

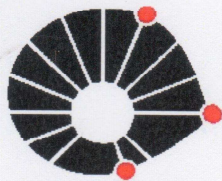


JULIO LOPES DA SILVA JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA E ESTUDO DO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS
ENVOLVENDO O BIOCOMBUSTÍVEL 2,5-DIMETILFURANO**

Campinas

2013



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Julio Lopes da Silva Junior

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA E ESTUDO DO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS
ENVOLVENDO O BIOCOMBUSTÍVEL 2,5-DIMETILFURANO**

Orientador: Prof. Dr. Martín Aznar

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação de mestrado defendida por Julio Lopes da Silva Junior e orientada pelo Prof. Dr. Martín Aznar.

Assinatura do orientador

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos.

Campinas

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Si38d Silva Junior, Julio Lopes da, 1985-
Desenvolvimento de metodologia e estudo do equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo o biocombustível 2,5-dimetilfurano / Julio Lopes da Silva Junior. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Martín Aznar.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biocombustíveis. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Propriedades termofísicas. 4. Modelagem termodinâmica. 5. Furanos. I. Aznar, Martín, 1966-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Development of methodology and study of liquid-liquid equilibrium in systems involving the biofuel 2,5-dimethylfuran

Palavras-chave em inglês:

Biofuels

Liquid-liquid equilibrium

Thermophysical properties

Thermodynamic modeling

Furans

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Martín Aznar [Orientador]

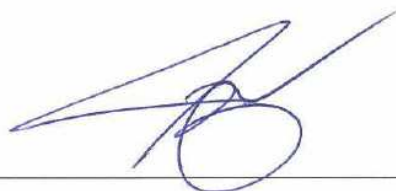
Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar

Eduardo Augusto Caldas Batista

Data de defesa: 26-02-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

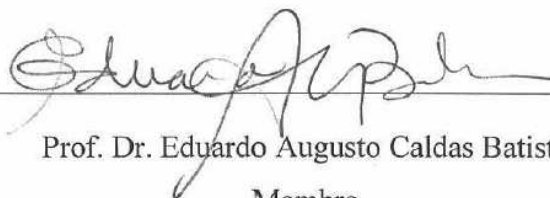
Dissertação de Mestrado defendida por Julio Lopes da Silva Junior e aprovada em 26 de fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Martin Aznar
Presidente da Comissão Julgadora
Orientador



Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Membro



Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
Membro

Dedico esta dissertação ao Deus vivo criador de todas as coisas e que estabeleceu as leis fixas da terra e do céu, e que coloca no coração do homem o desejo de conhecer a verdade, a fim de que a Sua maravilhosa obra seja contemplada.

Dedico também esta dissertação aos meus pais, Julio e Aparecida, à minha namorada e futura esposa, Adriana, e aos meus irmãos Lúcio, Juvenete e Luciano e suas respectivas famílias.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, criador de todas as coisas e que fixou as leis da natureza, por sua eterna fidelidade demonstrada a cada dia e por conceder a mim condições de desenvolver este trabalho que resultou na presente dissertação.

Ao Professor Dr. Martín Aznar, pela orientação e contribuição para a minha formação profissional, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Equilíbrio de Fases, pela sugestão do tema a ser investigado e pela compreensão demonstrada frente às dificuldades que surgiram ao longo de toda essa trajetória. Muito obrigado pela disposição que sempre demonstrou em viabilizar o desenvolvimento do trabalho, com suas valiosas sugestões e ações. Agradeço ainda a confiança, incentivo e apoio em cada etapa, que com certeza foram ingredientes muito importantes para o desenvolvimento deste projeto.

À minha família, que é a minha base, e especialmente aos meus pais, Julio e Aparecida, que são, desde sempre, o meu porto seguro. Mesmo que na maior parte do tempo eu estivesse ausente, eles sempre estiveram em meus pensamentos, assim como tenho certeza que sempre estive em seus pensamentos e orações.

À minha namorada Adriana, que foi a pessoa que mais proximamente conviveu comigo durante estes anos de pesquisa, por compartilhar comigo a maioria dos desafios encontrados e superados, pela compreensão quando foi necessário, pelas palavras de conforto e incentivo e pelo companheirismo incondicional em todo o tempo.

Aos amigos Alysson de Camargo de Oliveira, Vinicius de Oliveira Uemura, Tiago Albertini Balbino e Maurício Melo Câmara pela amizade e companheirismo, de perto ou de longe, que com certeza tornaram os momentos de convivência mais agradáveis, por toda a ajuda prestada e pelos momentos de reflexão (sérios ou não) que deixarão marcas para a vida toda.

Aos colegas do Laboratório de Equilíbrio de Fases, Leonardo Hadlich de Oliveira, Mariana Ricken Barbosa, Victor Álvarez, Ênio Rocha, Rafaela Rocha Pinto e Amanda de Oliveira, pela agradável convivência ao longo deste período e pela disposição em ajudar sempre que foi necessário. Ao Leonardo, meu especial agradecimento pelas discussões em questões práticas e teóricas de termodinâmica e equilíbrio de fases, das dificuldades experimentais e da

modelagem, que muito ajudaram neste trabalho, além de assuntos do cotidiano, e também pela parceria profissional que certamente renderá bons frutos.

Agradeço aos professores coordenadores do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio (ExTrAE) da FEA/UNICAMP, Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista e Prof. Dr. Antônio José de Almeida Meirelles, por permitirem o uso de equipamentos do laboratório para a realização de algumas análises, como titulações de Karl Fischer e, principalmente, o viscosímetro para a determinação dos dados de viscosidade do DMF. Agradeço também à Patrícia Tonon, técnica do laboratório, pela disponibilidade em me ensinar as técnicas mencionadas e pelo auxílio na realização de algumas análises. Agradeço ainda aos colegas do ExTrAE Rodrigo Corrêa Basso, Fabio Hideki Miyake e Iredê Angela Lucini Dalmolin, pela disponibilidade em ajudar e pelas discussões a respeito das técnicas analíticas.

Agradeço também a Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, por ceder algumas horas do seu tempo para a prestação de uma pequena “consultoria” em fundamentos do *software* Gaussian para a determinação dos parâmetros de área e volume do DMF para aplicação na modelagem termodinâmica. Embora não pudemos dar continuidade ao treinamento, agradeço sinceramente a disponibilidade e a atenção à minha solicitação e do pouquíssimo que foi possível aprender ficou a motivação para a realização de trabalhos futuros usando este tipo de abordagem.

A FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - pelo apoio financeiro ao projeto (processo n° 2010/02899-2), com a concessão da bolsa, reserva técnica e auxílio para a participação no 34th SBFC – Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, e também pela prorrogação de prazos para a entrega dos documentos finais.

A Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelo apoio financeiro para a inscrição no VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica e compra de alguns reagentes e gases para a cromatografia.

Agradeço aos professores Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho, Dra. Roberta Ceriani, Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar e Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista pelas contribuições e sugestões na qualificação e defesa do mestrado.

Aos demais amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“As folhas são verdadeiras fábricas silenciosas”

Melvin Calvin, bioquímico estadunidense

“Como químico, percebo a assinatura do Criador em tudo, nos átomos e nas moléculas, na periodicidade dos elementos, na singularidade da água e do carbono, nos aminoácidos, proteínas e enzimas, nas máquinas moleculares e na obra-prima maior, a molécula de DNA.”

Marcos Nogueira Eberlin, químico brasileiro

Resumo

O 2,5-dimetilfurano (DMF) é um biocombustível promissor que pode ser produzido a partir da desidratação da frutose por catálise ácida em um reator bifásico. Para o projeto, operação e otimização do processo de produção do DMF são indispensáveis dados de equilíbrio de fases, visando as etapas de separação e purificação, bem como dados de propriedades termofísicas dos componentes envolvidos, úteis no cálculo das propriedades de transporte. Entretanto, dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvendo o DMF são, até o momento, inexistentes na literatura. Este trabalho teve como objetivo principal determinar experimentalmente dados de ELL de sistemas ternários água + DMF + solventes presentes nas etapas de separação do processo de produção do DMF em reator bifásico, bem como desenvolver a metodologia analítica mais apropriada. Foram usados como solventes 1-butanol, 2-butanol e 1-hexanol e as linhas de amarração foram obtidas nas temperaturas de 25°C e 40°C, a pressão atmosférica de aproximadamente 95,0 kPa. Três técnicas analíticas foram testadas: 1) densimetria e refratometria, 2) cromatografia gasosa com padronização interna e 3) cromatografia gasosa com titulação volumétrica de Karl Fischer, sendo empregada esta última metodologia na determinação da composição das fases em equilíbrio. O ELL do sistema ternário acetato de etila + 1-butanol + água a 20°C foi determinado e comparado com dados disponíveis na literatura para validação da metodologia analítica. Os resultados mostram que os sistemas estudados apresentam regiões de grande imiscibilidade e altos valores de seletividade para o DMF; portanto, estes álcoois foram considerados bons solventes para aplicação no processo de produção do DMF. Fez parte ainda dos objetivos do trabalho determinar as propriedades densidade, índice de refração e viscosidade do DMF puro, obtidos usando um densímetro de tubo em U vibrante, um refratômetro e um viscosímetro de bola em queda, respectivamente, em uma faixa de temperatura entre 15 e 60°C. Os dados de ELL obtidos foram satisfatoriamente correlacionados com o modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade, com desvio médio quadrático na composição menor que 2% para todos os sistemas; novos parâmetros de interação binária foram determinados nesta correlação. A qualidade dos dados experimentais foi verificada pelas equações de Bachman e Othmer-Tobias, que mostraram um coeficiente de correlação $R^2 > 0,97$ em todos os casos.

Palavras-Chave: Biocombustíveis, Equilíbrio Líquido-Líquido, Propriedades Termofísicas, Modelagem Termodinâmica, Furanos.

Abstract

2,5-Dimethylfuran (DMF) is a promising biofuel that can be produced by dehydration of fructose by acid catalysis in a biphasic reactor. For the design, operation and optimization of DMF production process, phase equilibrium data are necessary, aiming the separation and purification steps, as well as thermophysical properties of the involved compounds, useful in the calculation of transport properties. However, liquid-liquid equilibrium (LLE) data of systems including DMF are not available in the literature at the present time. The main objective of this work was to determine experimentally LLE data of ternary systems water + DMF + solvents present in the separation steps of DMF production process in biphasic reactor, as well to develop the most suitable analytical methodology. 1-Butanol, 2-butanol and 1-hexanol were used as solvents and the tie-lines were determined at 25°C and 40°C and at atmospheric pressure of about 95.0 kPa. Three analytical techniques were tested: 1) densimetry and refractometry, 2) gas chromatography with internal standard method and 3) gas chromatography combined with Karl Fischer volumetric titration, the latter used in the equilibrium phases composition determination. LLE data of ternary system ethyl acetate + 1-butanol + water at 20°C was determined and compared with those available in the literature for validation of the analytical methodology. The results show that the studied systems have large immiscibility region and high selectivity values for the DMF; therefore, these alcohols are considered good solvents for application in DMF process production. Also, new measurements of pure DMF density, refractive index and viscosity were performed, obtained by using a vibrating U-tube densimeter, a refractometer and a falling ball viscometer, respectively, in the temperature range 15 to 60°C. The obtained LLE data were satisfactorily correlated with the NRTL model for the activity coefficient calculation, with root mean square deviation in composition less than 2% for all systems; new binary interaction parameters were determined in this correlation. The quality of the experimental data was ascertained by Bachman and Othmer-Tobias equations, with a correlation coefficient $R^2 > 0.97$ for all cases.

Keywords: Biofuel, Liquid-Liquid Equilibrium, Thermophysical Properties, Thermodynamic Modeling, Furans.

Sumário

Agradecimentos	ix
Resumo	xiii
Abstract	xv
Sumário	xvii
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxiii
Nomenclatura	xxv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação para o Trabalho	1
1.2. Objetivos	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 O Biocombustível 2,5-Dimetilfurano (DMF).....	5
2.1.1. <i>A Biomassa como Fonte de Energia</i>	5
2.1.2. <i>DMF como biocombustível</i>	9
2.1.2.1. Produção de DMF em sistema bifásico	12
2.1.2.2. Desempenho da combustão do DMF	15
2.1.2.3. Estudos da viabilidade técnico-econômica da produção do DMF em larga escala	16
2.1.2.4. Estudos de equilíbrio de fases envolvendo o DMF	17
2.2 Fundamentos Teóricos do Equilíbrio Líquido-Líquido	18
2.2.1. <i>Equilíbrio Líquido-Líquido</i>	18
2.2.2. <i>Modelos Termodinâmicos para o Coeficiente de Atividade</i>	24
2.2.2.1. O Modelo NRTL	25
2.2.3. <i>Coeficientes de Distribuição e Seletividade</i>	26
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	27
3.1. Materiais	27
3.2. Procedimento Experimental.....	27
3.2.1. <i>Propriedades do 2,5-dimetilfurano puro</i>	27

3.2.2.	<i>Equilíbrio líquido-líquido</i>	28
3.2.3.	<i>Metodologias analíticas</i>	32
3.2.3.1.	Técnica 1: Densimetria e Refratometria.....	34
3.2.3.2.	Técnica 2: Cromatografia Gasosa com Padronização Interna.....	36
3.2.3.3.	Técnica 3: Cromatografia Gasosa e Titulação Volumétrica de Karl Fischer.....	39
3.2.4.	<i>Modelagem Termodinâmica</i>	41
3.2.4.1.	Estimativa dos Parâmetros dos Modelos Termodinâmicos.....	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1.	Propriedades do 2,5-dimetilfurano puro	43
4.2.	Desenvolvimento e Validação das Técnicas Experimentais para o ELL	48
4.2.1.	<i>Validação utilizando a Técnica 1</i>	48
4.2.2.	<i>Validação utilizando a Técnica 2</i>	54
4.2.3.	<i>Validação utilizando a Técnica 3</i>	56
4.3.	Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas contendo o DMF	58
4.3.1.	<i>Modelagem Termodinâmica</i>	65
4.3.2.	<i>Qualidade dos dados experimentais e testes de Bachman e Othmer-Tobias</i>	69
5.	CONCLUSÕES.....	74
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
	<i>APÊNDICE A – Propriedades das Substâncias Puras</i>	93
	<i>APÊNDICE B – Curvas de Calibração</i>	94
	<i>B.1. Técnica 1 – Densimetria e Refratometria (Validação)</i>	94
	<i>B.2. Técnica 2 – Cromatografia Gasosa com Padronização Interna</i>	98
	<i>B.3. Técnica 3 – Cromatografia Gasosa e Titulação de Karl Fischer</i>	101
	<i>APÊNDICE C – CROMATOGRAMAS</i>	105

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Composição da Matriz Energética Mundial (Fonte: IEA, 2009)	5
Figura 2.2 – Fórmula estrutural do 2,5-dimetilfurano	9
Figura 2.3 – Produção de DMF a partir da frutose. 2,5-dimetilfurano (DMF,1); D-frutose (2), 5-hidroximetilfurfural (HMF,3); 2,5-dihidroximetilfurano (4); 2-metil,5-hidroximetilfurano (5); 2-metilfurano (6); álcool furfural (7); 2,5-dihidroximetiltetrahydrofurano (8); 2,5- dimetiltetrahydrofurano (9); Octanagem (RON). Adaptado de ROMAN-LESHKOV <i>et al.</i> (2007).	13
Figura 2.4 – Diagrama esquemático do processo de conversão de frutose à DMF. Adaptado de Román-Leshkov <i>et al.</i> (2007).....	15
Figura 2.5 – Representação de um diagrama ternário triangular de um sistema contendo as espécies 1, 2 e 3 com composição da mistura indicada pelo ponto Q.....	21
Figura 2.6 – Regiões de um diagrama de fases (Fonte: adaptado de Sørensen <i>et al.</i> , 1979a).....	22
Figura 2.7 – Tipos de diagrama encontrados na literatura para representar o equilíbrio líquido- líquido ternário: (a) Diagrama ternário tipo 0 (Sørensen <i>et al.</i> , 1979a); (b) Diagrama ternário tipo 1 (Sørensen <i>et al.</i> , 1979a); (c) Diagrama ternário tipo 2 (Treybal, 1951); (d) Diagrama ternário tipo 4 (Treybal, 1963); (e)Evolução do diagrama ternário tipo 1 para um diagrama ternário tipo 2 (Sørensen <i>et al.</i> , 1979a); (f) Evolução de um diagrama ternário do tipo 2 com a diminuição da temperatura do sistema, ocorrendo a fusão de duas regiões com pontos críticos definidos P_1 e P_2 em uma única região heterogênea (adaptado de Treybal, 1951); (g) Evolução do diagrama ternário tipo 3 (Treybal, 1963).	23
Figura 3.1 – Foto e esquema das vistas lateral e superior da célula de equilíbrio. Fontes: vista superior: Stragevitch (2007); vista lateral: Oliveira (2009); foto: o autor.....	30
Figura 3.2 – Unidade experimental utilizada (banho termostático, agitadores magnéticos, mangueiras de conexão e células de equilíbrio).	32
Figura 3.3 – Representação esquemática do aparato utilizado para a cromatografia gasosa. 1: cilindro de gases e válvulas de controle de vazão/pressão; 2: injetor (vaporizador) da amostra; 3: coluna cromatográfica e forno da coluna; 4: detector; 5: amplificador do sinal; 6: registro do sinal (microcomputador, <i>software</i> Wincrom Windows BL [®]). Adaptado de Linde Gases Ltda (2013). 37	

Figura 4.1 – Densidade (ρ) do DMF puro em função da temperatura (T). Dados experimentais: (■), este trabalho; (◇), Mejía <i>et al.</i> (2012). Valores calculados: (---) usando a equação 4.1 com os parâmetros dados por Yaws (2008); (—) usando a equação 4.1, com os novos parâmetros (Tabela 4-2).	46
Figura 4.2 – Dados experimentais e calculados para o índice de refração (n_D) em função da temperatura para o DMF puro. (■) dados experimentais (este trabalho); (—) valores calculados usando a equação 4.2.	47
Figura 4.3 - Dados experimentais e calculados para a viscosidade dinâmica do DMF puro (η) em função da temperatura. (■) dados experimentais (este trabalho); (—) valores calculados usando a equação 4.3.	47
Figura 4.4 – Diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20 °C: (--○ --) Beech e Glasstone (1938); (—■ —) este trabalho, usando refratometria e densimetria; (●) pontos de névoa; (◆) pontos de alimentação.	53
Figura 4.5 – Diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20 °C: (--○ --) Beech e Glasstone (1938); (—■ —) este trabalho, usando cromatografia gasosa; (◆) pontos de alimentação.	56
Figura 4.6 – Diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20 °C: (--○ --) Beech e Glasstone (1938); (—■ —) este trabalho, usando cromatografia gasosa e titulação de Karl Fischer; (◆) pontos de alimentação.	57
Figura 4.7 – Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + DMF + 1-butanol a 25 °C (▲, —) e 40 °C (Δ,---); pontos de alimentação: (◆, 25 °C; ◇, 40 °C)	62
Figura 4.8 – Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + DMF + 2-butanol a 25 °C (▲, —) e 40 °C (Δ,---); pontos de alimentação: (◆, 25 °C; ◇, 40 °C)	62
Figura 4.9 – Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + DMF + 1-hexanol a 25 °C (▲, —) e 40 °C (Δ,---); pontos de alimentação: (◆, 25 °C; ◇, 40 °C).....	63
Figura 4.10 – Seletividade em função da fração mássica do DMF na fase aquosa a 25 °C (símbolos cheios) e 40 °C (símbolos vazados): (◆) 1-butanol, (■) 2-butanol e (●) 1-hexanol. ...	63
Figura 4.11 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 1-butanol a 25 °C: (◆) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (Δ,- -) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	66

Figura 4.12 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 1-butanol a 40 °C: (◆) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (Δ,-) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	67
Figura 4.13 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 2-butanol a 25 °C: (◆) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (Δ,-) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	67
Figura 4.14 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 2-butanol a 40 °C: (◆) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (Δ,-) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	68
Figura 4.15 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 1-hexanol a 25 °C: (◆) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (Δ,-) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	68
Figura 4.16 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 1-hexanol a 40 °C: (◆) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (Δ,-) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.	69
Figura 4.17 – Gráficos da correlação de Bachman para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-butanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.	71
Figura 4.18 – Gráficos da correlação de Bachman para o sistema água (1) + DMF (2) + 2-butanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.	71
Figura 4.19 – Gráficos da correlação de Bachman para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-hexanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.	72
Figura 4.20 – Gráficos da correlação de Othmer-Tobias para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-butanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.	72
Figura 4.21 – Gráficos da correlação de Othmer-Tobias para o sistema água (1) + DMF (2) + 2-butanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.	73
Figura 4.22 – Gráficos da correlação de Othmer-Tobias para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-hexanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.	73
Figura B.1 – Comportamento da densidade em função da fração mássica de acetato de etila ao longo das curvas binodais (a) da fase orgânica e (b) da fase aquosa, para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.	94

Figura B.2 – Comportamento da densidade em função da fração mássica de 1-butanol ao longo das curvas binodais (a) da fase orgânica e (b) da fase aquosa, para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.....	95
Figura B.3 – Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de acetato de etila ao longo das curvas binodais (a) da fase orgânica e (b) da fase aquosa, para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.....	96
Figura B.4– Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 1-butanol ao longo das curvas binodais (a) da fase orgânica e (b) da fase aquosa, para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.....	97
Figura B.5– Curva de calibração para o 1-butanol.....	98
Figura B.6– Curva de calibração para o 2-butanol.....	98
Figura B.7– Curva de calibração para o 1-hexanol.....	99
Figura B.8– Curva de calibração para o 2,5-dimetilfurano.....	99
Figura B.9– Curva de calibração para o acetato de etila.....	100
Figura B.10– Curvas de calibração para o sistema binário DMF + 1-butanol: (a) área[DMF]/área[1-butanol] em função da fração mássica de DMF; (b) área[1-butanol]/área[DMF] em função da fração mássica do 1-butanol.....	101
Figura B.11– Curvas de calibração para o sistema binário DMF + 2-butanol: (a) área[DMF]/área[2-butanol] em função da fração mássica de DMF; (b) área[2-butanol]/área[DMF] em função da fração mássica do 2-butanol.....	102
Figura B.12– Curvas de calibração para o sistema binário DMF + 1-hexanol: (a) área[DMF]/área[1-hexanol] em função da fração mássica de DMF; (b) área[1-hexanol]/área[DMF] em função da fração mássica do 1-hexanol.....	103
Figura B.13– Curvas de calibração para o sistema binário acetato de etila+ 1-butanol: (a) área[acetato de etila]/área[1-butanol] em função da fração mássica de acetato de etila; (b) área[1-butanol]/área[acetato de etila] em função da fração mássica do 1-butanol.....	104
Figura C.1 – Cromatograma obtido para um dos pontos da curva de calibração (etapa de padronização).....	105
Figura C.2– Cromatograma do sistema ternário água + DMF + 1-butanol para a fase orgânica	106
Figura C.3– Cromatograma do sistema ternário água + DMF + 1-butanol para a fase aquosa ..	106

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 – Propriedades físico-químicas do DMF, etanol e gasolina (ZHONG <i>et al</i> , 2010). ...	10
Tabela 4-1– Valores experimentais para a densidade (ρ), índice de refração (n_D) e viscosidade dinâmica (η) para o DMF puro em função da temperatura ^a	44
Tabela 4-2– Parâmetros e desvios médios [†] obtidos na correlação da densidade, índice de refração e viscosidade dinâmica do 2,5-dimetilfurano puro (equações 4.1 a 4.3, respectivamente).....	46
Tabela 4-3 - Frações mássicas, densidade média experimental, índice de refração médio experimental e desvios padrões para a densidade e índice de refração nos pontos de névoa	49
Tabela 4-4 – Parâmetros estimados e coeficientes de determinação das curvas de calibração de densidade e índice de refração para as fases orgânica e aquosa do sistema acetato de etila (1) +1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.	51
Tabela 4-5 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C, usando a Técnica 1.....	52
Tabela 4-6 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C, usando a Técnica 2.....	55
Tabela 4-7 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C, usando a Técnica 3.....	57
Tabela 4-8 – Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-butanol (3) a 25 e 40°C.....	59
Tabela 4-9 - Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + DMF (2) + 2-butanol (3) a 25 e 40°C.....	60
Tabela 4-10 - Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-hexanol (3) a 25 e 40°C.	61
Tabela 4-11 – Parâmetros de interação binária do modelo NRTL e desvios médios quadráticos obtidos entre os dados experimentais e calculados para os sistemas estudados.....	66
Tabela 4-12 – Parâmetros e coeficientes de determinação (R^2) das correlações de Bachman e Othmer-Tobias para os sistemas ternários água (1) + DMF (2) + solvente (3) a 25 e 40 °C.....	70
Tabela A-1 – Características e propriedades ^a selecionadas dos compostos utilizados neste trabalho.	93

Nomenclatura

Letras Latinas

A	Parâmetro das equações da densidade, índice de refração, viscosidade; Parâmetro das correlações de Bachman e Othmer-Tobias
A_{ij}	Parâmetro energético de interação binária do par i - j nos modelos de energia de Gibbs excedente, em Kelvin
B	Parâmetro das equações da densidade, índice de refração e viscosidade; Parâmetro das correlações de Bachman e Othmer-Tobias
C	Parâmetro das equações da densidade, índice de refração e viscosidade
D	Número de conjuntos de dados, Coeficiente de distribuição
f	Fugacidade
FO	Função objetivo
G	Energia de Gibbs; Parâmetro de interação binária do modelo NRTL
G^E	Energia de Gibbs em excesso
Δg_{ij}	Parâmetro energético de interação binária
k	Grupo de dados
M	Número de linhas de amarração
N	Número de componentes da mistura
n	Parâmetro das equações da densidade, índice de refração e viscosidade
n_D	Índice de Refração
P	Pressão
R	Constante universal dos gases, $8,31147 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
S	Seletividade
T	Temperatura
V	Volume
x	Fração molar do componente na fase líquida
w	Fração mássica do componente na fase líquida

Letras Gregas

α_{ij}	Parâmetro de não aleatoriedade do modelo NRTL
γ	Coefficiente de atividade
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na mistura
δ	Desvio médio quadrático
η	Viscosidade dinâmica
λ	Comprimento de onda
μ	Potencial químico; prefixo micro
ρ	Densidade
σ	Desvio médio
τ_{ij}	Parâmetro de interação binária do modelo NRTL

Sobrescritos

I, II	Identificam as fases I e II, respectivamente
calc	Calculado
exp	Experimental

Subscritos

1,2,3	Componentes
aq	Fase aquosa
B	Bachman
i, j, k	Componente i, j ou k na mistura
max	Máximo
min	Mínimo
org	Fase orgânica
OT	Othmer-Tobias

w Indica em base de frações mássicas

Siglas

ASOG	do inglês, <i>Analytical Solutions of Groups</i>
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COSMO-RS	do inglês, <i>Conductor-like Screening Model for Real Solvent</i>
COSMO-SAC	do inglês, <i>Conductor-like Screening Model – Segment Activity Coefficient</i>
DMF	2,5-Dimetilfurano
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
FID	Detector de ionização de chama (do inglês, <i>flame ionization detector</i>)
HMF	5-Hidroximetilfurfural
IEA	Agência Internacional de Energia (do inglês, <i>International Energy Agency</i>)
MIBC	Metilisobutilcetona
MME	Ministério de Minas e Energia
NRTL	do inglês, <i>Nonrandom, two-liquid</i>
PCI	Poder calorífico inferior
RMSD	Desvio médio quadrático (do inglês, <i>root-mean-square deviation</i>)
RON	do inglês, <i>Research Octane Number</i>
UNIFAC	do inglês, <i>UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	do inglês, <i>Universal Quasi-chemical</i>

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação para o Trabalho

Segundo dados da Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês *International Energy Agency*), publicados no relatório *Key World Energy Statistics* (IEA, 2009), o petróleo, o gás natural e o carvão mineral representaram, em 2007, 67% do consumo mundial de energia. Esses combustíveis são os que possibilitam a velocidade e eficiência dos meios de transporte e boa parte das atividades industriais nos dias de hoje. Entretanto, o aumento da demanda por petróleo em economias emergentes e as crescentes preocupações políticas e ambientais com relação à queima de combustíveis fósseis, considerada uma das principais causas do aquecimento global, indicam a necessidade da busca de fontes sustentáveis de energia. Além disso, há também a necessidade do desenvolvimento de processos econômicos e energeticamente eficientes para a produção de combustíveis e produtos químicos. Estes fatores combinados tem motivado uma mudança na postura de vários países, que estão promovendo ações para que as energias renováveis tenham uma maior participação em suas matrizes energéticas (MACHADO, 2010). Segundo o mesmo relatório da IEA, as fontes renováveis de energia correspondem atualmente a quase 14% da oferta de energia, dos quais 10% estão representados pela biomassa. Muitos fatores tecnológicos, econômicos, políticos, ambientais e até mesmo socioculturais devem acelerar ou retardar essas mudanças consideradas inevitáveis.

É neste contexto que a biomassa vegetal se apresenta como a mais importante e promissora fonte sustentável de energia térmica e elétrica, matéria-prima para a produção de químicos e combustíveis líquidos ou gasosos para o setor de transporte, também referidos como *biocombustíveis*. Os biocombustíveis são considerados como tecnologias relevantes para os países por várias razões que incluem a segurança energética, preocupações ambientais, aumento de divisas e questões socioeconômicas relacionadas ao setor rural (DEMIRBAS, 2008). Cabe ressaltar que os biocombustíveis geram muito menos emissões de gases de efeito estufa que os combustíveis fósseis e podem até mesmo ser neutros na emissão destes, se métodos eficientes de produção de biocombustíveis forem desenvolvidos (HUBER *et al.*, 2006). Uma vez que aproximadamente 47% do total da energia primária consumida no mundo são usados para

transporte e este é o setor que mais contribui para a contaminação ambiental, a prioridade em pesquisas e aplicação de alternativas foi dada para esta área (ESCOBAR *et al.*, 2009; EIA, 2010)

Em 2006, os biocombustíveis líquidos foram responsáveis por pouco mais de 1% da energia mundial renovável. Mas este cenário está mudando muito rapidamente na maioria dos grandes países consumidores de energia, que estão adotando políticas com a finalidade de uma utilização bem maior dos biocombustíveis na próxima década (KOJIMA e JOHNSON, 2005 apud MACHADO, 2010).

Entre os biocombustíveis líquidos destacam-se o etanol e o biodiesel, que são os únicos atualmente produzidos e utilizados em grande escala no mundo. Um dos grandes dilemas concernindo combustíveis a partir de biomassa é se os processos de conversão da biomassa devem ser termoquímicos (como a reação de transesterificação de óleos para produção de biodiesel, um processo conduzido com ajuda de calor e catalisadores metálicos) ou biológicos (como a produção de etanol, de longe o mais importante biocombustível produzido em larga escala, que é obtido por fermentação). Schmidt e Dauenhauer (2007) investigam estas alternativas e apontam um caminho híbrido, no qual tanto processos catalíticos quanto biológicos podem ser combinados, aproveitando as vantagens de cada um, evitando possíveis limitações que poderiam minimizar a eficiência do processo.

Román-Leshkov *et al.* (2007) apresentam uma proposta inovadora para a produção de um biocombustível, o 2,5-dimetilfurano (DMF), por meio de um processo híbrido do tipo sugerido por Schmidt e Dauenhauer (2007), combinando reações químicas catalíticas com técnicas de sistemas biológicos convencionais. Neste processo, a frutose, que pode ser obtida diretamente da biomassa ou pela isomerização enzimática da glicose, é desidratada em um reator bifásico usando um catalisador ácido produzindo 5-hidroximetilfurfural (HMF), que é um composto intermediário de suma importância e que fornecerá um bloco valioso de substâncias químicas para o futuro. Entretanto, sua natureza hidrofílica é uma característica que o descredencia como um bom combustível. Em virtude disto, o HMF é depois convertido em DMF, em um reator de leito fixo usando um catalisador metálico. O DMF é um biocombustível de densidade energética compatível à dos combustíveis hoje usados em veículos de transporte. Esta conversão de HMF em DMF resulta num sistema bifásico, exigindo uma etapa posterior de separação do DMF dos solventes utilizados e da água formada na reação.

A separação do DMF neste sistema bifásico é um passo crucial na produção do biocombustível. Para o projeto, operação e otimização de processo de extração são indispensáveis dados de equilíbrio líquido-líquido, que, para este sistema, são, até o momento, inexistentes na literatura. Além disso, é relevante o conhecimento das propriedades termofísicas dos compostos envolvidos no processo, pois permitem o cálculo de propriedades de transporte, importantes também para a concepção do projeto. Para o DMF, em particular, o conhecimento de suas propriedades é fundamental, pois elas estão associadas às suas especificações e qualidade final como combustível. Entretanto, uma inspeção da literatura mostra que dados experimentais para as propriedades termofísicas para este composto são escassos.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é determinar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários água + DMF + solvente. Os solventes propostos são 1-butanol, interessante para aplicações com biomassa, o 2-butanol e o 1-hexanol.

Mais especificamente, objetiva-se:

- a) Determinar experimentalmente medidas de densidade, índice de refração e viscosidade dinâmica do DMF puro em função da temperatura e correlacioná-los com expressões adequadas. A obtenção destes dados visa contribuir para a disponibilidade de dados experimentais do DMF e expressões que permitam o cálculo dessas propriedades;
- b) Selecionar e desenvolver a metodologia analítica mais adequada para a determinação da composição das fases em equilíbrio dos sistemas ternários;
- c) Realizar a modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio experimentais obtidos utilizando o modelo NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) para o cálculo do coeficiente de atividade. Os cálculos serão realizados usando a abordagem conhecida como “flash líquido-líquido”, e os parâmetros de interação energética e de não-aleatoriedade serão estimados minimizando uma função objetivo baseada nas composições das fases em equilíbrio (SØRENSEN *et al.*, 1979b), usando o Método Simplex Modificado (NELDER e MEAD, 1965).

