.15 (○).	69
Figura 16. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 2-butanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298.15 K (■) e 313.15 K (●); Composição global (alimentação): 298.15 K (Δ) e 313.15 (○).	73
Figura 17. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 1-pentanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298.15 K (■) e 313.15 K (●); Composição global (alimentação): 298.15 K (Δ) e 313.15 (○).	76
Figura 18. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 1-hexanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298.15 K (■) e 313.15 K (●); Composição global (alimentação): 298.15 K (Δ) e 313.15 (○).	79

Figura 19. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 1-heptanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298,15 K (■) e 313,15 K (●); Composição global (alimentação): 298,15 K (Δ) e 313,15 K (○).	83
Figura 20. Seletividade em função da fração mássica do MF em fase aquosa à 298,15 e 313,15 K. 298,15 K: 1-butanol (●); 2-butanol (●); 1-pentanol (●); 1-hexanol (●); 1-heptanol (●). 313,15 K: 1-butanol (●); 2-butanol (●); 1-pentanol (●); 1-hexanol (●); 1-heptanol (●).	85
Figura 21. Estrutura molecular com superfície eletrostática dos componentes. (A) água; (B) 2-metilfurano; (C) 1-butanol; (D) 2-butanol; (E) 1-pentanol; (F) 1-hexanol; (G) 1-heptanol.	89
Figura 22. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-butanol a 298,15 K. : (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	92
Figura 23. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 2-butanol a 298,15 K. : (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	93
Figura 24. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-pentanol a 298,15 K. (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	94
Figura 25. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-hexanol a 298,15 K. (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	95
Figura 26. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-hexanol a 298,15 K. (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	96
Figura 27. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-butanol a 313,15 K. : (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	97
Figura 28. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 2-butanol a 313,15 K. : (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	98
Figura 29. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-pentanol a 313,15 K. : (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	99
Figura 30. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-hexanol a 313,15 K. : (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	100

—) modelo COSMO-SAC; (Δ , - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.....	100
Figura 31. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-heptanol a 313,15 K. : ($\square$) Composição global; ($\blacksquare$, —) experimental; ($\circ$, —) modelo COSMO-SAC; (Δ , - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.....	101
Figura 32. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 1-butanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 1-butanol.	116
Figura 33. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 2-butanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 2-butanol.	116
Figura 34. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 1-pentanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 1-pentanol.	117
Figura 35. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 1-hexanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 1-hexanol.....	117
Figura 36. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 1-heptanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 1-heptanol.	118
Figura 37. Perfil sigma para água (—), 1-butanol (—) e 2-metilfurano (- -).....	119
Figura 38. Perfil sigma para água (—), 2-butanol (—) e 2-metilfurano (- -).....	119
Figura 39. Perfil sigma para água (—), 1-pentanol (—) e 2-metilfurano (- -).....	120
Figura 40. Perfil sigma para água (—), 1-hexanol (—) e 2-metilfurano (- -).....	120
Figura 41. Perfil sigma para água (—), 1-hexanol (—) e 2-metilfurano (- -).....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do MF, Etanol e Gasolina.....	37
Tabela 2. Propriedades dos componentes puros: massa molar, densidade, pureza (fração mássica) e fornecedor.	58
Tabela 3. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 1-butanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa ^a	67
Tabela 4. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 2-butanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa ^a	71
Tabela 5. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 1-pentanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa ^a	75
Tabela 6. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 1-hexanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa ^a	78
Tabela 7. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 1-heptanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa ^a	81
Tabela 8. Desvio de balanço de massa para o sistema ternário estudado.....	84
Tabela 9. Parâmetros de interação binária estimados para água (1) + 2-metilfurano (2) + { 1-butanol (3)/2-butanol (4)/1-pentanol (5)/1-hexanol (6)/1-heptanol (7)} a T = 298,15 K e P = 0,1 MPa.	87
Tabela 10. Parâmetros de interação binária estimados para água (1) + 2-metilfurano (2) + { 1-butanol (3)/2-butanol (4)/1-pentanol (5)/1-hexanol (6)/1-heptanol (7)} a T = 313,15,15 K e P = 0,1 MPa.	88
Tabela 11. Desvios médios entre as composições de fases experimental e calculada pelo modelo NRTL.....	88
Tabela 12. Parâmetros de interação de ligação de hidrogênio utilizados no modelo COSMO-SAC.....	91
Tabela 13. Desvios médios entre as composições de fases experimental e calculada pelo modelo COSMO-SAC.....	91

NOMENCLATURA

Siglas

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CG	Cromatógrafo a Gás
COSMO	Do inglês, <i>Conductor-like Screening Model</i>
COSMO-RS	Do inglês, <i>Conductor-like Screening Model for Real Solvent</i>
COSMO-SAC	Do ingles, COSMO- <i>Segment Activity Coefficient</i>
DMF	2,5-dimetilfurano
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FID	Detector de chama ionizada, do inglês, <i>Flame Ionization Detector</i>
HMF	5-hidroximetilfurfural
IEA	Agência Internacional de Energia, do inglês, <i>International Energy Agency</i>
KF	Karl Fischer
MF	2-metilfurano
MME	Ministério de Minas e Energia
NRTL	Do inglês, <i>Non-Randon-Two-Liquid</i>
RON	Do inglês, <i>Reasearch Octane Number</i>
UNIQUAC	Universal Quase-Chemical

Letras Latinas

A_{ij}	Parâmetro energético de interação binária do par ij
D	Grupo de dados
f	Fugacidade
FO	Função Objetivo
G	Energia livre de Gibbs
G^E	Energia livre de Gibbs em excesso
l_i	Número de coordenação
M	Qualquer propriedade termodinâmica extensiva; Massa molar; número de linhas de amarração
N	Número de componentes calculados
n	Número de mols
P	Pressão
p	Probabilidade
q_i	Área superficial normalizada
Q_m^i	Área do segmento m na molécula i
R	Constante universal dos gases, 8,314 J/mol.K
S	Seletividade; Entropia
T	Temperatura
U	Energia interna
V	Volume
x	Fração molar
w	Fração mássica

Letras Gregas

α_{ij}	Parâmetro de não aleatoriedade do NRTL
γ	Coeficiente de atividade
Θ	Fração normalizada da área superficial
δ	Desvio médio quadrático
μ	Potencial Químico
ρ	Densidade
σ	Perfil Sigma; Desvio médio
φ	Fração normalizada de volumes
Γ_m^s	Coeficiente de atividade do segmento m na solução
Γ_m^i	Coeficiente de atividade do segmento m no líquido puro

Sobrescritos

A, B, N	Identificam as fases do sistema
Aq	Fase aquosa
Comb	Termo combinatorial
Exp	Experimental
gi	Gás ideal
id	Propriedade em condição ideal
Org	Fase orgânica
Ref	Estado de referência
Res	Termo residual

Subscritos

1, 2, i	Componentes do sistema
Soluto	Soluto do sistema
Diluyente	Diluyente do sistema
m, n	Segmentos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
2. OBJETIVOS.....	28
2.1. Geral.....	28
2.2. Específicos	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1. Consumo Energético Mundial	29
3.1.1. Fontes fósseis de energia.....	30
3.1.2. Fontes renováveis de energia	30
3.2. A biomassa.....	32
3.3. Biocombustíveis.....	34
3.3.1. Biocombustíveis líquidos	35
3.3.2. Biocombustíveis furânicos	36
3.4. O biocombustível 2-metilfurano	36
3.4.1. A produção do 2-metilfurano	38
3.4.2. Estudos de equilíbrio de fases envolvendo o MF	40
3.5. Equilíbrio de fases	41
3.5.1. Potencial Químico	43
3.5.2. Fugacidade	45
3.5.3. Equilíbrio líquido-líquido.....	47
3.6. Coeficiente de Distribuição e Seletividade	49
3.7. Modelagem termodinâmica para o Coeficiente de Atividade.....	50
3.7.1. Energia livre de Gibbs em Excesso e o Coeficiente de Atividade	50
3.7.2. Modelagem termodinâmica	51
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	58
4.1. Materiais	58
4.1.1. Reagentes.....	58
4.1.2. Equipamentos	58
4.2. Procedimento Experimental.....	59
4.2.1. Determinação das curvas de calibração	59
4.2.2. Determinação do equilíbrio líquido-líquido	60
4.3. Obtenção da modelagem termodinâmica.....	63

4.3.1.	<i>Modelagem NRTL</i>	63
4.3.2.	<i>Modelagem COSMO-SAC</i>	64
4.4.	Cálculo da incerteza padrão combinada	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1.	Equilíbrio Líquido-Líquido.....	66
5.1.1.	<i>Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 1-butanol (3)</i>	66
5.1.2.	<i>Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 2-butanol (3)</i>	70
5.1.3.	<i>Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 1-pentanol (3)</i>	74
5.1.4.	<i>Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 1-hexanol (3)</i>	77
5.1.5.	<i>Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 1-heptanol (3)</i>	80
5.1.6.	<i>Comparação dos dados de equilíbrio entre todos os sistemas</i>	83
5.2.	Modelagem Termodinâmica	87
6.	CONCLUSÕES.....	102
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
	APÊNDICE A	116
	APÊNDICE B.....	119

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural se apresentam como dominantes fontes de energia. Esses combustíveis são os que possibilitam a velocidade e a eficiência dos meios de transporte e boa parte das atividades industriais (Chheda et al., 2007; da Silva Junior, 2013). De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês *International Energy Agency*), dados publicados na *Global Energy & CO₂ Status Report* (IEA, 2018), o consumo de energia em todo o mundo cresceu 2,3% em 2018, sendo quase o dobro da taxa média de crescimento desde 2010, e como resultado do maior consumo de energia, as emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) relacionadas à energia aumentaram cerca de 1,7%. Essas emissões, assim como o aquecimento global, estão diretamente ligadas à produção de energia no futuro (Höök & Tang, 2013).

A preservação e gestão de nossos recursos são políticas fundamentais para promover o desenvolvimento sustentável no século XXI. Recursos fósseis não são considerados sustentáveis e sua disponibilidade é questionável em longo prazo (Kamm et al., 2016). De acordo com Dogan e Erol (2019), as companhias internacionais de petróleo e organizações independentes de energia estimam que as reservas de petróleo se esgotarão nos próximos 50 anos.

O uso pouco eficiente de combustíveis fósseis para suprir necessidades de energia dos seres humanos reduziu suas reservas de forma considerável, resultando no prognóstico de seu esgotamento nas próximas décadas (Escobar et al., 2009). A demanda contínua por combustíveis derivados do petróleo e a preocupação ambiental, principalmente com relação ao aquecimento global advindo da queima de combustíveis fósseis, apontam a busca por fontes renováveis de energia como uma alternativa sustentável. Além disso, espera-se que até a década de 2050 muitos dos países desenvolvidos busquem por fontes renováveis de energia para atender suas necessidades (Dogan & Erol, 2019).

Segundo dados publicados pela IEA (IEA, 2019a) em 2017 as fontes renováveis de energia foram responsáveis por 13,5% do suprimento total mundial de energia primária, sendo essa porcentagem composta por: 2,5% recursos hídricos; 1,8% de demais fontes de energias renováveis; e 9,2% de biocombustíveis;.

Os biocombustíveis apresentam um caminho potencial para fornecer fontes renováveis e sustentáveis aos combustíveis fósseis (Xu et al., 2013). A produção de combustíveis sustentáveis a partir da biomassa tem o potencial de gerar menos emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, isso acontece porque o dióxido de carbono (CO_2) liberado durante a conversão de energia é consumido no crescimento subsequente da biomassa (Chheda et al., 2007). Dessa forma, a biomassa vegetal se apresenta como a mais promissora fonte sustentável de energia térmica e elétrica, além de servir como matéria prima para a produção de químicos e biocombustíveis líquidos ou gasosos utilizados no setor de transporte (da Silva Junior, 2013).

Os biocombustíveis líquidos podem ser aplicados em meios de transporte e manuseio de máquinas em indústrias. Apesar de existir diversos biocombustíveis líquidos, apenas o etanol e o biodiesel são produzidos e comercializados em larga escala. De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2016), sob a Lei nº 3834/2015 da ANP, 27% de etanol anidro é acrescentado à gasolina e 10% de biodiesel ao diesel. No entanto, o biodiesel apresenta algumas limitações técnicas como a degradação oxidativa. O etanol, derivado da cana de açúcar, sofre com a baixa densidade energética, alta volatilidade e contaminação por umidade atmosférica. Consequentemente, a busca de novos combustíveis líquidos derivados de fontes renováveis que permitem contornar tais limitações vem se tornando cada vez mais relevante no setor automotivo (ROMÁN-LESHKOV et al., 2007). Segundo Xing et al. (2011) dois novos biocombustíveis líquidos, estão sendo largamente estudados: o 2,5-dimetilfurano (DMF) e o 2-metilfurano (MF), os quais podem ser produzidos em escala industrial a partir da desidratação da hemicelulose, encontrada em resíduos agrícolas.

O MF apresenta algumas vantagens em relação ao bioetanol, tais como: o caráter hidrofóbico, ou seja, baixa solubilidade em água, o que pode impedir a sua contaminação; alta densidade em relação ao etanol ($790,9 \text{ kg/m}^3$ a 20°C do etanol em comparação a $913,2 \text{ kg/m}^3$ à 20°C do MF) pode ajudar significativamente na diminuição do consumo do combustível no motor (Wang et al., 2013); e a octanagem parecida com o do etanol e da gasolina permite que os motores operem normalmente, isto é, forneçam uma combustão adequada em motores de ignição por centelha de injeção direta (Ma et al., 2013).

Román-Leshkov et al. (2007) propôs uma produção inovadora para biocombustíveis líquidos furânicos como o MF e o DMF, derivados do composto 5-Hidroximetilfurfural (HMF). Essa produção utiliza como matéria-prima a frutose ou a glicose. Nesse processo produtivo, a frutose é desidratada em um reator bifásico através da catálise ácida, resultando no HMF. A fase aquosa reativa contém o ácido e a frutose, enquanto que a fase extrativa contém um solvente orgânico (como alcoóis, cetonas e éteres cíclicos) parcialmente miscível que extrai continuamente o HMF. Todavia, por ser altamente hidrofílico, o HMF não se encaixa como um bom biocombustível. Em seguida, com o auxílio de um catalisador de cobre-rutênio, dois átomos de oxigênio são removidos por hidrogenólise, convertendo o HMF em MF.

Subsequentemente, o processo de conversão do HMF em 2-metilfurano resulta num sistema bifásico contendo o solvente orgânico e água (formada durante a reação de hidrogenólise), considerados agentes contaminantes do biocombustível puro. A presença desses contaminantes requer o desenvolvimento de um processo de purificação simples e eficiente.

A purificação do MF no sistema bifásico é crucial para a produção de um biocombustível de elevada pureza. Geralmente, esse processo é realizado através da destilação (DA SILVA; AZNAR, 2014; ROMÁN-LESHKOV et al., 2007). Porém, para reduzir o consumo de energia e os custos de equipamentos derivados da destilação, sugere-se a extração líquido-líquido como uma opção interessante na purificação do MF, uma vez que pode ser operada em temperatura e pressão atmosférica.

No projeto e simulação de processos de extração de sistemas envolvidos na purificação desse combustível líquido, dados de equilíbrio líquido-líquido são indispensáveis (Perry & Green, 2013). Contudo, até o momento, eles são inexistentes na literatura.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo geral deste trabalho é determinar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários que se formam na etapa de purificação do MF, produzido pela catálise ácida de cobre-rutênio, em particular para sistemas envolvendo o MF, álcoois e água. Assim como, correlacionar os dados calculados pelo modelo termodinâmico NRTL e analisar a predição do modelo COSMO-SAC com os dados experimentais.

2.2. Específicos

Como objetivos específicos são válidos citar:

- a) Determinar experimentalmente dados de equilíbrio de sistemas ternários contendo MF, água e solventes orgânicos como 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol e 1-heptanol nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K em pressão atmosférica;
- b) Avaliar a influência da temperatura no comportamento da região heterogênea;
- c) Avaliar a seletividade dos álcoois e o coeficiente de partição do MF de acordo com o solvente extrator utilizado;
- d) Realizar a modelagem termodinâmica utilizando o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade e correlacioná-los com os dados obtidos experimentalmente;
- e) Comparar os resultados experimentais com os dados preditos pelo modelo COSMO-SAC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Consumo Energético Mundial

A energia é vital para o desenvolvimento social, econômico e sustentável de qualquer nação e está ligada à produção industrial, agrícola, acesso a água e educação (Suganthi & Samuel, 2012). De acordo com o *World Energy Outlook* (IEA, 2020) em 2019 estimou-se que cerca de 56% da população mundial vivia em áreas urbanas, e que esse dado tende a aumentar para 64% em 2040.

Com o crescente aumento populacional e o desenvolvimento industrial constante, a necessidade do consumo de energia também aumenta. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2018a) o consumo global de energia em 2018 aumentou quase o dobro da taxa média de crescimento desde 2010. Por esse motivo, a demanda por todos os tipos de biocombustíveis também aumentou, como mostrado na Figura 1.

Figura 1. Distribuição da matriz energética mundial. Fonte: Editado de IEA, 2019b.

A Figura 1 indica o petróleo como a fonte de energia predominante, com aproximadamente, 32% da matriz energética. As fontes fósseis de energia representam 81,1% da matriz energética mundial, enquanto que as renováveis representam apenas 13,6%. É estimado que, em países desenvolvidos, a indústria consome entre 45 e 50% do total de consumo de energia comercial (Suganthi & Samuel, 2012).

A gestão da demanda energética se faz necessária para a alocação adequada dos recursos disponíveis durante as últimas décadas, novas tecnologias estão sendo empregadas, prevendo, inclusive a futura necessidade de energia (Suganthi & Samuel, 2012). Todavia, uma preocupação constante com o meio ambiente e com a disponibilidade de recursos faz com que a busca por fontes renováveis de energia tenha aumentado nos últimos anos.

