



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**Faculdade de Engenharia Química**

**Valter Nunes Trindade Júnior**

**Análise dos Processos de Separação na Produção de Etanol Celulósico a  
Partir de Biomassa por Rota não Enzimática**

Campinas

2015

**Valter Nunes Trindade Júnior**

**Análise dos Processos de Separação na Produção de Etanol Celulósico a Partir de Biomassa por Rota não Enzimática**

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL APRESENTADA PELO ALUNO VALTER NUNES TRINDADE JÚNIOR E ORIENTADA PELO PROF. DR. REGINALDO GUIRARDELLO.

Campinas

2015

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

T736a Trindade Júnior, Valter Nunes, 1982-  
Análise dos processos de separação na produção de etanol celulósico a partir de biomassa por rota não enzimática / Valter Nunes Trindade Júnior. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Reginaldo Guirardello.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Gibbs, Energia livre de. 2. Equilíbrio de fases. 3. Adsorção. 4. Etanol celulósico. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Separation processes analysis in the cellulosic ethanol production from biomass by non-enzymatic route

**Palavras-chave em inglês:**

Gibbs, Free energy

Parameter estimation

Adsorption

Cellulosic ethanol

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Doutor em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Maria Regina Wolf Maciel

Maria Alvina Krähenbühl

Marcos Lúcio Corazza

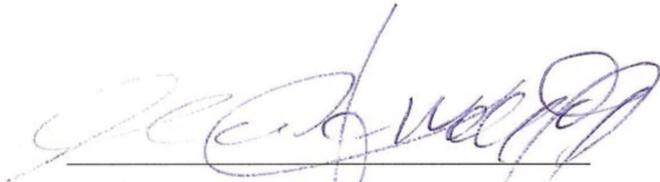
Stella Alonso Rocha

Reginaldo Guirardello

**Data de defesa:** 04-12-2015

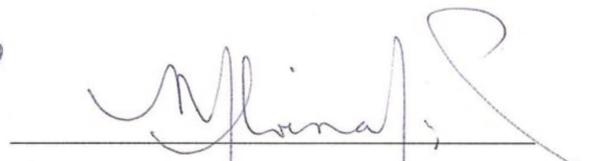
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Valter Nunes Trindade Júnior e aprovada em 4 de dezembro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



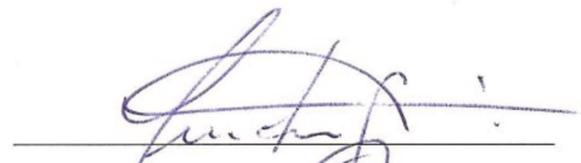
---

Profª. Drª. Maria Regina Wolf Maciel



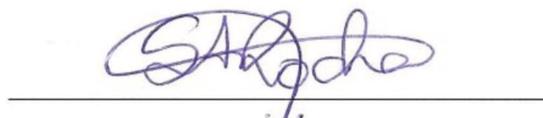
---

Profª. Drª. Maria Alvina Krähenbühl



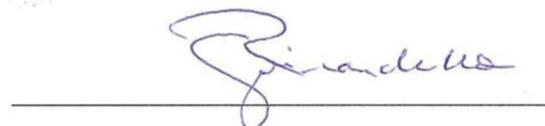
---

Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza



---

Profª. Drª. Stella Alonso Rocha



---

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

*Às quatro mulheres da minha vida, à minha mãe - Clementina, à minha avó - Ermelinda (em memória), à minha esposa - Alessandra e à minha irmã - Suzana*

# Agradecimentos

A Deus por exatamente tudo.

À minha mãe - Clementina, à minha irmã - Suzana e à minha esposa - Alessandra pelo apoio incondicional em todas as etapas desta tese.

Aos professores Reginaldo Guirardello e Edson Antônio da Silva pela orientação, dedicação e confiança durante todas as etapas deste trabalho.

Ao professor Artur Zaghini Francesconi pelas sugestões dadas durante a qualificação de Doutorado I.

À professora Roberta Ceriani pelas sugestões dadas durante a qualificação de Doutorado II.

À professora Stella Alonso Rocha pelas sugestões dadas durante a defesa da tese.

À professora Maria Regina Wolf Maciel pelas sugestões dadas durante a qualificação de Doutorado II e durante a defesa da tese.

À professora Maria Alvina Krähenbühl pelas sugestões dadas durante a qualificação de Doutorado I e durante a defesa da tese.

Aos professores James A. Dumesic e Jeremy Luterbacher pela coorientação no período do Doutorado Sandwich.

Ao professor Marcos Lúcio Corazza pela paciência e ajuda durante os trabalhos desta tese e durante a defesa da tese.

À dona Lací e toda a família pela acolhida, apoio e incentivo.

Ao Marcelo Margonar pelo incentivo que tive em todos os momentos.

Aos meus amigos Germano, Tony e Annamaria por todos os momentos bons que passamos.

Aos amigos de laboratório Fernando, Lucas, Carlos, Marcelo e, principalmente, Dayson pela ajuda e pelos bons momentos juntos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos de Doutorado e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos de Doutorado Sandwich.

# Resumo

Neste trabalho foram estudadas duas etapas de separação contidas em uma planta de produção de etanol celulósico. Para este estudo foram, então, realizados experimentos de hidrólise da palha do milho, para a produção de carboidratos, e separações com  $CO_2$  a alta pressão para retirar  $\gamma$ -valerolactona (GVL), passos já existentes em uma proposta teórica/laboratorial deste processo. O GVL pode ser prejudicial para os micro-organismos na etapa de fermentação e, mesmo com a extração com  $CO_2$ , uma pequena quantidade permanece no processo. Foi então proposta uma nova etapa de separação, a adsorção, na tentativa de retirar maiores quantidades de GVL contida em solução. Os estudos de adsorção foram realizados com a solução resultante da separação com gás carbônico, onde foi efetuado um estudo preliminar com o adsorvente *amberlite XAD4*. Após isto, foi realizado um estudo mais rigoroso da adsorção, porém fazendo uso apenas das espécies mais importantes para o processo (água/glicose/GVL). O intuito da adsorção foi o de obter a solução com baixa concentração de GVL e alta concentração de glicose para que a solução resultante possa ser utilizada como meio de cultivo na produção de etanol. Ainda neste trabalho foi efetuado um estudo do comportamento do GVL em solução contendo água e etanol e para isso, foram obtidos dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários e ternários. Também foi proposta uma metodologia de correlação dos parâmetros dos modelos termodinâmicos de equilíbrio, utilizando um algoritmo baseado nas condições necessárias e suficientes como critério de determinação do equilíbrio de fase, em cujo teste foram utilizados dados da literatura.

**Palavras-chave:** Energia livre de Gibbs, Equilíbrio de fase, Adsorção e Etanol celulósico.

# Abstract

In this work two separation steps inside a cellulosic ethanol production plant were studied. In the study was performed corn stover hydrolysis experiments for the carbohydrates production, and separations with  $\text{CO}_2$  by high pressure, aiming remove  $\gamma$ -valerolactone (GVL), this steps is present in a theoretical/laboratory process proposal. The  $\gamma$ -valerolactone might cause negatively effects on the microorganisms in the fermentation step, and even with this extraction, a small amount of GVL remains in the process. Thereby, it was proposed the adsorption as new complementary separation step, in an attempt to remove the rest of GVL contained in solution. Adsorption studies were carried out with the solution from carbon dioxide separation, the result solution was used to perform a preliminary study with the *Amberlite XAD4* as adsorbent. After the preliminary study, a rigorous study of adsorption was conducted, for that, it was made use only the most important species for the process (water / glucose /  $\gamma$ -valerolactone). Also in this work, it was performed a GVL behavior studies in solution of water / ethanol, thus, it was obtained vapor-liquid equilibrium data for the binary and ternary systems, after this, it were estimated the parameters of the NRTL model for these experimental data. Other experimental data from literature were correlated with parameters of thermodynamic equilibrium models. In this respect, it was proposed an algorithm based on necessary and sufficient conditions as a criterion for determining the phase equilibrium.

**Keywords:** Gibbs free energy, Parameter estimation, Adsorption, and Cellulosic ethanol.

# Sumário

<b>Sumário</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo	4
1.1.1 Objetivos Específicos	5
<b>2 Fundamentos e Revisão Bibliográfica</b>	<b>6</b>
2.1 Biomassa de rejeitos agrícolas	6
2.2 Produção de carboidratos a partir de biomassa por rota não enzimática	9
2.3 Separação por agente sólido	13
2.3.1 Coluna de adsorção	15
2.3.2 Modelos de adsorção em coluna de leito fixo	16
2.3.2.1 Modelos de resolução numérica	17
2.3.2.1.1 Modelo <i>Linear Driving Force (LDF)</i>	18
2.3.3 Tempo de Serviço - Profundidade do leito ( <i>Bed Depth-Service Time - BDST</i> )	20
2.3.4 Cálculo da concentração de equilíbrio em coluna	21
2.3.5 Isotermas	21
2.3.6 Cálculo das Isotermas	22
2.4 Termodinâmica das soluções	25
2.4.1 Estabilidade de fases	29
2.4.2 Correlações de parâmetros em termodinâmica de equilíbrio	31
2.4.3 Modelos de energia em excesso	33
2.4.4 Non Random Two Liquids - NRTL	35
2.5 Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR	36
2.6 Otimização	38
2.6.1 Modelos Determinísticos	40
2.6.2 Modelos Estocásticos	41
2.6.3 Particle Swarm Optimization - PSO	42
2.7 Otimização Multiobjetivo	46
2.8 Funções de Correlação	48

2.9	Separações Contendo $\gamma$ -valerolactona	49
2.9.1	Extração de GVL com $\text{CO}_2$	50
2.9.2	Equilíbrio de fases contendo GVL	50
2.9.3	Adsorção contendo GVL	51
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>52</b>
3.1	Materiais	52
3.2	Equipamentos Analíticos	53
3.3	Hidrólise Ácida	54
3.3.1	Reator Batelada (R1)	54
3.3.2	Reator FTR (R2)	55
3.3.3	Extração com $\text{CO}_2$	58
3.4	Adsorção	60
3.4.1	Etapa Preliminar	60
3.4.2	Dados de adsorção	60
3.4.3	Teste de adsorvente	61
3.4.3.1	Tratamento dos adsorventes	62
3.4.4	Avaliação do pH e temperatura	62
3.4.5	Coluna de adsorção	62
3.4.5.1	Preparo da coluna	63
3.4.5.2	Porosidade do leito	64
3.4.5.3	Coeficiente de dispersão axial	65
3.5	Equilíbrio de Fases	66
3.5.1	Misturas binárias	66
3.6	Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor	67
3.6.1	Correlação de parâmetros (convencional)	69
3.7	Funções-Objetivo	71
3.7.1	Energia de Gibbs	71
3.7.2	Função da correlação de parâmetros	74
3.8	Proposta de Correlação de Parâmetros	74
3.8.1	Problema de otimização	74
3.8.2	Resolução do problema de otimização	76
3.9	<i>Softwares</i> utilizados	81
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>82</b>
4.1	Obtenção da Solução	82
4.1.1	Hidrólise ácida	82
4.1.2	Extrações ( $\text{CO}_2$ )	84
4.2	Adsorção	86
4.2.1	Estudo prévio da adsorção	86

4.2.2	Ensaio de adsorventes . . . . .	88
4.2.3	Obtenção das condições ótimas experimentais . . . . .	91
4.2.4	Adsorção com colunas de leito fixo . . . . .	97
4.2.5	Modelagem das colunas de leito fixo . . . . .	101
4.2.6	<i>Bed Depth Service Time</i> (BDST) . . . . .	105
4.3	Dados de equilíbrio de fases . . . . .	109
4.3.1	Dados de mistura . . . . .	110
4.4	Equilíbrio Líquido-Vapor . . . . .	115
4.4.1	Operação do Evaporador . . . . .	115
4.4.2	Pressão de Vapor dos componentes puros . . . . .	116
4.4.3	Equilíbrio líquido-vapor de misturas . . . . .	117
4.4.3.1	ELV água+etanol . . . . .	117
4.4.3.2	ELV água+GVL . . . . .	121
4.4.3.3	ELV etanol+GVL . . . . .	124
4.4.3.4	Dados ternários no equilíbrio líquido-vapor . . . . .	126
4.5	Correlação de Dados de Equilíbrio de fases . . . . .	132
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>143</b>
5.1	Sugestões para trabalhos futuros . . . . .	145
	<b>Referências bibliográficas</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>Resultados das Correlações de Parâmetros</b>	<b>158</b>
A.1	Índices de Refração nas misturas . . . . .	158
A.2	Pressão de saturação dos componentes puros . . . . .	162
A.3	Equilíbrio Líquido-Vapor (método convencional) . . . . .	166
A.4	Equilíbrio Líquido-Líquido . . . . .	172
A.4.0.5	Binários . . . . .	173
A.4.0.6	Ternários . . . . .	173
<b>B</b>	<b>Informações analíticas dos Equipamentos</b>	<b>179</b>
B.1	Calibrações . . . . .	179
B.2	Cromatogramas . . . . .	180
<b>I</b>	<b>Propriedades dos compostos</b>	<b>183</b>
<b>II</b>	<b>Parâmetros NRTL retirados da literatura</b>	<b>187</b>

# Lista de Símbolos

$I$  – número de iterações

$i, ii, iii, NC$  – número de componentes

$j, NF$  – número de fases

$NL$  – número de fases líquidas

$k, NT$  – número de *Tie-line*

$np$  – número de partículas

$a$  – variável do pso

$g_a$  – valor otimizado da variável  $a$ , no pso

$gA_a$  – valor otimizado da variável  $a$ , no pso para o parâmetro do NRTL

$gx_a$  – valor otimizado da variável  $a$ , no pso para a composição da fase

$p$  – valor da melhor posição da partícula  $np$

$pA$  – valor da melhor posição da partícula  $np$  para o parâmetro do NRTL

$px$  – valor da melhor posição da partícula  $np$  para a composição da fase

$rand$  – número randômico (0, 1)

$v$  – velocidade da partícula

- $D_{AB}$  – Coeficiente de difusividade
- $c_1$  – fator de alto confiança da partícula
- $c_2$  – fator de confiança do enxame
- $C$  – concentração
- $C^f$  – concentração de alimentação
- $C^*$  – concentração de equilíbrio
- $C_0$  – concentração inicial
- $x$  – composição na fase líquida
- $y$  – composição na fase vapor
- $G$  – Fator da composição local do Modelo NRTL, válido somente para o NRTL
- $FO$  – Função Objetivo
- $FO_s$  – Função Objetivo Mínimos Quadrados
- $FO_G$  – Função Objetivo Energia de Gibbs
- $q$  – concentração do adsorvato no adsorvente
- $t$  – tempo
- $k_f$  – coeficiente de transferência de massa no filme líquido
- $k_s$  – coeficiente de transferência de massa no intrapartícula
- $\dot{Q}$  – vazão volumétrica
- $m_s$  – massa da resina seca
- $G$  – Energia de Gibbs

- $G^E$  – Energia de Gibbs em excesso
- $n$  – numero de mol
- $n^t$  – número de mol total
- $v_i$  – volume molar
- $f$  – fugacidade
- $S$  – Entropia
- $Q$  – Calor
- $T$  – Temperatura (K)
- $R$  – Constante dos gases ( $8,3145 \text{ JK}_{-1}\text{mol}^{-1}$ )
- $U$  – Energia interna
- $W$  – Trabalho
- $V$  – Volume
- $H$  – Entalpia
- $\Delta H_f^0$  – delta da entalpia molar padrão de formação
- $X, X', Y, Y'$  – Variáveis quaisquer
- $z$  – altura do leito  
índices
- $t$  – total
- $g$  – vapor
- $l$  – líquido

- $s$  – sólido
- $eq$  – equilíbrio
- $\tau$  – parâmetro do Modelo NRTL
- $\beta, \lambda$  – Fases no equilíbrio
- $\alpha$  – parâmetro de aleatoriedade do NRTL
- $\bar{\alpha}$  – fator rotacional do DCCR
- $\varepsilon$  – porosidade do leito
- $\sigma$  – desvio padrão
- $v$  – volume molar
- $\phi$  – coeficiente de fugacidade
- $\gamma$  – coeficiente de atividade
- $\mu$  – potencial químico
- $\mu^0$  – potencial químico no estado padrão
- $\Delta\mu_f^0$  – delta do potencial químico molar padrão de formação
- $\hat{a}$  – atividade
- $\omega$  – fator de inercia do PSO

# Capítulo 1

## Introdução

O aumento do consumo de energia tem forma constante ao longo dos séculos, pois, como a população mundial tem crescido e mais países passaram a ser industrializados, a demanda energética tende a crescer cada vez mais. O apelo de se obter energia através de fontes renováveis é, porém, proporcional ao crescimento dessa demanda. Levando em consideração o aumento da demanda energética e as inconstâncias de mercado a respeito de fontes não renováveis de energia (MILANEZ *et al.*, 2012; GARCEZ; VIANNA, 2009), as atenções estão cada vez mais voltadas aos biocombustíveis. De forma estratégica, diversos países estão pesquisando fontes de energia renováveis na busca de minimizar os custos energéticos e obter a autossuficiência (GELLER *et al.*, 2003). Além disso, a recente onda de investimentos em biocombustíveis e os volumes de produção que são impulsionados pela promessa de vários benefícios sociais, econômicos, ecológicos e políticos, ambos esses fatores têm feito com que cada vez mais os países promovam políticas públicas de incentivo à produção e de consumo de combustíveis renováveis (TIMILSINA; SHRESTHA, 2010). Os combustíveis renováveis podem ser apresentados em diversas configurações macroscópicas, como sólido, líquido ou gás. Nesse contexto, diversos estudos abordando combustíveis podem ser facilmente encontrados, como na produção de combustíveis líquidos com cadeia carbônica acima de cinco carbonos como gasolina e diesel, oriundos de biomassa pela síntese de Fischer

Tropsch (OSA *et al.*, 2012) ou mesmo para produção de etanol derivado de biomassa (TAHERZADEH; KARIMI, 2007).

A produção de biogás através da digestão anaeróbica de dejetos vindos das indústrias alimentícias junto a resíduos agroindustriais (NOOROLLAHI *et al.*, 2015; NGES *et al.*, 2012), também a queima de madeira para a geração de calor (SMIT; MEINCKEN, 2012), são exemplos desses tipo de abordagem. Uma fonte que vem ganhando destaque é, contudo, a biomassa. A biomassa lignocelulósica é o mais abundante biorrecurso renovável e que apresenta mais vantagens, por ser de fácil coleta, transporte e é, ainda, uma eficiente forma de energia química armazenável (SATHITSUKSANOH *et al.*, 2013).

Somado a tudo isso, a demanda energética do país vem crescendo e, com isso, a produção do etanol tem uma perspectiva de aumento de 13% ao ano (MILANEZ *et al.*, 2012; EPE, 2014). Uma forma de contornar a grande maioria dos problema e manter a crescente produção será a união de esforços para que o etanol celulósico se torne cada vez mais viável.

Quando se fala em biocombustíveis, o Brasil tem o *status* de protagonista; na atualidade o país tem os menores custos de produção, sendo o maior exportador e o segundo maior produtor mundial de etanol biocombustível. Apesar das vantagens econômicas e ambientais, o tema biocombustíveis é alvo de muitas críticas, não apenas na produção do etanol, mas também na produção de outros biocombustíveis, como o biodiesel. Para alguns, a atual forma de produção de biocombustíveis tem gerado pressão tanto sobre o preço dos alimentos como sobre a floresta nativa, que alegam ser desmatada para a produção de tal. Uma possível resposta a esses questionamentos é o etanol de material lignocelulósico, também conhecido como etanol celulósico ou etanol de segunda geração. O etanol celulósico têm se apresentado como uma solução capaz de mitigar esses efeitos indesejáveis que a produção de biocombustível acarreta (NYKO *et al.*, 2010). Avanços tecnológicos têm sido feitos para o uso da biomassa lignocelulósica visando à produção de combustíveis, como é o exemplo da produção de carboidratos

fermentáveis vindos de fontes renováveis proposta por Luterbacher *et al.* (2014).

Recentemente, a utilização de solventes orgânicos tem demonstrado benefícios na conversão química, por hidrólise ácida, de biomassa lignocelulósica em carboidratos (MELLMER *et al.*, 2014). Esse é o caso do solvente  $\gamma$ -valerolactona (GVL), obtido a partir de biomassa e que conduz a melhorias significativas no desempenho de reação de conversão de biomassa em relação à conversão em meios aquosos, tais como o aumento da atividade catalítica e maior seletividade para produtos desejados da reação (MARTINÁALONSO *et al.*, 2013). Se, por um lado, a conversão é auxiliada pelo GVL, por outro, em altas concentrações esse composto pode inibir as leveduras responsáveis pela conversão dos açúcares em etanol (LUTERBACHER *et al.*, 2014).

Baseado nessa concepção, a proposta de novos métodos para remoção do  $\gamma$ -valerolactona é desejável. Luterbacher *et al.* (2014) propuseram um método de extração com  $\text{CO}_2$  subcrítico, em que foi extraída uma grande quantidade do GVL contido em solução, porém ainda se torna necessário obter uma maior extração do GVL.

A adsorção mostra-se eficiente para a retirada desse solvente (GVL) da solução, tornando-se uma operação complementar para que se tenha uma maior concentração de açúcares em solução e, conseqüentemente, uma maior conversão em etanol. Estudos dos processos de separação também são necessários no caso do dimensionamento e operação de uma planta industrial de etanol celulósico, principalmente quando se utilizam componentes não convencionais no processo. Um exemplo disso são os dados de equilíbrio de água+etanol que podem ser facilmente encontrados para a simulação do processo, porém isso não acontece para os dados binários de etanol+GVL e ternários de água+etanol+GVL. Assim, estudos da adsorção em coluna de leito fixo como uma etapa complementar, bem como dados de equilíbrio líquido-vapor para modelagem e simulação de colunas de destilação, são de extrema importância para se concretizar um planta industrial.

A proposta de uma etapa de adsorção para extração de GVL no processo foi um trabalho de colaboração entre os grupos de pesquisa do Prof. Reginaldo Guirardello

e Prof. James A. Dumesic, da *University of Wisconsin*, onde as etapas iniciais deste trabalho foram realizadas no laboratório do Prof. Dumesic, *University of Wisconsin - Madison*, e no *Forest Products Laboratory*, que tem parceria com a *University of Wisconsin*. Dessa colaboração, o Prof. James A. Dumesic é o coordenador e um dos autores do artigo (LUTERBACHER *et al.*, 2014) que foi a principal referência deste trabalho .

Este trabalho tem caráter inovador, visto que oferece a proposta da inserção de mais uma operação unitária, a adsorção, no processo e a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor para o processo de produção de etanol celulósico.

## 1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é o estudo de duas etapas de separação na produção do etanol celulósico. Para isso foram refeitos os experimentos de hidrólise e separação subcrítica com  $CO_2$  contidos em Luterbacher *et al.* (2014). Com a solução resultante desses dois processos foi proposta uma nova etapa de separação, a adsorção, e efetuado um estudo preliminar com o adsorvente amberlite XAD4. Após o estudo preliminar foi estudada a etapa de separação do  $\gamma$ -valerolactona através da adsorção com o intuito de se obter uma solução com baixa quantidade de GVL, porém alta quantidade de glicose para ser utilizado como meio de cultivo na produção de etanol por fermentação. Também foi efetuado um estudo do comportamento do GVL em solução contendo água/etanol no equilíbrio líquido-vapor para a etapa de separação do etanol. Juntamente com esse trabalho, foi proposto um algoritmo de correlação de dados de equilíbrio termodinâmico por meio da minimização da energia de Gibbs.

Neste trabalho, também foi proposto um algoritmo de ajuste de parâmetros de modelo termodinâmico de equilíbrio considerando as condições necessárias e suficientes para o critério do equilíbrio de fases.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- Reproduzir os dados da hidrólise e extrações com  $\text{CO}_2$  subcrítico contidos em Luterbacher *et al.* (2014).
- Fazer um teste preliminar de adsorção utilizando a resina *Amberlite XAD4*.
- Avaliar a adsorção com quatro diferentes adsorventes (*Amberlite XAD4*, Argila, Carvão ativado e *Sepabeads SP850*) para medir a capacidade de adsorção de GVL em cada um deles, comparando-os com a *Amberlite XAD4*.
- Fazer uma análise estatística de delineamento composto central rotacional variando o pH e temperatura para saber quais condições são favoráveis à adsorção. Para isso foi utilizado o adsorvente que obteve os melhores resultados na etapa anterior.
- Efetuar a adsorção em coluna para obter a curva de ruptura e isothermas da adsorção.
- Medida de dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura etanol-GVL,  $\text{H}_2\text{O}$ -GVL e  $\text{H}_2\text{O}$ -etanol-GVL e correlacionar os parâmetros do modelo NRTL com esses os dados experimentais pelo método de isofugacidades.
- Testar a proposta de correlação de parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido, com dados de equilíbrio extraídos da literatura.

# Capítulo 2

## Fundamentos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos e teóricos para a formulação das hipóteses deste trabalho, bem como uma revisão de trabalhos relevantes para a composição deste estudo.

### 2.1 Biomassa de rejeitos agrícolas

Dados da Secretaria de Abastecimento do Paraná - SEAB relatam que a produção de milho no Brasil, nos anos 2000, foi de mais de 7 milhões de toneladas e gerou cerca de 10 milhões de toneladas de resíduos vindos desta produção de milho (SOUZA *et al.*, 2002). Esses resíduos são os rejeitos agrícolas. No caso do milho, estes rejeitos são constituídos do caule, das folhas e da palha. O sabugo do milho é constituinte desses rejeitos, porém nem sempre está presente neste resíduos, isto é, muito dependente da forma de comercialização do milho que pode ser como semente ou como espiga. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA afirma que o Brasil produziu 53,2 milhões de toneladas na safra 2009/2010, com a estimativa para 2019/2020 de uma produção de 70,12 milhões de toneladas. Ao se cruzar as informações, e extrapolando os dados do SEAB para os dados do MAPA, haverá uma

estimativa de aproximadamente 100 milhões de toneladas de resíduos lignocelulósicos na safra de 2019/2020 para o Brasil, considerando apenas a produção de milho.

Segundo a FAO (Food and Agriculture Organization), o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar e o segundo maior produtor de soja do mundo - os mais atuais obtidos. Já na produção mundial de milho, o Brasil fica na terceira colocação (DUARTE *et al.*, 2011).

O milho é insumo para a produção de uma centena de produtos, porém é na cadeia produtiva de suínos e aves que são consumidos aproximadamente 70% do milho produzido no mundo e entre 70 e 80% do milho produzido no Brasil.

Assim sendo, para uma melhor abordagem do que está ocorrendo no mercado desse cereal, é importante, além da análise de dados relativos ao produto milho, ter uma visão do panorama mundial e nacional da produção e consumo da carne de suíno e de frango e de como o Brasil se posiciona nesse contexto, para que seja possível o melhor entendimento das possibilidades futuras do milho no Brasil (DUARTE *et al.*, 2011). Isso torna o Brasil um grande produtor de alimentos, e conseqüentemente, de matéria-prima para a produção de biocombustíveis.

A possibilidade de obter combustível a partir da maior fonte de carbono na Terra, a biomassa lignocelulósica, resultou em grandes investimentos na indústria de biocombustíveis recentemente. O etanol derivado de lignocelulose é produzido através de quatro principais etapas consecutivas: pré-tratamento, a hidrólise, fermentação e separação. Ocorre, porém, que os processos ainda necessitam de melhorias para poderem competir economicamente com o etanol da cana-de-açúcar e a gasolina derivada do petróleo (BANSAL *et al.*, 2009).

A biomassa lignocelulósica é composta basicamente de três compostos de interesse, que são a celulose, a hemicelulose e a lignina.

A celulose é um polissacarídeo de cadeia longa. Ela é o mais abundante e renovável recurso natural entre os seres vivos e é o produto primário da fotossíntese e o mais abundante biorrecurso renovável produzido na biosfera (ZHANG *et al.*, 2006). Com

esse polissacarídeo é possível a produção de produtos de base biológica e bioenergia de forma menos dispendiosa e é o mais importante recurso para o desenvolvimento sustentável dos seres humanos.

As hemiceluloses são polissacarídeos flexíveis que caracteristicamente se ligam à superfície de celulose. Elas podem formar estruturas que ligam as microfibrilas de celulose em conjunto numa rede, ou podem atuar como um revestimento que lubrifica o sistema para evitar o contato direto entre as microfibrilas. A hemicelulose abrange vários tipos diferentes de polissacarídeos, formando uma cadeia altamente ramificada de pentoses e hexoses (TAIZ; ZEIGER, 2010).

A lignina é um heteropolímero amorfo, insolúvel em água, formado por unidades de fenilpropano conectadas por ligações não-hidrolisáveis. A lignina se liga tanto à hemicelulose quanto à celulose, o que forma uma barreira física que torna a parede celular vegetal impenetrável, proporcionando suporte estrutural, impermeabilidade e resistência a ataques oxidativos e microbianos (TAIZ; ZEIGER, 2010).

Na Tabela 2.1 são mostradas as composições em termos de celulose, hemicelulose e lignina desses três principais produtos agrícolas produzidos pelo Brasil.

TABELA 2.1: Composição de interesse nos rejeitos agrícolas.

<b>Material de resíduo</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
<b>Bagaço de cana-de-açúcar</b> <sup>1</sup>	32–44	27–32	19–24
<b>Palha de milho</b> <sup>2</sup>	38,4	23,0	20,2
<b>Sabugo do milho</b> <sup>1</sup>	45	35	15
<b>Casca da soja</b> <sup>3</sup>	39,7	25,5	9,1

<sup>1</sup>(SÁNCHEZ, 2009)

<sup>2</sup>(CASSALES *et al.*, 2011)

<sup>3</sup>(WAN; LI, 2010)

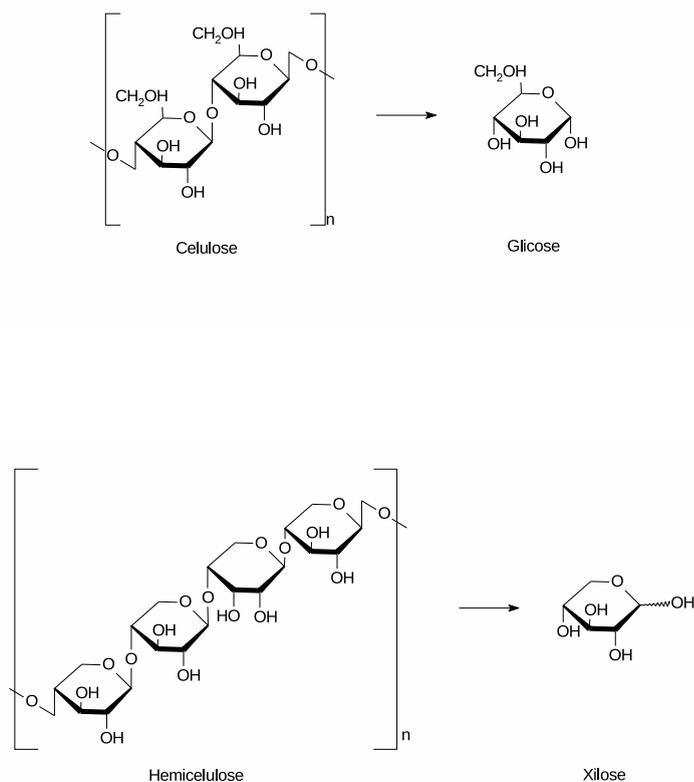
A Tabela 2.1 mostra o grande potencial que o Brasil tem para a produção de biocombustíveis derivados de biomassa, devido às grandes quantidades de celulose e hemicelulose encontradas nos rejeitos agrícolas, material esse que não tem seu potencial

ótimo aproveitado. Neste sentido, o Brasil tem o apelo da geração de alimento e, ao mesmo tempo, a produção de combustíveis a partir da biomassa, isso se forem considerados apenas os rejeitos agrícolas. Diante disso, então, a produção de soluções concentradas de monossacarídeos a partir de biomassa através da conversão dessa biomassa lignocelulósica é um dos principais desafios na síntese dos combustíveis líquidos renováveis ou de bioprodutos (LUTERBACHER *et al.*, 2012; MOSIER *et al.*, 2005).

## **2.2 Produção de carboidratos a partir de biomassa por rota não enzimática**

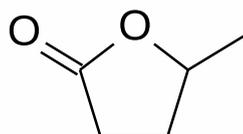
Diferentemente de processos enzimáticos, o processo de produção de açúcares  $C_5$  e  $C_6$  em GVL+água é insensível para os diferentes tipos de biomassa, ou seja, não ocorrem alterações drásticas com a mudança de tipo de biomassa. Além disso, quando é usado GVL+água como solvente, é possível recuperar mais de 80% dos carboidratos sem processos de separação adicionais, mas, dependendo de fatores econômicos, processos de separação para a retirada de açúcares de  $C_5$  e  $C_6$  podem ser propostos. Utilizando-se o processo proposto por Luterbacher *et al.* (2014) é possível obter maiores concentrações de carboidratos apenas variando temperatura e tempo de reação no processo.

A seguir estão exemplificadas as equações químicas não balanceadas da síntese da glicose e xilose em que a hemicelulose é convertida em carboidratos  $C_5$  e a celulose em carboidratos  $C_6$ .



Na proposta de Luterbacher *et al.* (2014), quando a biomassa é colocada em contato com a solução de 80% GVL e 20% água (80/20 GVL/água em proporção 4:1) com  $0,15\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$  por 60 *min* a 390,15K, então açúcares C5 e lignina são, em sua maior parte, solubilizados.

O  $\gamma$ -valerolactona é um éster considerado como um solvente “verde” devido, isso ao seu potencial sustentável. Esse solvente tem certa vantagem por ser obtido a partir de biomassa - o que torna o processo deste trabalho altamente sustentável - e apresenta melhorias significativas no desempenho da reação de conversão de biomassa em carboidratos, se comparado com a conversão em meio aquoso. Dentre todas as melhorias, as principais são o aumento da atividade catalítica e maior seletividade nos produtos formados, que, neste caso, são a glicose e xilose (MELLMER *et al.*, 2014). A estrutura química do  $\gamma$ -valerolactona é mostrada a seguir:

 $\gamma$ -valerolactona

Após as etapas catalíticas do processo, é necessário diminuir a concentração de GVL em solução, isso para tornar o processo viável com a recuperação desse solvente e mais eficiente, pois os microrganismos usados para a produção de etanol metabolizam os açúcares da solução em meio aquoso.

Sendo assim, Luterbacher *et al.* (2014) propuseram duas formas de separar o GVL da solução. Uma delas é a adição de um sal, e através dos efeitos *salting out*, foi possível obter duas fases da solução, sendo uma delas rica em GVL. A outra metodologia foi a extração utilizando  $\text{CO}_2$  subcrítico. Para esse caso também são formadas duas fases, sendo uma rica em GVL e outra, fase aquosa, rica em carboidratos.

No caso da extração com  $\text{CO}_2$ , foi possível se aumentar a concentração dos açúcares em solução fazendo um nova extração. Essas extrações se mostraram eficientes e diminuíram as concentrações de GVL na fase aquosa e também obtiveram baixas quantidades de açúcares na fase rica em GVL.

Na planta proposta por Luterbacher *et al.* (2014), os valores das concentrações de carboidratos alcançados chegam de 65 a 85% dos maiores valores obtidos em hidrólises enzimáticas e 8 vezes maior que o processo de hidrólise poderia alcançar se o solvente utilizado fosse a água. Outra vantagem desse processo é que a solução rica em carboidratos, tanto na separação com sal quanto na separação com  $\text{CO}_2$ , é limpa, diferentemente da hidrólise em processos enzimáticos ou da hidrólise ácida utilizando água como solvente. A extração com  $\text{CO}_2$  é, porém, preferível, pois, além de diminuir a concentração de GVL, não é adicionado o NaCl, visto que ambos podem inibir o crescimento microbológico.

Os testes realizados com a solução aquosa contendo os monômeros  $C_5$  e  $C_6$  extraídos usando  $CO_2$  foram utilizados para a produção de etanol e, nesse caso, o autor obteve um crescimento robusto da *saccharomyces Cerevisiae*, sendo utilizada uma cepa não industrial, porém, da mesma forma, conseguiu-se alcançar 87% da quantidade teórica de conversão de glicose para etanol. A levedura utilizada não metaboliza xilose, assim, os resultados obtidos com a fermentação ficaram abaixo do potencial, o que, segundo o autor, é perfeitamente alcançável se for utilizado um microrganismo “engenheirado”, como mostram Lau e Dale (2009).

A Figura 2.1 mostra o diagrama simplificado do processo de produção de etanol a partir de biomassa sugerido por Luterbacher *et al.* (2014) e avaliado por Han *et al.* (2015).

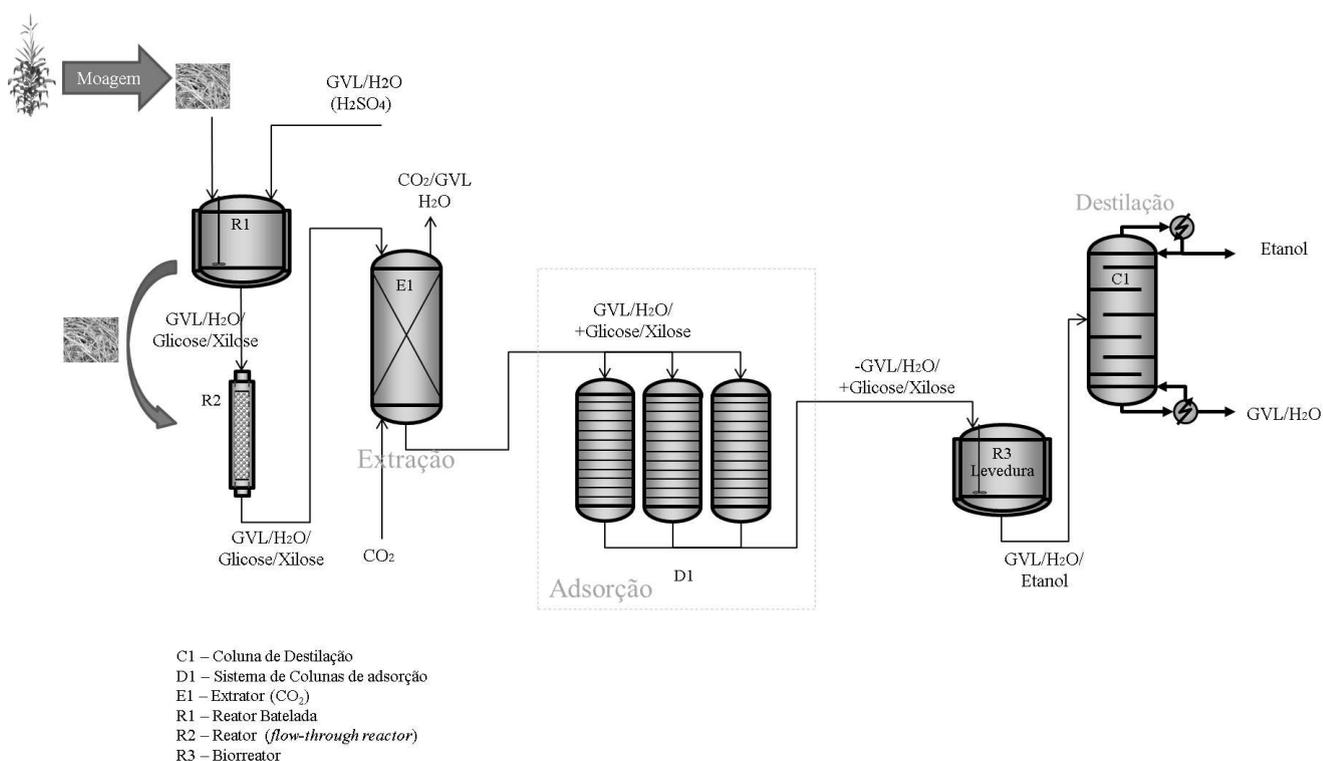


FIGURA 2.1: Diagrama do processo de produção de etanol celulósico.

O reator R1 não está presente no artigo original de Luterbacher *et al.* (2014) e foi uma etapa adicionada pelos colaboradores deste trabalho, contudo essa etapa não

será estudada de forma mais profunda neste trabalho, pois esse reator faz parte de outro estudo do grupo. Para este estudo foi feito um adendo ao processo, em que a modificação foi a adição da etapa de adsorção para os estudos feitos neste trabalho.

## 2.3 Separação por agente sólido

O princípio de uma separação por agente sólido consiste na adição de um sólido em meio a uma fase fluida. A Figura 2.2 mostra um diagrama de blocos que exemplifica de forma simples esse processo de separação.

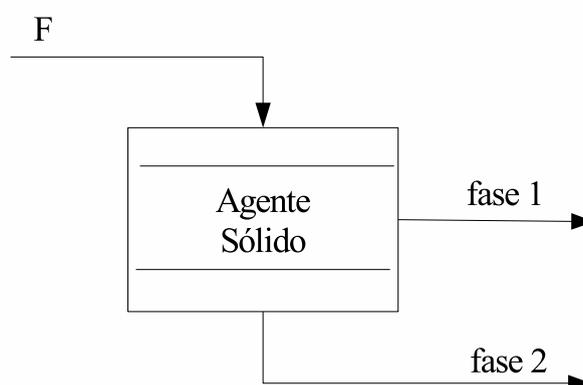


FIGURA 2.2: Técnica de separação por agente sólido (HENLEY *et al.*, 2011).

Existem três tipos de separações que utilizam agentes sólidos. São eles: troca iônica, cromatografia e adsorção.

A troca iônica é uma separação feita por intermédio de um sólido em fase líquida, enquanto a cromatografia e a adsorção podem ser feitas tanto em fase líquida, quanto em fase vapor. Resumidamente, a adsorção é um processo de separação para a retirada de uma espécie química em meio a uma mistura, que pode ser binária ou multicomponente. Esse processo envolve a transferência de massa no sentido da diminuição da concentração dessa espécie contida na fase fluída, através da retenção dessa espécie na fase sólida, até o seu equilíbrio.

A adsorção ocorre quando o agente sólido ou adsorvente está com a interface em contato com a fase fluida. Esse processo de separação é utilizado para separar espécies com baixa concentração. O termo adsorção trata do processo em que as moléculas se acumulam na camada interfacial do sólido e o processo de dessorção é o processo inverso.

O adsorvente pode ter interação física ou química com uma das espécies da fase fluída, o que dá a seletividade desse agente sólido.

A quimissorção ou adsorção química consiste na captura de uma espécie contida na fase fluida pela superfície do adsorvente. A força motriz é gerada por uma ligação química e, muitas vezes, de dissociação e troca iônica ou covalente.

A fisissorção é baseada em interações de van der waals e pontes de hidrogênio, sendo esse tipo de adsorção reversível. De forma geral, a fisissorção é a base dos processos de separação e a quimissorção é a base das reações catalíticas, segundo Bajpai e Rajpoot (1999) e, Green *et al.* (1999).

Agentes sólidos consistem em partículas porosas de alta área superficial e podem ser naturais ou de material sintético amorfos ou de estrutura microcristalina.

Os adsorventes naturais incluem carvão, argilas, algas e musgos, zeólitas e alguns minérios. Esses materiais naturais, em muitos casos, são relativamente baratos, abundantes, pois há muita oferta, e têm um potencial significativo para a modificação e o aprimoramento de suas capacidades de adsorção. Os adsorventes sintéticos são adsorventes preparados a partir de produtos agrícolas e resíduos, resíduos industriais, lamas de depuração e materiais poliméricos. Cada adsorvente tem suas próprias características, tais como a porosidade, a estrutura de poros e natureza de suas superfícies de adsorção. Os adsorventes sintéticos possuem tamanho e abertura dos poros de dimensões fixas, tornando-os mais seletivos se comparados aos naturais, segundo Henley *et al.* (2011), Green *et al.* (1999) e Rashed (2013).

Nos processos de adsorção, os adsorventes podem ser utilizados geralmente

até a saturação com a espécie a ser adsorvida e, então, deve ser regenerado ou substituído.

A adsorção pode ser feita de duas maneiras: em sistema batelada ou em um leito fixo. A coluna de adsorção consiste em um recipiente cilíndrico com um leito empacotado de partículas de adsorvente sólido através do qual o gás ou o líquido flui. No caso de misturas líquidas, a alimentação ascendente alcança melhor distribuição do fluxo dentro da coluna. Em processos industriais, devido ao fato de a regeneração do adsorvente ser realizada periodicamente, são utilizadas duas ou mais colunas. Assim, enquanto uma coluna é regenerada, a outra está adsorvendo, dando-se um caráter semicontínuo no processo.

A regeneração ocorre por um dos quatro métodos: vaporização da espécie adsorvida (adsorvato) com um gás quente, redução da pressão para vaporizar o adsorvato, fluido inerte que extrai o adsorvato sem alteração de pressão e temperatura e deslocamento da adsorção por um fluido que tem forte interação com o adsorvato (HENLEY *et al.*, 2011).

### **2.3.1 Coluna de adsorção**

No projeto de um equipamento de uma coluna de adsorção são requeridas informações como a cinética de transferência de massa e condições de equilíbrio. Nas curvas de ruptura é possível avaliar os efeitos de transferência de massa. A Figura 2.3 apresenta uma típica curva de ruptura nos diferentes estágios dentro da coluna de adsorção (BORBA, 2009).

Em condições ideais, o fluxo de fluido dentro da coluna tem o comportamento empistonado, porém, em condições reais, a curva de ruptura apresenta função sigmoïdal, isso devido à ocorrência da resistência à transferência de massa.