A presente dissertação está inserida no projeto temático intitulado *Phase Equilibrium and Purification Processes in the Production of Biofuels and Biocompounds* (processo FAPESP

08/56258-8), que por sua vez faz parte do Programa FAPESP de Pesquisa em Bioenergia (BIOEN). O BIOEN é um programa que visa estimular e articular atividades de pesquisa e desenvolvimento utilizando laboratórios acadêmicos e industriais para promover o avanço do conhecimento e sua aplicação em áreas relacionadas à produção de bioenergia no Brasil.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Biocombustível 2,5-Dimetilfurano (DMF)

2.1.1. A Biomassa como Fonte de Energia

Os combustíveis de origem fóssil, notadamente o petróleo, são a maior fonte de suprimento de energia do mundo, representando, atualmente, 81,4% da matriz energética mundial, isto é, de toda a energia disponibilizada para ser processada, distribuída e consumida nos processos produtivos no mundo, que foi de aproximadamente 12×10^6 toneladas equivalentes de petróleo em 2007 (MME, 2010). A Figura 2.1 mostra a composição da matriz energética mundial em 2007.

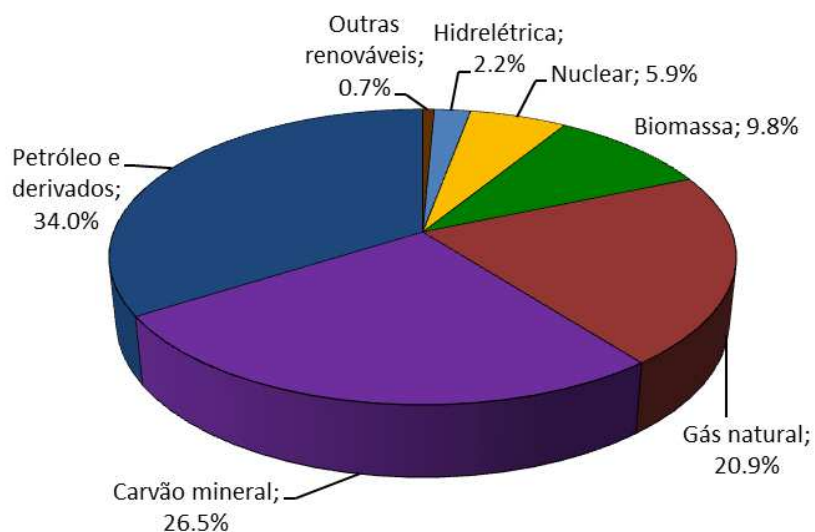


Figura 2.1 – Composição da Matriz Energética Mundial (Fonte: IEA, 2009)

O crescimento da demanda mundial de energia é projetado para aumentar acentuadamente nos próximos anos em função do rápido aumento da população humana, urbanização e modernização das nações (ASIF e MUNEER, 2007). O aumento do consumo energético é imperativo nas economias emergentes para o processo de desenvolvimento industrial e os países

desenvolvidos estão investindo fortemente em energia para conseguir a auto-sustentabilidade energética, embora ainda não tenham obtido o resultado desejado (MENDONÇA, 2010). Os combustíveis fósseis continuarão dominando a matriz energética, pelo menos nas próximas duas décadas, sendo que eles suprirão 95% da demanda adicional de energia. O petróleo continuará sendo a maior fonte de oferta de energia e o serviço de transporte será o setor que originará a maior parte da demanda adicional deste recurso (PEREIRA, 2006).

Por outro lado, a preocupação com o meio ambiente vem aumentando nos últimos anos. À queima dos combustíveis fósseis é creditada a deterioração do ambiente devido às emissões excessivas de carbono (SAXENA *et al.*, 2009). O dióxido de carbono, juntamente com o metano e outros gases, é emitido por indústrias, tráfego, estações de força, aquecimento caseiro e incêndio de florestas tropicais, criando o chamado efeito estufa antropogênico. De acordo com a maioria das investigações científicas, o aumento na concentração atmosférica destes gases emitidos pela atividade humana levará a um aumento da temperatura global. No entanto, há várias opiniões diferentes acerca da magnitude deste aumento e do seu impacto no clima global. Geralmente, alterações do clima do planeta com consequências negativas à humanidade são atribuídas ao efeito estufa antropogênico, tais como aumento do nível dos oceanos pelo derretimento das geleiras, alagamento de áreas costeiras, impactos adversos na agricultura, desequilíbrios na disponibilidade de água e perdas na biodiversidade. Assim, para acabar com as ameaças da mudança global de clima, qualquer estratégia a longo prazo deve focar na redução das emissões de carbono do setor de energia, sendo necessária a abolição do uso de combustíveis fósseis e/ou o desenvolvimento de tecnologias para remoção e sequestro de carbono fóssil (PEREIRA, 2006).

Este cenário mundial mostra que existe um desafio a ser superado em um futuro próximo, que é o de atender à crescente demanda por energia de forma sustentável, causando o menor prejuízo possível ao meio ambiente. Para isto, é necessário buscar alternativas energéticas para substituir, ao menos parcialmente, o uso dos combustíveis fósseis como fonte de energia (FRANÇA, 2008). Diante desta realidade, muitos países já tem adotado uma mudança de postura, promovendo ações para que as energias renováveis tenham uma maior participação em suas matrizes energéticas. Essa transição da matriz energética parece ser inevitável. Acordos internacionais, como o Protocolo de Quioto, devem acelerar o uso de energias renováveis e a criação de reservas de mercado para bioenergia. Segundo Demirbas (2008), é neste contexto que

a biomassa vegetal se apresenta como a mais importante e promissora alternativa sustentável de energia térmica e elétrica, combustíveis para transporte e matéria-prima para a produção de químicos. Entende-se a biomassa como sendo toda matéria orgânica renovável incluindo matéria vegetal ou animal, incluindo materiais provenientes de sua transformação natural ou artificial, como vegetais cultivados, quer em terra ou água, produtos animais, esterco, subprodutos de processamento de alimentos e da silvicultura e resíduos urbanos. Atualmente, o termo biomassa é aceito para denominar o grupo de produtos energéticos e de matérias-primas *renováveis* originados a partir da matéria orgânica formada por via biológica. Os combustíveis fósseis e os produtos deles derivados estão excluídos desta definição, ainda que tiveram uma origem biológica em tempos remotos (SEYE, 2003).

O uso da biomassa como fonte de energia é conveniente e muitos benefícios podem ser obtidos de sua utilização (SAXENA *et al.*, 2009):

- Biomassa é uma fonte de energia renovável, potencialmente sustentável e ambientalmente amigável;
- Uma quantidade enorme de materiais, com estruturas químicas ainda não estudadas, está disponível a partir da biomassa, proporcionando novas oportunidades de exploração;
- Combustíveis de biomassa tem teor de enxofre insignificante e, portanto, não contribuem para as emissões de dióxido de enxofre, que causa chuva ácida;
- A combustão de biomassa produz uma menor quantidade de cinzas que a combustão do carvão; além disto, a cinza produzida pela combustão da biomassa pode ser utilizada como aditivo do solo em cultivos agrícolas;
- A queima de resíduos agrícolas e florestais e resíduos sólidos urbanos para produção de energia seria um uso eficiente destes materiais que certamente seriam descartados, o que reduziria significativamente o problema da eliminação de resíduos, especialmente em áreas urbanas;
- A biomassa é um recurso doméstico e, portanto, não está sujeito às flutuações dos preços mundiais ou às incertezas de fornecimento mediante demanda de importação deste recurso;
- A biomassa fornece uma fonte limpa e renovável de energia, que poderia prover benefícios para o ambiente, economia e proporcionar maior segurança energética;

- A utilização da biomassa poderia ser uma forma de prevenir o aumento das emissões de dióxido de carbono na atmosfera, uma vez que ele não contribui para o aumento do nível de dióxido de carbono na atmosfera;

Além de produzir a maioria de combustíveis utilizados no setor de transporte, o petróleo também serve como matéria-prima de aproximadamente 95% de produtos químicos orgânicos usados em nossa sociedade (CHISTENSEN *et al.*, 2008). Tradicionalmente, a indústria química está baseada em plataformas de sete compostos de carbono derivados do petróleo: tolueno, benzeno, xileno, 1,3-butadieno, propileno, eteno e metano (BOISEN *et al.*, 2009). A biomassa, pela sua natureza complexa, é uma fonte alternativa e abundante de compostos de carbono com diferentes tipos de massas moleculares e aplicabilidade, sendo uma potencial matéria-prima renovável e sustentável para a indústria química. A partir da biomassa são originadas moléculas que podem servir não só para fornecer uma grande quantidade de substâncias químicas que hoje são derivadas de petróleo, mas também estabelecer novas alternativas de produtos químicos com propriedades semelhantes às desses produtos petroquímicos atuais. O desafio principal dos pesquisadores é fazer com que a plataforma química que utiliza biomassa como matéria-prima renovável seja auto-sustentável, desenvolvendo técnicas simples e eficientes de pré-tratamento com posterior processamento, minimizando perdas e aumentando a eficiência do processo (ROMAN-LESHKOV e DUMESIC, 2009). Estudos indicam que, por volta de 2025, mais de 30% das matérias-primas para a indústria química serão produzidas a partir de fontes renováveis (CORREIA e PERVAIZ, 2009).

Os derivados furânicos, obtidos pela desidratação de açúcares tais como glicose, frutose, e xilose, usando ácidos como catalisador, compõem uma classe atraente de compostos derivados de biomassa e são matéria-prima potencial para a produção de substâncias químicas (HUBER *et al.*, 2005; ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2007). Estes derivados são identificados como substâncias fundamentais na substituição da química industrial de derivados de petróleo pela química de derivados de carboidratos, em virtude do vasto leque de intermediários químicos e produtos finais que podem produzir (BICKER *et al.*, 2005; ZAKRZEWSKA *et al.*, 2011). Especialmente os furânicos 5-hidroximetilfurfural (HMF) e furfural são reconhecidos como potenciais precursores renováveis para a produção de biocombustíveis e vários plásticos de alto valor agregado (CORREA e PERVAIZ, 2009). O HMF pode ser considerado um composto chave na nova geração de químicos, e é particularmente interessante como material de partida para a

preparação de monômeros furânicos, requeridos para a preparação de materiais poliméricos não derivados do petróleo, tais como: poliésteres, poliamidas e poliuretanos (ROMAN-LESHKOV et al., 2006). O HMF também é um intermediário fundamental na produção de 2,5-dimetilfurano (DMF), um novo biocombustível obtido a partir de carboidratos como a frutose (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

2.1.2. DMF como biocombustível

Uma questão relevante que entra nesta fase de transição de combustíveis fósseis para combustíveis a partir de fontes renováveis é quais são as características desejáveis para constituir um bom combustível para motores. Geralmente, considera-se que um bom combustível deva ter as seguintes características: (i) líquido; (ii) altamente combustível, mas não explosivo; (iii) possuir grande razão energia/massa; (iv) estável em armazenamento por longos períodos; (v) transportável via tubos ou dutos e (vi) barato (WACKETT, 2008). Estas características permitem uma distribuição, armazenamento e combustão eficientes e são, atualmente, cumpridas pelos combustíveis não renováveis derivados do petróleo. O etanol, de longe o mais importante combustível líquido renovável produzido em larga escala, tem várias limitações, incluindo baixa densidade energética, alta volatilidade e contaminação pela absorção de água da atmosfera, devido ao seu caráter hidrofílico (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

O trabalho de ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007) apresenta um processo catalítico para a produção de 2,5-dimetilfurano (DMF) a partir da frutose (um carboidrato obtido diretamente da biomassa ou pela isomerização da glicose). O DMF é um éter cíclico insaturado ou oxol, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.2. Trata-se de um derivado furânico que se apresenta com grande potencial para ser utilizado como combustível líquido de transporte.

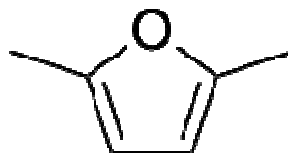


Figura 2.2 – Fórmula estrutural do 2,5-dimetilfurano

O DMF se equipara a combustíveis convencionais, sendo potencial substituto ao etanol e à gasolina (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007). Para melhor compreender melhor as vantagens deste candidato a biocombustível, listamos na Tabela 2-1 suas principais propriedades físico-químicas em comparação com as propriedades de dois combustíveis de ampla utilização, a gasolina e o etanol.

Tabela 2-1 – Propriedades físico-químicas do DMF, etanol e gasolina (ZHONG *et al.*, 2010).

Propriedades	DMF	Etanol	Gasolina
Fórmula Molecular	C ₆ H ₈ O	C ₂ H ₆ O	C ₂ – C ₁₄
Massa Molar, g·mol ⁻¹	96,13	46,07	100 a 105
Densidade (a 25 °C, 1 bar), g·cm ⁻³	0,896 ^a	0,789	0,745
Ponto normal de fusão, °C	-62	-114,3	-
Ponto normal de ebulição, °C	92-94	78,4	14 a 135
Solubilidade em água (25 °C), g·L ⁻¹	1,1 ^a	solúvel	insolúvel
Poder calorífico volumétrico (PCI), kJ·mL ⁻¹	30	21,3	32,2
RON	119	110	95,8
Temperatura de auto-ignição, °C	286	423	257
Calor latente de vaporização (a 20 °C), kJ·mol ⁻¹	31,91	43,25	38,51
Viscosidade cinemática (a 20 °C), cSt	0,59 ^a	1,5 ^b	0,37-0,44 ^b

^aValores determinados no presente trabalho

^bChristensen *et al.* (2011)

Pelos dados apresentados na tabela acima, podemos verificar as seguintes vantagens do DMF em relação à gasolina e ao etanol:

- apresenta densidade energética (ou poder calorífico inferior) maior que a do etanol e próxima à da gasolina, representando uma maior milhagem em relação ao primeiro, utilizando tanques de combustível com mesma capacidade (TIAN *et al.*, 2011);
- tem caráter hidrofóbico, ou seja, baixa solubilidade em água, dificultando sua contaminação por ela; enquanto o caráter hidrofílico do etanol faz com que sua solubilidade em água seja infinita, sendo facilmente contaminado pela mesma;

- possui ponto de ebulição mais elevado que o do etanol e compatível com combustíveis atualmente utilizados, o que faz com que seja menos volátil e mais prático para uso como combustível líquido para o transporte (TIAN *et al.*, 2011);
- tem octanagem (RON) semelhante à do etanol e maior que a da gasolina, o que permite o seu uso em motores de elevadas taxas de compressão, melhorando o desempenho e economia de combustível, sem riscos para o motor (ZHONG *et al.*, 2010). Além disso, essa característica permite sua adição à gasolina para uso como melhorador de octanagem (BARLOW *et al.*, 1983).

Outra vantagem do DMF sobre os outros combustíveis é que uma alternativa à sua produção é via processo híbrido, plataforma química e biológica, com etapas químicas que são dominadas pelo setor industrial (SCHMIDT e DAUENHAUER, 2007).

Existem na literatura alguns trabalhos anteriores ao de Román-Leshkov *et al.* (2007) reportando rotas sintéticas para a produção do DMF, a partir de diversas classes de compostos químicos. Uma busca na base de dados SciFinder® pelas reações químicas a partir das quais o 2,5-dimetilfurano pode ser produzido retornou 113 resultados publicados até 2007. A mais antiga referência à síntese do DMF que foi possível encontrar data de 1946 e reporta a produção do DMF a partir do hex-3-en-5-in-2-ol em uma solução aquosa de etanol e cloreto de mercúrio, com rendimento de 55% (HEILBRON *et al.*, 1946). Também são deste mesmo ano as referências mais antigas que puderam ser encontradas na literatura reportando o uso do DMF como combustível (NISBET, 1946). Alguns destes trabalhos relatam produção do DMF a partir da biomassa como aqueles publicados por Heyns *et al.* (1966), Russell *et al.* (1980 apud Jiao *et al.*, 2009) e Hamada *et al.* (2001), sendo que este último reporta a síntese do DMF a partir da desidratação da frutose.

O trabalho de Román-Leshkov publicado na revista *Nature* em 2007 (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007) além de destacar as características do DMF, assinalando-o como um potencial biocombustível no futuro, apresenta um processo que é quimicamente controlado e mais eficiente e menos caro que os processos biológicos (ZAITRI *et al.*, 2012). Esta solução cria uma nova rota para transformar recursos renováveis abundantes oriundos da biomassa em combustíveis líquidos auto-sustentáveis e potenciais para serem utilizados no setor de transporte diminuindo a dependência de derivados fósseis como o petróleo (PARIKKA, 2004; RAGAUSKAS *et al.*, 2006). Desde então se observam grandes esforços para a concepção de

processos mais eficientes para a produção deste derivado furânico a partir de carboidratos derivados da biomassa (MASCAL e NIKITIN, 2008; BINDER e RAINES, 2009; THANANATTHANACHON e RAUCHFUSS, 2010; CHIDAMBARAM e BELL, 2010; HANSEN *et al.*, 2012). No Brasil, até o momento, destacam-se o trabalho de Andrade (2010) e Mendonça (2010).

O trabalho de Mendonça (2010) tem como objetivo principal a prospecção da produção de DMF via rota híbrida a partir de açúcares contidos nos resíduos gerados no setor sucro-alcooleiro brasileiro, com enfoque para a utilização do bagaço de cana. Ele assinala a possibilidade de três estratégias para a produção de DMF: via desidratação ácida direta da frutose, isomerização prévia da glicose e hidroximetilação prévia da xilose, sendo que ele concluiu que, com a quantidade prevista de bagaço de cana excedente que será produzida no setor sucro-alcooleiro brasileiro em 2013, seria possível a produção de 2,9 bilhões de litros de DMF. Utilizando ainda resíduos excedentes das colheitas de arroz, trigo e milho, previstos para o mesmo ano, a produção do biocombustível estimada aumentaria para 6,43 bilhões de litros, o que equivale, em energia, a 30% da demanda prevista de gasolina pelo mercado brasileiro para 2013.

É notável o avanço no desenvolvimento de diferentes rotas para a produção do DMF nos últimos anos. O processo de produção do DMF proposto por Román-Leshkov *et al.* (2007), que tem como estratégia a desidratação ácida da frutose produzindo HMF em um reator bifásico, é considerado como uma referência e serviu de inspiração para o presente trabalho. Por este motivo, o trabalho de Román-Leshkov será descrito em detalhes na próxima subseção.

2.1.2.1. Produção de DMF em sistema bifásico

A remoção seletiva de cinco átomos de oxigênio da frutose, uma hexose, não só diminui o ponto de ebulição a um valor conveniente para combustíveis líquidos, como também a uma baixa solubilidade em água e um expressivo valor de octanagem (BARLOW *et al.*, 1983), conservando ainda uma alta densidade energética.

Esta remoção seletiva de átomos de oxigênio pode ser realizada em duas etapas: primeiro, retirando-se três átomos de oxigênio por desidratação produzindo 5- hidroximetilfurfural (HMF); e em seguida, retirando dois átomos de oxigênio por hidrogenólise produzindo DMF, por meio de

dois intermediários, o 2,5-dihidroximetilfurano e 2-metil-5-hidroximetilfurfural. O composto 2-metilfurano, produzido por meio de álcool furfurílico, é um subproduto da hidrogenólise, e também possui propriedades de um excelente combustível (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

A Figura 2.3 mostra a lógica para a conversão de açúcares em DMF. Outros intermediários formados no processo de produção de DMF a partir da frutose, bem como alguns valores de ponto de ebulição, octanagem e solubilidade em água são também apresentados no diagrama.

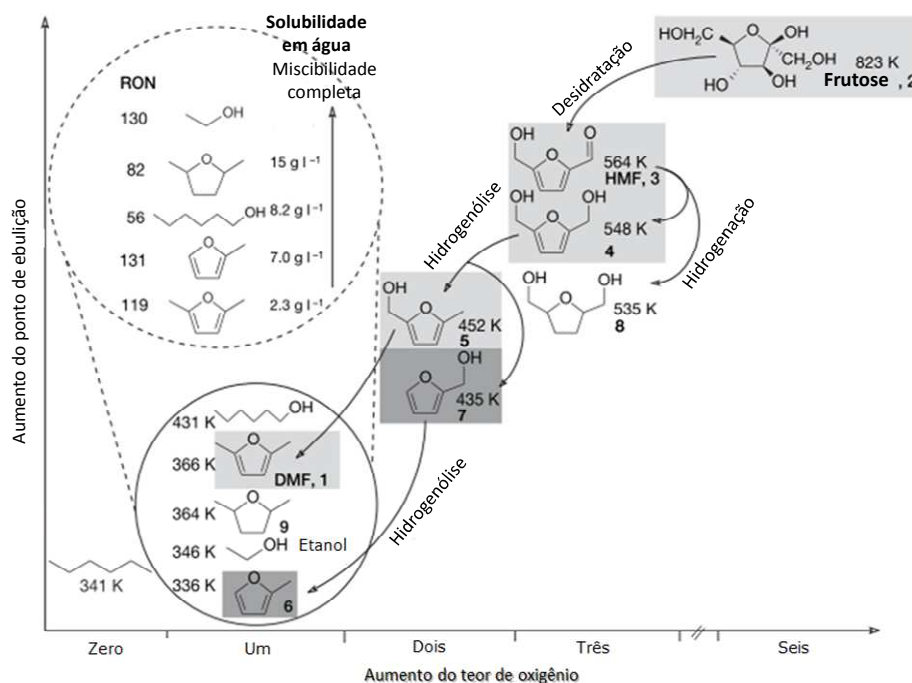


Figura 2.3 – Produção de DMF a partir da frutose. 2,5-dimetilfurano (DMF,1); D-frutose (2), 5-hidroximetilfurfural (HMF,3); 2,5-dihidroximetilfurano (4); 2-metil,5-hidroximetilfurano (5); 2-metilfurano (6); álcool furfuril (7); 2,5-dihidroximetiltetrahidrofurano (8); 2,5-dimetiltetrahidrofurano (9); Octanagem (RON). Adaptado de ROMAN-LESHKOV *et al.* (2007).

O processo de produção de DMF envolve a desidratação ácida da frutose, produzindo HMF em um reator bifásico. A fase aquosa reativa no reator bifásico contém um catalisador ácido e um açúcar, e a fase extratora orgânica contém um solvente parcialmente miscível na fase aquosa que continuamente extrai o produto HMF. Sal, como o NaCl, é adicionado à fase aquosa, melhorando a separação do HMF na fase extratora por meio do efeito *salting-out*, aumentando o

rendimento de HMF sem o uso de solventes com alto ponto de ebulição. (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007). A fase extratora deve usar um solvente orgânico que favoreça a extração do HMF da fase aquosa, seja inerte nas reações subsequentes e facilite a separação do produto final (DMF). Embora vários solventes extratores possam gerar altas seletividades de HMF, o uso de 1-butanol como um solvente é vantajoso para aplicações com biomassa. Por exemplo, solventes como o 2-butanol são obtidos de produtos derivados do petróleo, pela hidrólise do 2-butenol (NEIER *et al.*, 1982), enquanto que o 1-butanol pode ser produzido pela fermentação de carboidratos derivados da biomassa (JONES e WOODS, 1986; RAMEY, 1998). Também, a diferença de solventes insaturados como tolueno ou metilisobutilcetona (MIBC), o 1-butanol, por ser um solvente saturado, é inerte na etapa de hidrogenólise (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

O HMF possui alto ponto de ebulição quando comparado a outros combustíveis utilizados no setor de transporte (Figura 2.3), assim ele é sequencialmente convertido a DMF por hidrogenólise, utilizando um catalisador de cobre-rutênio (CuRu). O passo final envolve a separação de DMF do solvente extrator e intermediários produzidos no processo. Os componentes mais voláteis (DMF, 2-metilfurano e água) podem ser separados do solvente e intermediários; a vazão final então pode ser reciclada ao reator de hidrogenólise. Na condensação, os produtos hidrofóbicos DMF e 2-metilfurano separam-se espontaneamente da água. Dependendo das necessidades finais de composição do combustível, um processo de destilação pode ser usado para controlar mais precisamente a distribuição de componentes e também reciclar uma fração do solvente ao reator de desidratação (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Nota-se que a energia necessária para separar DMF de 1-butanol, é de aproximadamente um terço da energia necessária para destilar uma solução aquosa de etanol produzido por fermentação para aplicações como biocombustível. A eficiência de produção em larga escala de DMF a partir da biomassa aumentaria se houvesse uma quantidade prontamente disponível de glicose. Embora rendimentos moderados de HMF diretamente de glicose sejam alcançados, a conversão de frutose é mais seletiva (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007).

Neste sentido, processos eficientes já existem produzindo níveis altos de frutose e glicose, tal como isomerização catalisada combinada com processo de separação do bagaço de cana (BROUGHTON e GERHOLD, 1961). Embora permaneçam desafios para a aplicação comercial, a pesquisa de Román-Leshkov *et al.* (2007) abre um novo caminho para a produção de DMF

como um combustível líquido de transporte derivado da biomassa. A Figura 2.4 ilustra o diagrama do processo de conversão de frutose a DMF desenvolvido pelo grupo de Román-Leshkov.

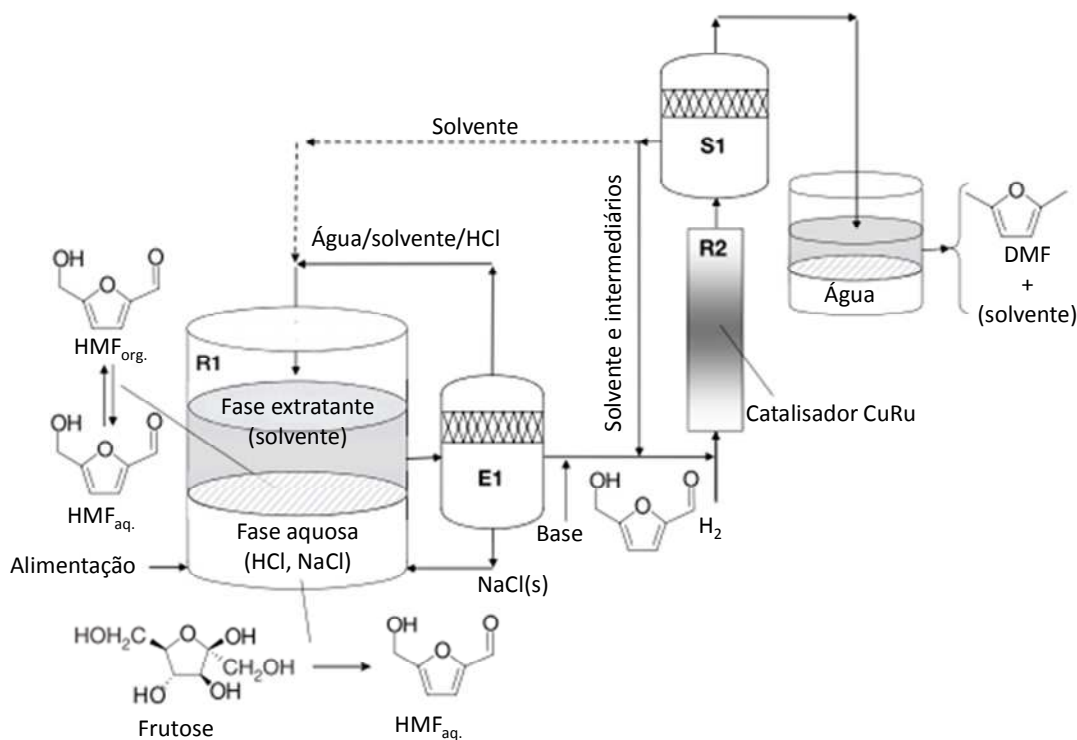


Figura 2.4 – Diagrama esquemático do processo de conversão de frutose à DMF. Adaptado de Román-Leshkov *et al.* (2007)

2.1.2.2. Desempenho da combustão do DMF

Desde que o potencial do DMF como um novo biocombustível promissor recebeu destaque, vários trabalhos foram publicados reportando as características e o desempenho da combustão do DMF ou de *blends* de combustíveis incluindo o DMF.

Em um dos primeiros trabalhos, Zhong *et al.* (2010) mostraram que o desempenho da combustão do DMF é similar ao da gasolina e do etanol. Além disso, utilizando o DMF puro

como combustível em um motor a gasolina de injeção direta, não houve evidências de efeitos adversos no motor durante a duração dos testes. Finalmente, Zhong *et al.* (2010) concluíram que nenhuma grande modificação ou adaptação teria de ser aplicada aos motores atualmente utilizados para convertê-los de gasolina a DMF.

Em um estudo abrangente do efeito da mistura de compostos oxigenados produzidos a partir de fontes renováveis nas propriedades da gasolina, Christensen *et al.* (2011) encontraram que o DMF possui um grande potencial. Propriedades como pressão de vapor, proteção ao tamponamento pelo vapor combustível, destilação, densidade, octanagem, viscosidade e potencial para extração da água foram avaliadas e o DMF aparece como um candidato adequado para ser misturado à gasolina.

Recentemente, Daniel *et al.* (2012c) mediram a concentração de hidrocarbonetos e compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) na exaustão de um motor de ignição por faísca de injeção direta. Em comparação ao metanol, etanol, 1-butanol e gasolina, o DMF produziu a menor emissão global de carbonílicos e, significativamente, as menores emissões de formaldeído, reconhecidamente carcinogênico.

Outros trabalhos podem ser encontrados na literatura relacionados ao desempenho da combustão do DMF: Wu *et al.* (2009a); Wu *et al.* (2009b); Tian *et al.* (2010); Daniel *et al.* (2011); Wu *et al.* (2011); Wu *et al.* (2011b); Wu *et al.* (2012); Li *et al.* (2012); Rothamer e Jennings (2012); Daniel *et al.* (2012a); Daniel *et al.* (2012b); Wang *et al.* (2013).

2.1.2.3. Estudos da viabilidade técnico-econômica da produção do DMF em larga escala

Kazi *et al.* (2011) fizeram a análise econômica do processo de produção do HMF e DMF a partir da frutose e encontraram como preço mínimo de venda o valor de \$2,23/kg em um cenário básico de produção anual de 34 toneladas do biocombustível. Segundo os autores, esse valor é alto se comparado ao da gasolina (que era cerca de \$ 0,77/litro em 2010), entretanto assinalam que o processo e o cenário por eles analisados é muito incerto, dada a imaturidade da tecnologia proposta para a produção do DMF. De acordo os resultados obtidos, a maior contribuição para o preço final do DMF é representada pelo preço da frutose, a matéria-prima utilizada. Entretanto, o avanço no desenvolvimento da tecnologia de produção possibilitará o aumento da disponibilidade e redução do custo de matérias-primas, aumento dos rendimentos dos

intermediários e redução do custo capital, e, conseqüentemente, conduzirá para a implementação prática do processo.

Rodrigues (2011) também avaliou a produção da larga escala do DMF a partir da frutose, baseado no processo concebido por Román-Leshkov *et al.* (2007). Usou como condição operacional a produção de 155 toneladas de DMF anualmente e obteve um valor de preço de venda para o DMF estimado em US\$ 2,60/kg, com um preço de custo de produção de US\$ 1,89. O autor também assinala algumas alternativas que podem ser exploradas para tornar o processo viável economicamente, como a otimização das condições reacionais e dos processos de separação e integração energética da planta.

2.1.2.4. Estudos de equilíbrio de fases envolvendo o DMF

Até o início da realização deste trabalho, não havia na literatura dados experimentais de equilíbrio de fases de misturas que incluíam o DMF. Os pioneiros foram Zaitri *et al.* (2012), que reportaram dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários DMF + álcoois (1-butanol, 2-butanol e 1-hexanol) para 9 diferentes temperaturas, compreendidas entre 313,15 e 393,15 K. Os sistemas incluindo os dois álcoois de menor cadeia apresentaram comportamento azeotrópico. O valor máximo para a pressão foi obtido para $x_{DMF} = 0,9$ aproximadamente para o sistema DMF + 1-butanol e variando de $x_{DMF} = 0,6$ a 0,8 para o sistema DMF + 2-butanol.

Mejía *et al.* (2012) publicaram dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário n-hexano + DMF, nas pressões de 50, 75 e 94 kPa, objetivando a investigação das propriedades desta mistura com vistas à possível aplicação de mistura do DMF à gasolina.

Até o presente momento, não foram encontrados dados de equilíbrio líquido-líquido na literatura incluindo o DMF, e como estes são de fundamental importância para a otimização do processo de produção do DMF, este trabalho vem de forma pioneira trazer esta contribuição.

2.2 Fundamentos Teóricos do Equilíbrio Líquido-Líquido

2.2.1. Equilíbrio Líquido-Líquido

O estado de equilíbrio de um sistema fechado, em uma dada condição de temperatura e pressão, é aquele estado para o qual a energia total de Gibbs é um mínimo com relação a todas as mudanças possíveis. Desta forma, uma mudança infinitesimal na composição de equilíbrio, mantidas constantes a temperatura e a pressão, não deverá provocar uma mudança em ΔG , isto é,

$$d(\Delta G)_{T,P} = 0 \quad (2.1)$$

A Equação (2.1) é uma condição de equilíbrio necessária, mas não suficiente, pois esse critério não permite a distinção entre um ponto de mínimo, um ponto de máximo ou um ponto de inflexão. Logo, a condição de equilíbrio necessária e suficiente que garante o estado para o qual a energia total de Gibbs é um mínimo com relação a todas as mudanças possíveis é

$$d^2(\Delta G)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

Esta última equação é conhecida como *critério de estabilidade*.