3.1.1. Fontes fósseis de energia

Fontes fósseis de energia são esgotáveis, isto é, possuem reservas finitas. Segundo Birgit Kamm et al. (2016) o carvão, o gás natural e o petróleo cresceram em seus papéis dominantes como fonte de energia e matéria-prima para produtos químicos.

De acordo com Abas, Kalair e Khan (2015), a prosperidade humana pode ser substancialmente atribuída à descoberta e utilização de combustíveis fósseis. Podemos atribuir essa prosperidade ao petróleo, fonte de energia não renovável que, nas últimas décadas, possibilitou o desenvolvimento de indústrias e meios de transporte.

Contudo, os recursos fósseis não são considerados sustentáveis por emitir altos teores de CO₂ e contribuem para o aumento do aquecimento global, afetando, dessa forma, a prosperidade citada anteriormente. Além disso, sua disponibilidade a longo prazo é de certa forma questionável (Binder & Raines, 2009; Twidell, 2015).

Portanto, é essencial estabelecer soluções que reduzam o rápido consumo de recursos fósseis. Uma abordagem prospectiva é a conversão gradual da economia ligada ao consumo de fontes fósseis em uma economia sustentável com base nas fontes energéticas renováveis (Kamm et al., 2016).

3.1.2. Fontes renováveis de energia

Uma vez que a preservação e gestão de nossos recursos são políticas fundamentais para promover o desenvolvimento sustentável no século XXI, houve um crescimento da necessidade de energia alternativa com recursos baratos e que não causam poluição. Neste contexto, há uma constante busca por fontes renováveis de energia, como solar, eólica, térmica, hidroelétrica e proveniente da biomassa. Diante dessa realidade, vários países já tem adotado uma mudança de postura, promovendo

ações para que as energias renováveis tenham uma maior participação em suas matrizes energéticas (da Silva Junior, 2013; Kamm et al., 2016; Saxena et al., 2009).

Em contraste com fontes fósseis e nuclear de energia, a energia advinda de fonte renovável não adiciona novos elementos, como gases de efeito estufa, na atmosfera e na hidrosfera (Twidell, 2015). Isso fez com que houvesse um aumento no uso de fontes renováveis de energia. Segundo a IEA (2018b) as energias renováveis cresceram 4% em 2018 em todos os cenários e houve um aumento de 45% na geração de eletricidade no mundo, representando mais de 25% da produção global de energia. A distribuição energética a partir da produção de energia renovável pode ser vista na Figura 2.

Figura 2. Matriz para a produção de energia renovável mundial. Fonte: Adaptado de IEA, 2019b.

As energias renováveis crescem rapidamente em todos os cenários (solar, eólica, biocombustíveis para transporte), além disso, políticas de apoio e incentivo à tecnologia estão permitindo um acesso a essas fontes energéticas com um menor custo (IEA, 2020).

Está indicado na Figura 2 que os biocombustíveis e resíduos são responsáveis por maior parte da produção de energia renovável, seguido da energia hidráulica e energia eólica. Nesse caso, a biomassa está presente como uma das matérias-primas na produção dos biocombustíveis. Essa matéria-prima possui recurso neutro em carbono no seu ciclo de vida, que é o principal contribuinte do efeito estufa (Saxena et al., 2009).

A busca incessante por fontes renováveis de energia com adequada viabilidade técnico-econômica é crescente, direcionando diversas pesquisas ao estudo da biomassa como principal matéria prima para potenciais biocombustíveis. Além disso, a energia proveniente da biomassa (bioenergia) é de longe o recurso de energia renovável mais usado na matriz global, ou seja, são 10% do fornecimento total de energia primária no mundo (Twidell, 2015).

3.2. A biomassa

A biomassa tem potencial para servir como fonte sustentável de energia e carbono orgânico para a nossa sociedade industrializada e pode ser definida como uma mistura de hemicelulose, celulose, lignina e pequenas quantidades de outros compostos orgânicos (Bridgwater, 1999; Chheda et al., 2007). Ela compreende toda a matéria viva presente na terra e é derivada do cultivo de plantas, incluindo algas, árvores e resíduo de animais (Saxena et al., 2009). A biomassa também pode ser obtida a partir de cultivos voltados para a produção de energia ou de resíduos agrícolas, por exemplo, plantação de soja e bagaço da cana de açúcar, respectivamente.

Segundo Bridgwater, Meier e Radlein (1999) a biomassa é a quarta maior fonte de energia do mundo, com um fornecimento de 10% do consumo de energia primária. Sendo assim, ela é considerada um importante recurso energético mundial, atendendo várias necessidades de energia. A biomassa residual pode ser convertida em três tipos de produtos principais: a energia elétrica e/ou térmica; combustíveis de transporte; e produtos químicos (Mendonça, 2010; Saxena et al., 2009).

Couto et al. (2004) cita que a biomassa vem se mostrando ao longo de décadas um dos mais determinantes fatores de desenvolvimento econômico e social dos países industrializados. Dentre as fontes de energia sustentáveis, a biomassa se mostra como a mais promissora, uma vez que reúne características importantes no fornecimento de energia em biorrefinarias e é um recurso abundante e de baixo custo (Sousa, 2018).

Saxena et al. (2009) cita benefícios para o uso da biomassa como fonte sustentável de energia, tais como:

- I. A disponibilidade de uma vasta quantidade de material, com estruturas químicas não estudadas que proporcionam novas oportunidades de exploração;
- II. Os combustíveis obtidos a partir da biomassa possuem um teor de enxofre extremamente baixo, o que não contribui para a chuva ácida;
- III. A combustão da biomassa produz uma pequena quantidade de cinzas e essas cinzas podem ser utilizadas como aditivos de solo em cultivo;
- IV. Por ser uma fonte limpa e renovável de energia, ela pode fornecer benefícios ambientais e econômicos, proporcionando maior segurança energética.

A EPE (2019) cita que essa biomassa contém energia armazenada em forma de energia química e, em relação a sua origem a biomassa para fim energético, pode ser classificada em biomassa energética florestal, energética agropecuária e rejeitos urbanos.

Por possuir uma alta incidência solar, o Brasil oferece condições favoráveis para uma disponibilidade de grandes áreas apropriadas para a agricultura, apresentando todas as circunstâncias necessárias ao processo de bioconversão para a produção de biomassa (COUTO et al., 2004).

A transformação energética da biomassa se dá a partir de processos biológicos, químicos e termoquímicos. A Figura 3 mostra a conversão da biomassa em energia a partir de diversas matérias primas e os seus respectivos produtos.

Figura 3. Diagrama de processos de conversão energética da biomassa. Fonte: (ANEEL, 2005 apud MENDONÇA, 2010).

De acordo com o que está mostrado na Figura 3, pode-se afirmar que, a partir da biomassa, podem ser produzidas fontes energéticas sólidas, líquidas e gasosas, como, a lenha, o etanol e o biogás, respectivamente.

Assim, o desenvolvimento de novos biocombustíveis a partir da biomassa vem se evidenciando e ganhando espaço entre indústrias e pesquisadores e tem como intuito mostrar o potencial energético e econômico dessa matéria-prima renovável, além de destacar o baixo dano ambiental causado quando comparada a combustíveis fósseis.

3.3. Biocombustíveis

O iminente declínio da produção mundial de petróleo, seus altos preços de mercado e impactos ambientais fizeram com que a produção de biocombustíveis aumentasse de forma considerável nos últimos anos (Escobar et al., 2009). Os biocombustíveis podem ser definidos como derivados da biomassa renovável, que

podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis fósseis, como os derivados do petróleo (ANP, 2019).

Os biocombustíveis são uma escolha favorável de consumo de combustível devido a sua capacidade de renovação, biodegradabilidade e geração de gases de exaustão de qualidade aceitável (Bhatti et al., 2008).

De acordo com a IEA (2019b) espera-se que a produção de biocombustíveis líquidos para o setor de transporte aumente 25% até 2024. A produção global de biocombustíveis aumentou 10 bilhões de litros em 2018, chegando a 154 bilhões de litros produzidos, tendo os Estados Unidos e o Brasil como os maiores produtores.

3.3.1. Biocombustíveis líquidos

O biocombustível líquido é uma fonte de energia renovável produzida a partir da biomassa e está sendo pesquisado para substituir os combustíveis líquidos convencionais e derivados do petróleo (Demirbas, 2009; Nigam & Singh, 2011).

Esses biocombustíveis são classificados de acordo com sua matéria-prima, sendo de primeira, segunda ou terceira geração. Os de primeira geração são aqueles produzidos a partir da glicose, enquanto os de segunda geração são obtidos a partir de processos biológicos ou termoquímicos, advindos da biomassa lignocelulósica, já os biocombustíveis líquidos de terceira geração são aqueles obtidos a partir de micro-organismos, como micróbios e microalgas (ED., 2008; Nigam & Singh, 2011; Patil et al., 2008).

Wackett (2008) afirma que o biocombustível precisa possuir algumas características relevantes para constituir um bom combustível para motores, tais como: ser líquido; ser altamente combustível, porém não explosivo; possuir grande razão energia/massa; ser estável em armazenamento por longos períodos; transportável via dutos; e chegar com baixo valor ao consumidor final.

Conforme citado por Nigam e Singh (2011) os biocombustíveis líquidos mais comuns são o etanol, obtido da cana de açúcar, do milho ou do trigo e o biodiesel, que tem como matéria-prima sementes oleaginosas. Além disso, o etanol e biodiesel são os únicos biocombustíveis líquidos produzidos e comercializados em grande escala.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e o Ministério de Minas e Energia (ANP, 2019; MME, 2016) sob a Lei nº 3.834/2015 e a Lei nº 13.263/2016, 27% de etanol anidro é acrescentado à gasolina e 10% de biodiesel ao diesel.

Nesse contexto, os biocombustíveis líquidos de segunda geração, derivados de compostos furânicos que não apresentam as desvantagens do etanol e do diesel, conforme descrito acima surgem como alternativas potenciais.

3.3.2. *Biocombustíveis furânicos*

Os derivados de furânicos, obtidos a partir da desidratação de açúcares, tais como glicose e frutose, têm o potencial de servir como substitutos para blocos de construção à base de petróleo, atualmente utilizado na produção de plásticos e produtos químicos (ROMÁN-LESHKOV; CHHEDA; DUMESIC, 2006; ZHAO et al., 2007). Os furanos 5-Hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural são conhecidos como potenciais precursores renováveis para a produção de biocombustíveis de alto valor agregado como o 2,5-dimetilfurano (DMF) e o 2-metilfurano (MF) (Sain, 2009).

Segundo Román-Leshkov e Dumesic (2009) o principal desafio dos pesquisadores é fazer com que a plataforma química que utiliza biomassa como matéria-prima renovável seja autossustentável, desenvolvendo técnicas simples e eficientes de pré-tratamento com posterior processamento, minimizando perdas e aumentando a eficiência do processo.

3.4. O biocombustível 2-metilfurano

O MF é um composto furânico derivado do HMF, produzido a partir da desidratação e hidrogenólise da frutose ou obtido da biomassa celulósica que possui grande potencial para ser usado como combustível líquido no setor de transporte (Jeřák et al., 2016; Ma et al., 2013). O MF é um furano heterocíclico, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 4.

Figura 4. Fórmula estrutural do 2-metilfurano.

O MF vem se tornando bastante atrativo nos estudos sobre biocombustíveis alternativos devido à sua semelhança com a gasolina, além de ser indicado como um potencial bioetanol (Jeřak et al., 2016; Wang et al., 2013). Para entender melhor sobre essa semelhança, a Tabela 1 lista as principais propriedades do MF e de dois combustíveis já conhecidos e utilizados, o etanol e a gasolina.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do MF, Etanol e Gasolina.

Propriedades	MF	Etanol	Gasolina
Fórmula Molecular	C ₅ H ₆ O	C ₂ H ₆ O	C ₂ -C ₁₄
Massa Molar (g.mol ⁻¹)	82,10	46,07	100 a 105
Densidade a 20 °C e 1 bar (Kg.m ⁻³)	913,2	790,9	744,60
Ponto de ebulição (°C)	64,7	78	32,8
Solubilidade em água (%vol.)	0,3	Miscível	Insolúvel
<i>Research Octane Number (RON)</i>	103	109	96,80
Calor latente de vaporização (kJ.kg ⁻¹)	358,4	919	373
Viscosidade	4,00	1,08	~0,42

Fonte:(da Silva Junior, 2013; Lomba et al., 2015; Ma et al., 2013; Wang et al., 2013; Wei et al., 2014; Xu et al., 2013).

Analisando a Tabela 1 verificamos algumas vantagens do MF em relação ao etanol, como o caráter hidrofóbico, ou seja, a baixa solubilidade em água, que impede sua contaminação e faz com que a mistura com a gasolina seja mais estável. Apesar da evaporação do MF ocorrer mais facilmente que a do etanol, a alta viscosidade do MF compensa o baixo ponto de ebulição, fazendo com que a duração da combustão seja

maior (Thewes et al., 2011). A alta densidade do MF pode ajudar significativamente a diminuição do consumo do combustível no motor durante a sua queima, o que resulta em um consumo específico 30% menor quando comparado ao etanol (Wang et al., 2013).

Interessantes propriedades foram atribuídas ao MF, como a taxa de combustão e a alta eficiência térmica (quando comparado à gasolina e ao DMF) indicando que este biocombustível possui um ótimo potencial para ser utilizado em mistura com a gasolina ou até mesmo de forma unitária (Cavalcanti et al., 2019b; Jęzak et al., 2016; Li et al., 2013; Ma et al., 2013; Thewes et al., 2011; Wei et al., 2014; Xu et al., 2013). De acordo com Wang et al. (2013), a densidade energética do MF é comparável à gasolina, contudo, há poucos estudos em relação a características de combustão e seu processo de produção e purificação ainda se mostra economicamente inviável.

Embora o DMF tenha sido considerado um bom biocombustível para motores que possuem ignição por faísca, o MF, desde a descoberta de métodos aprimorados de sua produção, também foi introduzido na expectativa dos pesquisadores como um bom biocombustível (Wang et al., 2013).

A octanagem parecida com o do etanol e da gasolina permite que os motores com sistema de ignição comandada operem com maior compressão, e indica a semelhança do MF com os demais combustíveis (Ma et al., 2013). Com essas propriedades físico-químicas parecidas com os combustíveis produzidos em larga escala, revelou-se o potencial do MF como um promissor biocombustível e, conseqüentemente, gerando diversas pesquisas a respeito de sua produção.

3.4.1. A produção do 2-metilfurano

A produção do MF a partir da biomassa trouxe um novo horizonte para o aproveitamento dessa fonte sustentável de energia (Sousa, 2018). De acordo com MA et al. (2013), o MF se tornou muito mais atraente devido à inovação no seu método de produção usando o processo de desidratação e hidrogenólise da frutose.

Em 1947 Bremner e Keeys (1947) citaram que o MF poderia ser formado pela hidrogenação da fase vapor do furfuraldeído utilizando um catalisador de cobre. Enquanto que Burnette et al. (1948) propôs a produção do MF por hidrogenação da fase vapor do furfural utilizando cromita de cobre dispersa em carvão ativado como

catalisador. Contudo, os rendimentos e a vida útil do catalisador foram menores do que o esperado e houve dificuldades para replicar o experimento numa escala maior.

Román-Leshkov et al. (2007) propôs uma estratégia catalítica inovadora para a produção do biocombustível DMF e seus derivados. Ma et al. (2013) ainda afirmam que esse novo método proposto por Román-Leshkov conseguiu alcançar alta eficiência na produção de DMF e MF, indicando uma perspectiva de produção em massa. A Figura 5 mostra de forma dinâmica o processo de produção dos biocombustíveis furânicos.

Figura 5. Produção do DMF e do MF a partir da frutose. (1). 2,5-Dimetilfurano; (2). D-Frutose; (3). 5-Hidroximetilfurfural; (4) Dihidroximetilfurano; (5). 2-Metil,5-hidroximetilfurano; (6). 2-Metilfurano; (7). Álcool fufural; (8). 2,5-Dihidroximetiltetrahydrofurano e (9). 2,5-Dimetiltetrahydrofurano. Fonte: Adaptado de ROMÁN-LESHKOV et al., 2007.

A estratégia catalítica desenvolvida por Román-Leshkov et al. (2007) reporta que a conversão ocorre em duas etapas. A primeira se inicia com a remoção seletiva de três átomos de oxigênio de um carboidrato obtido diretamente da biomassa (frutose ou glicose) através de uma desidratação ácida em um reator bifásico para gerar o HMF. A fase aquosa reativa, no reator bifásico, contém ácido e a frutose ou glicose, enquanto a fase extrativa contém um solvente orgânico parcialmente miscível que extrai

continuamente o HMF. Em seguida, são removidos dois átomos de oxigênio do HMF a partir de uma hidrogenólise utilizando um catalisador de cobre-rutênio.

Por outro lado, Xing et al. (2011) afirma que o MF pode ser produzido pela hidrogenação seletiva do furfural, disponível em escala industrial a partir da hidrogenólise da hemicelulose proveniente de resíduos agrícolas e florestais.

Após a produção, intermediários que não reagiram são encontrados juntamente com o 2-metilfurano, além de pequenas quantidades do solvente extrator e água de formação. Esses intermediários, considerados como contaminantes, fazem com que seja fundamental desenvolver um processo de purificação simples e eficiente.

Visando aprimorar o processo de purificação do MF, dados de equilíbrio termodinâmicos são indispensáveis, pois desempenham um papel importante para o projeto e simulação das maquinarias envolvidas (Dalmolin et al., 2017).

Nesse caso, são avaliados o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido para extrair os contaminantes do MF. A destilação, utilizando dados de equilíbrio líquido-vapor, não se mostra como um processo rentável, uma vez que o gasto energético e os custos envolvidos na destilação são superiores quando comparados a uma extração líquido-líquido em temperaturas próximas à temperatura ambiente. Também é válido citar que o vapor do MF é altamente inflamável, apresentando risco em caso de vazamento para a atmosfera (Merck, 2014).