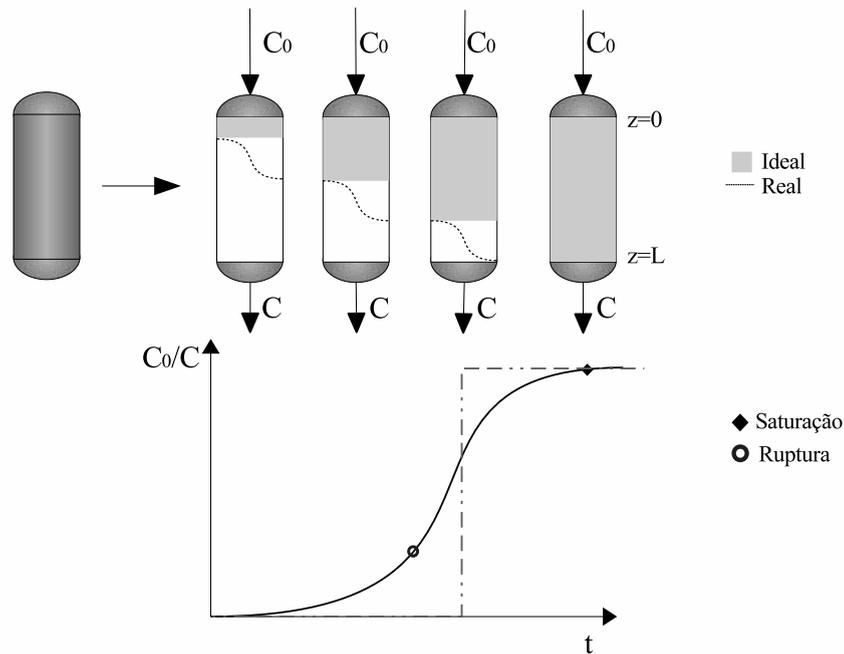


FIGURA 2.3: Diagrama da dinâmica de coluna de leito fixo (BORBA, 2009) e (BARROS *et al.*, 2013)

A região do leito onde se observam altas variações na concentração recebe o nome de zona de transferência de massa (ZTM).

### 2.3.2 Modelos de adsorção em coluna de leito fixo

Na adsorção, a modelagem matemática tem papel fundamental no procedimento de *scale-up*, e por isso, a escolha de modelos de coluna de leito fixo auxilia na identificação dos mecanismos mais relevantes do processo e tem contribuição substancial na otimização de produtividade desse processo (BORBA *et al.*, 2006). Otimizar as condições de projeto e operação de adsorção em leito fixo é, obviamente, uma questão importante a ser considerada. A determinação experimental de dados e do desempenho da adsorção pode ser um processo demasiadamente caro e demorado (XU *et al.*, 2013). Por isso, a escolha de um modelo adequado deve ser feita visando à melhor representação do processo.

Em termos gerais, há dois tipos de resolução de problemas matemáticos que envolvem colunas de leito fixo e, resumidamente, é possível caracterizá-los como modelos de resolução numérica e modelos de resolução analítica.

Muito utilizados para representação de curvas de ruptura, os modelos de solução analítica têm limitações consideráveis. O fato é que são necessárias muitas simplificações em sua construção, como: a dispersão axial é negligenciada e a isoterma do sistema deve ser considerada linear, além de serem úteis apenas para adsorção monocomponente. Isso restringe, e muito, a utilidade desses modelos e implica em pouco uso deles para o cálculo de colunas.

Dentre os modelos analíticos de adsorção, dois deles merecem destaque, por serem muito utilizados, sendo o modelo Bohard-Adams e o modelo de Thomas.

Proposto por Bohart e Adams (1920), esse modelo é considerado um dos mais simples para representar curvas de ruptura em colunas de leito fixo em adsorção. Esse modelo assume que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e a concentração das espécies adsorvidas. Um ponto importante a se salientar é que o modelo de Bohart e Adams não considera a dispersão axial.

Já o modelo de Thomas (1948) faz a consideração de que a taxa de adsorção do adsorvente em coluna é representada por uma isoterma. Este modelo considera que a taxa de adsorção é de primeira ordem em relação ao adsorvato.

### **2.3.2.1 Modelos de resolução numérica**

Dentro da classificação dos modelos matemáticos de coluna de adsorção com resolução numérica existem duas classes de modelos, sendo os modelos de parâmetros distribuídos e os modelos de parâmetros concentrados.

Os modelos de parâmetros distribuídos são mais detalhados e consideram as variações ponto a ponto dentro de um sistema. Esses modelos levam em consideração o perfil de concentração do soluto dentro do adsorvente, o que implica o conhecimento da geometria do adsorvente, dificultando, em certos casos, a modelagem desse sistema.

Os sistemas reais são intrinsecamente distribuídos, porém apresentam variações relativamente pequenas, que podem ser desprezadas e o sistema pode ser considerado concentrado.

Os modelos de parâmetros concentrados ignoram as variações espaciais e consideram o sistema homogêneo. Diferente dos modelos distribuídos, os modelos concentrados não levam em conta o perfil de concentração no adsorvente. Essa consideração torna esses modelos menos complexos, já que não é necessário resolver as equações diferenciais parciais para obter o perfil de concentração em cada partícula. A principal consideração dos modelos de parâmetros concentrados é que as concentrações no adsorvente e na fase fluida dependem somente do tempo e da altura do leito (BORBA, 2006; HIMMELBLAU; BISCHOFF, 1968).

**2.3.2.1.1 Modelo *Linear Driving Force (LDF)*** Entre as vantagens de utilização desse tipo de modelagem, uma que merece destaque é que esses modelos podem ser aplicados em soluções multicomponentes, ou seja, que adsorvem mais de um componente. Esses modelos têm sido utilizados para adsorção de compostos orgânicos em coluna de leito fixo como apresentados em Otero *et al.* (2005), que modelaram a adsorção de fenol, ou em Markovska *et al.* (2001), que modelaram a adsorção de corantes, ambas em meio aquoso.

O modelo LDF foi proposto por Glueckauf (1955). Nesse modelo foi formulado um parâmetro de transferência de massa concentrado para representar a taxa de difusão intrapartícula. Na maioria dos casos, os parâmetros cinéticos calculados do modelo LDF se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais. Por outro lado, quando se trabalha com adsorção de espécies orgânicas, os desvios podem ser grandes. Nesses casos, os métodos teóricos podem ser utilizados para avaliar aproximadamente o desempenho da adsorção, e os parâmetros devem ser determinados a partir de curvas de rupturas experimentais (XU *et al.*, 2013).

A equação que representa a transferência de massa no filme líquido é dada da seguinte forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k_f \varepsilon}{\rho_l} (C - C^*) \quad (2.1)$$

Nesta equação,  $C$  é a concentração do adsorvato no seio da fase fluida ( $g/cm^3$ ),  $C^*$  é a concentração de equilíbrio na fase fluída ( $g/cm^3$ ),  $q$  é a concentração do adsorvato no adsorvente ( $g/g_{res}$ ),  $t$  é o tempo ( $min$ ),  $k_f$  coeficiente de transferência de massa no filme líquido ( $min^{-1}$ ) e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito. A difusão do adsorvato no adsorvente é dada por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_s (q - q^*) \quad (2.2)$$

com  $k_s$  coeficiente de transferência de massa intrapartícula ( $min^{-1}$ ) e  $q^*$  concentração de equilíbrio no adsorvente ( $g/g_{res}$ ). Como condição inicial para a equação da taxa, tem-se:

$$q(0, z) = 0 \quad (2.3)$$

As concentrações de equilíbrio em ambas as fases podem ser correlacionadas por um modelo de isoterma, de modo que:

$$q^* = f(C^*) \quad (2.4)$$

Com a condição inicial dada por:

$$C(0, z) = 0 \quad (2.5)$$

Os parâmetros ajustados do modelo LDF empregando os dados experimentais da curva de ruptura são o coeficiente de transferência de massa intrapartícula e o coeficiente de transferência de massa no filme líquido.

### 2.3.3 Tempo de Serviço - Profundidade do leito (*Bed Depth-Service Time – BDST*)

Um dos parâmetros mais importantes para o projeto industrial de colunas de adsorção em leito fixo é a profundidade do leito necessária para um tempo de adsorção específica antes da regeneração do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 2.6 é utilizada para avaliar diferentes parâmetros na concepção de uma coluna de adsorção. Esse modelo relaciona a altura do leito com o tempo de operação da coluna (tempo de serviço da coluna) (ALBADARIN *et al.*, 2012).

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_{pr}} - 1 \right) = \ln \left( e^{\left( \frac{K_a N_0 Z}{u} \right)} - 1 \right) - K_a C_0 t \quad (2.6)$$

na qual  $C_{pr}$  é a concentração do adsorvato no ponto de ruptura,  $Z$  é o comprimento do leito,  $N_0$  é a capacidade de adsorção por unidade de volume ( $g.cm^{-3}$ ),  $u$  é a velocidade linear calculada dividindo a taxa do fluxo pela área da seção da coluna ( $cm.min^{-1}$ ) e  $K_a$  é a constante da taxa de adsorção ( $cm^3.g^{-1}.min^{-1}$ ).

A relação linear entre a profundidade do leito e o tempo de serviço pode ser rearranjada da seguinte forma :

$$t = \frac{N_0}{C_0 u} Z - \frac{1}{C_0 K_a} \ln \left( \frac{C_0}{C_{pr}} - 1 \right) \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 tem a conformação de uma equação linear, em que o termo  $\frac{N_0}{C_0 u}$  é o coeficiente angular e o termo  $\frac{1}{C_0 K_a} \ln \left( \frac{C_0}{C_{pr}} - 1 \right)$  é o coeficiente linear da equação da reta.

Os valores da capacidade de adsorção do leito ( $N_0$ ) fornecem informação relativa ao esgotamento e à renovação do adsorvente na coluna (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

$$QR = \frac{C_0 u}{N_0} A_t \rho_l \quad (2.8)$$

Onde  $QR$  é a quantidade de resina requerida por minuto de operação na coluna ( $g_{res}/min$ ).

Quando os valores de  $N_0$  e  $K_a$  não são constantes em diferentes pontos de ruptura na avaliação das alturas do leito, o cálculo desses parâmetros pode levar a previsões insatisfatórias (XU *et al.*, 2013).

### 2.3.4 Cálculo da concentração de equilíbrio em coluna

A partir das curvas de ruptura, obtidas experimentalmente, a capacidade de adsorção da espécie no adsorvente em uma coluna de adsorção pode ser calculada pela aplicação da Equação 2.9.

$$q_{i^*} = \frac{C_i^f \dot{Q}}{1000 m_s} \int_0^t \left( \frac{1 - C_i|_{z=L}}{C_i^f} \right) dt \quad (2.9)$$

na qual:  $i$  é a espécie química;  $q^*$  é a capacidade de adsorção ( $g_i \cdot g_{res}^{-1}$ );  $C_i|_{z=L}$  é a concentração da espécie na saída da coluna ( $g \cdot L^{-1}$ );  $C_i^f$  é a concentração da espécie na alimentação ( $g \cdot L^{-1}$ );  $\dot{Q}$  é a vazão volumétrica da solução ( $cm^3 \cdot min^{-1}$ );  $t$  é o tempo e  $m_s$  é a massa seca da resina.

### 2.3.5 Isotermas

O equilíbrio é dado pela isoterma do sistema que é a relação entre a concentração da espécie na fase fluida com a concentração da mesma espécie no adsorvente a uma temperatura constante. Para a fase fluida líquida, a quantidade da espécie pode ser expressa em termos de concentração ( $g/L$ ), já a concentração do adsorvato no sólido é dada em massa adsorvida pela massa de adsorvente (MCCABE *et al.*, 1993). As isotermas podem apresentar comportamentos diferentes, dependendo da característica de adsorção.

A Figura 2.4 apresenta o típico comportamento das isotermas.

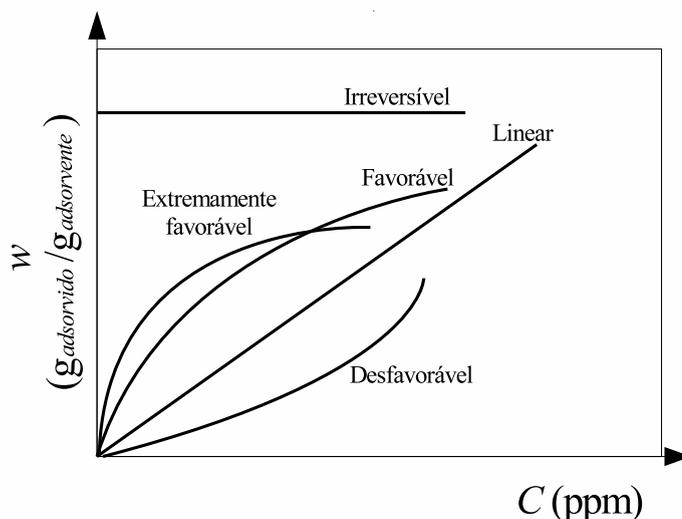


FIGURA 2.4: Tipos de isothermas de adsorção

A isoterma linear passa através da origem, e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. É favorável e extremamente favorável, pois uma quantidade relativamente baixa (ou baixa, no caso da extremamente favorável) de sólido pode retirar uma grande quantidade da espécie a ser adsorvida da fase fluída. A desfavorável tem um comportamento inverso à favorável. Já a irreversível é onde a quantidade adsorvida é independente da quantidade de adsorvente em contato com a solução.

### 2.3.6 Cálculo das Isothermas

Existem diversas equações para o cálculo de isothermas. Abaixo são citados os modelos mais comumente encontrado nesses cálculos.

A isoterma linear é a forma mais simples de representar a quantidade adsorvida com a variação do soluto na fase fluída. O comportamento linear dessa isoterma pode ser descrito pelo limite da lei de Henry (YILDIRIM, 2006). A constante de Henry tem característica termodinâmica e pode ser a maneira mais sensível de representar, de

forma estatística, a interação intermolecular entre o adsorvato e adsorvente (DZHIGIT *et al.*, 1984).

Além de isotermas lineares, essa equação pode ser utilizada para descrever o comportamento da fração inicial de isotermas, que, na maioria das vezes, têm o comportamento retilíneo.

A Equação 2.10 descreve a isoterma de Henry (AL-GHOUTI *et al.*, 2003).

$$q_{eq} = K C_{eq} \quad (2.10)$$

Nessa equação,  $q_{eq}$  é o valor de  $q$  no equilíbrio,  $C_{eq}$  é a concentração da espécie na fase líquida no equilíbrio e  $K$  é o parâmetro do modelo ou a constante de Henry.

A mais antiga equação de isoterma é o modelo de Freundlich (FREUNDLICH, 1906). Essa equação é um modelo empírico e pode ser aplicado para a absorção em superfícies heterogêneas, bem como sorção multicamadas. A isoterma de Freundlich foi um modelo proposto, assumindo-se um decaimento exponencial de distribuição de energia no local de sorção. Essa equação é, muitas vezes, criticada pela falta de uma base termodinâmica fundamental (HO *et al.*, 2002). A Equação 2.11 apresenta o modelo de Freundlich.

$$q_{eq} = K C_{eq}^{1/n} \quad (2.11)$$

Nesse modelo,  $K$  e  $n$  são os parâmetros do modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1916) assume que o processo de adsorção é feito em monocamadas. A isoterma de Langmuir é o modelo fisicamente mais consistente, pois considera que os locais ativos, distribuídos na superfície do adsorvente, são homogêneos e não existe qualquer interação entre moléculas do adsorvente. A Equação 2.12 apresenta a equação do modelo de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (2.12)$$

em que  $q_m$  é a máxima capacidade de adsorção e  $b$  é a constante de Langmuir (parâmetro do modelo).

A isoterma de Toth, mostrada na Equação 2.13, é um modelo empírico que foi desenvolvido para proporcionar um melhor ajuste em relação à modelagem tradicional isotérmica de Langmuir. Muitas vezes, ela é útil para descrever sistemas multicomponentes, o que é útil também na descrição de adsorção heterogênea, principalmente como compostos fenólicos, utilizando como adsorvente carvão ativado Ho *et al.* (2002), Xu *et al.* (2013) .

$$q_{eq} = \frac{q_m C_{eq}}{\left(K_T + C_{eq}^n\right)^{1/n}} \quad (2.13)$$

sendo:  $K_T$  o parâmetro de Toth,  $n$  o expoente do modelo de Toth ( $0 < n \leq 1$ ) (LIN *et al.*, 2015).

Reconhecendo o problema do aumento contínuo da quantidade adsorvida com um aumento da concentração na equação de Freundlich, Sips (1948) propôs uma equação de forma semelhante à equação de Freundlich, mas que tem um limite finito quando a concentração é suficientemente elevada (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). A equação é conhecida como modelo de Sips ou modelo de Langmuir e Freundlich e é apresentada pela equação a seguir:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_S C_{eq}^{ms}}{1 + K_S C_{eq}^{ms}} \quad (2.14)$$

na qual:  $q_{eq}$  quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg.g^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $mg.L^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima adsorvida ( $mg.g^{-1}$ ),  $K_S$  constante de equilíbrio de Sips ( $L.mg^{-1}$ ) e  $ms$  expoente do modelo de Sips.

Outros modelos também têm grandes contribuições e são encontrados em

diversos trabalhos (SHAHBEIG *et al.*, 2013), (DADA *et al.*, 2012), (FIL *et al.*, 2012) e (DO; DO, 1995) como os modelos de Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959), isoterma de Temkin (TEMKIN; PYZHEV, 1940), Dubinin - Radushkevich (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947), Khan (KHAN *et al.*, 1996), Radke-Prausnitz (RADKE; PRAUSNITZ, 1972) e de Nitta (NITTA *et al.*, 1984). Uma revisão mais aprofundada sobre isotermas pode ser encontrada em Foo e Hameed (2010).

## 2.4 Termodinâmica das soluções

Em um sistema fechado multicomponente com mais de uma fase e com  $P$  e  $T$  constantes, onde este sistema está em equilíbrio, referindo-se à transferência de massa entre fases e reações químicas, quaisquer variações que ocorram conduzem o sistema a um novo estado de equilíbrio. Considerando estar esse sistema em equilíbrio térmico e mecânico com a vizinhança, a variação de entropia é dada por:

$$dS_{viz} = \frac{\partial Q_{viz}}{T_{viz}} \quad (2.15)$$

Pela 2ª Lei da Termodinâmica:

$$dS_{total} + dS_{viz} \geq 0 \quad (2.16)$$

Com a combinação das Equações 2.15 e 2.16, tem-se:

$$dQ \leq TdS_{total} \quad (2.17)$$

A 1ª Lei da Termodinâmica define que:

$$dU_{total} = dQ - dW = dQ - PdV_{total} \quad (2.18)$$

Portanto,

$$dQ = dU_{total} + PdV_{total} \quad (2.19)$$

Combinando-se as Equações 2.19 e 2.17, tem-se:

$$dU_{total} + PdV_{total} \leq TdS_{total} \quad (2.20)$$

ou seja,

$$dU_{total} + PdV_{total} - TdS_{total} \leq 0 \quad (2.21)$$

Em um sistema fechado com temperatura e pressão constantes, a Equação 2.21 deve obrigatoriamente ser satisfeita. Essa Equação sugere que toda desigualdade se refere a variações do sistema entre os estados de não equilíbrio, e ela impõe a direção das variações que conduzem ao equilíbrio. Considerando, ainda, a Equação 2.21, para um processo onde  $U_{total}$  e  $V_{total}$  são constantes:

$$(dS)_{U_{total}, V_{total}} \geq 0 \quad (2.22)$$

No processo restrito com temperatura e pressão constantes, a Equação 2.21 pode ser escrita como:

$$d(dU_{total} + PdV_{total} - TdS_{total})_{T,P} \geq 0 \quad (2.23)$$

Por definição, a energia de Gibbs é:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (2.24)$$

que, em processos à temperatura e pressão constantes, atinge seu valor mínimo no equilíbrio:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2.25)$$

Um ponto muito importante a ser citado sobre a Equação 2.21 é que sua aplicação para problemas práticos é complexa, isso devido às grandezas utilizadas em seu cálculo, mas isso é diferente na Equação 2.25 porque a temperatura e pressão são mais convenientes para serem tratadas como constantes ou manipuladas e medidas, o que torna a Equação 2.25, dentre todas as generalizações da Equação 2.21, a mais útil.

A Equação 2.25 fundamenta que o processo que ocorre a  $T$  e  $P$  constantes ocorre na direção de causar um decréscimo da energia de Gibbs do sistema. Isso significa que o estado de equilíbrio em um sistema fechado é o estado em que a energia de Gibbs alcançou o valor mínimo.

Dessa forma, uma mudança infinitesimal na composição de equilíbrio, mantidas a  $P$  e  $T$  constantes, não deverá provocar uma mudança em  $G^{total}$ , ou seja:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (2.26)$$

Considerando-se duas fases ( $\beta$  e  $\lambda$ ) em equilíbrio em um sistema fechado, em cada fase é feita a consideração de que cada fase se comporta como um sistema aberto, em que se pode transferir massa de uma fase à outra. Nesse contexto, para cada fase tem-se:

$$d(nG)^\beta = - (nS)^\beta dT + (nV)^\beta dP + \sum (\mu_i^\beta dn_i^\beta) \quad (2.27)$$

$$d(nG)^\lambda = - (nS)^\lambda dT + (nV)^\lambda dP + \sum (\mu_i^\lambda dn_i^\lambda) \quad (2.28)$$

Com  $T$  e  $P$  sendo assumidas como uniformes entre as duas fases, a soma das Equações 2.27 e 2.28 e sendo imposta a condição da Equação 2.26, tem-se:

$$d(G^t)_{T,P} = \sum (\mu_i^\beta dn_i^\beta) + \sum (\mu_i^\lambda dn_i^\lambda) = 0 \quad (2.29)$$

No sistema fechado e sem reação química, o balanço material diz que:

$$dn_i^\lambda = -dn_i^\beta \quad (2.30)$$

assim,

$$\sum (\mu_i^\beta - \mu_i^\lambda) dn_i^\beta = 0 \quad (2.31)$$

As quantidades de  $dn_i^\beta$  são independentes e arbitrárias e existe apenas uma resposta para que a Equação 2.31 seja satisfeita:

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\lambda \quad (2.32)$$

Conceitualmente, o equilíbrio é uma condição estacionária com a ausência de qualquer tendência a modificações em uma escala macroscópica. Assim, um sistema em equilíbrio pode ser descrito como aquele no qual todas as forças estão completamente equilibradas. Complementando essa conceituação, na definição do equilíbrio termodinâmico deve-se levar em consideração a invariabilidade espacial de certas propriedades macroscópicas (potenciais termodinâmicos) e não apenas a invariabilidade temporal. Em outras palavras, o equilíbrio termodinâmico é caracterizado pela inexistência de qualquer força motriz para transporte de massa, energia ou quantidade de movimento. O estado de equilíbrio é buscado naturalmente por todos os sistemas (ABBOTT *et al.*, 2001).

No caso de um sistema com  $NF$  fases e  $NC$  espécies químicas, a Equação 2.32 pode ser generalizada da seguinte forma:

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\lambda = \dots = \mu_i^{NF} \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (2.33)$$

Em que a Equação 2.33 é parte das condições para a determinação do equilíbrio e que se complementam com as seguintes condições:

$$T^\beta = T^\lambda = \dots = T^{NF} \quad (2.34)$$

$$p^{\beta} = p^{\lambda} = \dots = p^{NF} \quad (2.35)$$

As Equações 2.33, 2.34 e 2.35 completam as condições necessárias para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados, porém o critério que diz respeito à Equação 2.25 deve ser obedecido:

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

Quando as condições das Equações 2.33, 2.34, 2.35 e 2.25 são atendidas, então é possível afirmar o equilíbrio do sistema, pois foram obedecidas as condições necessárias e suficientes para assegurar o critério de equilíbrio.

### 2.4.1 Estabilidade de fases

O problema de fase e de equilíbrio químico é extremamente importante para prever o comportamento de fase fluida para a maioria das aplicações de processos de separação. Simuladores de processo devem ser capazes de prever de forma confiável e eficiente o número e o tipo corretos de fases que existem em equilíbrio e a distribuição dos componentes no interior dessas fases (FLOUDAS *et al.*, 2013).

Nos cálculos de equilíbrio, o problema da divisão de fases é extremamente complexo, já que o número de fases presentes no sistema em equilíbrio é desconhecido. A tarefa pode se tornar ainda mais complicada, pelo fato de poder ocorrer multiplicidade de soluções. Assim, o mínimo global deve ser buscado (SCHMITZ, 2007).

O grande desafio de resolver problemas de otimização global para a modelagem de equilíbrio de fases se deve ao fato de a função objetivo geralmente ser não convexa e altamente não linear e ao fato de o problema ter muitas variáveis. As funções-objetivo de problemas de equilíbrio de fases podem conter diversos ótimos locais, o que acarreta, em muito dos casos, respostas fisicamente inconsistentes quando se resolvem problemas dessa natureza. Isso ocorre principalmente quando esses problemas tiverem

sistemas de multifase e multicomponente. Encontrar o ótimo global é o principal fator limitante dos métodos existentes e é o ponto decisivo nos problemas de equilíbrio, pois é a única maneira de se garantir a solução correta (TEH; RANGAIAH, 2002; FLOUDAS, 2013; WAKEHAM; STATEVA, 2004).

A energia de Gibbs é a função termodinâmica mais frequentemente usada para os cálculos de equilíbrio. Um mínimo global da energia de Gibbs corresponde à solução de equilíbrio verdadeira. Para muitos sistemas, a superfície de energia de Gibbs não é convexa. Assim, portanto, métodos de otimização locais não fornecem nenhuma garantia de que a solução de equilíbrio correto foi localizada (FLOUDAS *et al.*, 2013).

White *et al.* (1958) foram uns dos pioneiros a utilizar um métodos de otimização para minimizar a energia de Gibbs com algoritmo RAND (com o *method of steepest descent*). Essa resolução foi desenvolvida para sistemas ideais. Castillo e Grossmann (1981) propuseram um método que resolve um problema inicial que determina o número máximo de fases contidas no sistema e, em seguida, um segundo problema, onde se minimiza a energia de Gibbs.

Michelsen (1982) propôs uma metodologia para resolver o problema da divisão de fases. Esse método consiste em minimizar a energia de Gibbs e em testar as soluções usando o método do plano tangente. Esse procedimento descarta os resultados que forem mínimos locais.

Uma técnica alternativa pode ser o uso de um algoritmo estocástico para obter estimativas iniciais e, então, calcular a minimização de Gibbs. Esse foi o caso do trabalho de Rossi *et al.* (2012), em que foram ajustados parâmetros dos modelos UNIQUAC e NRTL, na qual o algoritmo *Simulated Annealing* foi utilizado para obter as estimativas iniciais e então uma programação Quadrática ligada à metodologia de minimização da energia de Gibbs refina o ajuste correlacionando os parâmetros com dados experimentais.

### 2.4.2 Correlações de parâmetros em termodinâmica de equilíbrio

Em geral é comum utilizar as abordagens  $\gamma - \phi$  ou  $\phi - \phi$  para o cálculo de equilíbrio de fases, em que o  $\gamma$  é utilizado para calcular o desvio da idealidade na fase líquida e  $\phi$  é utilizado para o cálculo desse desvio na fase vapor. No caso da abordagem  $\phi - \phi$ , o coeficiente de fugacidade é usado para o cálculo de todos os componentes da fase líquida. Há a possibilidade de utilizar a abordagem  $\gamma - \gamma$  para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido e  $\gamma$  representa os desvios da fase líquida e sólida. Em todas essas abordagens pode-se considerar, também, que uma das fases é ideal, ficando, assim, uma abordagem menos complexa para o cálculo e com boa aproximação. Essas abordagens também são utilizadas na correlação de parâmetros das equações e dos modelos termodinâmicos. A principal maneira de correlacioná-los usa o conceito de isofugacidade, descrito por:

$$f_i^\beta = f_i^\lambda = \dots = f_i^{NF} \quad (2.36)$$

Na abordagem em que a fugacidade da fase líquida é representada pelo coeficiente de atividade, tem-se:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.37)$$

A fase líquida também pode ser representada pelo  $\phi$  da seguinte forma:

$$\hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l x_i P \quad (2.38)$$

E, respectivamente, para a fase vapor:

$$\hat{f}_i^g = \hat{\phi}_i^g y_i P \quad (2.39)$$

A fugacidade de referência da Equação 2.37 pode ser expressa por:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY \quad (2.40)$$

com

$$POY = \exp\left(\frac{v}{RT} (P - P_i^{sat})\right) \quad (2.41)$$

O  $POY$  é o fator de correção de Poynting, que descreve a variação da fugacidade em relação à pressão. O fator de Poynting, geralmente, é utilizado quando se calcula a fugacidade a altas pressões e só tem relevância quando a pressão é bem maior que  $P^{sat}$ .

Nos casos de se considerar que uma das fases é ideal, essa fase ideal terá o valor, tanto para os valores do  $\phi$  como o  $\gamma$ , igual a 1.

A isofugacidade é a maneira mais comum de correlacionar dados experimentais com as equações e os modelos termodinâmicos.

O potencial químico em soluções ideais pode ser definido como uma solução em que o potencial químico de cada uma das espécies é dado pela expressão:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i) \quad (2.42)$$

Essas relações são feitas levando em consideração a idealidade do sistema, porém em uma solução real o potencial químico sofre ação da não idealidade devido à influência das forças de interação entre as espécies. Assim, quando se tratar de soluções reais, o uso de funções auxiliares se faz necessário para a representação dessa não idealidade (PRAUSNITZ *et al.*, 1998). De modo formal, a definição do potencial químico em função da atividade é dada pela seguinte equação:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\hat{a}_i) \quad (2.43)$$

A relação da atividade com a fugacidade de uma espécie é representada pela equação:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (2.44)$$

Se, por exemplo, se utilizar a Equação 2.37 como auxiliar no cálculo junto com a Equação 2.44, a atividade tem a seguinte configuração:

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i \quad (2.45)$$

Desse modo, fazendo uso da relação da Equação 2.33 é possível calcular os equilíbrios de cada espécie em cada fase.

A dificuldade nos cálculos para essa abordagem se deve ao fato de que é necessário obter os valores dos potenciais químicos padrão, o que, para algumas espécies químicas, nem sempre é facilmente encontrado na literatura.

### 2.4.3 Modelos de energia em excesso

Um dos principais usos de funções de excesso para descrever as propriedades termodinâmicas de misturas líquidas reside em estabelecer equações termodinamicamente consistentes para misturas multicomponentes que contenham qualquer número desejado de componentes. A partir da energia de Gibbs excedente, podem-se calcular coeficientes de atividade necessários para encontrar fugacidade de fase líquida. Diversas propostas de modelos foram feitas a fim de representar, com o rigor necessário, a energia de Gibbs em excesso. Nas condições limites de  $G^E$ , em que, quando  $x_i \rightarrow 0$  necessariamente  $G^E \rightarrow 0$ , uma das primeiras propostas foi feita por Margules (1895), o modelo recebe o nome de Modelo de Margules. Este é um modelo matemático simples e é baseado na multiplicação de uma constante empírica com as frações molares de cada componente da fase. O Modelo de Margules, apesar de ser limitado, fornece uma boa representação de diversas misturas simples, desde que os compostos apresentem tamanho, forma e natureza química similares. Ao longo do tempo, diversas modificações e expansões foram propostas, como em Laar (1910) e Wohl (1946).

Anos depois, em 1964, Wilson (1964) propôs um novo modelo para o cálculo de  $G^E$ , introduzindo uma consideração muito importante que foi o conceito de composição local.

Também fazendo uso do conceito de composição local, Renon e Prausnitz (1968) desenvolveram a equação NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), mas a diferença do modelo de Wilson é que o modelo NRTL é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. O fato é que no NRTL foi introduzido o conceito de não aleatoriedade da distribuição das espécies químicas na mistura líquida. Essa não aleatoriedade é ponderada pelo parâmetro  $\alpha$ , o que em outras palavras representa que os componentes se distribuem de forma aleatória na mistura, no entanto seguem um padrão ditado pela composição local. Se o valor de  $\alpha$  é zero, o NRTL se reduz ao Modelo de Margules e a mistura é completamente aleatória.

Com uma abordagem baseada na teoria da mecânica estatística surge o modelo UNIQUAC (*UNIversal QUAsi-Chemical*)(ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975). Esse modelo consiste em dois tipos de contribuição diferentes: uma dessas contribuições é a parte combinatorial, em que se refere às não idealidades causadas pelas diferenças de tamanho e formas das moléculas (efeito entrópico). Essa parte é dependente da composição, do tamanho e da forma das moléculas, necessitando-se apenas de dados do componente puro. A outra contribuição é residual e se refere às não idealidades devidas às interações energéticas entre as moléculas, no entanto, esta parte depende das forças intermoleculares, que é de onde aparecem os dois parâmetros ajustáveis. A principal vantagem do modelo UNIQUAC está na boa representação do equilíbrio líquido-vapor e do equilíbrio líquido-líquido que pode ser obtido para uma grande variedade de misturas não eletrolíticas fazendo-se uso apenas de dois parâmetros ajustáveis por par binário.

Existem diversos outros modelos para o cálculo não preditivo de  $G^E$  em termodinâmica clássica, inclusive, modelos com representação de íons considerando tanto a não dissociação quanto a completa dissociação iônica, que podem ser encontrados em

resumos mais aprofundados em diversas literaturas: Abbott *et al.* (2001), Sandler (2006), Prausnitz *et al.* (1998), Tester e Modell (1997) e Jr *et al.* (2010).

#### 2.4.4 Non Random Two Liquids - NRTL

O modelo NRTL é uma expressão para funções de excesso que contém três parâmetros ajustáveis, os parâmetros binários  $\tau_{i,ii}$  e  $\tau_{ii,i}$  e o parâmetro de não aleatoriedade  $\alpha$ . O parâmetro  $\alpha$  vem sendo fixado em valores baseados na miscibilidade das espécies e pode variar entre  $0,2 - 0,47$ , porém é um valor empírico e dificilmente são encontrados trabalhos em que esse parâmetro é correlacionado com os dados experimentais. Este terceiro parâmetro o torna mais robusto para representar o equilíbrio líquido-líquido, rompendo a estabilidade que dificulta essa representação, como é o caso do modelo de Wilson.

Assim, uma solução com  $NC$  componentes, a equação NRTL torna-se:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_{ii}^{NC} \tau_{ii,i} G_{ii,i} x_i}{\sum_{ii}^{NC} G_{ii,i} x_i} \quad (2.46)$$

$$G_{i,ii} = \exp(-\alpha_{i,ii} \tau_{i,ii}) \quad (2.47)$$

sendo:

$$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i} \quad (2.48)$$

$$\tau_{i,ii} = \frac{g_{i,ii} - g_{ii,ii}}{RT} \quad (2.49)$$

o parâmetro  $\tau_{i,ii}$  dependente da temperatura pode ser relacionado como:

$$\tau_{i,ii} = \frac{A_{i,ii}}{T} \quad (2.50)$$

O coeficiente de atividade para o componente  $i$  é dado por:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{ii}^{NC} \tau_{ii,i} G_{ii,i} x_i}{\sum_{ii}^{NC} G_{ii,i} x_i} + \sum_{ii}^{NC} \frac{x_{ii} G_{i,ii}}{\sum_{iii}^{NC} G_{iii,i} x_{iii}} \left( \tau_{i,ii} - \frac{\sum_{iii}^{NC} x_{iii} \tau_{iii,ii} G_{iii,ii}}{\sum_{iii}^{NC} G_{iii,ii} x_{iii}} \right) \quad (2.51)$$

Uma outra vantagem importante que o modelo NRTL tem sobre os modelos antecessores é que ele é capaz de representar propriedades de equilíbrio de sistemas fortemente não ideais, porém essas equações são do modelo não-eletrolíticos. No caso de o sistema conter eletrólitos e seja necessário considerar a completa dissociação dos íons, faz-se necessário utilizar o modelo NRTL eletrolítico (CHEN; EVANS, 1986).

## 2.5 Delineamento Composto Central Rotacional - DCCR

O DCCR, desde sua asserção feita por Box e Wilson (1951), vem sendo usado em diversas áreas de pesquisa, principalmente na área de planejamento de experimentos. O DCCR é um estudo estatístico baseado em superfície de resposta (PARK *et al.*, 2008). Nele são feitas suposições, pelas quais as condições de estudo estão sob um plano e, após a análise estatística, é possível verificar se a suposição se confirma.

O delineamento é constituído de um desenho fatorial fracionário, desenho no qual as redondezas do ponto central são embutidas por pontos adicionais (Fatores  $\pm 1$ ) a fim de aumentar a área observada para que possa ser feita uma estimativa da curvatura do pano suposto. A rotação dos fatores se dá com a inclusão de mais pontos ( $|\bar{\alpha}| > 1$ ) relativos a esses fatores, em que o próprio  $\bar{\alpha}$  representa a rotação dos fatores  $-1$  e  $+1$  (SEMATECH, 2006).

A Figura 2.5 mostra a construção do plano com os aumentos dados pelos fatores e a rotação desses fatores.

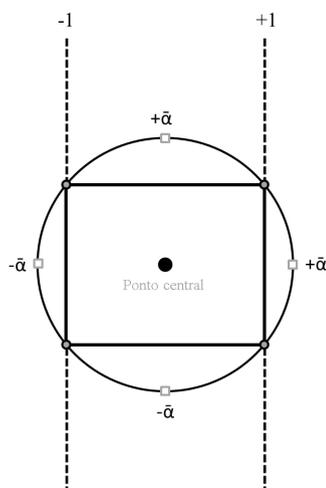


FIGURA 2.5: Construção da superfície do DCCR.

Para a determinação do  $\bar{\alpha}$  no ponto central é utilizada a seguinte relação:

$$\bar{\alpha} = \left[ 2^{\text{numero de fatores}} \right]^{1/4} \tag{2.52}$$

A Tabela 2.2 mostra alguns exemplos de valores de  $\bar{\alpha}$  relativos ao número de fatores.

TABELA 2.2: Valores de  $\bar{\alpha}$ .

Número de Fatores	Fatorial	Valores de $\bar{\alpha}$ relativo a $\pm 1$
2	$[2^2]^{1/4}$	1,414
3	$[2^3]^{1/4}$	1,682
4	$[2^4]^{1/4}$	2,000

Na Figura 2.6 é mostrada uma representação do DCCR em que a curva abaixo da reta é uma possível resposta na suposição feita a partir do ponto central.

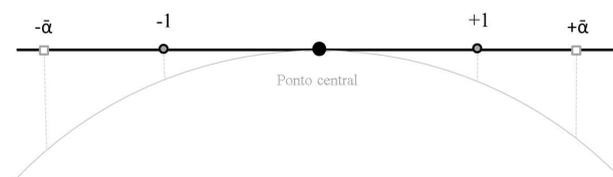


FIGURA 2.6: Inflexão do DCCR.

Em casos onde o DCCR é aplicável, é importante ter ciência de que um aumento do número de pontos centrais causa uma melhoria das características do modelo matemático gerado a partir da superfície de resposta, principalmente porque esse aumento causa um efeito de maior confiabilidade na previsão da região em torno do ponto central (MARINI, 2013).

## 2.6 Otimização

A otimização é um instrumento muito poderoso e versátil que pode potencialmente ser aplicado a qualquer área da engenharia, embora ainda permaneça bastante desconhecido tanto nos aspectos tecnológicos como nos domínios científicos. É verdade que o tema não é particularmente simples em si e que pessoas que se aventuram pela primeira vez provavelmente podem se perder entre as muitas técnicas existentes. O fato de existirem muitas técnicas, modelos e métodos pode desorientar, isso devido às discrepâncias entre diferentes fontes de informações sobre um mesmo assunto (CAVAZZUTI, 2013).

Na otimização existem diversas metodologias de busca dos valores ótimos para um problema de otimização.

Há uma grande dependência do tipo de problema de otimização proposto tanto para se buscar o máximo ou mínimo e também uma dependência dos tipos de equações utilizadas no problema de otimização. Dependendo da equação, o problema pode ser classificado como programação linear, programação não linear, programação inteira e programação mista.

Otimização não linear (ou programação não linear) é o termo usado para descrever um problema de otimização quando as funções-objetivo e/ou as restrições são não lineares. Infelizmente, não existem métodos generalizados eficazes para resolver o problema de programação não linear. Mesmo simples problemas que procuram poucas variáveis podem ser extremamente desafiadores, enquanto problemas com algumas centenas de variáveis podem ser intratáveis (BOYD; VANDENBERGHE, 2004).

O equacionamento de um problema de otimização não linear tem a seguinte configuração (EDGAR *et al.*, 1989):

$$FObj = f(X) \quad (2.53)$$

, sujeito a

$$h_r(X) = b_r \quad r = (1, 2, \dots, n) \quad (2.54)$$

$$g_r(X) \leq c_r \quad r = (1, 2, \dots, n) \quad (2.55)$$

Onde a Equação 2.53 deve ser otimizada, podendo ser maximizada ou minimizada e as Equações 2.54 e 2.55 representam as restrições do problema. Para a otimização, todas as equações devem ser satisfeitas.

Tendo esses conceitos definidos, tem-se que resolver o problema de otimização para cuja resolução é necessária a utilização de algum algoritmo. Diversos algoritmos vêm sendo propostos ao longo do tempo e esses algoritmos foram classificados em duas grandes áreas: algoritmos determinísticos e algoritmos estocásticos, sendo que essa classificação é dependente da natureza do algoritmo.

Métodos determinísticos são aqueles que levam a mesma resposta caso se parta do mesmo ponto inicial ou da mesma estimativa inicial, onde é possível prever todos os passos até se chegar à resposta (JUNIOR, 2014). Já os métodos estocásticos têm caráter aleatório, em que, se se partir de um mesmo ponto inicial ou de estimativa inicial, os caminhos que o modelo percorre, até a resposta final, são imprevisíveis. Dessa

forma, os processos determinísticos são processos que fornecem a mesma resposta final, pois, partindo-se do mesmo ponto as respostas são as mesmas ao longo do processo.

Em contra-ponto, os métodos estocásticos, por terem ordem aleatória, ao apresentarem seus resultados ao longo do processos, eles não são os mesmos.

Apesar de encontrarem valores aproximados, é perfeitamente possível que os modelos estocásticos possam encontrar os mesmos valores dos métodos determinísticos.

Uma lista mais acurada de métodos e algoritmos, bem como explicações sobre aplicabilidade pode ser encontrada em Black (2004).

### **2.6.1 Modelos Determinísticos**

A expressão “otimização determinística” refere-se a algoritmos em que é seguida uma programação matemática rígida e não há elementos aleatórios em sua concepção. Esse tipo de otimização faz parte do ramo clássico de algoritmos de otimização e se baseia em algoritmos que dependem fortemente de álgebra linear, uma vez que são comumente baseados no cálculo do gradiente, como o método do Gradiente Generalizado Reduzido (ABADIE; CARPENTIER, 1969), ou na resolução de matrizes hessianas das variáveis-resposta, como, por exemplo, o método Simplex (NELDER; MEAD, 1965).

Evidentemente, a otimização determinista tem vantagens e uma das principais é que a convergência para uma solução é muito mais rápida quando comparada com o uso de algoritmos de otimização estocásticos. Isso significa que a otimização determinística requer um menor número de iterações para alcançar a solução. Rigorosamente matemática, essa otimização não envolve nenhum elemento estocástico, o que resulta num processo inequívoco e totalmente replicável (CAVAZZUTI, 2013). Ocorre no entanto, que a otimização determinística não tem ferramentas para encontrar o mínimo global e a solução encontrada no processo, eventualmente, pode ser apenas um mínimo local.

## 2.6.2 Modelos Estocásticos

Dentro dos algoritmos estocásticos há um outro grupo muito usual de algoritmos que são os métodos de otimização heurísticos. Os métodos heurísticos são essencialmente computacionais e, portanto, eles datam do advento da computação e computadores eletrônicos. As primeiras contribuições foram de Bock (1958) e de Croes (1958), que desenvolveram procedimentos para a resolução do famoso “problema do caixeiro viajante”, mas os avanços mais significativos desses tipos de métodos vieram no final de 1980 e 1990, quando foram propostas as principais técnicas de otimização. Só muito recentemente, co entanto com os computadores *desktop*, atingiram o desempenho necessário para tornar o uso desses métodos realmente atraente (GILLI; WINKER, 2008). Os métodos de procura heurística podem encontrar as melhores soluções globais, mas não se pode garantir que a solução encontrada foi a solução global. Mesmo alcançando uma solução global, geralmente, é difícil provar que esses métodos a tenham encontrado (EDGAR *et al.*, 1989). Ainda dentro dos métodos eurísticos são encontradas duas classificações, os *Greedy methods* e os *local search methods*.

*Greedy*-algoritmos é uma técnica de otimização que constrói a solução em uma sequência de escolhas localmente ótimas, ou seja, que faz uma busca próxima aos máximos ou aos mínimos locais e a cada iteração se busca o valor imediatamente melhor, na esperança de, ao final do processo, obter um valor próximo ao ótimo global. *Prim-Jarnik algorithm* e *Kruskal's algorithm* são exemplos de algoritmos Greedy (BLACK, 2004).

Os algoritmos de busca local são métodos heurísticos para resolver problemas de otimização computacionalmente mais complexos. Nesse tipo de algoritmo busca-se mover a solução dentro da região factível, fazendo buscas entre as regiões de máximo ou mínimos locais, até que uma solução considerada ótima seja encontrada. Métodos como Colônia de Formigas, Algoritmo Genético, Busca Tabu (GLOVER, 1997). Enxame de Partículas e *Simulated Annealing* (KIRKPATRICK, 1984) são exemplos desse tipo de algoritmo. Alguns algoritmos, como o *Simulated Annealing*, permitem aceitar resultados

piores, enquanto está fazendo a busca, isso a fim de se escapar de mínimos locais.

### 2.6.3 Particle Swarm Optimization - PSO

O método de enxame de partículas (PSO) foi proposto por Kennedy e Eberhart (KENNEDY, 2010) em uma tentativa de simular os movimentos de uma revoada de pombos, como parte de um estudo sociocognitivo. A proposta era investigar a noção de "inteligência coletiva" nas populações biológicas. No PSO, um conjunto de soluções geradas aleatoriamente (enxame inicial) se espalha na região factível e a cada iteração, com base em uma grande quantidade de informação compartilhada entre todos os membros do enxame entre si, é buscada a solução ideal.

A influência sociocognitiva do enxame *swarm* se dá pelo fato de ser inspirado na capacidade de bandos de pássaros, de cardumes de peixes e manadas de animais em se adaptar ao seu ambiente, encontrando ricas fontes de alimento e evitando predadores através da "partilha de informação". Daí, nesse ponto o PSO ganha o *status* de evolutivo, onde a partilha de informação representa o desenvolvimento de uma vantagem evolutiva (HASSAN *et al.*, 2005).