Muitas espécies químicas, quando misturadas em uma dada condição de temperatura e pressão e em certa faixa de composições para formar uma única fase líquida, podem não satisfazer o critério de estabilidade dado pela Equação (2.2). Quando ocorre a mistura, o sistema atinge um menor valor da energia de Gibbs através da formação de duas ou mais fases em vez de somente uma. Como consequência, nesta faixa de composições, o sistema forma então uma solução líquida heterogênea com duas ou mais fases de composições diferentes. Se as fases estão em equilíbrio termodinâmico então o fenômeno é chamado de equilíbrio líquido-líquido (ELL) (SMITH *et al.*, 2006).

O equilíbrio líquido-líquido é caracterizado pela uniformidade de temperatura, pressão e de potenciais químicos dos componentes ao longo das fases em equilíbrio. Para o caso de um sistema bifásico, pode-se escrever essas condições como:

$$T^I = T^{II} \quad (2.3)$$

$$p^I = p^{II} \quad (2.4)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.5)$$

Nas Equações (2.3) a (2.5), T representa a temperatura, p a pressão, μ é o potencial químico do componente i da mistura. As fases líquidas em equilíbrio estão representadas pelos sobrescritos I e II, respectivamente.

A utilização da equação (2.5) apresenta o inconveniente de que o potencial químico não seja uma quantidade mensurável e não possua um equivalente físico imediato. Desta forma, é desejável expressá-lo por meio de alguma propriedade que possa ser mensurada ou facilmente identificada fisicamente. A fugacidade, conceito introduzido por Lewis (LEWIS, 1901), é uma função muito útil para este propósito e está relacionada com o potencial químico pela seguinte expressão:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.6)$$

onde f representa a fugacidade e o sobrescrito 0 se refere à propriedade representada em um estado de referência padrão.

De acordo com Sandler (2006), o equilíbrio de fases é, de uma forma geral, representado pela condição de isofugacidade, quer dizer, as fugacidades de cada um dos componentes na mistura devem ser iguais ao longo de todas as fases. Desta forma, a equação (2.5) pode ser reescrita em termos das fugacidades da espécie i na mistura, \hat{f}_i^I :

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (2.7)$$

No caso do equilíbrio líquido-líquido, onde as duas fases envolvidas são líquidas, ambas as fugacidades são representadas pelo coeficiente de atividade, γ , dado por

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.8)$$

e a equação (2.7) se torna

$$x_i^I \gamma_i^I f_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.9)$$

onde, nas equações (2.8) e (2.9), x_i é a fração molar do componente i na mistura e f_i é a fugacidade da espécie i pura em um estado de referência arbitrário. Se cada espécie pura existe como líquido na temperatura do sistema e tomando-se esta condição como o estado de referência arbitrário, então $f_i^I = f_i^{II} = f_i$ e podemos reescrever a equação (2.9) simplesmente como

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.10)$$

Existe na literatura uma série de modelos termodinâmicos, baseados na energia de Gibbs em excesso, a partir dos quais se pode derivar a expressão para cálculo do coeficiente de atividade para a espécie i da equação (2.10), de acordo com a equação (2.11):

$$\frac{\bar{g}_i^E}{RT} \equiv \ln \gamma_i \quad (2.11)$$

Na seção 2.2.2 são apresentados mais detalhes a respeito dos modelos termodinâmicos encontrados na literatura mais comumente utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário, isto é, um sistema de três componentes, são representados graficamente por diagramas de fase triangulares ou retangulares. Nos diagramas triangulares, a composição é indicada por um ponto em um triângulo equilátero e a vantagem de se utilizar este tipo de diagrama em relação aos diagramas retangulares para a representação do ELL é que a concentração do terceiro componente pode ser lida diretamente em um dos lados do triângulo. Um diagrama ternário triangular é representado na Figura 2.5.

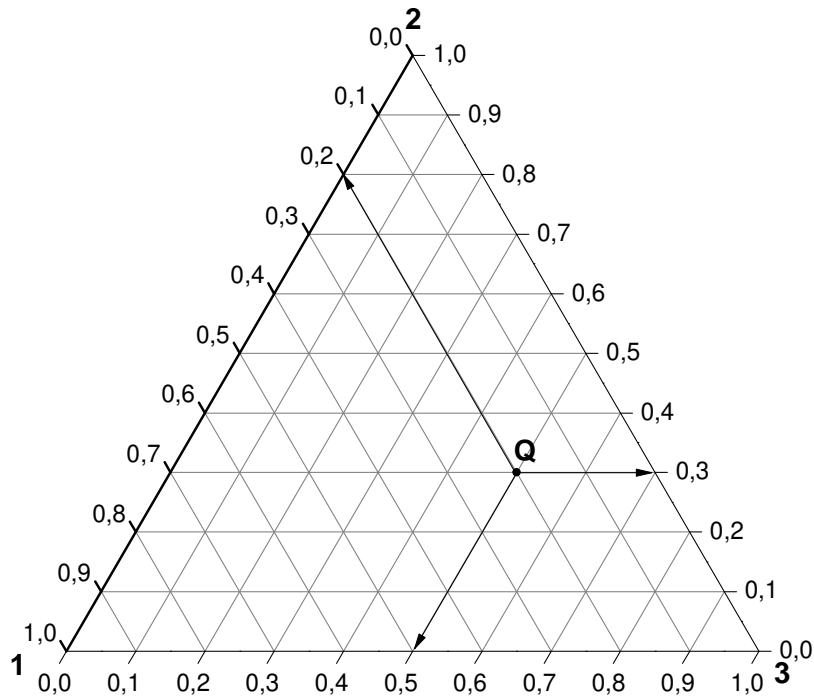


Figura 2.5 – Representação de um diagrama ternário triangular de um sistema contendo as espécies 1, 2 e 3 com composição da mistura indicada pelo ponto Q.

A Figura 2.5 mostra um diagrama ternário triangular típico. Cada vértice do triângulo representa um dos componentes puros (1, 2 ou 3). O ponto Q no interior do diagrama representa uma mistura dos componentes 1, 2 e 3 com uma dada composição. Quando diferentes composições da mesma mistura são representadas num diagrama ternário, cada uma delas é um ponto único. As distâncias perpendiculares do ponto Q aos lados do triângulo representam as frações molares ou porcentagens de cada um dos três componentes. Um ponto situado sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária dos componentes que aparecem nos dois vértices que compõem o lado. No caso da Figura 2.5, a mistura representada pelo ponto Q consiste em 20% de 1, 30% de 2 e 50 % de 3.

Como foi mencionado anteriormente, existem faixas de composições na qual o sistema forma uma única fase líquida e outras faixas de composições em que o sistema forma duas fases líquidas em equilíbrio. A região dita *homogênea* é a porção do diagrama onde o sistema encontra-se em uma única fase; por outro lado, a *região heterogênea*, é a porção do diagrama que cobre a

faixa de composições onde coexistem as duas fases líquidas em equilíbrio. A Figura 2.6 ilustra estes conceitos.

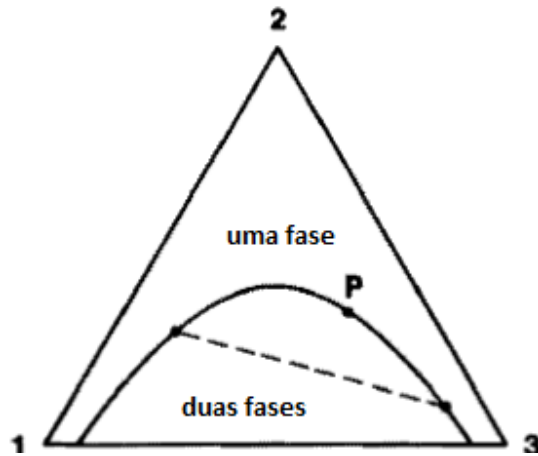


Figura 2.6 – Regiões de um diagrama de fases (Fonte: adaptado de Sørensen *et al.*, 1979a)

A *curva binodal* ou *curva de solubilidade* é a linha no diagrama que separa essas regiões. A linha pontilhada na Figura 2.6 representa uma *linha de amarração* (ou, do inglês, *tie line*). As linhas de amarração são linhas dentro da região bifásica que conectam as composições das fases em equilíbrio. Elas não são paralelas e mudam a sua inclinação suavemente, de acordo com a concentração. O ponto P na curva binodal é conhecido como *ponto crítico* (ou *plait point*, em inglês). O ponto crítico é um ponto limite que representa uma linha de amarração de comprimento nulo conectando duas fases líquidas de mesma composição e densidade.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que são classificadas por Treybal (1963) em quatro tipos principais de sistemas de acordo com o número de pares de líquidos parcialmente miscíveis:

- a) Tipo 0, também conhecido como diagrama tipo “ilha”: nenhum par parcialmente miscível;
- b) Tipo 1: um par de líquidos parcialmente miscível;
- c) Tipo 2: dois pares de líquidos parcialmente miscíveis;
- d) Tipo 3: três pares de líquidos parcialmente miscíveis;

Existe ainda o diagrama do Tipo 4, que são sistemas nos quais ocorre a formação de fases sólidas. Sistemas deste tipo geralmente consistem de um sólido e um par de líquidos parcialmente miscíveis. Na Figura 2.7 são ilustrados os tipos de diagramas normalmente encontrados na literatura.

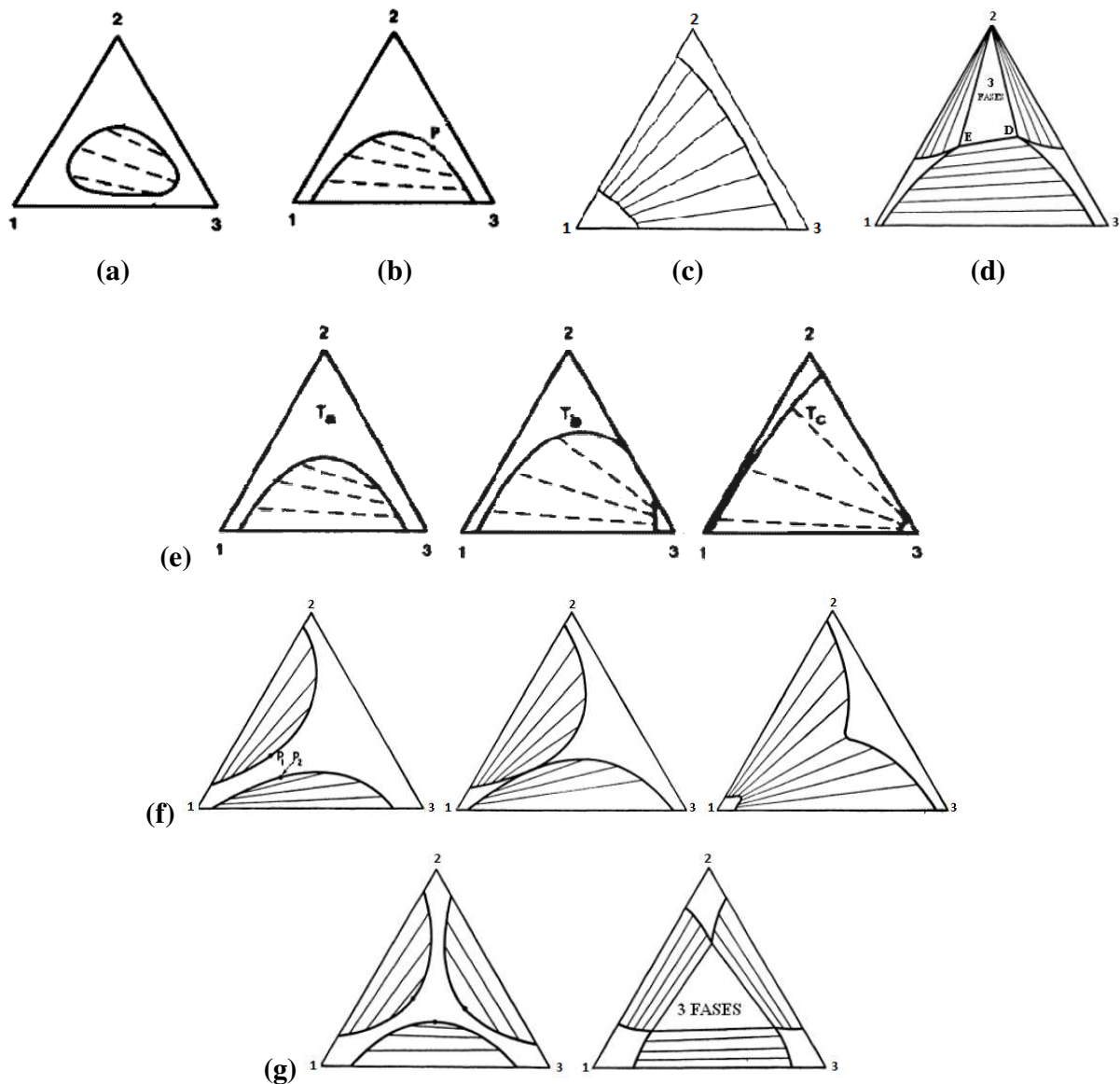


Figura 2.7 – Tipos de diagrama encontrados na literatura para representar o equilíbrio líquido-líquido ternário: (a) Diagrama ternário tipo 0 (Sørensen *et al.*, 1979a); (b) Diagrama ternário tipo 1 (Sørensen *et al.*, 1979a); (c) Diagrama ternário tipo 2 (Treybal, 1951); (d) Diagrama ternário tipo 4 (Treybal, 1963); (e) Evolução do diagrama ternário tipo 1 para um diagrama ternário tipo 2 (Sørensen *et al.*, 1979a); (f) Evolução de um diagrama ternário do tipo 2 com a diminuição da temperatura do sistema, ocorrendo a fusão de duas regiões com pontos críticos definidos P_1 e P_2 em uma única região heterogênea (adaptado de Treybal, 1951); (g) Evolução do diagrama ternário tipo 3 (Treybal, 1963).

2.2.2. Modelos Termodinâmicos para o Coeficiente de Atividade

O coeficiente de atividade mede o grau de afastamento da mistura em relação ao comportamento ideal, considerando tanto a disposição das moléculas na solução, quanto a formação ou quebra de ligações entre moléculas, ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros (MADURO, 2005).

De acordo com a equação (2.11), os coeficientes de atividade são obtidos através de expressões (modelos termodinâmicos) nas quais relacionam a energia de Gibbs em excesso, G^E , com a composição, temperatura e pressão, sendo que, em misturas líquidas, a pressão pode ser desprezada quando seu valor for baixo.

Alguns destes modelos utilizados para a correlação de coeficientes de atividade são completamente empíricos, como a expansão de Redlich/Kister, a equação de Margules e as equações de Van Laar (citados por Prausnitz *et al.*, 1999). Estes são utilizados em um tratamento mais geral com grande flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários, mas não é possível a extensão para sistemas multicomponentes e não incorporam dependência explícita com a temperatura.

Os desenvolvimentos teóricos modernos da termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local. Este conceito tem o fundamento em que no interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH *et al.*, 2006). Entre as equações que incorporam este conceito incluem-se as equações de Wilson e suas modificações (WILSON, 1964; HIRANUMA, 1974; NAGATA *et al.*, 1975), NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) de Renon e Prausnitz (1968) e UNIQUAC (*Universal Quase-Chemical*) de Abrams e Prausnitz (1975), esta última com alguma base teórica na Mecânica Estatística. Estas equações representam as propriedades de misturas fortemente não ideais melhor que as equações clássicas, apresentam dependência de seus parâmetros com a temperatura e são facilmente estendidas para misturas multicomponentes usando apenas parâmetros de interação binária. Diferentemente da equação de Wilson, os modelos NRTL e UNIQUAC representam tanto o equilíbrio líquido-vapor quanto o equilíbrio líquido-líquido.

Há ainda outros modelos que utilizam a ideia da contribuição de grupos, sugerido em 1925 por Langmuir, em que se admite que uma mistura não consista de moléculas, mas de grupos funcionais. Desta maneira, as propriedades da mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que compõem a mesma. A ideia é extremamente atrativa, pois com uma quantidade pequena de grupos é possível representar uma quantidade imensa de misturas e estes modelos são especialmente úteis em misturas multicomponentes de substâncias variadas, pois precisa de menos parâmetros de interação que os modelos moleculares. Os mais difundidos são o ASOG (Analytical Solution of Groups), desenvolvido primeiramente por Derr e Deal (1969) e posteriormente ampliado por Kojima e Tochigi (1979), e o amplamente utilizado método UNIFAC (*UNIQUAC Functional Activity Coefficient*), desenvolvido por Fredenslund *et al.* (1975).

Dentre estes modelos, apresentamos o modelo NRTL com maior detalhamento na próxima subseção, uma vez que este será o modelo utilizado neste trabalho para a correlação dos dados experimentais obtidos. Mais informações a respeito dos outros modelos podem ser encontrados em várias referências que tratam de termodinâmica e equilíbrio de fases, entre eles os textos clássicos de Prausnitz *et al.* (1999); Sandler (2006); Smith *et al.* (2006).

2.2.2.1. O Modelo NRTL

O coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo de NRTL é dado pela equação (2.12) (RENON e PRAUSNITZ, 1968):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (2.12)$$

onde x representa a fração molar e τ_{ij} e G_{ij} estão representados pelas seguintes equações:

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \text{com} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (2.13)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad \text{com} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.14)$$

Pode-se representar o termo $\Delta g_{ij}/R$ por A_{ij} e $\Delta g_{ji}/R$ por A_{ji} , onde R é a constante dos gases ideais. Assim, este modelo apresenta três parâmetros ajustáveis para cada par binário (A_{ij} , A_{ji} e α_{ij}).

Os parâmetros A_{ij} e A_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j , e, o parâmetro α_{ij} está relacionado com a não aleatoriedade da mistura.

O modelo NRTL possui dois parâmetros equivalentes aos de Wilson e mais um terceiro parâmetro (α) para quebrar o critério de estabilidade que impede a representação do equilíbrio líquido-líquido pelo modelo de Wilson.

2.2.3. Coeficientes de Distribuição e Seletividade

Dados experimentais na separação do soluto entre as fases líquidas são normalmente relatados em termos de um coeficiente de distribuição D , definido como a razão da concentração de um dos componentes do sistema nas duas fases (SANDLER, 2006); esta grandeza pode ser calculada para todas as espécies presentes em um sistema em equilíbrio. A seletividade (S), definida como a razão entre os coeficientes de distribuição do soluto (nesse caso, o DMF, 2) e do diluente (a água, 1),

$$S_{2,1} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{w_2^I/w_2^{II}}{w_1^I/w_1^{II}} \quad (2.15)$$

é uma medida da eficiência da extração do soluto. Na equação (2.15), D_1 e D_2 são os coeficientes de distribuição da água e do DMF, respectivamente; w_1^I e w_2^I representam as frações mássicas da água e DMF na fase orgânica, respectivamente; e w_1^{II} e w_2^{II} são as frações mássicas da água e do DMF na fase aquosa, respectivamente. A seletividade pode variar com a concentração e quando seu valor é maior que 1, significa que o soluto é preferencialmente extraído da fase aquosa para a fase orgânica (OLIVEIRA, 2009).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção serão apresentadas as metodologias experimentais desenvolvidas e utilizadas na determinação das propriedades termofísicas do 2,5-dimetilfurano puro, bem como dos dados do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados. Os procedimentos aqui apresentados foram desenvolvidos a partir de informações encontradas na literatura, bem como baseados na experiência de pesquisadores da área. Entretanto, as peculiaridades destes sistemas incluindo o 2,5-dimetilfurano originaram algumas dificuldades experimentais e alterações no procedimento experimental, principalmente com relação à técnica analítica, tiveram que ser realizadas ao longo do trabalho para se chegar à metodologia final aplicada. Cabe colocar aqui que outras metodologias poderiam ser ainda testadas e comparadas à presente metodologia, de forma a detectar quais as mais adequadas para aplicação à sistemas incluindo o DMF.

3.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram usados como obtidos dos fornecedores, sem qualquer processo de purificação posterior. O grau de pureza atestado pelos fabricantes é superior ou igual a 99,0% para todos os reagentes, com exceção do 1-hexanol, cujo grau de pureza certificado pelo fabricante é de 98,0%. A água utilizada nos experimentos foi obtida por destilação simples. No anexo A encontram-se as características dos compostos utilizados neste trabalho, incluindo aqueles presentes no sistema estudado para validar a metodologia analítica.

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Propriedades do 2,5-dimetilfurano puro

As propriedades termofísicas do DMF puro foram determinadas utilizando equipamentos específicos para cada uma, como descritos a seguir.

As medidas de densidade (ρ) foram determinadas em um densímetro Anton Paar, modelo DMA 5000, equipado com um tubo em U vibrante. A precisão do equipamento é de $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ e repetibilidade igual a $1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$. O princípio de medição é a oscilação de um tubo em U onde se encontra a amostra líquida. Medidas óticas do período de oscilação fornecem a densidade a partir de uma equação que relaciona esta com a frequência de oscilação (ANTON PAAR, 2006).

Por sua vez, os valores do índice de refração foram determinados usando um refratômetro Mettler-Toledo, modelo RE 40 D, com precisão igual a 0,0001. A faixa de medição abrange índices de refração de 1,32 a 1,70 e a faixa de temperaturas é de 15 a 70 °C. Como a refração depende do comprimento de luz incidente, a medição é baseada na linha D do sódio ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) e a propriedade é simbolizada por n_D , quando medida na temperatura padrão de 20 °C. Para medição em outra temperatura, por exemplo a 25 °C, utiliza-se a nomenclatura n_D^{25} (METTLER-TOLEDO, 2003).

As viscosidades foram obtidas em um microviscosímetro automático de esfera em queda Anton Paar, modelo AMVn, com precisão igual a $1 \times 10^{-4} \text{ mPa}\cdot\text{s}$. A faixa de medição abrange viscosidades cinemáticas de 0,3 a 2000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ e a faixa de temperaturas é de 10 a 100 °C. Possui ângulo de inclinação variável para o capilar de medição, permitindo a variação da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento. O ângulo utilizado para as medições foi de 50°. O princípio de medição está baseado na lei de Stokes. A viscosidade de um líquido é determinada cronometrando o tempo de queda por gravidade de uma esfera entre duas marcas dentro de um tubo cilíndrico inclinado. Conhecendo-se a densidade do fluido, o tempo de queda da esfera pode ser expresso como viscosidade dinâmica (η) ou como viscosidade cinemática (ν) (ANTON PAAR, 2006).

3.2.2. Equilíbrio líquido-líquido

O procedimento experimental adotado consistiu fundamentalmente de cinco etapas: preparação das amostras, agitação, repouso e decantação, amostragem de ambas as fases em equilíbrio e análise das fases. A unidade experimental utilizada no trabalho era composta basicamente dos seguintes equipamentos:

- células de equilíbrio, que serão descritas em detalhes posteriormente;
- uma balança analítica Shimadzu, modelo AX200 com precisão de 1×10^{-4} g, com medição de até 200g;
- banho termostático Tecnal TE-184, usado para manter condições isotérmicas no estado de equilíbrio termodinâmico. O fluido termostático utilizado é a água, que circula pela jaqueta que circunda a célula de equilíbrio. A precisão da temperatura é de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. A temperatura digital indicada pelo banho termostático é calibrada com um termômetro de mercúrio padrão;
- agitadores magnéticos Fisatom, modelo 752, que promovem o contato entre as fases antes de se atingir o estado de equilíbrio;
- seringas de plástico de 3 mL marca Braun e agulhas de metal bitolas 30-7 e 15-15 para coleta das amostras ou adição de componentes à mistura por gotejamento;
- cromatógrafo a gás Varian, modelo 3400, equipado com um detector de ionização de chama (Flame Ionization Detector – FID), coluna capilar SPBTM-1 megabore de 15 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 5 μm de espessura do filme, e fase estacionária de poli(dimetilsiloxano). Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste e para a queima dos componentes, hidrogênio e ar sintético. O cromatógrafo está interligado a um microcomputador, no qual está instalado um software para o gerenciamento e aquisição de dados cromatográficos, o Wincrom Windows BL;
- titulador volumétrico de Karl Fischer Mettler-Toledo, modelo DL 31, versão 2.12, com precisão de 1×10^{-4} % de água;
- densímetro e o refratômetro descritos no item 3.2.1, no caso da metodologia analítica empregada combinar densimetria e refratometria.

Para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido foram utilizadas células de equilíbrio, que é o lugar em que as fases têm contato entre si e onde ocorre a separação das duas fases líquidas. A célula de equilíbrio consiste em uma câmara de vidro encamisada, com volume útil na parte interna de aproximadamente 23 cm³, provida de coletores laterais para retirada das amostras de ambas as fases. A coleta é feita com o uso de seringas. Os septos permitem a introdução da seringa sem que haja perda de massa por vazamento no sistema. A observação visual é extremamente importante nas medidas de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, pois com isso é possível inspecionar a agitação, constatar a separação de fases com

quantidades impróprias para uma amostragem segura, bem como detectar a ocorrência de miscibilidade total. É a parte mais importante da unidade experimental.

As células utilizadas neste trabalho são similares às projetadas e desenvolvidas por Stragevitch (1997) e uma representação esquemática é apresentada na Figura 3.1.

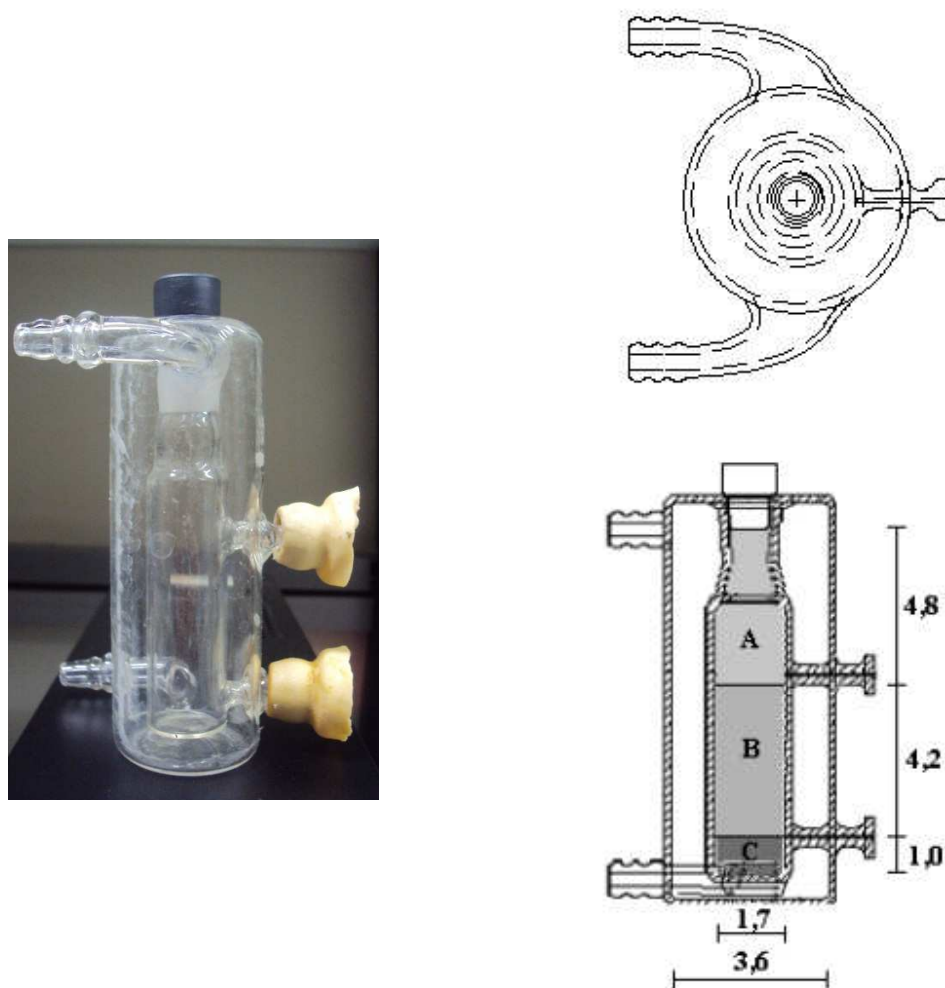


Figura 3.1 – Foto e esquema das vistas lateral e superior da célula de equilíbrio. Fontes: vista superior: Stragevitch (2007); vista lateral: Oliveira (2009); foto: o autor.

Na primeira etapa, misturas com composição global conhecida eram preparadas diretamente nas células de equilíbrio, em uma balança analítica, de modo que se observasse a formação de duas fases líquidas. Este procedimento foi adotado para evitar a perda de

componentes por evaporação durante o preparo das amostras. As células eram preenchidas com o máximo volume possível de reagentes, para evitar a volatilização de parte do sistema, e vedadas com tampa de borracha, como mostra a Figura 3.1. Assim que as células estavam preparadas, estas eram conectadas em série ao banho termostático com recirculação de água após a última célula. A conexão entre as células era feita com mangueiras envoltas com lã de vidro e papel alumínio para evitar gradiente de temperatura significativo entre a primeira e a última célula devido a perdas térmicas para o ambiente. Em geral, esta configuração permitia o acoplamento de até quatro células em série, com gradiente de temperatura menor que 0,1 °C.

A seguir, a temperatura do banho termostático era regulada para o valor desejado. A temperatura era também monitorada por meio de um termômetro de mercúrio acoplado a mangueira de saída da última célula. Quando a temperatura do banho termostático atingia o valor desejado, as misturas eram vigorosamente agitadas por cerca de 1 hora, por meio de agitadores magnéticos, para permitir o contato íntimo entre as fases. Após esse período, a agitação era interrompida e as misturas deixadas em repouso à temperatura constante por no mínimo 12 horas, período de tempo necessário para garantir a completa separação das fases e que o equilíbrio fosse atingido. Ao final desse período, eram observadas fases límpidas, com interface bem definida. Para a determinação destes períodos de tempo foram realizados testes preliminares, que consistiam em verificar propriedades de ambas as fases (densidade e índice de refração) em função do tempo de repouso, até que não mais se observasse variações significativas nos valores destas propriedades. Encontrou-se então que 1 hora de agitação da mistura e repouso de 12 horas eram suficientes para o sistema atingir o equilíbrio.

Após o período de decantação, amostras de cada fase eram cuidadosamente coletadas utilizando-se de seringas de plástico, evitando a perturbação dos sistemas. As amostras eram coletadas com a finalidade de se determinar a composição das fases em equilíbrio. Na subseção que se segue, serão dados maiores detalhes a respeito das metodologias analíticas utilizadas neste trabalho para este fim.

Os experimentos foram conduzidos em duas temperaturas, 25 e 40 °C, e o mesmo procedimento aqui descrito foi aplicado para os sistemas binários (determinação das solubilidades mútuas entre os compostos orgânicos e a água) e ternários. Para a determinação dos dados de equilíbrio do sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3), utilizado para validar as

metodologias analíticas testadas, este mesmo procedimento experimental foi também aplicado e os experimentos foram conduzidos a 20 °C.

O esquema básico da unidade experimental utilizada, já descrita, é apresentado na Figura 3.2.

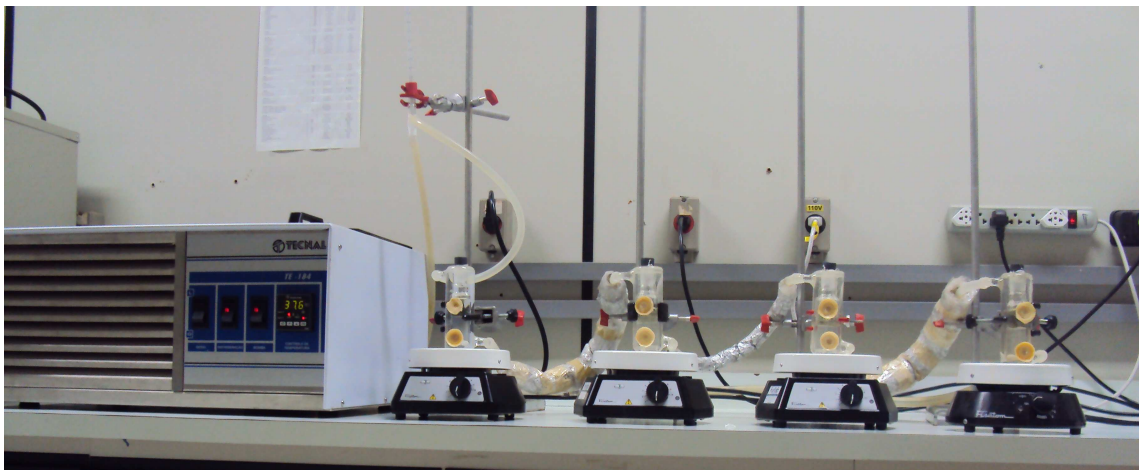


Figura 3.2 – Unidade experimental utilizada (banho termostático, agitadores magnéticos, mangueiras de conexão e células de equilíbrio).

3.2.3. Metodologias analíticas

Segundo Novák et al. (1987) não há uma metodologia analítica universal para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido, sendo que cada sistema deve ser considerado individualmente. As mais utilizadas em trabalhos de equilíbrio de fases são a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a cromatografia gasosa (CG) (MAFRA, 2005). Outras técnicas podem também ser empregadas, como a densimetria e refratometria (NOVÁK *et al.*, 1987; OLIVEIRA, 2009), espectrofotometria de ultravioleta-visível (MADURO, 2005), titulação (volumétrica de Karl Fischer e ácido-base) (NOVÁK et al., 1987). Dependendo das características do sistema, alguns componentes podem ser determinados por gravimetria (NOVÁK et al., 1987). Estas técnicas podem ser utilizadas solitárias ou combinadas umas com as outras, conforme conveniência e necessidade.