Román-Leshkov e Dumesic (2009) avaliaram o uso de alcoóis primários derivados da biomassa (etanol, isopropanol e n-butanol) como solvente extrator na produção do DMF e MF, essa escolha se deve à possibilidade desses solventes serem oriundos da biomassa, promovendo a sustentabilidade e a fácil operação de integração na biorrefinaria (Glassner et al., 1991; Krouwel et al., 1983).

Dessa forma, dados de equilíbrio de fases são indispensáveis no processo de produção e purificação de biocombustíveis furânicos.

3.4.2. Estudos de equilíbrio de fases envolvendo o MF

Uma quantidade limitada de dados experimentais foi encontrada na literatura, por exemplo, Smith e Labonte (1952) publicaram dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário composto por água + MF + metiletilcetona à temperatura de 298,15 K. Esses autores reportaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema binário composto por

água e MF variando a temperatura de 333,15 a 369,15 K a pressão atmosférica. Nesse caso, o MF foi empregado como solvente extrator da solução azeotrópica composta de água e metiletilcetona.

A literatura aborda o equilíbrio líquido-líquido aplicado na purificação do biocombustível DMF (da Silva Junior, 2013) e do HMF (CAVALCANTI et al., 2019). Da Silva Júnior (2013) estudou sistemas envolvendo água, DMF e álcool (1-butanol, 2-butanol ou 1-hexanol) nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K e pressão atmosférica. Nesse estudo, o ELL mostra uma grande região de imiscibilidade, indicando que o DMF é preferencialmente extraído para a fase orgânica, e que o aumento da temperatura não exerce forte influência nos resultados obtidos. Por outro lado, o equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários contendo HMF, água e álcool (1-pentanol, 1-hexanol ou 1-heptanol) na temperatura de 298,15 K foram publicados por Cavalcanti et al. (2019), em que o sistema se mostrou parcialmente miscível e o 1-pentanol como melhor álcool para remover o HMF da solução aquosa.

Entretanto, dados de equilíbrio de fases relacionados com a purificação do MF como um biocombustível não foram encontrados na literatura, isto é, dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo MF, água e utilizando álcoois como solventes extratores.

3.5. Equilíbrio de fases

De acordo com Smith, Van Ness e Abbot (2007) o equilíbrio é dado como uma condição estática, em que não ocorre variações de propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Em outras palavras, em um sistema contendo duas ou mais fases, após um certo tempo, propriedades como temperatura, pressão e composição das fases permanecem uniformes.

Em nível microscópico, as condições não se mostram estáticas, ou seja, as moléculas passam de uma fase para outra, porém, essa taxa de transferência é a mesma nas duas direções, fazendo com que não haja transferência líquida de matéria entre as fases (SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C.; ABBOT, 2007).

No equilíbrio a composição das fases depende de uma série de variáveis, como a temperatura e pressão, além da natureza química e concentração das substâncias na mistura global (Prausnitz et al., 1999).

De acordo com Smith, Van Ness e Abbot (2007) o estado de equilíbrio em um sistema fechado é aquele no qual a energia de Gibbs total é um mínimo em relação a todas as possíveis mudanças de temperatura (T) e pressão (P), seguindo a equação:

$$d(\Delta G)_{T,P} = 0 \quad (3.1)$$

Para que ocorra um equilíbrio de fases num sistema, condições de temperatura, pressão e composição das fases devem ser estabelecidas, ou seja, como um critério de estabilidade, a condição de equilíbrio garante que a energia de Gibbs seja mínima é:

$$d^2(\Delta G)_{T,P} > 0 \quad (3.2)$$

Onde ΔG é dado como a variação da energia de Gibbs, e os subscritos T e P são definidos como temperatura e pressão.

Algumas espécies podem não satisfazer o critério de estabilidade mostrado na Equação 3.2. Isso acontece quando o sistema atinge um menor valor da energia de Gibbs através da formação de mais de uma fase. No caso de um sistema com compostos líquidos é formado uma solução líquida heterogênea.

Para que haja um equilíbrio mecânico no sistema a pressão deve ser a mesma nas fases presentes. Assim como a temperatura deverá ser a mesma em todas as fases para que ocorra o equilíbrio térmico. O potencial químico das espécies nas fases também deverá ser o mesmo para que o equilíbrio químico seja respeitado. Logo, as condições necessárias para o equilíbrio são:

- Equilíbrio térmico

$$T^A = T^B = \dots = T^N \quad (3.3)$$

- Equilíbrio mecânico

$$P^A = P^B = \dots = P^N \quad (3.4)$$

- Equilíbrio Químico

$$\begin{cases} \mu_1^A = \mu_1^B = \dots = \mu_1^N \\ \mu_2^A = \mu_2^B = \dots = \mu_2^N \\ \dots \\ \mu_i^A = \mu_i^B = \dots = \mu_i^N \end{cases} \quad (3.5)$$

Onde T é dada como a temperatura, P a pressão e μ o potencial químico. O subscrito i representa o número de componentes. Os sobrescritos A e B são as fases do sistema e N representa o número das fases do sistema.

3.5.1. Potencial Químico

A função da termodinâmica do equilíbrio de fases é definir quantitativamente a distribuição do equilíbrio de cada componente entre todas as fases presentes.

De acordo com Smith, Van Ness e Abbot (2007) o potencial químico μ_i fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases e pode ser definido igual à energia livre de Gibbs parcial molar, partindo da equação fundamental da termodinâmica a temperatura e pressão constante, como na Equação 3.6.

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (3.6)$$

O potencial químico da substância i é representado por μ_i , n é dado como os números de mols total, G é definida como a energia livre de Gibbs, T a temperatura absoluta, a pressão está representada como P e $n_{j \neq i}$ retrata todos os números de moles excetuando os moles referentes do componente i .

A energia livre de Gibbs é definida em função da entropia e da energia interna, como na Equação 3.7.

$$G = U + PV - TS \quad (3.7)$$

Em um sistema fechado, a energia livre de Gibbs se relaciona com as variáveis de temperatura e pressão, como na Equação 3.8.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (3.8)$$

Assumindo um sistema bifásico, onde A e B são as fases existentes, a energia livre de Gibbs pode ser calculada da seguinte forma:

$$d(nG)^A = (nV)^A dT - (nS)^A dT + \sum_i \mu_i^A dn_i^A \quad (3.9)$$

$$d(nG)^B = (nV)^B dT - (nS)^B dT + \sum_i \mu_i^B dn_i^B \quad (3.10)$$

Onde, n representa o número de mols do sistema, G a energia livre de Gibbs, V o volume, S a entropia, T a temperatura e μ_i representa o potencial químico da substância i .

Como o equilíbrio implica na uniformidade da temperatura (T) e da pressão (P) ao longo do sistema, a variação da energia livre de Gibbs total do sistema estudado é a soma das equações 3.9 e 3.10:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^A dn_i^A + \sum_i \mu_i^B dn_i^B \quad (3.11)$$

Considerando que o sistema bifásico é fechado, no equilíbrio, e substituindo a Equação 3.8 na Equação 3.11:

$$\sum_i \mu_i^A dn_i^A + \sum_i \mu_i^B dn_i^B = 0 \quad (3.12)$$

Nesse caso, a transferência de massa ocorre somente entre as duas fases presentes no sistema. Isto é, a quantidade de moles que deixa uma fase, deverá ser recebida pela outra fase. Desse modo:

$$\sum_i (\mu_i^A - \mu_i^B) dn_i^A = 0 \quad (3.13)$$

Logo,

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (3.14)$$

Smith, Van Ness e Abbot (2007) afirmam que a Equação 3.14 acima pode ser estendida para um sistema multifásico. Dessa forma, gera a Equação 3.15.

$$\mu_i^A = \mu_i^B = \dots = \mu_i^N \quad (3.15)$$

De acordo com Sandler (2006) a energia livre de Gibbs parcial molar de cada espécie deve ser a mesma em cada fase para que o equilíbrio a respeito da transferência de massa dos componentes entre as fases exista.

Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) mencionam que não podemos computar um valor absoluto para o potencial químico, mas podemos calcular as variações que acompanham qualquer mudança arbitrária nas variáveis independentes de temperatura, pressão e composição. Por tais limitações, a função termodinâmica de interesse primário para estimativa do critério de equilíbrio é a fugacidade, que está diretamente relacionada com o potencial químico.

3.5.2. Fugacidade

A aplicação de critérios de equilíbrio se torna mais fácil com a introdução do conceito de fugacidade. A origem do conceito da fugacidade é descrita na equação abaixo (Sandler, 2006).

$$d\mu_i^{gi} = RT \ln P_i \quad (3.16)$$

Onde o potencial químico (μ) da espécie pura i está descrito no estado de referência (gi) de gás ideal.

A equação 3.16 é válida somente para um gás ideal puro. Então, para generalizar, Lewis definiu a função fugacidade. A fugacidade é definida para um sistema isotérmico para qualquer componente, sendo o sistema sólido, líquido ou gás, podendo ser puro ou mistura, ideal ou não.

Para um fluido real a fugacidade (f_i) da espécie i é definida como na Equação 3.17.

$$d\mu_i = RT d \ln(f_i) \quad (3.17)$$

Com o intuito de simplificar a equação abstrata de equilíbrio, Gilbert Newton Lewis primeiro considerou o potencial químico para um gás ideal puro (estado de referência) e depois generalizou para todos os sistemas. Dessa maneira, integrando a equação 3.17 considerando o intervalo entre o estado de referência e o estado do fluido real, temos:

$$\mu_i - \mu_i^{ref} = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^{ref}} \right) \quad (3.18)$$

No caso da existência de fases líquidas no sistema, a fugacidade real do componente é mostrada como um produto entre seu coeficiente de atividade e a composição da fase estudada. Assim a expressão na qual apresenta o potencial químico pode ser vista na Equação 3.19.

$$\mu_i - \mu_i^{ref} = RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (3.19)$$

Na equação, γ_i representa o coeficiente de atividade e o termo x_i determina a composição da espécie i .

As fugacidades de cada um dos componentes na mistura devem ser iguais ao longo de todas as fases (Sandler, 2006). Logo, a equação do critério de equilíbrio químico (3.5) pode ser reescrita em termos de fugacidade do componente i na mistura ($\hat{f}_i$):

$$\hat{f}_i^A = \hat{f}_i^B = \dots = \hat{f}_i^N \quad (3.20)$$

Na equação acima, o subscrito i representa o componente da mistura e os sobrescritos A , B e N representam as fases do sistema.

Como citado anteriormente, no caso de equilíbrio com fases líquidas, o coeficiente de atividade (γ_i) pode ser escrito como:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (3.21)$$

Considerando um sistema bifásico e substituindo a Equação 3.21 na Equação 3.19, temos a seguinte definição:

$$x_i^A \gamma_i^A f_i^A = x_i^B \gamma_i^B f_i^B \quad (3.22)$$

Onde, x_i é a fração molar do componente na mistura, f_i é a fugacidade da espécie i pura em um estado de referência e os sobrescritos A e B são as fases do sistema bifásico. Se cada espécie pura i existe como líquido no sistema a temperatura constante, e tomando-se essa condição como o estado de referência, então $f_i^A = f_i^B = f_i$. Logo, a Equação 3.22 torna-se:

$$x_i^A \gamma_i^A = x_i^B \gamma_i^B \quad (3.23)$$

Desse modo, conforme mostrado nas equações anteriores, a fugacidade e o potencial químico se mostram como critérios fundamentais para o equilíbrio de fases. Esses conceitos são aplicados diretamente no estudo do equilíbrio líquido-líquido.

3.5.3. Equilíbrio líquido-líquido

O equilíbrio líquido-líquido em um sistema ternário, como abordado neste trabalho, é representado por diagrama de fases em forma de triângulo equilátero. Nesse diagrama, a composição do sistema é indicada por um ponto no triângulo, que permite a leitura dos três componentes presentes na mistura. O diagrama ternário é representado na Figura 6.

Figura 6. Representação do diagrama ternário no equilíbrio líquido-líquido.

A Figura 6 esboça um diagrama ternário utilizado na descrição gráfica do fenômeno do equilíbrio líquido-líquido ternário. As arestas A, B e C representam os componentes puros. O ponto L no interior do diagrama representa uma mistura que contém os componentes A, B e C. As distâncias perpendiculares do ponto L representam as frações mássicas ou molares de cada componente do sistema. Caso o ponto esteja em um dos lados do triângulo, haverá uma mistura binária. No caso da Figura 6, a composição presente no diagrama é de 0,2 de A, 0,3 de B e 0,5 de C.

Ainda, no estudo do equilíbrio líquido-líquido, há uma região em que se forma uma mistura heterogênea e uma região em que a mistura se mostra homogênea. A região no diagrama dita heterogênea consta de duas fases, enquanto a região dita homogênea possui apenas uma fase. Este conceito está exemplificado na Figura 7.

Figura 7. Representação das regiões homogênea e heterogênea no diagrama. Fonte: Adaptado de Treybal (1951).

Além do conceito da região de uma e de duas fases, a Figura 7 também mostra a curva binodal, ou a curva de solubilidade do sistema, que é representada pela linha DE, separando a região homogênea da heterogênea, sendo P o ponto crítico que conecta duas fases líquidas de mesma composição. As linhas de amarração (do inglês, *tie lines*) representadas dentro da curva binodal pelo segmento NL são linhas que conectam as composições das fases em equilíbrio.

De acordo com Treybal (1951), dentro da região heterogênea do sistema ternário deve ocorrer a imiscibilidade. Dessa forma, os sistemas podem ser classificados de acordo com o comportamento da curva binodal e são divididos em quatro tipos de pares de líquidos parcialmente miscíveis. São eles:

0. Tipo Zero, onde nenhum par é parcialmente miscível;
1. Tipo 1: há formação de um par parcialmente miscível;
2. Tipo 2: há formação de dois pares parcialmente miscíveis;
3. Tipo 3: há formação de três pares parcialmente miscíveis.

Ainda existe o diagrama tipo 4, que são sistemas onde há formação de fases sólidas (Treybal, 1951). Esse sistema consiste de dois líquidos parcialmente miscíveis e um sólido. A Figura 8 exemplifica os diagramas estudados no equilíbrio líquido-líquido.

Figura 8. Tipos de diagramas descritos por Treybal para representar o equilíbrio líquido-líquido. (a) Diagrama ternário tipo zero; (b) Diagrama ternário tipo 1; (c) Diagrama ternário tipo 2; (d) Diagrama ternário tipo 3; (e) Formação do diagrama tipo 2 a partir do tipo 1 com mudança de temperatura; (f) Formação de três fases líquidas em equilíbrio. Fonte: Adaptado de TREYBAL, 1951.

3.6. Coeficiente de Distribuição e Seletividade

De acordo com Sandler (2006), num sistema em equilíbrio, os dados experimentais na separação do soluto entre as fases líquidas (orgânica e aquosa) são relatados em termos de um coeficiente de distribuição K , calculado através da razão da

fração molar (x) de um dos componentes do sistema nas duas fases, como nas equações abaixo.

$$K_{soluto} = \frac{x_{soluto}^{org}}{x_{soluto}^{aq}} \quad (3.23)$$

$$S = \frac{(x_{soluto}^{org}/x_{soluto}^{aq})}{(x_{diluyente}^{org}/x_{diluyente}^{aq})} \quad (3.24)$$

Na equação 3.23 K_{soluto} é o coeficiente de distribuição do soluto, nas fases orgânica e aquosa (sobrescritos *org* e *aq*, respectivamente). Na Equação 3.24 a seletividade S é dada como a razão entre o coeficiente de distribuição do soluto e o coeficiente de distribuição do diluente.

Neste trabalho, o soluto escolhido foi o álcool utilizado no equilíbrio e o diluente a água. De acordo com a Equação 3.24 podemos afirmar que a seletividade varia de acordo com a concentração do soluto e do solvente.

3.7. Modelagem termodinâmica para o Coeficiente de Atividade

3.7.1. Energia livre de Gibbs em Excesso e o Coeficiente de Atividade

Para entender a definição do coeficiente de atividade, deve-se compreender as propriedades de excesso. As funções de excesso são capazes de representar o distanciamento de propriedades termodinâmicas do comportamento ideal. De acordo com Smith, Van Ness e Abbot (2007) o uso da definição de propriedades de excesso surge da constatação que, soluções líquidas são mais facilmente tratadas através de propriedades que medem o seu afastamento da idealidade. Definindo a equação abaixo.

$$M^E = M - M^{id} \quad (3.25)$$

Onde, M representa qualquer propriedade termodinâmica extensiva, o sobrescrito E define a propriedade em excesso e o sobrescrito id representa a propriedade em uma solução ideal. Essa definição pode ser usada para a energia de Gibbs em excesso.

A energia de Gibbs em excesso pode ser escrita da seguinte forma:

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (3.26)$$

Onde o $\bar{G}_i$ é definido como a energia parcial molar de Gibbs. Para uma solução ideal, a Equação 3.26 se transforma em:

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i \hat{f}_i \quad (3.27)$$

Subtraindo a Equação 3.27 da Equação 3.26, temos:

$$\bar{G}_i^E = \Gamma_i(T) + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (3.28)$$

A razão $\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$ que aparece na equação 3.28 é definida como o coeficiente de fugacidade da espécie i em solução. Representado pela equação 3.21 descrita anteriormente.

Uma vez definida as propriedades de excesso, chegamos a seguinte equação, na qual define o coeficiente de atividade em função da energia livre de Gibbs em excesso:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \quad (3.29)$$

Os coeficientes de atividade são obtidos através de modelos termodinâmicos nos quais relacionam a energia livre de Gibbs em excesso com a composição, temperatura e pressão.

De acordo com Prausnitz *et al.* (1999) alguns modelos utilizados para a correlação de coeficientes de atividade são completamente empíricos, como a equação de Margules e as equações de Van Laar.