O algoritmo PSO é um algoritmo capaz de resolver problemas difíceis de otimização multidimensional em diferentes áreas da ciência e pesquisa. Como um algoritmo evolutivo, o algoritmo PSO depende da interação social entre as partículas independentes durante sua busca para a solução ótima (LI *et al.*, 2008). A direção de cada partícula é alterada gradualmente para se mover na direção das melhores posições encontradas entre todas as partículas.

É importante enfatizar que pequenas alterações na implementação PSO podem causar mudanças drásticas nos parâmetros comportamentais que causam bom desempenho da otimização (PEDERSEN, 2010).

$$v_{I+1}^{np} = \omega v_I^{np} + c_1 \text{rand} (p^{np} - a_I^{np}) + c_2 \text{rand} (g_a - a_I^{np}) \quad (2.56)$$

$$a_{I+1}^{np} = a_I^{np} + v_{I+1}^{np} \tag{2.57}$$

Na Equação 2.56 os fatores são, na verdade, pesos que ajustam a influência que cada termo da equação vai ter na velocidade de cada partícula. Originalmente, Kennedy e Eberhart (1995) atribuíram para  $\omega$ ,  $c_1$  e  $c_2$  valores de 1, 2 e 2, respectivamente, porém alguns trabalhos vêm tentando atribuir valores na tentativa de que o método tenha uma melhor convergência, como é o caso de Pedersen (2010), que, através de testes, mudando esses valores, conseguiu chegar a resultados satisfatórios para mais rápida convergência. Já Hassan *et al.* (2005) fizeram um trabalho mais elaborado, trabalho no qual, pegaram alguns problemas matemáticos com baixa e alta quantidade de variáveis e chegaram a valores de convergência mais rápida ou mesmo, no caso de Poli *et al.* (2007), sugeriram valores para esses fatores em uma determinada população de partículas.

A Figura 2.7 apresenta a influência que cada partícula recebe do meio, formando, assim, um resultado que direciona a partícula para uma posição mais próxima à resposta ótima.

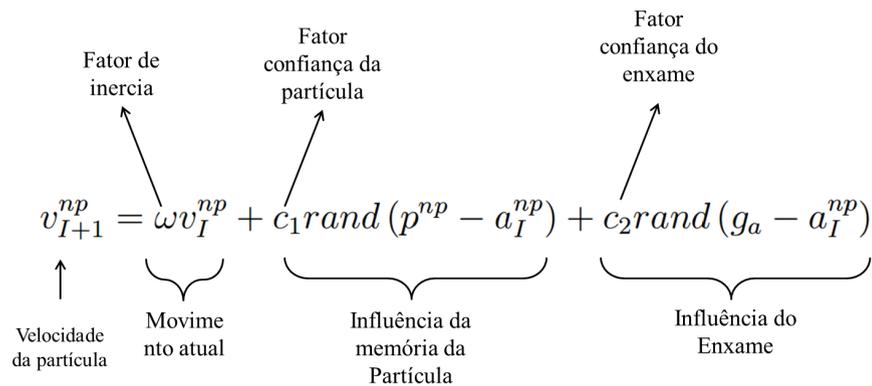


FIGURA 2.7: Influência de cada termo da equação.

A variação dos valores colocados nos pesos  $\omega$ ,  $c_1$  e  $c_2$  é que estabelece quem influenciará mais na decisão partícula. A Figura 2.8 mostra, de forma mais clara, cada influência que a partícula sofre para encontrar uma melhor resposta.

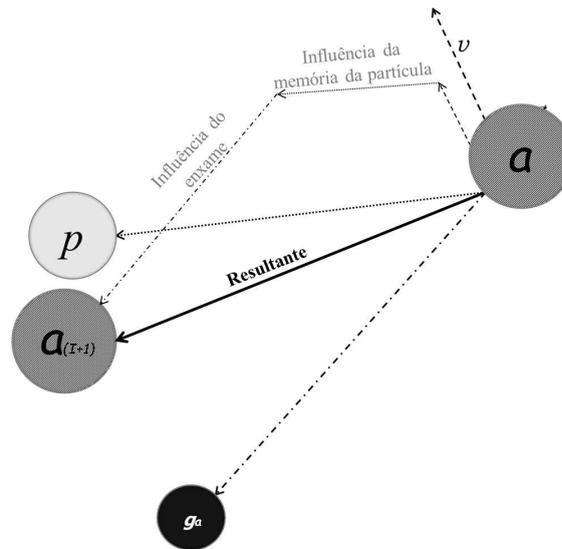


FIGURA 2.8: Influência de cada termo da equação na partícula.

Os círculos representam as diferentes partículas contidas no PSO; para esse exemplo, a partícula  $a$  (à direita) é a partícula que fará o movimento. A princípio ela está sob o comando do seu próprio movimento (primeiro termo da Equação 2.56). Então ela recebe a influência da memória dela mesma, representada pelo círculo  $p$ , ou seja, em qual local que ela estava na melhor posição. Em seguida, ela recebe a influência do enxame (círculo  $g_a$ ), que nada mais é que a melhor posição encontrada dentre todas as partículas presentes. Assim, a partícula  $a$  encontra um novo caminho com uma melhor posição se comparada à posição anterior. Esse caminho é representado pela resultante de todas as influências que  $a$  sofreu ao longo do processo.

Para um melhor entendimento, o algoritmo do PSO foi dividido em duas partes, porém o Algoritmos 1 é apenas a inicialização, onde são atribuídos valores para os parâmetros e as variáveis.

**Algorithm 1** Pseudoalgoritmo de Inicialização do PSO

**enquanto**  $np < \text{numero total de partículas}$  **faça**

$$v_{I=0}^{np} \leftarrow v \in \text{rand}[a(\text{lim}_{inf}), a(\text{lim}_{sup})]$$

$$a_{I=0}^{np} \leftarrow a \in \text{rand}[a(\text{lim}_{inf}), a(\text{lim}_{sup})]$$

$$p^{np} \leftarrow p \in \text{rand}[a(\text{lim}_{inf}), a(\text{lim}_{sup})]$$

$$np \leftarrow np + 1$$

**fim enquanto**

$$g_a \leftarrow a(\text{lim}_{sup})$$

**enquanto**  $np \neq n_{pt}$  **faça**

**se**  $FO(p^{np}) < FO(g_a)$  **então**

$$g_a = p^{np}$$

**fim se**

$$np \leftarrow np + 1$$

**fim enquanto**

**Saida**  $FO(p^{np}); FO(g_a); g_a; p^{np}; v_I^{np}; a_I^{np}$

Em seguida, no Algoritmo 2 é apresentado o pseudocódigo do algoritmo PSO básico. A princípio, pode parecer uma forma simplificada, mas não, pois o algoritmo realmente é de simples implementação e robustez, mesmo sendo bastante descomplicado.

**Algorithm 2** Pseudoalgoritmo de Inicialização do PSO

---

**enquanto**  $I < \text{numero máximo de iterações}$  **faça**  
     **enquanto**  $np < \text{numero total de partículas}$  **faça**  
         Calcula-se: 2.56  
         Calcula-se: 2.57

**se**  $FO(a_I^{np}) < FO(p^{np})$  **então**

$$p^{np} = a_I^{np}$$

**fim se**

**se**  $FO(p^{np}) < FO(g_a)$  **então**

$$g_a = p^{np}$$

**fim se**

$$np \leftarrow np + 1$$

**fim enquanto**

$$I \leftarrow I + 1$$

**fim enquanto**

**Saida** Variável  $a$  otimizada

---

## 2.7 Otimização Multiobjetivo

Como visto, a otimização é a tarefa de encontrar uma ou mais soluções que visam minimizar ou maximizar um ou mais objetivos (funções-objetivo) específicos e que satisfaçam todas as restrições se o problema contiver restrições. Um problema de otimização envolve uma única função-objetivo e geralmente resulta em uma única solução, chamada de solução ótima.

Em diversas áreas encontram-se problemas de otimização que levam em conta funções multiobjetivo, por exemplo a maximização do lucro com a minimização

dos custos. Nesse tipo de problema, a sistemática requer mais de uma função objetivo e mais de um sentido de otimização (minimizar uma função e maximizar a outra). A denominação desse tipo de problema é “problemas de otimização multiobjetivo” MOOP (*MutiObjective Optimization Problem*) e neles existem vários objetivos que devem ser satisfeitos simultaneamente para se encontrar a resposta ótima (BRANKE *et al.*, 2008). Destarte, o modo mais simplista de representar uma otimização multiobjetivo é tornar essas várias otimizações em apenas uma otimização com uma função-objetivo.

A Equação 2.58 representa a função objetivo geral de um problema de otimização, onde cada  $f(X)$  representa um objetivo a ser otimizado. Em resumo, todas as  $f(X)$  são funções objetivo somadas para construir uma função-objetivo geral ( $FObj$ ) que será maximizada ou minimizada:

$$FObj = [f_1(X), f_2(X), \dots, f_n(X)] \quad (2.58)$$

sujeito a:

$$h_r(X) = b_r \quad r = (1, 2, \dots, n) \quad (2.59)$$

$$g_r(X) \leq c_r \quad r = (1, 2, \dots, n) \quad (2.60)$$

As Equações 2.59 e 2.60 são as restrições do problema de otimização e todas são referentes às diversas  $f(X)$  presentes na função objetivo geral. Para o caso de uma MOOP com restrições, absolutamente todas as restrições e funções-objetivo têm que ser satisfeitas simultaneamente (SAWARAGI *et al.*, 1985).

Essa estratégia para um problema de otimização multi-objetivo requer o uso dos mesmos algoritmos que podem resolver um problema de uma única função objetivo para trabalhar com todas as funções envolvidas. Assim, o resultado apresentará uma resposta única e é importante atentar para a construção do problema de otimização, pois essa resposta única não terá significado, visto que a função é uma junção de várias

funções-objetivo (AUGUSTO *et al.*, 2012).

## 2.8 Funções de Correlação

Supondo que, se há uma quantidade  $k$  de dados experimentais  $(X_k, Y_k)$ , em que se deva considerar uma função que represente a relação entre  $X_k$  e  $Y_k$  dentro de uma precisão, em que,  $Y_k \approx f(X_k)$ , então, geralmente, o modelo da função é composto por diversos parâmetros que devem ser determinados de alguma maneira.

Trata-se de um problema de ajuste de parâmetros que consiste em correlacionar parâmetros de um modelo matemático com dados, de modo que os valores da propriedade calculada com o modelo e os dados tenham a mínima diferença; pode ser proposto da seguinte forma:

$$ME = \sum_k^{NT} |f(X_k) - Y_k| \quad (2.61)$$

A Equação 2.61 é conhecida como o Módulo dos Erros. Essa é uma equação mais simplista e leva em consideração as diferenças entre os valores calculados pelo modelo e os dados. Nesse mesmo conceito, uma outra abordagem para esse tipo de ajuste pode ser expressa como:

$$MQ = \sum_k^{NT} (f(X_k) - Y_k)^2 \quad (2.62)$$

A Equação 2.62 é chamada de aproximação dos *Mínimos Quadrados*, que é o mínimo entre o quadrado das diferenças entre todos os conjuntos possíveis de parâmetros e dados.

De forma bastante realista é difícil de se esperar que a igualdade de valores seja precisa ( $f(X_k) = Y_k$ ). A razão é simplesmente porque os dados experimentais estão sempre sujeitos a erros de medição e, em geral, nenhum modelo considera todos os efeitos (BANGERT, 2012).

Com uma abordagem mais voltada para esses tipos de erros, a análise da máxima verossimilhança leva em consideração que todos os dados medidos estão sujeitos a erros aleatórios. Se cada experimento for repetido, o valor médio de cada ponto experimental medido aproxima-se de um valor médio. A máxima verossimilhança é o método mais importante e generalizado de estimação. Essa metodologia, geralmente, fornece estimadores mais eficientes do que outras técnicas de avaliação, sendo superior na correlação entre dados e modelos (RUPPERT, 2010). A função verossimilhança é definida como a junção da probabilidade dos valores observados das variáveis para qualquer conjunto de valores, parâmetros de modelos e variância de erros. A melhor estimativa dos parâmetros dos modelos e dos valores reais se dá quando as variáveis medidas são aquelas que maximizam a função verossimilhança, assumindo-se a distribuição normal dos erros experimentais (PRAUSNITZ *et al.*, 1998).

$$MS = \sum_k^{NT} \left( \frac{1}{\sigma_{Y'_k}^2} (f(X'_k) - Y'_k)^2 + \frac{1}{\sigma_{Y_k}^2} (f(X_k) - Y_k)^2 \right) \quad (2.63)$$

Assim como nas Equações 2.61 e 2.62, a Equação 2.63 tem os dados  $(X'_k, Y'_k)$  que podem ser outros dados do problema de otimização. Um exemplo desse tipo pode ser encontrado em Niesen e Yesavage (1989) e em Stragevitch e d'Avila (1997).

Cabe Lembrar que todas essas abordagens são unicamente funções que prescrevem um método para encontrar os parâmetros. Em outras palavras, ambas são problemas de otimização, diferentemente dos métodos de otimização que são usados para resolver o problema de otimização e que foram discutidos na Seção 2.6.

## 2.9 Separações Contendo $\gamma$ -valerolactona

Apesar de os estudos de processos de separação serem fundamentais para a construção e operação de plantas químicas, o GVL é uma espécie atual na vertente

de processos químicos. Assim, poucos trabalhos são encontrados contendo dados ou estudos de separação em que é citado o GVL.

### 2.9.1 Extração de GVL com $CO_2$

Hou *et al.* (2008) estudaram o comportamento das fases em várias regiões do sistema de alta pressão, contendo  $CO_2$ +GVL. Os experimentos foram feitos com frações molares de GVL de 0,01 a 0,15 e temperaturas de 308,2 a 550,2 K. Em complemento, Gallo *et al.* (2009) fizeram estudos experimentais em que mostraram que a solubilidade de  $CO_2$  depende fortemente da concentração de glicose em solução aquosa. Em sistemas contendo glicose, a solubilidade do  $CO_2$  é mais baixa do que em água pura nas mesmas condições de pressão e temperatura, e, da mesma forma, a solubilidade do dióxido de carbono diminui com o aumento da concentração de glicose na fase aquosa. Os estudos de ambos contribuíram para os trabalhos de extração com  $CO_2$  envolvendo GLV/Glicose em solução aquosa.

### 2.9.2 Equilíbrio de fases contendo GVL

Horváth *et al.* (2008) obtiveram dados de pressão de vapor total para a mistura GVL/água em diversas composições. Os experimentos foram conduzidos a temperaturas fixas, seguindo uma rampa de aquecimento e a pressão variável. No comportamento dos dados foi observado que a mistura não forma azeótropo.

Han *et al.* (2014) e Han *et al.* (2015) utilizaram o simulador de processos ASPEN Plus com a equação de estado Peng-Robinson para simular o processo de destilação no processo de produção carboidratos e produção de etanol, referente ao trabalho de Luterbacher *et al.* (2014). Para isso, basearam-se nos trabalhos de Anex *et al.* (2010), que compara diversos processos de produção de etanol celulósico vindo da palha do milho, porém essa comparação não é feita com o trabalho de Luterbacher *et al.* (2014).

Bruno *et al.* (2010) estudaram o comportamento das curvas de destilação de diesel e gasolina com a adição de GVL, utilizando baixas concentrações de GVL, pois segundo os autores, altas concentrações geram duas fases líquidas. Em ambos os casos houve um deslocamento das curvas de destilação de cerca de 40% para diesel e de 10% para gasolina.

Klajmon *et al.* (2015) estudaram o equilíbrio líquido-líquido experimental, pelo método do ponto de névoa, de sistemas binários contendo GVL + (*n*-heptano, *n*-decano, *n*-dodecano e 2,4,4-trimetil-1-pentano) e modelaram os dados comparando duas equações de estado, PCP-SAFT com a original PC-SAFT. Os resultados experimentais mostraram que o GVL tem baixa solubilidade nos hidrocarbonetos presentes no estudo, o que limita o GVL para ser usado como aditivo em combustíveis, o que é foco principal dos estudos referentes a este trabalho.

### 2.9.3 Adsorção contendo GVL

Não foram encontrados dados ou estudos, na literatura, relacionados à espécie  $\gamma$ -valerolactona.

Este trabalho tem, contudo, como contribuição, a obtenção de dados experimentais de adsorção e de equilíbrio líquido vapor para um estudo das etapas de separação da produção de etanol celulósico. No que se refere à adsorção, esta tese tem um caráter pioneiro no estudo da espécie  $\gamma$ -valerolactona. Além de oferecer uma técnica alternativa de correlação de parâmetros baseada em toda a problemática do cálculo de equilíbrio de fases discutida neste capítulo.

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos da parte experimental deste trabalho, bem como o equacionamento e as metodologias empregadas na correlação de parâmetros. A parte experimental seguiu a sequência descrita neste capítulo.

### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados na primeira etapa deste trabalho (hidrólise, extração com CO<sub>2</sub> e etapa preliminar de adsorção) foram:

- Palha de milho, fornecida por *Great Lakes Bioenergy Center (GLBRC)*.
- Ácido sulfúrico marca *Acros* com 98% pureza.
- Gás Carbônico (CO<sub>2</sub>) - *Airgas*.
- Hélio (*He*) - *Airgas*.
- $\gamma$ -valerolactona, marca *SAFC - Sigma Aldrich* com  $\geq 98\%$  de pureza.
- Lã de quartzo, marca *Grace-Davison*

- Silica granular, marca *Sigma Aldrich*.

Na segunda etapa deste trabalho (adsorção e equilíbrio líquido-vapor) foram utilizados os seguintes materiais:

- Etanol PA (Merck) com >99,9% de pureza.
- Ácido sulfúrico (ACS Plus - Fisher Chemical) com 95-98% de pureza.
- D-glucose (Sigma Aldrich) com 95% de pureza
- $\gamma$ -valerolactona (Sigma Aldrich) com 99% de pureza.
- Álcool Metílico PA (marca: CHEMCO) - para limpeza.

Em todos os experimentos que continham água foi utilizada água destilada e deionizada.

## 3.2 Equipamentos Analíticos

As amostras contidas neste trabalho podem ser divididas em dois tipos:

**Solução real:** feita na primeira etapa deste trabalho e é vinda da hidrólise da palha do milho.

**Solução sintética:** feita na segunda etapa deste trabalho e é formada pela mistura dos componentes de interesse. Os componentes de interesse são baseados nas espécies contidas na solução real.

Todas as amostras da solução real foram analisadas em HPLC, da marca: *Waters 2695*, equipado com coluna *Aimex HPX-87H (Bio-Rad)*, detector *RI 2414*.

Fase móvel: solução aquosa de ácido sulfúrico 5 mM

Vazão FM:  $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Todas as amostras das soluções sintéticas obtidas nos experimentos de adsorção foram analisadas em HPLC, marca: *Thermo Scientific* modelo: *Dionex Ultimate 3000*. Equipado com coluna *Aminex HPX-87H*, detector: *RI-101 (Shodex)*. Parâmetros de análise:

Fase móvel: solução aquosa de ácido sulfúrico  $5 \text{ mM}$ .

Volume de injeção:  $20 \mu\text{L}$

Vazão FM:  $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Temperatura da amostra:  $288,15 \text{ K}$ .

Temperatura do forno da coluna:  $323,15 \text{ K}$ .

Temperatura do detector: Temperatura ambiente.

As amostras dos experimentos, tanto de mistura quanto do equilíbrio líquido-vapor, para GVL/Água e GVL/etanol, foram analisadas através do Refratômetro Biobrix (Refratômetro ABBE, Escala Refração  $1.300\text{-}1.720 \text{ nD}$  Mod. 2WAJ Biobrix) acoplado em banho termostático (Spencer Scientifici modelo:521-50 / 1500 W), ajustado na temperatura de  $293,15 \text{ K}$ .

### 3.3 Hidrólise Ácida

A hidrólise em catálise ácida foi realizada em duas etapas, a primeira em reator batelada e a segunda no FTR.

#### 3.3.1 Reator Batelada (R1)

Esta etapa do trabalho foi executada no *Forest Products Laboratory* em parceria com a *University of Wisconsin*, sob supervisão dos professores James A. Dumesic e Jeremy Luterbacher.

O reator batelada foi produzido por *Forest Products Laboratory*. No reator batela foram colocados 800 g de palha de milho junto a uma solução de 200 cm<sup>3</sup> 80% de GVL com 150mM de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reator batelada, com 60 rpm, temperatura de 393,15 K por 60 min.

A Figura 3.1 representa o diagrama da configuração do reator batelada.

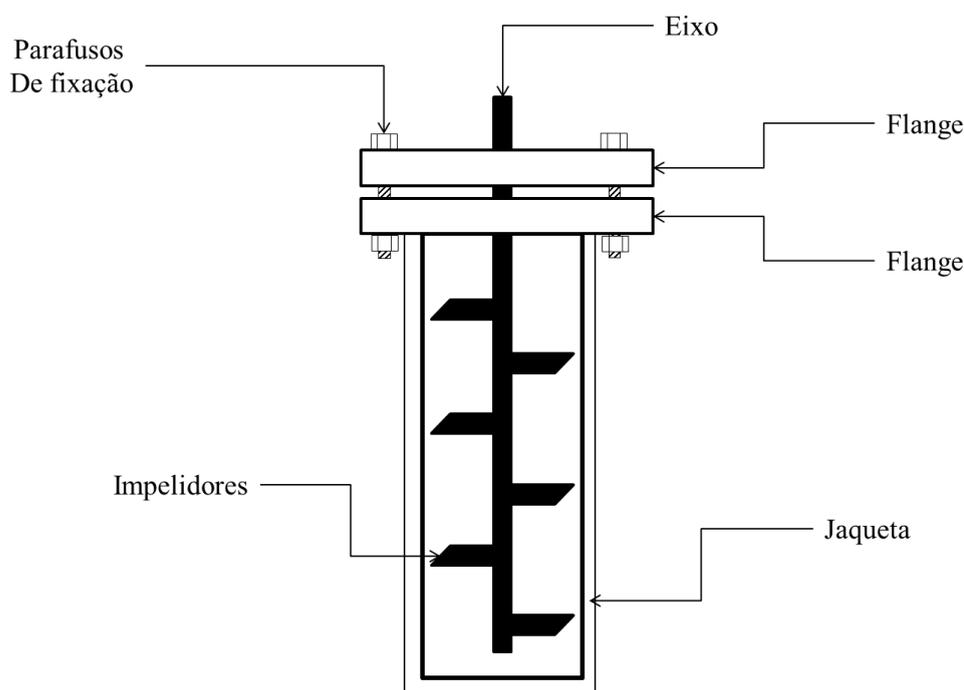


FIGURA 3.1: Reator batelada (R1).

Nesta etapa foi obtida apenas uma amostra.

### 3.3.2 Reator FTR (R2)

Desta etapa em diante, o trabalho foi executado na *University of Wisconsin*, laboratório do professor James A. Dumesic, sob supervisão dos professores James A. Dumesic e Jeremy Luterbacher.

Em seguida, o produto vindo do reator batelada foi dividido em porções de 65g (líquido + sólido) e centrifugado. A parte líquida foi reservada e a parte sólida (aproximadamente 10 g) foi colocada em um tubo de aço inox com de 35 cm de comprimento e 1,27 cm de diâmetro (marca *TW metals*). Nas extremidades, o tubo foi preenchido com sílica granular e fechado com lâ de quartzo. O tubo foi colocado na zona de calor do equipamento sob rampa de aquecimento, controle de temperatura feito por um *16A series controller* (marca *Love*), e submetido a uma pressão de 2068 kPa. Para isso foi utilizado hélio (*He*), que é inerte na reação. O controle de pressão feito através de um regulador de pressão marca *Brooks Instrument*, modelo *Read Out & Control Electronics 0154*, com medidor de vazão marca *Brooks Instrument*, modelo *5850S* e bomba *Brooks Instrument*, modelo *Series I*.

A solução de alimentação do reator foi 80/20 GVL- $H_2O$  5mM  $H_2SO_4$  bombeada a 2  $cm^3/min$  com auxílio de uma bomba *Brooks Instrument*, modelo *Series I*. O equipamento continha uma válvula (marca *Swagelok*) para a retirada de amostra.

Nessa etapa foram obtidas 28 amostras dos experimentos. A Figura 3.2 mostra a configuração mais detalhada do reator FTR.

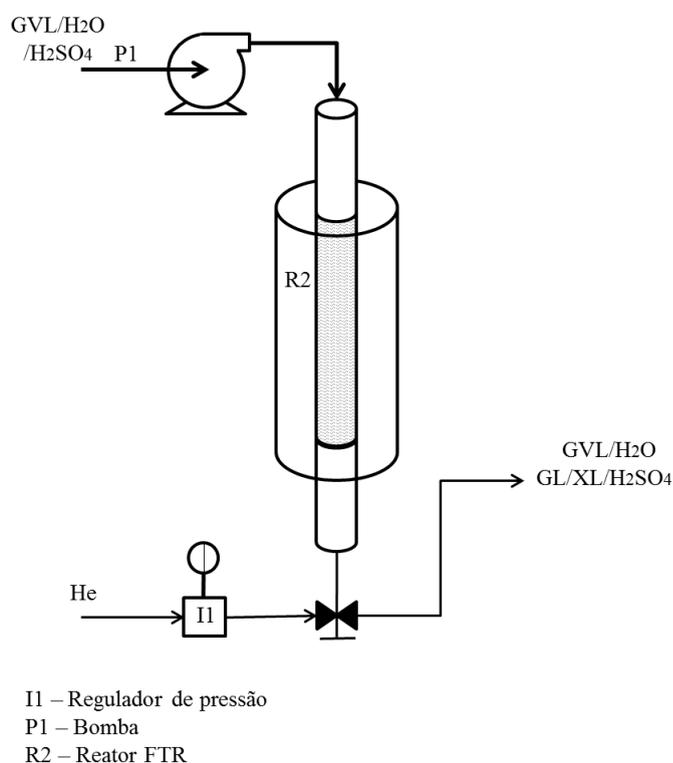


FIGURA 3.2: Diagrama do FTR.

O reator foi operado com a rampa de aquecimento contida na Tabela 3.1.

TABELA 3.1: Rampa de aquecimento do FTR

Experimento	rampa (K/min)	Temperatura final (K)	tempo (min)
1	20,00	423,15	15
2	3,00	433,15	25
3	30,00	493,15	35
4	—	493,15	45
5	—	—	55

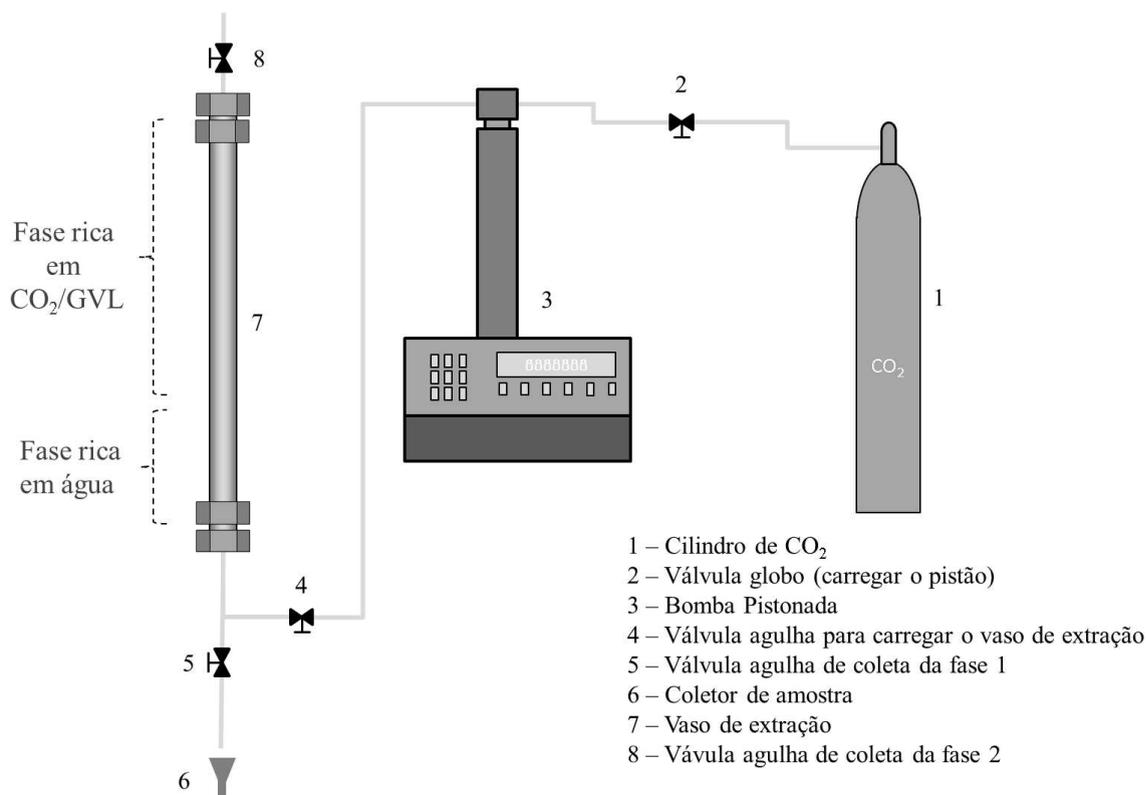
O produto de saída do FTR foi adicionado junto à parte líquida, parte que foi reservada após a centrifugação da biomassa vinda do reator batelada, formando apenas

uma solução com aproximadamente 120 g. Após essas etapas, o produto formado é um líquido com alta concentração de GVL.

### 3.3.3 Extração com $CO_2$

As extrações com o  $CO_2$  visam retirar o GVL contido na solução real resultante da hidrólise. A solução retirada do FTR contém altas concentrações de GVL e é extremamente importante retirá-lo antes de a solução ser passada pelo processo de fermentação. O processo de extração foi realizado com três extrações subsequentes. O produto da primeira extração alimentou a segunda extração que, em seguida, alimentou a terceira extração. Na primeira extração, todo o produto vindo do FTR foi dividido em porções de 65 g e cada porção colocada no extrator, que tem um volume total de 250 ml. Com auxílio de uma bomba “seringa” (bomba pistonada), marca *Isco* modelo 260D, foi colocado  $CO_2$  até atingir uma  $P=7584,23$  kPa. Após atingir essa pressão, eram aguardado 3 min e injetado mais  $CO_2$ . Então, aguardados mais 3 min, injetava-se mais  $CO_2$ , repetindo-se até estabilizar a pressão do sistema. O tempo para estabilizar pode chegar até aproximadamente 45 min. O extrator foi mantido a  $T=295,15K$ . Cerca de 10  $cm^3$  da solução da fase aquosa (fase de fundo) foi retirada em cada corrida e reservado para a próxima extração.

A Figura 3.3 ilustra, de forma esquemática, o extrator utilizado no experimento.

FIGURA 3.3: Diagrama do módulo de extração com CO<sub>2</sub> subcrítico.

O produto vindo da primeira extração foi dividido em porções de 4,5 g e colocadas em minirreatores de vidro. Cada minirreator foi colocado sob agitação em banho por 40 *min* a 413.15 K para a quebra dos oligômeros em monômeros de glicose e xilose. Esse procedimento serve para a conversão dos oligômeros presentes na fase aquosa em monômeros ( produto preferido para o processo biológico).

Em seguida, na segunda extração e quebra dos oligômeros, todo o produto vindo dos minirreatores foi dividido em porções de 32 g e colocado no extrator, nas mesmas condições da primeira extração. Na última etapa de extração, terceira extração, todo o produto vindo da segunda extração foi dividido em porções de 23 g. As condições de operação do extrator foram as mesmas da primeira e segunda extração.

## 3.4 Adsorção

A adsorção foi dividida em quatro etapas, sendo um teste preliminar e o restante um estudo mais aprofundado de adsorção. A etapa preliminar da adsorção foi feita com a solução real e a etapa de obtenção dos dados de adsorção foi feita com a solução sintética.

### 3.4.1 Etapa Preliminar

Para a adsorção preliminar com a solução real, foram utilizadas as amostras vindas dos extratores, amostras que foram divididas em 3 tubos de ensaios, cada um com 10 *ml* de amostras da solução e colocado 0,1, 0,5, 1 *g* de resina, para uma adsorção em batelada. Os tubos foram submetidos a uma agitação de 180 *rpm* à temperatura ambiente (aproximadamente 295,15K).

### 3.4.2 Dados de adsorção

Dessa etapa em diante, o trabalho foi executado na Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste-Campus Toledo, no Laboratório de Processos de Separações (LPS), sob supervisão do professor Edson Antônio da Silva e as análises na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC).

Para se estudar as interações de cada componente na solução, optou-se por trabalhar com a solução sintética. Nela foram utilizadas apenas as espécies de interesse neste estudo. Assim, a solução sintética contém apenas os compostos  $\gamma$ -valerolactona, água, glicose e o ácido sulfúrico (para controle do pH). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

### 3.4.3 Teste de adsorvente

O teste de adsorvente tem por objetivo averiguar, dentre quatro diferentes adsorventes, qual apresenta maior adsorção de GVL e menor adsorção de GL. A solução utilizada e as condições do sistema foram baseadas nos experimentos anteriores, ou seja, as mesmas condições apresentadas na solução resultante da terceira extração com CO<sub>2</sub>.

Os adsorventes escolhidos para este estudo estão presentes na Tabela 3.2, cuja escolha foi baseada nas propriedades fornecidas pelo fabricante, em que os adsorventes adsorvem espécies orgânicas e suportam grande variação de pH e temperatura. Esses testes foram feitos em batelada.

TABELA 3.2: Adsorventes utilizados.

<b>Adsorvente</b>	mesh	Fabricante
Amberlite XAD4	20-60	Sigma Aldrich
Sepabeads SP850	20-60	Sigma Aldrich
Argila	12-25	Spectrochem
Carvão ativado	28-32	$\alpha$ -carbon

Dentre as características citadas acima, as resinas XAD4 e SP850 têm uma propriedade útil nesse sistema: são hidrofóbicas.

A solução sintética foi preparada com as mesmas concentrações da solução real de saída da terceira extração com CO<sub>2</sub>. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

Tubos de ensaio de 30 ml foram utilizados contendo 0,2 g de cada adsorvente em 20 ml de solução, mantidos sob agitação de 100 rpm a T=25°C. Nesses experimentos foram avaliados dois tempos. A solução ficou em contato por um período de 15min e foi feito um outro experimento, em que a solução ficou em contato por um período de 48 h, isso para avaliar a quantidade adsorvidas de glicose e GVL.

A concentração das espécies ( $i$ ) adsorvidas no adsorvente nos experimentos em batelada (no equilíbrio) em cada experimento foi calculada pela seguinte equação:

$$q_i = \frac{V (C_{0,i} - C)}{m_{adt}} \quad (3.1)$$

sendo  $C_{0,i}$  a concentração inicial da espécie em solução,  $C$  a concentração da espécie  $i$  no instante de tempo,  $V$  o volume da solução contida no recipiente e  $m_{adt}$  a massa do adsorvente em base seca.

#### 3.4.3.1 Tratamento dos adsorventes

Todos os adsorventes passaram por um tratamento antes de serem utilizados. Ambos foram lavados com metanol e, depois, com água deionizada por três vezes. Após lavagem, foi utilizado filtro não analítico e bomba a vácuo para retirar o excesso de solvente dos adsorventes e secados em estufa a 353,15 K por um período de 48 h.

#### 3.4.4 Avaliação do pH e temperatura

Tubos de ensaio de 30 ml foram utilizados contendo 0,2 g do adsorvente em 20 ml de solução, mantidos sob agitação de 100 rpm em incubadora orbital Shaker (marca: TECNAL TE-421) por um período de 48 h a diferentes temperaturas (298,15 a 323,5 K) e diferentes pH (0,89 a 5,00). A mudança do pH foi feita com  $H_2SO_4$ , pois é o ácido utilizado no processo de hidrólise.

Quanto às concentrações de glicose e GVL, foram mantidas as mesmas da saída da terceira extração com  $CO_2$ . Para o planejamento foi utilizado o DCCR com quintuplicata no ponto central, como citado na Seção 2.5.

#### 3.4.5 Coluna de adsorção

As respostas obtidas na seção anterior, de pH e temperatura, foram utilizadas para os experimentos com coluna de adsorção. A seguir foram apresentadas as etapas e

os procedimentos para os experimentos em coluna de leito fixo.

### 3.4.5.1 Preparo da coluna

Os ensaios em sistema contínuo foram realizados em colunas de vidro encamisada com 20 *cm* de altura e 0,72 *cm* de diâmetro interno. As alturas de leito utilizadas nos ensaios foram de 6,70 *cm*, 12,20 *cm* e 18,30 *cm* de altura. A coluna foi acoplada a um banho termostático (marca: Marconi) e a uma bomba peristáltica (marca: Cole Parmer, 6-600 *rpm*). A resina, em base seca, foi colocada no interior da coluna e posta em contato com água deionizada por 5 *min*.

Na Tabela 4.15 são apresentados os dados de cada coluna nos experimentos.

TABELA 3.3: Concentração na alimentação e altura do leito

Coluna	$C_{GVL}$ ( $g \cdot L^{-1}$ )	$C_{GL}$ ( $g \cdot L^{-1}$ )	altura da coluna ( <i>cm</i> )
1	27,00	66,00	12,20
2	27,00	66,00	18,30
3	27,00	66,00	6,70
4	40,00	66,00	18,30
5	32,60	66,00	18,30
6	17,55	66,00	18,30
7	10,00	66,00	18,30
8	5,00	66,00	18,30

Nas colunas 1, 2 e 3 foram variadas as alturas do leito para serem utilizadas no cálculo do tempo de serviço.

A Figura 3.4 mostra o módulo da coluna utilizado nos experimentos.

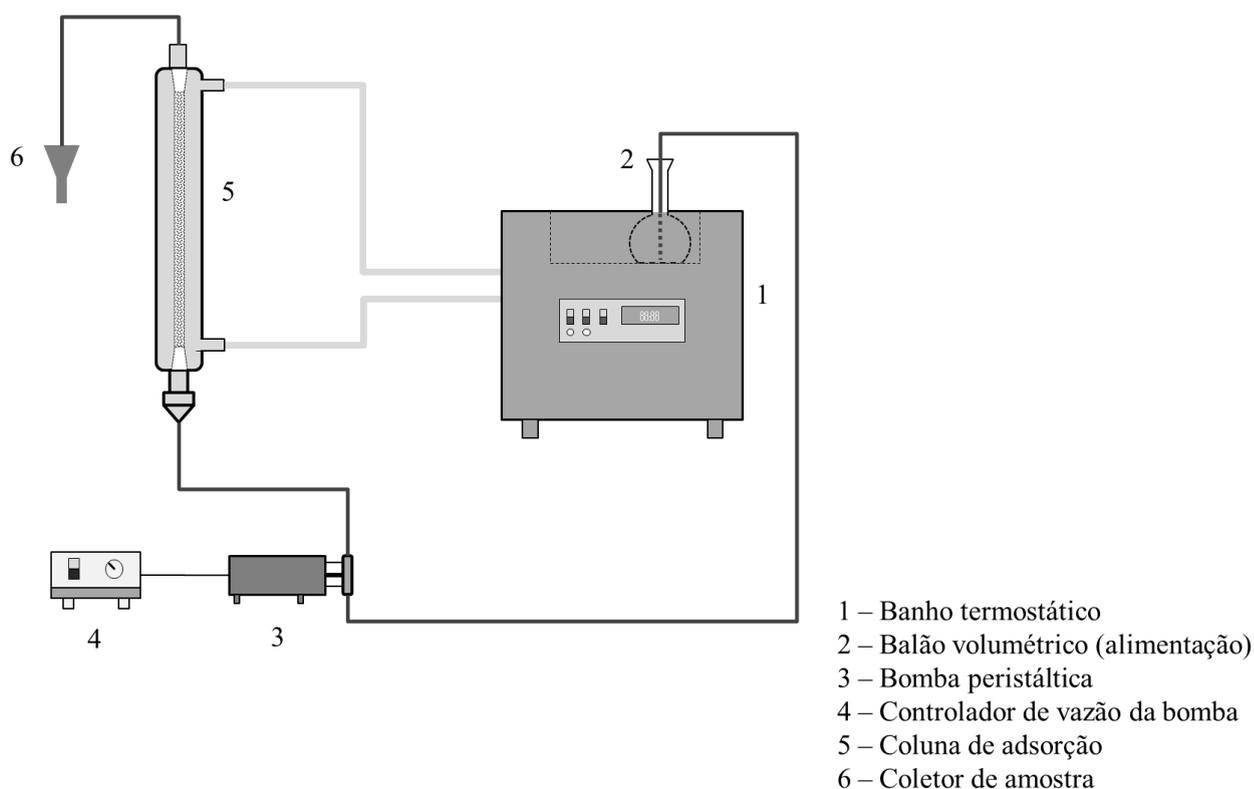


FIGURA 3.4: Módulo experimental de adsorção.

A coluna foi alimentada com solução contendo GVL/GL/água deionizada (solução sintética). Foi utilizado fluxo ascendente de  $1,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  em todos os experimentos. Os materiais e as análises seguem o descrito na Seção 3.2.

### 3.4.5.2 Porosidade do leito

A porosidade total média do leito foi determinada pela medida do volume de vazios no leito, ou seja, o volume de água necessário para preencher o leito contendo resina. Nesse procedimento, foi utilizada a bomba peristáltica para preencher com água deionizada a coluna. Em seguida foi utilizada a bomba no sentido reverso, para esgotar a coluna, por um período de  $15 \text{ min}$ . Após o esgotamento foi utilizado um recipiente de volume conhecido e, com auxílio da bomba, foi preenchido todo o leito da coluna. O volume foi determinado pela diferença entre o volume inicial e final do recipiente.

A porosidade total média foi determinada pela Equação 3.2.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{V}_v}{\bar{V}_L} \quad (3.2)$$

Onde  $\bar{\varepsilon}$  é a porosidade total média do leito,  $\bar{V}_v$  é o volume médio de vazios e  $\bar{V}_L$  é o volume médio do leito.

### 3.4.5.3 Coeficiente de dispersão axial

Na modelagem da coluna de leito fixo, os efeitos de mistura axial foram considerados concentrados em um único parâmetro. O coeficiente de dispersão axial que foi estimado pela Equação 3.3 (RUTHVEN, 1984).

$$D_L = \frac{20 D_m}{\varepsilon} + \frac{u_0 d_p}{2} \quad (3.3)$$

em que  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial ( $cm^2.min^{-1}$ ),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $d_p$  é o diâmetro da partícula ( $cm$ ),  $u_0$  é a velocidade intersticial da fase fluída ( $cm.min^{-1}$ ) e  $D_m$  é o coeficiente de difusão mássica ( $cm^2.min^{-1}$ ).

Para os parâmetros  $\varepsilon$  e  $d_p$  foram utilizados valores médios. Já o parâmetro  $D_m$ , que é o coeficiente de difusão mássica do soluto no solvente  $D_m \rightarrow D_{GV L, agua}$ , foi estimado pelo método de Hayduk-Minhas (HAYDUK; MINHAS, 1982). O método estima o coeficiente para o soluto em diluição infinita e os autores reportam que o modelo apresenta um erro menor de 10%.

Para calcular os coeficientes nas concentrações do soluto pode ser feita uma consideração baseada em uma simples regra de mistura, em que a dependência do coeficiente com a concentração é dada pela Equação 3.4 (POLING *et al.*, 2001).

$$D_{AB} = (D_{AB}^0 x_A + D_{BA}^0 x_B) \alpha \quad (3.4)$$

na qual  $D_{AB}^0$  e  $D_{BA}^0$  são os coeficientes de difusividade mássica estimados pelo modelo de Hayduk-Minhas,  $x_A$  e  $x_B$  são as composições molares das espécies  $A$  e

$B$ , respectivamente.

O valor de  $D_{AB}$  da Equação 3.4 é linear e  $\alpha$  é fator de correção termodinâmico baseado na atividade de cada espécie na solução (POLING *et al.*, 2001).

Neste trabalho só foi considerada uma simples regra de mistura para a representação das proporção molares de cada espécie na fase fluída. Assim, a Equação 3.4 se torna:

$$D_{AB} = D_{AB}^o x_A + D_{BA}^o x_B \quad (3.5)$$

Ambos os coeficientes de difusão mássica ( $D_{AB}^o, D_{BA}^o$ ) foram estimados pelo método de Hayduk e Minhas (1982).

## 3.5 Equilíbrio de Fases

Esta seção apresenta os experimentos relacionados aos dados de equilíbrios de fases formados nos sistemas água/etanol/GVL, onde primeiramente foram estudadas as misturas binárias do sistema e, em seguida, feitos os experimentos de temperatura de ebulição ou ponto de bolha das misturas. Essa etapa, que é a etapa final dos dados experimentais, foi executada na Universidade Federal do Paraná, no Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA), sob supervisão do professor Marcos Lúcio Corazza.

### 3.5.1 Misturas binárias

Foram preparadas soluções de 10 g da mistura água/GVL e etanol/GVL em tubos de ensaio de 30 ml com tampa. As soluções foram feitas em base mássica com as concentrações mostradas na Tabela 3.4. Para as medições das massas foi utilizada a balança analítica Shimadzu AY 220 (Balança Analítica AY220).

A Tabela 3.4 mostra as misturas de GVL e água e GVL e etanol para a determinação dos índices de refração.

TABELA 3.4: Soluções para determinação do IR.

Mistura água-GVL		Mistura etanol-GVL	
$w_{GVL}$	$w_{H_2O}$	$w_{GVL}$	$w_{et}$
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000
0,9790	0,0210	0,9511	0,0489
0,9564	0,0436	0,8973	0,1027
0,9267	0,0733	0,8344	0,1656
0,8925	0,1075	0,7650	0,2350
0,8457	0,1543	0,6857	0,3143
0,7868	0,2132	0,5918	0,4082
0,7037	0,2963	0,4823	0,5177
0,5801	0,4199	0,3516	0,6484
0,3811	0,6189	0,1953	0,8047
0,2265	0,7735	0,0000	1,0000
0,1254	0,8746	–	–
0,0000	1,0000	–	–

Os tubos de ensaio foram agitados manualmente e deixados em banho térmico (Spencer Scientifici modelo: 521-50, que estava acoplado a refratômetro) durante 15 *min* para estabilizar a temperatura e, logo em seguida, foram realizadas as medições.

O procedimento foi repetido para as temperaturas de 293,15 , 313,15 e 333,15 K, utilizando-se as mesmas misturas contidas nos tubos de ensaio.