Como destacado por Novák et al. (1987), sistemas aquosos são frequentemente encontrados e a titulação de Karl Fischer pode ser empregada para a determinação do teor de água.

Em sistemas binários, a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido, isto é a solubilidade mútua dos componentes, pode ser realizada principalmente por três métodos: método analítico direto, turbidimetria e volumetria, enquanto que para sistemas ternários e multicomponentes os métodos mais aplicados são o método analítico direto e a determinação de linhas de amarração usando a curva de solubilidade (curva binodal). Os procedimentos destas metodologias são descritos detalhadamente por Novák *et al.* (1987).

Neste trabalho foi adotada a titulação volumétrica de Karl Fischer para determinar os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas binários álcool + água e DMF + água, a 25 e 40 °C. Como a fração mássica da água em cada fase de cada sistema era determinada diretamente por este método, o segundo componente era determinado por diferença, satisfazendo a condição que a soma das frações mássicas de ambos componentes em cada fase é igual à unidade. Já para os sistemas ternários, a melhor metodologia a ser aplicada era desconhecida, uma vez que não haviam sido ainda realizados estudos de equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo o DMF. Desta forma, fez-se necessário testar três técnicas para encontrar a mais adequada que permitisse a determinação da composição das fases em equilíbrio:

- Técnica 1: Combina densimetria e refratometria e, por ser uma técnica simples, foi a primeira a ser testada. Para a utilização desta técnica, deve ser determinada primeiramente a curva binodal do sistema e medidas de densidade e índice de refração em pontos da curva binodal devem ser obtidas. Neste caso, curvas de calibração relacionando a composição com as propriedades físicas devem ser preparadas. Usando as duas propriedades, as curvas de calibração são relações do tipo $\rho = \rho(w_1, w_2)$ e $n_D = n_D(w_1, w_2)$, com duas incógnitas, w_1 e w_2 , que são a fração mássica de dois componentes da mistura ternária, digamos, componente (1) e componente (2), respectivamente. Uma vez que estas relações são conhecidas, então medidas destas propriedades nas fases em equilíbrio e a resolução simultânea destas equações permite a determinação das frações mássicas dos componentes (1) e (2) para cada fase; a fração mássica do terceiro componente é obtida por diferença. Uma variação desta técnica utiliza a forma da curva binodal e apenas uma propriedade física conhecida nesta curva. As medidas desta propriedade nas fases em equilíbrio permitem a determinação da

correspondente posição na curva binodal e então a linha de amarração pode ser obtida (NOVÁK *et al.*, 1987).

- Técnica 2: Esta técnica usa cromatografia gasosa para a determinação da concentração do DMF e do solvente, enquanto a fração de água é obtida pelo balanço de massa. Para a aplicação deste método é necessário utilizar um padrão interno na determinação das frações mássicas dos componentes pela cromatografia.
- Técnica 3: Esta técnica combina cromatografia gasosa com titulação volumétrica de Karl Fischer. A razão entre os componentes orgânicos é encontrada cromatograficamente, enquanto que a água é determinada por análise direta.

A seguir, cada uma das técnicas analíticas é descrita em detalhes.

3.2.3.1. Técnica 1: Densimetria e Refratometria

Esta técnica analítica utiliza as informações das propriedades físicas no local onde se situam os dados de equilíbrio líquido-líquido, ou seja, ao longo da curva binodal, cuja determinação é a primeira etapa do trabalho ao se utilizar esta metodologia. Novák *et al.* (1987) discutem alguns métodos pelos quais a curva binodal pode ser determinada. Um método amplamente utilizado e que foi adotado neste trabalho é o método de gotejamento (também conhecido como método de titulação), que consiste na adição de um terceiro componente à mistura de dois componentes de massas conhecidas, até a observação de um turvamento da solução (GONZÁLEZ *et al.*, 1986).

A mistura inicial de dois componentes de massas conhecidas foi feita diretamente na célula de equilíbrio, para evitar a perda de massa por algum procedimento de transferência. O terceiro componente foi adicionado à célula gota a gota por meio de uma seringa com agulha de ponta adequada, até que se observasse o turvamento da solução. Neste momento, temos o chamado ponto de névoa (ou *cloud-point*, em inglês) e pode-se dizer que a composição da mistura neste ponto coincide com um ponto da curva de equilíbrio. A massa do componente adicionado era obtida pela diferença entre a massa deste contida inicialmente na seringa e a massa restante na seringa após a adição do mesmo à solução. Como as massas de cada componente adicionado ao sistema são conhecidas, então a composição do ponto de névoa é exatamente conhecida. A seguir, coletaram-se amostras para as medidas de densidade e índice de

refração. Neste trabalho as amostras foram analisadas no mínimo em triplicata. Este mesmo procedimento foi repetido para várias misturas de composição diferentes, determinando, assim, diferentes pontos da curva de equilíbrio.

Com os dados de densidade e índice de refração obtidos, foram ajustadas curvas de calibração destas propriedades em função das frações mássicas dos componentes da mistura. As curvas de calibração obtidas são imprescindíveis para determinar a composição das fases em equilíbrio na determinação das linhas de amarração. Como a fração mássica de um dos componentes está relacionada com as frações mássicas dos outros dois componentes, uma vez que a soma de todas as frações mássicas deve ser igual a 1 e, portanto,

$$w_3 = 1 - w_1 - w_2 \quad (3.1)$$

então as curvas de calibração podem ser escritas como função apenas da fração mássica de dois dos três componentes:

$$\rho = \rho(w_1, w_2) \quad (3.2)$$

$$n_D = n_D(w_1, w_2) \quad (3.3)$$

em que ρ , n_D , w_1 e w_2 são a densidade, índice de refração e frações mássicas dos componentes 1 e 2, respectivamente. Estas duas equações que relacionam as duas propriedades com duas variáveis independentes (w_1 e w_2) devem formar um sistema matemático que seja possível e determinado. Como a densidade e o índice de refração exibiram comportamentos diferentes nas duas fases líquidas, então foi necessário ajustar uma curva de calibração para cada propriedade em cada fase. As curvas de calibração obtidas são apresentadas nas figuras B.1 a B.4 do apêndice B.

Uma vez obtidos os dados de solubilidade e as curvas de calibração que relacionavam as propriedades físicas da mistura com a composição ao longo da binodal, foram conduzidos os experimentos para obter as linhas de amarração, como descrito na seção 3.2.2. Para esta etapa a amostragem e a determinação dos valores de densidade e índice de refração de cada uma das

fases em equilíbrio foram também realizadas no mínimo em triplicata. Conhecidos os valores destas propriedades para as fases em equilíbrio, as equações (3.2) e (3.3) foram resolvidas simultaneamente e as frações mássicas dos componentes 1 e 2 para cada fase foram determinadas, enquanto que a fração mássica do terceiro componente foi obtida por diferença. Assim, as linhas de amarração puderam ser encontradas.

Esta metodologia foi aplicada primeiramente ao sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20°C, a fim de validá-la. No item 4.2.1. são apresentados os resultados obtidos para as curvas de solubilidade e linhas de amarração para este sistema. Após a validação da metodologia analítica, a próxima etapa do trabalho foi a aplicação da mesma aos sistemas contendo o DMF.

3.2.3.2. Técnica 2: Cromatografia Gasosa com Padronização Interna

Para o caso de sistemas que incluem substâncias presentes em pequenas quantidades em uma determinada fase (ou em ambas), uma metodologia analítica adequada é a utilização da cromatografia gasosa (CG) com padronização interna (NOVÁK *et al.*, 1987). A CG é uma das técnicas mais utilizadas devido à sua alta sensibilidade, podendo quantificar até mesmo traços de substâncias (ppm e ppb) e também por que permite analisar dezenas de substâncias em uma mesma amostra. Outro fator que a torna uma técnica muito utilizada é a possibilidade de usar pequenas alíquotas de amostras, devido à sua alta capacidade de detecção (MAFRA, 2005).

Para a análise das fases em equilíbrio, foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo Varian 3400, equipado com um detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detector* – FID). Para separar os componentes, foi utilizada uma coluna capilar SPBTM-1 megabore de 15 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 5µm de espessura do filme, e fase estacionária de poli(dimetilsiloxano). O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, com uma vazão de 10 mL/min e um make up de 80 mL/min. Para a queima dos componentes, foram utilizados hidrogênio, com uma vazão de 18 mL/min, e ar sintético, com vazão de 300 mL/min. A temperatura inicial da coluna era mantida em 50 °C por 5 minutos, depois elevada a uma taxa de 5 °C/min até 70 °C; a seguir, a temperatura era novamente elevada, a uma taxa de 30 °C/min até 100 °C, temperatura na qual permanecia por 2 minutos. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 200 e 250 °C, respectivamente. Com estas condições, foi possível observar uma boa separação dos componentes e picos bem definidos. O cromatógrafo está interligado a um microcomputador, no

qual está instalado um *software* para o gerenciamento e aquisição de dados cromatográficos, o Wincrom Windows BL[®]. Uma representação esquemática do aparato da cromatografia gasosa é mostrada na Figura 3.3.

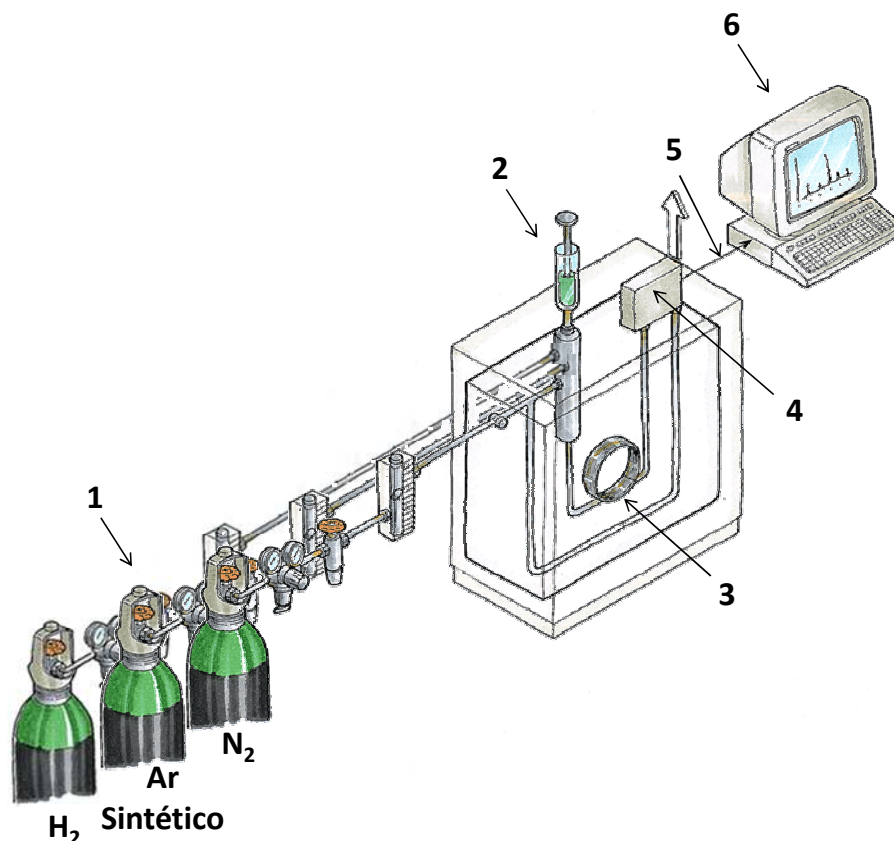


Figura 3.3 – Representação esquemática do aparato utilizado para a cromatografia gasosa. 1: cilindro de gases e válvulas de controle de vazão/pressão; 2: injetor (vaporizador) da amostra; 3: coluna cromatográfica e forno da coluna; 4: detector; 5: amplificador do sinal; 6: registro do sinal (microcomputador, *software* Wincrom Windows BL[®]). Adaptado de Linde Gases Ltda (2013).

Por se tratar de detector FID, não foi possível determinar o teor de água nas amostras, sendo esta determinada pelo balanço de massa enquanto que a análise quantitativa dos demais componentes foi realizada através do método da padronização interna. Esse método foi adotado, pois, como a injeção das amostras era realizada manualmente, esta metodologia não sofre influência das possíveis variações do volume de amostra injetado (COLLINS *et al.*, 2006).

Na primeira etapa desta nova técnica analítica, a padronização, amostras com alíquotas conhecidas de cada componente e com a quantidade fixa de padrão interno foram preparadas, de

forma a cobrir toda a faixa de concentração que poderia ser obtida na determinação dos dados de equilíbrio. Cada amostra de padrão foi injetada no mínimo quatro vezes, sendo considerada a média destas para a construção das curvas de calibração para cada componente em relação ao padrão, relacionando a razão entre as áreas (área da substância a ser quantificada / área do padrão interno) e a concentração da substância (ou relação massa da substância / massa do padrão). As curvas de calibração construídas são apresentadas no apêndice B (Figuras B.5 a B.9). O padrão interno utilizado neste trabalho foi a metilisobutilcetona, cuja utilização estava inicialmente prevista como sendo um dos solventes a serem testados no estudo dos sistemas ternários incluindo o DMF; os testes cromatográficos iniciais mostraram que este componente apresentava picos bem definidos e separados dos demais analitos e tempo de retenção próximo ao dessas substâncias, características desejáveis para um padrão interno, e por isso ela foi adotada para este fim após a decisão de se estudar apenas os álcoois como solventes. Além das curvas de calibração construídas para o DMF e os álcoois, também foi construída a curva de calibração para o acetato de etila, já que este era um componente presente no sistema utilizado para a validação das técnicas analíticas.

Os experimentos de equilíbrio líquido-líquido foram realizados conforme o procedimento descrito no item 3.2.2. Ao final do período de repouso das misturas preparadas nas células, foi realizada a amostragem das fases em equilíbrio. Uma alíquota em torno de 200 μL para a fase orgânica e outra de aproximadamente 2 mL para a fase aquosa (uma vez que a concentração de DMF nesta fase é muito baixa, necessitando mais amostra) eram cuidadosamente retiradas, primeiro da fase orgânica (superior) e depois da fase aquosa (inferior), de forma a evitar a perturbação do sistema. As amostras coletadas eram preparadas, sendo diluídas em um frasco contendo 10 mL de etanol, escolhido como solvente cromatográfico, e 200 μL do padrão interno. A escolha do etanol como solvente cromatográfico deu-se em razão de sua baixa toxicidade, baixo custo e capacidade de solubilizar as amostras em todas as faixas de concentrações. Embora todo o procedimento de preparação das amostras tivesse realizado em volume, estes foram expressos em massa através de pesagens antes e depois de qualquer adição de padrão ou amostra. Desta forma, as massas de padrão e amostra eram conhecidas e, embora não tivesse nenhuma utilidade prática, a massa do solvente também era medida. Desta amostra preparada, uma alíquota de aproximadamente 1 μL era injetada no cromatógrafo, utilizando-se de seringas Hamilton, série

701N, de 10 µL. Cada amostra foi injetada no mínimo três vezes, sendo considerada a média destas.

Com as curvas de calibração construídas na etapa anterior, foi possível calcular a massa de cada componente, à exceção da água, cuja composição foi determinada pela diferença entre a massa da amostra e a soma das massas dos demais componentes.

Conforme procedimento adotado anteriormente, selecionou-se o sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20°C a fim de validar a nova técnica experimental, cujos resultados são apresentados no item 4.2. Após a validação da metodologia analítica, a próxima etapa do trabalho foi a aplicação da mesma aos sistemas contendo o DMF.

3.2.3.3. Técnica 3: Cromatografia Gasosa e Titulação Volumétrica de Karl Fischer

O desenvolvimento desta terceira técnica se deu na tentativa de superar algumas dificuldades encontradas ao se aplicar a técnica 2, que serão melhor discutidas na seção 4.2.

Esta técnica emprega, combinada à cromatografia gasosa, a titulação volumétrica de Karl Fischer, que é capaz de determinar diretamente o teor de água de uma amostra. Detalhes sobre a titulação volumétrica de Karl Fischer podem ser encontrados em Mettler-Toledo (1999) e Maduro (2005).

A aplicação desta técnica elimina a necessidade de se utilizar a padronização interna na cromatografia gasosa, já que como o teor de água é determinado por análise direta, basta apenas obter a razão entre os outros dois componentes, que pode ser encontrada cromatograficamente, para que a composição dos três componentes seja conhecida. Desta forma, foram construídas curvas de calibração relacionando a razão entre as áreas e a concentração das substâncias para as misturas binárias acetato de etila + 1-butanol, DMF + 1-butanol, DMF + 2-butanol e DMF + 1-hexanol, cobrindo a maior faixa de composições possível para serem utilizadas nos experimentos posteriores. Estas curvas são expressas como a relação entre as áreas dos componentes em função da fração mássica de um dos componentes da mistura binária e são apresentadas no apêndice B (Figuras B.10 a B.13). Desta forma, apenas com a relação entre as áreas dos dois componentes da mistura ternária detectados pela cromatografia, é possível também conhecer a relação entre as massas destes e então a composição das fases em equilíbrio. Observou-se que o comportamento linear entre a razão da área de um dos componentes da mistura binária, digamos componente 1,

pela área do outro componente, digamos componente 2, só ocorre para frações mássicas de 0 até aproximadamente $w_1=0,50$, então foram necessárias duas curvas de calibração: uma relacionando A_1/A_2 em função de w_1 até $w_1 \approx 0,50$ e outra relacionando A_2/A_1 em função de w_2 até $w_2 \approx 0,50$, de forma que ambas as curvas se complementam e cobrem a maior faixa possível de composições da mistura binária esperada para os experimentos de equilíbrio líquido-líquido.

Os experimentos de equilíbrio líquido-líquido foram realizados conforme o procedimento descrito no item 3.2.2. A coleta e a preparação das amostras foram realizadas da mesma maneira como foram realizadas na técnica 2, entretanto não havia, neste caso, a adição do padrão interno. Todo o procedimento foi também realizado em volume, entretanto foram utilizadas as massas equivalentes a cada adição de solvente ou amostras, usando uma balança analítica. As condições operacionais para a cromatografia foram as mesmas utilizadas para a técnica anterior, conforme foi descrita na subseção 3.2.3.2.

Para a titulação de Karl-Fischer, amostras de cada fase foram retiradas cuidadosamente e então analisadas. O procedimento foi realizado no mínimo três vezes, sendo então considerada a média dos resultados. Primeiramente eram retiradas as amostras da fase orgânica, tanto para a análise cromatográfica quanto para a titulação de Karl Fischer, sendo as amostras da fase aquosa retiradas na sequência.

Para a quantificação das substâncias, sendo w'_1 e w'_2 as frações mássicas dos componentes 1 e 2 na mistura ternária em base livre do teor de água, obtidos pela cromatografia e da curva de calibração, de forma que $w'_1 + w'_2 = 1$, então a composição das fases em equilíbrio é dada por w_{H_2O} (obtida da titulação de Karl-Fischer), $w_1 = w'_1 \cdot (1 - w_{H_2O})$ e $w_2 = w'_2 \cdot (1 - w_{H_2O})$, de forma que $w_1 + w_2 + w_{H_2O} = 1$.

Da mesma forma que as demais técnicas, a técnica 3 foi primeiramente utilizada para a reprodução de dados experimentais para a validação da técnica experimental. O mesmo sistema selecionado nas ocasiões anteriores foi aqui utilizado. Os resultados obtidos são discutidos no item 4.2.3. Uma vez validada, a técnica foi então aplicada aos sistemas de interesse.

3.2.4. Modelagem Termodinâmica

3.2.4.1. Estimativa dos Parâmetros dos Modelos Termodinâmicos

Uma vez obtidos os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido, estes foram submetidos a uma modelagem termodinâmica, em que o modelo NRTL foi utilizado para a correlação. Os parâmetros de interação binária do modelo foram obtidos pelo programa computacional em linguagem Fortran TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch (1997). Este programa utiliza o princípio da máxima verossimilhança e o método Simplex modificado para associar os dados experimentais com os parâmetros binários e permite a redução simultânea dos dados de equilíbrio para sistemas envolvendo diversos números de componentes (sistemas binários, ternários, quaternários, ...).

Os parâmetros ajustáveis dos modelos foram estimados a partir dos dados experimentais, minimizando a função objetivo de composição, FO, através do método numérico de minimização Simplex modificado (NELDER e MEAD, 1965).

O método numérico Simplex é um algoritmo que parte de uma solução viável do sistema de equações que constituem as restrições do problema, solução essa normalmente extrema (vértice). A partir dessa solução inicial vai identificando novas soluções viáveis de valor igual ou melhor que a corrente. Portanto, o algoritmo possui um critério de escolha que permite encontrar sempre novos e melhores vértices da envoltória do problema, e um outro critério que consegue determinar se o vértice escolhido é ou não um vértice ótimo (GOLDBARG e LUNA, 2000).

A função objetivo a ser minimizada é dada pela expressão (3.4):

$$FO = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ \left(x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc} \right)^2 + \left(x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc} \right)^2 \right\} \quad (3.4)$$

em que D é o número dos grupos de dados; N e M são os números dos componentes e das linhas de amarração no grupo de dados k; os sobrescritos I e II referem-se às duas fases em equilíbrio; os sobrescritos 'exp' e 'calc' são os valores experimentais e calculados nas concentrações na fase líquida e x a fração molar.

Com os parâmetros ajustados, comparações entre as composições calculadas e as experimentais das duas fases do sistema foram feitas através do desvio *RMSD* (desvio médio quadrático, do inglês *root mean square deviation*) dado por:

$$RMSD = \delta_w = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N (w_{ij}^{I,exp} - w_{ij}^{I,calc})^2 + (w_{ij}^{II,exp} - w_{ij}^{II,calc})^2}{2MN}} \quad (3.5)$$

em que os subscritos e os sobrescritos são como dados acima e w representa a fração mássica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Propriedades do 2,5-dimetilfurano puro

Uma inspeção da literatura mostra que dados experimentais das propriedades para o DMF puro são escassos. Entre os poucos dados disponíveis publicados estão medidas de densidade (GREEN e HARRISON, 1977; MEJÍA *et al.*, 2012), pressão de vapor (GREEN e HARRISON, 1977; ZAITRI *et al.*, 2012; MEJÍA *et al.*, 2012), tensão interfacial (MEJÍA *et al.*, 2012), calor específico (VEREVKIN e WELLE, 1998), ponto de fusão (YAWS, 2008), entalpias molares de vaporização e formação (VEREVKIN e WELLE, 1998) e algumas funções termodinâmicas, como entropia e entalpia (GREEN e HARRISON, 1977). Estimativas das propriedades críticas também foram encontradas (ALVAREZ *et al.*, 1983; YAWS, 2008; GÁMEZ *et al.*, 2008).

O conhecimento de propriedades físico-químicas dos compostos puros e de suas misturas, incluindo densidade, índice de refração e viscosidade, é extremamente relevante para o projeto e otimização de processos industriais. Propriedades como a densidade e a viscosidade são importantes para a compreensão das propriedades de transporte associadas com o fluxo de calor e escoamento, por exemplo. No caso de combustíveis, particularmente, densidade e viscosidade são parâmetros importantes, pois estão sujeitos a especificações de legislação e impacto na qualidade do combustível. O índice de refração, por sua vez, tem importância, pois pode dar alguma informação a respeito das interações moleculares em um sistema (VARGAS e CHAPMAN, 2010). Levando estas razões em consideração, algumas medidas básicas de tais propriedades foram realizadas com a finalidade de tornar disponíveis na literatura dados confiáveis destas propriedades. Na Tabela 4-1 são apresentados os valores obtidos para as novas medidas experimentais de densidade, índice de refração e viscosidade dinâmica em função da temperatura, no intervalo entre 15 e 60 °C.

Tabela 4-1– Valores experimentais para a densidade (ρ), índice de refração (n_D) e viscosidade dinâmica (η) para o DMF puro em função da temperatura^a

T (K)	ρ /(g·cm ⁻³)	n_D	η (10 ⁻³ Pa·s)
288,15	0,906362(9)	1,4451(1)	0,5687(24)
293,15	0,901016(12)	1,4415(1)	0,5298(14)
298,2	0,895633(17)	1,4388(1)	0,4987(11)
303,15	0,890220(23)	1,4361(1)	0,4733(6)
308,15	0,884769(33)	1,4333(1)	0,4509(4)
313,15	0,879290(33)	1,4305(1)	0,4285(6)
318,15	0,873776(42)	1,4277(1)	0,4097(12)
323,15	0,868221(34)	1,4250(1)	0,3935(5)
328,15	0,862626(35)	1,4223(1)	0,3778(5)
333,15	0,857004(38)	1,4196(1)	0,3632(4)

^aAs incertezas padrões para as propriedades do DMF estão representadas pelos números entre parênteses;

$$u(T)=\pm 0,10 K .$$

Como esperado, observa-se que os valores destas propriedades diminuem com a temperatura. Na edição de 2008 do manual *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, Yaws (2008) apresenta uma equação para o cálculo da densidade de líquidos com a forma

$$\rho = A \cdot B \left(1 - \frac{T}{C}\right)^n \quad (4.1)$$

onde ρ é a densidade, expressa em g·mL⁻³, A , B , C e n são os parâmetros da equação e T é a temperatura, em K. Para o DMF, os valores propostos por Yaws (2008) para os parâmetros são: $A = 0,363$, $B = 0,562$, $C = 557,13$ e $n = 0,28571$ no intervalo de temperatura entre 210,35 e 557,13 K. Os dados experimentais obtidos foram comparados com aqueles que poderiam ser obtidos utilizando a equação (4.1), a fim de verificar a validade da equação com os parâmetros sugeridos para o cálculo dos valores de densidade do DMF. Também, os valores experimentais obtidos foram comparados com os valores publicados por Mejía *et al.* (2012). Os resultados são mostrados na Figura 4.1. Observa-se que há uma excelente concordância entre os dados obtidos

neste trabalho e aqueles reportados por Mejía *et al.* (2012), com um desvio absoluto médio menor que 0,02%. Por sua vez, os valores calculados pela equação 4.1, usando os parâmetros dados por Yaws (2008), apresentou um desvio absoluto médio de 1,28% em relação aos dados experimentais apresentados na Tabela 4.1.

Apesar do baixo desvio apresentado pela correlação de Yaws em relação aos dados experimentais, os novos dados obtidos neste trabalho e aqueles reportados por Mejía *et al.* (2012) foram correlacionados, em conjunto, à equação 4.1 com a finalidade de se obter novos parâmetros mais confiáveis para o cálculo da densidade do DMF puro. Os novos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 4-2 e na Figura 4.1 apresentamos o gráfico contendo os dados experimentais e a curva ajustada pela correlação dos dados.

Para o índice de refração, observou-se um comportamento linear em função da temperatura e, por isso, os dados foram ajustados a uma equação do tipo

$$n_D = A + B \cdot T \quad (4.2)$$

Os dados de viscosidade, por sua vez, foram ajustados a conhecida equação de Vogel (REID *et al.*, 1987), usual para a representação de dados de viscosidade dinâmica em função da temperatura:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T + C} \quad (4.3)$$

Nestas equações, A , B e C são os parâmetros numéricos da equação e T é a temperatura, em K. Os parâmetros obtidos para as equações (4.1), (4.2) e (4.3) usando os novos dados experimentais, bem como as estatísticas das correlações, estão apresentados na Tabela 4-2. Em todos os casos, os parâmetros para estas expressões foram obtidas utilizando-se o software Statística 7.0 (Statsoft). Nas Figuras 4.2 e 4.3 estão representados os valores experimentais e as correlações para o índice de refração e a viscosidade.

Tabela 4-2– Parâmetros e desvios médios[†] obtidos na correlação da densidade, índice de refração e viscosidade dinâmica do 2,5-dimetilfurano puro (equações 4.1 a 4.3, respectivamente).

Densidade (ρ)/(g·cm ⁻³)						
$A (\sigma_A)$	$B (\sigma_B)$	$C (\sigma_C)$	$n (\sigma_n)^a$	T_{min} (K)	T_{max} (K)	$\delta\rho/\rho$ (%)
0,625638 (0,504854)	0,524954 (0,403818)	473,8834 (216,9350)	0,397281 (0,601909)	288,15	358,15	0,01
Índice de Refração (n_D)						
$A (\sigma_A)$	$B (\sigma_B)$	$C (\sigma_C)$	$n (\sigma_n)$	T_{min} (K)	T_{max} (K)	$\delta n_D/n_D$ (%)
1,6056 (0,0041)	-0,0006 (1,351×10 ⁻⁵)	-	-	288,15	358,15	0,01
Viscosidade Dinâmica (η)/ mPa·s						
$A (\sigma_A)$	$B (\sigma_B)$	$C (\sigma_C)$	$n (\sigma_n)$	T_{min} (K)	T_{max} (K)	$\delta\eta/\eta$ (%)
-2,1536 (0,2163)	184,2584 (58,3596)	-172,0301 (21,1766)	-	288,15	358,15	0,17

^aParâmetro não significativo

[†]Valores entre parênteses.

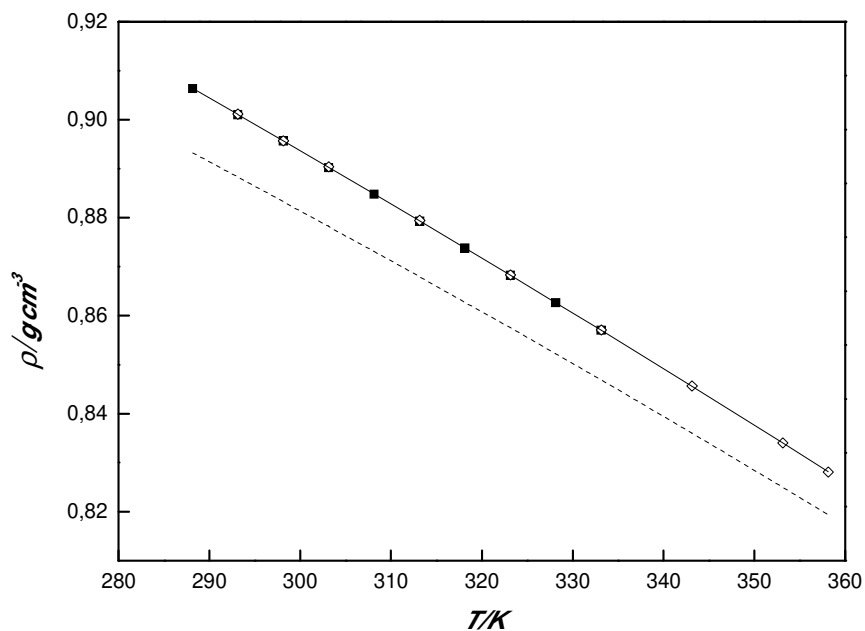


Figura 4.1 – Densidade (ρ) do DMF puro em função da temperatura (T). Dados experimentais: (■), este trabalho; (◇), Mejía *et al.* (2012). Valores calculados: (---) usando a equação 4.1 com os parâmetros dados por Yaws (2008); (—) usando a equação 4.1, com os novos parâmetros (Tabela 4-2).

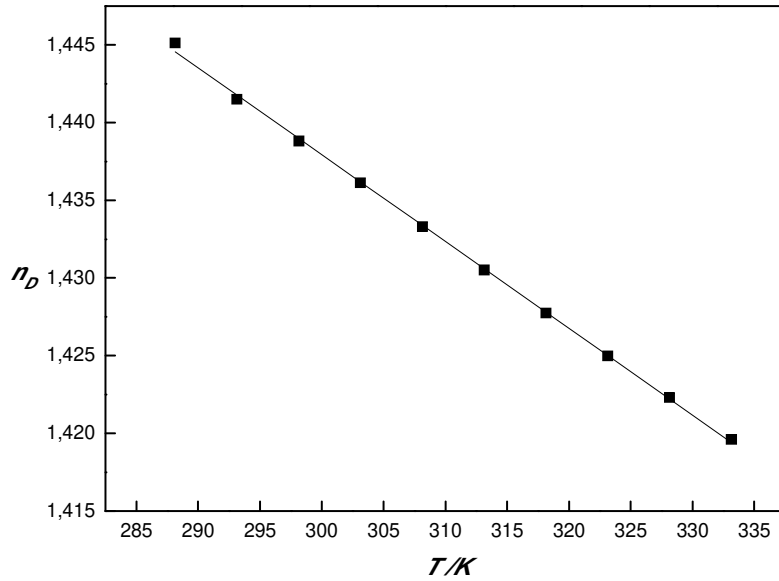


Figura 4.2 – Dados experimentais e calculados para o índice de refração (n_D) em função da temperatura para o DMF puro. (■) dados experimentais (este trabalho); (—) valores calculados usando a equação 4.2.

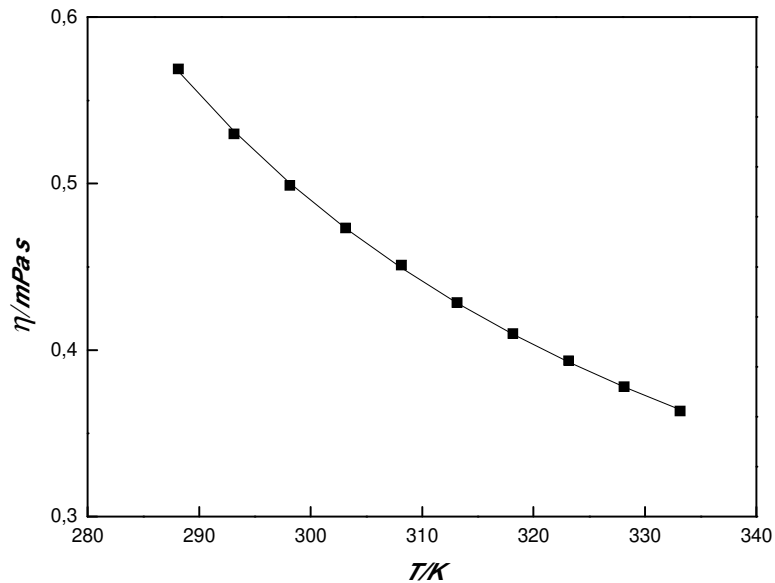


Figura 4.3 - Dados experimentais e calculados para a viscosidade dinâmica do DMF puro (η) em função da temperatura. (■) dados experimentais (este trabalho); (—) valores calculados usando a equação 4.3.