3.7.2. Modelagem termodinâmica

As substâncias, quando em mistura, possuem um comportamento diferente de quando estão puras. Considerando a substância pura como uma situação ideal, dentro do contexto de misturas, pode-se afirmar que as misturas apresentam um desvio de idealidade. Esse desvio pode ser visto em algumas propriedades de mistura, como as pressões de bolha e de orvalho, entalpia, além do equilíbrio de fases (Renan Pereira Gerber, 2010).

Esse afastamento da mistura em relação ao comportamento ideal na fase líquida pode ser medido pelo coeficiente de atividade. Lin e Sandler (2002) citam que uma variedade de modelos foram propostos para descrever a dependência do coeficiente de

atividade com a composição da mistura, estrutura molecular e interações intermoleculares. Numa substância pura, o valor do coeficiente de atividade é igual a 1, logo $\ln \gamma_i = 0$. Segundo Gerber (2010), misturas envolvendo moléculas polares apresentam esse valor diferente de zero, enquanto que os hidrocarbonetos têm valores próximos ao comportamento ideal.

O maior grau de não idealidade ocorre em diluição infinita, quando uma única molécula de soluto é completamente envolvida por solvente. O coeficiente de atividade de diluição infinita pode ser usado para prever o comportamento do equilíbrio líquido-líquido em condições diferentes.

Wilson (1964) introduziu o conceito de composição local, que permitiu o desenvolvimento teórico do comportamento de soluções líquidas na termodinâmica. Smith, Van Ness e Abbot (2007) apontam que no interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares.

Algumas equações abordam esse comportamento, como exemplo, as equações de Wilson e suas modificações (Hiranuma, 1974; Nagata et al., 1975; Tsuboka & Katayama, 1975; Wilson, 1964), o modelo NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) (Renon & Prausnitz, 1968) e o modelo UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) de Abrams e Prausnitz (1975) que utiliza a mecânica estatística.

De acordo com Gerber e Soares (2010) existem os modelos termodinâmicos preditivos e não-preditivos. Os modelos preditivos conseguem prever o comportamento da mistura sem a necessidade da correlação com dados experimentais, diferentemente do modelo não preditivo. Dessa forma, Klamt e Schüürmann (1993) propuseram os modelos preditivos baseados em COSMO (do inglês, *Conductor-like Screening Model*).

Klamt (1995) propôs uma perspectiva diferente de modelos não preditivos para modelos termodinâmicos envolvendo a fase líquida. Diferente dos modelos que usam a energia de Gibbs em excesso, descrita anteriormente, Klamt utilizou a solvatação de moléculas em um condutor e desenvolveu o COSMO-RS (do inglês, *Conductor-like Screening Model for Real Solvent*), no qual pode ser usado para o cálculo do coeficiente de atividade utilizando a mecânica quântica. Esse modelo proposto não necessita de

quaisquer dados experimentais, ou seja, o COSMO-RS foi desenvolvido como um modelo preditivo. Alguns anos depois, Lin e Sandler (2002) apresentaram uma nova variação para o modelo COSMO, chamada de COSMO-SAC (do inglês, *COSMO-Segment Activity Coefficient*), para suprir lacunas do equacionamento do COSMO-RS. Nas próximas seções, ambos modelos são apresentados detalhadamente.

3.7.2.1. O Modelo NRTL

Renon e Prausnitz (1968) propuseram um modelo chamado de *Non-Random-Two-Liquid* (NRTL), para o cálculo de coeficiente de atividade, contendo um parâmetro de não aleatoriedade que a torna aplicável a diversas misturas. O coeficiente de atividade pode ser calculado a partir da seguinte expressão:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{ki} x_k} \right) \quad (3.30)$$

Nessa equação, x representa a fração molar, G_{ji} e τ_{ij} são calculados pelas equações 3.31 e 3.32.

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}), \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (3.31)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}, \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (3.32)$$

Substituindo o termo $\frac{\Delta g_{ij}}{R}$ por A_{ij} e $\frac{\Delta g_{ji}}{R}$ por A_{ji} , sendo o R a constante dos gases ideais temos:

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T}, \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (3.33)$$

Desse modo, o NRTL apresenta três parâmetros para cada par binário, sendo eles α_{ij} , A_{ij} e A_{ji} . O parâmetro α_{ij} está relacionado com a não aleatoriedade da mistura e, os parâmetros A_{ij} e A_{ji} se referem à energia característica da interação entre as moléculas i e j .

3.7.2.2. O Modelo COSMO-SAC

O modelo COSMO-SAC proposto por Lin e Sandler (2002) é baseado na solvatação de moléculas em um condutor perfeito utilizando cálculos de química quântica para obter a triagem de cargas dessas moléculas no condutor perfeito. Um modelo mecânico estatístico considera as moléculas como uma coleção de segmentos de

superfície. Dessa maneira, o coeficiente de atividade é obtido somando as contribuições dos segmentos.

Com o desenvolvimento do modelo COSMO proposto por Klamt e Schüürmann (1993), é possível obter o coeficiente de atividade de cada componente conhecendo a blindagem que a molécula sofre dentro de um condutor.

De acordo com Gerber (2010), nos modelos baseados em COSMO cada molécula é considerada como sendo composta por uma superfície externa, núcleo dos átomos e elétrons. A superfície separa a molécula do solvente e é onde a carga aparente é induzida pelos núcleos e elétrons. Essa carga aparente está exemplificada na Figura 9.

Figura 9. Cargas aparentes induzidas para as moléculas de água (A) e MF (B).

A região avermelhada presente nas moléculas representam as cargas induzidas positivas, enquanto que a região com tonalidades esverdeadas e amareladas representam as cargas neutras e a região com o tom azul representa a carga negativa induzida.

A ideia é iniciar com apenas uma molécula, cercada com o condutor perfeito para calcular os perfis sigma. Em seguida, essa molécula é colocada em mistura por uma teoria de contato de superfície pareada (Paese et al., 2020).

Lin e Sandler (2002) afirmam que o coeficiente de atividade (γ_i) no modelo COSMO-SAC pode ser calculado como uma soma de contribuições combinatorial e residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb} \quad (3.34)$$

Onde $\ln \gamma_i^{comb}$ é a contribuição combinatorial e $\ln \gamma_i^{res}$ é o coeficiente de atividade residual.

O termo $\ln \gamma_i^{comb}$ leva em consideração a parte não energética. Gerber e Soares (2010) citam que um bom ajuste do termo combinatorial é possível quando calculado pela equação de Staverman-Guggenheim (SG):

$$\ln \gamma_i^{SG} = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3.35)$$

Em que: φ_i é a fração normalizada de volumes; θ_i é a fração normalizada da área superficial; l_i é o número de coordenação; x_i é a fração molar e q_i é a área superficial normalizada.

O coeficiente de atividade residual vem de uma teoria de interação de superfície pareada, onde o ponto de partida é calcular as densidades de carga superficial induzida em torno de cada molécula rodeada de um condutor perfeito.

Para os cálculos reais, as superfícies de interação são, inicialmente, transformadas em segmentos discretos. Desta forma, a área de segmentos de cargas semelhantes pode ser acumulada em um histograma conhecido como perfil σ (Paese et al., 2020).

O termo residual da Equação 3.34 leva em consideração os efeitos energéticos, como a ligação de hidrogênio, diferença eletrostática e dispersão. O termo residual é calculado como o efeito da ligação de hidrogênio e a contribuição do desajuste de carga (Renan Pereira Gerber, 2010). A contribuição residual pode ser calculada como:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_{m \in i} \frac{Q_m^i}{a_{eff}} (\ln \Gamma_m^S - \ln \Gamma_m^i) \quad (3.36)$$

Em que: Q_m^i é a área do segmento m na molécula i ; a_{eff} é a área de superfície do segmento padrão, sendo um parâmetro universal neste modelo; Γ_m^S é o coeficiente de atividade do segmento m na solução e Γ_m^i é o coeficiente de atividade do segmento m no líquido puro.

Os coeficientes de atividade são calculados como:

$$\ln \Gamma_m^s = -\ln \left[\sum_{n \in S} p_n^s \Gamma_n^s \exp \left(\frac{-\Delta W_{m,n}}{RT} \right) \right] \quad (3.37)$$

$$\ln \Gamma_m^i = -\ln \left[\sum_{n \in i} p_n^i \Gamma_n^i \exp \left(\frac{-\Delta W_{m,n}}{RT} \right) \right] \quad (3.38)$$

Em que: p_n^s e p_n^i são as probabilidades de encontrar o segmento n na mistura s e no líquido puro i ; Γ_n^s e Γ_n^i são os coeficientes de atividade do segmento n na solução e no líquido puro; $\Delta W_{m,n}$ é dada como a interação energética para cada contato entre os segmentos m e n ; R a constante universal dos gases e T a temperatura.

A probabilidade de encontrar o segmento de carga m na mistura s e no líquido puro i é, respectivamente:

$$p_m^s = \frac{x_i Q_m^i}{\sum_j x_j Q_j^i} \quad (3.39)$$

$$p_m^i = \frac{Q_m^i}{Q^i} \quad (3.40)$$

Em que, $Q^i = \sum_{m \in i} Q_m^i$ é a área total da superfície da molécula.

A interação energética para cada contato entre os segmentos m e n é calculada da seguinte forma:

$$\Delta W_{m,n} = \left(\frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \times \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \quad (3.41)$$

Onde, α' é a constante de desajuste de carga; c_{hb} é a de ligação de hidrogênio; σ_{hb} é o sigma de corte da ligação de hidrogênio; σ_{acc} e σ_{don} são os maiores e menores valores de σ_m e σ_n .

A probabilidade de encontrar o segmento de carga m pode ser representada através de gráficos conhecidos como perfis sigma. Como citado anteriormente, o perfil- σ é calculado através do modelo COSMO e é uma representação gráfica da distribuição de cargas vista na Figura 9. A Figura 10 explana o perfil sigma e a superfície de carga.

Figura 10. Relação entre o perfil sigma e a superfície de carga para a água e o 2-metilfurano.

No eixo das abscissas é mostrada a densidade de carga sigma e no eixo das ordenadas é mostrado a área que a molécula possui para cada densidade de carga. Os picos na região positiva do gráfico podem se relacionar com a carga positiva induzida, vista na cor vermelha da representação tridimensional. E o pico na região negativa decorre da densidade de carga negativa, na cor azulada do desenho. Como é visto, o MF apresenta uma grande região de carga neutra, representado pelas cores amarelas/esverdeadas e pelo grande pico na região próxima a zero no gráfico de perfil sigma.

De acordo com Gerber e Soares (2010), o modelo COSMO-SAC possui um total de sete parâmetros utilizados em seus cálculos, sendo eles a área efetiva de um segmento de superfície padrão (a_{eff}); o número de coordenação (z); o parâmetro de volume normalizado (r); o parâmetro de área superficial normalizada (q); a constante de ligação de hidrogênio (c_{hb}); o sigma de corte (σ_{hb}) e, o fator de polarização (f_{pol}). Esses últimos são utilizados no cálculo da energia de troca.

De acordo com Lin e Sandler (2002), os modelos baseados em COSMO conseguem ser aplicados em simuladores de processos para prever o comportamento de misturas. O modelo preditivo é capaz de ajudar na seleção do solvente extrator em casos de purificação.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

4.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho, assim como suas características físicas, especificações e fornecedores são apresentados na Tabela 2. É válido citar que os reagentes não passaram por qualquer processo de purificação adicional e a água destilada utilizada foi obtida pelo destilador Quimis Q341.

Tabela 2. Propriedades dos componentes puros: massa molar, densidade, pureza (fração mássica) e fornecedor.

Reagente	Pureza em base molar ^b	ρ (kg.m ⁻³)		DR (%) ^c	M ^d (kg.kmol ⁻¹)
		Exp.	Lit.		
Água destilada	1,00	997,05	997,10 ^e	0,005	18,015
2-metilfurano	≥ 0,99	910,71	910,97 ^f	0,029	82,102
Etanol	0,95	789,53	791,00	0,186	46,069
1-butanol	≥0,99	805,63	805,84 ^g	0,026	74,123
2-butanol	≥0,99	803,78	802,20 ^j	0,197	74,123
1-pentanol	0,98	810,73	810,77 ^h	0,005	88,150
1-hexanol	0,98	814,91	815,17 ⁱ	0,032	102,18
1-heptanol	0,98	820,02	818,91 ⁱ	0,135	116,203

^a Incerteza padrão u para a Temperatura e pressão são iguais a $u(T)=0,1$ K e $u(P)=0,005$ MPa, respectivamente; ^b Dados de pureza foram cedidos por Sigma-Aldrich (método de análise: cromatografia gasosa) e os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. ^c DR é o desvio relativo calculado por: $RD\% = 100 \cdot |\rho_{exp} - \rho_{lit}| / \rho_{exp}$. ^d Todas as massas molares foram obtidas em Poling et al.(Poling et al., 2001).^e (Khattab et al., 2012). ^f (Qureshi et al., 2017). ^g (Zorebski & Waligóra, 2008). ^h (Paz Andrade et al., 2000). ⁱ (Domingues et al., 2013).^j (Outcalt et al., 2010)

4.1.2. Equipamentos

Na determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido os reagentes foram pesados, em frascos (*vials*) de 7,0 mL, utilizando uma balança analítica Shimadzu modelo ATX224 (com precisão $\pm 0,00001$ g). Os *vials* foram vedados com septos de borracha, agitados a temperatura ambiente (agitador tipo Vórtex) e colocados em banhos termostatizados modelo Polystat da Cole-Parmer (com precisão de $\pm 0,001$ K). A coleta das amostras após a separação das fases foi feita com uso de seringas de 5,0 mL e agulhas para evitar perda de massa por vazamento do sistema. Balões volumétricos de

5,0 mL foram utilizados para diluição das amostras e *vials* de 2,0 mL foram usados para armazenar as amostras para análise por meio de cromatografia gasosa.

Para a determinação direta da fração mássica de água, após o equilíbrio, foi utilizado o Karl Fischer de titulação volumétrica (com precisão $\pm 0,001$) Metrohm de modelo 870 KF Titrino Plus. Na quantificação das composições das fases após o equilíbrio, bem como na curva de calibração, foi usado um Cromatógrafo Gasoso (CG) Agilent 7890A com injetor automático de modelo 7683B conectado a um computador com software *GC Chemstation* (Figura 11). O CG é constituído de um detector de chama ionizada (FID, do inglês, *Flame Ionization Detector*) com coluna capilar polar, de sílica fundida, SPB-624 de marca Supelco, com 60 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno, 1,8 μ m de espessura do filme. Como gás de arraste foi utilizado o gás hélio, e para a queima dos componentes foram usados hidrogênio e ar comprimido.

Figura 11. Cromatógrafo a Gás Agilent 7890A com injetor automático. Fonte: (Agilent Technologies, 2010)

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Determinação das curvas de calibração

Para a determinação da composição das fases foram realizadas curvas de calibração binária compostas pelo MF e pelo álcool usado como solvente extrator. Inicialmente preparou-se uma solução mãe, pesando, em um balão de 50 mL,

composições conhecidas de MF e álcool (1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol ou 1-heptanol).

Em seguida, essa solução foi diluída em etanol em dez amostras com concentrações variando de 0,1 g/mL à 0,01 g/mL para as misturas com o 1-butanol e 2-butanol e variando de 0,01 g/mL à 0,001 g/mL para as misturas que possuíam 1-pentanol, 1-hexanol e 1-heptanol.

Essas faixas de concentrações foram distintas devido ao procedimento de análise adotado no CG. As diluições foram colocadas em frascos de 2 mL adequados para a análise em cromatografia gasosa. As curvas de calibração são reportadas no Apêndice A.

4.2.2. *Determinação do equilíbrio líquido-líquido*

Na determinação do equilíbrio líquido-líquido o procedimento experimental consistiu em seis etapas: preparação das amostras, agitação, repouso até o equilíbrio, amostragem, diluição e quantificação das fases resultantes.

A primeira etapa consistiu em pesar as misturas ternárias de composição mássica conhecidas em frascos com tampa e vedadas com septo de borracha. Um particular cuidado foi tomado para preencher todo o volume do frasco, evitando a volatilização dos componentes e a formação de uma fase vapor.

Em seguida, com o intuito de permitir o contato íntimo entre os componentes, as misturas foram agitadas, de acordo com a metodologia citada por Follegatti-Romero et al. (2012), em um vórtex, vigorosamente por cinco minutos, como na Figura 12.

Para a determinação do período de agitação e repouso foram realizados teste preliminares, que consistiam em verificar a densidade e o índice de refração da mistura em função do tempo de agitação e do tempo de repouso. Para a agitação foram realizados testes com uma célula de equilíbrio em agitação por uma hora, como o procedimento descrito por Da Silva Júnior (2013) e agitação em vórtex por dois minutos e por cinco minutos. Constatou-se que não houve diferença entre a agitação por uma hora e a agitação por cinco minutos.

Figura 12. Agitação do sistema em temperatura ambiente.

A temperatura do banho termostático foi previamente ajustada para o valor desejado, de 298,15 ou 313,15 K. Para que o banho atingisse o valor exato da temperatura no sistema, foram realizados testes com um termopar medindo a temperatura dentro do banho e no interior do frasco.

Após a agitação, os frascos foram encaminhados para dentro do banho termostático por um período mínimo de 12 horas, garantindo, assim, a formação de duas fases límpidas e com interfaces bem definidas, como na Figura 13. No tempo de repouso testou-se os períodos de 4, 6, 12 e 24 horas. O resultado não sofreu alteração entre 12 e 24 horas. O equilíbrio líquido-líquido dos sistemas foi determinado nas temperaturas de 298,15 K e 313,15 K.

Figura 13. Sistema em equilíbrio com fases límpidas.

Após o período de repouso, as amostras da fase orgânica (parte de coloração amarelada na Figura 13) e fase aquosa (parte incolor na Figura 13) foram cuidadosamente coletadas, seguindo o mesmo procedimento reportado por Da Silva Júnior (2013), ou seja, seguindo a ordem de retirar primeiramente a fase orgânica e depois a fase aquosa.