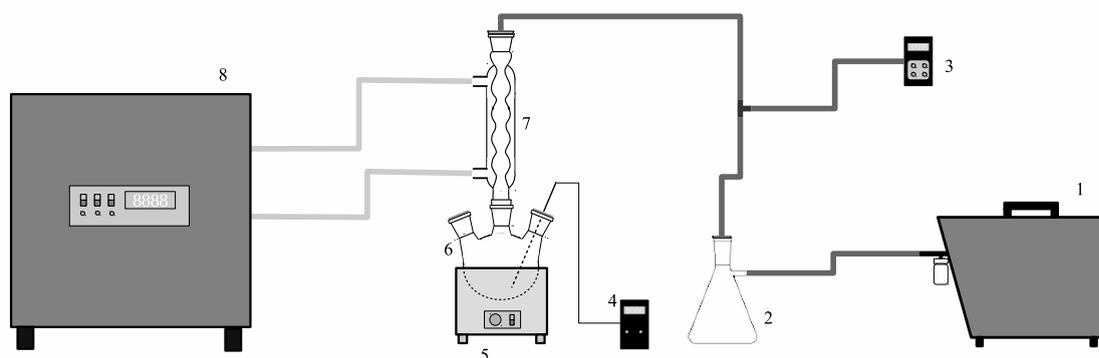
### 3.6 Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

A obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor foi realizada em um evaporador estático. O equipamento consiste em uma célula de equilíbrio (um balão de

3 bocas de 125 mL - marca: DIOGOLAB) acoplado a um condensador encamisado (marca:DIOGOLAB), apropriado para medir dados de ELV de baixas pressões até a pressão atmosférica. O ebulliômetro opera da mesma maneira que um ebulliômetro de Othmer, porém não há o reciclo convencional da fase vapor. Todo o vapor formado, assim que chega no condensador, é resfriado e volta ao estado líquido. Isto faz com que a composição da fase líquida se mantenha inalterada. A vantagem é a utilização de pouca quantidade dos componentes para o caso de os componentes serem onerosos.

O aparato experimental foi equipado com uma manta aquecedora com ajuste manual de temperatura (QUIMIB APARELHOS CIENTÍFICOS LTDA, MODELO Q321A23), banho ultratermostático (SPPENCER SCIENTIFIC modelo: 521-50), bomba de vácuo (SOLAB CIENTÍFICA, MODELO SL60), sensor de temperatura - termistor (HOLMAN, 1989), barômetro/bacuômetro (Greisinger, modelo GDH 12 NA).

A Figura 3.5 mostra o módulo para os experimentos de equilíbrio líquido-vapor.



- 1 – Bomba de vácuo
- 2 – *Trap* (armadilha)
- 3 – Medidor de pressão
- 4 – Medidor de temperatura
- 5 – Aquecedor (manta de aquecimento)
- 6 – Balão (125 ml)
- 7 – Condensador
- 8 – Banho termostático

FIGURA 3.5: Módulo experimental do ebulliômetro tipo Othmer.

A calibração do termistor e do medidor de pressão podem ser encontradas no Apêndice II. O balão era preenchido com 55 *ml* da solução contendo misturas de água/GVL ou etanol/GVL ou água/etanol/GVL com determinada concentração, dadas em frações mássicas. Após esse procedimento, foi ajustada a pressão e esperava-se a temperatura estabilizar, geralmente em torno de 20 *min*, e, então era feita a leitura da pressão e temperatura para essa determinada composição. Em seguida, era modificada a pressão do sistema, aguardava-se o sistema estabilizar e novamente era feita a leitura.

O mesmo procedimento foi realizado para as três misturas. Importante é observar que os dados obtidos nesse experimento foram a pressão, a temperatura e a composição na fase líquida, ou seja, dados  $PTx$ , sendo a composição da fase vapor calculada a partir desses dados. O banho foi mantido à temperatura de 283,15 K, conseqüentemente o condensador foi mantido também à temperatura de 283,15 K.

### 3.6.1 Correlação de parâmetros (convencional)

A correlação pelo método convencional foi calculada neste trabalho para se obter parâmetros padronizados.

A determinação dos parâmetros foi executada por um procedimento de estimativa global, onde um conjunto de parâmetro foi correlacionado com dados experimentais a diferentes pressões (baixa pressão) e temperaturas todos ao mesmo tempo. Nesse caso, foram ajustados os parâmetros de interação binária (Equação 2.50) e o parâmetro relacionado à não aleatoriedade da mistura de componentes  $\alpha_{i,jj}$ , do modelo NRTL.

Para correlacionar os parâmetros com os dados experimentais foi utilizado o critério da isofugacidade, com a fase vapor considerada ideal.

Para minimizar os desvios entre os dados experimentais e o calculado, foi utilizada a aproximação por mínimos quadrados (Equação 2.62). Assim, a função-objetivo foi proposta para o equilíbrio líquido-vapor, com dados de pontos de bolha, da seguinte forma:

$$F_{obj} = \sum_n^{n_{exp}} \left( T_n^{calc} - T_n^{exp} \right)^2 \quad (3.6)$$

sujeito a:

$$\sum_i^{NC} x_i = 1 \quad (3.7)$$

$$\sum_i^{NC} y_i = 1 \quad (3.8)$$

$$n_i^l \geq 1 \quad e \quad n_i^g \geq 1 \quad (3.9)$$

$$n_i^l + n_i^g = n_i^t \quad (3.10)$$

$$f_i^l = f_i^g \quad (3.11)$$

para as quais  $T_n^{calc}$  é a temperatura calculada,  $T_n^{exp}$  é a temperatura experimental, ambas no ponto  $n$ ,  $n_{exp}$  é o número de pontos experimentais,  $n_i^t$  é o número total de mol do componente  $i$  (*Overall*),  $n_i^l$  e  $n_i^g$  são o número de mol do componente  $i$  na fase líquida e vapor, respectivamente,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida e  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor.

A composição da fase líquida não foi variável decisão, ou seja, permaneceram fixas nos cálculos dessa correlação. Para essa programação foi utilizado o software GAMS (*General Algebraic Modeling System*).

Para quantificar os erros do modelo comparados aos dados experimentais, foi utilizado o desvio médio quadrático (*root mean square deviation*), este representado pela Equação 3.12 e o erro absoluto, Equação 3.13, para obter noções pontuais de cada desvio.

$$r.m.s.d = \sqrt{\frac{\sum_n^{n_{exp}} (T_n^{calc} - T_n^{exp})^2}{n_{exp}}} \quad (3.12)$$

$$AD = \left| x_i^{calc} - x_i^{exp} \right| \quad ou \quad AD = \left| y_i^{calc} - y_i^{exp} \right| \quad (3.13)$$

### 3.7 Funções-Objetivo

Neste trabalho foram utilizadas duas funções-objetivo que foram minimizadas: a primeira é uma função erro, que, neste caso, foi a de mínimos quadrados. A segunda função-objetivo foi a energia de Gibbs. Apesar de o problema aqui apresentado ser de multifunções-objetivo, a resolução do problema se dá ao otimizar ambas, mas uma 'alimentando' a outra com as próprias respostas. É importante salientar que, para este trabalho, foi considerada apenas a fase líquida como não ideal.

#### 3.7.1 Energia de Gibbs

Como visto na Seção 2.4, o equilíbrio químico e de fase simultâneo se dará sempre que condições matematicamente apresentadas pelas Equações 2.33, 2.34, 2.35 e 2.25 forem satisfeitas em conjunto. Assim, a definição das quantidades parciais molares que definem a relação entre  $G$  e  $\mu$  é representada pela equação:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n} \quad (3.14)$$

Nessas condições, a energia de Gibbs em mistura é dada pela equação (SANDLER, 2006):

$$G = \sum_i^{NC} \sum_j^{NF} n_{i,j} \mu_{i,j} \quad (3.15)$$

Tendo a equação dos potenciais químicos para sistemas não ideais (Equação 2.44) e substituindo-a na Equação 3.15, tem-se:

$$G = \sum_i^{NC} \sum_j^{NF} n_{i,j} \mu_i^o + R T \ln \frac{\hat{f}_{i,j}}{f_{i,j}^o} \quad (3.16)$$

Para a construção da função-objetivo foi utilizada a substituição da Equações 2.37, 2.40 e 2.42 na Equação 3.16, considerando-se, porém, a fase vapor ideal ( $\phi_i = 1$  e  $\phi_i^o = 1$ ) e desprezando-se o fator de Poynting, pois aqui não será estudado o sistema com pressões altas.

Com estas considerações, a equação generalizada da minimização da energia de Gibbs para  $NL$  fases líquidas e uma fase vapor será:

$$G = \sum_i^{NC} n_i^g \mu_i^{o,g} + R T \sum_i^{NC} n_i^g \ln(y_i P) + \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} n_{i,j}^l \mu_i^{o,g} + R T \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} n_{i,j}^l \ln(P^{sat}) + R T \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} n_{i,j}^l \ln(x_{i,j}) + R T \sum_j^{NL} n_j^{t,l} G_j^E \quad (3.17)$$

Considerando que a correlação de parâmetros é feita para um conjunto de dados onde cada condição é representada por linhas de amarração ( $NT$ ); a Equação 3.17 generalizada torna-se:

$$G = \sum_i^{NC} n_i^g \mu_i^{o,g} + R T \sum_i^{NC} n_i^g \ln(y_i P) + \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} \sum_k^{NT} n_{i,j,k}^l \mu_i^{o,g} + R T \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} \sum_k^{NT} n_{i,j,k}^l \ln(P^{sat}) + R T \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} \sum_k^{NT} n_{i,j,k}^l \ln(x_{i,j,k}) + R T \sum_j^{NL} \sum_k^{NT} n_{j,k}^{t,l} G_{j,k}^E \quad (3.18)$$

Se for excluída a fase vapor, a Equação 3.18 se reduz a uma função-objetivo tendo apenas as fases líquidas.

$$G = R T \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} \sum_k^{NT} n_{i,j,k}^l \ln(x_{i,j,k}) + R T \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} \sum_k^{NT} n_{i,j,k}^{t,l} G_{j,k}^E \quad (3.19)$$

Para o calculo da  $\mu^{o,g}$  faz-se o uso da relação conhecida como Equação de Van't Hoff. Nela está contida a relação entre potencial químico e entalpia molar.

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = -\frac{H_i}{T^2} \quad (3.20)$$

Na intergração da Equação 3.20

$$\int_{\mu_i^0}^{\mu_i} \frac{1}{T} d\mu = - \int_{T^0}^T \frac{H_i}{T^2} dT$$

Tem-se uma relação do potencial químico da espécie  $i$  na temperatura  $T$  a uma pressão de referência  $P^0$ .

$$\frac{\mu_i(P^0, T)}{T} = \frac{\mu_i^0(P^0, T^0)}{T} + \int_{T^0}^T \frac{-H_i(P^0, T)}{T^2} dT \quad (3.21)$$

Para se obter os valores da entalpia molar pode-se utilizar a relação:

$$Cp_i = \left( \frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_P \quad (3.22)$$

com  $Cp_i$  das espécies puras dada por um polinômio como:

$$Cp_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (3.23)$$

Em que  $Cp$  é a capacidade calorífica ( $J/mol.K$ ),  $T$  é a temperatura ( $K$ ) e  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são os parâmetros da equação, ambos para cada espécie  $i$ .

Assim, a expressão resultante das Equações 3.21 com a 3.22 e 3.23 será:

$$\begin{aligned} \mu_i^0(P^0, T) = \Delta\mu_{fi}^0 \left[ \frac{T}{T^0} \right] + \Delta H_{fi}^0 \left[ 1 - \frac{T}{T^0} \right] - A_i \left[ T \ln \left( \frac{T}{T^0} \right) + (T^0 - T) \right] - B_i \left[ \frac{1}{2} (T - T^0)^2 \right] \\ - C_i \left[ \frac{1}{6} (T^3 - 3 T T^0^2 + 2 T^0^3) \right] - D_i \left[ \frac{1}{12} (T^4 - 4 T T^0^3 + 3 T^0^4) \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

Logo, a Equação 3.24 pode ser substituída na Equação 3.18 e o termo  $G^E$ , a ser substituído nas Equações 3.18 e 3.19, pode ser representado pela Equação 2.46.

### 3.7.2 Função da correlação de parâmetros

A fim de se minimizar o erro entre a equação da energia de Gibbs e os dados experimentais foi utilizada a equação dos mínimos quadrados (Equação 2.62), aplicada para este problema de otimização.

$$FO_s = \sum_k^{NT} \sum_j^{NF} \sum_i^{NC} \left\{ \left( x_{i,j,k}^{exp} - x_{i,j,k}^{calc} \right)^2 \right\} \quad (3.25)$$

Onde  $FO_s$  é a função objetivo secundário,  $x$  são as composições molares da fase líquida, os índices *exp* e *calc* são os valores experimentais e calculados, respectivamente,  $i$  é o composto,  $j$  é o número de fases (Fase: 1, 2, 3.., no caso da líquida) e  $k$  é o número da *tie line*.

## 3.8 Proposta de Correlação de Parâmetros

Baseados nas questões de condições necessárias e suficientes para um equilíbrio, foi proposta uma metodologia que leva ambas em consideração. Nesse sentido, foi apresentado um método em que são correlacionados os parâmetros de modelos termodinâmicos de equilíbrio com dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido e líquido-vapor. É possível utilizar qualquer modelo termodinâmico para a correlação, porém neste trabalho está utilizado apenas o modelo NRTL como um exemplo. A metodologia, porém, pode ser aplicada com outros modelos termodinâmicos.

### 3.8.1 Problema de otimização

A metodologia se resume a duas otimizações, das quais, para facilitar o entendimento, pode-se chamar uma delas de Principal e a outra de Secundária. O problema de otimização é baseado em um problema multiobjetivo, no qual a Principal é um método de minimização da função-objetivo dada pela Equação 3.25 e a Secundária

é o método de minimização da energia de Gibbs, dada pela Equação 3.17 ou a Equação 3.18.

Assim, fazendo uso das Equações 2.53, 2.54 e 2.55, tem-se a correlação de parâmetros no *ELL* em forma de um problema de otimização não linear, na qual:

o Programa Principal:

$$\text{Min } FO_s = \sum_k^{NT} \sum_j^{NF} \sum_i^{NC} \left\{ \left( x_{i,j,k}^{exp} - x_{i,j,k}^{calc} \right)^2 \right\} \quad (3.26)$$

sujeito a:

$$A_{i,ii} \geq -LI \quad (3.27)$$

$$A_{i,ii} \leq LS \quad (3.28)$$

e o Programa Secundário:

$$\text{Min } G = R T \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} \sum_k^{NT} n_{i,j,k}^l \ln(x_{i,j,k}) + R T \sum_i^{NC} \sum_j^{NL} \sum_k^{NT} n_{j,k}^{t,l} G_{j,k}^E \quad (3.29)$$

,sujeito a:

$$n_{i,j,k} \geq 0 \quad (3.30)$$

$$\sum_j^{NF} n_{i,j,k} = n_{j,k}^t \quad (3.31)$$

$$\sum_i^{NC} x_{i,j,k} = 1 \quad (3.32)$$

A Equação 3.30 refere-se à restrição da não negatividade do número de mol do componente *i* em cada fase e cada linha de amarração, a Equação 3.31 refere-se à conservação de massa, a Equação 3.32 refere-se à soma das frações molares que têm o valor unitário. O *LI* é o valor do limite inferior da variável *A*, bem como o *LS* é o limite superior dessa mesma variável.

### 3.8.2 Resolução do problema de otimização

O princípio da programação é que a Principal “alimenta” a Secundária com os parâmetros do modelo NRTL. Assim, a Secundária minimiza a energia de Gibbs fornecendo de volta para a Principal as composições de cada fase. A Principal, então, aceita ou rejeita o resultado vindo da Secundária. O ciclo segue até que a Principal encontre o valor mínimo para a função-objetivo dos mínimos quadrados.

Essa proposta só foi possível mediante a alteração dos métodos de otimização, não sendo possível utilizar um programa com um “solver” pago, pois a metodologia principal requer uma alteração no algoritmo. Essa alteração também requer uma característica peculiar aos algoritmos estocásticos, que é justamente a alteração do valor da variável. Assim, em ambos os casos (Principal e Secundário) foi utilizado o algoritmo PSO, o que caracteriza um algoritmo de resolução de funções multiobjetivo PSO-PSO.

O Algoritmo 3 é o pseudoalgoritmo da proposta deste trabalho e está escrito com as variáveis utilizadas no equilíbrio líquido-líquido.

As variáveis de entrada do Algoritmo 3 são  $T$ , composições experimentais  $x_{i,j,k}^{exp}$  e o número total de mol iniciais  $n_{j,k}^t$ .

---

**Algorithm 3** Pseudoalgoritmo **Principal** (Correlação de Parâmetros)

---

**enquanto**  $I < \text{numero total de iteracoes}$  **faça**

**enquanto**  $np < \text{numero total de particulas}$  **faça**

**Calcula-se** Eq.(2.56)

**Calcula-se** Eq.(2.57) |  $a$  é a variável  $A$  do NRTL (Equação 2.50)

**chama-se:** o Algoritmo 4

**se**  $FO(a_I^{np}) < FO(pA_I^{np})$  **então**

$$pA_I^{np} = a_I^{np}$$

**fim se**

**se**  $FO(pA_I^{np}) < FO(gA_a)$  **então**

$$g_a = pA_I^{np}$$

**fim se**

$$np \leftarrow np + 1$$

**fim enquanto**

$$I \leftarrow I + 1$$

**fim enquanto**

**Saida** Variável  $A$  otimizada

---

**Algorithm 4** Pseudoalgoritmo *Secundário* (Minimização da Energia de Gibbs)

---

```

enquanto  $I < \text{numero maximo de iteracoes}$  faça
    Calcula-se Eq.(2.56)
    Calcula-se Eq.(2.57) |  $a$  são as variáveis ( $x^{calc}$ )

    enquanto  $np < \text{numero total de particulas}$  faça
        se  $FO(a_I^{np}) < FO(px_I^{np})$  então
             $p^{np} = a_I^{np}$ 
        fim se
        se  $FO(px_I^{np}) < FO(gx_a)$  então
             $g_a = px_I^{np}$ 
        fim se
         $np \leftarrow np + 1$ 
    fim enquanto

     $I \leftarrow I + 1$ 
fim enquanto

Saida Variável  $x_{i,j,k}^{calc}$  otimizada

```

---

No Algoritmo 3, a  $FO$  representa o cálculo da Equação 3.25, no Algoritmo 4 a  $FO$  representa a Equação 3.14 ou 3.19, a equação da energia de Gibbs.

Observe que, na Principal, a variável é  $A$  e os parâmetros são as composições; já no Secundário o  $A$  é um parâmetro e as composições são as variáveis, em que, o algoritmo Principal é feito um incremento na variável  $a$  e essa variável segue para o Secundário como um parâmetro. Com esse parâmetro  $a$ , o Secundário calcula a composição de cada fase por meio da minimização da energia de Gibbs, tendo como respostas as variáveis  $x_{i,j,k}^{calc}$ , no caso do equilíbrio líquido-líquido. Os valores de composição obtidos retornam para o Principal como parâmetros que, então, calcula o erro quadrado

entre as composições calculadas e experimentais. A Figura 3.6 mostra um fluxograma explicativo do que ocorre em cada etapa da otimização.

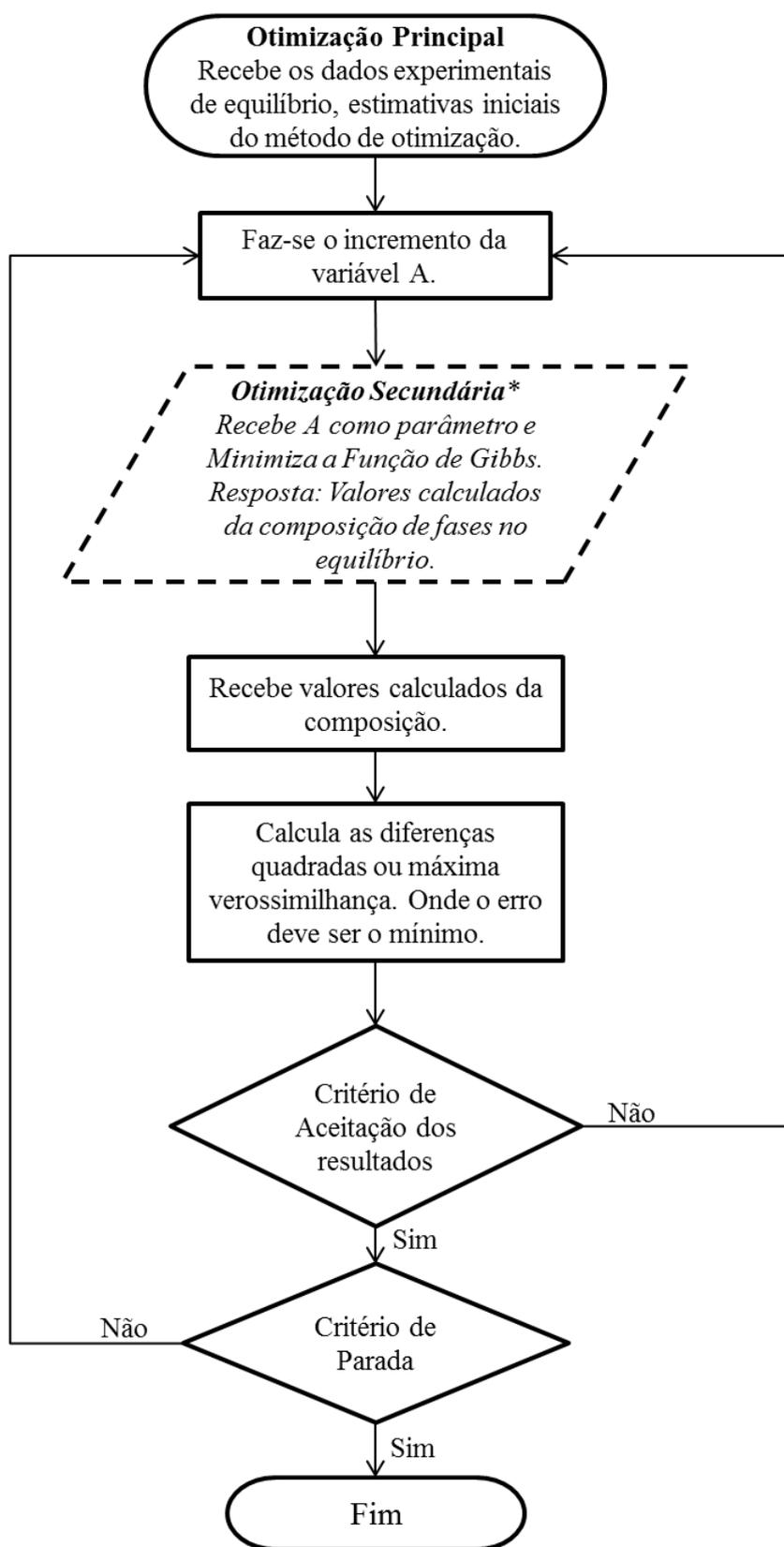


FIGURA 3.6: Fluxograma de programação.

A parte pontilhada da Figura 3.6 representa otimização Secundária que pode ser feita por qualquer metodologia de otimização determinística ou heurística, sendo somente necessário ler os parâmetros vindos da Principal, calculando a minimização e fornecendo, subsequentemente, a resposta dessa minimização para o Principal. No caso deste trabalho, a opção foi utilizar o próprio PSO, porém na parte Principal é possível utilizar qualquer método heurístico, dependendo de modificações específicas em cada método. A metodologia deste trabalho foi toda escrita em linguagem Fortran.

### 3.9 *Softwares utilizados*

Para o cálculo simples das correlações de parâmetros das isotermas, por mínimos quadrados, ajustes de linha de tendência da mistura das soluções contendo  $\gamma$ -valerolona, etanol e água, foi utilizado o microsoft Office Excel 2013. No caso das correlações das isotermas foi utilizado o pacote de otimização GRG (Gradiente reduzido generalizado) contido no Excel (licenciado pela Universidade Estadual de Campinas).

Nos cálculos das curvas de ruptura foi utilizado o Maple 7 (Maplesoft) com o pacote de otimização Simplex não linear (licenciado pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná).

Nos estudos de análise experimental do DCRR para obter a superfície resposta, tabelas ANOVA, gráfico de Pareto e demais informações a respeito da análise, utilizou-se o software Statistica (licenciado pela Universidade Estadual de Campinas).

Nas correlações de parâmetro do modelo NRTL com dados de equilíbrio foi implementado o PSO em linguagem FORTRAN e utilizado o software Code::blocks (licença Open Source).

E, para a averiguação dos resultados obtidos na correlação do modelo NRTL foi utilizado o software GAMS (*General Algebraic Modeling System*) utilizando-se o pacote de otimização CONOPT, que utiliza também o algoritmo do gradiente reduzido generalizado (licenciado pela Universidade Estadual de Campinas).

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os dados da parte experimental e os resultados da correlação de parâmetros, ambos propostos neste trabalho.

### 4.1 Obtenção da Solução

Os experimentos feitos neste trabalho foram uma reprodução do trabalho de Luterbacher *et al.* (2014) para se obter a solução real do processo e, assim, deu-se continuidade aos estudos dos processos de separação envolvidos.

#### 4.1.1 Hidrólise ácida

A fim de uma melhor conversão da biomassa em carboidratos, foi utilizado um processo batelada para fazer a hidrólise ácida da celulose e hemicelulose. Os resultados apresentados correspondem às quantidade de glicose (GL),  $\gamma$ -valerolactona (GVL) e uma mistura de xilose (XL), manose e galactose. Como essa mistura apresenta uma concentração de mais de 90% de xilose, será considerada apenas a espécie principal para denominar essa mistura e para facilitar o entendimento e discussão. Além dos três compostos citados, a solução real apresenta quantidade significativa de ácido sulfúrico e ácido levulínico, 5-hidroximetil furfural, entre outros compostos com concentração baixa.

Esses compostos são comumente resultantes da hidrólise de biomassa lignocelulósica. Uma análise de uma amostra pode ser vista na Figura B.1, nos anexos.

A primeira etapa da hidrólise em batelada obteve o resultado mostrado na Tabela 4.1.

TABELA 4.1: Composição da solução real no reator batelada.

<b>Componentes</b>	concentração ( $g_{comp}/L_{sol}$ )
<b>GVL</b>	751,3290
<b>GL</b>	5,3700
<b>XL</b>	8,1890

Como é possível notar, houve uma quantidade alta de GVL e concentrações baixas de glicose e xilose. A amostra única dessa etapa apresentou massa de 938,6 g.

O produto gerado, após essa etapa, foi uma mistura líquida com baixa concentração de carboidratos e biomassa (palha de milho) sólida não hidrolisada. A palha de milho não hidrolisada foi colocada no reator FTR como explicado na Seção 3.3.2 para uma hidrólise.

As respostas das análises das soluções de saída do reator FTR estão apresentadas na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Composição da solução real na saída do FTR.

<b>Componentes</b>	concentração ( $\bar{C}_i$ ) ( $g_{comp}/L_{sol}$ )	$\sigma_{C_i}$
<b>GVL</b>	743,7583	38,5205
<b>GL</b>	10,1104	0,4937
<b>XL</b>	8,9387	0,6861

Do reator foram retiradas vinte e oito (28) amostras, porém sete (7) amostras foram descartadas por motivo de discrepância dos valores médios de GL e XL. Como pôde ser visto na Tabela 4.2, a concentração de GL obteve um singelo aumento em vista dos dados da Tabela 4.1.

#### 4.1.2 Extrações (CO<sub>2</sub>)

Com o intuito de separar o GVL na fase *top* do extrator e a solução aquosa, rica em glicose, foi realizada uma extração utilizando CO<sub>2</sub> a alta pressão para cada uma das 21 amostras coletadas na etapa anterior.

Com cada solução foram feitas três extrações consecutivas. Os resultados da primeira extração são apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3: Composição da solução real após a primeira extração.

Componentes	Concentração (C <sub>i</sub> ) (g <sub>comp</sub> /L <sub>sol</sub> )	σ <sub>C<sub>i</sub></sub>
<b>GVL</b>	154,0902	7,3777
<b>GL</b>	42,6177	3,6289
<b>XL</b>	47,1994	2,8172

Com esses resultados foi possível constatar o decréscimo de GVL contido na solução real do processo. Também é possível notar o aumento das concentrações de GL e XL se comparados os resultados das Tabelas 4.2 e 4.3.

Cada amostra gerada a partir da primeira extração foi colocada novamente no extrator para fazer a segunda extração. A Tabela 4.4 apresenta as concentrações das soluções obtidas nesse passo.

TABELA 4.4: Composição da solução real após a segunda extração.

<b>Componentes</b>	Concentração ( $C_i$ ) ( $g_{comp}/L_{sol}$ )	$\sigma_{C_i}$
<b>GVL</b>	56,6475	2,4946
<b>GL</b>	47,1792	0,2765
<b>XL</b>	51,9014	0,4038

Com esses resultados também foi possível constatar uma considerável diminuição da concentração de GVL na solução real do processo. Isso pode ser feito comparando a Tabelas 4.3 com a 4.4.

Novamente, as 21 amostras obtidas na segunda extração foram recolocadas no extrator e submetidas às mesmas condições de  $P$  e  $T$ , para fazer a terceira extração. Os resultados obtidos no terceiro e último estágio de extração com  $CO_2$  foram apresentados na Tabela 4.5.

TABELA 4.5: Composição da solução real após a terceira extração.

<b>Componentes</b>	Concentração ( $C_i$ ) ( $g_{comp}/L_{sol}$ )
<b>GVL</b>	27,2015
<b>GL</b>	66,4235
<b>XL</b>	41,6761

A terceira extração se mostrou eficiente para retirar GVL da solução à vista da comparação entre os dados da Tabelas 4.4 com a 4.5. Na Tabela 4.5 não foram apresentados valores de  $\sigma_{C_i}$ , pois todas as amostras foram coletadas no mesmo recipiente. Assim essa, tabela já apresenta um valor médio de todas as soluções.

A Figura 4.1 mostra a quantidade retirada de GVL ao longo do processo.

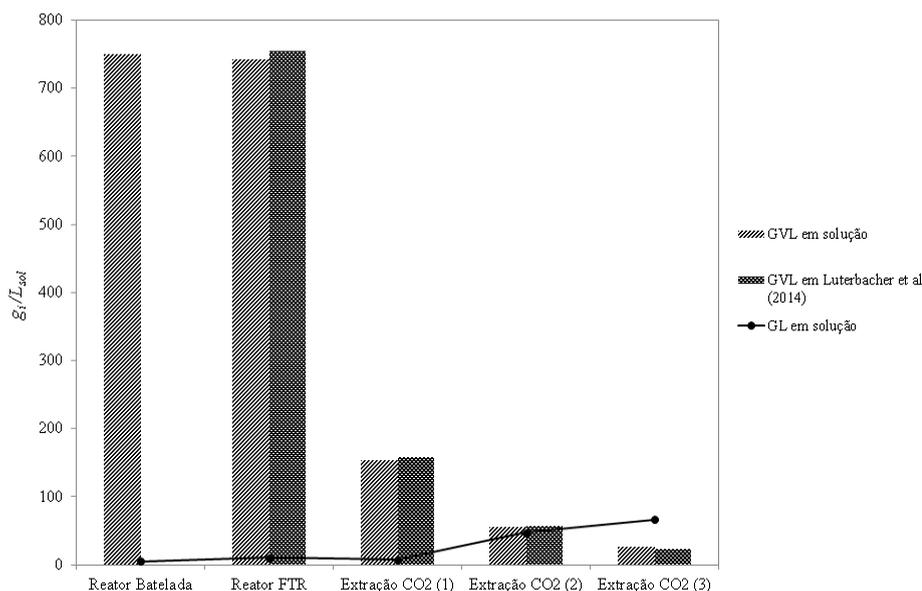


FIGURA 4.1: Quantidades de GVL ao longo do processo.

As etapas de extração foram eficientes na remoção do éster e no enriquecimento da solução de carboidrato  $C_6$ .

O reator batelada não está presente no trabalho original de Luterbacher *et al.* (2014). Dessa forma não foram mostradas, na Figura 4.1, quantidades de GVL para essa etapa. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que foi atingida a reprodutibilidade do trabalho, alcançando-se, assim, o primeiro objetivo deste projeto.

## 4.2 Adsorção

### 4.2.1 Estudo prévio da adsorção

Com a solução resultante da terceira extração com  $CO_2$  foram realizados testes para tentar reduzir ainda mais a quantidade de GVL na solução. Apesar de grande quantidade do éster ter sido retirada, como visto na seção anterior, a concentração ainda

continua a altos níveis para *S. cerevisiae* PE2 (Tom Jeffries, *University of Wisconsin-Madison*).

Para tentar reduzir ainda mais as concentrações de GVL, foi proposta uma etapa complementar de extração. A ideia do uso da adsorção pode ser vantajosa do ponto de vista energético e pelas condições em que a solução se apresenta, onde há uma concentração baixa de GVL em solução, características condizentes com a adsorção.

Nesse contexto, foi proposta a adsorção de GVL utilizando a resina *amberlite* XAD4, como adsorvente. Nessa etapa foi realizado apenas um teste preliminar para saber a potencialidade da adsorção nesse processo. Deve-se, porém, ter cuidado com a adsorção da glicose (GL) e xilose (XL), que são os produtos de interesse do processo.

Para este estudo prévio, avaliou-se o contato da solução real com o adsorvente XAD4 por 10 *min*, nas condições citadas na Seção 3.4.1 .

Os resultados obtidos neste estudo estão apresentados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6: Resultado da adsorção preliminar com XAD4.

<b>Componentes</b>	Ad1 - 1 $g_{res}$ ( $g_{comp}/L_{sol}$ )	Ad2 - 0,5 $g_{res}$ ( $g_{comp}/L_{sol}$ )	Ad3 - 0,1 $g_{res}$ ( $g_{comp}/L_{sol}$ )
<b>GVL</b>	16,6192	20,4957	25,1581
<b>GL</b>	49,7266	49,8095	49,4978
<b>XL</b>	55,1908	55,2373	54,7344

Em uma simples análise, sem qualquer cálculo, é possível observar que os valores de GVL da Tabela 4.6 são menores que os da Tabela 4.5.

Os valores dos cálculos da capacidade de adsorção da resina no equilíbrio, para ser uma dimensão de quantos gramas de cada componente foram para a fase sólida, estão apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4.7: Concentração de equilíbrio na adsorção preliminar.

Componentes	Ad1	Ad2	Ad3
	$q_{eq}$	$q_{eq}$	$q_{eq}$
	$(g_{comp}/g_{res})$	$(g_{comp}/g_{res})$	$(g_{comp}/g_{res})$
<b>GVL</b>	0,1058	0,1341	0,2043
<b>GL</b>	0,1670	0,3323	1,6926

Os valores na Tabela 4.7 foram obtidos através da Equação 3.1. E foram só calculados para valores para as espécies de GVL e GL. A partir dessa análise foram consideradas apenas as informações de GL e GVL, pois teste com uma levedura “engenheirada” que metaboliza xilose não haviam sido feitos. Os valores da Tabela 4.7 mostram que houve uma adsorção satisfatória de GVL, o que significa que a adsorção pode ser utilizada como um processo auxiliar para a retirada do éster no processo, porém foi possível notar que houve uma grande quantidade de GL adsorvida pela resina XAD4.

#### 4.2.2 Ensaio de adsorventes

Em busca de contornar o problema da adsorção de GL, assunto apresentado na seção anterior, foi proposto um ensaio com diferentes tipos de adsorventes. Os teste foram feitos em 15 *min*, isso para se obter dados prévios de cada adsorvente. A escolha deste tempo foi baseada na etapa da seção anterior, em que foi estudada a adsorção em 10 *min* do adsorvente (XAD4) em contato com a solução. Diferentemente, contudo, para essa etapa, os experimentos foram realizados em condições controladas de temperatura.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados da adsorção de GL e GVL em contato com o adsorvente por 15 *min*.

TABELA 4.8: Valores da média e desvio-padrão dos  $\bar{q}$  em 15 min.

Adsorventes	$\bar{q}$	$\bar{q}$	$\sigma_q$	$\sigma_q$
	( $g_{GL}/g_{res}$ )	( $g_{GVL}/g_{res}$ )	(GL)	(GVL)
<b>Argila</b>	–	0,0007	0,0541	0,0267
<b><math>\alpha</math>-carbono</b>	0,0102	0,1823	0,0661	0,0295
<b>SP850</b>	–	0,2056	0,0094	0,0056
<b>XAD4</b>	–	0,1501	0,0265	0,0092

Os valores das tabelas que contém um – são valores muito baixos que estão no limite do HPLC e realmente são "traços" do componente.

Para a consideração de equilíbrio da adsorção, a solução sintética foi deixada em contato com os adsorventes por um período de 48 h. Os experimentos também foram submetidos a condições controladas. Essa etapa também serviu para uma comparação sobre se o equilíbrio poderia ser alcançado com um tempo curto, com menos de 15 min. Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados dos testes feitos com diferentes adsorventes no equilíbrio.

TABELA 4.9: Valores da média e desvio-padrão dos  $\bar{q}_{eq}$  em 48 h.

Adsorventes	$\bar{q}_{eq}$	$\bar{q}_{eq}$	$\sigma_{q_{eq}}$	$\sigma_{q_{eq}}$
	( $g_{GL}/g_{res}$ )	( $g_{GVL}/g_{res}$ )	(GL)	(GVL)
<b>Argila</b>	-	0,0348	0,0084	0,0046
<b><math>\alpha</math>-carbono</b>	0,0542	0,2029	0,0329	0,0181
<b>SP850</b>	0,0060	0,2528	0,0080	0,0062
<b>XAD4</b>	0,0279	0,2232	0,0235	0,0085

Com os resultados mostrados na Tabela 4.9 foi possível observar quais as quantidade de GL e GVL adsorvidas por cada resina. A resina comercial SP850 alcançou a menor quantidade de GL adsorvida.

Para uma melhor visualização das quantidades adsorvidas de GVL, foi calculada a concentração no equilíbrio pela concentração inicial de GVL da solução. O resultado dos cálculos pode ser visto na Figura 4.2.

Os cálculos foram efetuados com base nas Tabelas 4.8 e 4.9 para avaliar uma “cinética” da adsorção batelada.

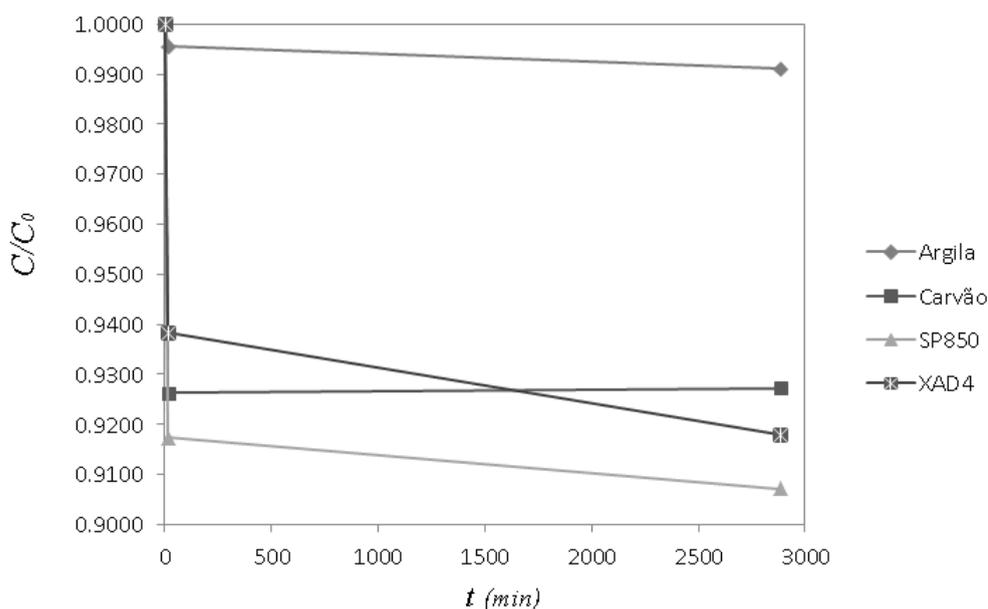


FIGURA 4.2: Quantidades de GVL adsorvido em diferente tipo de resina.

Os resultados mostram que o adsorvente que obtve melhor remoção de GVL da solução foi a resina SP850. E revelaram que o equilíbrio não pode ser alcançado em menos de 15 *min* de contato entre a solução e os adsorventes.

Com base nas informações obtidas tanto na Tabela 4.9, quanto na Figura 4.2, foi possível notar que o adsorvente que apresentou as melhores respostas, tanto na adsorção de GVL quanto na adsorção de GL. Em condições do processo, o melhor foi o adsorvente Sepabeads SP850.

### 4.2.3 Obtenção das condições ótimas experimentais

Em busca de melhor rendimento de adsorção foram avaliados os fatores  $pH$  e temperatura ( $T$ ). Para fazer a análise foi utilizado o delineamento composto central rotacional (DCCR) e, como base, utilizaram-se informações contidas no trabalho de Lin *et al.* (2012), que fizeram um estudo sobre a produção de etanol com *saccharomyces cerevisiae* metabolizando glicose. A principal informação retirada do trabalho foi o  $pH$ , pois no trabalho foi analisada a melhoria da produção de etanol variando temperatura e  $pH$ . Os autores concluíram que o  $pH$  da solução deve ser mantido entre 4-5 para obter uma melhor conversão de etanol no processo fermentativo.

A proposta dessa avaliação teve o propósito de saber se seria necessário neutralizar a solução para um maior rendimento de adsorção. Como a solução vem dos extratores com um  $pH$  próximo de 1 ( $\pm 0,1$ ) e é feita uma neutralização para ser enviada aos fermentadores, saber em qual período é melhor a solução ser neutralizada - antes ou após a etapa de adsorção - é uma questão importante para o processo, visto que as colunas de adsorção ficam entre estas duas etapas do processo.

Com base nessa análise foram escolhidos os valores de  $pH$  avaliados no planejamento deste trabalho. Aqui, foram consideradas as variações de  $pH$  na saída do terceiro extrator (Extração com  $CO_2$ ) até o maior valor citado em Lin *et al.* (2012).

Quanto à temperatura, foram escolhidas temperaturas próximas à temperatura ambiente ( $\approx 298,15 K$ ) até uma temperatura de  $323,15 K$ .

Assim, no planejamento experimental foi colocada a solução sintética de GL/GVL/água (baseada no processo) de acordo com o planejamento da Tabela 4.10. Para tal, o planejamento foi realizado com quintuplicata no ponto central.

TABELA 4.10: Planejamento DCCR

Fatores	$-\bar{\alpha}$	-1	0	+1	$+\bar{\alpha}$
	(-1,41)				(1,41)
<b>pH</b>	0,89	1,5	3,0	4,35	5,0
<b>Temperatura (K)</b>	298,15	302,15	311,15	319,15	323,15

A Tabela 4.11 mostra os resultados dos experimentos feitos baseados na Tabela 4.10 do planejamento.

TABELA 4.11: Resposta dos experimentos no planejamento DCCR em 48 h.

nº do experimento	pH	Temperatura (K)	$q_{eq}$ ( $g_{GVL}/g_{res}$ )
1	1,50	302,15	0,3133
2	1,50	319,15	0,2949
3	4,35	302,15	0,1919
4	4,35	319,15	0,2547
5	0,89	311,15	0,3096
6	5,00	311,15	0,2428
7	3,00	298,15	0,2788
8	3,00	323,15	0,2649
9	3,00	311,15	0,2620
10	3,00	311,15	0,2069
11	3,00	311,15	0,2564
12	3,00	311,15	0,2533
13	3,00	311,15	0,2203

Com esses dados foi possível obter uma resposta das melhores condições para a adsorção, porém faz-se a análise da superfície-resposta para obter um valor ótimo estatístico dentro dos limites impostos do planejamento.

A Tabela 4.12 mostra a estimativa dos efeitos das variáveis às interações entre si.

TABELA 4.12: Efeito e coeficiente de regressão no intervalo de 95%.

Variável	Efeito	Erro-padrão	p-valor	Coeficiente
Intercepto	0,2408	0,1021	0,0000	0,2408
pH (L)	-0,0666	0,0161	0,0044	-0,0333
pH (Q)	0,0319	0,0173	0,1077	0,0159
Temperatura (L)	0,0048	0,0150	0,7690	0,0024
Temperatura (Q)	0,0254	0,0163	0,1629	0,0127
(L) / (Q)	0,0405	0,0227	0,1183	0,0202

Nesse planejamento foi considerada a significância de 95%. A adsorção do GVL na resina SP850, na faixa analisada, se mostrou complexa para ser avaliada em um modelo quadrático. Assim, pôde-se obter um modelo de ajuste moderadamente preciso com o  $R^2 = 0,7764$  para representar a adsorção, nas condições de  $pH$  e  $T$  avaliadas.

Através da Tabela 4.12 foi proposto um modelo empírico para descrever a adsorção nas condições avaliadas. O modelo empírico é representado pela seguinte equação:

$$q_{eq} = 0,2408 + 0,0024 T + 0,0127 T^2 - 0,0333 pH + 0,0159 pH^2 + 0,0202 T pH \quad (4.1)$$

Para se verificar a validade do modelo (Equação 4.1) foi feita a análise do teste de *Fisher*, que é avaliado através dos valores de  $F$ . Quando o valor do  $F$  obtido no planejamento for maior que o  $F$  tabelado, o modelo é válido e se ajusta satisfatoriamente

aos dados experimentais. Os valores para o teste de **Fisher** foram obtidos através da Tabela Anova, mostrada na Tabela 4.13.

TABELA 4.13: Tabela Anova

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calc}$	$F_{tab}$
pH (linear)	0,0083	1	0,0083	11,4060	4,8440
erro	0,0080	11	0,0080		
Total	0,0162	12			

O valor tabelado do limite unilateral da distribuição  $F$  de *Fischer*, o  $F$  calculado ( $F_{calc}$ ) tem um valor maior que o valor de  $F$  tabelado  $F_{tab}$ . Isso significa que a regressão é significativa a um nível com 95% de confiança.

A Figura 4.3 mostra a distribuição dos resíduos em função dos valores preditos pelo modelo do planejamento. Com essa informação é permitido investigar as condições dos erros experimentais.