4.2. Desenvolvimento e Validação das Técnicas Experimentais para o ELL

Como não existe um teste de consistência para o equilíbrio líquido-líquido, diferentemente do equilíbrio líquido-vapor, uma forma de testar a qualidade da metodologia experimental é reproduzir experimentalmente dados de sistemas existentes na literatura. Como não há na literatura dados de ELL em sistemas que incluem o DMF, foi então selecionado para esta finalidade o sistema ternário acetato de etila + 1-butanol + água a 20 °C, pois possui algumas características interessantes: é um sistema que apresenta comportamento do tipo 2, conforme a classificação de Treybal (1963), que é o mesmo comportamento esperado para os sistemas incluindo o DMF, uma vez que eles possuem apenas um par de substâncias miscíveis (DMF + álcool) e é composto por duas substâncias que serão utilizadas posteriormente, 1-butanol e água. A determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido para este sistema foi realizada utilizando as três técnicas durante o desenvolvimento destas e os resultados obtidos foram comparados com os reportados por Beech e Glasstone (1938). Conforme será mostrado e discutido na sequência, o estudo deste sistema foi crucial para a decisão da escolha da melhor técnica a ser utilizada neste trabalho.

4.2.1. Validação utilizando a Técnica 1

A curva binodal para este sistema foi obtida como descrita no item 3.2.3.1. Na Tabela 4-3 são apresentados os valores obtidos para a composição da mistura em cada ponto de névoa, bem como os valores de densidade média (ρ) e índice de refração médio (n_D) obtidos para cada amostra e o desvio padrão das medidas para a densidade e índice de refração, σ_ρ e σ_{nD} , respectivamente.

Com os dados de densidade e índice de refração obtidos, foram ajustadas as curvas de calibração destas propriedades em função das frações mássicas dos componentes da mistura. As curvas de calibração obtidas são imprescindíveis para determinar a composição das fases no equilíbrio líquido-líquido.

Tabela 4-3 - Frações mássicas, densidade média experimental, índice de refração médio experimental e desvios padrões para a densidade e índice de refração nos pontos de névoa encontrados para o sistema acetato de etila (1) +1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.

Pontos de Névoa			ρ (g/cm ³)	σ_ρ (10 ⁻⁵ g/cm ³)	n_D	σ_{nD} ($\times 10^3$)
w_1	w_2	w_3				
Fase Orgânica						
0,9692	0,0000	0,0308	0,905766	0,9	1,3725	0,0
0,8472	0,0941	0,0588	0,900235	2,1	1,3752	0,0
0,7310	0,1826	0,0864	0,895392	1,0	1,3773	0,0
0,6182	0,2649	0,1169	0,890743	1,4	1,3790	0,0
0,5145	0,3436	0,1418	0,885933	1,6	1,3806	0,0
0,4187	0,4176	0,1636	0,881012	2,2	1,3820	0,0
0,3314	0,4899	0,1787	0,875604	3,1	1,3835	0,0
0,2455	0,5635	0,1910	0,869779	1,5	1,3848	0,0
0,1661	0,6390	0,1949	0,863203	1,3	1,3865	0,0
0,0892	0,7126	0,1983	0,855587	2,5	1,3885	0,0
0,0000	0,8002	0,1998	0,847676	4,5	1,3906	0,0
Fase Aquosa						
0,0769	0,0000	0,9231	0,998196	1,1	1,3386	2,1
0,0677	0,0120	0,9203	0,996263	3,0	1,3393	1,9
0,0572	0,0246	0,9181	0,994340	2,7	1,3400	1,2
0,0435	0,0355	0,9209	0,992783	4,5	1,3403	0,5
0,0322	0,0487	0,9191	0,990941	1,9	1,3408	1,2
0,0186	0,0556	0,9258	0,990152	2,0	1,3409	0,4
0,0082	0,0707	0,9211	0,988117	2,9	1,3411	0,5
0,0000	0,0783	0,9217	0,987207	1,4	1,3412	0,0

Como a fração mássica da água está relacionada com as frações mássicas do outros dois componentes por

$$w_3 = 1 - w_1 - w_2 \quad (4.4)$$

e como se observou ainda que a densidade e o índice de refração são funções quadráticas das frações mássicas (como mostrado no Apêndice B), então a equação da curva de calibração foi escrita somente em função das frações mássicas do acetato de etila e do 1-butanol, numa expressão da forma

$$y = a_0 + a_1 w_1 + a_2 w_2 + a_{11} w_1^2 + a_{22} w_2^2 + a_{12} w_1 w_2 \quad (4.5)$$

em que y denota a propriedade desejada, densidade ou índice de refração, w_i as frações mássicas dos componentes e a os parâmetros ajustáveis da curva de calibração.

Observou-se também que tanto a densidade como o índice de refração na fase orgânica possui um comportamento diferente da fase aquosa, então foram necessárias duas curvas de calibração diferentes, uma para cada fase. Os parâmetros estimados das curvas de calibração para o sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20 °C são apresentados na Tabela 4-4, bem como o coeficiente de determinação das curvas ajustadas (R^2). Cabe ressaltar que os valores dos parâmetros obtidos valem apenas para as faixas de composições do experimento a 20 °C.

Os desvios padrões obtidos na correlação para a densidade foram de $1,786313 \times 10^{-4}$ e $0,255986 \times 10^{-4}$ g/cm³ nas fases orgânica e aquosa, respectivamente, enquanto que para o índice de refração foi de $6,2550 \times 10^{-5}$ para a fase orgânica e $0,1988 \times 10^{-5}$ para a fase aquosa.

Uma vez obtidos os dados de solubilidade e as curvas de calibração, foram realizados os experimentos para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido, como descrito no item 3.3.2. Os resultados obtidos para as linhas de amarração são apresentados na Tabela 4-5 e na Figura 4.4 pode-se observar o diagrama triangular que representa o ELL do sistema estudado. Pode-se verificar na Figura 4.4 que há boa concordância das linhas de amarração experimentais obtidas neste trabalho utilizando esta técnica com as reportadas por Beech e Glasstone (1938).

Tabela 4-4 – Parâmetros estimados e coeficientes de determinação das curvas de calibração de densidade e índice de refração para as fases orgânica e aquosa do sistema acetato de etila (1) +1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.

Propriedade	Parâmetros						R ²
	<i>a</i> ₀	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₁₁	<i>a</i> ₂₂	<i>a</i> ₁₂	
Fase Orgânica							
ρ (g/cm ³)	1,241538	-0,629988	-0,827840	0,292490	0,419266	0,712877	0,99
n _D	1,6207	-0,5559	-0,6763	0,3093	0,4859	0,7863	0,99
Fase Aquosa							
ρ (g/cm ³)	1,005776	-0,183616	-0,333287	1,105999	1,228237	2,067941	0,99
n _D	1,3691	-0,8201	-0,7090	5,4997	4,5054	10,3134	0,99

Tabela 4-5 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C, usando a Técnica 1.

Linhas de Amarração											
Fase Orgânica						Fase Aquosa					
w_1	w_2	ρ (g/cm ³)	σ_p (10 ⁻⁵ g/cm ³)	n_D	σ_{nD} ($\times 10^3$)	w_1	w_2	ρ (g/cm ³)	σ_p (10 ⁻⁵ g/cm ³)	n_D	σ_{nD} ($\times 10^3$)
0,7618	0,1563	0,897096	0,8	1,3765	0,0	0,0643	0,0157	0,995693	0,3	1,3395	0,6
0,6179	0,2642	0,890871	0,7	1,3789	0,1	0,0590	0,0206	0,994959	0,6	1,3397	0,1
0,5625	0,3111	0,887497	3,2	1,3801	0,0	0,0520	0,0263	0,994131	2,4	1,3399	0,3
0,3987	0,4323	0,880195	1,0	1,3822	0,0	0,0432	0,0376	0,992473	0,5	1,3404	0,0
0,2978	0,5191	0,873318	0,5	1,3840	0,0	0,0326	0,0481	0,991024	2,4	1,3407	0,1
0,1471	0,6541	0,861677	4,0	1,3868	0,0	0,0188	0,0598	0,989498	0,2	1,3409	0,4

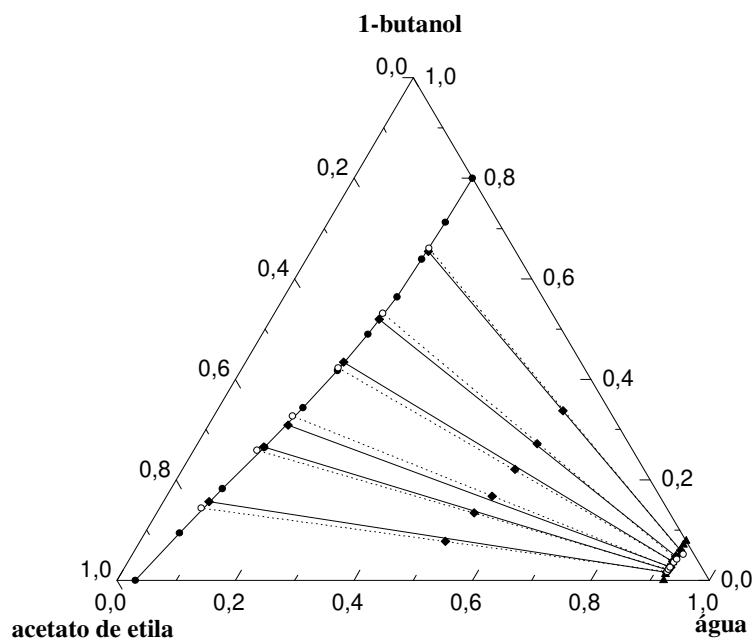


Figura 4.4 – Diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20 °C: (—○ —) Beech e Glasstone (1938); (—■ —) este trabalho, usando refratometria e densimetria; (●) pontos de névoa; (◆) pontos de alimentação.

Na Figura 4.4, pode ser verificada visualmente a concordância entre os dados obtidos neste trabalho e os de Beech e Glasstone (1938). Esta comparação mostra a reprodutibilidade dos dados, uma vez que pode ser observado que as linhas de amarração seguem a mesma tendência, bem como as curvas binodais das fases orgânica e aquosa. Os resultados obtidos nesta etapa mostraram que a metodologia utilizada neste estudo é satisfatória e confiável para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e a metodologia foi considerada validada.

A próxima etapa do trabalho consistia em aplicar esta metodologia experimental aos sistemas incluindo o 2,5-dimetilfurano. Entretanto, devido à baixa solubilidade deste componente na fase aquosa (menor que 0,12%), algumas dificuldades foram encontradas. A primeira dificuldade foi encontrada na determinação da solubilidade mútua do sistema água + DMF. Por possuírem solubilidade mútua muito baixa, era muito difícil determinar a concentração exata do ponto de névoa e até mesmo visualizar alguma mudança no sistema, como o turvamento da solução, principalmente para a fase aquosa. Com a adição de poucas gotas o sistema já se encontrava saturado e havia muita incerteza a respeito da precisão da obtenção do ponto de

névoa. A mesma dificuldade foi encontrada na determinação da curva binodal da fase aquosa para os sistemas contendo o DMF. Levando-se em consideração que a determinação da curva binodal por este método depende da sensibilidade do analista, não foi possível obter tais curvas de forma satisfatória neste trabalho e, conseqüentemente, não puderam ser realizados os experimentos de equilíbrio líquido-líquido utilizando esta metodologia. De fato, Novák *et. al.* (1987) assinalam que os maiores problemas encontrados na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido estão relacionados aos sistemas que incluem especialmente substâncias com baixas solubilidades.

Desta forma, uma nova metodologia teve que ser desenvolvida para superar as dificuldades encontradas. Assim, optou-se por usar alguma metodologia que permitisse a determinação direta dos compostos nas fases em equilíbrio. Como a cromatografia gasosa é uma das técnicas mais utilizadas para este fim, então a Técnica 2, descrita a seguir, foi selecionada e desenvolvida.

4.2.2. Validação utilizando a Técnica 2

Para a validação da Técnica 2, os experimentos foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.3.2. A composição das linhas de amarração obtidas são apresentados na Tabela 4-6 e uma comparação é realizada com os dados da literatura, conforme mostra a Figura 4.5. Os resultados obtidos utilizando esta técnica não foram satisfatórios, como pode ser observado na Figura 4.5. Embora não tenham sido determinadas as mesmas linhas de amarração que o trabalho da literatura, o que na prática é muito difícil, verifica-se que as linhas de amarração obtidas na reprodução dos dados parecem ter a mesma tendência das linhas de amarração obtidas por Beech e Glasstone (1938), mas também pode-se observar que há diferenças no comportamento dos pontos que formam a curva binodal, tanto da fase orgânica quanto da fase aquosa. A princípio, acredita-se que este comportamento foi observado devido à limitação da metodologia com relação à quantificação da água. Mafra (2005) relata um resultado semelhante a este que foi encontrado. Segundo este autor, como a água é obtida pelo balanço de massa, o erro experimental obtido na pesagem das amostras é maior do que o erro obtido pela cromatografia gasosa, já que esta possui um erro percentual muito baixo, e, desta forma, a fração

mássica obtida para a água não apresenta grande precisão. Apesar deste problema, o autor mostra que é possível determinar dados de equilíbrio líquido-líquido usando apenas a cromatografia, uma vez que ele observou esta limitação da metodologia apenas para fases em equilíbrio com baixo teor de água, como é o caso da fase orgânica. No caso do presente trabalho, observou-se também que não houve uma boa determinação dos pontos da fase aquosa, e acredita-se que este fato possa também ser atribuído à limitação da metodologia.

Tabela 4-6 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C, usando a Técnica 2.

Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa		
z_1	z_2	z_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,3634	0,0668	0,5698	0,7464	0,1335	0,1201	0,0664	0,0210	0,9127
0,3149	0,1230	0,5620	0,6174	0,2388	0,1438	0,0669	0,0323	0,9009
0,2653	0,1469	0,5878	0,5627	0,3032	0,1341	0,0597	0,0388	0,9015
0,2194	0,2165	0,5641	0,4183	0,4229	0,1588	0,0491	0,0472	0,9037
0,1309	0,2813	0,5878	0,2595	0,5354	0,2051	0,0335	0,0605	0,9040
0,0530	0,3398	0,6072	0,1157	0,7021	0,1822	0,0186	0,0666	0,9148

Estes resultados indicaram dois caminhos a seguir. Por um lado, esta metodologia poderia continuar sendo aperfeiçoada e outros testes poderiam ser realizados de forma a buscar resultados mais satisfatórios empregando esta técnica. Outro caminho poderia ser o desenvolvimento de outra metodologia, que combinasse a cromatografia gasosa com alguma técnica que permitisse a determinação direta da fração mássica da água, eliminando a limitação encontrada para a técnica 2. Como a titulação volumétrica de Karl Fischer poderia ser utilizada, uma vez que o laboratório onde foi realizada a pesquisa contava com o equipamento adequado, optou-se pelo desenvolvimento de uma terceira técnica, como descrito no item 3.2.3.3., uma vez que esta decisão poderia trazer maior agilidade na obtenção dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

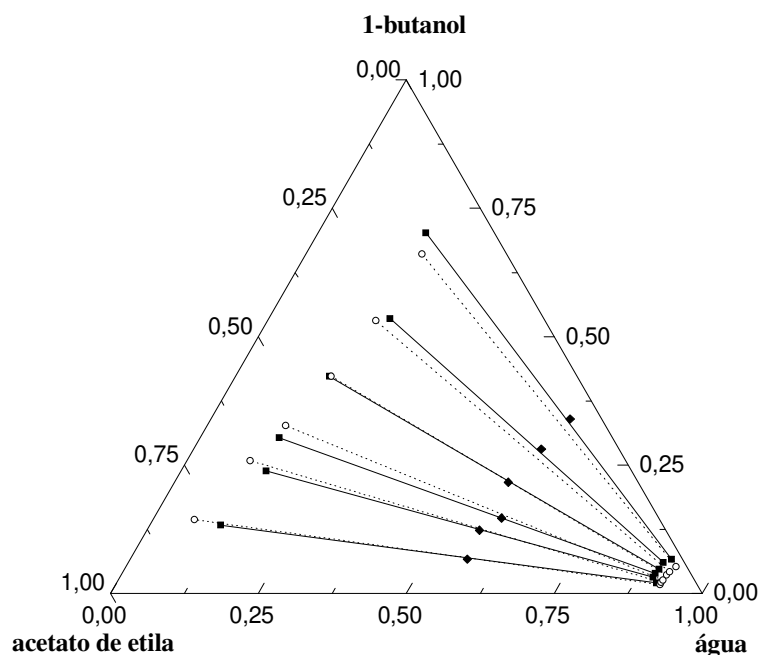


Figura 4.5 – Diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20 °C: (—○ —) Beech e Glasstone (1938); (—■ —) este trabalho, usando cromatografia gasosa; (◆) pontos de alimentação.

4.2.3. Validação utilizando a Técnica 3

Antes de ser aplicada aos sistemas de interesse, a técnica 3 foi utilizada na reprodução de dados da literatura a fim de testá-la. Os experimentos foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 3.2.3.3. A utilização desta metodologia trouxe avanços consideráveis em relação à metodologia anteriormente empregada, cujos resultados podem ser visualizados na Figura 4.6, que mostra uma comparação entre os dados experimentais obtidos por esta técnica com os reportados na literatura. Os dados de equilíbrio líquido-líquido são mostrados na Tabela 4-7.

Assim como nos casos anteriores, não foi possível determinar as mesmas linhas de amarração do sistema encontrado na literatura, mas é possível verificar que há concordância com os dados de Beech e Glasstone (1938) (Figura 4.6). Nesta figura é evidenciada a reprodutibilidade dos dados, que proporcionaram a certeza da confiabilidade da metodologia.

Diante dos resultados satisfatórios obtidos usando a Técnica 3, o trabalho pode prosseguir para as próximas etapas.

Tabela 4-7 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C, usando a Técnica 3.

Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0,3634	0,0668	0,5698	0,7933	0,1323	0,0745	0,0635	0,0164	0,9201
0,3149	0,1230	0,5620	0,6439	0,2420	0,1142	0,0579	0,0219	0,9202
0,2653	0,1469	0,5878	0,5696	0,2962	0,1342	0,0541	0,0254	0,9205
0,2194	0,2165	0,5641	0,4014	0,4314	0,1672	0,0428	0,0352	0,9220
0,1309	0,2813	0,5878	0,2485	0,5610	0,1905	0,0293	0,0451	0,9256
0,0530	0,3398	0,6072	0,1069	0,6945	0,1987	0,0141	0,0541	0,9318

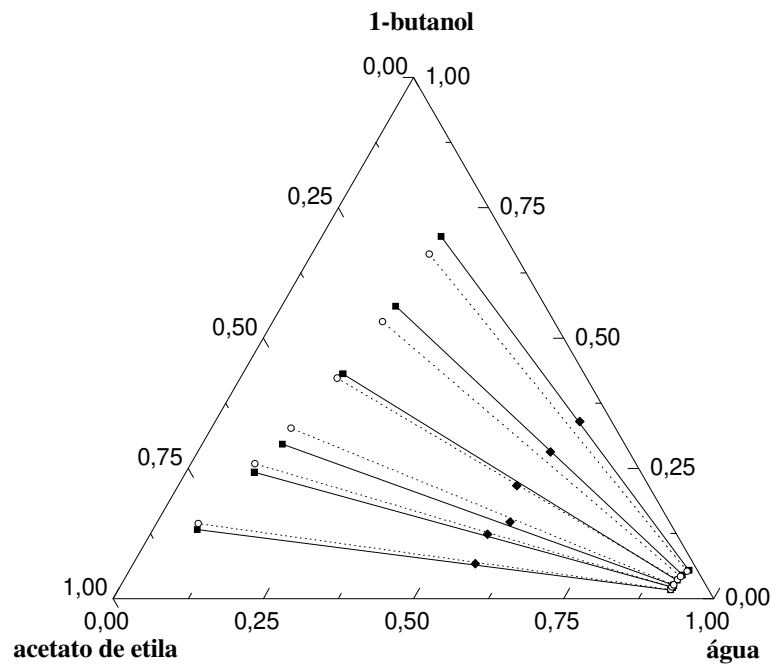


Figura 4.6 – Diagrama ternário do equilíbrio líquido-líquido para o sistema acetato de etila + 1-butanol + água a 20 °C: (—○ —) Beech e Glasstone (1938); (—■ —) este trabalho, usando cromatografia gasosa e titulação de Karl Fischer; (◆) pontos de alimentação.

4.3. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas contendo o DMF

Os sistemas ternários água + DMF + 1-butanol, água + DMF + 2-butanol e água + DMF + 1-hexanol foram estudados nas temperaturas de 25 e 40 °C, utilizando a técnica 3 como metodologia analítica selecionada para a determinação da composição das fases em equilíbrio. Foram determinados os diagramas de fases completos para estes sistemas. Para auxiliar na compreensão das características de extração do DMF por cada solvente, foram também calculadas a *seletividade* do solvente em cada sistema, de acordo com a equação (2.15). Os dados experimentais para as linhas de amarração dos sistemas estudados neste trabalho, bem como os coeficientes de distribuição do DMF (D) e a seletividade de cada solvente em relação ao DMF ($S_{2,1}$) são apresentados nas Tabelas 4-8 a 4-10. As incertezas experimentais estimadas para as frações mássicas apresentadas nas Tabelas 4-8 a 4-10 são de 0,0010. A representação do equilíbrio líquido-líquido é apresentada nos diagramas ternários mostrados nas Figuras 4.7-4.9.

A partir dos diagramas de fases dos sistemas estudados pode-se verificar que os sistemas ternários incluindo o 2,5-dimetilfurano apresentam comportamento do tipo 2, segundo a classificação de Treybal (1963), como era esperado, já que os pares binários água + DMF e água + solvente são parcialmente miscíveis, enquanto que o único par completamente miscível é o par DMF + solvente. Os resultados obtidos mostram que os álcoois selecionados são bons solventes para uso no processo de produção do DMF, pois apresentam uma grande região de imiscibilidade, cujas características são influenciadas pelo tipo de álcool usado como solvente. O tamanho da região de duas fases decresce na mesma ordem em que decresce a solubilidade mútua da água e o álcool: 1-hexanol > 1-butanol > 2-butanol.

Por meios dos diagramas apresentados nas figuras 4.7-4.9 é possível também avaliar o efeito da temperatura sobre o equilíbrio líquido-líquido destes sistemas. Observa-se que o efeito da temperatura é muito pequeno nestes sistemas. Para os sistemas contendo o 1-butanol e o 1-hexanol como solventes é possível afirmar que o aumento da temperatura, nesta faixa estudada, praticamente não tem influência sobre o equilíbrio líquido-líquido. Por sua vez, para o sistema contendo 2-butanol é possível observar um aumento da região de imiscibilidade com o aumento da temperatura. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a solubilidade da água em 2-butanol, na faixa de temperatura estudada, diminui ocasionando o aumento da região de imiscibilidade neste sistema.

Tabela 4-8 – Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-butanol (3) a 25 e 40°C.

Temperatura (°C)	Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa			D_2	$S_{2,1} (\times 10^{-3})$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
25	0,5862	0,0000	0,4138	0,2023	0,0000	0,7977	0,9276	0,0000	0,0724	-	-
	0,5719	0,0399	0,3882	0,1526	0,0842	0,7632	0,9364	0,0002	0,0633	338,9782	2,080
	0,5566	0,0879	0,3555	0,1164	0,1899	0,6937	0,9382	0,0003	0,0615	698,9281	5,632
	0,5593	0,1302	0,3105	0,0913	0,2878	0,6209	0,9413	0,0003	0,0584	917,2584	9,457
	0,5545	0,1963	0,2492	0,0625	0,4283	0,5091	0,9522	0,0005	0,0474	933,4171	14,211
	0,5511	0,2404	0,2085	0,0442	0,5425	0,4133	0,9541	0,0005	0,0454	1117,9470	24,143
	0,5472	0,2990	0,1538	0,0240	0,6803	0,2957	0,9558	0,0005	0,0437	1339,8802	53,372
	0,5451	0,3526	0,1023	0,0112	0,8008	0,1880	0,9595	0,0006	0,0399	1436,9585	123,020
	0,5407	0,4036	0,0557	0,0054	0,9088	0,0857	0,9685	0,0007	0,0308	1341,3657	239,447
	0,6374	0,3626	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	0,9989	0,0011	0,0000	-	-
40	0,5857	0,0000	0,4143	0,2141	0,0000	0,7859	0,9341	0,0000	0,0659	-	-
	0,5839	0,0423	0,3737	0,1565	0,0941	0,7494	0,9388	0,0002	0,0611	555,4320	3,331
	0,5746	0,0755	0,3499	0,1215	0,1669	0,7116	0,9446	0,0003	0,0551	647,0474	5,031
	0,5684	0,1187	0,3129	0,0832	0,2666	0,6502	0,9473	0,0003	0,0524	891,5559	10,148
	0,5607	0,1797	0,2596	0,0653	0,4028	0,5318	0,9539	0,0004	0,0457	1008,7668	14,726
	0,5617	0,2096	0,2287	0,0422	0,4845	0,4733	0,9554	0,0004	0,0442	1148,4810	26,015
	0,5875	0,2703	0,1422	0,0233	0,6764	0,3003	0,9612	0,0005	0,0383	1327,4465	54,832
	0,5381	0,3580	0,1039	0,0170	0,7898	0,1931	0,9659	0,0006	0,0335	1357,8763	77,012
	0,6534	0,3058	0,0408	0,0056	0,9212	0,0732	0,9737	0,0007	0,0256	1316,0879	228,544
	0,6860	0,3140	0,0000	0,0016	0,9984	0,0000	0,9988	0,0012	0,0000	-	-

Tabela 4-9 - Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + DMF (2) + 2-butanol (3) a 25 e 40°C.

Temperatura (°C)	Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa			D_2	$S_{2,1} (\times 10^{-3})$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
25	0,8091	0,0000	0,1909	0,3558	0,0000	0,6442	0,8128	0,0000	0,1872	-	-
	0,6612	0,0515	0,2873	0,1981	0,1545	0,6474	0,8683	0,0003	0,1314	478,7308	2,099
	0,6426	0,0941	0,2633	0,1322	0,2891	0,5787	0,8814	0,0004	0,1182	722,0731	4,815
	0,6301	0,1311	0,2388	0,0922	0,3963	0,5115	0,8977	0,0005	0,1018	795,8888	7,747
	0,6121	0,1871	0,2007	0,0635	0,5315	0,4051	0,9054	0,0005	0,0941	977,9696	13,954
	0,6031	0,2242	0,1727	0,0355	0,6142	0,3503	0,9261	0,0007	0,0732	921,4169	24,019
	0,5890	0,2750	0,1360	0,0204	0,7176	0,2620	0,9311	0,0007	0,0682	1030,3801	47,073
	0,5884	0,3158	0,0958	0,0101	0,8090	0,1809	0,9426	0,0008	0,0567	1057,8896	98,337
	0,5828	0,3643	0,0528	0,0035	0,9162	0,0803	0,9575	0,0009	0,0417	1073,6571	296,570
	0,6374	0,3626	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	0,9989	0,0011	0,0000	-	-
40	0,5890	0,0000	0,4110	0,3329	0,0000	0,6671	0,8426	0,0000	0,1574	-	-
	0,5576	0,0498	0,3927	0,2096	0,1010	0,6893	0,8858	0,0004	0,1138	282,4226	1,193
	0,5536	0,0778	0,3686	0,1516	0,1654	0,6830	0,8905	0,0004	0,1091	425,8377	2,502
	0,5521	0,1255	0,3224	0,1121	0,2774	0,6105	0,9016	0,0005	0,0979	602,5066	4,846
	0,5479	0,1765	0,2756	0,0771	0,4011	0,5219	0,9087	0,0005	0,0908	792,1797	9,340
	0,5406	0,2542	0,2053	0,0476	0,5641	0,3882	0,9291	0,0006	0,0703	882,6737	17,224
	0,6282	0,2481	0,1237	0,0241	0,7162	0,2597	0,9383	0,0007	0,0610	1024,5501	39,848
	0,6226	0,2964	0,0810	0,0108	0,8538	0,1354	0,9472	0,0008	0,0520	1128,1434	98,974
	0,6225	0,3305	0,0470	0,0045	0,9333	0,0622	0,9640	0,0009	0,0351	1077,4895	231,002
	0,6860	0,3140	0,0000	0,0016	0,9984	0,0000	0,9988	0,0012	0,0000	-	-

Tabela 4-10 - Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-hexanol (3) a 25 e 40°C.