O conteúdo de água nas duas fases foi determinado por Karl Fischer. As amostras, coletadas de forma cuidadosa, foram diluídas a uma concentração de 0,05 g/mL em etanol. Em seguida, as composições de fases foram levadas ao CG, onde foi gerado um cromatograma, como na Figura 14, com áreas dos picos dos compostos. A utilização da cromatografia gasosa como determinação da composição foi proposta por Da Silva e Aznar (2014) como a técnica mais adequada este caso. A partir da curva de calibração realizada previamente, foi possível encontrar as composições das fases.

Figura 14. Cromatograma gerado pelo cromatógrafo a gás.

No método cromatográfico, a rampa de temperatura utilizada foi de 40 °C por cinco minutos, subindo à razão de 5 °C/min até 70 °C, logo em seguida aumentando até 100 °C a uma taxa de 30 °C/min e permanecendo à temperatura final por dez minutos. A temperatura do detector foi fixada em 250 °C. A vazão do gás de arraste, hélio, foi de 35 mL/min com um makeup de 15 mL/min. Os gases responsáveis pelo FID, ar sintético e hidrogênio possuíam uma vazão de 300 mL/min e 35 mL/min, respectivamente. Com

essa configuração, foi possível observar picos bem definidos e separados. Essas taxas e temperaturas usadas no CG foram selecionadas de acordo com Da Silva e Aznar (2014). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

A quantificação dos compostos foi realizada por comparação com tempo de retenção com os respectivos padrões analíticos e pela curva de calibração externa. Contudo, por usar detecção por chama ionizada, o cromatógrafo não é capaz de encontrar a quantidade de água presente nas fases após o equilíbrio.

Logo, a composição dos componentes nas duas fases foi encontrada através de um balanço de massa, sendo w'_1 e w'_2 as frações mássicas dos componentes 1 e 2 na mistura em base livre de água, obtidos pela cromatografia e usando a curva de calibração, gerando $w'_1 + w'_2 = 1$. Desse modo, as frações mássicas dos componentes no equilíbrio são dadas por:

$$w_1 = w'_1 \cdot (1 - w_{\text{água}}) \quad (4.1)$$

$$w_2 = w'_2 \cdot (1 - w_{\text{água}}) \quad (4.2)$$

Assim, $w_1 + w_2 + w_{\text{água}} = 1$. É válido lembrar que a composição da água foi determinada via Karl Fischer.

4.3. Obtenção da modelagem termodinâmica

Com a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido, podemos submetê-los a uma modelagem termodinâmica. Neste trabalho foram utilizados os modelos NRTL para a correlação e COSMO-SAC para a predição.

4.3.1. Modelagem NRTL

Na modelagem NRTL os parâmetros de interação binária foram obtidos pelo programa em linguagem Fortran TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch (1997). O programa usado utiliza do método Simplex modificado (Nelder & Mead, 1965). Assim, os dados experimentais são associados com os parâmetros binários, além disso, o método usado no programa permite a redução simultânea de dados de equilíbrio.

De acordo com Stragevitch (1997) os parâmetros ajustáveis do NRTL podem ser estimados a partir dos dados experimentais, minimizando a função objetivo de composição (FO) utilizando o método Simplex modificado.

O método simplex modificado é descrito como um método sequencial de otimização. Essa otimização é feita através de figuras geométricas de N vértices e as regras de movimentação permite encontrar o caminho que levará aos melhores resultados (Eiras & Andrade, 1996). A função objetivo a ser minimizada é dada pela Equação 4.3.

$$FO = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ (x_{ijk}^{A,exp} - x_{ijk}^{A,cal})^2 + (x_{ijk}^{B,exp} - x_{ijk}^{B,cal})^2 \right\} \quad (4.3)$$

Em que: D representa o número dos grupos de dados, M e N são os números das *tie lines* e dos componentes no grupo de dados k , respectivamente. Os sobrescritos A e B representam as fases do sistema em equilíbrio, x descreve a fração molar. Por fim, os *exp* e *calc* representam os valores experimentais e calculados das frações molares.

Após a obtenção dos parâmetros e dos dados calculados, as composições experimentais e calculadas são comparadas através do desvio médio quadrático (δ), como na Equação 4.4.

$$\delta = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N (w_{ij}^{A,exp} - w_{ij}^{A,calc})^2 + (w_{ij}^{B,exp} - w_{ij}^{B,calc})^2}{2MN}} \quad (4.4)$$

4.3.2. Modelagem COSMO-SAC

Como descrito anteriormente, a modelagem em COSMO-SAC é totalmente preditiva e baseada na mecânica quântica. Os perfis sigma, parâmetros e dados de predição foram obtidos através do software JCosmo (R. P. Gerber & Soares, 2013; Renan P. Gerber & Soares, 2010; Soares, 2011).

A primeira parte da modelagem em COSMO é analisar e determinar a distribuição de carga aparente induzida na superfície da molécula numa condição ideal, onde o soluto está completamente submerso num solvente ideal. Graficamente, é fornecido uma figura, em três dimensões, da estrutura molecular com a superfície eletrostática do composto.

Após a obtenção da distribuição de carga, a informação gráfica é transformada em um diagrama chamado de perfil sigma. O perfil sigma é obtido para cada substância pura envolvida na mistura. Os cálculos envolvidos na obtenção do perfil sigma podem ser demorados, dependendo da complexidade da molécula (Renan Pereira Gerber, 2010).

Os perfis sigmas podem ser analisados em conjunto, e assim, é possível observar a afinidade de cada composto na mistura.

Então, o software consegue determinar o coeficiente de atividade da mistura líquida estudada usando o modelo COSMO-SAC e determinar os dados calculados, para que esse seja comparado com os experimentais e avaliado a eficiência do modelo para o sistema estudado.

4.4. Cálculo da incerteza padrão combinada

A incerteza padrão combinada (u_c) foi calculada de acordo com Eurachem (2003) e com o Guia para a Expressão de Incerteza de Medição (GUM) (2013). A incerteza padrão combinada foi calculada para as linhas de amarração seguindo a Equação 4.5.

$$u_{c,T}(w_i) = \sqrt{(u_c(w_i))^2 + (u_{c,m}(w_i))^2} \quad (4.5)$$

Em que: $u_{c,T}(w_i)$, $u_c(w_i)$ e $u_{c,m}(w_i)$ são descritos como as incertezas padrão combinada da fração mássica de cada componente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Equilíbrio Líquido-Líquido

Os sistemas ternários contendo água (1), 2-metilfurano (2) e álcool (3) (1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol e 1-heptanol) estudados nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K, bem como o coeficiente de distribuição do MF e a seletividade do solvente em relação a água ($S_{2,1}$) são apresentados nas Tabelas de 3 a 7. Foram construídos diagramas de fases completos com dez linhas de amarração em cada sistema, conforme mostrado nas próximas seções.

5.1.1. Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 1-butanol (3)

Na Tabela 3 são mostrados os dados experimentais, em fração mássica, do sistema composto por água (w_1) + MF (w_2) + 1-butanol (w_3), nas temperaturas de 298,15 e 323,15 K à pressão atmosférica, assim como o coeficiente de distribuição e a seletividade.

Tabela 3. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 1-butanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa^a.

T(K)	Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa			K_2	$S_{2,1}$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
298,15 ^b	0,5985	0,0000	0,4015	0,2094	0,0000	0,7906	0,9277	0	0,0723	-	-
	0,5789	0,0411	0,3801	0,1743	0,0725	0,7533	0,9343	0,0010	0,0647	73,80	395,71
	0,5803	0,0905	0,3292	0,1249	0,1723	0,7028	0,9394	0,0021	0,0586	83,47	627,75
	0,5784	0,1185	0,3031	0,1091	0,2294	0,6616	0,9490	0,0032	0,0478	72,49	630,87
	0,5723	0,2479	0,1797	0,0418	0,5299	0,4283	0,9591	0,0042	0,0366	125,38	2877,02
	0,5702	0,1785	0,2513	0,0642	0,3537	0,5822	0,9501	0,0038	0,0461	93,26	1381,33
	0,5711	0,2871	0,1418	0,0264	0,6356	0,3380	0,9580	0,0036	0,0385	178,35	6471,87
	0,5917	0,3272	0,0811	0,0151	0,7945	0,1904	0,9642	0,0053	0,0305	150,91	9668,58
	0,5919	0,3575	0,0506	0,0076	0,8831	0,1093	0,9701	0,0043	0,0256	205,14	26186,13
	0,6424	0,3576	0,0000	0,0023	0,9977	0,0000	0,9955	0,0045	0,0000	-	-
313,15 ^c	0,5991	0,0000	0,4009	0,2147	0,0000	0,7853	0,9320	0,0000	0,0680	-	-
	0,5809	0,0396	0,3794	0,1674	0,0683	0,7643	0,9400	0,0026	0,0574	26,04	146,26
	0,5702	0,0795	0,3502	0,1356	0,1373	0,7272	0,9447	0,0029	0,0524	46,85	326,53
	0,5692	0,1210	0,3098	0,1164	0,2225	0,6611	0,9551	0,0020	0,0429	112,08	920,00
	0,5601	0,1793	0,2606	0,0821	0,3456	0,5723	0,9588	0,0019	0,0393	179,41	2094,37
	0,5615	0,2100	0,2285	0,0717	0,4215	0,5068	0,9618	0,0022	0,0360	192,72	2584,06
	0,5898	0,2678	0,1425	0,0343	0,6140	0,3517	0,9672	0,0022	0,0306	276,70	7794,87
	0,5391	0,3554	0,1015	0,0220	0,7539	0,2241	0,9736	0,0025	0,0238	297,20	13152,80
	0,6444	0,3004	0,0512	0,0059	0,8665	0,1276	0,9764	0,0028	0,0208	308,52	51059,8
	0,7003	0,2955	0,0000	0,0025	0,9975	0,0000	0,9988	0,0012	0,0000	-	-

^a Avaliação das incertezas padrão u para temperatura e pressão são $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ MPa, respectivamente. As incertezas padrão combinada são: ^b; $u_c(w_1) = 0,0006$; $u_c(w_2) = 0,0006$; $u_c(w_3) = 0,0007$ ^c; $u_c(w_1) = 0,0006$; $u_c(w_2) = 0,0007$; $u_c(w_3) = 0,0006$

Para a fase orgânica, w_1 foi determinada igual a 0,2094 e 0,2147 para as temperaturas de 298,15 e 313,15 K, respectivamente. A solubilidade mútua da água e do álcool mostra que a água possui pouca afinidade por este, sendo capaz de promover uma boa separação.

Na fase aquosa, podemos ver uma fração mássica de água igual a 0,9277 e 0,9320, nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K. Isso indica que uma boa quantidade do 1-butanol ficou presente na fase orgânica do sistema. Ao analisar a presença do MF no sistema, vemos que há presença de quase todo o biocombustível na fase orgânica do sistema. Ao analisar a solubilidade mútua da água e do MF, vemos a pouca afinidade do composto furânico pela água, ocorrendo uma boa separação entre eles.

As frações mássica de 1-butanol na fase orgânica foram maiores do que na fase aquosa, de forma que os coeficientes de distribuição (K_2) foram maiores que 26,04 nas duas temperaturas estudadas. Note que os valores de seletividade aumentam de acordo com o aumento da fração mássica de MF no sistema, indicando a habilidade do solvente em extrair o MF.

Para uma melhor representação do equilíbrio, a forma gráfica é mostrada na Figura 15. Nela podemos comparar o equilíbrio do sistema nas duas temperaturas estudadas.

Figura 15. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 1-butanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298.15 K (■) e 313.15 K (●); Composição global (alimentação): 298.15 K (Δ) e 313.15 (○).

O diagrama visto na Figura 15 apresenta uma grande região de imiscibilidade. Dessa forma, podemos afirmar que o sistema se comporta como o tipo II, seguindo a classificação de Treybal (1951), uma vez que os pares água + MF e água + 1-butanol são parcialmente miscíveis e o par 1-butanol + MF é totalmente miscível.

Analisando a influência da temperatura, vemos que o aumento de 298,15 K para 313,15 K pouco influenciou no resultado do equilíbrio líquido-líquido do sistema estudado. Os desvios do balanço de massa, para as duas temperaturas, foram de 0,697% e 0,888%, respectivamente. Os baixos valores de desvios mássicos apontam uma boa reprodução experimental.

5.1.2. Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 2-butanol (3)

A Tabela 4 mostra os dados experimentais, em fração mássica, assim como valores de coeficiente de distribuição e seletividade para o sistema composto por água (w_1), 2-metilfurano (w_2) e 2-butanol (w_3), nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K e pressão atmosférica.

Tabela 4. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 2-butanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa^a.

T(K)	Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa			K_2	$S_{2,1}$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
298,15 ^b	0,6708	0,0000	0,3292	0,3795	0,0000	0,6205	0,8606	0,0000	0,1394	-	-
	0,6595	0,0499	0,2906	0,1948	0,1304	0,6748	0,9081	0,0017	0,0901	75,35	351,26
	0,6412	0,0991	0,2596	0,1230	0,2393	0,6377	0,9166	0,0020	0,0814	122,72	914,54
	0,6281	0,1299	0,2420	0,0927	0,3165	0,5908	0,9265	0,0021	0,0714	152,33	1522,40
	0,6062	0,1890	0,2048	0,0655	0,4812	0,4533	0,9306	0,0022	0,0672	223,53	3175,90
	0,6015	0,2190	0,1795	0,0500	0,5234	0,4266	0,9364	0,0024	0,0612	218,31	4088,40
	0,5900	0,2688	0,1411	0,0291	0,6611	0,3098	0,9443	0,0012	0,0545	572,16	18566,87
	0,5890	0,3165	0,0906	0,0118	0,8125	0,1757	0,9534	0,0029	0,0437	280,55	22667,53
	0,5780	0,3556	0,0622	0,0060	0,8947	0,0993	0,9606	0,0025	0,0368	353,24	56554,52
	0,6395	0,3558	0,0000	0,0005	0,9995	0,0000	0,9969	0,0031	0,0000	-	-
313,15 ^c	0,5900	0,0000	0,4100	0,3289	0,0000	0,6711	0,8861	0,0000	0,1139	-	-
	0,5595	0,0514	0,3891	0,2036	0,0939	0,7025	0,9091	0,0024	0,0885	38,54	172,06
	0,5494	0,0801	0,3705	0,1664	0,1407	0,6929	0,9214	0,0030	0,0756	46,86	259,52
	0,5518	0,1286	0,3195	0,1150	0,2521	0,6329	0,9201	0,0030	0,0770	85,04	680,14
	0,5492	0,1801	0,2706	0,0846	0,3776	0,5377	0,9439	0,0015	0,0546	256,99	2866,20
	0,5397	0,2485	0,2118	0,0549	0,5282	0,4169	0,9474	0,0020	0,0506	260,73	4496,66
	0,6297	0,2488	0,1215	0,0302	0,7091	0,2607	0,9559	0,0023	0,0417	302,5	9575,25
	0,6210	0,2967	0,0823	0,0151	0,8225	0,1624	0,9650	0,0018	0,0332	459,17	29343,90
	0,6231	0,3256	0,0514	0,0070	0,9008	0,0922	0,9764	0,0017	0,0219	533,4	74403,50
	0,6928	0,3072	0,0000	0,0071	0,9929	0,0000	0,9982	0,0018	0,0000	-	-

^a Avaliação tipo B das incertezas padrão u para temperatura e pressão são $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ MPa, respectivamente. As incertezas padrão combinada são: ^b $u_c(w_1) = 0,0008$; $u_c(w_2) = 0,0005$; $u_c(w_3) = 0,0007$; ^c $u_c(w_1) = 0,0011$; $u_c(w_2) = 0,0009$; $u_c(w_3) = 0,0013$

A tabela acima mostra que para a fase orgânica foi determinado um valor de fração mássica de água igual a 0,3795 e 0,3289 nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K, respectivamente. Como visto, há uma presença significativa de água na fase orgânica,

apontando uma afinidade do álcool pela água. Na fase aquosa, na temperatura de 298,15 K, temos uma fração mássica de água igual a 0,8606 e uma fração mássica de álcool de 0,1394. Enquanto que na temperatura de 313,15 K temos uma 0,8861 de w_1 e 0,1139 de w_3 . Com isso, podemos dizer que o 2-butanol possui uma leve afinidade pela água.

Analisando a presença do 2-metilfurano no sistema após o equilíbrio líquido-líquido, vemos que maior parte do composto está presente na fase orgânica, indicando uma boa afinidade do MF pelo 2-butanol.

Apesar da solubilidade mútua mostrar uma quantidade significativa de água na fase orgânica, as frações mássicas de 2-butanol foram maiores na fase orgânica quando comparado com a fase aquosa, de forma que os coeficiente de distribuição, para as duas temperaturas, foram maiores que 38,54.

Os valores de seletividade se mostram maiores para o sistema à 298,15 K do que à 313,15 K, apontando uma influência de temperatura no equilíbrio líquido-líquido para o sistema estudado. Sendo assim, é possível afirmar que o MF tem uma preferência maior pelo 2-butanol quando em 298,15 K. Assim como para o 1-butanol, a seletividade aumenta com o aumento da quantidade de MF no sistema.

A Figura 16 apresenta, em forma de diagrama, os resultados experimentais para o sistema água + MF + 2-butanol nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K.

Figura 16. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 2-butanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298.15 K (■) e 313.15 K (●); Composição global (alimentação): 298.15 K (Δ) e 313.15 (○).

Assim como para o 1-butanol, o diagrama acima possui uma grande região de imiscibilidade, indicando a preferência do MF pelo solvente extrator. A fase aquosa se mostra com baixas quantidades de álcool e de 2-metilfurano, confirmando o comportamento tipo II da classificação de Treybal (1951).