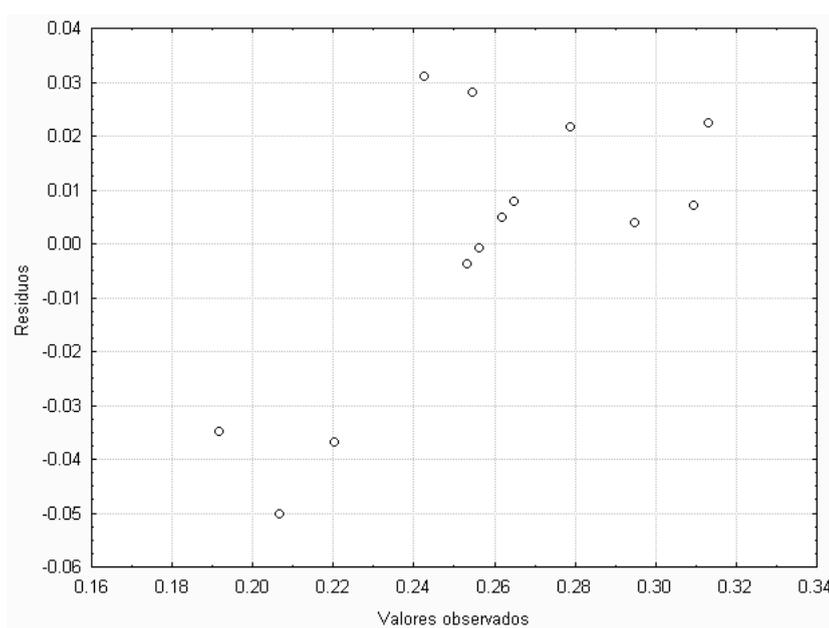


FIGURA 4.3: Distribuição dos resíduos em função dos valores preditos pelo modelo.

A distribuição aleatória dos pontos ao redor de zero, no eixo dos resíduos, mostra que o modelo ajustado não segue uma tendência, ou seja, não há a necessidade de um ajuste de maior ordem. A partir da avaliação e resultados obtidos, foi possível produzir a superfície-resposta. A Figura 4.4 mostra a superfície-resposta por ângulos diferentes para uma melhor visualização dos efeitos.

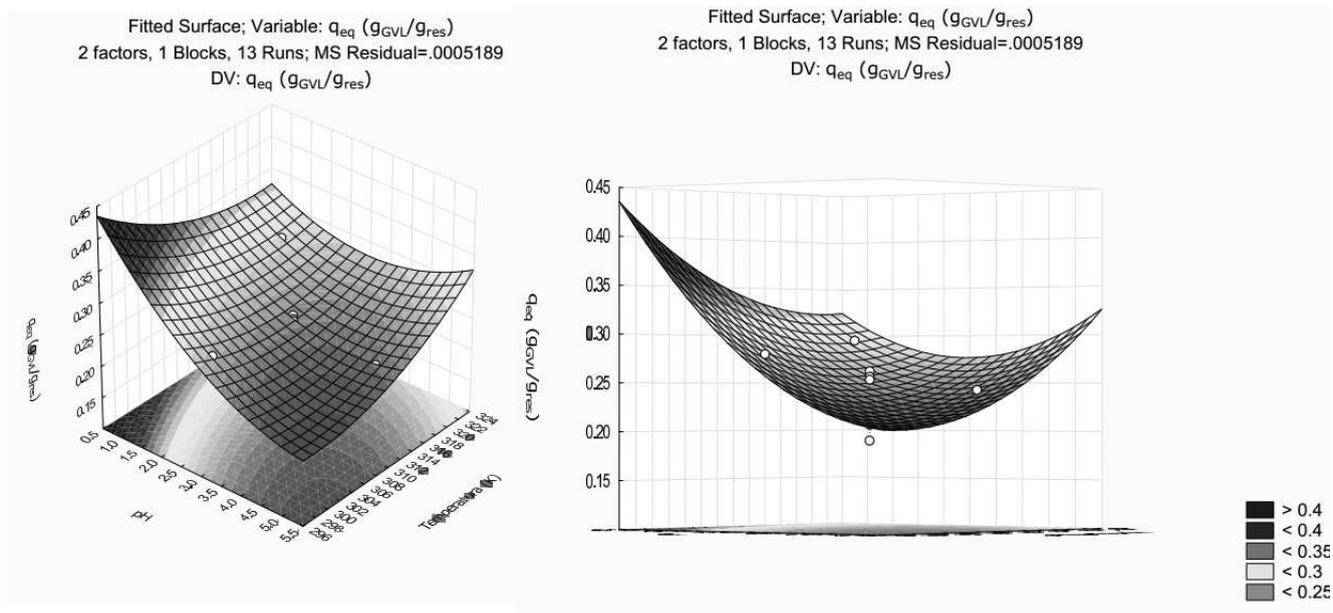


FIGURA 4.4: Superfície de resposta do planejamento DCCR (3D).

A superfície-resposta pode ser calculada através da Equação 4.1, porém não foram todos os coeficientes significativos nesses experimentos. Assim, fez-se necessária uma análise através do diagrama de Pareto, avaliado no intervalo de 95% de confiança. A Figura 4.5 mostra o diagrama de Pareto, que corresponde aos fatores significantes para a adsorção.

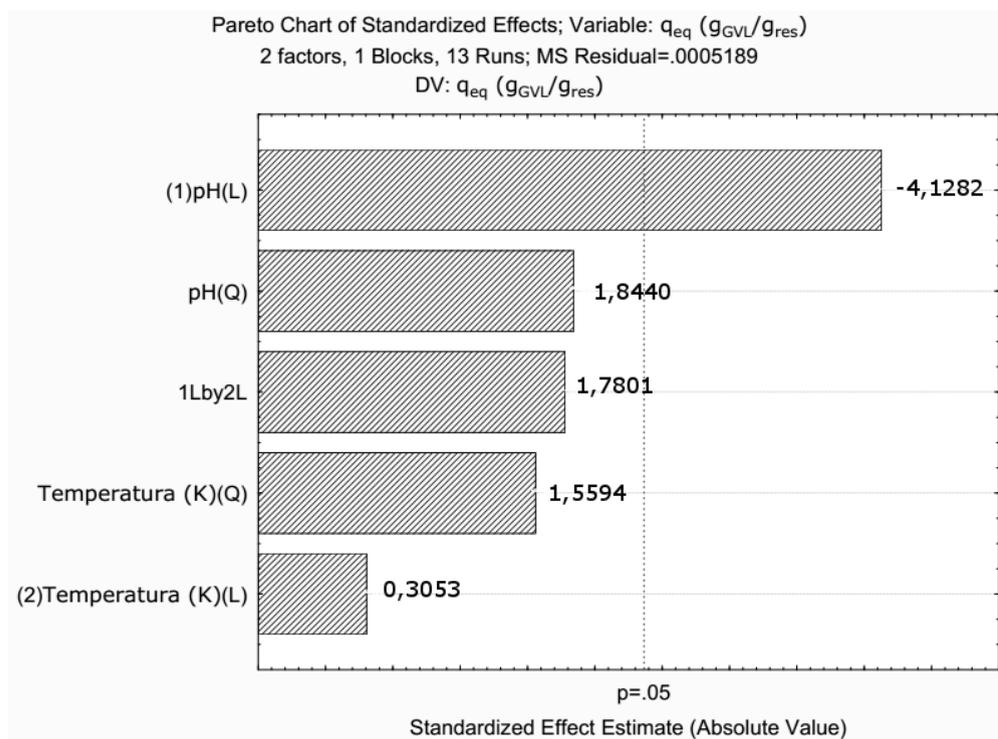


FIGURA 4.5: Gráfico Pareto das significâncias do DCCR.

Como foi possível observar, os valores de  $T$  são não significativos para o sistema estudado. Isto é, somente o  $pH$  tem influência na adsorção com a resina Sepabeads SP 850, para um intervalo de 95% de confiança.

Dessa forma, se o processo for operado dentro dessas condições, pode ser considerado vantajoso do ponto de vista econômico, pois não seria necessário haver gastos de energia para elevar  $T$  para um aumento do rendimento da adsorção, visto que a variação de  $T$  não é significativa.

Assim, a Equação 4.1 pode ser reduzida ao índice significativo para este estudo, ou seja, o  $pH$  em que resulta na Equação 4.2.

$$q_{eq} = 0,2408 - 0,0333 pH \tag{4.2}$$

Na Equação 4.2, a variável  $pH$  encontra-se codificada em fatores e se faz necessário o uso da Tabela 4.10 para identificá-los. Com a otimização da Equação 4.2,

maximizando-se o valor de  $q_{eq}$ , foram obtidos os pontos ótimos contidos na Tabela 4.14.

TABELA 4.14: Condições ótimas obtidas pelo modelo.

	Fator	Valor
$pH$	-1,41	0,89
$T$	-	-

Para encontrar o valor máximo de  $q_{eq}$  foram utilizados os limites inferior  $-\bar{\alpha}$  e superior  $\bar{\alpha}$  apresentados anteriormente na Tabela 4.10.

#### 4.2.4 Adsorção com colunas de leito fixo

As análises de adsorção em coluna de leito fixo foram realizadas com oito colunas. A resina utilizada foi a Sepabeads SP 850. Os valores da concentração na alimentação estão apresentados na Tabela 4.15. Todos os dados, assim como os dados presentes na Tabela, foram analisados por HPLC, como mostrado na Seção 3.2. Todas as colunas foram operadas a uma vazão de  $Q = 1,7\text{cm}^3/\text{min}$ .

TABELA 4.15: Parâmetros operacionais de cada coluna.

Coluna	$C_{GVL}$ ( $\text{g.L}^{-1}$ )	$C_{GL}$ ( $\text{g.L}^{-1}$ )	altura da coluna ( $\text{cm}$ )	Massa da resina ( $\text{g}$ )
1	25,0820	65,0086	12,20	1,6204
2	25,7328	68,5588	18,30	2,4562
3	30,8451	68,3284	6,70	0,8807
4	37,7645	68,8216	18,30	2,4341
5	31,5998	68,2184	18,30	2,4204
6	16,7708	66,4285	18,30	2,4400
7	9,0664	66,3652	18,30	2,4109
8	4,6283	67,6414	18,30	2,3900

TABELA 4.16: Condições operacionais do leito.

$\bar{V}_v$ ( $cm^3$ )	$\bar{V}_L$ ( $cm^3$ )	Porosidade ( $\bar{\epsilon}$ )
1,6396	7,4508	0,22

Os resultados se mostram coerentes com os encontrados por Lee (2003), ou seja, 0,232 a 0,331 para resinas comerciais de troca iônica, onde o tamanho médio é de 750  $\mu m$ , sendo que o tamanho da SP850 é de 500  $\mu m$ . Ou mesmo os resultados foram coerentes com Valverde *et al.* (2004), que utilizaram a resina amberlite IR-20 com diâmetro médio de 750  $\mu m$  e obtiveram uma porosidade de 0,31.

Por se tratar de uma solução com mais de um componente orgânico, houve a preocupação de as espécies competirem. O fenômeno de adsorção competitiva é muito frequente nos casos de haverem dois ou mais adsorbatos em solução. Trabalhos como os de Kleinübing *et al.* (2012), Kratochvil e Volesky (2000), Lin *et al.* (2015) e Sulaymon e Ahmed (2007) estudaram esse comportamento na adsorção.

Nas Tabelas 4.8 e 4.9 foi possível obter resultados prévios do comportamento competitivo das espécies, porém somente com o estudo da cinética ou das curvas de ruptura foi possível se confirmar tal comportamento.

Na Figura 4.6 são mostrados os resultados da adsorção de glicose pela resina SP 850, realizada com a solução sintética contendo GVL+GL em solução. Na Figura, porém, são apresentados apenas os resultados para a glicose, pois os dados com o GVL foram omitidos. Esses experimentos são os referentes às colunas 1, 2 e 3.

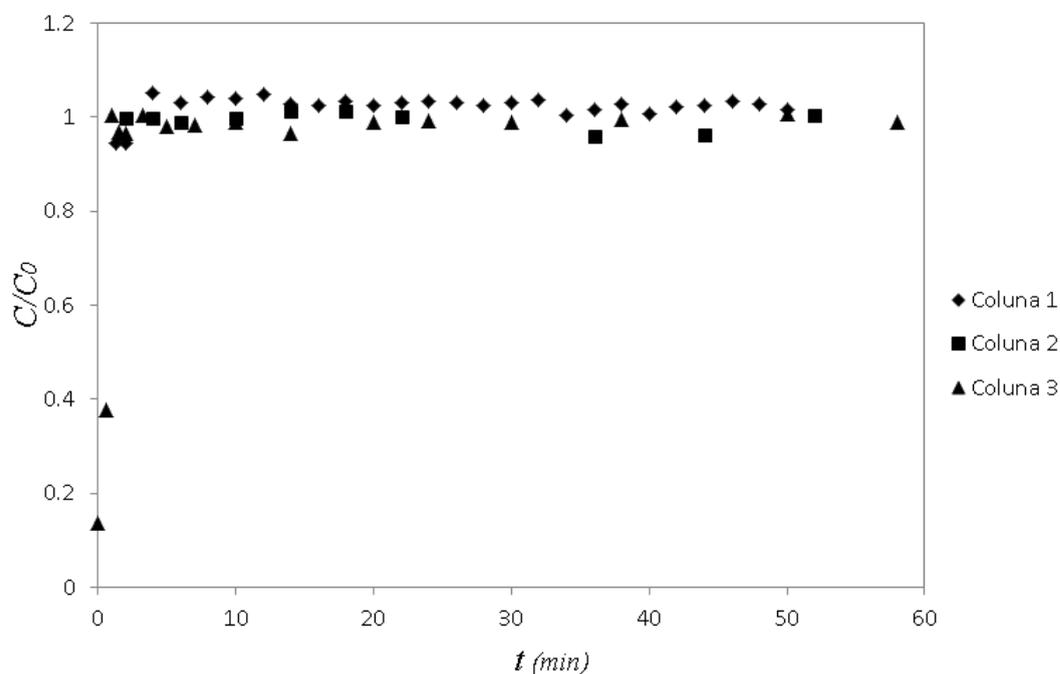


FIGURA 4.6: Adsorção de Glicose na resina SP850.

Mesmo os experimentos não apresentando isotermas competitivas, optou-se por trabalhar, em todas as colunas, com as espécies glicose e  $\gamma$ -valerolactona -porém nos modelos matemáticos foi considerada apenas a adsorção monocomponente do GVL.

A resina XAD4 adsorveu uma quantidade maior de glicose que a SP850, como pôde ser visto na etapa preliminar de adsorção já apresentada na Seção 4.2.1. No trabalho de Trindade-Junior *et al.* (2015) foi apresentado um estudo em que foi feito uso da resina XAD4 para adsorver glicose.

Através da Equação 2.9 foi calculada a capacidade de adsorção de cada coluna. Os resultados são mostrados na Tabela 4.17.

TABELA 4.17: Resultados da capacidade de adsorção.

Coluna	$C_f$	$q^*$
4	37,7645	0,3795
5	31,5998	0,3282
2	25,7318	0,2435
6	16,7708	0,1895
7	9,0664	0,0983
8	4,6283	0,0720

Os dados experimentais foram correlacionados com as equações das isotermas Henry, Freundlich, Langmuir, Toth e SIPS. A Figura 4.7 apresenta as curvas da correlação de cada isoterma comparadas com os resultados experimentais.

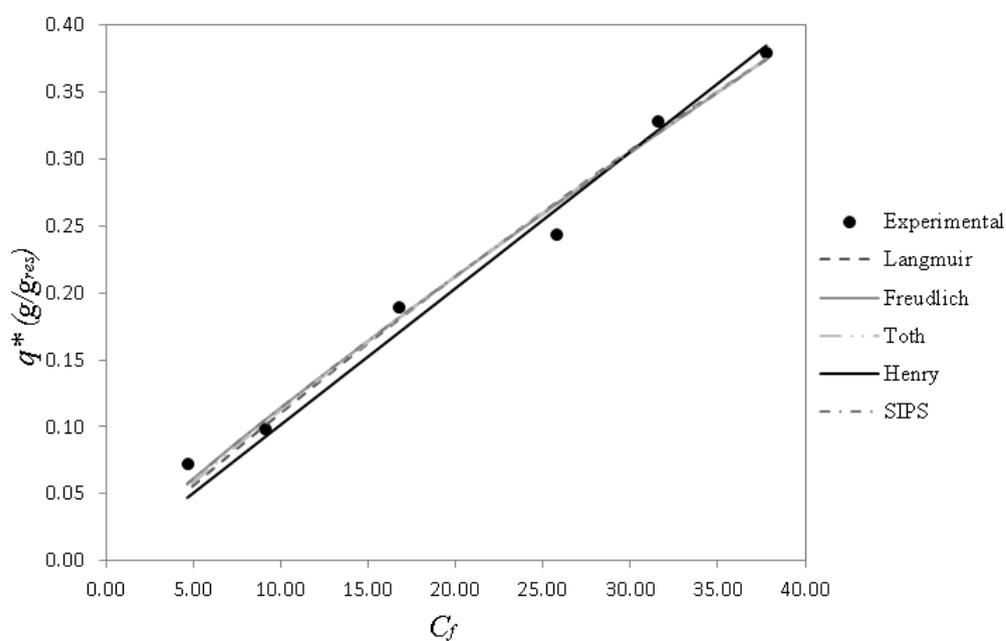


FIGURA 4.7: Isoterma calculada comparada com a experimental.

Com o método gráfico não é possível identificar qual isoterma obteve o melhor ajuste. Assim, os resultados dos parâmetros de cada isoterma junto aos coeficientes

de determinação das curvas ( $R^2$ ) foram apresentados na Tabela 4.17.

TABELA 4.18: Resultado dos parâmetros calculados das isotermas.

Modelo	Parâmetros dos modelos			$R^2$
	$K$			
Henry	0,0102			0,9904
	$K$	$n$		
Freudlich	0,0147	1,1226		0,9881
	$q_m$	$b$		
Langmuir	2,6366	0,0044		0,9871
	$q_m$	$K_T$	$n$	
Toth	32,7630	37,0887	0,4626	0,9874
	$q_m$	$K_S$	$ms$	
SIPS	19,2362	0,0008	0,9007	0,9879

Segundo o coeficiente de determinação de cada curva, o resultado que obteve o valor mais próximo à unidade foi a isoterma de Henry.

Isso não garante que o comportamento da isoterma seja linear, pois as concentrações utilizadas nos experimentos são caracterizadas pela parte inicial de uma isoterma. O melhor ajuste, contudo, foi obtido pela isoterma de Henry.

#### 4.2.5 Modelagem das colunas de leito fixo

Para o uso do modelo LDF foi necessário o cálculo da dispersão axial, cálculo para o qual foi utilizada a Equação 3.3, porém para a determinação dos valores da

dispersão axial por essa equação é necessário o valor do coeficiente de difusão mássica do GVL em água, cujos valores não foram encontrados na literatura. Optou-se pela utilização do método de contribuição de grupos (HAYDUK-MINHAS) para estimá-los, porém para utilizar a Equação 3.4 é necessário conhecer os valores dos coeficientes de atividade. Assim, foi considerado que o comportamento de mistura das espécies é linear e calculado por uma simples regra de mistura, como dado pela Equação 3.5.

Os resultados obtidos de difusividade mássica e dispersão axial em cada concentração estão presentes na Tabela 4.19.

TABELA 4.19: Coeficiente de difusão mássica e dispersão axial.

Colunas	$D_{AB} = D_{GVL H_2O}$ $cm^2/min$	$D_L$ $cm^2/min$
4	5,36E-04	0,2996
5	5,30E-04	0,2976
1, 2 e 3	5,25E-04	0,2956
6	5,16E-04	0,2923
7	5,07E-04	0,2892
8	5,02E-04	0,2874

Como o modelo de isoterma que obteve melhor aproximação foi o modelo de Henry, esse modelo foi utilizado em conjunto com o modelo LDF. Assim, o modelo se caracteriza por um modelo LDF-Henry. Na Figura 4.8 são mostradas todas as simulações com as colunas de máxima altura deste trabalho.

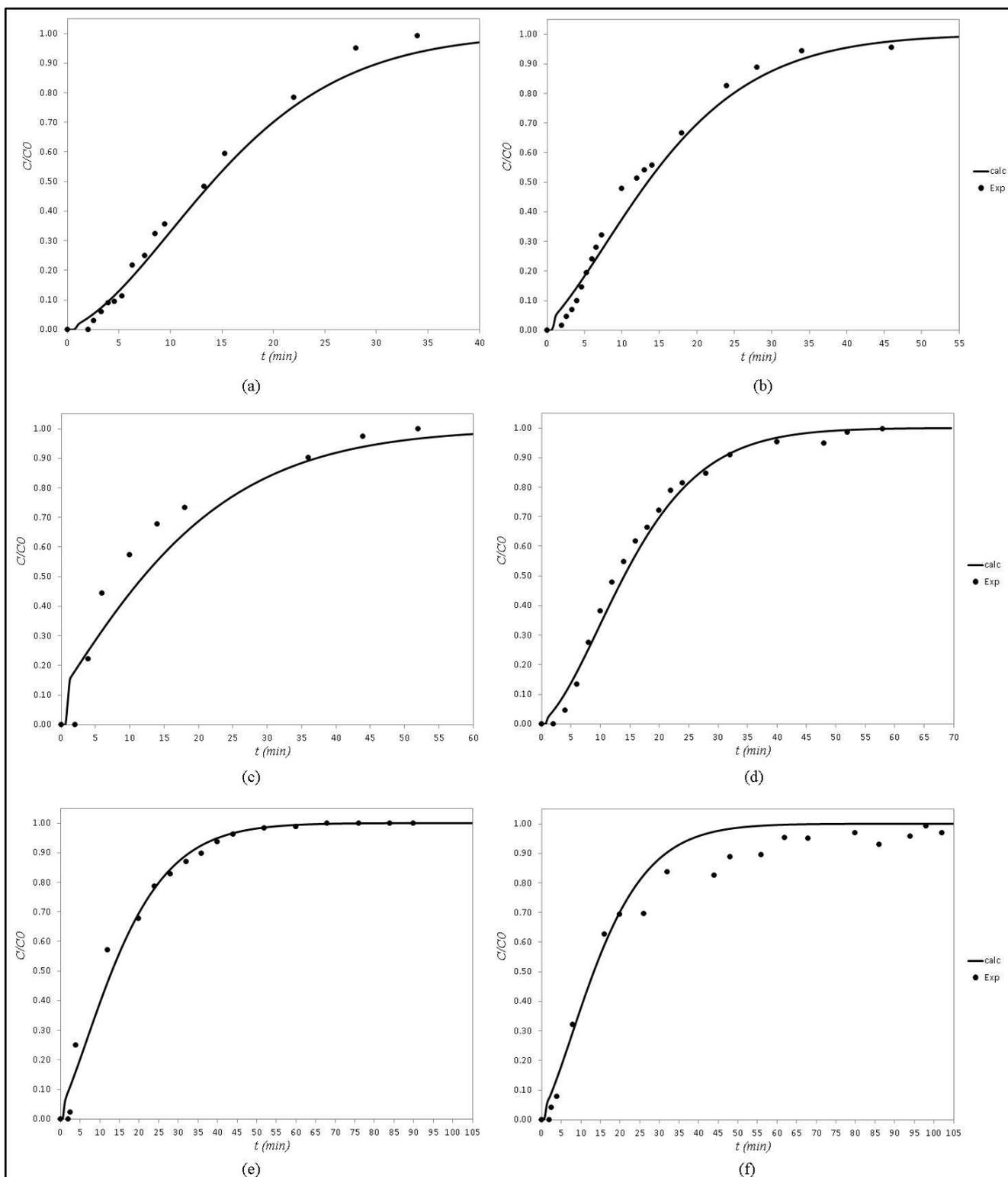


FIGURA 4.8: Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de LDF-Henry:(a) coluna 4 -  $C^f = 37,7645(g/L)$ ; (b) coluna 5 -  $C^f = 31,5998(g/L)$ ; (c) coluna 2 -  $C^f = 25,7328(g/L)$ ; (d)coluna 6 -  $C^f = 16,7708(g/L)$ ; (e) coluna 7 -  $C^f = 9,0664(g/L)$ ; (f) coluna 8 -  $C^f = 4,6283(g/L)$ , com  $Z = 18,3(cm)$

Como pode ser visto, as simulações apresentaram resultados satisfatórios. Os dados de glicose nessa coluna foram desprezados pelo fato da não adsorção da mesma, porém todos os experimentos foram feitos com a presença de glicose em solução. As colunas 2 e 6 foram feitas em duplicata e o maior desvio-padrão experimental de  $C/C_0$  foi  $\sigma = 0.0155$  dos experimentos.

A Figura 4.9 mostra as simulações do modelo LDF-Henry para as colunas 1 e 3.

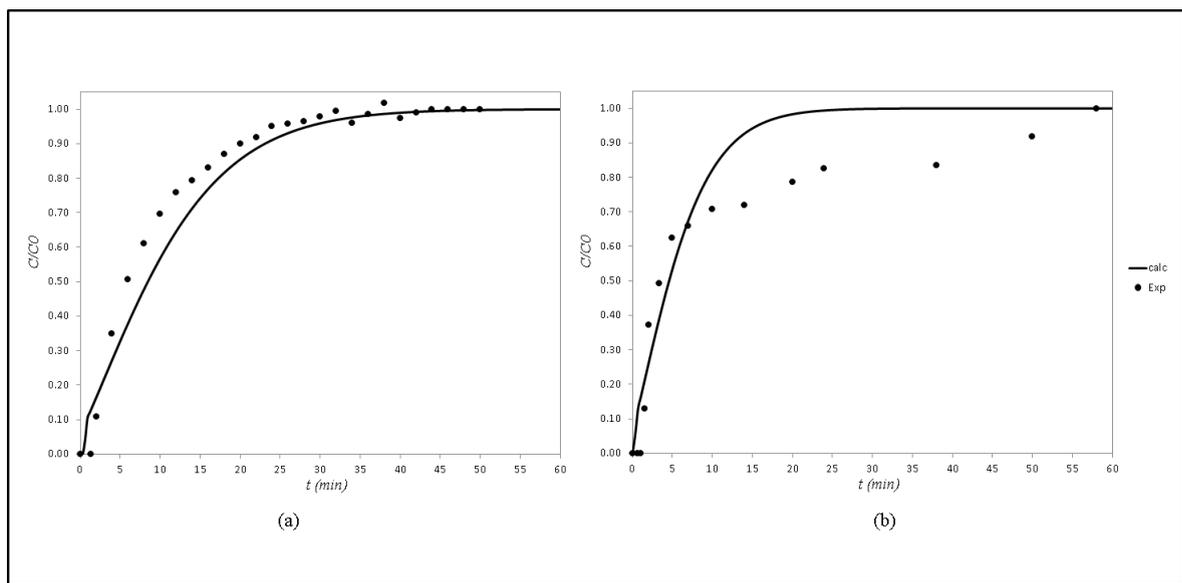


FIGURA 4.9: Curva de ruptura experimental e simulada pelo Modelo de LDF-Henry: (a) coluna 1 -  $C^f = 25,0815(g/L)$  -  $Z = 12,2(cm)$  ; (b) coluna 3 -  $C^f = 30,8451(g/L)$  -  $Z = 6,7(cm)$ .

Nas colunas 1 e 3 foram utilizados os dados experimentais dessas colunas e da constante de Henry foi utilizado o valor da Tabela 4.18, baseado nas colunas 2, 4, 5, 6, 7 e 8.

TABELA 4.20: Capacidade de adsorção das colunas 1 e 3.

Coluna	$q^*$	$q_{eq}$
1	0,2331	0,2558
3	0,7711	0,3146

O ajuste da coluna 3 sofreu influência da curva de ruptura experimental, como pôde ser visto na Tabela 4.20, com a capacidade de adsorção da coluna muito maior que a prevista pela isoterma de Henry.

A Tabela 4.21 mostra os valores do coeficiente de transferência de massa intrapartícula ( $K_s$ ) resultantes do da simulação.

TABELA 4.21: Coeficiente de transferência de massa intrapartícula.

Coluna	$C^f$ (g/L)	$K_s$
4	37,7645	0,2877
5	31,5998	0,2159
3	30,8451	0,4459
2	25,7318	0,1310
1	25,0815	0,2472
6	16,7708	0,2723
7	9,0664	0,1968
8	4,6283	0,2234

#### 4.2.6 *Bed Depth Service Time (BDST)*

Os valores de concentração de GVL para uma satisfatória atividade da levedura na produção de etanol ainda é objeto de estudo, porém neste trabalho foram consideradas as concentrações de GVL em solução citada na Tabela 4.6 adsorvida com 1 g de resina contida na Seção 4.2.1, como ponto de partida. Outras quantidades também foram consideradas, como os pontos de ruptura em 10% e 50% da razão  $C/C_0$ . Essas estimativas também são encontradas em trabalhos como os de Netpradit *et al.* (2004) e Liu e Sun (2012). A Figura 4.11 mostra as curvas de ruptura das colunas 1, 2 e 3 - colunas em que foram variadas as alturas do leito, mas mantidas as condições de operação como a vazão ( $Q$ ) e a composição da solução.

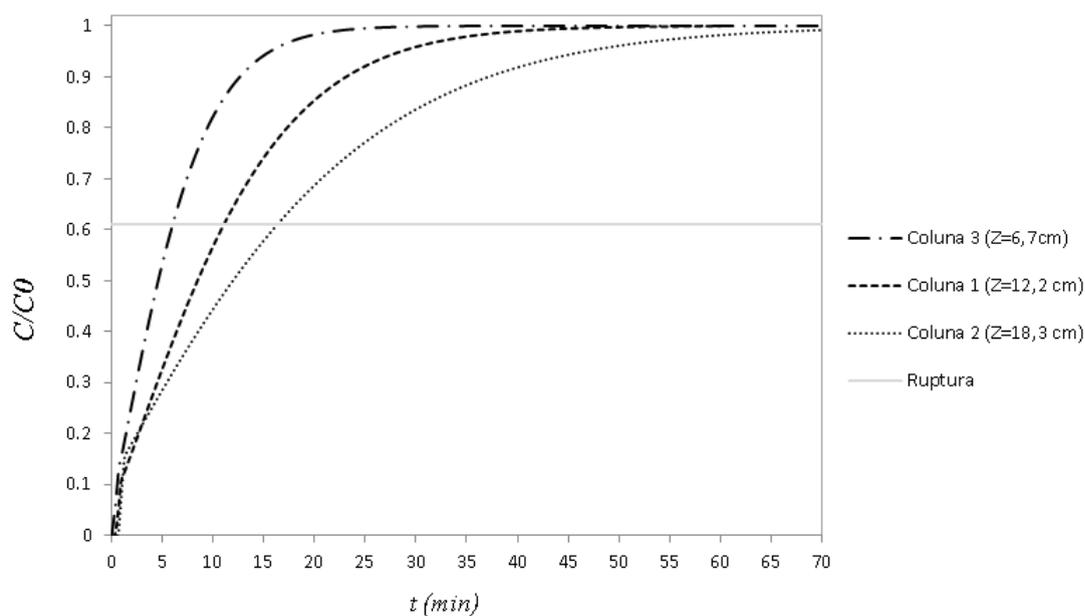


FIGURA 4.10: Consideração da curva de ruptura.

Como é possível observar na figura, para essa etapa do trabalho não foram utilizados os dados experimentais dessas colunas, e sim a simulação das colunas obtidas na seção anterior deste trabalho. A linha pontilhada representa o ponto de ruptura da coluna que está localizado em 61,1%. A partir desses pontos foi possível se extrair o tempo que cada coluna exigiu para atingi-lo. Para o cálculo do BDST, além dos tempos no ponto de ruptura, foram utilizados os parâmetros mostrados na Tabela 4.24.

TABELA 4.22: Parâmetros para o cálculo do BDST.

Parâmetro	Valor	Unidade
Vazão (Q)	1,7000	$cm^3/min$
Concentração de entrada média ( $\bar{C}_0 = \bar{C}^f$ )	0,0272	$g/cm^3$
Área Transversal ( $A_t$ )	0,4072	$cm^2$
Velocidade de fluxo linear média ( $u_0$ )	4,1754	$cm/min$
Densidade do leito ( $\bar{\rho}_l$ )	0,3262	$g/cm^3$

Com esses valores foi possível determinar as equações para o cálculo dos parâmetros de BDST.

A Figura 4.11 mostra as linhas de tendência de cada BDST para as colunas 1, 2 e 3, nos pontos de ruptura estudados.

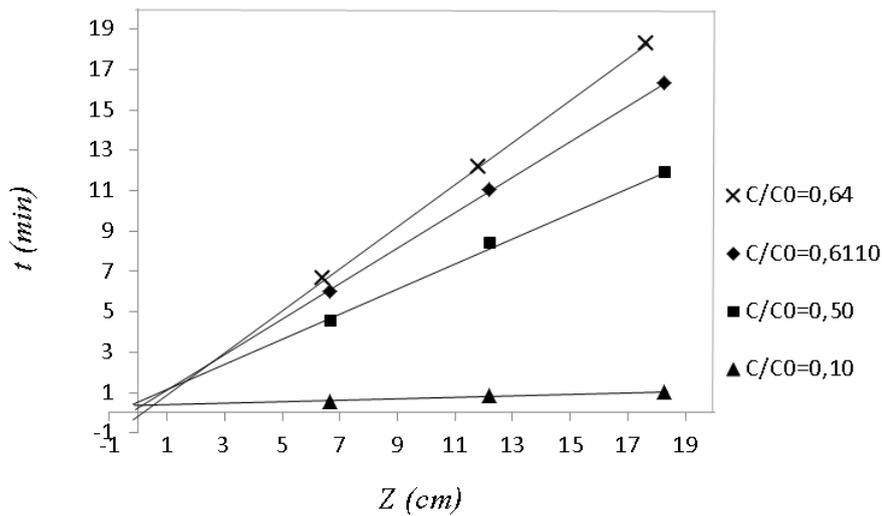


FIGURA 4.11: Variação do tempo de serviço da coluna com altura do leito.

A Tabela 4.23 apresenta os valores dos parâmetros do BDST junto às equações obtidas através da Figura 4.11.

TABELA 4.23: Equações para o tempo de serviço.

Ponto de ruptura	Equação	$R^2$	$N_0$ ( $g/cm^3$ )	$K$ ( $cm^3/g.min$ )
0,6400	$t_b = 0,9672 Z - 0,0185$	0,9999	0,1099	1142,59
0,6110	$t_b = 0,8909 Z + 0,0953$	0,9997	0,1013	–
0,5000	$t_b = 0,6339 Z + 0,4592$	0,9964	0,0720	–
0,1000	$t_b = 0,0415 Z + 0,3099$	0,9529	0,0047	–

Os pontos calculados nos ponto de ruptura de 61%, 50% e 10% apresentam a interseção do eixo das ordenadas em valores positivos, o que viola a teoria de Bohard-Adams (SILVA, 2012). O ponto de ruptura de 64% é o menor valor para que o coeficiente linear da reta seja um valor negativo.

Ao se utilizar a Equação 2.8 com os valores de coeficiente angular da Tabela 4.23 foi possível calcular a quantidade requerida de resina para cada ponto de ruptura das colunas. Os resultados obtidos por essa relação são apresentados na Tabela 4.24.

TABELA 4.24: Quantidade de resina para o tempo de serviço.

Ponto de ruptura	Quantidade de resina (QR) ( $g_{res}/min$ )
0,6400	0,3373
0,6110	0,3662
0,5000	0,5146
0,1000	7,8607

Nas condições operacionais dos experimentos, se for utilizado o cálculo para uma curva de ruptura de 50%, apenas 0,5146 g de resina Sepabeads SP 850 é necessária para operar a coluna por unidade de tempo ( $min$ ). Se se tomar esse resultado como exemplo, é possível determinar a quantidade de resina para operação em 60  $min$  que é de 30,876 g. Os resultados podem ser relacionados com a alteração da vazão ao modificar o fluxo linear ( $u$ ). Dessa forma, foi possível se determinar os parâmetros para modelagem e de dimensionamento de colunas de adsorção de leito fixo.

### 4.3 Dados de equilíbrio de fases

Nesta seção estão presentes os resultados obtidos nas misturas binária e ternária de água+GVL+etanol e os dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura dos três componentes.

### 4.3.1 Dados de mistura

A não disponibilidade de dados de mistura das três espécies contidas neste trabalho causou incertezas quanto à miscibilidade das espécies entre si. O  $\gamma$ -valerolactona, sendo um éster, pode apresentar a formação de uma ou mais fases em sistemas contendo GVL+etanol ou GVL+etanol+água.

Sabe-se que a solubilidade de GVL em água é alta (Royal *et al.* ( ) 2015), contudo, a solubilidade do éster em etanol era desconhecida.

Isso pode ser um inconveniente quando se pretendem coletar dados experimentais ou mesmo simular processos contendo esses componente, visto que trabalhos como o de Follegatti-Romero *et al.* (2010) e o de Follegatti-Romero *et al.* (2012) apresentaram misturas de ésteres com etanol e água, em que as misturas formaram duas fases líquidas. Nessas circunstâncias, era de desconhecimento a real solubilidade, tanto do GVL no etanol, quanto da mistura dos componentes água+GVL+etanol.

Com o propósito de verificar a miscibilidade das espécies foram, então, feitas soluções contendo mistura dos componentes água, etanol e  $\gamma$ -valerolactona.

Para as misturas binárias foi medido o índice de refração em cada composição em três temperaturas (293,15, 313,15 e 333,15 K). A Tabela 4.25 apresenta os resultados obtidos para as misturas de água e GVL em diferentes composições para a temperatura de 293,15 K.

TABELA 4.25: Índices de refração para o sistema GVL+Água

$w_{GVL}$	$w_{H_2O}$	293,15 K	
		IR	$\sigma$
1,0000	0,0000	1,4323	0,0003
0,9790	0,0210	1,4305	0,0000
0,9564	0,0436	1,4287	0,0003
0,9267	0,0733	1,4267	0,0003
0,8925	0,1075	1,4243	0,0003
0,8457	0,1543	1,4205	0,0009
0,7868	0,2132	1,4143	0,0003
0,7037	0,2963	1,4062	0,0003
0,5801	0,4199	1,3893	0,0003
0,3811	0,6189	1,3727	0,0014
0,2265	0,7735	1,3570	0,0005
0,1254	0,8746	1,3465	0,0000
0,0000	1,0000	1,3333	0,0003

Os valores apresentados na Tabela 4.25 também foram representados de forma gráfica para poder gerar uma equação linear de representação dos dados:

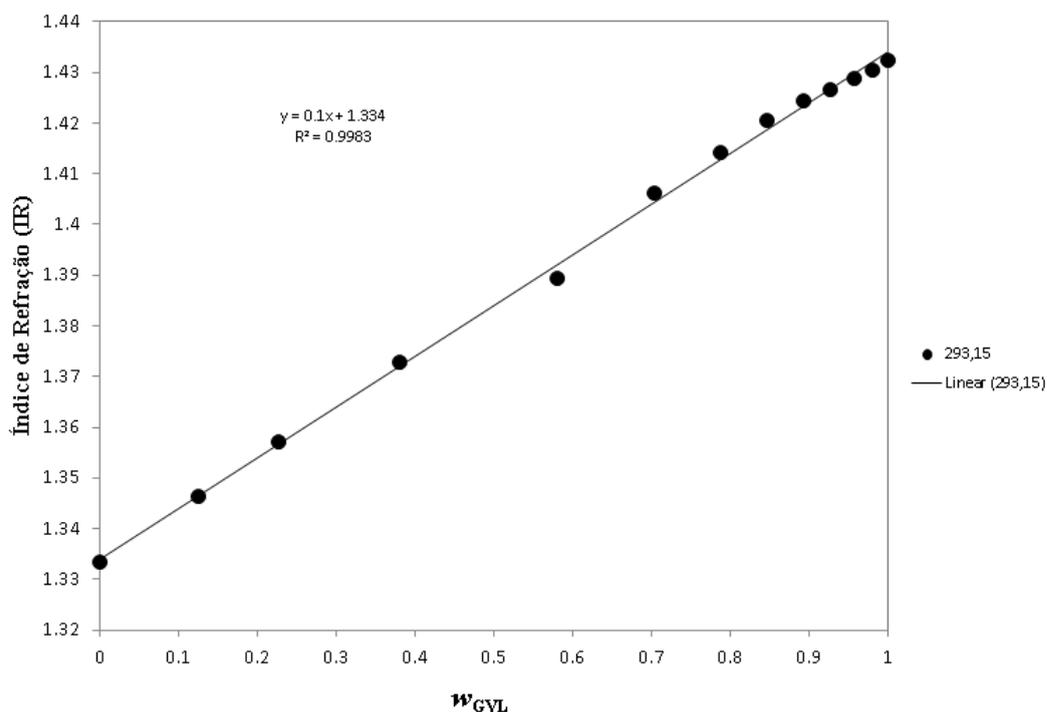


FIGURA 4.12: Índice de refração de Água-GVL.

A Equação 4.3 representa a equação que correlaciona os dados experimentais do sistema binário água/GVL.

$$IR_{ag} = 0,1 w_{GVL} + 1,334 \quad (4.3)$$

na qual,  $IR_{ag}$  é o valor do índice de refração da mistura água+GVL ( $nD$ ) e  $w_{GVL}$  é a composição mássica de GVL na mistura.

Na Tabela 4.26 foram apresentados os resultados de índice de refração obtidos para as misturas de etanol e GVL em diferentes composições para a temperatura de 293,15 K.

TABELA 4.26: Índices de refração para o sistema GVL+etanol

$w_{GVL}$	$w_{Et}$	293,15 K	
		IR	$\sigma$
1,0000	0,0000	1,4323	0,0003
0,9511	0,0489	1,4283	0,0003
0,8973	0,1027	1,4240	0,0000
0,8344	0,1656	1,4203	0,0012
0,7650	0,2350	1,4155	0,0000
0,6857	0,3143	1,4102	0,0008
0,5918	0,4082	1,4017	0,0008
0,4823	0,5177	1,3937	0,0006
0,3516	0,6484	1,3837	0,0003
0,1953	0,8047	1,3748	0,0007
0,0000	1,0000	1,3618	0,0003

Os dados da Tabela 4.26 foram representados na Figura A.2 para avaliar a linha de tendência e obter a equação linear de correlação de dados.

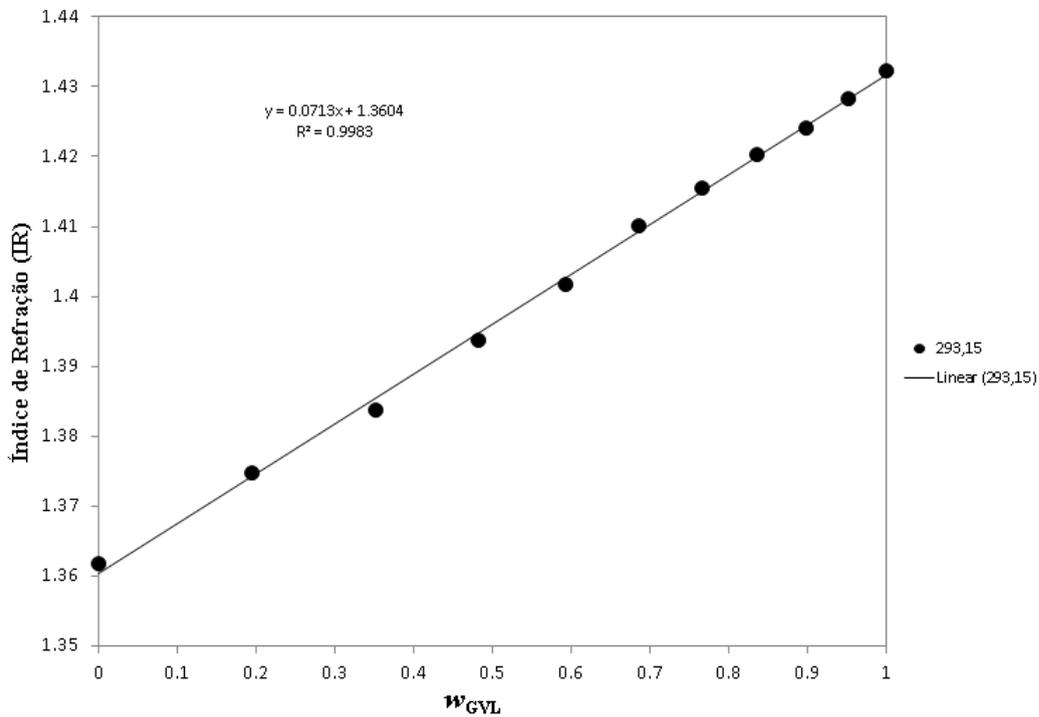


FIGURA 4.13: Índice de refração de etanol-GVL.

A Equação 4.4 representa a equação que correlaciona os dados experimentais do sistema binário etanol/GVL.

$$IR_{eg} = 0,0713 w_{GVL} + 1,3604 \quad (4.4)$$

em que o  $IR_{eg}$  é o valor do índice de refração da mistura etanol+GVL ( $n_D$ ).

Os valores de índice de refração para água pura nas três temperaturas estudadas reproduziram os dados obtidos em Harvey *et al.* (1998) e em Nist (2015). Para o etanol puro a 20 °C, o resultado obtido no experimento foi o mesmo encontrado em Bolz (1973). E, para o  $\gamma$ -valerolactona puro a 20 °C, o resultado está entre aos valores citado em Burdock (2009), que podem variar de 1,431 a 1,434.

A linearidade dos pontos experimentais de mistura mostra que as espécies que compõem o sistema são completamente miscíveis.

Os valores de índice de refração, bem como as equações lineares dos dados para as três temperaturas podem ser encontradas no Apêndice A.

Na Tabela 4.27 foram apresentadas as frações molares das três misturas ternárias de água+etanol+GVL.

TABELA 4.27: Misturas ternárias de água+etanol+GVL

$x_{H_2O}$	$x_{et}$	$x_{GVL}$
0,5710	0,2234	0,2056
0,4553	0,0689	0,4758
0,5880	0,3062	0,1058

O intuito deste experimento foi o de verificar se havia a formação de mais de uma fase visível ou ponto de névoa na mistura ternária, o que não foi encontrado, comprovando a alta miscibilidade entre as espécies. As misturas presentes na Tabela 4.27 foram utilizadas para a obtenção de dados no equilíbrio líquido-vapor e estão apresentadas na próxima seção deste trabalho.