Temperatura (°C)	Composição Global			Fase Orgânica			Fase Aquosa			D_2	$S_{2,1} (\times 10^{-3})$
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
25	0,5837	0,0000	0,4163	0,0709	0,0000	0,9291	0,9939	0,0000	0,0061	-	-
	0,5819	0,0394	0,3787	0,0635	0,0883	0,8483	0,9944	0,0001	0,0055	922,4117	14,449
	0,5793	0,0948	0,3258	0,0515	0,2155	0,7331	0,9950	0,0002	0,0048	927,7327	17,938
	0,5790	0,1225	0,2985	0,0384	0,2779	0,6837	0,9952	0,0003	0,0045	950,1404	24,619
	0,5736	0,1811	0,2453	0,0341	0,4050	0,5608	0,9959	0,0004	0,0037	1157,2683	33,781
	0,5721	0,2460	0,1819	0,0222	0,5717	0,4061	0,9967	0,0004	0,0029	1429,2651	64,269
	0,5744	0,2859	0,1397	0,0185	0,6577	0,3238	0,9972	0,0005	0,0024	1461,5514	78,922
	0,5927	0,3245	0,0828	0,0105	0,7993	0,1902	0,9979	0,0005	0,0016	1598,5338	151,410
	0,5916	0,3617	0,0467	0,0045	0,9010	0,0945	0,9984	0,006	0,0010	1501,6789	330,648
	0,6374	0,3626	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	0,9989	0,0011	0,0000	-	-
40	0,5472	0,0000	0,4528	0,0723	0,0000	0,9277	0,9946	0,0000	0,0054	-	-
	0,5615	0,0426	0,3959	0,0592	0,0891	0,8517	0,9949	0,0001	0,0050	827,3957	13,902
	0,5621	0,0764	0,3615	0,0501	0,1631	0,7868	0,9952	0,0002	0,0046	791,8612	15,730
	0,5618	0,1196	0,3186	0,0394	0,2604	0,7002	0,9956	0,0003	0,0041	996,4893	25,177
	0,5504	0,1690	0,2806	0,0341	0,3614	0,6045	0,9960	0,0003	0,0037	1204,7902	35,194
	0,6480	0,1768	0,1752	0,0236	0,4876	0,4888	0,9966	0,0004	0,0030	1157,2868	48,815
	0,5667	0,2894	0,1439	0,0183	0,6471	0,3346	0,9973	0,0005	0,0023	1438,0143	78,340
	0,6359	0,2831	0,0810	0,0118	0,7694	0,2189	0,9978	0,0005	0,0017	1538,7224	130,301
	0,5652	0,3870	0,0478	0,0054	0,8884	0,1061	0,9983	0,006	0,0011	1480,6977	271,766
	0,6860	0,0000	0,3140	0,0016	0,9984	0,0000	0,9988	0,0012	0,0000	-	-

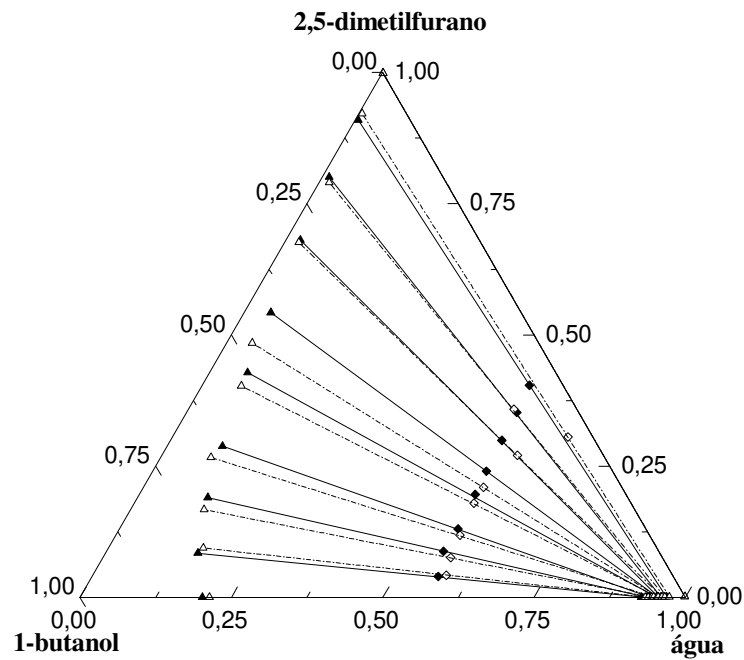


Figura 4.7 – Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + DMF + 1-butanol a 25 °C (▲, —) e 40 °C (△,---); pontos de alimentação: (◆, 25 °C; ◇, 40 °C)

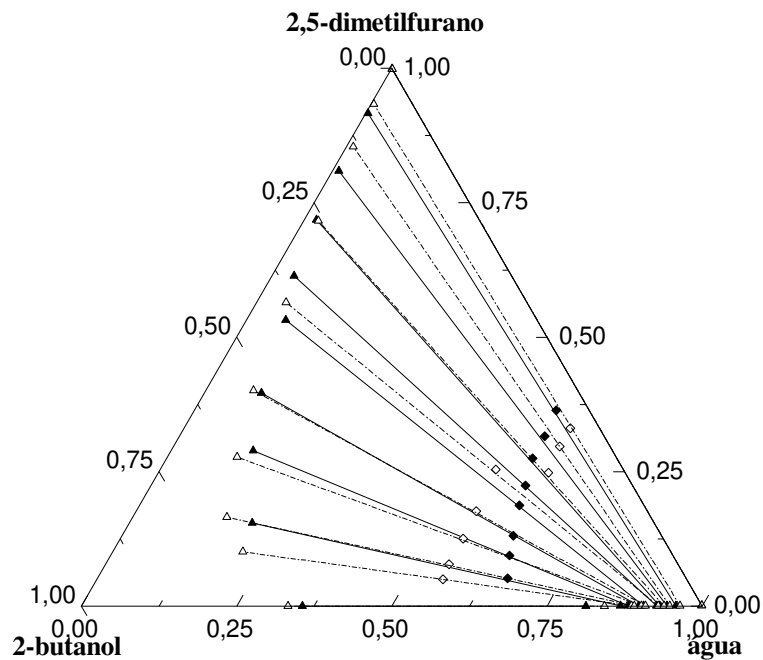


Figura 4.8 – Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + DMF + 2-butanol a 25 °C (▲, —) e 40 °C (△,---); pontos de alimentação: (◆, 25 °C; ◇, 40 °C)

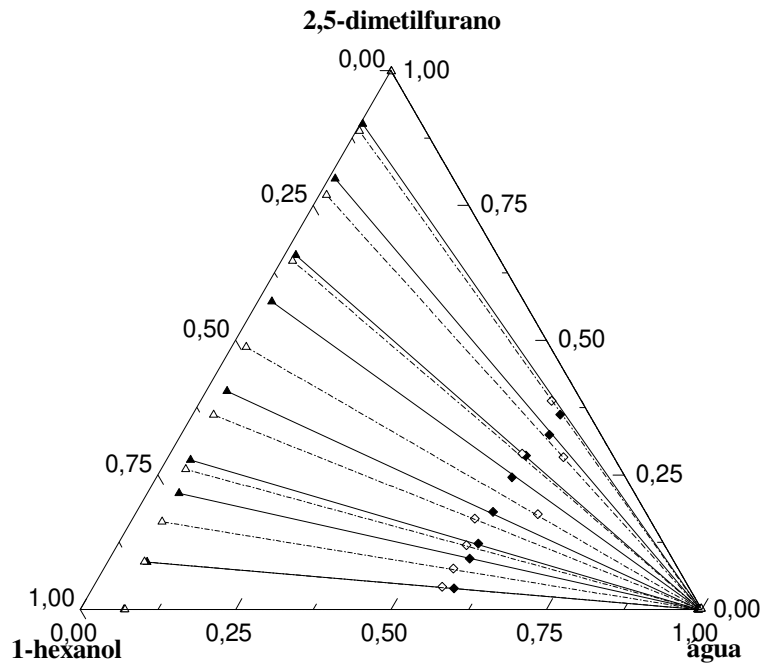


Figura 4.9 – Dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido do sistema água + DMF + 1-hexanol a 25 °C (▲, —) e 40 °C (△,---); pontos de alimentação: (◆, 25 °C; ◇, 40 °C)

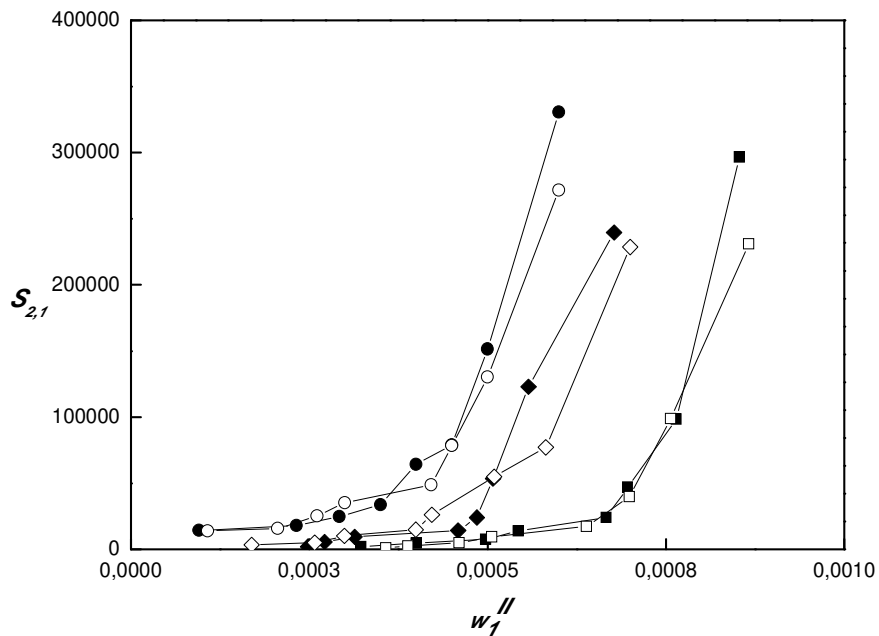


Figura 4.10 – Seletividade em função da fração mássica do DMF na fase aquosa a 25 °C (símbolos cheios) e 40 °C (símbolos vazados): (◆) 1-butanol, (■) 2-butanol e (●) 1-hexanol.

Os resultados experimentais mostram que os solventes apresentam altos valores de seletividade, conforme pode ser visto na Figura 4.10, atingindo valores da ordem de 200.000 a 300.000. Estes valores altos de seletividade estão compatíveis com os valores que podem ser encontrados na literatura para sistemas envolvendo compostos furânicos em sistemas contendo água como um dos componentes, em especial o 2-metilfurano (SØRENSEN e ARLT, 1980). Esta característica indica a habilidade que o DMF possui de se separar espontaneamente da água, devido à sua natureza hidrofóbica, como destacado por ROMÁN-LESHKOV *et al.* (2007). É possível observar também que o solvente influencia na seletividade, sendo que, de uma forma geral, o 1-hexanol é o mais seletivo dos solventes, enquanto que o 2-butanol é o menos seletivo. Isso pode ser explicado pelo fato de que quanto menor for a solubilidade da água no álcool, menos seletivo será o solvente com relação à água e mais seletivo ao DMF. Observa-se que a temperatura pouco influencia na seletividade, sendo que esta parece diminuir com o aumento da temperatura, principalmente para linhas de amarração com maior teor de DMF. Ainda, dos diagramas de fases pode ser observado que, na fase aquosa, a concentração de DMF é sempre muito pequena ao longo de toda a região de duas fases para todos os sistemas estudados, menor que 0,12% em massa, implicando em grande recuperação do DMF produzido na etapa de hidrogenólise. Entretanto, a fração mássica da água na fase orgânica é significativa para baixas concentrações de DMF, principalmente nos sistemas contendo o 1-butanol e o 2-butanol, alcançando valores de cerca de 20% no sistema contendo o 1-butanol e cerca de 35% no sistema incluindo o 2-butanol. Para o sistema contendo o 1-hexanol, a máxima fração mássica de água observada é de cerca de 7%. Apesar desta observação, a escolha do solvente para ser usado no processo de produção do DMF deve levar em consideração outros fatores, tais como a exigência da qualidade final do combustível, custos e energia necessários para as etapas posteriores de separação e a natureza do solvente. Por exemplo, o 1-butanol é um solvente vantajoso para aplicações com biomassa porque ele pode ser produzido por fermentação, enquanto o 2-butanol e outros solventes que podem gerar altos rendimentos de DMF a partir do HMF são derivados do petróleo (ROMAN-LESHKOV *et al.*, 2007). Além disso, o 1-butanol é considerado também um biocombustível atrativo (DÜRRE, 2007) e a possibilidade de produção de um *blend* DMF/1-butanol como biocombustível deve ser considerada e pesquisada.

4.3.1. Modelagem Termodinâmica

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido dos seis sistemas ternários água + DMF + solventes obtidos foram correlacionados com o modelo NRTL, empregando o programa TML-LLE 2.0, conforme descrito no item 3.2.4, e novos parâmetros de interação energética foram obtidos. Os parâmetros de não-aleatoriedade, α_{ij} , foram fixados em 0,2 para todos os pares binários, pois a variação destes parâmetros, na modelagem, ocorria apenas a partir da quarta casa decimal partindo de 0,2 como estimativa inicial. Este valor é também amplamente empregado na literatura (SØRENSEN e ARLT, 1980). Na Tabela 4-11, apresentamos os valores dos parâmetros A_{ij} e A_{ji} ajustados para cada par binário, bem como os desvios médios quadráticos obtidos, calculados usando a equação (3.5). Nas Figuras 4.11 a 4.16 são mostrados os dados de equilíbrio líquido-líquido experimentais obtidos em comparação com aqueles calculados pelo modelo NRTL utilizando os parâmetros binários estimados neste trabalho. Nestas figuras, também são mostradas as curvas binodais calculadas pelo modelo NRTL para ambas as fases. As linhas de amarração calculadas estão representadas pelas linhas vermelhas tracejadas, enquanto que as curvas binodais estão representadas pelas linhas traço e ponto também em vermelho. Pode ser observado que os dados experimentais e os valores calculados apresentam boa concordância e que o modelo NRTL conseguiu representar satisfatoriamente o ELL dos sistemas estudados. Para todos os sistemas foram encontrados desvios médios quadráticos menores que 2% na fração mássica, sendo que para o sistema água + DMF + 2-butanol a 40 °C foi encontrado o maior desvio (1,94%). Por sua vez, os menores desvios foram obtidos para os sistemas contendo o 1-hexanol, cujos valores obtidos foram 0,27% e 0,38% para os sistemas a 25 e 40 °C, respectivamente. Observou-se também que os maiores desvios na composição foram obtidos para a fração do DMF na fase aquosa, devido aos baixos valores encontrados para a concentração deste componente nesta fase em todos os sistemas estudados.

Tabela 4-11 – Parâmetros de interação binária do modelo NRTL e desvios médios quadráticos obtidos entre os dados experimentais e calculados para os sistemas estudados

Sistema	Temperatura (°C)	δw (%)	Parâmetros NRTL (K)		
			$i-j$	A_{ij}	A_{ji}
<i>água (1) + DMF (2) + 1-butanol (3)</i>	25	0,92	1-2	2438,0	969,57
	40	0,96	1-3	1546,2	-329,20
			2-3	-748,19	1142,5
<i>água (1) + DMF (2) + 2-butanol (3)</i>	25	1,12	1-2	2438,0	969,57
	40	1,94	1-3	1487,2	-429,55
			2-3	-491,32	851,47
<i>água (1) + DMF (2) + 1-hexanol (3)</i>	25	0,27	1-2	2438,0	969,57
	40	0,38	1-3	1847,2	-139,42
			2-3	-1197,6	-520,57

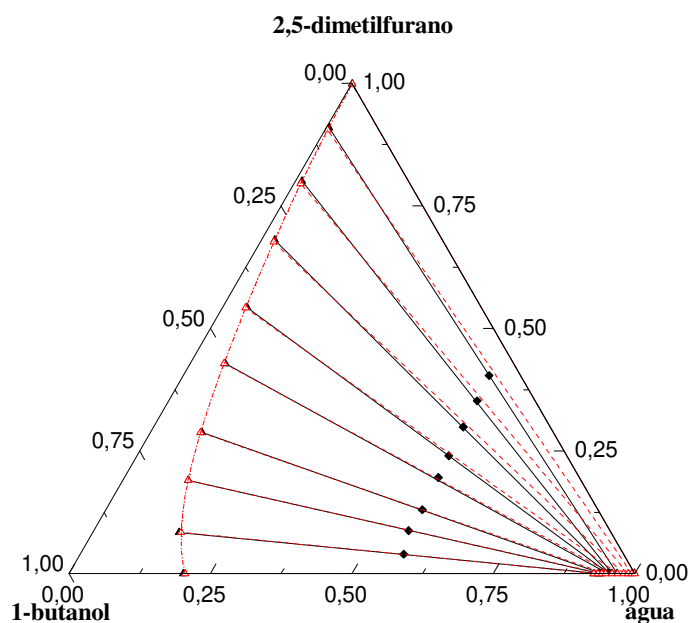


Figura 4.11 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 1-butanol a 25 °C: (♦) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (Δ,---) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

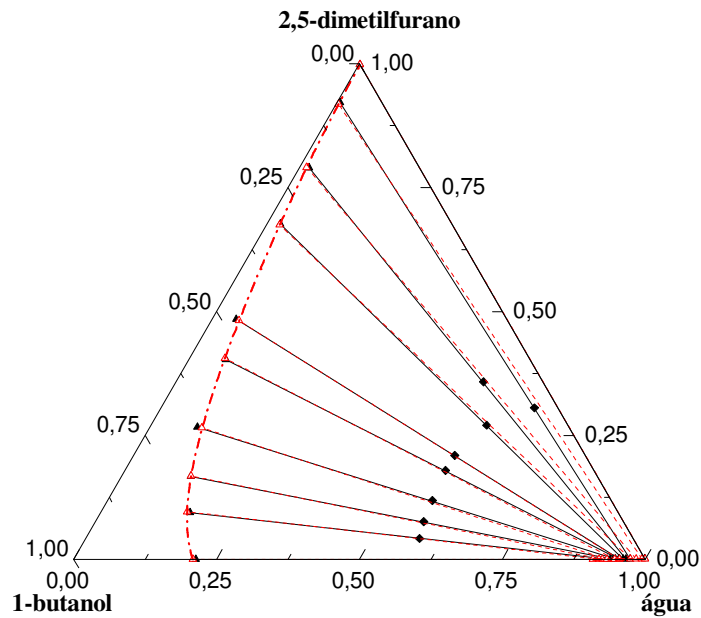


Figura 4.12 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 1-butanol a 40 °C: (◆) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (△,---) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

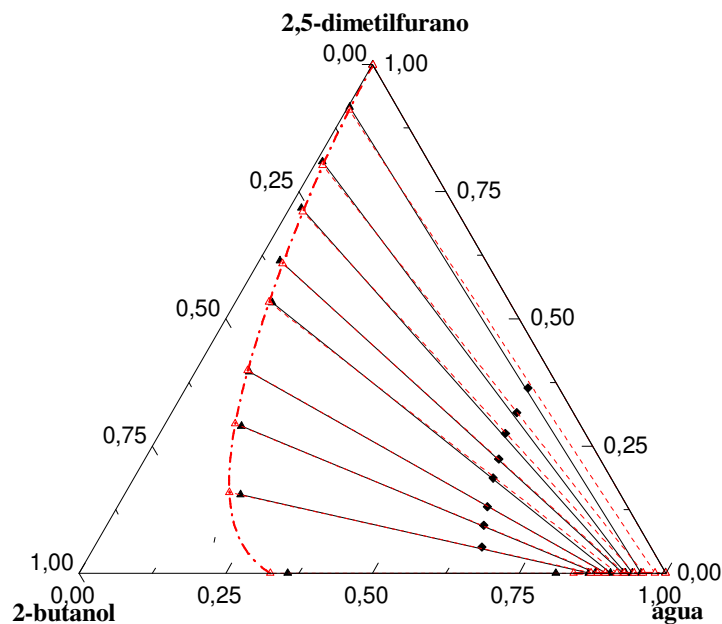


Figura 4.13 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 2-butanol a 25 °C: (◆) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (△,---) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

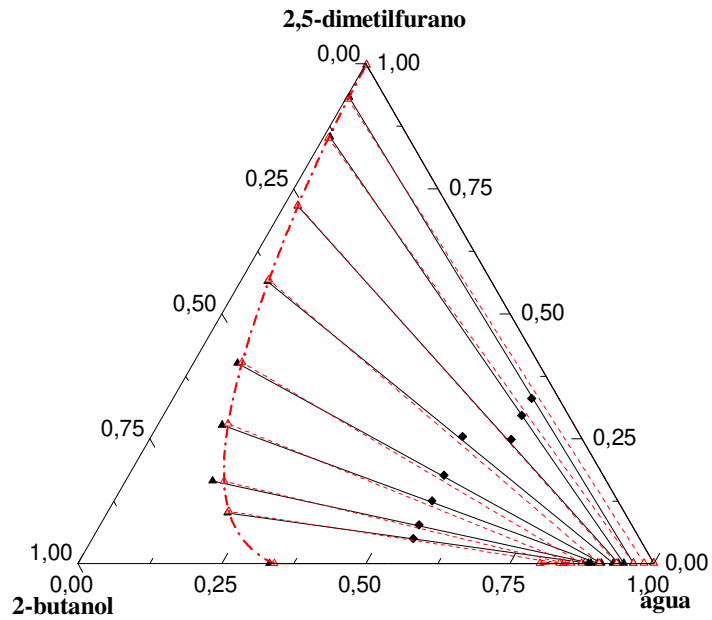


Figura 4.14 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 2-butanol a 40 °C: (♦) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (△,--) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

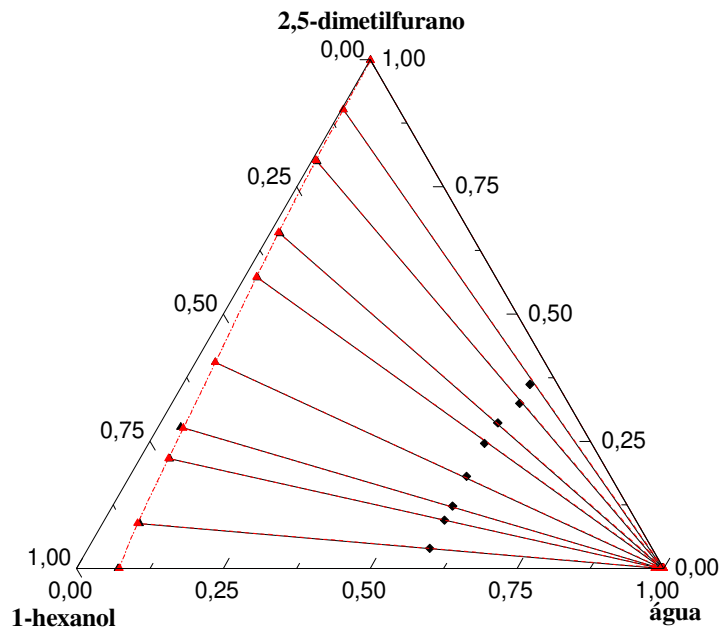


Figura 4.15 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 1-hexanol a 25 °C: (♦) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (△,--) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

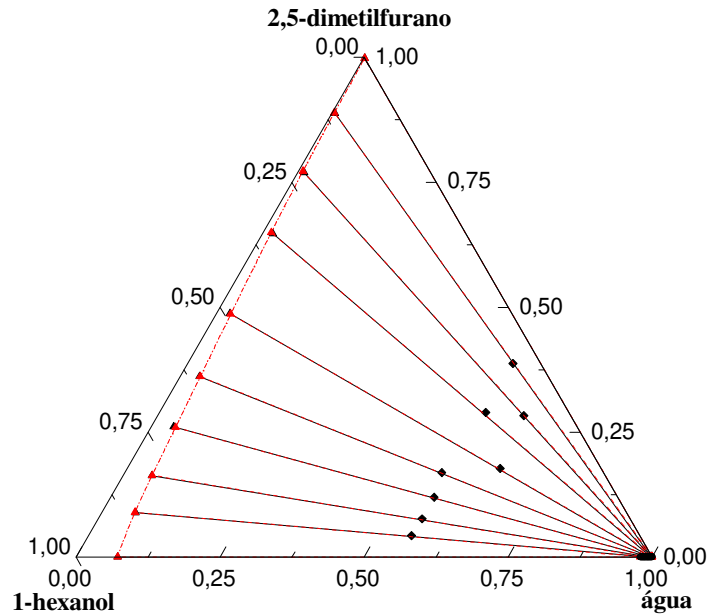


Figura 4.16 – Dados experimentais e calculados pelo NRTL do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água + DMF + 1-hexanol a 40 °C: (♦) pontos de alimentação; (▲, —) experimental; (Δ, ---) NRTL; (---) curva binodal calculada pelo modelo NRTL.

4.3.2. *Qualidade dos dados experimentais e testes de Bachman e Othmer-Tobias*

Como é muito usual em trabalhos de ELL, foram adotados os testes de Bachman (BACHMAN, 1940) e Othmer-Tobias (OTHMER e TOBIAS, 1942) para a verificação da qualidade dos dados obtidos. Estes autores apresentam correlações entre as composições dos componentes nas duas fases, cuja linearidade permite verificar o grau de qualidade dos dados obtidos. Estas correlações são dadas pelas equações (4.7) e (4.8), respectivamente:

$$w_3^I = A_B + B_B \frac{w_3^I}{w_1^{II}} \quad (4.7)$$

$$\ln\left(\frac{1-w_3^I}{w_3^I}\right) = A_{OT} + B_{OT} \ln\left(\frac{1-w_1^{II}}{w_1^{II}}\right) \quad (4.8)$$

em que w_1'' é a fração mássica da água na fase aquosa e w_3' é a fração mássica do álcool na fase orgânica. A_B e B_B são os parâmetros da equação de Bachman e, analogamente, A_{OT} e B_{OT} são os parâmetros da equação de Othmer-Tobias. Os parâmetros obtidos para estas correlações pela regressão dos dados experimentais, bem como o coeficiente de determinação (R^2) obtidos para a regressão são apresentados na Tabela 4-12. Nas Figuras 4.17 a 4.22 são mostrados os gráficos obtidos para as correlações.

Tabela 4-12 – Parâmetros e coeficientes de determinação (R^2) das correlações de Bachman e Othmer-Tobias para os sistemas ternários água (1) + DMF (2) + solvente (3) a 25 e 40 °C.

Correlação		Bachman			Othmer-Tobias		
Sistema	T (°C)	A_B	B_B	R^2	A_{OT}	B_{OT}	R^2
água + DMF + 1-butanol	25	0,9320	0,0063	0,99	-4,7214	-13,7741	0,97
água + DMF + 1-butanol	40	0,8574	0,0175	0,99	-2,4062	-5,1981	0,98
água + DMF + 2-butanol	25	0,9939	0,0008	0,99	-2,9619	-16,7010	0,98
água + DMF + 2-butanol	40	0,9372	0,0060	0,99	-4,3178	-13,0659	0,99
água + DMF + 1-hexanol	25	0,8795	0,0121	0,99	-2,9510	-6,9286	0,99
água + DMF + 1-hexanol	40	0,9944	0,0008	0,99	-3,3092	-18,9015	0,98

Observa-se, a partir dos dados apresentados na Tabela 4-12 e nas Figuras 4.17-4.22 que bons resultados foram obtidos para a correlação dos dados usando ambas as equações, especialmente para a correlação de Bachman, em que o valor de R^2 foi maior que 0,99 para todos os sistemas. Usando a correlação de Othmer-Tobias também foi obtida uma boa correlação linear, com R^2 maior ou igual a 0,97 para todos os casos. Em todos os casos a correlação de Bachman apresentou melhores coeficientes de correlação quando comparados com a correlação de Othmer-Tobias. Estas correlações, além de indicarem certo grau de qualidade dos dados, são também úteis para verificar que os dados experimentais apresentam um curso regular.

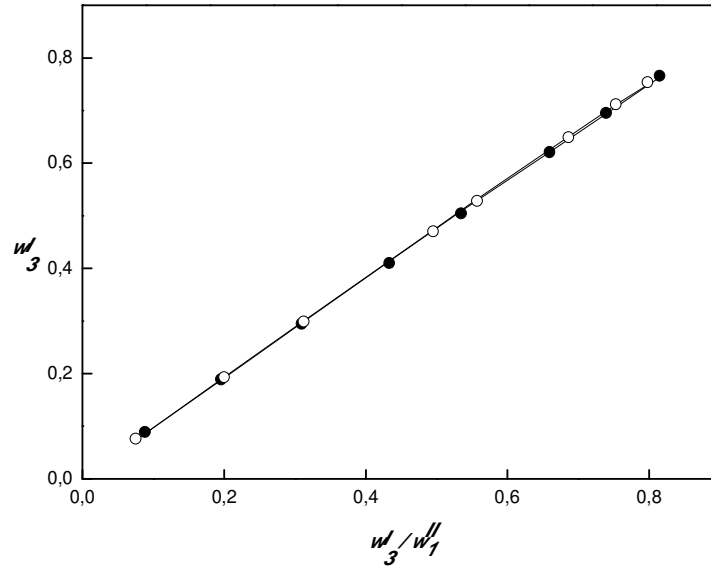


Figura 4.17 – Gráficos da correlação de Bachman para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-butanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.

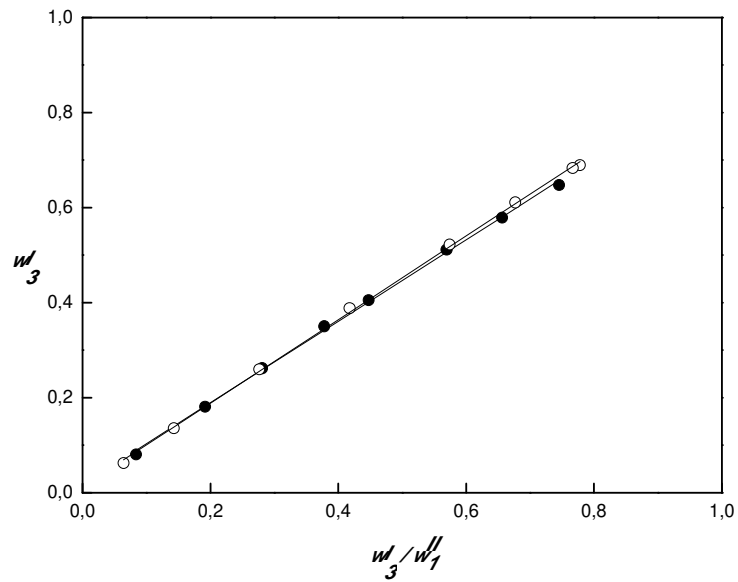


Figura 4.18 – Gráficos da correlação de Bachman para o sistema água (1) + DMF (2) + 2-butanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.

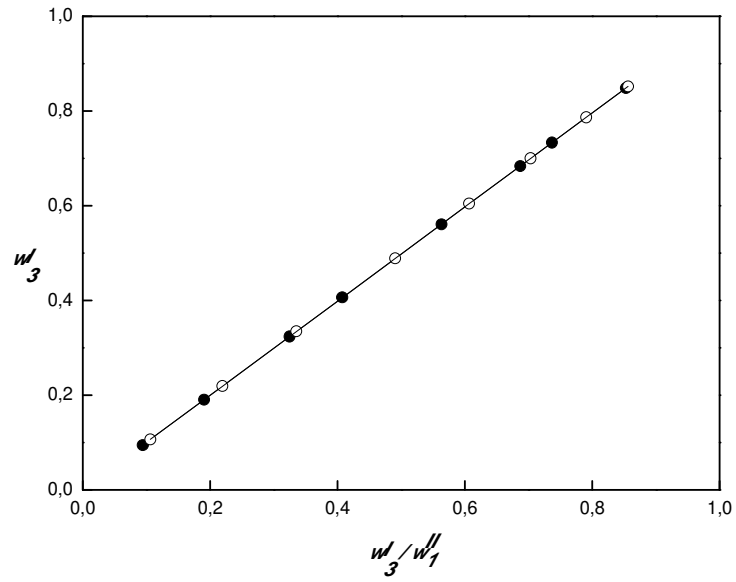


Figura 4.19 – Gráficos da correlação de Bachman para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-hexanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.

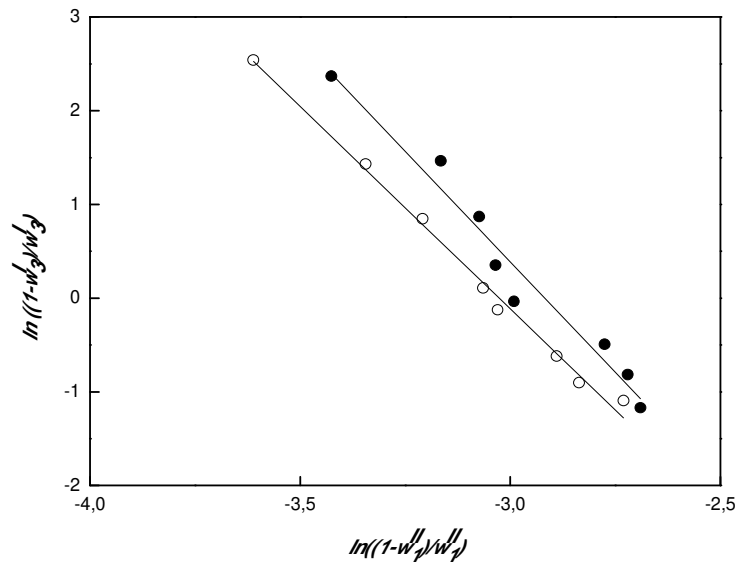


Figura 4.20 – Gráficos da correlação de Othmer-Tobias para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-butanol (3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.

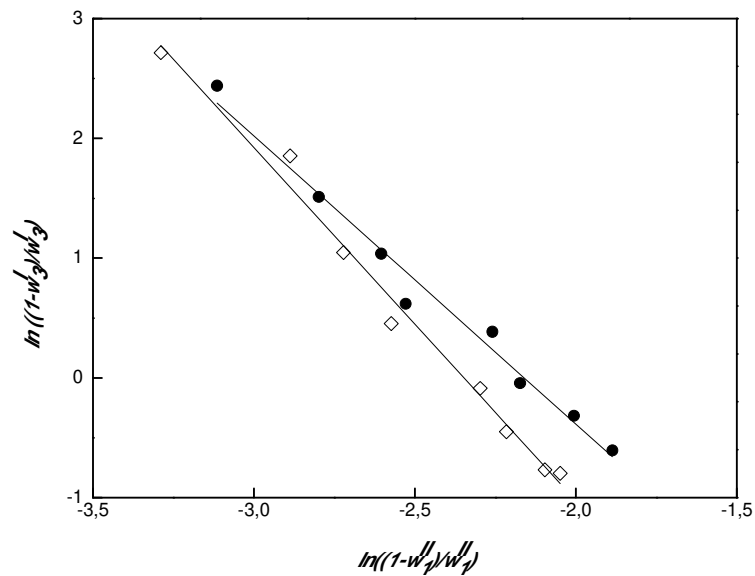


Figura 4.21 – Gráficos da correlação de Othmer-Tobias para o sistema água (1) + DMF (2) + 2-butanol
(3) a (●) 25 °C e (○) 40 °C.

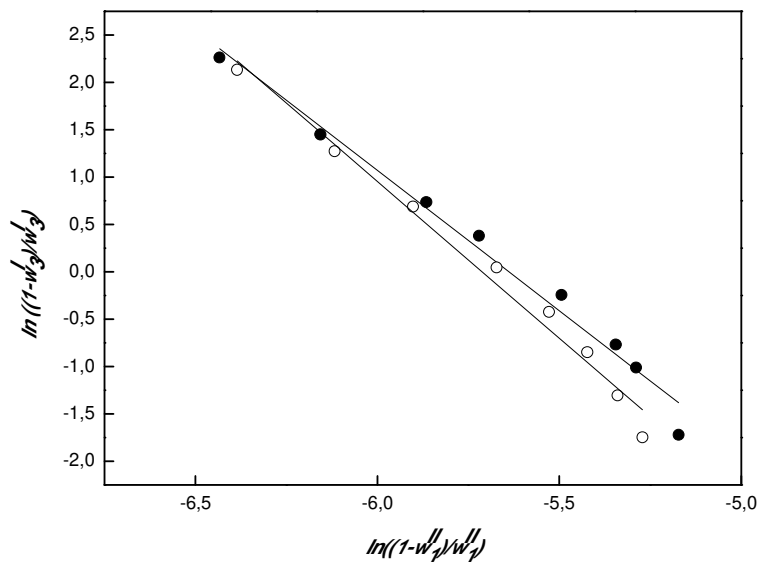


Figura 4.22 – Gráficos da correlação de Othmer-Tobias para o sistema água (1) + DMF (2) + 1-hexanol
(3) a a (●) 25 °C e (○) 40 °C.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinadas experimentalmente algumas propriedades termofísicas para o 2,5-dimetilfurano puro, tais como densidade, índice de refração e viscosidade dinâmica, em função da temperatura, na faixa de compreendida entre 15 e 60 °C. Como esperado, observou-se que essas propriedades apresentaram diminuição dos valores com o aumento da temperatura. Os valores de densidade encontrados foram comparados com aqueles disponíveis na literatura. Em relação aos dados de Mejía *et al.* (2012) foi encontrada uma ótima concordância nos dados experimentais, com um desvio absoluto médio menor que 0,02%. Em relação aos dados preditos pela equação apresentada por Yaws (2008), encontrou-se um desvio absoluto médio de 1,28%. Para o índice de refração e para a viscosidade dinâmica não foi possível comparar com dados experimentais, uma vez que não foi possível encontrar tais dados na literatura. Os valores experimentais obtidos neste trabalho foram correlacionados com equações adequadas, a fim de disponibilizar expressões confiáveis que possam auxiliar no cálculo dessas propriedades. Os parâmetros destas expressões foram obtidos usando o *software* Statistica 7.0 (Statsoft), e os desvios médios encontrados foram de 0,01% para o índice de refração e 0,17% para a viscosidade.