Graficamente, podemos ver que o aumento da temperatura influencia de forma leve na região com presença significativa de álcool e água. Isso ocorre, pois, o aumento da temperatura provoca uma diminuição na solubilidade mútua da água em 2-butanol. Os desvios de massa foram de 0,476% e 0,465% nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K, respectivamente, sugerindo uma boa execução dos dados experimentais.

5.1.3. Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 1-pentanol (3)

Também foram determinados dados de equilíbrio líquido-líquido o sistema composto por água, MF e 1-pentanol nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K. A Tabela 5 expõe os resultados obtidos em fração mássica do sistema.

Tabela 5. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 1-pentanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa^a.

T(K)	Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa			K_2	$S_{2,1}$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
298,15 ^b	0,5994	0,0000	0,4006	0,1110	0,0000	0,8890	0,9816	0,0000	0,0184	-	-
	0,6012	0,0692	0,3296	0,0858	0,1259	0,7883	0,9862	0,0019	0,0120	67,64	777,49
	0,5794	0,1308	0,2898	0,0649	0,2364	0,6987	0,9871	0,0033	0,0095	70,85	1078,18
	0,5705	0,1698	0,2597	0,0522	0,3396	0,6081	0,9799	0,0074	0,0127	45,75	858,19
	0,5606	0,2291	0,2102	0,0362	0,4818	0,4820	0,9911	0,0021	0,0068	224,45	6145,11
	0,5694	0,2688	0,1618	0,0289	0,5668	0,4042	0,9874	0,0042	0,0084	133,57	4558,31
	0,5814	0,2991	0,1195	0,0213	0,7063	0,2724	0,9847	0,0063	0,0090	111,69	5163,35
	0,5830	0,3361	0,0810	0,0134	0,7851	0,2015	0,9860	0,0073	0,0067	107,72	7955,99
	0,5696	0,3797	0,0506	0,0081	0,8859	0,1060	0,9916	0,0043	0,0041	204,13	25145,00
	0,5835	0,4165	0,0000	0,0069	0,9931	0,0000	0,9948	0,0052	0,0000	-	-
313,15 ^c	0,5994	0,0000	0,4006	0,1121	0,0000	0,8879	0,9884	0,0000	0,0116	-	-
	0,5800	0,0599	0,3601	0,0906	0,1123	0,7972	0,9870	0,0022	0,0109	51,86	565,20
	0,5705	0,1300	0,2995	0,0677	0,2427	0,6896	0,9895	0,0030	0,0075	80,88	1182,23
	0,5586	0,1795	0,2620	0,0549	0,3377	0,6074	0,9886	0,0028	0,0086	122,20	2201,80
	0,5608	0,2290	0,2103	0,0405	0,4685	0,4910	0,9887	0,0034	0,0079	138,55	3382,43
	0,5605	0,2790	0,1605	0,0288	0,5947	0,3766	0,9904	0,0031	0,0065	190,58	6561,32
	0,5618	0,3173	0,1208	0,0207	0,6901	0,2892	0,9906	0,0034	0,0060	205,39	9829,38
	0,5722	0,3575	0,0703	0,0115	0,8248	0,1637	0,9918	0,0045	0,0037	181,33	15683,53
	0,5617	0,3931	0,0452	0,0071	0,8902	0,1027	0,9919	0,0038	0,0043	233,04	32786,65
	0,6016	0,3984	0,0000	0,0027	0,9973	0,0000	0,9951	0,0049	0,0000	-	-

^a Avaliação tipo B das incertezas padrão u para temperatura e pressão são $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ MPa, respectivamente. As incertezas padrão combinada são ^b; $u_c(w_1) = 0,0008$; $u_c(w_2) = 0,0013$; $u_c(w_3) = 0,0011$; ^c; $u_c(w_1) = 0,0007$; $u_c(w_2) = 0,0014$; $u_c(w_3) = 0,0012$

Na Tabela 5 vemos que, para a fase orgânica, este trabalho determinou w_1 igual a 0,1110 e 0,1121 nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K. Nota-se que o aumento da temperatura praticamente não influencia na solubilidade do 1-pentanol em água. Para a fase aquosa, a fração mássica de água foi de 0,9816 para a temperatura de 298,15 K e

0,9884 para a temperatura de 313,15 K. Os baixos valores de w_I na fase orgânica mostra a pouca afinidade do álcool pela água. Ainda, analisando os valores na fase aquosa, podemos ver uma baixa quantidade de MF presente, indicando que o 1-pentanol promove uma boa extração, além do MF possuir baixa afinidade pela água.

Os coeficientes de distribuição calculados para o sistema nas duas temperaturas aumentam conforme o aumento da quantidade de MF no sistema, sendo maiores que 51,86 para as duas temperaturas. Os altos valores de seletividade indicam que a extração a partir do solvente utilizado é possível.

A Figura 17 nos mostra, através de um diagrama de fases, as linhas de amarração encontradas para este sistema estudado.

Figura 17. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 1-pentanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298,15 K (■) e 313,15 K (●); Composição global (alimentação): 298,15 K (Δ) e 313,15 (⊙).

Na Figura 17 temos uma grande região de imiscibilidade, o que aponta a preferência do MF pelo 1-pentanol. Este diagrama apresenta tipo II de acordo com a

classificação de Treybal (1951), pois temos os pares água + MF e água + 1-pentanol parcialmente miscíveis e o par MF + 1-pentanol completamente miscível.

Avaliando as linhas de amarração para as duas temperaturas estudadas, vemos que elas se encontram próximas, tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa, demonstrando, portanto, que a variação de temperatura praticamente não influencia no equilíbrio de fases para o caso estudado. Assim como nos outros sistemas estudados, temos um baixo desvio do balanço de massa, com 0,554% e 0,683% para as temperaturas de 298,15 e 313,15 K.

5.1.4. Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 1-hexanol (3)

A Tabela 6 expõe os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos experimentalmente para o sistema composto por água + MF + 1-hexanol nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K à 0,1 MPa.

Tabela 6. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 1-hexanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa^a.

T(K)	Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa			K_2	S
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
298,15 ^b	0,5789	0,0000	0,4211	0,0770	0,0000	0,9230	0,9941	0,0000	0,0059	-	-
	0,5790	0,0424	0,3785	0,0745	0,0997	0,8258	0,9896	0,0042	0,0063	23,94	318,17
	0,5794	0,0907	0,3300	0,0592	0,1978	0,7430	0,9891	0,0061	0,0048	32,43	541,85
	0,5775	0,1203	0,3022	0,0550	0,2642	0,6808	0,9928	0,0027	0,0044	96,32	1738,69
	0,5779	0,1789	0,2433	0,0416	0,4155	0,5429	0,9894	0,0048	0,0057	86,42	2053,05
	0,5803	0,2397	0,1800	0,0299	0,5492	0,4209	0,9882	0,0070	0,0047	78,42	2591,95
	0,5809	0,2773	0,1418	0,0230	0,6612	0,3158	0,9871	0,0075	0,0054	87,78	3775,28
	0,5901	0,3170	0,0929	0,0146	0,7653	0,2202	0,9870	0,0083	0,0047	91,91	6234,81
	0,5895	0,3583	0,0522	0,0086	0,8850	0,1064	0,9891	0,0073	0,0036	120,83	13978,2
	0,6398	0,3602	0,0000	0,0028	0,9973	0,0000	0,9931	0,0069	0,0000	-	-
313,15 ^b	0,5512	0,0000	0,4488	0,0870	0,0000	0,9131	0,9935	0,0000	0,0065	-	-
	0,5491	0,0511	0,3999	0,0799	0,1186	0,8015	0,9796	0,0069	0,0135	17,15	729,32
	0,5407	0,0905	0,3688	0,0683	0,1850	0,7467	0,9827	0,0064	0,0108	28,80	991,60
	0,5407	0,1303	0,3291	0,0626	0,2828	0,6546	0,9407	0,0118	0,0475	23,99	207,17
	0,5405	0,1802	0,2793	0,0495	0,4003	0,5502	0,9392	0,0129	0,0480	31,07	217,68
	0,5516	0,2396	0,2087	0,0424	0,5646	0,3931	0,9690	0,0068	0,0242	83,03	371,66
	0,5513	0,2857	0,1630	0,0251	0,6474	0,3275	0,9827	0,0080	0,0093	80,71	1388,52
	0,5456	0,3568	0,0976	0,0135	0,8060	0,1805	0,9875	0,0056	0,0069	143,82	1922,52
	0,5599	0,3873	0,0527	0,0095	0,9026	0,0879	0,9877	0,0068	0,0055	133,52	1657,38
	0,5822	0,4178	0,0000	0,0028	0,9972	0,0000	0,9917	0,0083	0,0000	-	-

^a Avaliação tipo B das incertezas padrão u para temperatura e pressão são $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ MPa, respectivamente. As incertezas padrão combinada são: ^b; $u_c(w_1) = 0.0005$; $u_c(w_2) = 0.0006$; $u_c(w_3) = 0.0005$; ^c; $u_c(w_1) = 0.0010$; $u_c(w_2) = 0.0005$; $u_c(w_3) = 0.0008$

Analisando os dados de solubilidade na fase orgânica, temos que a fração mássica de água igual a 0,0770 e 0,0870 nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K, respectivamente. Assim, podemos afirmar que o aumento da temperatura pouco influencia na solubilidade do 1-hexanol em água.

Na fase aquosa, os valores de fração mássica de água são de 0,9941 e 0,9935 nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K, respectivamente. Observando a tabela é possível notar a baixa fração mássica de MF na fase aquosa, o que indica uma boa separação do biocombustível da água.

Valores maiores que 1 para o coeficiente de distribuição confirmam que o MF a ser extraído tem preferência pela fase rica em álcool, neste caso, os coeficientes de distribuição calculados foram maiores de 17,15 nas duas temperaturas. Note que a seletividade aumenta conforme a fração mássica de MF aumenta, isso ocorre pois o aumento da quantidade do 2-metilfurano promove uma diminuição da solubilidade mútua do 1-hexanol e da água.

O diagrama visto na Figura 18 nos mostra os resultados de equilíbrio líquido-líquido, para que possamos comparar os dados de forma mais dinâmica.

Figura 18. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 1-hexanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298,15 K (■) e 313,15 K (●); Composição global (alimentação): 298,15 K (Δ) e 313,15 (○).

Assim como nos outros sistemas mostrados, o diagrama acima apresenta uma grande região de imiscibilidade, confirmando o comportamento tipo II da classificação de Treybal (1951), sendo os pares água + MF e água + 1-hexanol parcialmente miscíveis e o par 1-hexanol + MF completamente miscível.

As linhas de amarração para as temperaturas de 298,15 e 313,15 K se mostram bem próximas, tanto na fase orgânica como na fase aquosa, confirmando que o aumento da temperatura praticamente não influencia no resultado do equilíbrio líquido-líquido. Neste sistema, os desvios de balanço de massa são de 0,140% para 298,15 K e 0,327% para 313,15 K. Esses baixos valores confirmam a uma boa execução experimental.

5.1.5. Sistema composto por água (1) + 2-metilfurano (2) + 1-heptanol (3)

Na Tabela 7 são mostrados os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para o sistema contendo água, MF e 1-heptanol. Também estão nesta tabela os valores de seletividade e coeficiente de distribuição calculados.

Tabela 7. Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + MF (2) + 1-heptanol (3) a 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa^a.

T(K)	Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa			K_2	$S_{2,1}$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
298,15 ^b	0,6010	0,0000	0,3990	0,0595	0,0000	0,9405	0,9222	0,0000	0,0778	-	-
	0,5793	0,0624	0,3584	0,0475	0,1618	0,7907	0,9949	0,0027	0,0024	59,74	1252,59
	0,5680	0,1134	0,3186	0,0397	0,2243	0,7361	0,9964	0,0012	0,0025	188,06	4725,73
	0,5716	0,1576	0,2709	0,0305	0,3327	0,6368	0,9948	0,0023	0,0029	143,13	4675,96
	0,5708	0,1991	0,2301	0,0262	0,4283	0,5455	0,9932	0,0045	0,0023	95,10	3604,85
	0,5714	0,2474	0,1812	0,0201	0,5279	0,4520	0,9967	0,0016	0,0017	332,64	16536,37
	0,5708	0,2976	0,1315	0,0129	0,6692	0,3179	0,9950	0,0032	0,0018	206,11	15897,22
	0,5802	0,3381	0,0817	0,0079	0,7663	0,2258	0,9948	0,0041	0,0011	185,30	23333,12
	0,5900	0,3672	0,0428	0,0047	0,8787	0,1166	0,9926	0,0054	0,0019	161,94	34569,63
	0,6422	0,3578	0,0000	0,0014	0,9986	0,0000	0,9968	0,0032	0,0000	-	-
313,15 ^c	0,5999	0,0000	0,4001	0,0634	0,0000	0,9367	0,9973	0,0000	0,0027	-	-
	0,5809	0,0596	0,3594	0,0515	0,1186	0,8299	0,9951	0,0030	0,0019	39,07	754,96
	0,5695	0,1308	0,2996	0,0388	0,2546	0,7067	0,9934	0,0043	0,0022	58,99	1512,32
	0,5608	0,1792	0,2600	0,0347	0,3414	0,6240	0,9929	0,0053	0,0018	63,87	1830,25
	0,5603	0,2391	0,2006	0,0233	0,5015	0,4753	0,9950	0,0037	0,0013	136,75	5852,52
	0,5624	0,2781	0,1595	0,0168	0,5999	0,3833	0,9960	0,0029	0,0010	203,41	12059,67
	0,5627	0,3154	0,1219	0,0133	0,6892	0,2976	0,9933	0,0051	0,0016	134,88	10111,95
	0,5733	0,3567	0,0700	0,0073	0,8159	0,1768	0,9929	0,0062	0,0009	132,41	17984,93
	0,5700	0,3879	0,0421	0,0045	0,8970	0,0985	0,9921	0,0076	0,0004	118,72	26172,15
	0,6022	0,3978	0,0000	0,0020	0,9980	0,0000	0,9968	0,0032	0,0000	-	-

^a Avaliação tipo B das incertezas padrão u para temperatura e pressão são $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ MPa, respectivamente. As incertezas padrão combinada são: ^b $u_c(w_1) = 0,0007$; $u_c(w_2) = 0,0019$; $u_c(w_3) = 0,0013$; ^c $u_c(w_1) = 0,0007$; $u_c(w_2) = 0,0023$; $u_c(w_4) = 0,0012$

Com a Tabela 7 vemos que, na fase orgânica, as frações mássicas de água foram de 0,0595 e 0,0475 para as temperaturas de 298,15 e 313,15 K, respectivamente. A solubilidade da água no 1-heptanol nos mostra uma pouca afinidade entre eles, fazendo com que o 1-heptanol promova uma boa extração do MF. Analisando a variação das frações mássicas em função da temperatura, vemos que esta pouco influencia no resultado.

Na fase aquosa temos as frações mássicas de água iguais a 0,9222 à 298,15 K e 0,9973 à 313,15 K. Os altos valores de água na fase aquosa indica que quase todo o 1-heptanol ficou presente na fase orgânica do sistema. Analisando a quantidade de MF no sistema, vemos que quase todo o composto está presente na fase orgânica, mostrando sua afinidade pelo 1-heptanol.

Através da Tabela 7 vemos que as frações mássicas de 1-heptanol na fase orgânica forma maiores do que na fase aquosa, de forma que os coeficientes de distribuição calculados (K_2) foram maiores que 39,07 nas temperaturas estudadas, apontando a preferência do MF pela fase rica em 1-heptanol. Nesse caso, a seletividade também aumenta conforme a fração mássica de MF aumenta no sistema, o que promove uma diminuição da solubilidade do 1-heptanol em água. Os altos valores de seletividade também indicam a habilidade do solvente em extrair o MF.

As linhas de amarração desse sistema são mostradas no diagrama presente na Figura 19. Como pode ser observado, esse sistema também apresenta tipo II na classificação de Treybal (Treybal, 1951), uma vez que o par 1-heptanol + MF é completamente miscível e os pares água + MF e água + 1-hexanol são parcialmente miscíveis.

Figura 19. Dados experimentais para o sistema água + 2-metilfurano + 1-heptanol à 298,15 e 313,15 K e 0,1 MPa: 298.15 K (■) e 313.15 K (●); Composição global (alimentação): 298.15 K (Δ) e 313.15 (○).

Comparando os resultados obtidos para as duas temperaturas vemos uma grande região de imiscibilidade e uma influência quase nula no aumento da temperatura. A larga região de imiscibilidade pode ser explicada pela baixa solubilidade do 1-heptanol em água e do MF em água, o que promove essa separação entre a fase aquosa e a fase orgânica. Os desvios de balanço de massa para esse sistema são de 0,551% e 0,601% para 298,15 e 313,15 K, respectivamente.

5.1.6. Comparação dos dados de equilíbrio entre todos os sistemas

Os dados experimentais foram avaliados com base na massa total do sistema e nas composições gerais de massa de acordo com Rodrigues et al. (2004). Este procedimento foi aplicado com sucesso por Cavalcanti et al. (2019) e consiste em

estimar a massa das fases líquidas do sistema e, em seguida, comparar com a massa inicial do sistema. Os desvios mássicos foram menores que 0,88% para todos os sistemas estudados e são apresentados na Tabela 8. Os dados experimentais para o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas são apresentados em diagramas nas Figuras 15 a 19. Os resultados referentes à curva de calibração se encontram no Apêndice A.

Tabela 8. Desvio de balanço de massa para o sistema ternário estudado.

Sistema	Temperatura (K)	Desvio do balanço de massa
água+MF+1-butanol	298,15	0,697
	313,15	0,888
água +MF+2-butanol	298,15	0,476
	313,15	0,465
água +MF+1-pentanol	298,15	0,554
	313,15	0,683
água +MF+1-hexanol	298,15	0,140
	313,15	0,327
água +MF+1-heptanol	298,15	0,551
	313,15	0,601

Os altos valores de Seletividade calculados a partir dos dados experimentais, como na Figura 20, indicam a afinidade do 2-metilfurano pela fase rica em solvente orgânico. Esse comportamento também foi notado por Da Silva e Aznar (2014) para o DMF, ambos biocombustíveis possuem propriedades semelhantes ao MF, como densidade (igual a 910,97 (Qureshi et al., 2017) e (Da Silva & Aznar, 2014) na temperatura de 298,15 K e 0,1 MPa) e massa molar (igual a 82,102 e 96,13 kg.kmol⁻¹ (Poling et al., 2001)) para o MF e DMF, respectivamente.