## 4.4 Equilíbrio Líquido-Vapor

Nesta seção são apresentados os dados do equilíbrio líquido-vapor para o sistema água-etanol- $\gamma$ -valerolactona, a correlação dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL pelo método de isofugacidade e o cálculo do sistema ternário utilizando-se os parâmetros de interação binária aqui correlacionados.

### 4.4.1 Operação do Evaporador

No evaporador estático utilizado é necessário o cuidado com o volume da solução dentro do balão, que deve ser elevado da solução dentro do balão. É necessário um espaço para a recirculação da fase vapor, porém, quando esse espaço é muito

grande, pode haver alteração na composição da fase líquida, pelo fato de haver grande quantidade de um dos componentes na fase vapor. Ainda mais no caso do GVL, que tem a pressão de vapor elevada. Um outro detalhe importante é que o condensador foi mantido a uma temperatura de 283,15 K para que não tenha grande volume da fase vapor, ou seja, a fase vapor já era condensada logo no início do condensador.

As principais vantagens de se usar esse tipo de ebuliômetro são a simples operacionalidade - pois se pode utilizar temperatura mais elevadas que a maioria dos ebuliômetros - e a quantidade de solução utilizada, o que dá vantagens quando se trabalha com componentes com alto valor, como é o caso do  $\gamma$ -valerolactona.

A desvantagem desse tipo de equipamento é a agitação da fase líquida que fica a cargo de esferas de cerâmicas colocadas no balão que se movimentam com a ebulição da fase fluida. Um fator que deve ser levado em conta é a regulação de temperatura do sistema, pois apesar de a temperatura ser variável a manta de aquecimento pode ser superaquecida e, como o sistema está sem agitação, esta energia pode se acumular e elevar a temperatura do sistema e, conseqüentemente, há a elevação da fase fluida. Nesse caso, a fase líquida pode se elevar até o topo do condensador e parte dessa fase pode sair do sistema, fazendo com que a composição se altere.

#### 4.4.2 Pressão de Vapor dos componentes puros

O dados de pressão de vapor da água foram coletados afim de se fazer o teste do sistema e validar o equipamento junto com os medidores de pressão e de temperatura. As equações de calibração dos equipamentos podem ser encontradas no Apêndice II. Também foram coletados dados de pressão de saturação do etanol e  $\gamma$ -valerolactona puros - os dados foram comparados com dados da literatura. Tanto a água quanto o etanol apresentaram baixos desvios em comparação com os dados da literatura, porém o GVL apresentou um alto desvio. Nesse caso, deve-se levar em conta que os dados de  $P^{sat}$  do GVL extraídos da literatura apresentam um erro  $< 5\%$  e o máximo desvio da equação, que foi utilizada para obter os dados da literatura, apresenta

um desvio máximo de 5,4%. Esses dados foram retirados de DIADEM, a equação e os parâmetros dos dados da literatura podem ser encontrado no Anexo I, precisamente na Tabela I.4 e na Equação I.2. A comparação entre os dados experimentais e os dados da literatura estão presentes no Apêndice A.

### **4.4.3 Equilíbrio líquido-vapor de misturas**

No equilíbrio líquido-vapor foi realizado o cálculo da fase vapor nos pontos experimentais pelo método de estimativa de parâmetro global citado na Seção 3.6.1, onde foram colocados dados de pressão, de temperatura e de composição da fase líquida. Com esse modelo, além do cálculo da composição da fase vapor, foram correlacionados os parâmetros do modelo NRTL com os dados experimentais deste trabalho. Uma outra programação para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor foi feita para a comprovação e confiabilidade dos parâmetros estimados.

#### **4.4.3.1 ELV água+etanol**

A primeira correlação de parâmetros para predição da temperatura de saturação foi feita para o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários de água-etanol. Os valores das composições são mostrados na Tabela 4.28, onde foram mostradas as temperaturas de ponto de bolha para cada pressão e composição da fase líquida.

TABELA 4.28: Dados experimentais no ELV de água+etanol.

$P(kPa)$	$T(K)$	$P(kPa)$	$T(K)$	$P(kPa)$	$T(K)$
$x_{H_2O}=0,9116$		$x_{H_2O}=0,8569$		$x_{H_2O}=0,7366$	
9,78	308,13	9,78	306,64	9,85	306,16
12,68	315,08	12,68	312,36	12,70	311,95
25,19	328,81	25,56	327,46	24,79	325,19
50,67	344,34	50,64	342,31	49,86	340,28
91,02	356,78	91,02	354,70	90,99	354,44
$x_{H_2O}=0,4039$		$x_{H_2O}=0,2254$			
9,71	305,32	9,7483	303,94		
12,57	310,34	12,6198	309,27		
25,78	324,37	25,1894	322,00		
49,77	338,06	50,2300	334,75		
90,99	351,25	91,0872	350,05		

Os resultados da predição da composição da fase vapor são mostrados na Figura 4.14 para uma pressão de 91,02 kPa. A composição da fase vapor de todos os experimentos contidos na Tabela 4.28 pode ser vista na Tabela A.6, no Apêndice A. Com o resultado dessa correlação foram obtidos os parâmetros de interação binária do modelo NRTL. Assim, foi possível calcular a composição para a fase vapor e líquida em diversas temperaturas. Para esse cálculo foi utilizado o método da minimização da energia de Gibbs e os resultados também foram mostrados na Figura 4.14. Em todos os casos a fase vapor ( $y$ ) não foi medida, mas calculada. Nas Figuras, os pontos sólidos representam os valores experimentais, os pontos sem preenchimento são os valores calculados pela isofugacidade e as linhas são os dados calculados por minimização da energia de Gibbs.

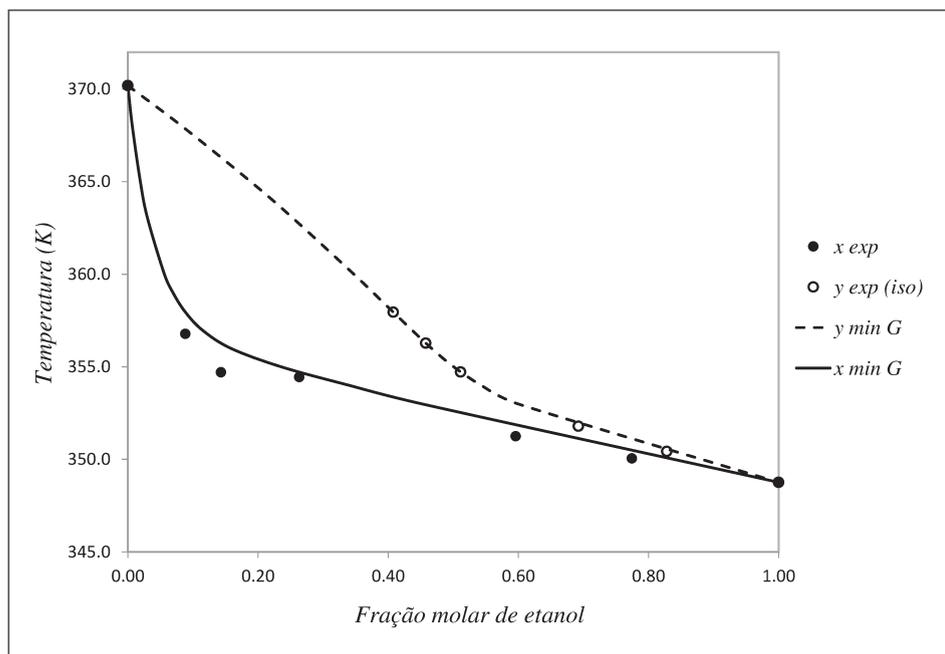


FIGURA 4.14: Comparação do modelo NRTL com dados experimentais a 91,02 kPa.

Os dados experimentais foram comparados com dados da literatura retirados de Beebe-Jr *et al.* (1942). Também foram comparados os resultados do cálculo da fase líquida e vapor obtidos por minimização da energia de Gibbs, utilizando-se os parâmetros obtidos na correlação dos dados experimentais. Essa comparação é mostrada na Figura 4.15.

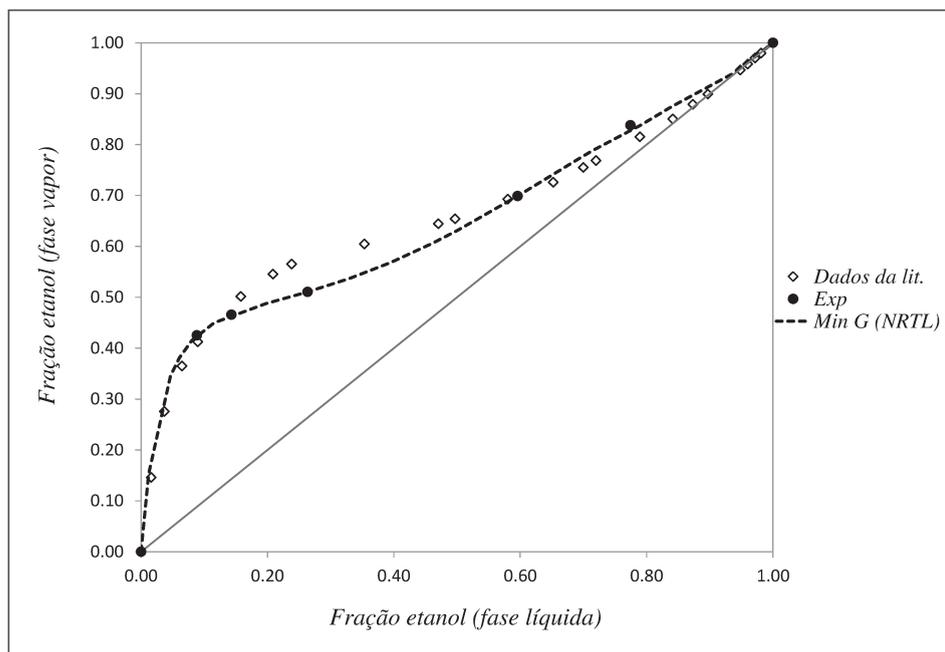


FIGURA 4.15: Comparação entre os dados da literatura e deste trabalho no ELV água-etanol a 25,33 kPa .

O erro máximo absoluto obtido na fase vapor foi  $< 0,14$ , comparado o experimental com o calculado. Isso significa um erro consideravelmente alto. Devido a esse alto valor, principalmente na parte central das composições (valores de composição molar de etanol entre 0,2 a 0,5), foram também utilizados parâmetros da literatura, encontrados em Kurihara *et al.* (1993). O autor relata que os parâmetros obtiveram uma correlação mais precisa em relação à correlação da base de dados (GMEHLING; ONKEN, 1988), que é a base de dados DECHEMA.

Os parâmetros foram utilizados para o cálculo das composições das fases líquida e vapor por meio da minimização da energia de Gibbs e foram mostrados na Figura 4.16, junto aos dados experimentais e calculados neste trabalho.

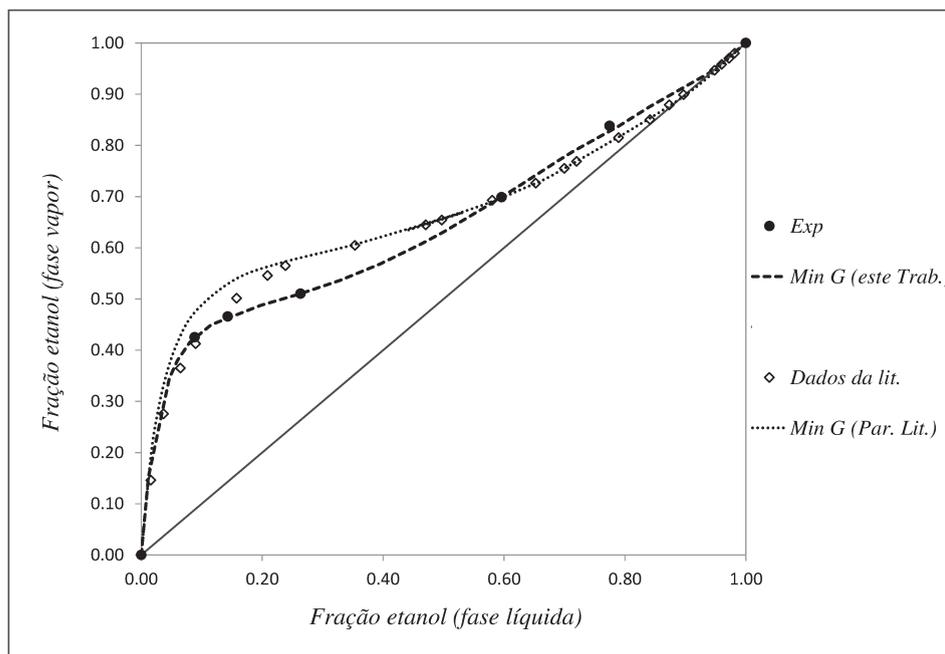


FIGURA 4.16: Comparação entre os dados da literatura e deste trabalho no ELV água-etanol a 25,33 kPa

Apesar de o autor ter correlacionado dados apenas para a pressão de 101,3 kPa, os parâmetros obtiveram um resultado representativo no cálculo de fases para uma pressão de 25,33 kPa quando calculados por minimização da energia de Gibbs. Tanto os parâmetros para água-etanol retirados da literatura como os obtidos através da correlação de dados deste trabalho serão utilizados para o cálculo do sistema ternário de água+etanol+GVL.

#### 4.4.3.2 ELV água+GVL

Dados de pressão de vapor para mistura binárias de água+GVL também foram coletadas e os dados, bem como a resposta do experimento, foram mostradas na Tabela 4.29.

TABELA 4.29: Medidas experimentais do ELV para o sistema água+GVL.

$P(kPa)$	$T(K)$	$P(kPa)$	$T(K)$	$P(kPa)$	$T(K)$
$x_{GVL}=0,1526$		$x_{GVL}=0,4180$		$x_{GVL}=0,70$	
7,15	313,62	6,73	313,40	6,94	322,12
8,86	318,06	8,76	318,71	8,88	327,41
14,05	328,01	13,92	328,78	13,81	336,24
34,29	347,84	34,25	348,60	34,17	360,32
54,41	358,63	54,42	359,90	54,37	373,89
69,81	365,06	69,48	366,66	69,48	381,51
90,28	372,10	89,87	374,03	–	–
92,30	372,65	91,09	374,35	91,09	390,02
$x_{GVL}=0,7985$		$x_{GVL}=0,8965$			
6,91	328,47	6,77	336,28		
8,96	334,27	8,84	344,85		
13,83	343,99	13,98	359,21		
34,25	370,16	34,21	388,76		
54,34	382,84	54,43	407,22		
69,60	392,44	69,42	416,04		
91,19	403,01	91,90	426,08		

Não foram coletados dados de equilíbrio líquido-vapor da composição  $x_{GVL} = 0,70$  na pressão de aproximadamente  $90kPa$ . Os dados da fase vapor obtidos por estimativa da pressão de saturação da fase vapor para todas as composições e pressões presentes na Tabela 4.29 podem ser encontrados na Tabela A.7, presente no Apêndice A. Com os parâmetros estimados e a aplicação do modelo de minimização da energia de Gibbs foi possível obter os dados da composição da fase vapor para as

misturas binárias de água-GVL, como mostra a Figura 4.17, em que foram calculadas as composições da fase líquida e vapor para a pressão de 91,52 kPa.

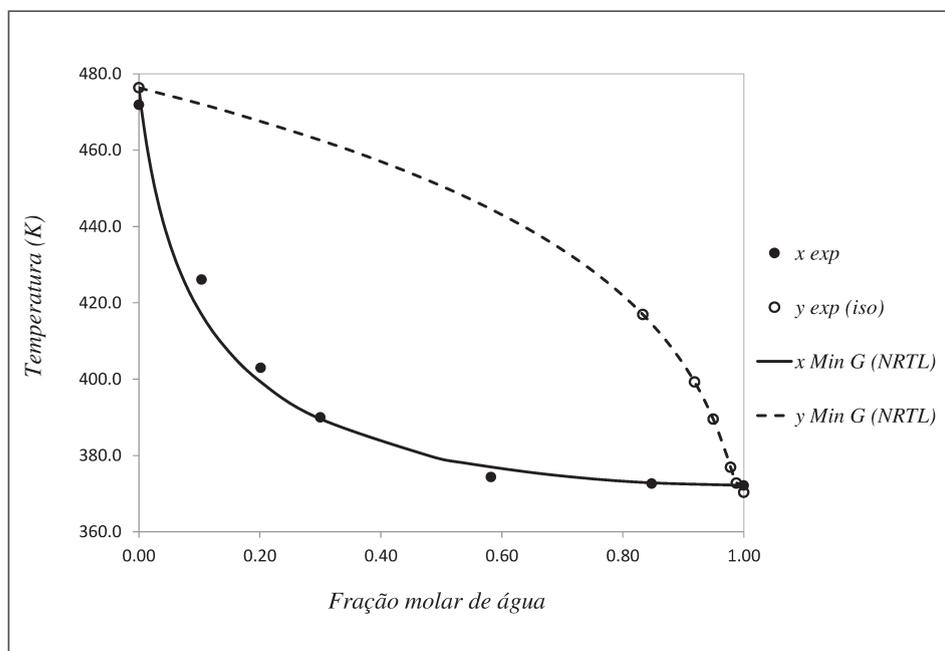


FIGURA 4.17: Comparação do modelo NRTL com dados experimentais a 91,52 kPa.

A comparação apresentou um erro absoluto máximo  $< 0,097$ . Com os parâmetro adquiridos com a correlação por isofugacidade, foram calculados dados da composição da fase líquida e vapor para o sistema água-GVL à pressão de 101 kPa. E esses dados foram comparados com os dados do trabalho de Horváth *et al.* (2008). A comparação entre os dados da literatura e obtidos pela minimização da energia de Gibbs são mostrados na Figura 4.18.

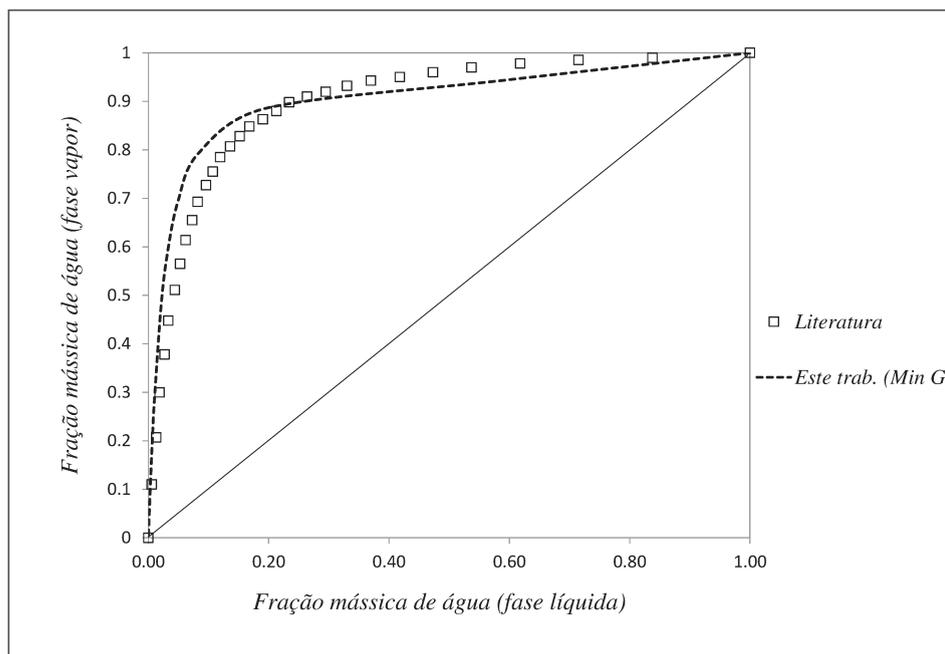


FIGURA 4.18: Comparação do modelo NRTL com dados experimentais da literatura (HORVÁTH *et al.*, 2008) a 101,00 KPa.

Na comparação com os resultados e os dados da literatura foram calculados os erros relativos. Assim, tanto para a composição na fase vapor quanto para a composição da fase líquida registrou-se um erro absoluto máximo  $< 0,035$ .

#### 4.4.3.3 ELV etanol+GVL

Para os dados binários de etanol+GVL foram utilizadas as composições presentes na Tabela 4.30, que também mostra a pressão de vapor de cada mistura em diferentes temperaturas.

TABELA 4.30: Medidas experimentais do ELV para o sistema etanol+GVL

$P(kPa)$	$T(K)$	$P(kPa)$	$T(K)$	$P(kPa)$	$T(K)$
$x_{GVL}=0,1526$		$x_{GVL}=0,4180$		$x_{GVL}=0,70$	
6,43	300,65	6,76	308,26	6,68	327,94
8,86	307,17	8,99	313,70	9,02	334,60
13,92	315,91	13,91	322,22	13,65	345,96
34,09	334,78	34,19	344,54	32,68	375,09
54,28	343,41	54,34	357,67	54,27	387,39
69,42	349,68	69,54	363,48	69,62	396,18
89,81	356,46	89,88	372,54	–	–
91,90	357,05	91,09	372,75	91,18	407,80
$x_{GVL}=0,7985$		$x_{GVL}=0,8965$			
6,90	339,79	6,74	365,92		
8,86	346,02	8,87	371,20		
13,82	358,10	13,81	380,26		
34,12	385,26	34,16	409,82		
54,18	399,31	54,42	426,74		
69,54	410,08	69,56	437,57		
91,18	422,22	91,90	451,45		

Os resultados das composições da fase vapor podem ser vistos na Tabela A.8, presente no Apêndice A.

A Figura 4.19 mostra os resultados obtidos por minimização da energia de Gibbs, em que foram utilizados os parâmetros obtidos por isofugacidade.

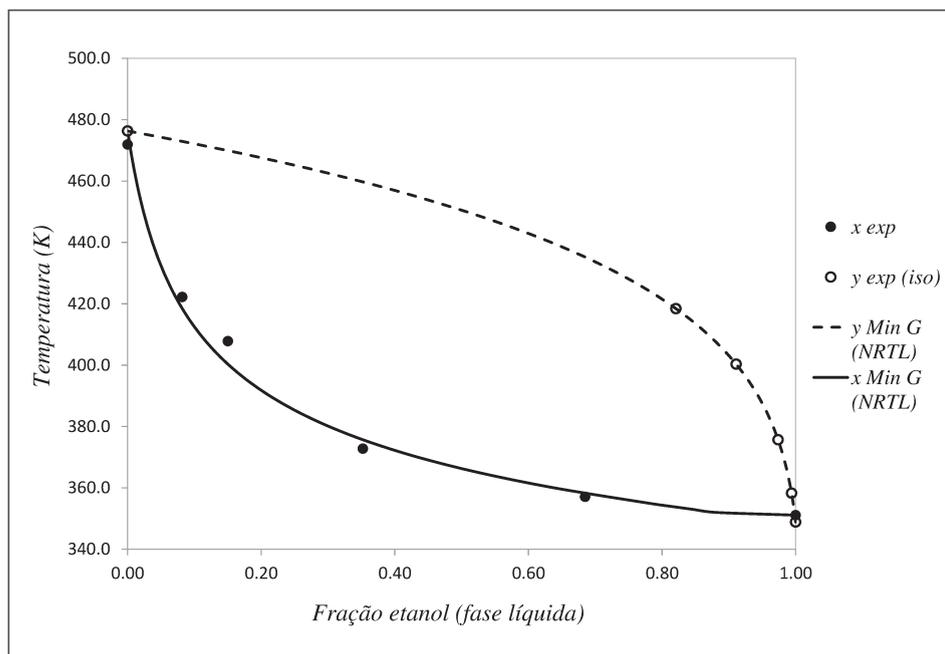


FIGURA 4.19: Comparação do modelo NRTL com dados experimentais a 91,45 kPa.

Para os casos dos sistemas binários estudados neste capítulo foi utilizada a correlação de parâmetro por isofugacidade e, com isso, calculada a temperatura de saturação da fase vapor.

#### 4.4.3.4 Dados ternários no equilíbrio líquido-vapor

Para o equilíbrio ternário foram calculados as temperaturas de saturação pelo método de correlação de parâmetros por isofugacidade que foram utilizados para o cálculo dos parâmetros binário. O único intuito desse cálculo foi obter os valores das composições da fase vapor na mistura ternária. Os valores dos parâmetros correlacionados com dados ternários (água+etanol+GVL) pode ser visto na Tabela A.9, no Apêndice A. Estes parâmetros não foram utilizados para o cálculo dos equilíbrios.

Para o cálculo dos equilíbrios ternários, por minimização da energia de Gibbs, foram utilizados dois conjuntos de parâmetros. O primeiro foi um conjunto que utiliza todos os parâmetros de interações binárias correlacionados anteriormente neste trabalho (água+etanol, água+GVL e etanol+GVL) e o segundo foi um outro conjunto de parâmetros que utiliza uma mescla dos parâmetros de interação binária de água+GVL e etanol+GVL obtidos neste trabalho com o água+etanol da literatura (KURIHARA *et al.*, 1993).

Os dados correlacionados para o equilíbrio ternário experimental, com as composições da fase vapor calculadas junto com as temperaturas de pressão de vapor obtidas nos experimentos, podem ser vistos na Tabela A.10.

TABELA 4.31: Resultado do cálculo por minimização de G para o ELV ternário P=91,46 ( $\pm 0,8$ ) kPa.

$T(K)$	$x_{et}$	$x_{GVL}$	$y_{et}$	$y_{GVL}$
Experimental				
360,32	0,2234	0,2056	0,4581	0,0070
373,12	0,0689	0,4758	0,2186	0,0220
356,30	0,3062	0,1058	0,5286	0,0033
Parâmetro et+água da lit.				
360,32	0,1785	0,2502	0,4536	0,0062
373,12	0,0623	0,4793	0,2250	0,0189
356,30	0,2190	0,1563	0,5168	0,0035
Parâmetros binários deste trabalho				
360,32	0,2542	0,1796	0,4610	0,0044
373,12	0,0811	0,4439	0,2179	0,0179
356,30	0,3484	0,0848	0,5378	0,0017

A Figura 4.20 mostra os desvios das composições em cada fase entre os valores experimentais e os modelos calculados por minimização da energia de Gibbs utilizando-se os dois conjuntos de parâmetros. Essa figura mostra as composições em diferentes temperaturas e a pressão de 91,46 kPa.

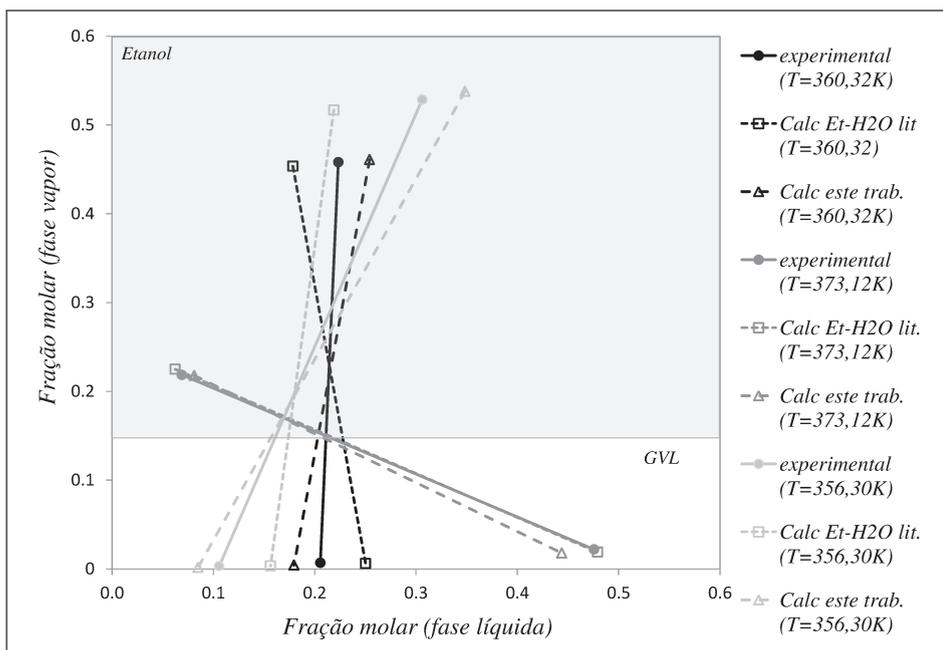


FIGURA 4.20: Comparação do modelo NRTL com dados experimentais ternários a 91,46 kPa (etanol+GVL).

As curvas do equilíbrio líquido-vapor calculadas pela minimização da energia de Gibbs para a temperatura de 360,32 K a pressão de 91,46 ( $\pm 0,8$ ) kPa e comparadas com o ponto experimental foram mostradas na Figura 4.21.

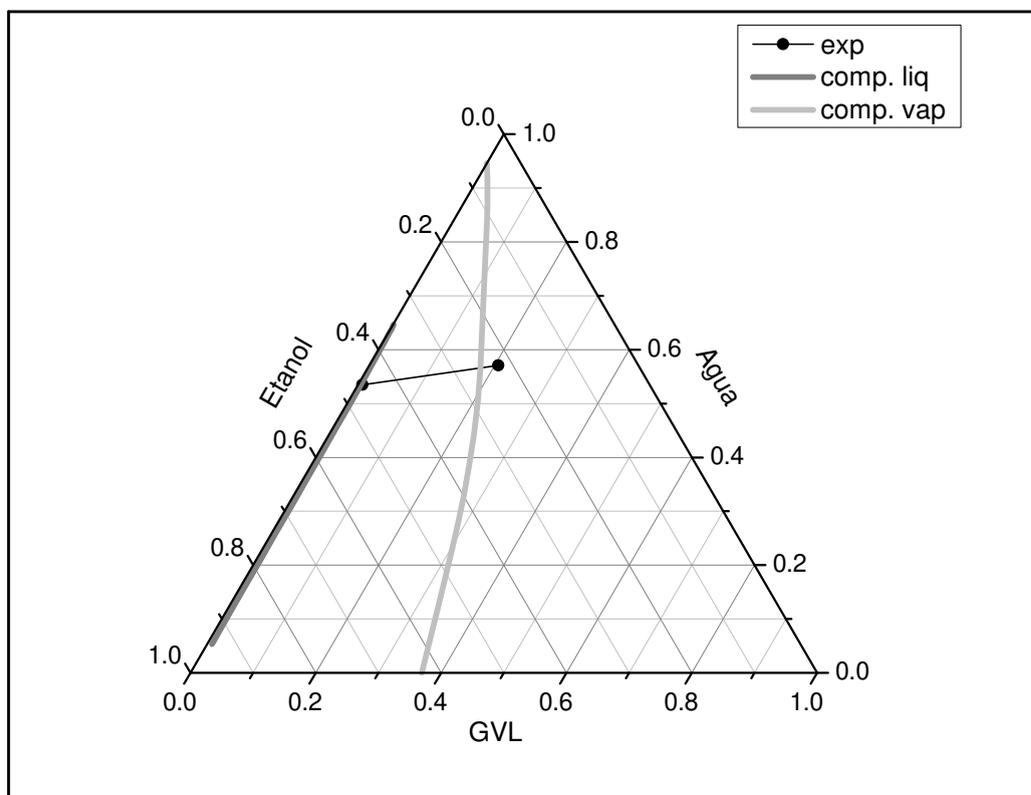


FIGURA 4.21: Comparação do modelo NRTL com dados experimentais ternários a  $P=91,46 \text{ kPa}$  e  $T=360,32$ .

Nessa figura foi mostrado apenas o cálculo com o primeiro conjunto de parâmetros deste trabalho. A comparação entre os dois conjuntos de parâmetros comparados ao dado experimental a  $P=91,46 \text{ kPa}$  e  $T=360,32$  é mostrada na Figura 4.22.

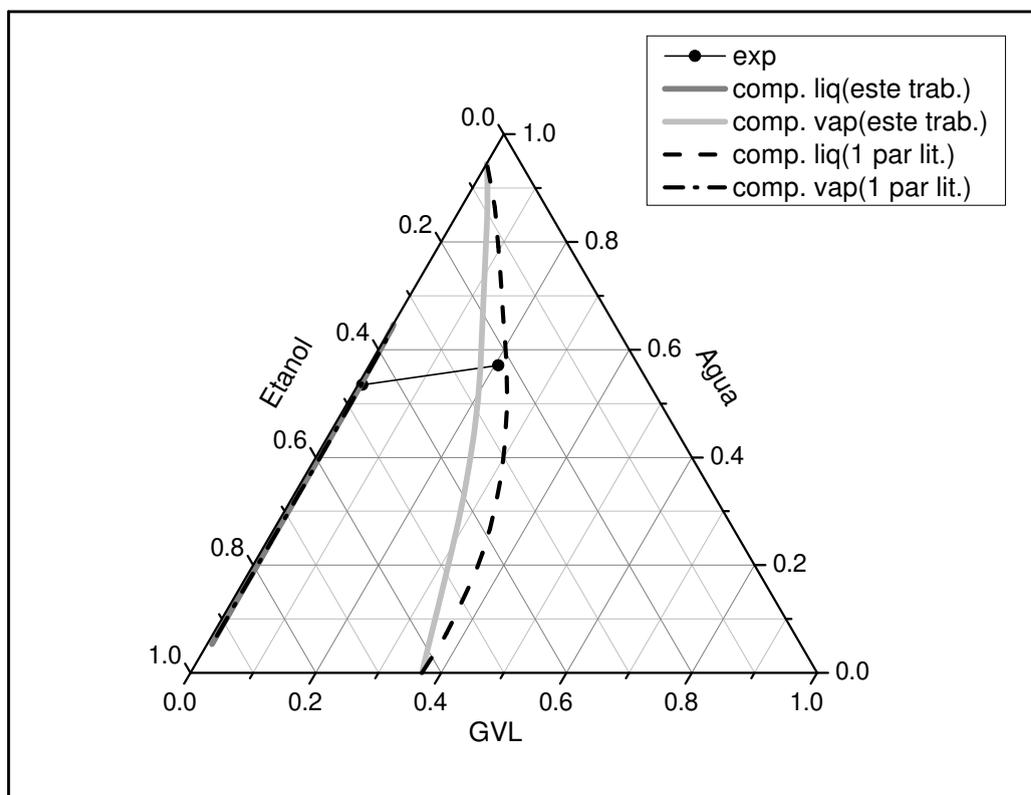


FIGURA 4.22: Comparação entre o resultado do modelo NRTL utilizando os dois conjuntos de parâmetros e os dados experimentais.

O conjunto de parâmetros que utiliza os parâmetros de água-etanol retirados da literatura, junto com os parâmetros de água+GVL e etanol+GVL obtidos neste trabalho, apresentou um menor erro absoluto. Comparado com o erro absoluto máximo para o caso do conjunto total de parâmetros deste trabalho foi de 0,0872 contra um valor de máximo de 0,0422 do outro conjunto de parâmetros.

Os resultados da correlação são mostrados na Tabela 4.32, em que cada parâmetro foi obtido pela correlação binária.

TABELA 4.32: Parâmetro binários do modelo NRTL correlacionados por isofucidade.

Compostos ( $i, ii$ )	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
água,etanol	1234,4606	-441,8053	0,2000
água, GVL	700,9982	-60,2021	0,4375
etanol,GVL	68,97401	-36,29566	0,4700

Na Tabela 4.33 são mostrados os desvios de temperatura obtidos nas correlações binárias. Para encontrar esses resultados foi utilizada a Equação 3.12.

TABELA 4.33: Erro do modelo na predição da temperatura de saturação.

Sistema	r.m.s.d
Água/Etanol	0,7795
Água/GVL	2,6140
Etanol/GVL	3,2164

Os parâmetros obtidos por meio da correlação utilizando isofugacidades foram capazes de calcular a fase vapor com êxito, tanto os parâmetros deste trabalho como os parâmetros água-GVL e etanol-GVL com os parâmetros água-etanol retirados da literatura. Mesmo com *r.m.s.d* baixo, os parâmetros de água+etanol obtidos neste trabalho apresentaram maior erro no cálculo das fases em relação aos mesmos parâmetros retirados da literatura. Os erros absolutos, bem como os *r.m.s.d* das correlações obtiveram um resultado próximo aos de Coelho *et al.* (2011) que utilizou água ou etanol junto com glicerol e esteres para obter dados de equilíbrio líquido-vapor. Os dados binários de etanol-GVL continham quatro conjuntos de pontos para cada pressão. Isso contribuiu para o valor alto do *r.m.s.d*.

## 4.5 Correlação de Dados de Equilíbrio de fases

Nesta seção estão apresentados os resultados da estimativa de parâmetros de modelos termodinâmicos, onde foi proposta a correlação dos parâmetros do modelo NRTL no equilíbrio líquido-líquido.

Nesta correlação de parâmetro, para o equilíbrio líquido-líquido, foram utilizados dados retirados da literatura. A consideração inicial para essa estimativa foi de que o valor do parâmetro  $\alpha = 0,2$ , ou seja, o parâmetro permaneceu fixo.

Foram ajustados dados ternários e comparados com resultados calculados da literatura para o teste da metodologia. Os dados foram extraídos de Batista *et al.* (1999) para o sistema ternário óleo de canola + ácido oleico + metanol em duas temperaturas.

Na Tabela 4.34 são apresentados os valores dos parâmetros do modelo NRTL, em função da  $T$ , correlacionados para esse sistema.

TABELA 4.34: Parâmetros NRTL do sistema óleo de Canola (1) + ácido oleico (2) + metanol (3)

Componente ( $i, ii$ )	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
1,2	-1257,5397	-625,2594	0,2
1,3	-544,4288	2156,3334	0,2
2,3	2911,9935	-2452,1828	0,2

Essa correlação foi comparada com a correlação de Batista *et al.* (1999), que utilizaram a metodologia convencional de estimativa de parâmetros. Os parâmetros encontrados pelo autor podem ser vistos na Tabela II.2, no Anexo II. Os resultados obtidos experimentalmente e calculados comparados com os resultados obtidos neste trabalho foram mostrados nas Figura 4.23 para uma temperatura de 293,15 K.

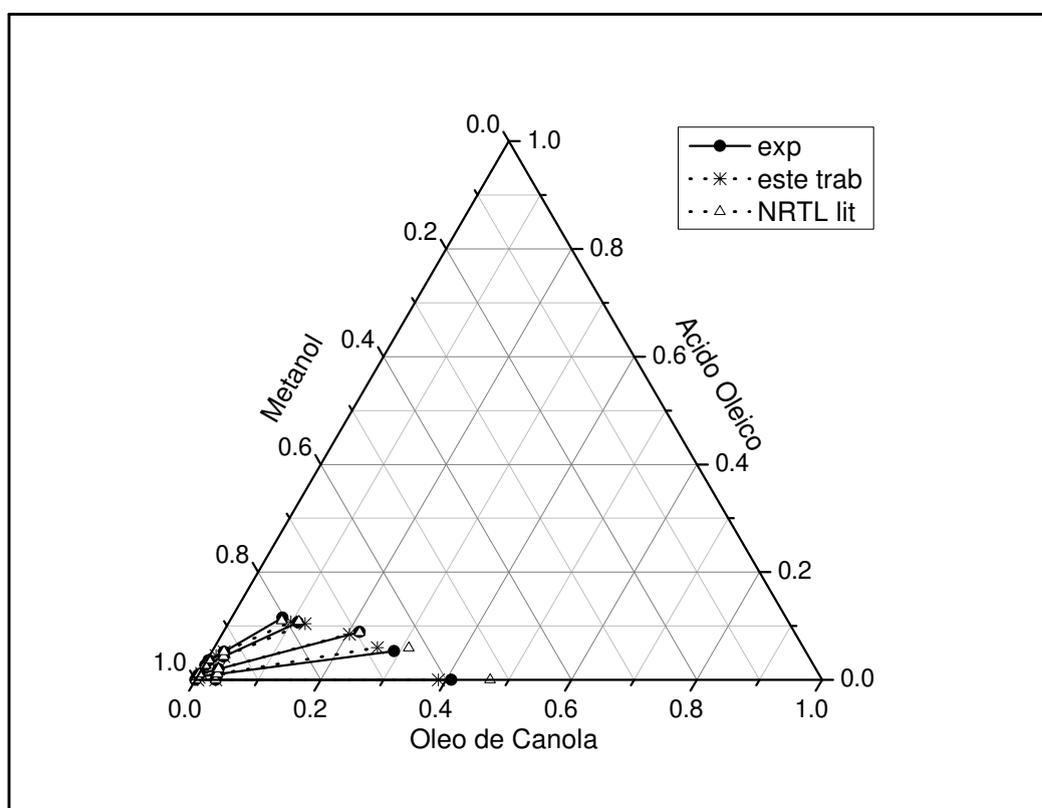


FIGURA 4.23: Sistema óleo de canola + ácido oleico + metanol a 293,15 K.

Da mesma forma, os resultados comparados entre as correlações e os pontos experimentais para o sistema na  $T=303,15\text{K}$  são apresentados na Figura 4.24.

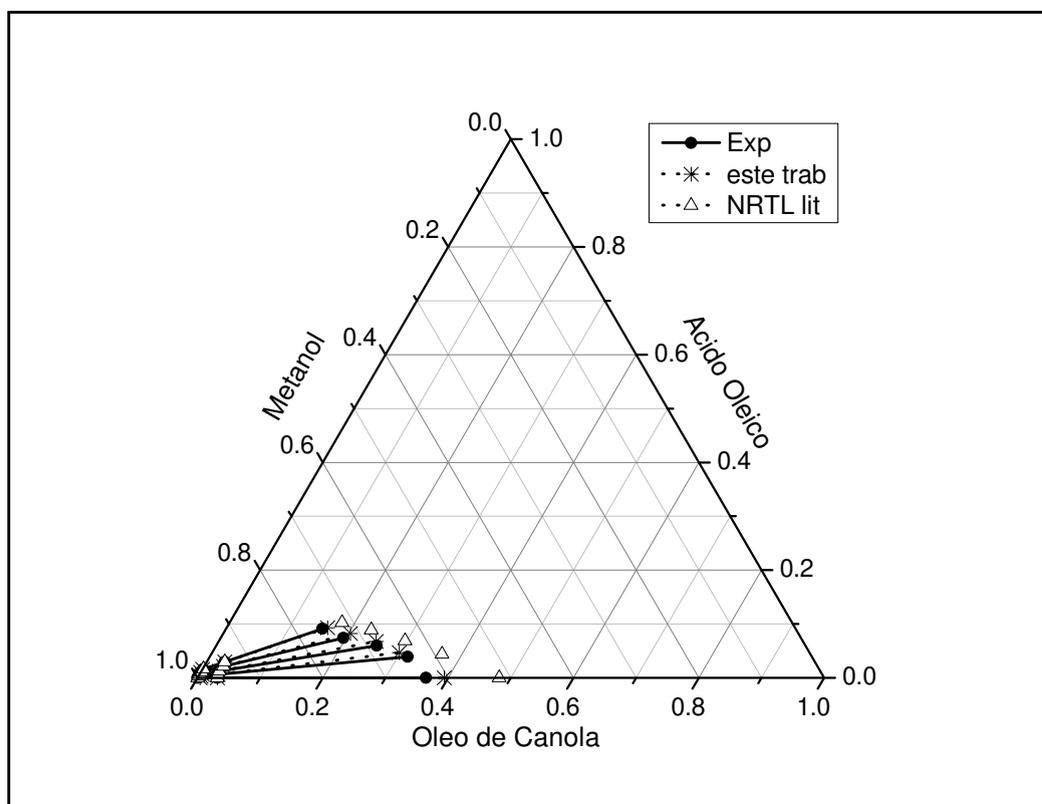


FIGURA 4.24: Sistema óleo de canola + ácido oleico + metanol a 303,15K

A comparação com os dados deste trabalho registrou um  $\text{rmsd} = 0,0264$ , contra um  $\text{rmsd} = 0,0728$ , da literatura, (os valores foram convertidos para fração molar para o cálculo do r.m.s.d da literatura) da estimativa por isofugacidades. Uma pequena melhora na correlação dos pontos

Os valores obtidos com os parâmetros e as composições deram os valores de  $-1.48\text{E}+04$  para a metodologia proposta neste trabalho, enquanto que os resultados dos parâmetros de Batista *et al.* (1999) obtiveram um valor de  $-8.49\text{E}+03$ . Esses valores foram calculados através da minimização da energia de Gibbs.

Dados ternários do sistema água + ácido acético + isoforona também foram correlacionados com essa metodologia. Os dados foram retirados da literatura (COLOMBO *et al.*, 1999) e os parâmetros correlacionados foram mostrados na Tabela 4.35.

TABELA 4.35: Parâmetro do NRTL ajustado pelo método deste trabalho para o sistema ternário de água + ácido acético + isoforona.

Composto (i, ii)	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
água, ac acético	-602,1629	1500,00	0,2
água, isoforona	1500,00	-323,1202	0,2
ac acético, isoforona	1500,00	-1479,8011	0,2

O resultado da correlação pode ser visto na Figura 4.25, que mostra os resultados da correlação a temperatura de 283,15 K.