Foram também determinados dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários água + DMF + solvente (1-butanol ou 2-butanol ou 1-hexanol) a 25 e 40 °C, incluindo os sistemas binários para os pares imiscíveis. Estes dados são, até o momento, inexistentes na literatura. Para esta finalidade, fez-se necessário avaliar três metodologias analíticas, a saber: 1) densimetria e refratometria, 2) cromatografia gasosa com padronização interna e 3) cromatografia gasosa e titulação volumétrica de Karl Fischer. A primeira etapa do desenvolvimento de cada uma das técnicas analíticas consistiu na reprodução dos dados do sistema ternário acetato de etila + 1-butanol + água, a 20 °C, para que a técnica pudesse ser validada e utilizada para a obtenção dos dados de ELL dos sistemas contendo o DMF. A técnica 1, apesar de se mostrar adequada para a determinação de dados de ELL e dos bons resultados obtidos na reprodução de dados da literatura, não se mostrou viável para aplicação aos sistemas contendo o DMF, pois devido à baixa solubilidade deste composto na fase aquosa não foi possível obter curvas de calibração satisfatórias durante os experimentos de determinação da curva binodal, e por isso os experimentos do equilíbrio líquido-líquido para estes sistemas não puderam ser realizados. A

técnica 2 se mostrou inadequada nas condições em que os experimentos foram realizados, pois não foi possível reproduzir satisfatoriamente os dados do sistema acetato de etila + 1-butanol + água. Usando esta técnica, não foi possível obter boa representação das fases orgânica e aquosa, devido à limitação que a técnica apresentou na determinação da fração mássica da água, que era obtida pelo balanço de massa e, com isso, os erros de pesagem durante a amostragem se mostraram maiores que os erros obtidos pela cromatografia gasosa. Desta forma, chegou-se à terceira técnica analítica avaliada, em que a utilização da titulação volumétrica de Karl Fischer foi utilizada para superar a limitação da técnica anterior. Os resultados obtidos permitiram concluir que a metodologia era promissora para a determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas contendo o DMF, devido à sua alta capacidade de detecção e pelo fato de que a composição da água poderia ser obtida diretamente, eliminando as limitações das duas técnicas anteriores. Assim, esta metodologia foi utilizada para a obtenção dos dados de ELL dos sistemas pretendidos.

Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 25 e 40 °C, a pressão atmosférica de aproximadamente 95 kPa, seguindo uma metodologia padrão. Foram determinados os diagramas de ELL completos para os sistemas ternários água + DMF + (1-butanol ou 2-butanol ou 1-hexanol). Os resultados obtidos para o ELL indicam que os álcoois testados são bons solventes para aplicação na extração do DMF, pois os diagramas que representam o equilíbrio mostram grande região de imiscibilidade e os altos valores de seletividade obtidos mostram que o DMF é preferencialmente extraído para a fase orgânica, sendo que sua fração mássica na fase aquosa é muito baixa, com valores máximos da ordem de 0,11 a 0,12%. A investigação do efeito da temperatura sobre o ELL destes sistemas mostrou que a elevação da temperatura de 25 para 40 °C não tem efeito significativo, sendo observado um sutil aumento da região bifásica apenas para os sistemas contendo o 2-butanol, de onde se conclui que, para o intervalo de temperaturas estudado, esta variável praticamente não tem influência sobre o comportamento do ELL.

Os dados experimentais foram alvo de uma modelagem termodinâmica, em que o modelo NRTL para o coeficiente de atividade foi utilizado para a correlação dos dados. Por meio deste modelo, foram estimados novos parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura. As composições experimentais e calculadas das duas fases em equilíbrio foram comparadas, sendo os resultados expressos por meio dos desvios médios quadráticos, RMSD. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com valores de desvios menores que 2% na composição

para todos os sistemas, sendo os maiores desvios obtidos para os sistemas contendo 2-butanol e os menores, para os sistemas incluindo o 1-hexanol como solvente. Foi observado também que os maiores desvios entre a composição experimental e calculada foram obtidos para a fração mássica do DMF na fase aquosa, em virtude da baixa concentração deste nesta fase. Apesar disto, conclui-se que o modelo NRTL foi capaz de representar bem sistemas estudados. Os novos parâmetros do modelo NRTL encontrados tornam possível a realização de simulações computacionais para o processo de extração do DMF utilizando os solventes estudados.

A fim de verificar a qualidade dos dados experimentais, os dados foram correlacionados usando as equações de Bachman e Othmer-Tobias. Os resultados indicam uma boa qualidade dos dados, com os coeficientes de determinação maiores que 0,99 para a correlação de Bachman e maior ou igual a 0,97 para a correlação de Othmer-Tobias, para todos os sistemas. Essas correlações também foram úteis para verificar que os dados experimentais seguem um curso regular, também apontando uma boa qualidade dos dados.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora pesquisas relacionadas aos derivados furânicos tenham sido realizadas de maneira mais intensa nos últimos anos, a literatura mostra que há ainda uma enorme lacuna e que o conhecimento a respeito desta classe de compostos é ainda muito incipiente. Podemos destacar aqui que há oportunidades de pesquisa nas mais diversas áreas do conhecimento, desde a chamada ciência básica até pesquisa de ponta, incluindo síntese química, estudo de propriedades de compostos puros e misturas, desenvolvimento, scale-up e otimização de processos de produção e aplicação destes compostos, dentre outras tantas que poderiam ser citadas.

Obviamente, o 2,5-dimetilfurano se enquadra neste contexto e as oportunidades de futuros trabalhos relacionados a este composto são vastas e existe um longo caminho a percorrer. De uma forma geral, poderíamos incluir como sugestões para trabalhos futuros o desenvolvimento de novas rotas sintéticas e aplicações para o DMF, desenvolvimento de novos materiais a partir do DMF que poderiam substituir futuramente os que hoje são derivados de matéria-prima fóssil, estudo de produção do DMF no contexto das biorrefinarias e investigações sobre suas propriedades termofísicas, como a determinação daquelas ainda escassas e/ou ausentes na literatura, e de suas misturas, incluindo o estudo de equilíbrio de fases. Outras possibilidades de trabalhos futuros, mais estreitamente relacionadas à pesquisa realizada neste trabalho são:

1. Determinar experimentalmente e modelar o ELL de sistemas multicomponentes água + DMF + solventes, estudando o comportamento de outras classes de solventes de interesse industrial, como outros álcoois, cetonas, éteres, ésteres e líquidos iônicos, bem como a mistura de classes diferentes destes solventes e avaliar também a influência da temperatura no equilíbrio líquido-líquido destes sistemas;
2. Inclusão de compostos minoritários no estudo do ELL de sistemas água + DMF + solventes, procurando incluir aqueles que poderiam ser subprodutos gerados no processo de produção do 2,5-dimetilfurano, como o 2-metilfurano, por exemplo, de forma a estudar sistemas que possam representar mais precisamente as condições encontradas em um processo industrial;
3. Estudar o ELL de outros sistemas bifásicos presentes ao longo do processo de produção do DMF, como, por exemplo, o formado na etapa de desidratação da frutose

à HMF, que resulta em um sistema complexo que inclui água, carboidrato, solvente orgânico, ácido inorgânico (ou outro catalisador), sal inorgânico, 5-hidroximetilfurfural e possíveis subprodutos reacionais como ácido levulínico e ácido fórmico;

4. Determinação experimental e modelagem do ELV de sistemas incluindo DMF, visando o processo de destilação como etapa de separação subsequente à etapa de extração líquido-líquido.
5. Modelagem do equilíbrio de fases com outros modelos existentes para a energia de Gibbs excedente, como UNIQUAC, UNIFAC, ASOG, COSMO-RS e COSMO-SAC;
6. Estudar e desenvolver outras técnicas analíticas, de forma a reconhecer as mais adequadas para a determinação de dados de equilíbrio de sistemas contendo DMF.
7. Obtenção experimental de propriedades termofísicas do DMF não disponíveis na literatura e também de misturas incluindo o DMF, como, por exemplo, de *blends* do DMF com gasolina ou outros biocombustíveis. As propriedades críticas são um exemplo de propriedades amplamente utilizadas em diversas correlações, como em equações de estado, mas cujos valores experimentais ainda não estão disponíveis na literatura.
8. Realização de estudos teóricos e experimentais da cinética e termodinâmica de conversão de biomassa em DMF.

Como dito anteriormente, há ainda muitas oportunidades de futuros trabalhos de pesquisa relacionados ao 2,5-dimetilfurano. Certamente, o trabalho desenvolvido e apresentado na presente dissertação traz contribuições relevantes para a compreensão do fenômeno do equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo o DMF, necessário para viabilizar um processo eficiente de produção deste promissor candidato a bicomcombustível. Este trabalho, bem como as sugestões para futuros trabalhos aqui listadas, são apenas gotas no oceano que existe para se explorar. É fundamental que de gota em gota esse mar seja explorado de forma a ser mais bem compreendido e que os conhecimentos adquiridos possam ser traduzidos em benefícios e bem-estar para a sociedade humana e em desenvolvimento sustentável para o planeta.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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 J.**, v. 21, n. 1, p. 116-128, Jan. 1975.
- ALVAREZ, R.; MEDINA, I.; BUENO, J. L.; COCA, J. Binary gaseous diffusion coefficients. air with methylfuran derivatives. **J. Chem. Eng. Data**, v. 28, p. 155-156, Apr. 1983.
- ANDRADE, C. M. **Desidratação e hidrogenação catalítica de constituintes da biomassa para produção de derivados combustíveis**. Recife: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2010. 109 p. Dissertação (Mestrado).
- ANTON-PAAR. **Instruction Manual. DMA 4100/DMA 4500/DMA5000 Density Meter**. Áustria, Graz, 2006.
- ANTON PAAR. **AMVn Automatic microviscometer**. Áustria, Graz, 2006.
- ASIF, M.; MUNEER, T. Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. **Ren. Sust. Energy Rev.**, v. 11, n. 7, p. 1388-1413, Sep. 2007.
- BACHMAN, I. Tie lines in ternary liquid systems. **Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.**, v. 12, n. 1, p. 38-39, Jan. 1940.
- BARLOW, M. T.; SMITH, D. J.; STEWARD, D. G. Fuel Composition. European patent EP0082689, 1983.
- BEECH, D. G.; GLASSTONE, S. Solubility influences. Part V. The influence of aliphatic alcohols on the solubility of ethyl acetate in water. **J. Chem. Soc.**, p. 67-73, Jan. 1938.

- BICKER, M.; HIRTH, J.; VOGEL, H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. **Green Chem.**, v. 5, n. 2, p. 280-284, Feb. 2003.
- BINDER, J. B.; RAINES, R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 5, p. 1979-1985, Feb. 2009.
- BOISEN, A.; CHRISTENSEN, T. B.; FU, W.; GORBANEV, Y. Y.; HANSEN, T. S.; JENSEN, J. S.; KLITGAARD, S. K.; PEDERSEN, S.; RIISAGER, A.; STÅHLBERG, T.; WOODLEY, J. M. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 87, n. 9, p. 1318-1327, Sep. 2009.
- BROUGHTON, D. B.; GERHOLD, C. G. **Continuous Sorption Process Employing Fixed Beds of Sorbent and Moving Inlets and Outlets.** US Patent US2985589 (1961).
- CHHEDA, J. N.; ROMAN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chem.**, v. 9, n.4, p. 342-350, Apr. 2007.
- CHIDAMBARAM, M.; BELL, A. T. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids. **Green Chem.**, v. 12, n. 7, p. 1253-1262, Jul. 2010.
- CHISTENSEN, C. H.; RASS-HANSEN, J.; MARDSEN, C. C.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K. The renewable chemical industry. **ChemSusChem.**, v. 1, n. 4, p. 283-289, Apr. 2008.
- CHRISTENSEN, E.; YANOWITZ, J.; RATCLIFF, M.; MCCORMICK, R. L. Renewable oxygenate blending effects on gasoline properties. **Energy Fuels**, v. 25, n. 10, p. 4723-4733, Oct. 2011.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** Campinas: Unicamp, 2006. 453 p.

- CORREIA, C. A.; PERVAIZ; M. Biorrefinaria - Desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. E9-E11, 2009.
- DANIEL, R.; TIAN, G.; XU, H.; WYSZYNSKI, M. L.; WU, X.; HUANG, Z. Effect of spark timing and load on a DISI engine fuelled with 2,5-dimethylfuran. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 449-458, Feb. 2011.
- DANIEL, R.; TIAN, G.; XU, H.; SHUAI, S. Ignition timing sensitivities of oxygenated biofuels compared to gasoline in a direct-injection SI engine. **Fuel**, v. 99, p. 72-82, Sep. 2012a.
- DANIEL, R.; XU, H.; WANG, C.; RICHARDSON, D.; SHUAI, S. Combustion performance of 2,5-dimethylfuran blends using dual-injection compared to direct-injection in a SI engine. **Appl Energy**, v. 98, p. 59-68, Oct. 2012b.
- DANIEL, R.; WEI, L.; XU, H.; WANG, C.; WYSZYNSKI, M. L.; SHUAI, S. Speciation of Hydrocarbon and Carbonyl Emissions of 2,5-Dimethylfuran Combustion in a DISI Engine. **Energy Fuels**, v. 26, n. 11, p. 6661-6668, Nov. 2012c.
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energ. Convers. Manag.**, v. 49, n. 8, p. 2106–2116, Aug. 2008.
- DERR, E. L.; DEAL, C. H. Analytical solutions of groups: correlation of activity coefficients through structural group parameters. **Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.**, v. 32, n. 3, p. 40-53, 1969.
- DÜRRE, P. Biobutanol: An attractive biofuel. **Biotech. J.** v. 2, n. 12, p.1525-1534, Dec. 2007
- EIA - Energy Information Administration. **International Energy Outlook 2010**. Washington, 328 p, Jul. 2010. Disponível em: <[http://www.eia.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2010\).pdf](http://www.eia.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2010).pdf)>. Acesso em: 09 jun. 2011.

ESCOBAR, J. C.; LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; YANEZ, E. E.; CASTILLO, E. F.; ALMAZAN, O. Biofuels: environment, technology and food security. **Renew. Sustain. Energ. Rev.**, v. 13, n. 6-7, p. 1275–1287, Aug.-Sep. 2009.

FRANÇA, B. B. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool**. Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. 74 p. Dissertação (Mestrado).

FREDENSLUND, AA.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE J.**, v. 21, n. 6, p. 1086-1099, Nov. 1975.

GÁMEZ, F.; SANTIAGO, L.; GARZÓN, B.; MERKLING, P. J.; VEGA, C. Vapour-liquid equilibrium of fluids composed by oblates molecules. **Mol. Physics**, v. 106, n. 11, p. 1331-1339, Jun. 2008.

GOLDBARG, M. C.; LUNA, H. P. L. **Otimização combinatória e programação linear**. Rio de Janeiro: Campus, 2000. 536 p.

GONZALEZ, J. R. A.; MACEDO, E. A.; SOARES, M. E.; MEDINA, A. G. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models. **Fluid Phase Equilib.**, v. 26, n. 3, p. 289-302, Oct. 1986.

GREEN, J. H. S.; HARRISON, D. J. Spectroscopic and thermodynamic properties of furan derivatives—I. 2- and 2,5-substituted compounds. **Spectrochim Acta**, v. A33, n. 9, p. 843-848, 1977.

HAMADA, K.; YOSHIHARA, H.; SUZUKAMO, G. Novel Synthetic Route to 2,5-Disubstituted Furan Derivatives through Surface Active Agent-Catalysed Dehydration of D(-)-Fructose. **J. Oleo Sci.**, v. 50, n. 6, p. 533-536, Jul. 2001.

- HANSEN, T. S.; BARTA, K.; ANASTAS, P. T.; FORD, P. C.; RIISAGER, A. One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural *via* hydrogen transfer from supercritical methanol. **Green Chem.**, v. 14, n. 9, p. 2457-2461, Sep. 2012.
- HEILBRON, I. M.; JONES, E. R. H.; SMITH, P.; WEEDON, B. C. L. Researches on Acetylenic Compounds. Part IV. The Hydration of Some Acetylenylcarbinols Derived From $\alpha\beta$ -Unsaturated Aldehydes. **J. Chem. Soc.**, p. 54–58, Jan. 1946.
- HEYNS, K.; STUTE, R.; PAULSEN, H. Browning reaction and fragmentation of carbohydrates. I. Volatile products from thermal degradation of D-glucose. **Carbohydrate Res.** v. 2, n. 2, p. 132–149, Jun. 1966.
- HIRANUMA, M. A new expression similar to the three-parameter Wilson equation. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 13, n. 3, p. 219-222, Aug. 1974.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chem. Rev.**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, Sep. 2006.
- HUBER, G. W.; CHHEDA, J. N.; BARRETT, C. J.; DUMESIC, J. A. Production of liquid alkanes for transportation fuel from biomass-derived carbohydrates. **Science**, v. 308, n. 5727, p. 1446-1450, Jun. 2005.
- IEA – International Energy Agency. **Key world energy statistics 2009**. Paris, 78 p, 2009. Disponível em www.iea.org/textbase/nppdf/free/2009/key_stats_2009.pdf. Acesso em: 09 jun. 2011.
- JIAO, C. Q.; ADAMS, S. F.; GARSCADDEN, A. Ionization of 2,5-dimethylfuran by electron impact and resulting ion-parent molecule reactions . **J. Appl. Phys.**, v. 106, n. 1, p. 013306, Jul. 2009.

- JONES, D. T.; WOODS, D. R. Acetone-butanol fermentation revisited. **Microbiol. Rev.**, v. 50, n. 4, p. 484–524, Dec. 1986.
- KAZI, F. K.; PATEL, A. D.; SERRANO-RUIZ, J. C.; DUMESIC, J. A.; ANEX, R. P. Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes. **Chem. Eng. J.**, v. 169, n. 1-3, p. 329-338, May 2011.
- KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. **Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method.** Tokyo: Elsevier/Kodansha, 1979. 262 p.
- KOJIMA, M.; JOHNSON, T. **Potential for biofuels for transport in developing countries.** Washington: Energy Sector Management Assistance Programme (ESMAP) of the International Bank for Reconstruction and Development (WORLD BANK), 2005. 182 p. Disponível em: [http://www.esmap.org/esmap/sites/esmap.org/files/312-05 Biofuels for_Web_0.pdf](http://www.esmap.org/esmap/sites/esmap.org/files/312-05_Biofuels_for_Web_0.pdf)
- LEE, J. -W.; PARK, S.-B.; LEE, H. Densities, Surface Tensions, and Refractive Indices of the Water +1,3-Propanediol System. **J. Chem. Eng. Data**, v. 45, n. 2, p. 166-168, Mar. 2000.
- LEWIS, G. N. The law of physico-chemical change. **Proc. Am. Acad. Arts Sci.**, v. 37, n. 3, p. 49-69, Jun. 1901.
- LI, Q.; FU, J.; WU, X.; TANG, C.; HUANG, Z. Laminar flame speeds of DMF/iso-octane-air-N₂/CO₂ mixtures. **Energy Fuels**, v. 26, n. 2, p. 917-925, Feb. 2012.
- LINDE GASES LTDA. **Cromatografia Gasosa.** Disponível em: < http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/anal_gaschrom>. Acesso em: 11 fev. 2013.

MACHADO, C. M. M. **Situación de los Biocombustibles de 2da y 3ra Generación en América Latina y Caribe.** Organización Latinoamericana de Energía y Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 99p, ago. 2010. Disponível em: http://www.olade.org.ec/sites/default/files/publicaciones/Situación de los Biocombustibles de 2da y 3era Generación - VFinal_11 agosto 2010.doc.pdf. Acesso em: 09 jun. 2011.

MADURO, R. M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas nicotina + água + extratante.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 99 p. Dissertação (Mestrado).

MAFRA, M. R. **Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases (Líquido-Líquido e Líquido-Vapor) de Sistemas de Interesse da Indústria do Fenol.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 86 p. Tese (Doutorado).

MASCAL, M.; NIKITIN, E. B. Direct, High-Yield Conversion of Cellulose into Biofuel. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 47, n. 41, p. 7924-7926, Sep. 2008.

MEJÍA, A.; SEGURA, H.; CARTÉS, M. Vapor-liquid equilibrium in the binary systems 2-butanol + tert-amyl methyl ether, 2-butanol + heptane, and heptane + tert-amyl methyl ether. **J. Chem. Eng. Data**, v. 56, n. 5, p. 2256-2265, May 2011.

MEJÍA, A.; SEGURA, H.; CARTÉS, M.; COUTINHO, J. A. P. Vapor-liquid equilibrium, densities, and interfacial tensions of the system hexane + 2,5-dimethylfuran. **J. Chem. Eng. Data**, v. 57, n. 10, p. 2681-2688, Oct. 2012.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Balço Energético Nacional 2010 – Relatório Final – Ano Base 2009.** Brasília: MME, 2010. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2010.pdf. Acesso em: 09 jun 2011.

- MENDONÇA, F. S. **Proposta de rota tecnológica para a produção de 2,5-dimetilfurano (DMF) a partir do excedente de bagaço de cana-de-açúcar.** Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010. 122 p. Dissertação (Mestrado).
- METTLER-TOLEDO. **Fundamental of the volumetric Karl Fischer titration with 10 selected applications. Mettler-Toledo DL31/DL38 Titrator Application Brochure 26.** Suíça, Schwerzenbach, 1999.
- METTLER-TOLEDO. **Operating instructions. Refractometers RE40D/RE50 Version 4x.** Suíça, Schwerzenbach, 2003.
- NAGATA, I.; OGURA, M.; NAGASHIMA, M. An extension of the Wilson equation to partially miscible systems. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v. 14, n. 4, p. 500-502, Oct. 1975.
- NEIER, W.; WEBERS, W.; RUCKHABER, R.; OSTERBURG, G.; OSTWALD, W. **Continuous Production of Sec-Butanol.** German patent DE3040997, 1982.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A. A simplex method for function minimization. **Comp. J.**, v.7, n. 4, p. 308-313, Jan. 1965.
- NISBET, H. B. The Blending Octane Numbers of 2,5-Dimethylfuran. **J. Inst. Petrol.**, v. 32, p. 162-166, 1946.
- NOVÁK, J. P.; MATOUŠ, J.; PICK, J. **Liquid-Liquid Equilibria.** Amsterdam: Elsevier, 1987. 320 p.
- OLIVEIRA, L. H. **Estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido visando a remoção do enxofre do óleo diesel com líquidos iônicos.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 133 p. Dissertação (Mestrado).

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. Tie line correlation. **Ind. Eng. Chem.**, v. 34, n. 6, p. 693-696, Jun. 1942.

PARIKKA, M. Global biomass fuel resources. **Biom. Bioen.**, v. 27, n. 6, p. 613-620, Dec. 2004.

PEREIRA, R. E. **Avaliação do potencial nacional de geração de resíduos agrícolas para a produção de etanol.** Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. 116 p. Dissertação (Mestrado).

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.** New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1999. 864 p.

RAGAUSKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT C. A.; FREDERICK Jr., W. J.; HALLETT, J. P.; LEAK, D. J.; LIOTTA, C. L.; MIELENZ, J. R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, v. 311, p. 484-489, Jan. 2006.

RAMEY, E. D. **Continuous two-stage dual path anaerobic fermentation of butanol and other organic solvents using two different strains of bacteria.** US patent US5753474, 1998.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. **The properties of gases and liquids.** 4th edition. New York: McGraw-Hill, Inc., 1987. 741 p.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamics: excess functions for liquid mixtures. **AIChE J.**, v. 14, n. 1, p. 135-144, Jan. 1968.

RODRIGUES, F. A. **Avaliação da produção em larga escala do 2,5-dimetilfurano a partir da frutose.** Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 73 p. Tese (Doutorado).

- ROMÁN-LESHKOV, Y.; CHHEDA, J. N.; DUMESIC, J. A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. **Science**, v. 312, n. 5782, p. 1933-1937, Jun. 2006.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; BARRETT, C. J.; LIU, Z. Y.; DUMESIC, J. A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. **Nature**, v. 447, n. 7147, p. 982-986, Jun. 2007.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. **Top. Catal.**, v. 52, n. 3, p. 297-303, Apr. 2009.
- ROTHAMER D. A.; JENNINGS, J. H. Study of the knocking propensity of 2,5-dimethylfuran–gasoline and ethanol–gasoline blends. **Fuel**, v. 98, p. 203-212, Aug. 2012.
- RUSSELL, J. A.; MOLTON, P. M.; LANDSMAN, S. D. Chemical comparisons of liquid fuel produced by thermochemical liquefaction of various biomass materials. **Altern. Energy Sources**, v. 3, p. 307-322, 1980.
- SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons Inc., 2006. 960 p.
- SAXENA, R. C.; ADHIKARI, D. C.; GOYAL, H. B. Biomass-Based Energy Fuel Through Biochemical Routes: A Review. **Ren. Sust. Energy Rev.**, v.13, n. 1, p. 167-178, Jan. 2009.
- SCHMIDT, L. D.; DAUENHAUER, P. J. Hybrid Routes to Biofuels. **Nature**, v. 447, n. 7147, p. 914-915, Jun. 2007.
- SEYE, O. **Análise de ciclo de vida aplicada ao processo produtivo de cerâmica estrutural tendo como insumo energético capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schaum)**.

Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 167 p. Tese (Doutorado).

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2006. 638 p.

SØRENSEN, J. M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, AA., Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction – Part I: Retrieval. **Fluid Phase Equilib.**, v.2, n. 4, p. 297-309, 1979a.

SØRENSEN, J. M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, AA. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction – Part II: correlation. **Fluid Phase Equilib.**, v.3, n .1, p. 47-82, 1979b.

SØRENSEN, J. M.; ARLT, W. **Liquid-liquid equilibrium data collection**. Frankfurt: DECHEMA, 1980, c1979. nv. (Chemistry data serie).

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas não eletrolíticos**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 360 p. Tese (Doutorado).

THANANATTHANACHON, T.; RAUCHFUSS, T. B. Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 49, n. 37, p. 6616-6618, 2010.

TIAN, G.; DANIEL, R.; XU, H. Laminar burning velocities of 2,5-dimethylfuran compared with ethanol and gasoline. **Energy Fuels**, v. 24, n. 7, p. 3898-3905, Jul. 2010.

TIAN, G.; DANIEL, R.; LI, H.; XU, H.; SHUAI, S.; RICHARDS, P. DMF - A New Biofuel Candidate. In: BERNARDES, M. A. S. (Org.). **Biofuel Production- Recent Developments and Prospects**. Rijeka: InTech, 2011. p. 487-520.

TREYBAL, R. E. **Liquid extraction**. 1st Edition. New York, San Francisco, Toronto, London: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1951. 432 p.

TREYBAL, R. E. **Liquid extraction**. 2nd Edition. New York, San Francisco, Toronto, London: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1963. 717 p.

VARGAS, F. M.; CHAPMAN, W. G. Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. **Fluid Phase Equilib.**, v. 290, n. 1-2, p. 103-108, Mar. 2010.

VEREVKIN, S. P.; WELLE, F. M. Thermochemical studies for determination of the standard molar enthalpies of formation of alkyl-substituted furans and some ethers. **Struct. Chem.**, v. 9, n. 3, p. 215-221, Jun. 1998.

WACKETT, L. P. Microbial-based motor fuels: science and technology. **Microb. Biotechnol.**, v. 1, n. 3, p. 211–225, May 2008.

WANG, C.; XU, H.; DANIEL, R.; GHAFOURIAN, A.; HERREROS, J. M.; SHUAI, S.; MA, X. Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine. **Fuel**, v. 103, p. 200-211, Jan. 2013.

WERPY, T.; PETERSEN, G. “**Top value added chemicals from biomass**” Technical Report No. DOE/GO-102004-1992 (National Renewable Energy Lab, Golden, CO, 2004) (disponible en www.osti.gov/bridge).

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, n. 2, p. 127-130, Jan. 1964.

WU, X.; HUANG, Z.; YUAN, T.; ZHANG, K.; WEI, L. Identification of combustion intermediates in a low-pressure premixed laminar 2,5-dimethylfuran/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization. **Combust. Flame**, v. 156, n. 7, p. 1365–1376, Jul. 2009a.

- WU, X.; HUANG, Z.; JIN, C.; WANG, X.; ZHENG, B.; ZHANG, Y.; WEI, L. Measurements of laminar burning velocities and markstein lengths of 2,5-dimethylfuran - air - diluent premixed flames. **Energy Fuels**, v.23, n. 9, p. 4355–4362, Sep. 2009b.
- WU, X.; HUANG, Z.; WANG, X.; JIN, C.; TANG, C.; WEI, L.; LAW, C.K. Laminar burning velocities and flame instabilities of 2,5-dimethylfuran–air mixtures at elevated pressures. **Combust. Flame**, v. 158, n. 3, p. 539–546, Mar. 2011a.
- WU, X.; DANIEL, R.; TIAN, G.; XU, H.; HUANG, Z.; RICHARDSON, D. Dual-injection: the flexible, bi-fuel concept for spark-ignition engines fuelled with various gasoline and biofuel blends. **Appl Energy**, v. 88, n. 7, p. 2305-2314, Jul. 2011b.
- WU, X.; LI, Q.; FU, J.; TANG, C.; HUANG, Z.; DANIEL, R.; TIAN, G.; XU, H. Laminar burning characteristics of 2,5-dimethylfuran and iso-octane blend at elevated temperatures and pressures. **Fuel**, v. 95, p. 234-240, May 2012.
- YAN, X.; WANG, Q.; CHEN, G.; HAN, S. Azeotropes at Elevated Pressures for Systems Involving Cyclohexane, 2-Propanol, Ethyl Acetate, and Butanone. **J. Chem. Eng. Data**, v. 46, n. 5, p. 1235-1238, Sep. 2001.
- YAWS, C. L. **Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons**. Revised Edition. Beaumont, Texas: William Andrew Inc; 2008. 809 p.
- ZAITRI, L. K.; NEGADI, L.; MOKBEL, I.; MSAKNI, N.; JOSE, J. Liquid–vapor equilibria of binary systems containing alcohols (1-butanol, or 2-butanol or 1-hexanol) present in the production by chemical process of 2,5-dimethyl furan from biomass. **Fuel**, v. 95, p. 438-445, May 2012.
- ZAKRZEWSKA, M. E.; BOGEL-ŁUKASIK, E.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Ionic Liquid-Mediated Formation of 5-Hydroxymethylfurfural - A Promising Biomass-Derived Building Block. **Chem. Rev.**, v. 111, n. 2, p. 397-417, Feb. 2011.

ZHAO, H.; HOLLADAY, J.E.; BROWN, H.; ZHANG, Z.C. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. **Science**, v. 316, n. 5831, p. 1597- 1600, Jun. 2007.

ZHONG, S.; DANIEL, R.; XU, H.; ZHANG, J.; TURNER, D.; WYSZYNSKI, M. L.; RICHARDS, P. Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran in a direct-injection spark-ignition engine. **Energy Fuels**, v. 24, n. 5, p. 2891–2899, May 2010.

ZOREBSKI, E.; WALIGÓRA A. Densities, excess molar volumes, and isobaric thermal expansibilities for 1,2-ethanediol + 1-butanol, or 1-hexanol, or 1-octanol in the temperature range from (293.15 to 313.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, n.2, p. 591-595, Feb. 2008.

APÊNDICE A – Propriedades das Substâncias Puras

Tabela A-1 – Características e propriedades^a selecionadas dos compostos utilizados neste trabalho.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	Número CAS	ρ (g·cm ⁻³) ^b		n_D ^b		Pureza ^c (%)	Fornecedor
				T = 298.2 K		T = 298.2 K			
				exp ^d	lit ^d	exp ^d	lit ^d		
DMF	C ₆ H ₈ O	96,13	625-86-5	0,895633	0,8957 ^e	1,4388	1,44040 ^e	99%	Sigma-Aldrich
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	71-36-3	0,805877	0,80584 ^f	1,3973	1,3969 ^f	≥ 99,4%	Synth
2-butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,12	78-92-2	0,802362	0,802985 ^h	1,3948	1,39490 ^g	99%	Vetec
1-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102,17	111-27-3	0,815167	0,81528 ^f	1,4160	1,4161 ^f	98%	Acros Organics
acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	141-78-6	0,900916 ⁱ	0,9005 ^j	1,3724 ⁱ	1,3722 ^j	≥ 99,5%	Sigma-Aldrich
água	H ₂ O	18,01	7732-18-5	0,996995	0,997048 ^k	1,3325	1,3325 ^k	-	-

^aAs incertezas padrões são $u(\rho) = \pm 5 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $u(n_D) = \pm 10^{-4}$, $u(T) = \pm 0,10 \text{ K}$.