Figura 20. Seletividade em função da fração mássica do MF em fase aquosa à 298,15 e 313,15 K. 298,15 K: 1-butanol (●); 2-butanol (●); 1-pentanol (●); 1-hexanol (●); 1-heptanol (●). 313,15 K: 1-butanol (●); 2-butanol (●); 1-pentanol (●); 1-hexanol (●); 1-heptanol (●).

Em todos os sistemas estudados, nas duas temperaturas, é possível perceber o aumento da seletividade com o aumento da fração mássica do MF na fase aquosa. Esse comportamento pode ser explicado com que a presença do MF na mistura diminui a solubilidade do álcool na água. Por outro lado, considerando a baixa concentração de MF na fase aquosa, devido ao seu comportamento hidrofóbico, os valores de seletividade foram relativamente elevados, como pode ser observado na Figura 20.

Em sistemas de equilíbrio com baixas concentrações de MF, a fração mássica de água na fase orgânica é significativa, chegando a 0,17 para sistemas com 1-butanol e 0,20 para sistemas com 2-butanol. Em sistemas contendo 1-pentanol, a fração mássica de água atinge 0,09. Enquanto que em sistemas com a presença de 1-hexanol, a fração mássica de água chega a 0,08. Além disso, em sistemas contendo 1-heptanol esse valor chega a 0,05. As maiores concentrações de MF nos sistemas estudados mostram uma baixa fração mássica de água na fase orgânica, chegando a 0,07 em sistemas usando 1-

butanol, 0,06 em sistemas com 2-butanol, 0,03 em sistemas contendo 1-pentanol, 0,03 em sistemas com 1-hexanol e 0,02 para 1-heptanol. Evidenciando que o MF possui baixa afinidade pela água e certa preferência pelo solvente extrator. De acordo com os resultados analisados, pode-se afirmar que o 1-heptanol é o melhor solvente a ser utilizado no processo de purificação do MF.

Em trabalhos anteriores, concluiu-se que um álcool com seis átomos de carbono, como o 1-hexanol, era melhor do que 1-butanol e o 2-butanol para a purificação do DMF (Da Silva & Aznar, 2014). Esse comportamento ocorre porque quanto menor a solubilidade da água no álcool, menos seletivo é o solvente em relação à água e mais seletivo em relação ao MF. Por outro lado, um álcool com cinco átomos de carbono (1-pentanol) foi melhor do que 1-hexanol e 1-heptanol para a recuperação do HMF (CAVALCANTI et al., 2019).

Esses resultados mostram que os alcoóis, usados no sistema em equilíbrio, são bons solventes para o uso no processo de purificação do MF, uma vez que temos uma grande região de imiscibilidade nos diagramas apresentados. As frações mássicas dos alcoóis na fase orgânica foram maiores do que na fase aquosa, de forma que o coeficiente de distribuição calculado, na maioria dos casos, foi maior que 17,15 para as duas temperaturas estudadas.

Os diagramas de ELL, expostos anteriormente, apresentam um comportamento tipo II, de acordo com a classificação de Treybal (1951), desde que os pares água + MF e água + álcool sejam parcialmente miscíveis e o único par líquido completamente miscível seja álcool + MF, bem como encontrados para o DMF (Da Silva & Aznar, 2014).

Os diagramas que demonstram o equilíbrio apresentam uma grande região de duas fases, indicando uma fácil separação do MF e a preferência deste biocombustível pela fase rica em solvente extrator. Este comportamento ser confirmado pelos dados experimentais nas tabelas, bem como pela análise de seletividade e coeficiente de distribuição. Além disso, a região de imiscibilidade aumenta com a diminuição da solubilidade do álcool em água, seguindo a ordem: 2-butanol<1-butanol<1-pentanol<1-hexanol<1-heptanol.

A partir dos diagramas de equilíbrio obtidos, é possível inferir que a temperatura no equilíbrio líquido-líquido para os sistemas estudados não exerce muita influência. Em sistemas com 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol e 1-heptanol essa influência é praticamente nula, enquanto que em sistemas com 2-butanol, o aumento da temperatura exerce influência mínima no aumento da região bifásica. Isso ocorre, pois, o aumento da temperatura provoca uma diminuição na solubilidade da água em 2-butanol. Analisando os desvios do balanço de massa (Tabela 8), podemos inferir que os baixos valores apresentados indicam uma boa qualidade dos dados experimentais.

5.2. Modelagem Termodinâmica

O modelo molecular NRTL foi utilizado para descrever o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados e as Tabelas 9 e 10 listam os parâmetros de interação binária ajustadas (A_{ij} , A_{ji} e α_{ij}) para o modelo NRTL.

Tabela 9. Parâmetros de interação binária estimados para água (1) + 2-metilfurano (2) + { 1-butanol (3)/2-butanol (4)/1-pentanol (5)/1-hexanol (6)/1-heptanol (7)} a $T = 298,15$ K e $P = 0,1$ MPa.

Par ij	NRTL		
	A_{ij}/K	A_{ji}/K	α_{ij}
12	2115,00	793,35	0,22
13	1443,60	-227,98	0,24
14	1354,90	-346,58	0,24
15	1807,50	-182,13	0,21
16	2705,00	-79,494	0,20
17	2367,70	-37,25	0,21
23	-777,31	1983,00	0,23
24	-987,16	1958,70	0,24
25	627,14	161,21	0,24
26	672,97	-2526,90	0,20
27	-209,36	73,86	0,20

Tabela 10. Parâmetros de interação binária estimados para água (1) + 2-metilfurano (2) + { 1-butanol (3)/2-butanol (4)/1-pentanol (5)/1-hexanol (6)/1-heptanol (7)} a T = 313,15,15 K e P = 0,1 MPa.

Par ij	NRTL		
	A_{ij}/K	A_{ji}/K	α_{ij}
12	2599,40	993,52	0,21
13	1544,80	-225,79	0,25
14	1488,10	-429,68	0,20
15	1584,30	-7,90	0,27
16	1843,00	-139,53	0,20
17	2549,90	-53,92	0,21
23	-880,51	1174,80	0,20
24	-492,05	854,56	0,20
25	-545,02	-297,34	0,28
26	-1195,4	854,56	0,20
27	-49,82	-12,82	0,20

A modelagem citada descreve de forma adequada o ELL dos sistemas, onde os desvios médios entre os dados da composição de fases experimental e os valores calculados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Desvios médios entre as composições de fases experimental e calculada pelo modelo NRTL.

Sistema	NRTL T = 298,15 K	NRTL T = 313,15 K
	$100 \cdot \Delta x$	$100 \cdot \Delta x$
Água + MF + 1-Butanol	0,46	0,54
Água + MF + 2-Butanol	0,85	0,80
Água + MF + 1-Pentanol	0,34	0,29
Água + MF + 1-Hexanol	0,56	0,62
Água + MF + 1-Heptanol	0,35	0,25
Δx	0,38	0,36

As linhas de amarração calculadas, comparadas aos dados experimentais são expostas nas Figuras 22 a 31 para os seis sistemas ternários estudados nas temperaturas

de 298,15 e 313,15 K e é possível observar uma boa concordância entre os dados calculados e experimentais.

Através das Figuras 15-19, observa-se que os dados experimentais quando comparados ao NRTL apresentam uma excelente concordância, o que é confirmado pelo desvio médio quadrático. Os desvios médio quadrático (Δx) nas fases orgânica e aquosa entre as composições experimentais e calculadas nas fases orgânica e aquosa foram iguais a 0,38% e 0,36% para NRTL a 298,15 e 313,15 K, respectivamente.

Antes de realizar a modelagem no COSMO-SAC, o perfil sigma de cada molécula foi estimado e sobreposto para uma análise de comportamento das moléculas quando em mistura. Para determinar informações importantes das substâncias estudadas, o modelo COSMO-SAC determina inicialmente a distribuição tridimensional da carga aparente induzida na superfície da molécula (Figura 21). Esta informação é então transformada no perfil sigma.

Figura 21. Estrutura molecular com superfície eletrostática dos componentes. (A) água; (B) 2-metilfurano; (C) 1-butanol; (D) 2-butanol; (E) 1-pentanol; (F) 1-hexanol; (G) 1-heptanol.

Analisando as densidades de cargas induzidas presente na Figura 21, vemos que a água possui uma região de carga negativa devido aos seus hidrogênios ligado ao oxigênio. Além de apresentar um pico na região positiva. O MF e os alcoóis apresentam

uma região predominante neutra. Uma análise do perfil sigma consegue dar mais detalhes sobre as cargas induzidas das moléculas.

A aquisição dos perfis sigma para cada sistema estudado está exposta nas figuras do Apêndice B. Nas Figuras podemos observar que a água possui um perfil simétrico e amplo, o que mostra sua capacidade de interagir fortemente nas ligações de hidrogênio. Já o MF possui perfil sigma simétrico, com região de picos entre a carga de $-0,010$ e $0,010$ e/A², o que o torna um composto quase neutro com pouca afinidade pela água. O álcool 1-butanol se mostra um composto apolar atraente, pois apresenta um pico simétrico em torno da carga zero. Contudo, seu pico na região positiva do diagrama mostra parte de sua polaridade, expressa pela ligação de hidrogênio da função álcool. Como o 1-butanol, o 2-butanol possui uma ampla região neutra e um pequeno pico na região positiva, indicando uma leve polaridade. No 1-pentanol o pico na região positiva do diagrama é menor, próximo à carga zero há uma região simétrica, indicando que, apesar de ter uma ligação de hidrogênio, a cadeia de hidrocarboneto maior que a do 1-butanol torna o composto mais estável e com menos afinidade pela água. O álcool 1-hexanol possui um comportamento semelhante ao 1-pentanol. No 1-heptanol a região próxima à carga zero é mais simétrica e quase não há região positiva, indicando sua apolaridade. Por fim, esta análise do perfil sigma pode prever a preferência dos compostos nas fases quando submetidos a um equilíbrio de fases.

Os desempenhos da abordagem COSMO-SAC para a predição do ELL no sistema água+MF+álcool. Assim como no NRTL, os dados da modelagem estão expostos nas Figuras 22 a 26 para os cinco sistemas na temperatura de 298,15 e nas Figuras 27 a 31 na temperatura de 313,15 K. Os parâmetros de interação de ligação de hidrogênio usados no COSMO-SAC são mostrados na Tabela 12 e os desvios entre os dados experimentais e os dados calculados no modelo são mostrados na Tabela 13.

Tabela 12. Parâmetros de interação de ligação de hidrogênio utilizados no modelo COSMO-SAC.

Parâmetro	Doador H	($\text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^4 e^{-2}$)
cHB2	Água	14171,02
cHB3	Água	9327,21
cHB7	Água	14171,02
cHB4	Não-água	14171,02
cHB5	Não-água	6866,67
cHB6	Não-água	4642,64
cHB8	Não-água	14171,02

Tabela 13. Desvios médios entre as composições de fases experimental e calculada pelo modelo COSMO-SAC.

Sistema	COSMO-SAC T = 298,15 K	COSMO-SAC T = 313,15 K
	$100 \cdot \Delta x$	$100 \cdot \Delta x$
Água + MF + 1-Butanol	1,47	1,41
Água + MF + 2-Butanol	3,42	3,24
Água + MF + 1-Pentanol	0,98	0,70
Água + MF + 1-Hexanol	1,41	1,62
Água + MF + 1-Heptanol	0,96	0,80
Δx	1,65	1,55

Para o modelo COSMO-SAC, os desvios médios quadráticos entre os dados experimentais e calculados foram iguais a 1,65% e 1,55% a 298,15 e 313,15 K, respectivamente, indicando uma boa previsão dos dados experimentais.

O resultado das linhas de amarração obtidas experimentalmente é muito próximo ao resultado obtido pelo modelo COSMO-SAC. Na região rica em água e álcool esse modelo não consegue prever tão bem o comportamento na região da curva binodal. Isso se deve às interações entre essas duas moléculas, vistas na análise do perfil sigma. Uma pequena diferença pode ser observada na região rica em álcool e água, isso ocorre devido à interação dos perfis eletronegativos das moléculas. O sistema contendo 2-

butanol apresenta uma discrepância maior devido à conformação do grupo hidroxila na cadeia, deixando-o mais estável para interagir com a água.

Figura 22. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-butanol a 298,15 K. : ($\square$) Composição global; ($\blacksquare$, $-$) experimental; ($\circ$, $-$) modelo COSMO-SAC; ($\triangle$, $-$) modelo NRTL; ($-$) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 23. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 2-butanol a 298,15 K. : (□) Composição global; (■, —) experimental; (○, —) modelo COSMO-SAC; (Δ, - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 24. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-pentanol a 298,15 K. (□) Composição global; (■, —) experimental; (○, —) modelo COSMO-SAC; (Δ, - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 25. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-hexanol a 298,15 K. (□) Composição global; (■, —) experimental; (○, —) modelo COSMO-SAC; (Δ, - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 26. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-hexanol a 298,15 K. ($\square$) Composição global; ($\blacksquare$, $-$) experimental; ($\circ$, $-$) modelo COSMO-SAC; ($\triangle$, $-$) modelo NRTL; ($-$) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 27. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-butanol a 313,15 K. : (□) Composição global; (■, -) experimental; (○, -) modelo COSMO-SAC; (Δ, - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 28. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 2-butanol a 313,15 K. : (□) Composição global; (■, —) experimental; (○, —) modelo COSMO-SAC; (Δ, - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 29. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-pentanol a 313,15 K. : ($\square$) Composição global; ($\blacksquare$, $-$) experimental; ($\circ$, $-$) modelo COSMO-SAC; (Δ , $- -$) modelo NRTL; ($- -$) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 30. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-hexanol a 313,15 K. : (□) Composição global; (■, —) experimental; (○, —) modelo COSMO-SAC; (Δ, - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

Figura 31. Dados de equilíbrio líquido-líquido experimental e calculado para o sistema água + MF + 1-heptanol a 313,15 K. : ($\square$) Composição global; ($\blacksquare$, —) experimental; ($\circ$, —) modelo COSMO-SAC; ($\triangle$, - -) modelo NRTL; (- -) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários contendo água, MF e alcoóis (1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol ou 1-heptanol). Estes dados são, até o momento, inexistentes na literatura. Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 298,15 e 313,15 K e na pressão de 0,1 MPa. O comportamento tipo II do ELL foi encontrado para todos os sistemas, uma vez que os pares água + MF e água + álcool são parcialmente miscíveis e o único par líquido completamente miscível seja o álcool + MF, em ambas temperaturas. O sistema água + MF + 1-butanol/2-butanol/1-pentanol/1-hexanol/1-heptanol mostram uma grande região bifásica, indicando a fácil separação das fases e a preferência do MF pela fase rica em álcool. Altos valores de coeficiente de distribuição e de seletividade demonstram que o MF tem preferência pela fase rica em solvente extrator. Desse modo, os álcoois estudados se mostram bons solventes a serem utilizados na purificação do MF.

A investigação da variação da temperatura em relação ao equilíbrio líquido-líquido mostrou que a elevação de temperatura de 298,15 K para 313,15 K não tem efeito significativo, sendo observado, apenas, uma pequena variação no sistema água+MF+2-butanol. Desse modo, conclui-se que a temperatura pouca influência no ELL para os sistemas estudados.

Os valores de coeficiente de distribuição e seletividade foram maiores para sistemas envolvendo o 1-heptanol do que os sistemas com 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol e 1-hexanol, indicando que o 1-heptanol pode ser um solvente útil para a remoção de MF da solução aquosa. Enquanto que o 1-heptanol é o solvente mais seletivo, o 2-butanol se mostra como o menos seletivo dos solventes. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que quanto menor a solubilidade da água no álcool, menos seletivo é o solvente em relação à água e mais seletivo em relação ao MF. Baixas concentrações de água na fase orgânica rica em MF confirmam a preferência do biocombustível pelo solvente extrator.

Os dados experimentais passaram por uma modelagem termodinâmica, onde o modelo NRTL para o coeficiente de atividade foi utilizado para correlacionar os dados. A partir desse modelo, novos parâmetros de interação binária entre os componentes da

mistura foram estimados. As composições experimentais foram comparadas com as composições calculadas, mostrando que esse modelo correlacionou bem os dados experimentais do equilíbrio de fases, atingindo desvios médio quadráticos menores que 0,85% na composição para todos os sistemas. Os maiores desvios foram obtidos para os sistemas com o 2-butanol e os menores, para os sistemas com o 1-heptanol como solvente. O modelo NRTL consegue representar bem os sistemas estudados e os parâmetros determinados tornam possível a realização de simulação computacional da purificação do MF.

O modelo COSMO-SAC foi utilizado para prever dados de equilíbrio. Esse modelo foi capaz de analisar a superfície eletrostática das moléculas envolvidas no equilíbrio e demonstrar o comportamento dos compostos quando em mistura. Antes da modelagem, o perfil sigma foi determinado para cada composto presente na mistura, a análise mostrou que quando maior a cadeia carbônica do álcool, menor a afinidade pela água e maior a afinidade pelo MF. Justificando, através das cargas, a preferência do MF pelo solvente extrator. As composições experimentais foram comparadas com as composições preditas pelo COSMO-SAC, mostrando que o modelo consegue prever e descrever bem o ELL para os sistemas estudados, atingindo desvios médios quadráticos menores que 1,65 %. Os maiores desvios foram obtidos para os sistemas com o 2-butanol presente e os menores desvios para sistemas com a presença do 1-pentanol como solvente. A região rica em água + álcool se mostrou com uma menor exatidão quando comparada à região rica em MF + álcool, e isso pode ser explicado pela menor afinidade do álcool pela água, o que o modelo não consegue prever tão bem.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nos últimos anos houve um aumento significativo em pesquisas relacionadas à compostos furânicos, apesar disso, a literatura ainda mostra que há uma enorme lacuna e que pesquisas a respeito dessa área ainda são escassas. Nesta área de pesquisa ainda há uma vasta oportunidade de conhecimento, principalmente na síntese dos compostos, determinação de propriedades dos compostos puros e em mistura, além de desenvolvimento e simulação de processos que envolvam a produção e purificação desses compostos.