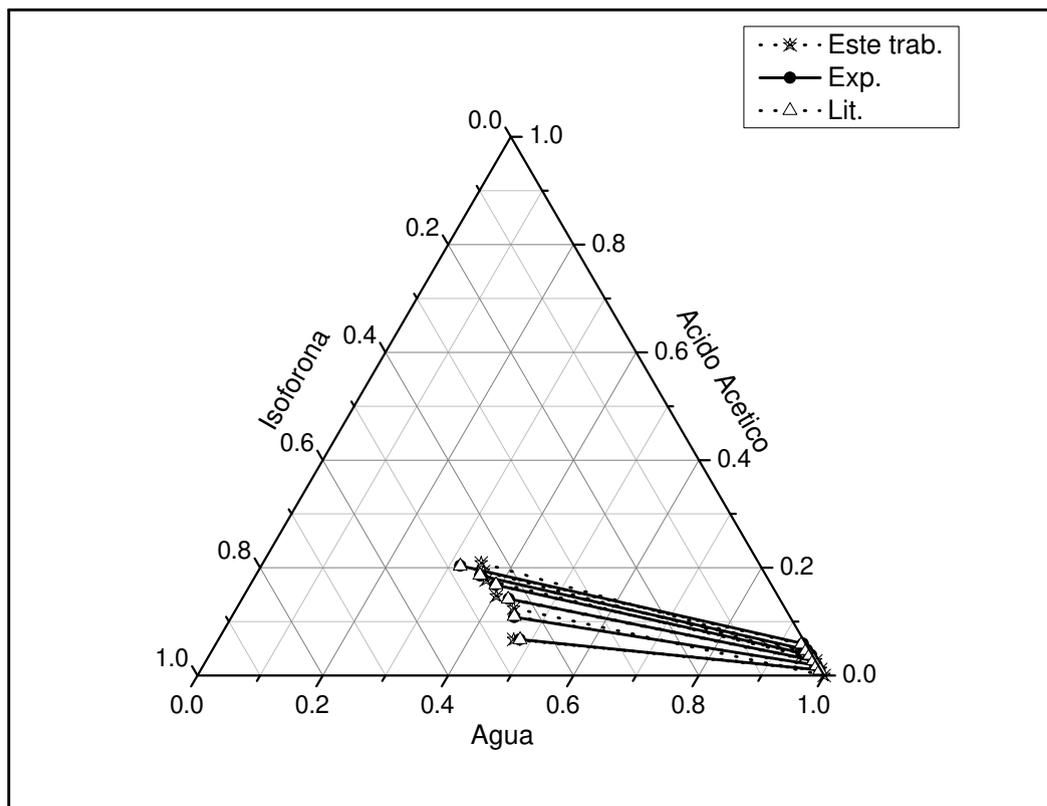


FIGURA 4.25: Sistema água + ácido acético + isoforona a 283,15 K

A Figura 4.26 mostra os resultados do sistema ternário à temperatura de 298,15 K.

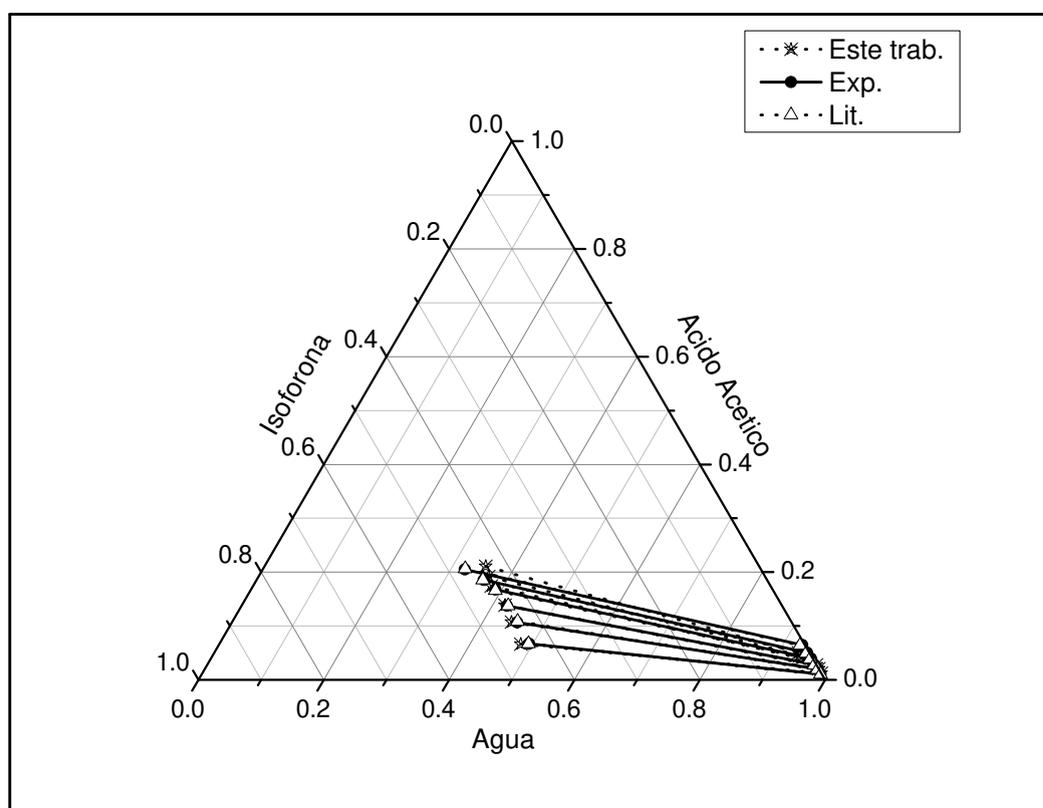


FIGURA 4.26: Sistema água + ácido acético + isoforona a 298,15 K

Os dados também podem ser vistos na Tabela A.14, no Apêndice A. O tempo de cálculo foi 668 *min*. A correlação apresentou um *r.m.s.d* de 0,0294 contra um *r.m.s.d* de 0,0032 da literatura. Isso significa que os dados da literatura possuem um menor desvio em relação aos dados experimentais. Na Tabela 4.36 são mostrados os valores das funções-objetivo para cada correlação de parâmetros. O teste foi feito utilizando a Equação 3.29, que é a equação da energia de Gibbs.

TABELA 4.36: Valores da função-objetivo da Min. de Gibbs para o sistema água + ac. acético + isoforona.

T (K)	Literatura	Este trabalho
283,15	-4310,86	-7562,95
298,15	-5142,86	-8213,80
Soma	-9453,72	-15776,75

Apesar de os valores apresentarem maior erro, o valor da função-objetivo foi menor no caso dos parâmetros estimados pela metodologia proposta neste trabalho.

Um outro conjunto de dados ternário foi testado. Foi o sistema água + ácido acético + acetato de etila. Os dados experimentais foram retidos de Colombo *et al.* (1999) e foram comparados com os resultados obtidos pela correlação tanto do autor quanto da proposta neste trabalho. A Tabela 4.37 mostra o resultado da estimativa de parâmetros obtidas neste trabalho.

TABELA 4.37: Parametro do NRTL ajustado pelo método deste trabalho para o sistema ternário de água + ácido acético + acetato de etila.

Composto ( <i>i, ii</i> )	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
água, ac acético	1800,00	-874,6259	0,2
água,acetato et	1800,00	141,6222	0,2
ac acético,acetato et	-737,9105	1800,00	0,2

O resultado da correlação de dados pode ser visto nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29, para as temperatura de 283,15, 298,15 e 313,15 K, respectivamente.

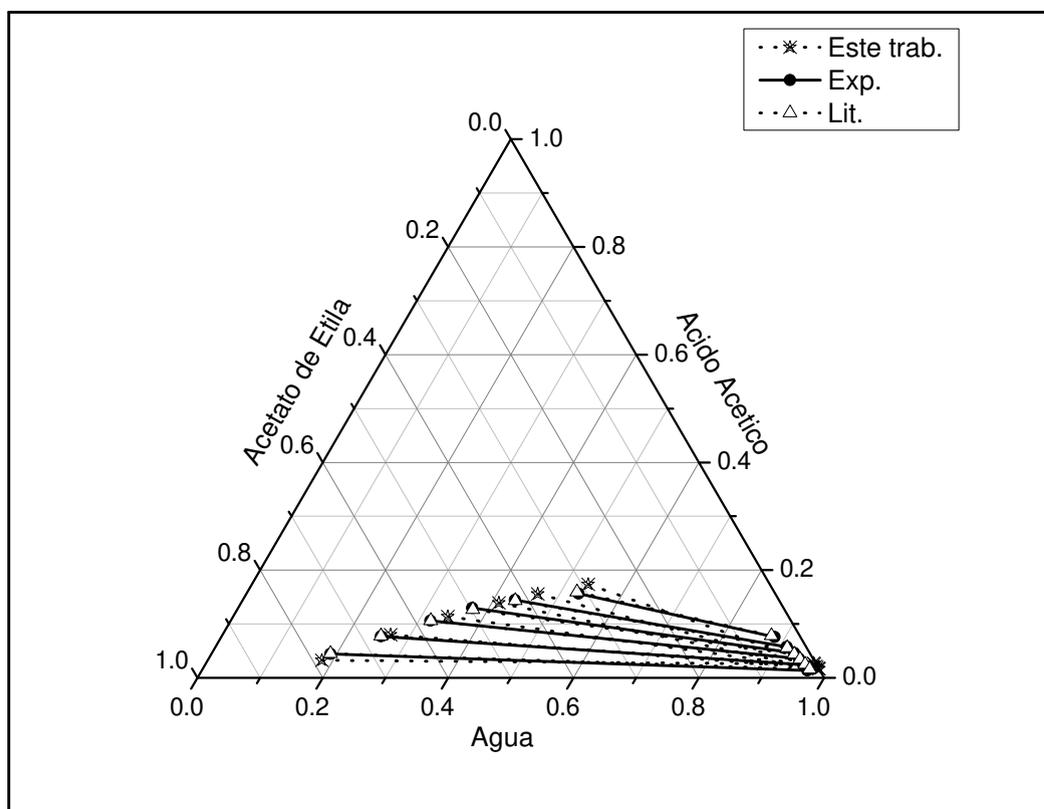


FIGURA 4.27: Sistema água + ácido acético + acetato de etila a 283,15 K

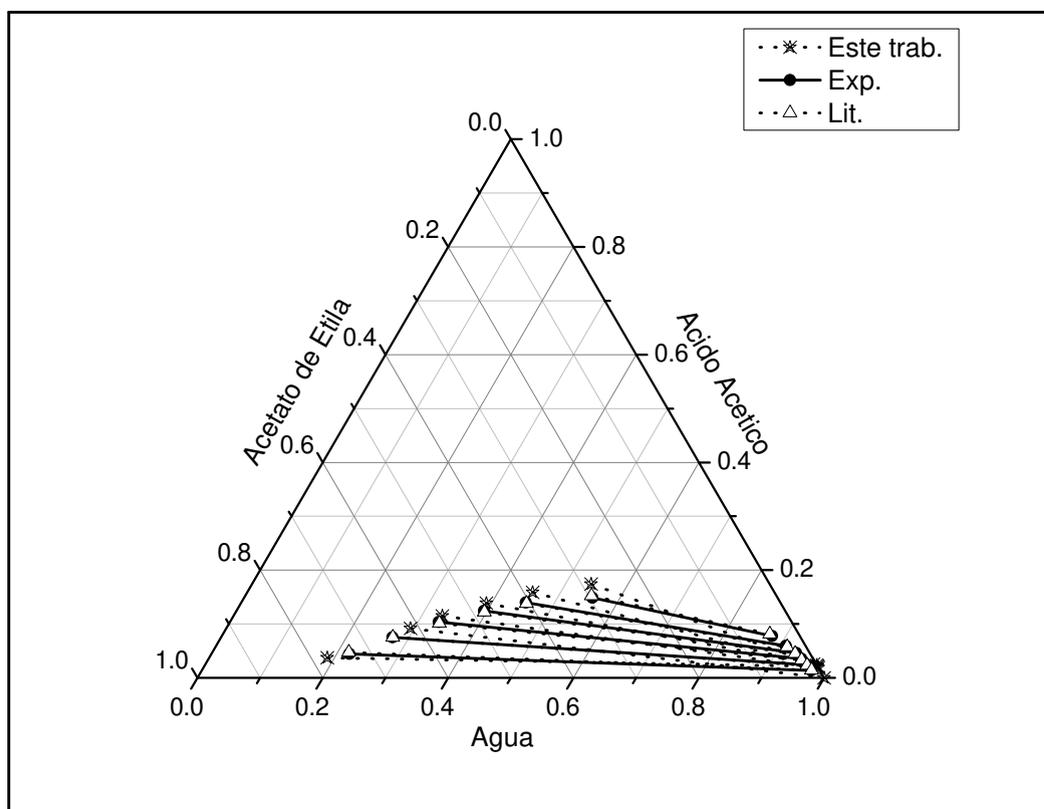


FIGURA 4.28: Sistema Sistema água + ácido acético + acetato de etila a 298,15 K

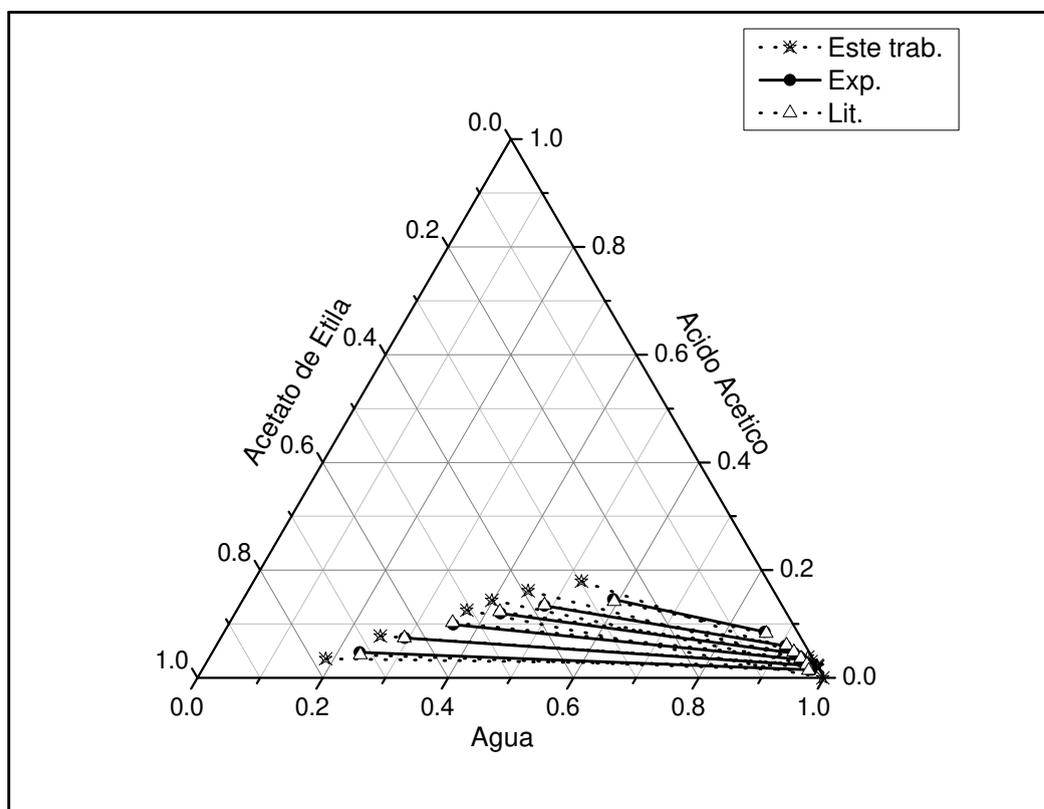


FIGURA 4.29: Sistema Sistema água + ácido acético + acetato de etila a 313,15 K

Os resultados da correlação também podem ser vistos na Tabela A.13, no Apêndice A. A correlação apresentou um *r.m.s.d* de 0,0813, enquanto que o valor do *r.m.s.d* da literatura foi de 0.0054. Os valores da função-objetivo de cada conjunto de parâmetros para cada temperatura foram mostradas na Tabela 4.38.

TABELA 4.38: Valores da função-objetivo da Min. de Gibbs para o sistema água + ácido acético + acetato de etila.

T (K)	Literatura	Este trabalho
283,15	-5016,94	-4125,69
298,15	-5889,84	-3975,64
313,15	-6259,12	-4111,15
Soma	-17165,90	-12212,48

O ajuste com baixo erro obtido na literatura se justifica, pois o autor ajustou os conjuntos de dados para cada temperatura e não para o conjunto total de dados como foi realizado na correlação deste trabalho. Ou seja, para cada temperatura existe um  $A_{i,ii}$  diferente.

Foi possível demonstrar a influência desse tipo de ajuste do autor apenas fazendo um teste com uma das temperaturas. Na Tabela 4.39 foram mostrados os valores do cálculo da energia de Gibbs obtidos pelo autor comparados com o valor encontrado pela estimativa de parâmetros proposta neste trabalho.

TABELA 4.39: Valores da função-objetivo da Min. de Gibbs para o sistema água + ácido acético + acetato de etila na T= 283,15 K.

T (K)	Literatura	Este trabalho
283,15	-5016,94	-24402,20

Os parâmetros estimados para esse conjunto de dados a 283,15 K, bem como os resultados obtidos, podem ser vistos na Tabela A.15, presente no Apêndice A.

Mesmo com o valor do desvio ( $r.m.s.d = 0.0634$ ) permanecendo alto, o valor da função-objetivo foi muito menor, o que mostra que realmente o modelo teve sucesso para alcançar o mínimo valor da função da energia de Gibbs.

# Capítulo 5

## Conclusão

Foram estudadas as etapas do processo de produção de etanol celulósico em rota não enzimática. As primeiras etapas deste trabalho consistiram em tentar uma reprodução de dados experimentais reportados.

O enfoque principal se deu no estudo dos processos de separação após a extração com  $CO_2$ . Foi proposta uma etapa complementar de extração de  $\gamma$ -valerolactona do processo. Essa etapa foi a adsorção e mostrou-se eficiente nos ensaios prévios que foram feitos em condições não controladas com a resina XAD4. A resina XAD4 também apresentou uma adsorção de glicose, o que seria prejudicial ao processo de adsorção, pois a isoterma foi competitiva com GVL.

Na avaliação dos adsorventes, dentre os quatro adsorventes estudados, a resina Seapabeads SP 850 se mostrou mais eficiente na remoção de  $\gamma$ -valerolactona da solução. Com essa avaliação foi possível notar que a quantidade de glicose adsorvida pela resina foi muito baixa. Com a avaliação do delineamento composto central rotacional foi possível avaliar em que condições a resina SP 850 teve as condições ótimas de trabalho, dentro de um intervalo conveniente do processo. Essa avaliação mostrou que a resina tem uma maior adsorção em  $pH$  baixo e a temperatura não foi significativa nos experimentos. Isso é vantajoso do ponto de vista operacional do processo, em que podem ser evitados gastos de energia para resfriar ou mesmo aquecer a solução para

uma melhor **performance** da adsorção.

Nos experimentos de coluna de leito fixo foi possível comprovar que a glicose e  $\gamma$ -valerolactona não foram competitivos na adsorção, o que facilitou a simulação e obtenção de parâmetros de projeto de coluna. No cálculo da isoterma de adsorção, considerada monocomponente, a equação de Henry se mostrou mais eficiente na representação da isoterma. Desta forma, o modelo utilizado para a simulação das colunas de adsorção foi o modelo LDF-Henry, modelo que apresentou satisfatória correlação com os dados experimentais. Com os resultados da simulação foi possível calcular a quantidade de resina necessária para um determinado período de tempo na coluna, gerando-se, assim, dados de projetos de coluna de adsorção de leito fixo. Os dados de equilíbrio líquido-vapor apresentaram um resultado coerente comparado com dados da literatura para o equilíbrio do sistema água-GVL e uma pequena variação nos dados de equilíbrio do sistema água-etanol. Pelo fato de ocorrer essa pequena variação, também foram utilizados parâmetros do modelo NRTL encontrados na literatura para o sistema água-etanol, porém os parâmetros dos dados deste trabalho também foram utilizados e comparados. Para essa correlação foi utilizado o método convencional de estimativa de parâmetros. Com os parâmetros estimados do sistema binário foi calculado o sistema ternário e obteve-se uma considerável predição dos dados experimentais ternários. A metodologia de correlação de parâmetros apresentou, na maioria dos casos, resultados satisfatórios, pois a programação é muito sensível aos valores limites dos parâmetros. Por fazer uso de um modelo estocástico, o tempo de cálculo é demasiadamente alto, porém há grande vantagem na questão de análise dos dados. Com essa metodologia se podem obter as respostas das duas funções-objetivo, diferentemente de outras metodologias. A metodologia necessita de aprimoramento, mas se mostrou eficaz no cálculo do equilíbrio líquido-líquido e tem grande potencial para pesquisa na área de equilíbrio de fases.

De forma geral, este trabalho contribuiu com a proposta da adição de operação unitária eficaz no processo de produção de meio de cultura para a produção de

etanol celulósico, além da obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor nesse processo.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Uma sugestão é a obtenção de dados de dessorção da resina Sepabeads SP850, para estudar todas as etapas do ciclo de adsorção. Com isso, pode-se propor um reaproveitamento do GVL adsorvido pela resina e o próprio reuso da resina.

Na variação de altura de leito fixo podem ser testadas outras vazões para comprovar os dados de projeto de coluna de adsorção.

Programar ou utilizar um modelo determinístico para fazer a minimização da energia de Gibbs na programação de correlação de parâmetros contida neste trabalho. Pode-se fazer uso do próprio PSO como modelo para a variação dos parâmetros e mínimos quadrados.

Utilizar os dados de ponto de ebulição dos compostos puro para ajustar uma curva de  $P_{sat}$  e refazer os cálculos de mínimo de Gibbs.

Obtenção de uma maior quantidade de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água-etanol-GVL, inclusive com a utilização de outros ebuliômetros.

Avaliar se o GVL possibilita a “quebra” de azeótropo.

Aplicar a metodologia de estimativa de parâmetros proposta neste trabalho para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor.

## Referências Bibliográficas

ABADIE, J.; CARPENTIER, J. Generalization of the wolfe reduced gradient method to the case of nonlinear constraints. *Optimization*, Academic Press, New York, v. 37, p. 47, 1969.

ABBOTT, M.; SMITH, J.; NESS, H. V. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. [S.l.]: McGraw-Hill, 2001.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M.; ALLEN, S.; AHMAD, M. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, Elsevier, v. 69, n. 3, p. 229–238, 2003.

ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C.; ALA'A, H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Modelling and fixed bed column adsorption of cr (vi) onto orthophosphoric acid-activated lignin. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 469–477, 2012.

ANEX, R. P.; ADEN, A.; KAZI, F. K.; FORTMAN, J.; SWANSON, R. M.; WRIGHT, M. M.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. C.; DAUGAARD, D. E.; PLATON, A. *et al.* Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways. *Fuel*, Elsevier, v. 89, p. S20–S28, 2010.

AUGUSTO, O. B.; BENNIS, F.; CARO, S. A new method for decision making in multi-objective optimization problems. *Pesquisa Operacional*, SciELO Brasil, v. 32, n. 2, p. 331–369, 2012.

BAJPAI, A.; RAJPOOT, M. Adsorption techniques—a review. *J. Sci. Ind. Res*, v. 58, p. 844–860, 1999.

BANGERT, P. *Optimization for industrial problems*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.

BANSAL, P.; HALL, M.; REALFF, M. J.; LEE, J. H.; BOMMARIUS, A. S. Modeling cellulase kinetics on lignocellulosic substrates. *Biotechnology advances*, Elsevier, v. 27, n. 6, p. 833–848, 2009.

BARROS, M.; ARROYO, P.; SILVA, E. General aspects of aqueous sorption process in fixed beds. 2013.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid, and short-chain alcohols. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 44, n. 6, p. 1360–1364, 1999.

BEEBE-JR, A.; COULTER, K.; LINDSAY, R.; BAKER, E. Equilibria in ethanol-water system at pressures less than atmospheric. *Industrial & Engineering Chemistry*, ACS Publications, v. 34, n. 12, p. 1501–1504, 1942.

BLACK, P. E. *Dictionary of algorithms and data structures*. [S.l.]: National Institute of Standards and Technology, 2004.

BOCK, F. An algorithm for solving “traveling salesman” and related network optimization problems. *14th ORSA meeting*, St. Louis, 1958.

BOHART, G.; ADAMS, E. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. 1. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 42, n. 3, p. 523–544, 1920.

BOLZ, R. E. *CRC handbook of tables for applied engineering science*. [S.l.]: CRC press, 1973.

BORBA, C.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E.; VEIT, M.; TAVARES, C. Removal of nickel (ii) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical engineering journal*, Elsevier, v. 30, n. 2, p. 184–191, 2006.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. *Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP*, 2006.

BORBA, C. E. *Estudo do Processo de Troca Iônica do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio Utilizando a Resina Amberlite IR 120*. [S.l.]: Tese de doutorado - UNICAMP, 2009. v. 149.

BOX, G. E.; WILSON, K. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, JSTOR, v. 13, n. 1, p. 1–45, 1951.

BOYD, S.; VANDENBERGHE, L. *Convex optimization*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004.

BRANKE, J.; DEB, K.; MIETTINEN, K.; SLOWINSKI, R. Multiobjective optimization: Interactive and evolutionary approaches. Springer, 2008.

BRUNO, T. J.; WOLK, A.; NAYDICH, A. Composition-explicit distillation curves for mixtures of gasoline and diesel fuel with  $\gamma$ -valerolactone. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 24, n. 4, p. 2758–2767, 2010.

BURDOCK, G. A. *Fenaroli's handbook of flavor ingredients*. [S.l.]: CRC press, 2009.

CASSALES, A.; SOUZA-CRUZ, P. B. de; RECH, R.; AYUB, M. A. Z. Optimization of soybean hull acid hydrolysis and its characterization as a potential substrate for bioprocessing. *biomass and bioenergy*, Elsevier, v. 35, n. 11, p. 4675–4683, 2011.

CASTILLO, J.; GROSSMANN, I. E. Computation of phase and chemical equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, Elsevier, v. 5, n. 2, p. 99–108, 1981.

CAVAZZUTI, M. Optimization methods: From theory to design scientific and technological aspects in mechanics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

CHEN, C.-C.; EVANS, L. A local composition model for the excess gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 32, n. 3, p. 444–454, 1986.

COELHO, R.; SANTOS, P. G. D.; MAFRA, M. R.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M. L. (vapor+ liquid) equilibrium for the binary systems {water+ glycerol} and {ethanol+ glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier, v. 43, n. 12, p. 1870–1876, 2011.

COLOMBO, A.; BATTILANA, P.; RAGAINI, V.; BIANCHI, C. L.; CARVOLI, G. Liquid-liquid equilibria of the ternary systems water+ acetic acid+ ethyl acetate and water+ acetic acid+ isophorone (3, 5, 5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one). *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 44, n. 1, p. 35–39, 1999.

CROES, G. A. A method for solving traveling-salesman problems. *Operations Research*, INFORMS, v. 6, n. 6, p. 791–812, 1958.

DADA, A.; OLALEKAN, A.; OLATUNYA, A.; DADA, O. Langmuir, freundlich, temkin and dubinin–radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $\text{zn}^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk. *Journal of Applied Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

DO, H.; DO, D. A description of adsorption in activated carbon using a hybrid isotherm equation. *Langmuir*, ACS Publications, v. 11, n. 7, p. 2639–2647, 1995.

DUARTE, J. O.; GARCIA, J. C.; MIRANDA, R. A. Cultivo do milho. *Embrapa milho e sorgo*, Sistema de Produção, 1/ ISSN 1679-012X, Versao Eletronica - 7 ed, n. 2, 2011.

DUBININ, M.; RADUSHKEVICH, L. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem. Zentr*, v. 1, n. 1, p. 875, 1947.

DZHIGIT, O.; KISELEV, A.; RACHMANOVA, T. Henry's constants, isotherms and heats of adsorption of some hydrocarbons in zeolites of faujasite type with different content of sodium cations. *Zeolites*, Elsevier, v. 4, n. 4, p. 389–397, 1984.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. *Optimization of chemical processes*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1989.

EPE, E. de pesquisa E. Balanço energético nacional. *Ministério de Minas e Energia*, 2014.

FIL, B. A.; BONCUKCUOGLU, R.; YILMAZ, A. E.; BAYAR, S. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of zinc ions from aqueous solutions by an ion-exchange resin. *J. Chem. Soc. Pak*, v. 34, n. 4, p. 841, 2012.

FLOUDAS, C. A. *Deterministic global optimization: theory, methods and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 37.

FLOUDAS, C. A.; PARDALOS, P. M.; ADJIMAN, C.; ESPOSITO, W. R.; GÜMÜS, Z. H.; HARDING, S. T.; KLEPEIS, J. L.; MEYER, C. A.; SCHWEIGER, C. A. *Handbook of test problems in local and global optimization*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 33.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; LANZA, M.; BATISTA, F. R.; BATISTA, E. A.; OLIVEIRA, M. B.; COUTINHO, J. A.; MEIRELLES, A. J. Liquid-liquid equilibrium for ternary systems containing ethyl esters, anhydrous ethanol and water at 298.15, 313.15, and 333.15 k. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 49, n. 24, p. 12613–12619, 2010.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, E. A.; COUTINHO, J. A.; MEIRELLES, A. J. Liquid-liquid equilibria for ethyl esters+ ethanol+ water systems: Experimental measurements and cpa eos modeling. *Fuel*, Elsevier, v. 96, p. 327–334, 2012.

FOO, . . K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, v. 57, n. 385, p. e470, 1906.

GALLO, L.; FERRENTINO, G.; BARLETTA, D.; DONSI, F.; FERRARI, G.; POLETTI, M. Solubility of carbon dioxide in ternary and quaternary mixtures of water, CO<sub>2</sub>, malic acid and glucose: experimental results and phase equilibrium modeling. *Chemical Engineering Transactions*, v. 17, p. 1053–1058, 2009.

- GARCEZ, C. A. G.; VIANNA, J. N. de S. Brazilian biodiesel policy: social and environmental considerations of sustainability. *Energy*, Elsevier, v. 34, n. 5, p. 645–654, 2009.
- GELLER, H. S.; BARBOSA, M. V.; SCHULER, M. E. *Revolução energética: políticos para um futuro sustentável*. [S.l.]: Relume Dumará, 2003.
- GILLI, M.; WINKER, P. A review of heuristic optimization methods in econometrics. *Swiss Finance Institute Research Paper*, n. 08-12, 2008.
- GLOVER, F. Tabu search and adaptive memory programming—advances, applications and challenges. In: *Interfaces in computer science and operations research*. [S.l.]: Springer, 1997. p. 1–75.
- GLUECKAUF, E. Theory of chromatography. part 10.—formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 51, p. 1540–1551, 1955.
- GMEHLING, J.; ONKEN, U. Vopor-liquidequilibrium data collection; chemistry data series; dechema. Frankfurt, Germany, v. 1, p. Parts 1b and 2e, 1988.
- GREEN, D. W. *et al. Perry's chemical engineers' handbook*. [S.l.]: McGraw-hill New York, 1999.
- HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part ii. models with more than two parameters. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 147, n. 1, p. 401–411, 2007.
- HAN, J.; LUTERBACHER, J. S.; ALONSO, D. M.; DUMESIC, J. A.; MARAVELIAS, C. T. A lignocellulosic ethanol strategy via nonenzymatic sugar production: Process synthesis and analysis. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 182, p. 258–266, 2015.
- HAN, J.; SEN, S. M.; ALONSO, D. M.; DUMESIC, J. A.; MARAVELIAS, C. T. A strategy for the simultaneous catalytic conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass to liquid transportation fuels. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 2, p. 653–661, 2014.
- HARVEY, A. H.; GALLAGHER, J. S.; SENGENERS, J. L. Revised formulation for the refractive index of water and steam as a function of wavelength, temperature and density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, AIP Publishing, v. 27, n. 4, p. 761–774, 1998.
- HASSAN, R.; COHANIM, B.; WECK, O. D.; VENTER, G. A comparison of particle swarm optimization and the genetic algorithm. In: *Proceedings of the 1st AIAA multidisciplinary design optimization specialist conference*. [S.l.: s.n.], 2005. p. 18–21.

- HAYDUK, W.; MINHAS, B. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 60, n. 2, p. 295–299, 1982.
- HENLEY, E. J.; SEADER, J. D.; ROPER, D. K. *Separation process principles*. [S.l.]: Wiley, 2011.
- HIGASHIUCHI, H.; SAKURAGI, Y.; IWAI, Y.; ARAI, Y.; NAGATANI, M. Measurement and correlation of liquid liquid equilibria of binary and ternary systems containing methanol and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 36, p. 35–47, 1987.
- HIMMELBLAU, D. M.; BISCHOFF, K. B. *Process analysis and simulation: Deterministic systems*. Wiley, 1968.
- HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for sorption of divalente metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single componente systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, Kluwer Academic Publishers, v. 141, p. 1–33, 2002.
- HORVÁTH, I. T.; MEHDI, H.; FÁBOS, V.; BODA, L.; MIKA, L. T.  $\gamma$ -valerolactone—a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 2, p. 238–242, 2008.
- HOU, Y.; WU, W.; POLIAKOFF, M. Phase behavior, densities, and isothermal compressibility of  $\text{CO}_2$ +  $\gamma$ -valerolactone systems in various phase regions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 54, n. 1, p. 118–126, 2008.
- JR, J. F. Z.; CLARK, D. M.; RAFAL, M.; SCRIVNER, N. C. *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: Theory & application*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- JUNIOR, E. C. B. Otimização. In: *Notas de Aula*. [S.l.]: [http :  
//www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Evaristo/CO8972014/M%E9todos%20N%E3o%20de%20Otimiza%C3o%20de%20Processos](http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Evaristo/CO8972014/M%E9todos%20N%E3o%20de%20Otimiza%C3o%20de%20Processos)  
*Acessomaio/2015*, 2014. p. 21.
- KENNEDY, J. Particle swarm optimization. In: *Encyclopedia of Machine Learning*. [S.l.]: Springer, 2010. p. 760–766.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, , Perth, Australia*, p. 1942–1945, 1995.
- KHAN, A.; AL-WAHEAB, I.; AL-HADDAD, A. A generalized equation for adsorption isotherms for multi-component organic pollutants in dilute aqueous solution. *Environmental technology*, Taylor & Francis, v. 17, n. 1, p. 13–23, 1996.
- KIRKPATRICK, S. Optimization by simulated annealing: Quantitative studies. *Journal of statistical physics*, Springer, v. 34, n. 5-6, p. 975–986, 1984.

KLAJMON, M.; REHAK, K.; MORAVEK, P.; MATOUSOVA, M. Binary liquid–liquid equilibria of  $\gamma$ -valerolactone with some hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, 2015.

KLEINÜBING, S.; GUIBAL, E.; SILVA, E. D.; SILVA, M. D. Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by sargassum filipendula. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 184, p. 16–22, 2012.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Multicomponent biosorption in fixed beds. *Water Research*, Elsevier, v. 34, n. 12, p. 3186–3196, 2000.

KURIHARA, K.; NAKAMICHI, M.; KOJIMA, K. Isobaric vapor-liquid equilibria for methanol+ ethanol+ water and the three constituent binary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 38, n. 3, p. 446–449, 1993.

LAAR, J. V. The vapor pressure of binary mixtures. *Z. phys. Chem*, v. 72, p. 723–751, 1910.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LAU, M. W.; DALE, B. E. Cellulosic ethanol production from afex-treated corn stover using *saccharomyces cerevisiae* 424a (lnh-st). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 106, n. 5, p. 1368–1373, 2009.

LEE, C.-H. *Proceedings of the Third Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, Kyongju, Korea, May 25-29, 2003 (pagina 209)*. [S.l.]: World Scientific, 2003.

LI, W.-T.; SHI, X.-W.; HEI, Y.-Q. An improved particle swarm optimization algorithm for pattern synthesis of phased arrays. *Progress In Electromagnetics Research*, EMW Publishing, v. 82, p. 319–332, 2008.

LIN, D.-R.; XING, B.-S.; HU, L.-J.; YOU, H.; LOY, D. A. Mechanisms of competitive adsorption organic pollutants on hexylene-bridged polysilsesquioxane (bps). *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 9, p. 5806–5817, 2015.

LIN, Y.; ZHANG, W.; LI, C.; SAKAKIBARA, K.; TANAKA, S.; KONG, H. Factors affecting ethanol fermentation using *saccharomyces cerevisiae* by4742. *biomass and bioenergy*, Elsevier, v. 47, p. 395–401, 2012.

LIU, D.; SUN, D. Modeling adsorption of cu (ii) using polyaniline-coated sawdust in a fixed-bed column. *Environmental Engineering Science*, Mary Ann Liebert, Inc. 140 Huguenot Street, 3rd Floor New Rochelle, NY 10801 USA, v. 29, n. 6, p. 461–465, 2012.

LUTERBACHER, J. S.; CHEW, Q.; LI, Y.; TESTER, J. W.; WALKER, L. P. Producing concentrated solutions of monosaccharides using biphasic co 2–h2o mixtures. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 5, p. 6990–7000, 2012.

LUTERBACHER, J. S.; RAND, J. M.; ALONSO, D. M.; HAN, J.; YOUNGQUIST, J. T.; MARAVELIAS, C. T.; PFLEGER, B. F.; DUMESIC, J. A. Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived  $\gamma$ -valerolactone. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 343, n. 6168, p. 277–280, 2014.

MARGULES, M. Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Klasse*, v. 104, p. 1243–1278, 1895.

MARINI, F. *Chemometrics in food chemistry*. [S.l.]: Newnes, 2013. v. 28.

MARKOVSKA, L.; MESHKO, V.; NOVESKI, V.; MARINKOVSKI, M. Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed. *J. Serb. Chem. Soc*, v. 66, n. 7, p. 463–475, 2001.

MARTINÁALONSO, D.; ÁGALLO, J. M. R. *et al.* Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts. *Catalysis Science & Technology*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 4, p. 927–931, 2013.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 1993. v. 5.

MELLMER, M. A.; ALONSO, D. M.; LUTERBACHER, J. S.; GALLO, J. M. R.; DUMESIC, J. A. Effects of  $\gamma$ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 11, p. 4659–4662, 2014.

MICHELSEN, M. L. The isothermal flash problem. part i. stability. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 9, n. 1, p. 1–19, 1982.

MILANEZ, A. Y.; NYKO, D.; GARCIA, J. L. F.; REIS, B. L. S. F. S. *et al.* O déficit de produção de etanol no Brasil entre 2012 e 2015: determinantes, consequências e sugestões de política. *BNDES Setorial*, n. 35, mar. 2012, p. 277–302, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2012.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 96, n. 6, p. 673–686, 2005.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Biblioteca de Ciências e Tecnologia*, 2014.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *The computer journal*, Br Computer Soc, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.

- NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system. *Water Research*, Elsevier, v. 38, n. 1, p. 71–78, 2004.
- NGES, I. A.; ESCOBAR, F.; FU, X.; BJÖRNSSON, L. Benefits of supplementing an industrial waste anaerobic digester with energy crops for increased biogas production. *Waste management*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 53–59, 2012.
- NIESEN, V. G.; YESAVAGE, V. F. Application of a maximum likelihood method using implicit constraints to determine equation of state parameters from binary phase behavior data. *Fluid phase equilibria*, Elsevier, v. 50, n. 3, p. 249–266, 1989.
- NITTA, T.; SHIGETOMI, T.; KURO-OKA, M.; KATAYAMA, T. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface. *Journal of chemical engineering of Japan*, The Society of Chemical Engineers, Japan, v. 17, n. 1, p. 39–45, 1984.
- NOOROLLAHI, Y.; KHEIRROUZ, M.; ASL, H. F.; YOUSEFI, H.; HAJINEZHAD, A. Biogas production potential from livestock manure in iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 50, p. 748–754, 2015.
- NYKO, D.; GARCIA, J. L. F.; MILANEZ, A. Y.; DUNHAM, F. B. *et al.* A corrida tecnológica pelos biocombustíveis de segunda geração: uma perspectiva comparada. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 32, p. 5–48, 2010.
- OLIVEIRA, P. S. A. *et al.* Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada. 2012.
- OSA, A. D. L.; LUCAS, A. D.; DIAZ-MAROTO, J.; ROMERO, A.; VALVERDE, J.; SANCHEZ, P. Fts fuels production over different co/sic catalysts. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 187, n. 1, p. 173–182, 2012.
- OTERO, M.; ZABKOVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorptive purification of phenol wastewaters: Experimental basis and operation of a parametric pumping unit. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 110, n. 1, p. 101–111, 2005.
- PARK, S. H.; KIM, H. J.; CHO, J.-I. Optimal central composite designs for fitting second order response surface linear regression models. In: *Recent Advances in Linear Models and Related Areas*. [S.l.]: Springer, 2008. p. 323–339.
- PEDERSEN, M. E. H. Good parameters for particle swarm optimization. *Hvass Lab., Copenhagen, Denmark, Tech. Rep. HL1001*, 2010.
- POLI, R.; KENNEDY, J.; BLACKWELL, T. Particle swarm optimization. *Swarm intelligence*, Springer, v. 1, n. 1, p. 33–57, 2007.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *et al.* *The properties of gases and liquids*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 2001. v. 5.

- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. [S.l.]: Pearson Education, 1998.
- RADKE, C.; PRAUSNITZ, J. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 18, n. 4, p. 761–768, 1972.
- RASHED, M. N. *Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater*. [S.l.]: INTECH Open Access Publisher, 2013.
- REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, Wiley Online Library, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.
- ROSSI, C. C.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Parameter estimation and thermodynamic model fitting for components in mixtures for bio-diesel production. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Springer, v. 14, n. 3, p. 435–442, 2012.
- ROYAL; SOCIETY; OF; CHEMISTRY. <http://www.chemspider.com/chemical-structure.7633.html>. acesso em 13/10/2015; 2:25am.
- RUPPERT, D. *Statistics and data analysis for financial engineering*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984.
- SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology advances*, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 185–194, 2009.
- SANDLER, S. I. *Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons Hoboken, NJ, 2006. v. 4.
- SATHITSUKSANO, N.; GEORGE, A.; ZHANG, Y.; PERCIVAL, H. New lignocellulose pretreatments using cellulose solvents: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Wiley Online Library, v. 88, n. 2, p. 169–180, 2013.
- SAWARAGI, Y.; NAKAYAMA, H.; TANINO, T. *Theory of Multiobjective Optimization*. [S.l.]: Academic Press, 1985.
- SCHMITZ, J. *Cálculos de estabilidade e divisão de fases por meio de redes neurais artificiais*. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado em Engenharia Química—Universidade Estadual de Campinas—UNICAMP, 2007.
- SEMATECH, N. *Engineering statistics handbook*. NIST SEMATECH, 2006.

- SHAHBEIG, H.; BAGHERI, N.; GHORBANIAN, S. A.; HALLAJISANI, A.; POORKARIMI, S. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *World Journal of Modelling and Simulation*, World Academic Union, v. 9, n. 4, p. 243–254, 2013.
- SILVA, A. M. Remoção do manganês e do sulfato de água de mina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Rede Temática em Engenharia de Materiais, Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal de Ouro Preto., 2012.
- SIPS, R. Combined form of langmuir and freundlich equations. *J. Chem. Phys*, v. 16, n. 450, p. 490–495, 1948.
- SMIT, H.; MEINCKEN, M. Time/temperature combustion profiles of various wood-based biofuels. *biomass and bioenergy*, Elsevier, v. 39, p. 317–323, 2012.
- SOUZA, S. N. d.; SORDI, A.; OLIVA, C. A. Potencial de energia primária de resíduos vegetais no paraná: 4º encontro de energia no meio rural. *Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural*, SciELO Brasil, 2002.
- STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, SciELO Brasil, v. 14, 1997.
- SULAYMON, A. H.; AHMED, K. W. Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 42, n. 2, p. 392–397, 2007.
- TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *BioResources*, v. 2, n. 3, p. 472–499, 2007.
- TAIZ, L.; ZEIGER, E. Plant physiology 5th ed. *Sunderland: Sinauer Assoc*, 2010.
- TEH, Y.; RANGAIAH, G. A study of equation-solving and gibbs free energy minimization methods for phase equilibrium calculations. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, v. 80, n. 7, p. 745–759, 2002.
- TEMKIN, M.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, v. 12, n. 3, p. 217–222, 1940.
- TESTER, J. W.; MODELL, M. Thermodynamics and its applications. 1997.
- THOMAS, H. C. Chromatography: a problem in kinetics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, Wiley Online Library, v. 49, n. 2, p. 161–182, 1948.
- TIMILSINA, G. R.; SHRESTHA, A. Biofuels: markets, targets and impacts. *World Bank Policy Research Working Paper Series, Vol*, 2010.

- TRINDADE-JUNIOR, V. N.; LUTERBACHER, J. S.; DUMESIC, J. A.; SILVA, E. A. da; GUIRARDELLO, R. Adsorption of water/glucose mixture onto amberlite resin. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, AIDIC, v. 43, p. 607–612, 2015.
- VALVERDE, J. L.; LUCAS, A. D.; CARMONA, M.; GONZALEZ, M.; RODRIGUEZ, J. F. A generalized model for the measurement of effective diffusion coefficients of heterovalent ions in ion exchangers by the zero length column method. *Chemical engineering science*, Elsevier, v. 59, n. 1, p. 71–79, 2004.
- WAKEHAM, W. A.; STATEVA, R. P. Numerical solution of the isothermal, isobaric phase equilibrium problem. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 20, n. 1-2, p. 1–56, 2004.
- WAN, C.; LI, Y. Microbial delignification of corn stover by ceriporiopsis subvermispora for improving cellulose digestibility. *Enzyme and Microbial Technology*, Elsevier, v. 47, n. 1, p. 31–36, 2010.
- WHITE, W. B.; JOHNSON, S. M.; DANTZIG, G. B. Chemical equilibrium in complex mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 28, n. 5, p. 751–755, 1958.
- WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964.
- WOHL, K. Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, v. 42, n. 2, p. 215–249, 1946.
- XU, Z.; CAI, J.-g.; PAN, B.-c. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, Springer, v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013.
- YILDIRIM, E. *Surface chemistry of solid and liquid interfaces*. [S.l.]: Blackwell, 2006.
- ZHANG, Y.-H. P.; HIMMEL, M. E.; MIELENZ, J. R. Outlook for cellulase improvement: screening and selection strategies. *Biotechnology advances*, Elsevier, v. 24, n. 5, p. 452–481, 2006.

# Apêndice A

## Resultados das Correlações de Parâmetros

Neste apêndice são apresentados os resultados das composições para cada correlação de parâmetros feita neste trabalho.

### A.1 Índices de Refração nas misturas

Nesta seção estão presentes os dados de misturas binárias de água-GVL e etanol-GVL. Também foram apresentados os índices de refração de cada mistura em três diferentes temperatura. A Tabela A.1 apresenta os índices de refração da mistura água-GVL nas três temperaturas para cada mistura binária, dadas em fração mássica.