^bMédia de três valores

^cFornecido pelo fabricante

^dexp = experimental; lit = literatura

^eMejía *et al.* (2012)

^fZorębski e Waligóra (2008)

^gZaitri *et al.* (2012)

^hMejía *et al.* (2011)

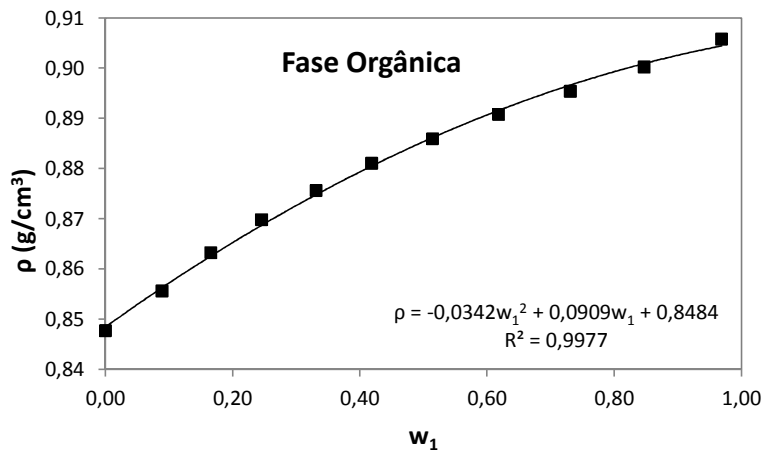
ⁱa 20 °C

^jYan *et al.* (2001)

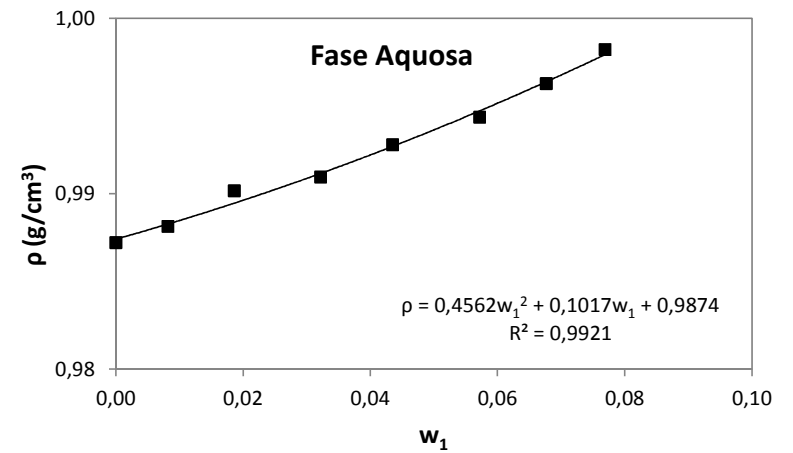
^kLee *et al.* (2000)

APÊNDICE B – Curvas de Calibração

B.1. Técnica 1 – Densimetria e Refratometria (Validação)

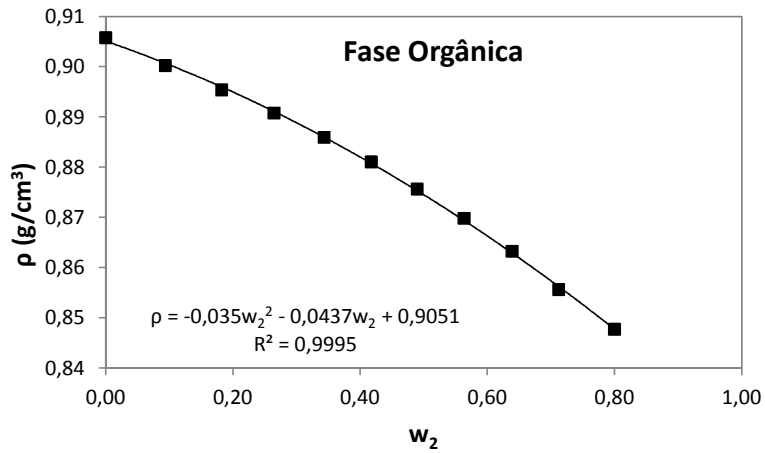


(a)

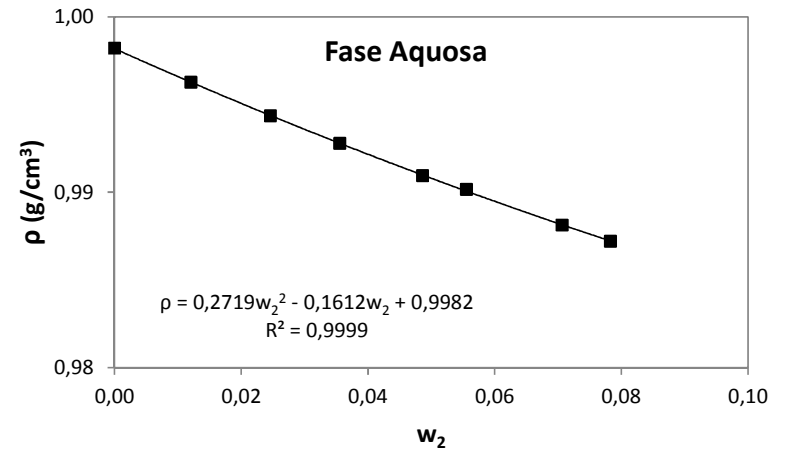


(b)

Figura B.1 – Comportamento da densidade em função da fração mássica de acetato de etila ao longo das curvas binodais (a) da fase orgânica e (b) da fase aquosa, para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.

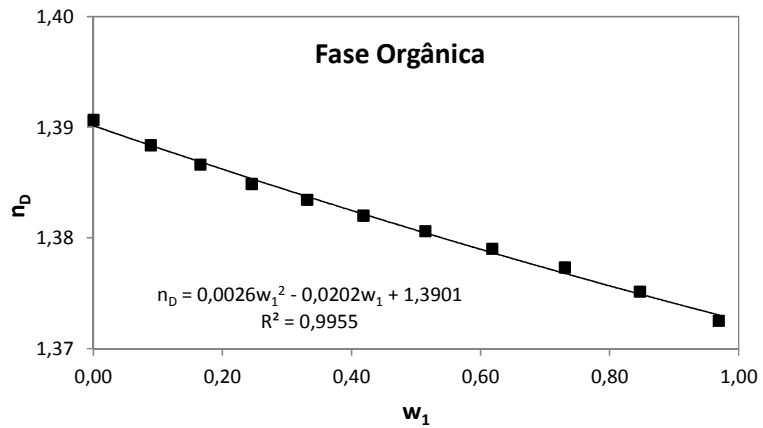


(a)

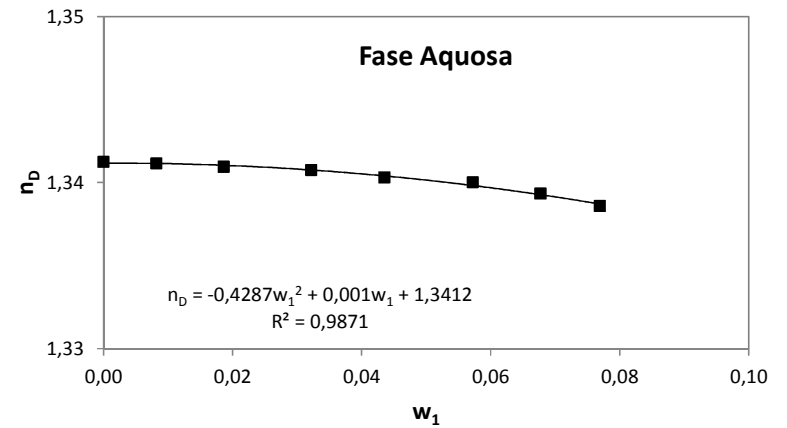


(b)

Figura B.2 – Comportamento da densidade em função da fração mássica de 1-butanol ao longo das curvas binodais (a) da fase orgânica e (b) da fase aquosa, para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.

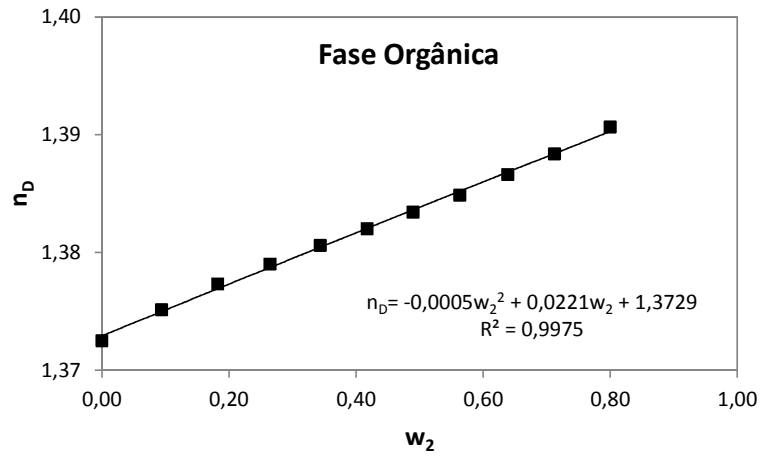


(a)

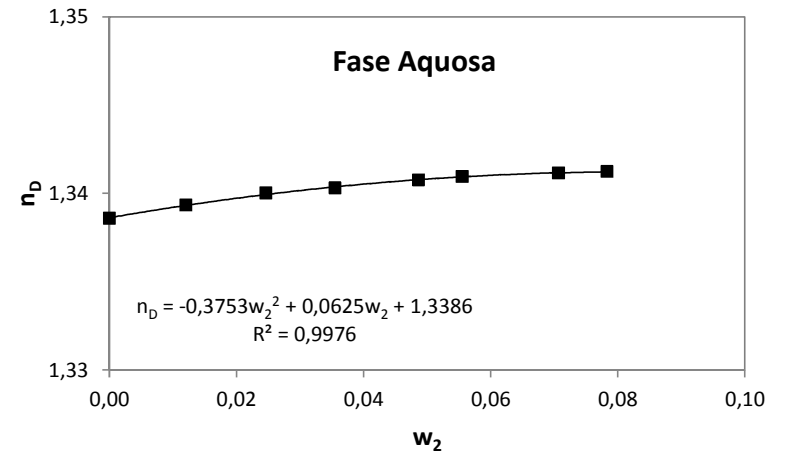


(b)

Figura B.3 – Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de acetato de etila ao longo das curvas binodais (a) da fase orgânica e (b) da fase aquosa, para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.



(a)



(b)

Figura B.4– Comportamento do índice de refração em função da fração mássica de 1-butanol ao longo das curvas binodais (a) da fase orgânica e (b) da fase aquosa, para o sistema acetato de etila (1) + 1-butanol (2) + água (3) a 20 °C.

B.2. Técnica 2 – Cromatografia Gasosa com Padronização Interna

A padronização interna requer a construção de uma curva relacionando a razão entre as áreas do analito e do padrão interno, pela razão entre a concentração dos mesmos, como mostram as figuras incluídas nesta seção. Para os componentes analisados neste trabalho, verificou-se que os mesmos não apresentaram comportamento linear para a resposta cromatográfica em toda a faixa de concentração, e por isso foi necessário realizar dois ajustes lineares em cada curva, um para baixas concentrações e outro para concentrações maiores do analito. Aqui, o padrão interno usado sempre foi a metilisobutilcetona (MIBC). As curvas de calibração apresentadas a seguir, foram obtidas nos experimentos da etapa de padronização, conforme descrito no item 3.2.3.2

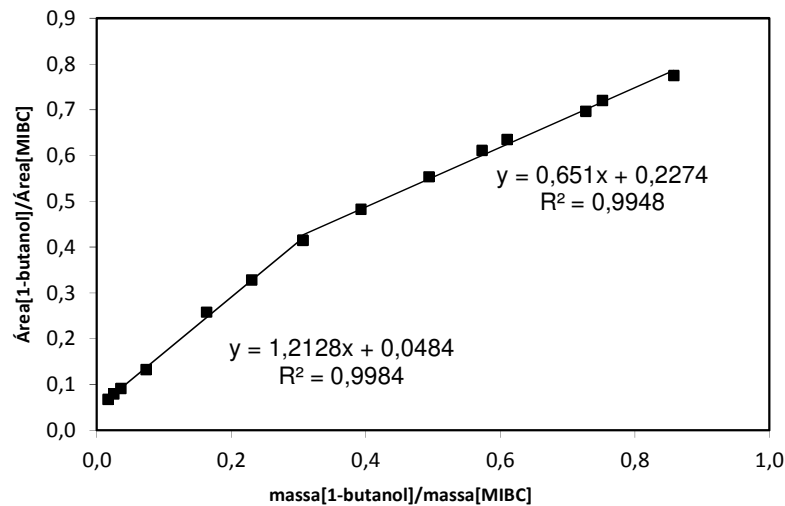


Figura B.5– Curva de calibração para o 1-butanol.

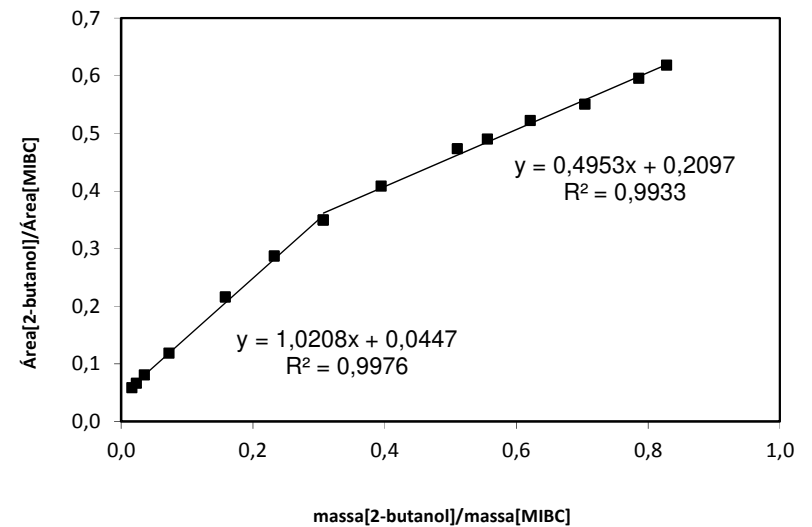


Figura B.6– Curva de calibração para o 2-butanol.

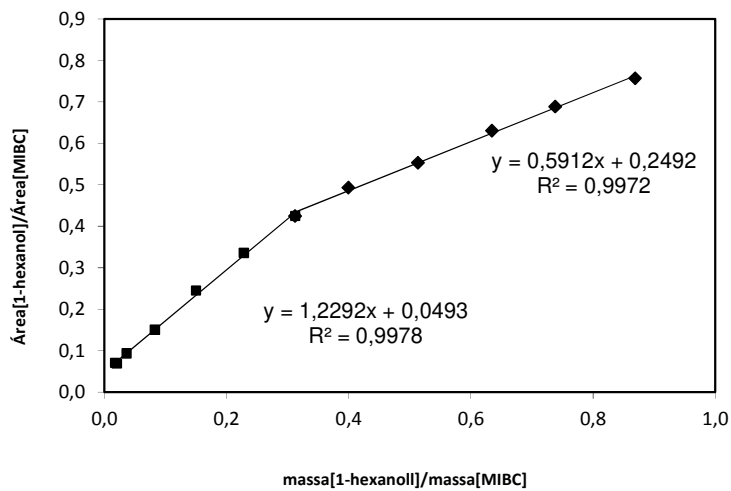


Figura B.7– Curva de calibração para o 1-hexanol.

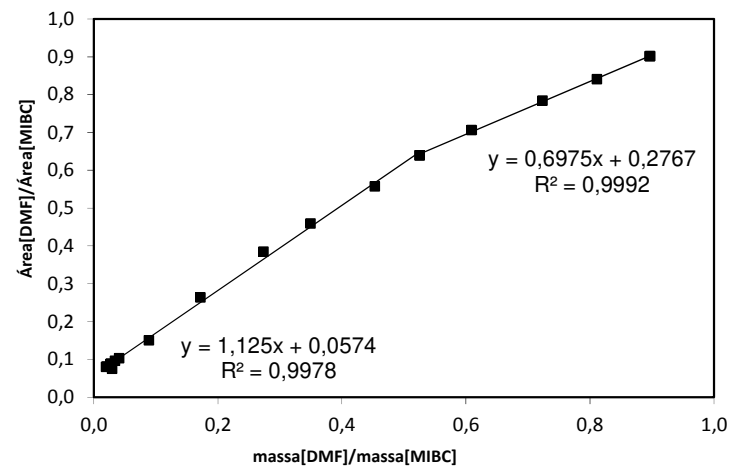


Figura B.8– Curva de calibração para o 2,5-dimetilfurano.

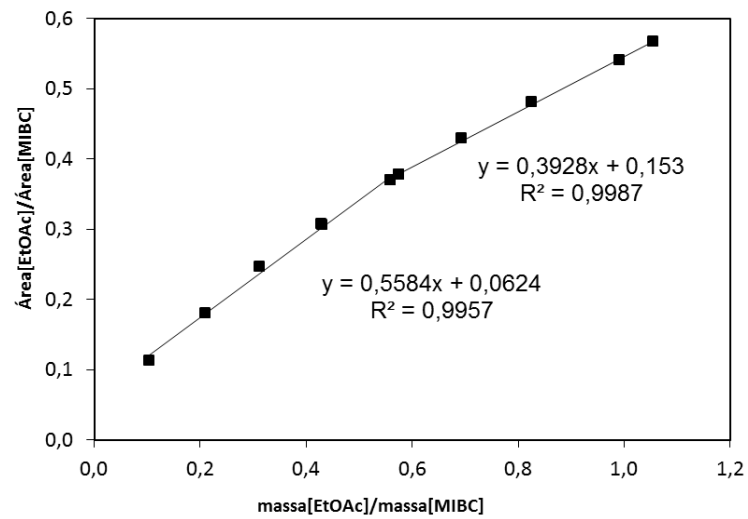
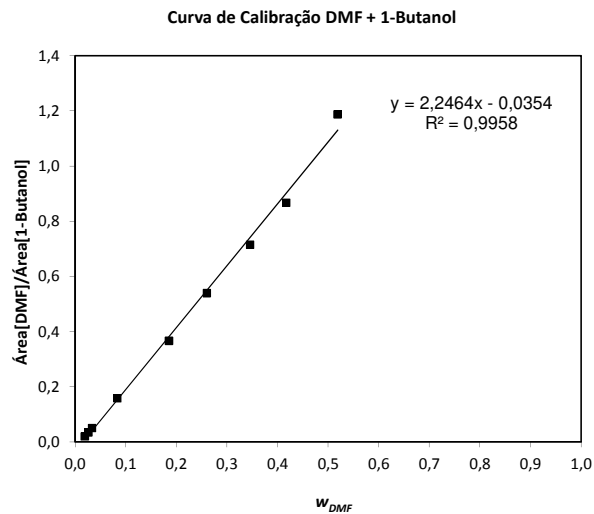


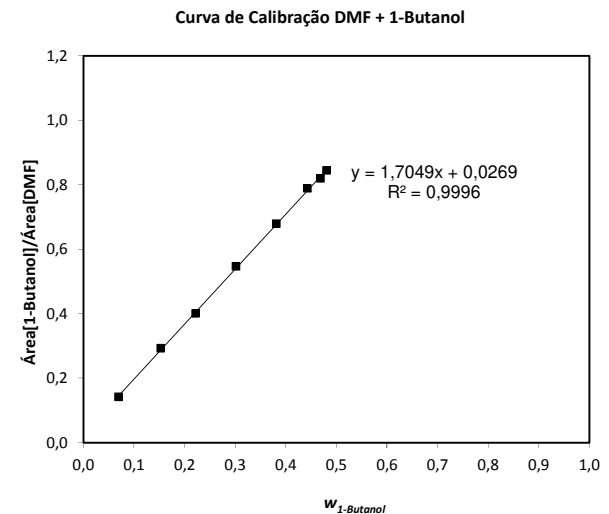
Figura B.9– Curva de calibração para o acetato de etila.

B.3. Técnica 3 – Cromatografia Gasosa e Titulação de Karl Fischer

Para a esta técnica, como descrito no item 3.2.3.3, foram construídas as curvas de calibração relacionando a razão entre as áreas dos componentes de uma mistura binária DMF + álcool, de acordo com o sistema a ser estudado, em função da fração mássica de um deles na mistura. Como a resposta cromatográfica apresentava comportamento linear apenas para frações mássicas de 0 até aproximadamente $w_1=0,50$, então foram necessárias duas curvas de calibração, uma para cada componente, de forma que ambas as curvas se complementam e cobrem a maior faixa possível de composições da mistura binária. As figuras dessas curvas de calibração são apresentadas a seguir.

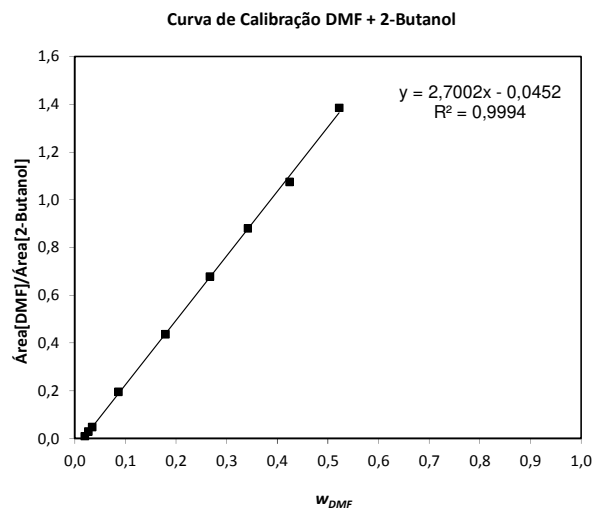


(a)

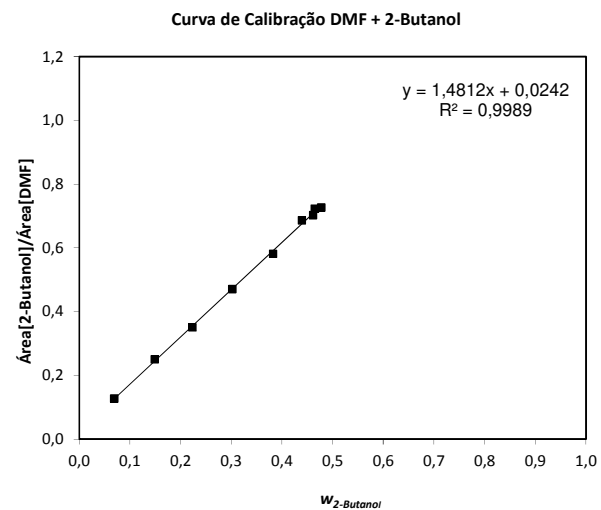


(b)

Figura B.10– Curvas de calibração para o sistema binário DMF + 1-butanol: (a) área[DMF]/área[1-butanol] em função da fração mássica de DMF; (b) área[1-butanol]/área[DMF] em função da fração mássica do 1-butanol.

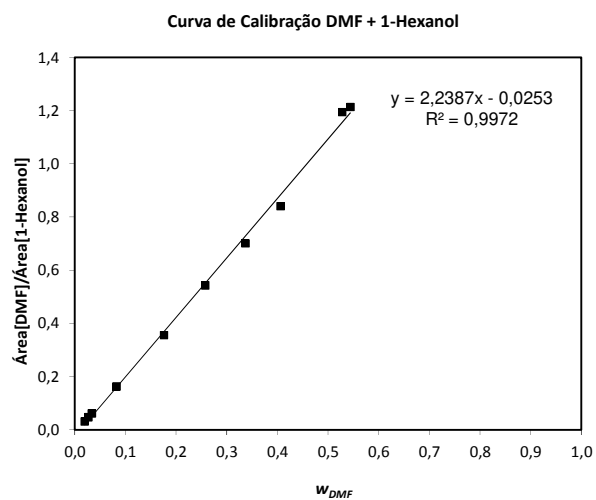


(a)

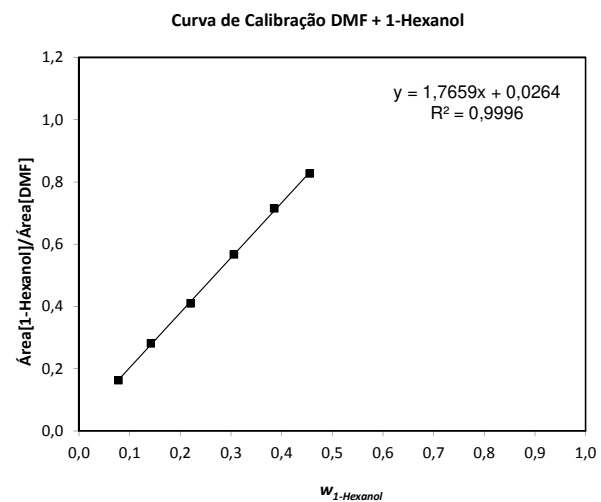


(b)

Figura B.11– Curvas de calibração para o sistema binário DMF + 2-butanol: (a) área[DMF]/área[2-butanol] em função da fração mássica de DMF; (b) área[2-butanol]/área[DMF] em função da fração mássica do 2-butanol.

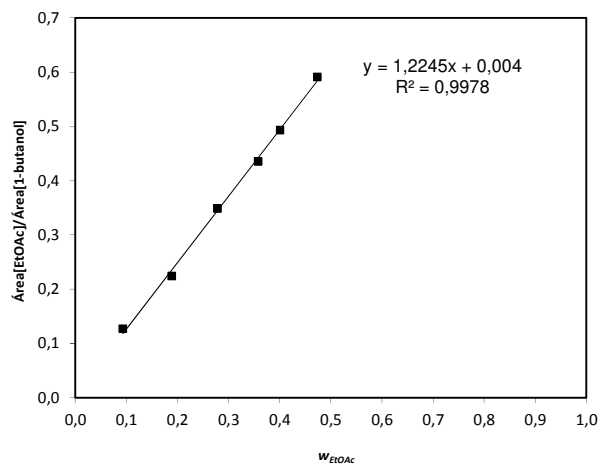


(a)

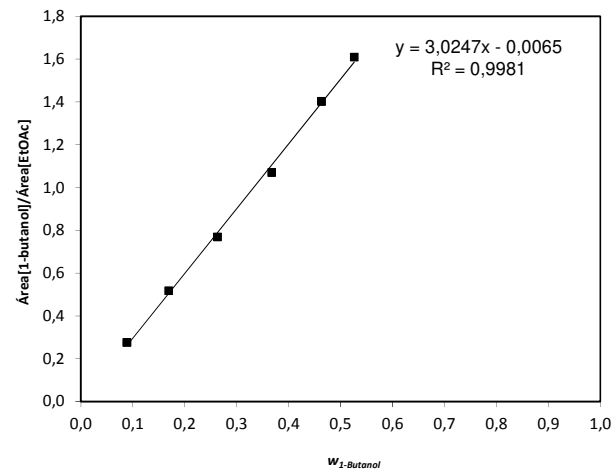


(b)

Figura B.12– Curvas de calibração para o sistema binário DMF + 1-hexanol: (a) área[DMF]/área[1-hexanol] em função da fração mássica de DMF; (b) área[1-hexanol]/área[DMF] em função da fração mássica do 1-hexanol.



(a)



(b)

Figura B.13– Curvas de calibração para o sistema binário acetato de etila+ 1-butanol: (a) área[acetato de etila]/área[1-butanol] em função da fração mássica de acetato de etila; (b) área[1-butanol]/área[acetato de etila] em função da fração mássica do 1-butanol.

APÊNDICE C – CROMATOGRAMAS

A seguir, incluímos três cromatogramas obtidos nos experimentos, sendo um obtido na etapa de padronização (Figura C.1) e dois na determinação do equilíbrio líquido-líquido (Figuras C.2 e C.3). A Figura C.2 mostra um cromatograma da fase orgânica, enquanto que a Figura C.3 mostra um cromatograma da fase aquosa. Embora a técnica empregada neste trabalho para a determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido dispensasse o uso do padrão interno, isto é, a metilisobutilcetona, optou-se por incluir cromatogramas de amostras em que foram incluídas o padrão interno, para ilustrar as suas qualidades como tal.

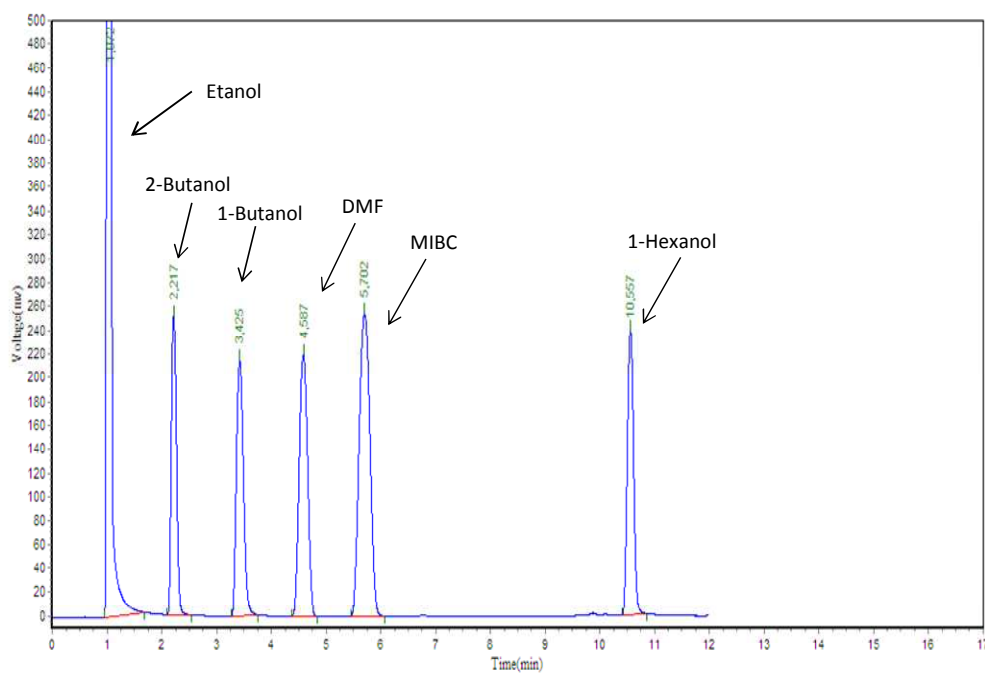


Figura C.1 – Cromatograma obtido para um dos pontos da curva de calibração (etapa de padronização)

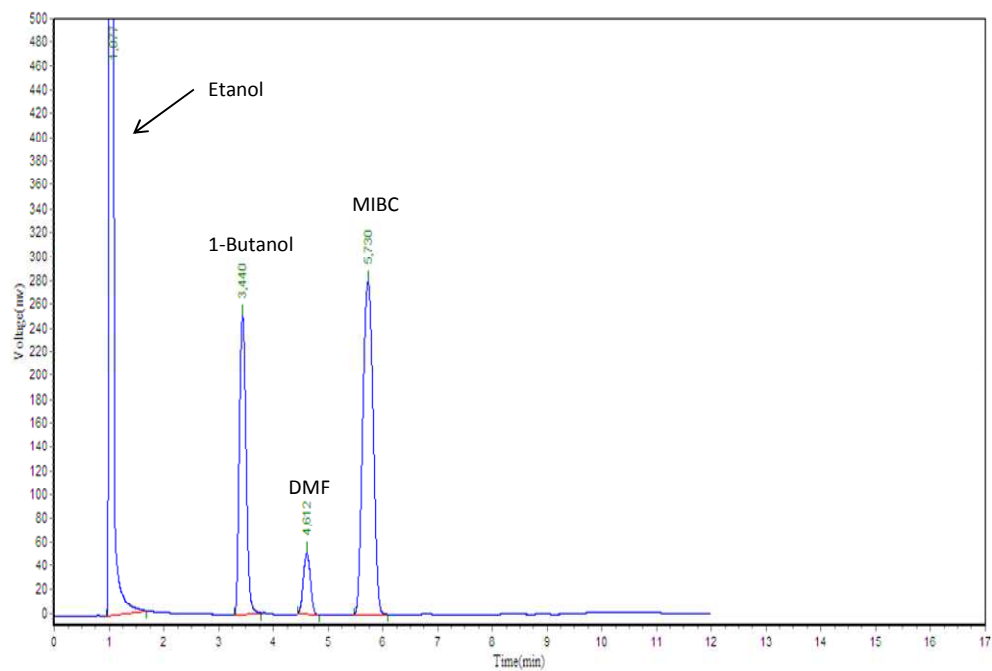


Figura C.2– Cromatograma do sistema ternário água + DMF + 1-butanol para a fase orgânica

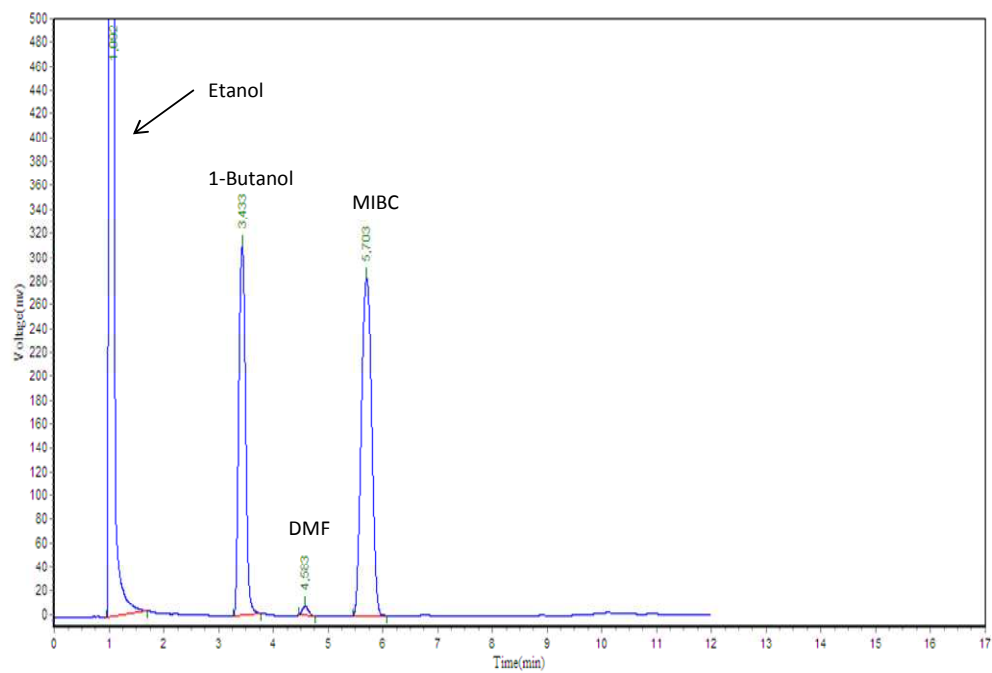


Figura C.3– Cromatograma do sistema ternário água + DMF + 1-butanol para a fase aquosa