Dentre os compostos furânicos derivados do 5-hidroximetilfurfural, o 2-metilfurano oferece uma imensa área de conhecimento e oportunidade de trabalhos futuros. De maneira geral, podemos sugerir como trabalhos futuros o estudo de novas rotas de obtenção, assim como, novos caminhos de purificação e aplicações para esse composto. O MF é um composto com potencial de substituir combustíveis fósseis, porém ainda há poucas informações sobre esse biocombustível, principalmente citando as propriedades desse composto puro e quando em mistura. O estudo da produção do MF em larga escala e investigação de suas propriedades termofísicas ainda são escassas na literatura, incluindo os estudos em mistura, como o equilíbrio de fases.

Além disso, devido ao equilíbrio líquido-líquido do MF, nos sistemas desenvolvidos nesse trabalho, ser tipo II, ainda há uma dificuldade na análise topológica dos parâmetros utilizados na modelagem termodinâmica. Outras possibilidades de trabalhos futuros, relacionadas à pesquisa desenvolvida neste trabalho são:

- I. Determinar experimentalmente e modelar o ELL de sistemas multicomponentes água + MF + solventes, analisando o comportamento de outros solventes com potencial de serem utilizados industrialmente, como outros álcoois, líquidos iônicos, cetonas, ésteres e éteres e avaliar a influência da temperatura nesses sistemas;
- II. Desenvolvimento de programa computacional para melhor adequar o modelo NRTL ao sistema estudado, tornando possível uma análise topológica dos parâmetros;

- III. Estudar o ELL de outros sistemas bifásicos que se fazem presentes durante a produção e purificação do MF, como o sistema resultante da desidratação da frutose gerando o HMF;
- IV. Determinação experimental e modelagem termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor de sistemas ternários envolvendo o MF, visando o processo de destilação como uma etapa de purificação;
- V. Modelagem do equilíbrio líquido-líquido com outros modelos existentes para a energia livre de Gibbs em excesso, como, UNIQUAC, UNIFAC e ASOG;
- VI. Determinação de propriedades termofísicas do MF não disponíveis na literatura e também em misturas que envolvam o MF, como a mistura do MF com a gasolina ou com outros biocombustíveis, incluindo o DMF.

Como pode ser visto, ainda há muitos trabalhos a serem desenvolvidos relacionados ao MF. Seguramente, a pesquisa desenvolvida e apresentada nesta dissertação traz contribuições relevantes para a aplicação industrial, visando a purificação do biocombustível MF e a para a compreensão do fenômeno de equilíbrio líquido-líquido envolvendo esse potencial biocombustível.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abas, N., Kalair, A., & Khan, N. (2015). Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003>
- Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
- Agilent Technologies. (2010). *Cromatógrafo a Gás em rede Agilent 7890A - Folha de dados*. www.agilent.com/chem
- ANP, A. N. de P. G. N. e B. (2019). *Biocombustíveis*. <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>
- Bhatti, H. N., Hanif, M. A., Qasim, M., & Ata-ur-Rehman. (2008). Biodiesel production from waste tallow. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.016>
- Binder, J. B., & Raines, R. T. (2009). Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja808537j>
- Bremner, J. G. M., & Keeys, R. K. F. (1947). The hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol and sylvan (2-methylfuran). *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. <https://doi.org/10.1039/jr9470001068>
- Bridgwater, A. V. (1999). Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00005-4)
- Bridgwater, A. V., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)
- Burnett, L. W., Johns, I. B., Holdren, R. F., & Hixon, R. M. (1948). Production of 2-Methylfuran by Vapor-Phase Hydrogenation of Furfural. *Industrial & Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ie50459a034>
- Cavalcanti, K. V. M., Follegatti-Romero, L. M., Dalmolin, I., & Follegatti-Romero, L.

- A. (2019a). Liquid-liquid equilibrium for (water + 5-hydroxymethylfurfural + 1-pentanol/1-hexanol/1-heptanol) systems at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.010>
- Cavalcanti, K. V. M., Follegatti-Romero, L. M., Dalmolin, I., & Follegatti-Romero, L. A. (2019b). Liquid-liquid equilibrium for (water + 5-hydroxymethylfurfural + 1-pentanol/1-hexanol/1-heptanol) systems at 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 138, 59–66. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2019.06.010>
- Chheda, J. N., Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2007). Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. In *Angewandte Chemie - International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.200604274>
- COUTO, L. C., COUTO, L., WATZLAWICK, L. F., & CÂMARA, D. (2004). Vias de valorização energética da biomassa. *Biomassa & Energia*.
- Da Silva, J. L., & Aznar, M. (2014). Thermophysical properties of 2,5-dimethylfuran and liquid-liquid equilibria of ternary systems water + 2,5-dimethylfuran + alcohols (1-butanol or 2-butanol or 1-hexanol). *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.039>
- da Silva Junior, J. L. (2013). *Desenvolvimento de metodologia e estudo do equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo o biocombustível 2,5-dimetilfurano*. Thesis, Unicamp.
- Dalmolin, I., Pinto, R. R., de Oliveira, L. H., Follegatti-Romero, L. A., Costa, A. C., & Aznar, M. (2017). Liquid-liquid equilibrium in systems used for the production of 5-hydroxymethylfurfural from biomass using alcohols as solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2017.03.019>
- Demirbas, A. (2009). Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.036>
- Dogan, B., & Erol, D. (2019). The Future of Fossil and Alternative Fuels Used in Automotive Industry. *3rd International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies, ISMSIT 2019 - Proceedings*. <https://doi.org/10.1109/ISMSIT.2019.8932925>

- Domingues, L., Cussolin, P. A., da Silva, J. L., de Oliveira, L. H., & Aznar, M. (2013). Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of water+lactic acid+C4-C7 alcohols at 298.2K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.06.007>
- ED., L. (2008). *Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development*.
- Eiras, S. de P., & Andrade, J. C. de. (1996). O Uso do Simplex Modificado como Estratégia de Otimização em Química Analítica. *Quimica Nova*.
- Elétrica, A. N. de E. (2005). Atlas Energia Elétrica do Brasil Capítulo 6. *Panorama*.
[https://doi.org/ISBN: 978-85-87491-10-7](https://doi.org/ISBN:978-85-87491-10-7)
- Ellison, S. L. R., Rosslein, M., Williams, A., Konopel'ko, L. A., & Garmash, A. V. (2003). EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. In *Journal of Analytical Chemistry*.
<https://doi.org/10.1023/A:1022374509064>
- EPE, E. de P. E. (2019). *Balanco Energético Nacional 2019: Ano base 2018*.
- Escobar, J. C., Lora, E. S., Venturini, O. J., Yáñez, E. E., Castillo, E. F., & Almazan, O. (2009). Biofuels: Environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6–7), 1275–1287.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014>
- Follegatti-Romero, L. A., Oliveira, M. B., Batista, F. R. M., Batista, E. A. C., Coutinho, J. A. P., & Meirelles, A. J. A. (2012). Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. *Fuel*.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.020>
- Gerber, R. P., & Soares, R. P. (2013). Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322013000100002>
- Gerber, Renan P., & Soares, R. D. P. (2010). Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. *Industrial and*

- Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie901947m>
- Gerber, Renan Pereira. (2010). *Modelo COSMO-SAC como Ferramenta de Engenharia Química*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Glassner, D. A., Jain, M. K., & Datta, R. (1991). *Process for the fermentative production of acetone, butanol and ethanol*.
<https://patents.google.com/patent/US5063156>
- Hiranuma, M. (1974). A New Expression Similar to the Three-Parameter Wilson Equation. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*.
<https://doi.org/10.1021/i160051a010>
- Höök, M., & Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review. *Energy Policy*. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046>
- IEA. (2018a). Global Energy and CO2 Status Report. *Oecd-Iea*.
- IEA. (2019a). Renewables Information (2019 edition). *IEA Statistics*.
- IEA. (2020). *World Energy Outlook 2020*.
- IEA, I. E. A. (2018b). Global Energy & CO 2 Status Report. *Global Energy & CO2 Status Report*.
- IEA, I. E. A. (2019b). *Renewables 2019*. <https://www.iea.org/reports/renewables-2019>
- Jęzak, S., Dzida, M., & Zorębski, M. (2016). High pressure physicochemical properties of 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran – second generation biofuels. *Fuel*.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.025>
- Kamm, B., Gruber, P. R., & Kamm, M. (2016). Biorefineries-Industrial Processes and Products. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
https://doi.org/10.1002/14356007.l04_l01.pub2
- Khattab, I. S., Bandarkar, F., Fakhree, M. A. A., & Jouyban, A. (2012). Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K. *Korean Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0239-6>

- Klamt, A., & Schüürmann, G. (1993). COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*.
<https://doi.org/10.1039/P29930000799>
- Klamt, Andreas. (1995). Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j100007a062>
- Krouwel, P. G., Groot, W. J., Kossen, N. W. F., & van der Laan, W. F. M. (1983). Continuous isopropanol-butanol-ethanol fermentation by immobilized *Clostridium beijerinckii* cells in a packed bed fermenter. *Enzyme and Microbial Technology*, 5(1), 46–54. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(83\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0141-0229(83)90064-9)
- Li, G., Li, N., Yang, J., Wang, A., Wang, X., Cong, Y., & Zhang, T. (2013). Synthesis of renewable diesel with the 2-methylfuran, butanal and acetone derived from lignocellulose. *Bioresource Technology*, 134, 66–72.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.116>
- Lin, S. T., & Sandler, S. I. (2002). A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
<https://doi.org/10.1021/ie001047w>
- Lomba, L., Aznar, I., Gascón, I., Lafuente, C., & Giner, B. (2015). Thermophysical study of the furan family. *Thermochimica Acta*.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.013>
- Ma, X., Jiang, C., Xu, H., Shuai, S., & Ding, H. (2013). Laminar burning characteristics of 2-methylfuran compared with 2,5-dimethylfuran and isooctane. *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/ef401181g>
- Mendonça, F. S. (2010). Proposta De Rota Tecnológica Para a Produção De 2,5-Dimetilfurano (DMF) a Partir Do Excedente De Bagaço De Cana-De-Açúcar. In *Dissertation, UFRJ*.
- Merck. (2014). *Material Safety Data Sheet: 2-Metilfurano*.
- MME, M. de M. e E. (2016). *Percentual Obrigatório de biodiesel passa para 10%*.

- Ministério de Minas e Energia. http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10-;jsessionid=ED1476C157C5E5C177AE5E1AE3B7065C.srv155?redirect=http%25253A%25252F%25252Fwww.mme.gov.br%252
- Nagata, I., Ogura, M., & Nagashima, M. (1975). An Extension of the Wilson Equation to Partially Miscible Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. <https://doi.org/10.1021/i260056a026>
- Nelder, J. A., & Mead, R. (1965). A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*. <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>
- Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. In *Progress in Energy and Combustion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.01.003>
- Outcalt, S. L., Laesecke, A., & Fortin, T. J. (2010). Density and speed of sound measurements of 1- and 2-butanol. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2009.11.002>
- Paese, L. T., Spengler, R. L., Soares, R. de P., & Staudt, P. B. (2020). Predicting phase equilibrium of aqueous sugar solutions and industrial juices using COSMO-SAC. *Journal of Food Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109836>
- Patil, V., Tran, K. Q., & Giselsrød, H. R. (2008). Towards sustainable production of biofuels from microalgae. In *International Journal of Molecular Sciences*. <https://doi.org/10.3390/ijms9071188>
- Paz Andrade, M. I., Legido, J. L., Pereira, S. M., & De Cominges, B. (2000). Relative permittivities and refractive indices on mixing for (n-hexane + 1-pentanol, or 1-hexanol, or 1-heptanol) at T = 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*. <https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0661>
- Perry, R. H., & Green, D. W. (2013). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition. In *Journal of Chemical Information and Modeling*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). *The properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill (ed.); 5th ed.). [https://doi.org/doi:10.1016/0894-1777\(88\)90021-0](https://doi.org/doi:10.1016/0894-1777(88)90021-0)
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & Azevedo, E. G. de. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* (3^o edição). Prentice Hall PTR.
- Qureshi, M. S., Vrbka, P., & Dohnal, V. (2017). Thermodynamic properties of five biofuel-relevant compounds at infinite dilution in water. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.093>
- Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- Rodrigues, C. E. C., Pessôa Filho, P. A., & Meirelles, A. J. A. (2004). Phase equilibrium for the system rice bran oil+fatty acids+ethanol+water+ γ -oryzanol+tocols. *Fluid Phase Equilibria*. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.11.008>
- Román-Leshkov, Y., Barrett, C. J., Liu, Z. Y., & Dumesic, J. A. (2007). Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature05923>
- Román-Leshkov, Y., Chheda, J. N., & Dumesic, J. A. (2006). Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1126337>
- Román-Leshkov, Y., & Dumesic, J. A. (2009). Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. *Topics in Catalysis*. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9166-0>
- Sain, M. M. (2009). Biorefinaria - Desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. *Polimeros*. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282009000100005>
- Sandler, S. I. (2006). Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics. In J. W. & S. Inc (Ed.), *America* (4^o).

- Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.07.011>
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C.; ABBOT, M. M. (2007). *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química* (LTC (ed.); Sétima).
- Smith, A. S., & LaBonte, J. F. (1952). Dehydration of Aqueous Methyl Ethyl Ketone with 2-Methyl Furan. *Industrial & Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ie50515a064>
- Soares, R. D. P. (2011). The combinatorial term for COSMO-based activity coefficient models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie102087p>
- Sousa, A. F. de. (2018). *Catalisadores de Ru/C e Bimetálicos de Ni e Fe: Aplicação na conversão de derivados da biomassa, destacando os compostos furânicos*. Universidade Federal do Ceará.
- Stragevitch, L. (1997). *Equilíbrio Líquido-Líquido de Misturas de Não Eletrólitos*. Thesis, Unicamp.
- Suganthi, L., & Samuel, A. A. (2012). Energy models for demand forecasting - A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.08.014>
- Thewes, M., Muether, M., Pischinger, S., Budde, M., Brunn, A., Sehr, A., Adomeit, P., & Klankermayer, J. (2011). Analysis of the impact of 2-methylfuran on mixture formation and combustion in a direct-injection spark-ignition engine. *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/ef201021a>
- Treybal, R. E. (1951). *Liquid Extraction* (First). McGraw-Hill.
- Tsuboka, T., & Katayama, T. (1975). Modified wilson equation for vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*. <https://doi.org/10.1252/jcej.8.181>
- Twidell, J. (2015). Renewable Energy Resources. In *Renewable Energy Resources*. <https://doi.org/10.4324/9781315766416>

- Wackett, L. P. (2008). Microbial-based motor fuels: Science and technology. In *Microbial Biotechnology*. <https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2007.00020.x>
- Wang, C., Xu, H., Daniel, R., Ghafourian, A., Herreros, J. M., Shuai, S., & Ma, X. (2013). Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.043>
- Wei, H., Feng, D., Shu, G., Pan, M., Guo, Y., Gao, D., & Li, W. (2014). Experimental investigation on the combustion and emissions characteristics of 2-methylfuran gasoline blend fuel in spark-ignition engine. *Applied Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.009>
- Willink, R., & Willink, R. (2013). Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. In *Measurement Uncertainty and Probability*. <https://doi.org/10.1017/cbo9781139135085.018>
- Wilson, G. M. (1964). Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>
- Xing, R., Qi, W., & Huber, G. W. (2011). Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. *Energy and Environmental Science*, 4(6), 2193–2205. <https://doi.org/10.1039/c1ee01022k>
- Xu, H., Shuai, S., Ma, X., Ding, H., & Jiang, C. (2013). Laminar burning characteristics of 2-methylfuran and isooctane blend fuels. *Fuel*, 116, 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.018>
- Zhao, H., Holladay, J. E., Brown, H., & Zhang, Z. C. (2007). Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1141199>
- Zorębski, E., & Waligóra, A. (2008). Densities, excess molar volumes, and isobaric thermal expansibilities for 1,2-ethanediol + 1-butanol, or 1-hexanol, or 1-octanol in the temperature range from (293.15 to 313.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/je700580g>

APÊNDICE A

As curvas de calibração foram construídas levando-se em consideração a área de cada componente em função da concentração do componente em uma mistura binária MF + álcool com composições previamente conhecidas. As curvas são apresentadas nas Figuras 32 a 36.

Figura 32. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 1-butanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 1-butanol.

Figura 33. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 2-butanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 2-butanol.

Figura 34. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 1-pentanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 1-pentanol.

Figura 35. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 1-hexanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 1-hexanol.

Figura 36. Curvas de calibração para o sistema binário MF + 1-heptanol: (a) Área do pico em função da concentração de 2-metilfurano (g/mL); (b) Área do pico em função da concentração de 1-heptanol.

APÊNDICE B

Os perfis sigma foram construídos para analisar o comportamento de cada molécula presente na mistura em equilíbrio. Eles estão expostos nas Figuras 37 a 41.

Figura 37. Perfil sigma para água (—), 1-butanol (---) e 2-metilfurano (- -).

Figura 38. Perfil sigma para água (—), 2-butanol (---) e 2-metilfurano (- -).

Figura 39. Perfil sigma para água (—), 1-pentanol (—·) e 2-metilfurano (- -).

Figura 40. Perfil sigma para água (—), 1-hexanol (—·) e 2-metilfurano (- -).

Figura 41. Perfil sigma para água (—), 1-hexanol (—·) e 2-metilfurano (- -).