TABELA A.1: Índices de refração para o sistema água-GVL em diferente  $T$ 

$w_{GVL}$	$w_{H_2O}$	293,15 K		313,15 K		333,15 K	
		IR	$\sigma$	IR	$\sigma$	IR	$\sigma$
1,0000	0,0000	1,4323	0,0003	1,4252	0,0002	1,4178	0,0003
0,9790	0,0210	1,4305	0,0000	1,4241	0,0003	1,4172	0,0003
0,9564	0,0436	1,4287	0,0003	1,4225	0,0001	1,4162	0,0003
0,9267	0,0733	1,4267	0,0003	1,4203	0,0002	1,4128	0,0008
0,8925	0,1075	1,4243	0,0003	1,4178	0,0003	1,4109	0,0005
0,8457	0,1543	1,4205	0,0009	1,4139	0,0006	1,4071	0,0006
0,7868	0,2132	1,4143	0,0003	1,4089	0,0005	1,4022	0,0003
0,7037	0,2963	1,4062	0,0003	1,4003	0,0003	1,3950	0,0005
0,5801	0,4199	1,3893	0,0003	1,3893	0,0008	1,3839	0,0004
0,3811	0,6189	1,3727	0,0014	1,3698	0,0003	1,3649	0,0002
0,2265	0,7735	1,3570	0,0005	1,3538	0,0003	1,3500	0,0000
0,1254	0,8746	1,3465	0,0000	1,3436	0,0001	1,3402	0,0003
0,0000	1,0000	1,3333	0,0003	1,3307	0,0003	1,3275	0,0000

Na Figura A.1 são mostrados os índices de refração em cada temperatura e a equação da reta que representa cada conjunto de ponto.

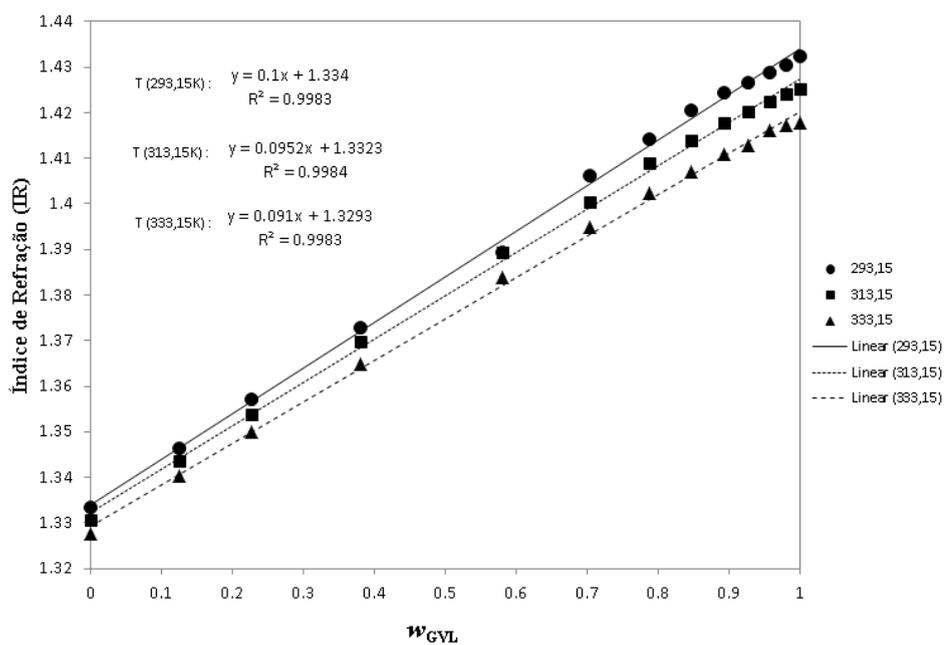


FIGURA A.1: Índice de refração de água-GVL.

A Tabela A.2 apresenta os índices de refração das misturas binária de etanol-GVL em frações mássica em diferentes temperaturas.

TABELA A.2: Índices de refração para o sistema etanol-GVL em diferentes  $T$ 

$w_{GVL}$	$w_{Et}$	293,15 K		313,15 K		333,15 K	
		IR	$\sigma$	IR	$\sigma$	IR	$\sigma$
1,0000	0,0000	1,4323	0,0003	1,4252	0,0002	1,4178	0,0003
0,9511	0,0489	1,4283	0,0003	1,4230	0,0005	1,4155	0,0005
0,8973	0,1027	1,4240	0,0000	1,4197	0,0025	1,4133	0,0008
0,8344	0,1656	1,4203	0,0012	1,4140	0,0013	1,4057	0,0006
0,7650	0,2350	1,4155	0,0000	1,4078	0,0010	1,4030	0,0009
0,6857	0,3143	1,4102	0,0008	1,4051	0,0041	1,3962	0,0010
0,5918	0,4082	1,4017	0,0008	1,3976	0,0017	1,3888	0,0008
0,4823	0,5177	1,3937	0,0006	1,3886	0,0007	1,3802	0,0008
0,3516	0,6484	1,3837	0,0003	1,3788	0,0018	1,3702	0,0006
0,1953	0,8047	1,3748	0,0007	1,3673	0,0003	1,3617	0,0029
0,0000	1,0000	1,3618	0,0003	1,3547	0,0003	1,3460	0,0005

A Figura A.2 mostra os índices de refração em cada temperatura e a equação da reta que representa cada conjunto de ponto.

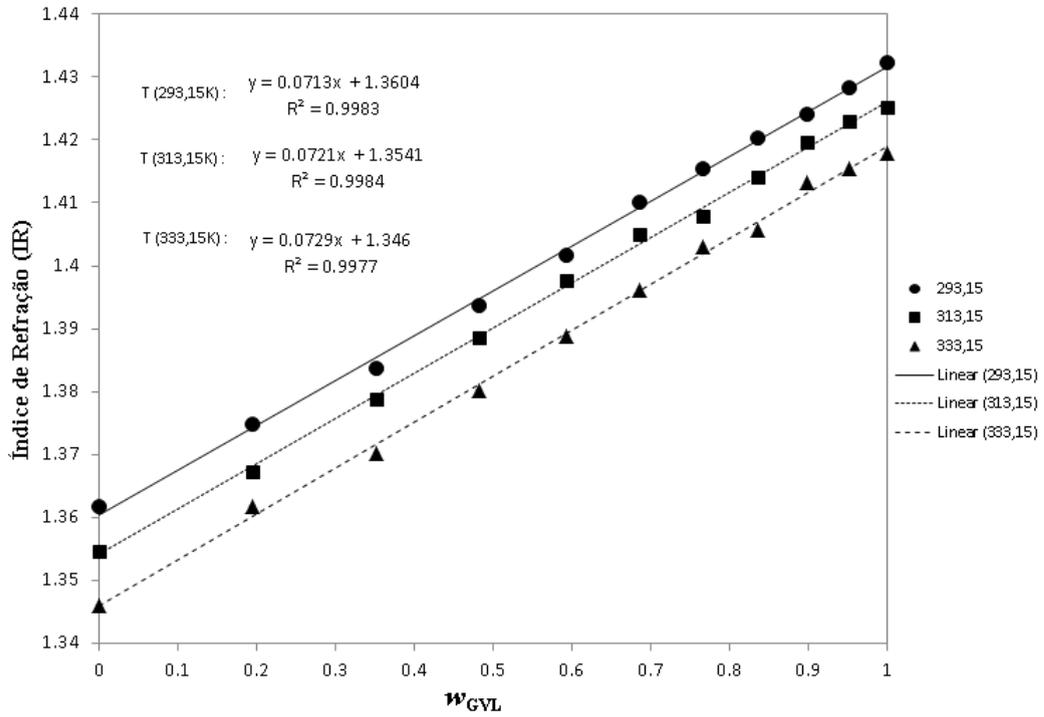


FIGURA A.2: Índice de refração de etanol-GVL.

Os desvios-padrão de cada índice de refração se refere ao desvio de leitura do refratômetro.

## A.2 Pressão de saturação dos componentes puros

Nesta seção estão os dados de pressão de vapor dos componentes puros, obtidos experimentalmente. O desvio relativo dos dados foi calculado pela Equação A.1

$$DR = \frac{|P_{exp}^{sat} - P_{lit}^{sat}|}{P_{exp}^{sat}} \quad (A.1)$$

Onde  $DR$  é o desvio relativo,  $P^{sat}$  é a pressão de saturação e os índices  $exp$  e  $lit$  significam o dado experimental deste trabalho e o dado da literatura, respectivamente.

A Tabela A.3 apresenta os resultados de  $P^{sat}$  deste trabalho comparados com a literatura para a água pura.

TABELA A.3: Pressão de saturação água.

T (K)	Este trabalho	Literatura*	
	$P^{sat}$ (KPa)	$P^{sat}$ (KPa)	DR
317,62	9,12	9,3383	0,0242
325,74	13,61	14,0296	0,0311
346,69	34,49	36,2760	0,0517
358,10	54,88	57,6884	0,0512
364,48	69,52	73,7084	0,0603
372,17	91,29	97,7680	0,0710

\*Dados retirado do DIADEM.

A Figura A.3 mostra os dados da Tabela A.3 para efeito de comparação.

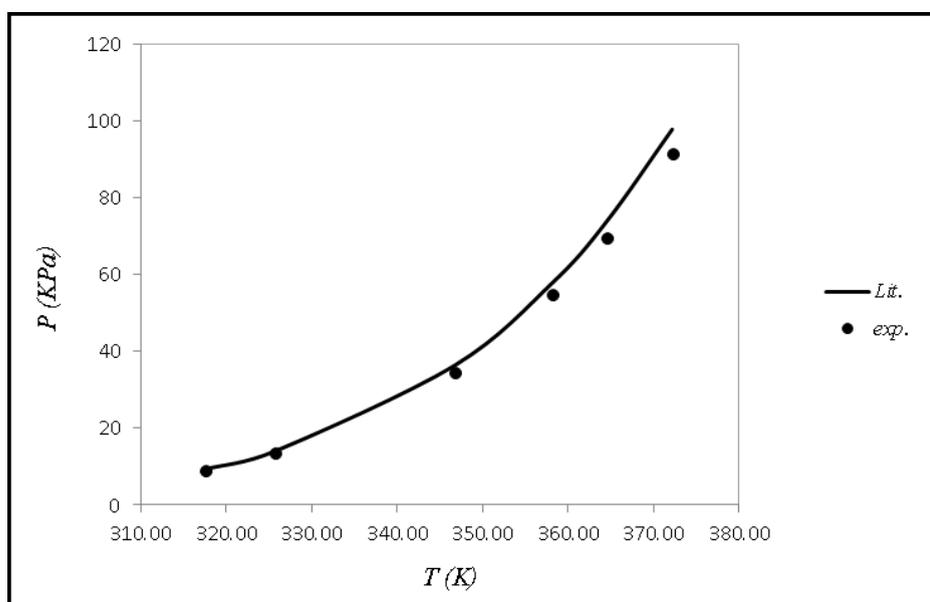


FIGURA A.3: Pressão de saturação da água pura.

Os dados de pressão de vapor para o etanol puro foram apresentados na Tabela A.4.

TABELA A.4: Pressão de saturação etanol

T (K)	Este trabalho $P^{sat}$ (KPa)	Literatura* $P^{sat}$ (KPa)	DR
298,63	7,04	8,1469	0,1573
305,09	9,16	11,7169	0,2790
312,86	14,13	17,7227	0,2543
330,51	34,09	41,7478	0,2245
338,25	54,59	58,8056	0,0771
344,17	69,39	75,4978	0,0880
350,65	90,08	98,1353	0,0895
351,10	91,90	99,8962	0,0871

\*Dados retirado do DIADEM.

Da mesma forma, a Figura A.4 mostra a comparação dos dados experimentais com os dados da literatura para o etanol puro.

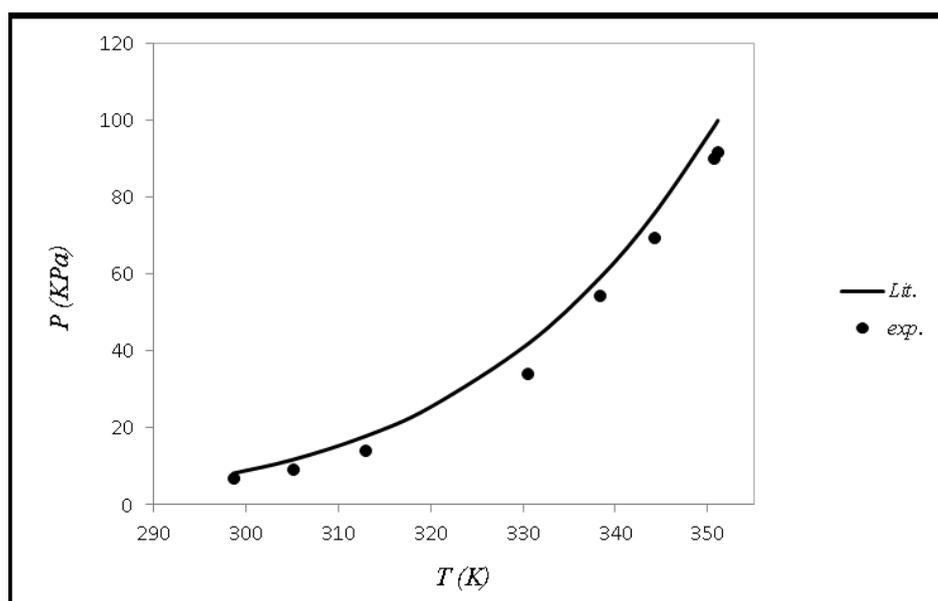


FIGURA A.4: Pressão de saturação do etanol puro.

Na Tabela A.5 são apresentadas as comparações dos dados experimentais com os dados da literatura para o  $\gamma$ -valerolatonona puro.

TABELA A.5: Pressão de saturação GVL.

T (K)	Este trabalho $P^{sat}$ (KPa)	Literatura* $P^{sat}$ (KPa)	DR
382,93	6,87	4,9236	0,2835
390,98	8,98	6,7501	0,2483
406,08	14,04	11,7376	0,1642
428,16	24,04	24,3198	0,0117
438,04	34,05	32,7887	0,0369
454,08	54,36	51,6192	0,0505
462,54	69,46	64,6346	0,0695
471,89	91,79	82,0035	0,1067

\*Dados retirado do DIADEM.

A Figura A.5 mostra a comparação dos dados da Tabela A.5.

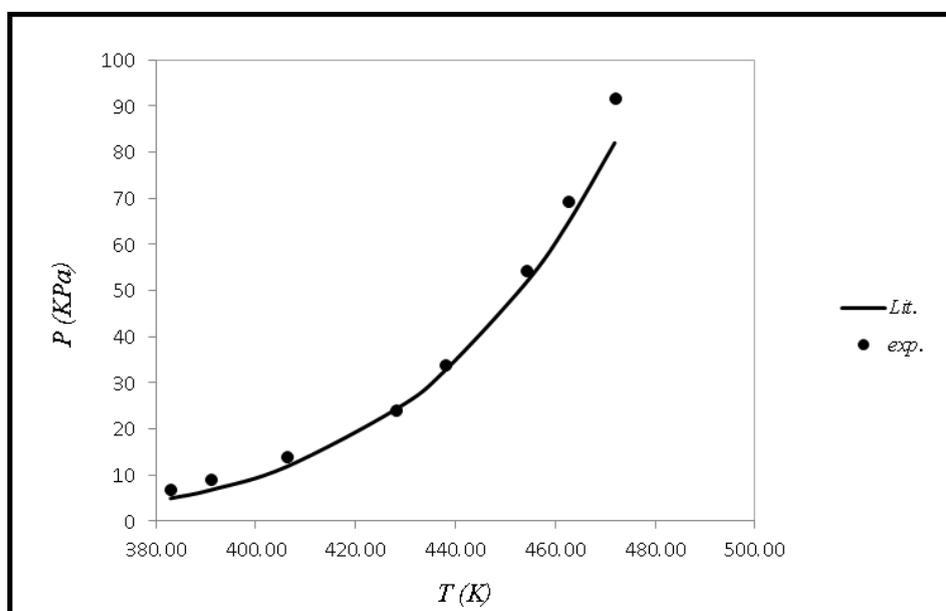


FIGURA A.5: Pressão de saturação do GVL puro.

Todos os dados retirados da literatura podem ser calculados através da Equação I.2 presente no Anexo I.

### A.3 Equilíbrio Líquido-Vapor (método convencional)

Nesta seção estão mostradas as correlações dos dados de equilíbrio líquido-vapor pelo método convencional, considerando como critério a isofugacidade. A Tabela A.6 mostra a resposta da correlação de parâmetros em que se encontrou a fase vapor calculada para o ELV do sistema água+etanol.

TABELA A.6: Resultado da correlação de parâmetros para o sistema água+etanol binário.

$T(K)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$T(K)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$
	P=9,78 ( $\pm 0,6$ ) KPa			P=12,65 ( $\pm 0,3$ ) KPa	
318,52	1,0000	1,0000	338,42	1,0000	1,0000
308,81	0,9116	0,5653	327,71	0,9116	0,5676
307,96	0,8569	0,5314	326,56	0,8569	0,5319
307,16	0,7366	0,4925	325,49	0,7366	0,4916
304,86	0,4040	0,2961	322,98	0,4040	0,2975
303,57	0,2255	0,1546	321,66	0,2255	0,1566
301,84	0,0000	0,0000	319,94 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000
	P=22,55 ( $\pm 0,8$ ) KPa			P=50,23 ( $\pm 1,0$ ) KPa	
338,42 <sup>a</sup>	1,0000	1,0000	354,61 <sup>a</sup>	1,0000	1,0000
327,71	0,9116	0,5748	343,11	0,9116	0,5834
326,56	0,8569	0,5341	341,70	0,8569	0,5377
325,49	0,7366	0,4896	340,39	0,7366	0,4886
322,98	0,4040	0,3010	337,67	0,4040	0,3046
321,66	0,2255	0,1619	336,33	0,2255	0,1672
319,94 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000	334,64 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000
	P=91,02 ( $\pm 0,9$ ) KPa				
370,19 <sup>a</sup>	1,0000	1,0000			
357,95	0,9116	0,5921			
356,28	0,8569	0,5422			
354,72	0,7366	0,4886			
351,79	0,4040	0,3077			
350,43	0,2255	0,1718			
348,76 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000			

<sup>a</sup> Dados do DIADEM.

A Tabela A.7 mostra os resultados obtidos através da fase vapor na correlação de parâmetro para cada dado experimental no sistema água+GVL em diferentes pressões.

TABELA A.7: Resultado da correlação de parâmetros para o sistema binário água+GVL.

$T(K)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$	$T(K)$	$x_{H_2O}^{exp}$	$y_{H_2O}^{exp}$
P=6,90 ( $\pm 0,8$ ) KPa			P=8,91 ( $\pm 0,8$ ) KPa		
311,87	1,0000	1,0000	316,72	1,0000	1,0000
313,26	0,8476	0,9924	318,20	0,8476	0,9920
315,73	0,5821	0,9876	320,78	0,5821	0,9869
324,55	0,3000	0,9701	329,88	0,3000	0,9685
331,36	0,2014	0,9504	336,90	0,2014	0,9479
343,72	0,1037	0,8925	349,67	0,1037	0,8876
391,53	0,0000	0,0000	398,40	0,0000	0,0000
P=13,89 ( $\pm 0,8$ ) KPa			P=34,24 ( $\pm 0,8$ ) KPa		
325,54	1,0000	1,0000	345,33	1,0000	1,0000
327,16	0,8476	0,9913	347,30	0,8476	0,9897
329,96	0,5821	0,9855	350,65	0,5821	0,9824
339,58	0,3000	0,9655	361,52	0,3000	0,9586
347,02	0,2014	0,9432	369,93	0,2014	0,9325
360,54	0,1037	0,8786	385,22	0,1037	0,8584
410,95	0,0000	0,0000	439,52	0,0000	0,0000
P=69,54 ( $\pm 0,8$ ) KPa			P=91,52 ( $\pm 0,8$ ) KPa		
362,94	1,0000	1,0000	370,34	1,0000	1,0000
365,23	0,8476	0,9883	372,77	0,8476	0,9877
369,13	0,5821	0,9794	376,92	0,5821	0,9782
381,21	0,3000	0,9522	389,53	0,3000	0,9495
390,55	0,2014	0,9227	399,28	0,2014	0,9186
407,49	0,1037	0,8406	416,94	0,1037	0,8331
465,37	0,0000	0,0000	476,35	0,0000	0,0000

TABELA A.8: Resultado da correlação de parâmetros para o sistema binário etanol+GVL.

$T(K)$	$x_{et}^{exp}$	$y_{et}^{exp}$	$T(K)$	$x_{et}^{exp}$	$y_{et}^{exp}$
P=6,70 ( $\pm 0,3$ ) KPa			P=8,92 ( $\pm 0,4$ ) KPa		
295,29	1,0000	1,0000	300,21	1,0000	1,0000
301,60	0,6849	0,9968	306,77	0,6849	0,9966
313,20	0,3523	0,9861	318,85	0,3523	0,9851
329,56	0,1502	0,9513	335,88	0,1502	0,9480
341,91	0,0818	0,8970	348,72	0,0818	0,8905
390,79	0,0000	0,0000	398,42	0,0000	0,0000
P=13,82 ( $\pm 0,2$ ) KPa			P=33,85 ( $\pm 0,3$ ) KPa		
308,14	1,0000	1,0000	325,98	1,0000	1,0000
315,11	0,6849	0,9962	333,95	0,6849	0,9953
327,98	0,3523	0,9834	348,71	0,3523	0,9795
346,14	0,1502	0,9425	369,56	0,1502	0,9293
359,78	0,0818	0,8796	385,09	0,0818	0,8544
410,80	0,0000	0,0000	439,12	0,0000	0,0000
P=69,54 ( $\pm 0,9$ ) KPa			P=91,45 ( $\pm 0,4$ ) KPa		
342,19	1,0000	1,0000	348,88	1,0000	1,0000
351,14	0,6849	0,9944	358,24	0,6849	0,9940
367,76	0,3523	0,9756	375,67	0,3523	0,9739
391,25	0,1502	0,9165	400,30	0,1502	0,9111
408,60	0,0818	0,8307	418,43	0,0818	0,8209
465,37	0,0000	0,0000	476,32	0,0000	0,0000

Os parâmetros da Tabela A.9 foram ajustados por isofugacidade para o sistema ternário contendo água+etanol+GVL.

TABELA A.9: Parametro do NRTL ajustado por isofucidade para o sistema ternário .

Compostos ( <i>i, ii</i> )	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
água,etanol	695,4020	-55,1333	0,47
água, GVL	464,3466	94,8532	0,20
etanol,GVL	-34,55138	152,8234	0,47

TABELA A.10: Resultado da correlação de parâmetros para o sistema ternário água+etanol+GVL,

$T(K)$	$x_{et}^{exp}$	$x_{GVL}^{exp}$	$y_{et}^{exp}$	$y_{GVL}^{exp}$	$T(K)$	$x_{et}^{exp}$	$x_{GVL}^{exp}$	$y_{et}^{exp}$	$y_{GVL}^{exp}$
P=6,85 ( $\pm 0,8$ ) KPa					P=8,94 ( $\pm 0,8$ ) KPa				
304,47	0,2234	0,2056	0,5314	0,0043	309,32	0,2234	0,2056	0,4641	0,0045
312,24	0,0689	0,4758	0,2238	0,0126	317,42	0,0689	0,4758	0,2236	0,0133
301,81	0,3062	0,1058	0,5346	0,0020	306,56	0,3062	0,1058	0,5343	0,0021
P=13,98 ( $\pm 0,8$ ) KPa					P=34,20 ( $\pm 0,8$ ) KPa				
317,88	0,2234	0,2056	0,4635	0,0049	336,79	0,2234	0,2056	0,4616	0,0058
326,58	0,0689	0,4758	0,2230	0,0147	346,89	0,0689	0,4758	0,2214	0,0178
314,93	0,3062	0,1058	0,5336	0,0023	333,42	0,3062	0,1058	0,5317	0,0027
P=54,34 ( $\pm 0,8$ ) KPa					P=69,48 ( $\pm 0,8$ ) KPa				
347,66	0,2234	0,2056	0,4601	0,0063	353,78	0,2234	0,2056	0,4592	0,0067
358,61	0,0689	0,4758	0,2202	0,0197	365,21	0,0689	0,4758	0,2195	0,0207
344,03	0,3062	0,1058	0,5304	0,0030	349,99	0,3062	0,1058	0,5296	0,0031
P=91,46 ( $\pm 0,8$ ) KPa									
360,92	0,2234	0,2056	0,4581	0,0070					
372,93	0,0689	0,4758	0,2186	0,0220					
356,96	0,3062	0,1058	0,5286	0,0033					

## A.4 Equilíbrio Líquido-Líquido

Nesta seção estão apresentadas as correlações de parâmetros obtidas pela metodologia proposta neste trabalho.

#### A.4.0.5 Binários

Na Tabela A.11 está mostrada a resposta das correlações de parâmetro e os dados experimentais foram retirados de Higashiuchi *et al.* (1987).

TABELA A.11: Resultado da correlação de parâmetros sistema n-heptano (1) + metanol (2).

T (K)	Fase rica em n-hept		Fase rica e metanol	
	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$
298,15	0,8470	0,7476	0,1005	0,1282
303,15	0,7996	0,7350	0,1129	0,1379
308,15	0,7588	0,7216	0,1236	0,1483
313,15	0,7075	0,7075	0,1509	0,1595
318,15	0,6485	0,6924	0,1736	0,1717
323,15	0,5473	0,6762	0,2103	0,1849

#### A.4.0.6 Ternários

Os dados correlacionados para o equilíbrio de fases ternário para óleo de canola + ácido Oleico + metanol, retirados de Batista *et al.* (1999) são apresentados na Tabela A.12.

TABELA A.12: Dados Ternários do ELL para o sistema óleo de canola (1) + ácido oleico (2) + metanol (3)

T (K)	Fase rica em óleo				Fase rica em álcool			
	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_3^{exp}$	$x_3^{calc}$
293,15	0,4081	0,3876	0,5919	0,6124	0,0000	0,0000	0,9998	0,9964
293,15	0,2904	0,2603	0,6566	0,6798	0,0055	0,0046	0,9941	0,9921
293,15	0,2177	0,2033	0,6936	0,7121	0,0109	0,0117	0,9886	0,9845
293,15	0,1101	0,1227	0,7834	0,7731	0,0275	0,0328	0,9703	0,9602
293,15	0,0814	0,0983	0,8033	0,7941	0,0359	0,0452	0,9610	0,9448
303,15	0,3647	0,3938	0,6353	0,6062	0,0000	0,0000	0,9998	0,9957
303,15	0,3158	0,2985	0,6453	0,6547	0,0033	0,0028	0,9965	0,9930
303,15	0,2563	0,2510	0,6836	0,6812	0,0065	0,0065	0,9931	0,9892
303,15	0,1956	0,2028	0,7303	0,7151	0,0112	0,0101	0,9880	0,9899
303,15	0,1540	0,1612	0,7549	0,7459	0,0162	0,0161	0,9827	0,9839

Os dados experimentais da Tabela A.13 e A.14 foram extraídos de dados de (COLOMBO *et al.*, 1999). Ambas as tabelas mostram os resultados da correlação de parâmetros com a metodologia proposta neste trabalho para o sistema ternário.

TABELA A.13: Comparação do experimental e calculado no ELL para o sistema água (1)+ácido acético (2)+acetato de etila (3).

T (K)	Fase aquosa				Fase orgânica			
	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$
283,15	0,8830	0,9699	0,0759	0,0270	0,5298	0,5369	0,1564	0,1736
283,15	0,9120	0,9760	0,0576	0,0214	0,4344	0,4650	0,1446	0,1559
283,15	0,9292	0,9834	0,0460	0,0166	0,3739	0,4115	0,1296	0,1393
283,15	0,9423	0,9786	0,0355	0,0189	0,3191	0,3427	0,1059	0,1136
283,15	0,9546	0,9820	0,0245	0,0180	0,2544	0,2679	0,0770	0,0801
283,15	0,9666	0,9718	0,0134	0,0252	0,1901	0,1819	0,0445	0,0327
298,15	0,8782	0,9762	0,0777	0,0238	0,5562	0,5410	0,1485	0,1739
298,15	0,9094	0,9787	0,0591	0,0213	0,4544	0,4554	0,1396	0,1588
298,15	0,9325	0,9705	0,0462	0,0253	0,3955	0,3920	0,1242	0,1383
298,15	0,9458	0,9811	0,0353	0,0189	0,3335	0,3333	0,1035	0,1147
298,15	0,9580	1,0000	0,0243	0,0000	0,2734	0,2944	0,0754	0,0916
298,15	0,9728	0,9789	0,0137	0,0211	0,2203	0,1886	0,0443	0,0375
313,15	0,8666	0,9544	0,0820	0,0387	0,5944	0,5231	0,1416	0,1795
313,15	0,9099	0,9640	0,0603	0,0302	0,4863	0,4467	0,1353	0,1617
313,15	0,9276	0,9792	0,0481	0,0208	0,4213	0,3978	0,1225	0,1438
313,15	0,9453	0,9981	0,0360	0,0000	0,3559	0,3668	0,1023	0,1257
313,15	0,9601	0,9769	0,0245	0,0231	0,2933	0,2528	0,0742	0,0775
313,15	0,9687	0,9781	0,0138	0,0219	0,2386	0,1868	0,0429	0,0356

TABELA A.14: Comparação do experimental e calculado no ELL para o sistema água (1)+ácido acético (2)+isoforona (3).

T (K)	Fase aquosa				Fase orgânica			
	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$
283,15	0,9366	0,9425	0,0593	0,0442	0,3176	0,3483	0,2038	0,2089
283,15	0,9492	0,9464	0,0473	0,0401	0,3589	0,3600	0,1853	0,1930
283,15	0,9607	0,9500	0,0378	0,0362	0,3914	0,3718	0,1682	0,1772
283,15	0,9684	0,9730	0,0287	0,0270	0,4258	0,4031	0,1421	0,1476
283,15	0,9789	1,0000	0,0189	0,0000	0,4515	0,4424	0,1086	0,1248
283,15	0,9879	0,9888	0,0099	0,0112	0,4809	0,4714	0,0671	0,0667
298,15	0,9311	0,9322	0,0648	0,0000	0,3225	0,3534	0,2050	0,2106
298,15	0,9464	0,9372	0,0501	0,0503	0,3629	0,3670	0,1853	0,1918
298,15	0,9578	0,9418	0,0399	0,0449	0,3902	0,3802	0,1678	0,1739
298,15	0,9676	0,9720	0,0290	0,0399	0,4237	0,4200	0,1375	0,1384
298,15	0,9783	0,9790	0,0200	0,0280	0,4553	0,4459	0,1068	0,1072
298,15	0,9873	0,9875	0,0107	0,0210	0,4943	0,4812	0,0668	0,0664

As estimativas apresentadas na Tabela A.15 foram ajustadas pela metodologia proposta neste trabalho, porém só foram feitas as correlações para a temperatura de 283,15 K.

TABELA A.15: Parametro do NRTL ajustado pelo método deste trabalho para o sistema ternário a 283,15 K.

Composto ( $i, ii$ )	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
água, ac acético	-1227,3720	-868.9267	0,2
água,acetato et	490,5977	209,0267	0,2
ac acético,acetato et	-2000,00	-2000,00	0,2

A Figura A.6 mostra os resultados obtidos com os valores da Tabela A.15 comparados com dados experimentais extraídos de Colombo *et al.* (1999).

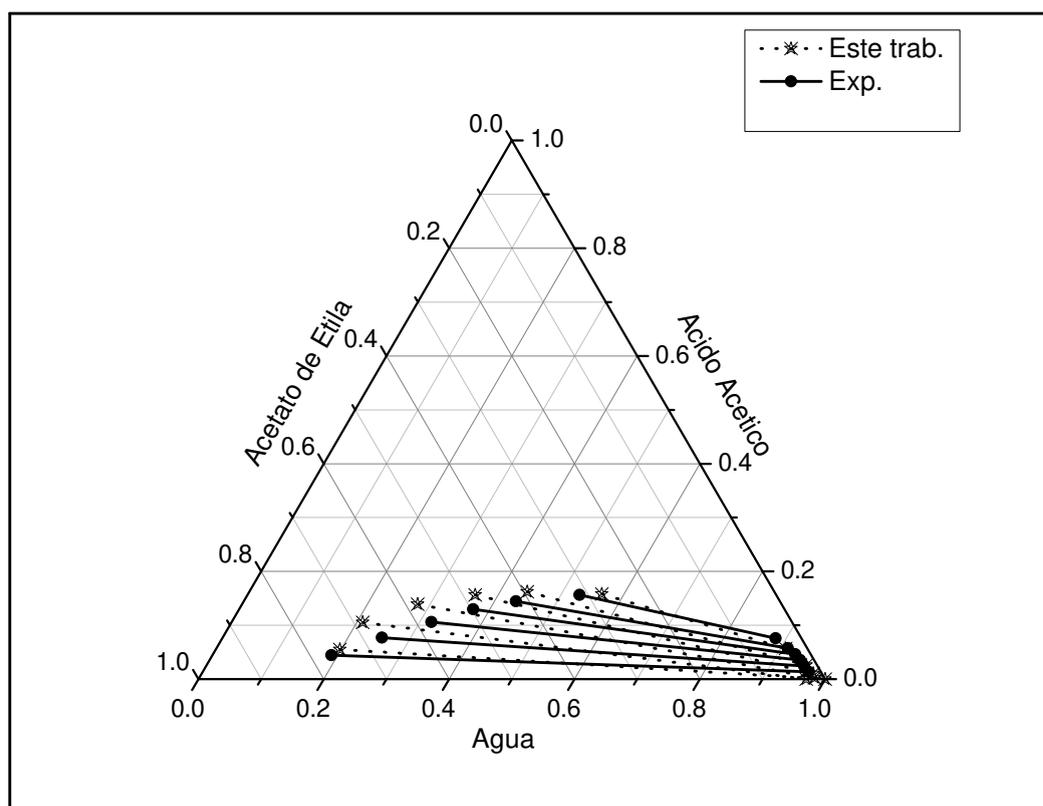


FIGURA A.6: Sistema água + ácido acético + acetato de etila a 283,15K

A Tabela A.16 mostra as composições obtidas na estimativa de parâmetros na temperatura de 283,15 K comparadas com as composições experimentais.

TABELA A.16: Comparação do experimental e calculado no ELL para o sistema água (1)+ácido acético (2)+ acetato de etila (3) a 283,15 K.

T (K)	Fase aquosa				Fase orgânica			
	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$	$x_1^{exp}$	$x_1^{calc}$	$x_2^{exp}$	$x_2^{calc}$
283,15	0,8830	0,9084	0,0759	0,0569	0,5298	0,5644	0,1564	0,1578
283,15	0,9120	0,9568	0,0576	0,0258	0,4344	0,4434	0,1446	0,1622
283,15	0,9292	0,9759	0,0460	0,0107	0,3739	0,3636	0,1296	0,1562
283,15	0,9423	0,9823	0,0355	0,0022	0,3191	0,2803	0,1059	0,1390
283,15	0,9546	0,9696	0,0245	0,0001	0,2544	0,2091	0,0770	0,1056
283,15	0,9666	1,0000	0,0134	0,0000	0,1901	0,1982	0,0445	0,0550

# Apêndice B

## Informações analíticas dos Equipamentos

Neste apêndice são apresentados materiais de resultados vindos de equipamentos analíticos e calibrações de alguns equipamentos que foram necessários para tais ações. Nas informações referentes aos HPLC's, não é pretendido apresentar esse material como resposta ou comparação, e sim como um material de exemplo para que o leitor tenha noções das leituras que foram feitas neste trabalho.

### B.1 Calibrações

Calibração do termistor (marca: HOLMAN, 1989) feitas com termômetros de referência. Nessa calibração a Equação B.1 obteve um  $R^2 = 1$ .

$$T_{real} = 1,0021 T_{tm} - 0,1616 \quad (B.1)$$

Onde  $T_{real}$  é a temperatura correta e  $T_{tm}$  é a temperatura lida no termistor.

Calibração do Barômetro/Vacuômetro (Greisinger, modelo GDH 12 NA) feita com barômetro de referência. Nessa calibração, a Equação B.2 obteve um  $R^2 = 0,9999943$ .

$$P_{real} = 1,0102 P_{br} + 38,0717 \quad (\text{B.2})$$

Onde  $P_{real}$  é a pressão correta e  $P_{br}$  é a pressão lida Barômetro/Vacuômetro (Greisinger, modelo GDH 12 NA).

## **B.2 Cromatogramas**

Na Figura B.1 é apresentado o cromatograma dos resultados da hidrólise da palha do milho após o reator batelada. A solução utilizada foi a solução real. Esse cromatograma foi feito com HPLC *Waters 2695*.

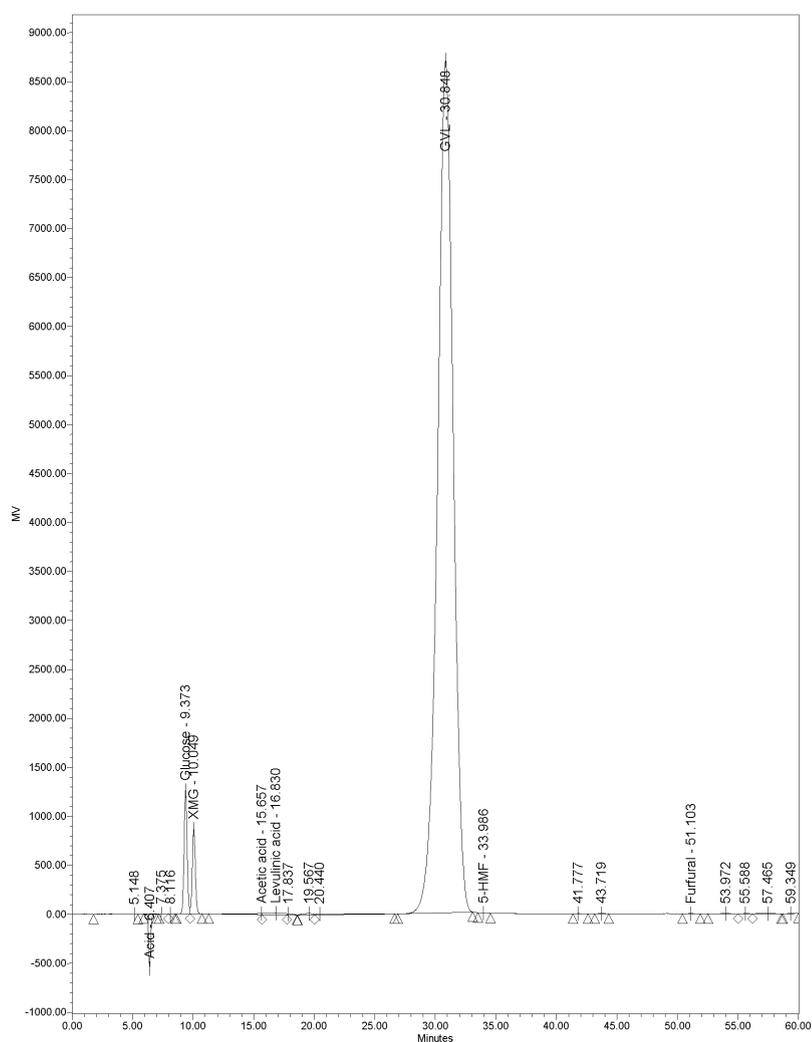


FIGURA B.1: Cromatograma da solução real feito com HPLC Waters 2695.

O cromatograma da Figura B.2 foi feito com o HPLC *Thermo Scientific* modelo: *Dionex Ultimate 3000*. Nele são apresentados os resultados da análise do DCCR feita para a etapa de adsorção com diferentes adsorventes. A solução química utilizada foi uma solução sintética.

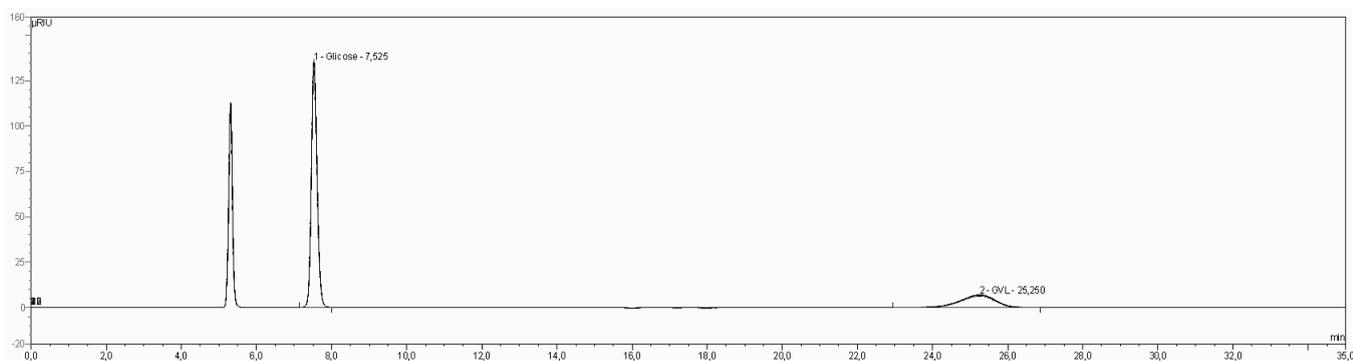


FIGURA B.2: Cromatograma da adsorção feito com HPLC *Thermo Scientific*.

Os métodos utilizados em cada cromatograma foram apresentados no Capítulo 3.

# Anexo I

## Propriedades dos compostos

A Tabela I.1 apresenta as espécies químicas utilizadas neste trabalho junto do número CAS. Esse número é utilizado pela maioria das bibliotecas de compostos químicos e é sob responsabilidade da *Chemical American Society*. Com o número CAS é possível encontrar todas as informações relevantes sobre a espécie química.

TABELA I.1: Número do CAS de compostos.

Componentes	CAS
acetato de etila	141-78-6
ácido acético	64-19-7
água	7732-18-5
cicloexano	110-82-7
etanol	64-17-5
glicose	2280-44-6
isoforona	78-59-1
linoleato de etila	544-35-4
metanol	67-56-1
oleato de etila	111-62-6
xilose	58-86-6
$\gamma$ -valerolactona	108-29-2

Os parâmetros da Tabela I.2 foram ajustados para o polinômio (Equação 3.23) com dados retirados do banco de dados DIADEM.

TABELA I.2: Capacidade calorífica dos gases no estado de gás ideal.

Compostos	A	B	C	D	Varição
Água	35,0564	-0,0169	5,00E-05	-3,13E-08	200-600K
Etanol	39,0670	-0,0143	5,00E-04	-4,83E-07	200-600K
GVL	-32,9290	0,7269	-7,00E-04	2,96E-07	300-680K

A capacidade calorífica se relaciona com os parâmetros da Tabela I.2 através da equação:

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 \quad (\text{I.1})$$

onde  $C_p$  capacidade calorífica (J/mol.K) e  $T$  é a temperatura (K).

A Tabela I.3 mostra os parâmetros de entalpia e Gibbs de formação extraídos do DIADEM.

TABELA I.3: Entalpia e energia de Gibbs de formação das espécies.

Compostos	$\Delta H_f^o$ (J/mol)	$\Delta G_f^o$ (J/mol)
água	-2,42E+05	-2,29E+05
etanol	-2,35E+05	-1,68E+05
GVL	-4,18E+05	-2,97E+05

$T^o=298,15$

TABELA I.4: Parâmetro do DIADEM para cálculo da pressão de saturação.

Compostos	A	B	C	D	E	Varição
água	73,649	-7258,2	-7,3037	4,1653E-06	2,0	273,16-647,3K
etanol	73,304	-7122,3	-7,1424	2,8853E-06	2,0	159,05-514K
$\gamma$ -valerolactona	83,640	-8784,3	-8,8878	4,5338E-06	2,0	242,15-727K

A equação para o cálculo da pressão de saturação é dada por:

$$P^{sat} = \exp \left( A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D T^E \right) \quad (\text{I.2})$$

Onde  $P^{sat}$  é a pressão de saturação (Pa) e  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  e  $E$  são os parâmetros contidos na Tabela I.4.

Para o etanol, o desvio experimental é  $< 1\%$ , equação com desvio máximo de  $2,5\%$ . Para a água, o desvio experimental é  $< 0,2\%$ , equação com desvio máximo de  $0,5\%$ . Para o GVL, o desvio experimental é  $< 5\%$ , equação com desvio máximo de  $5,4\%$ .

## Anexo II

### Parâmetros NRTL retirados da literatura

Neste anexo estão contidos os parâmetros do modelo NRTL retirados da literatura. Esses parâmetros foram comparados aos parâmetros calculado neste trabalho.

A Tabela II.1 mostra os parâmetros do modelo NRTL para o equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol extraídos de Kurihara *et al.* (1993). Esses dados foram ajustados a uma pressão de 101,3 KPa.

TABELA II.1: Parâmetro do NRTL retirados da literatura.

Compostos ( <i>i, ii</i> )	$g_{i,ii} - g_{ii,ii}$	$g_{ii,i} - g_{ii,ii}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
água,etanol	5270,30	206,70	0,40

A Tabela II.2 apresenta parâmetros do modelo NRTL extraídos de Batista *et al.* (1999).

TABELA II.2: Parâmetros NRTL correlacionado para o sistema óleo de canola (1) + ácido oleico (2) + metanol (3)

Componente ( <i>i, ii</i> )	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
1,2	276,880	-224,890	0,2
1,3	390,730	-62,549	0,2
2,3	132,910	-62,700	0,2

Os parâmetros das Tabelas II.3 e II.4 foram retirados de Colombo *et al.* (1999).

TABELA II.3: Parâmetro do NRTL retirados da literatura.

Composto ( <i>i, ii</i> )	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
$T = 283, 15K$			
água, ac acético	70,583	-142,660	0,2
água,acetato et	1146,800	201,020	0,2
ac acético,acetato et	-732,220	1223,100	0,2
$T = 298, 15K$			
água, ac acético	-79,001	-153,380	0,2
água,acetato et	1287,500	150,630	0,2
ac acético,acetato et	-758,510	960,850	0,2
$T = 313, 15K$			
água, ac acético	-185,650	-162,740	0,2
água,acetato et	1369,200	137,270	0,2
ac acético,acetato et	-804,590	979,740	0,2

TABELA II.4: Parâmetro do NRTL retirados da literatura.

Composto ( $i, ii$ )	$A_{i,ii}$	$A_{ii,i}$	$\alpha_{i,ii} = \alpha_{ii,i}$
$T = 283, 15K$			
água, ac acético	142,590	155,930	0,2
água, isoforona	1818,800	-72,182	0,2
isoforona, acetato et	-441,800	427,650	0,2
$T = 298, 15K$			
água, ac acético	210,800	73,150	0,2
água, isoforona	1926,900	-85,003	0,2
isoforona, acetato et	-443,680	411,480	0,2