

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

KYRIALE VASCONCELOS MORANT-CAVALCANTI

EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA PRODUÇÃO DE
5-HIDROXIMETILFURFURAL

SÃO PAULO

2019

KYRIALE VASCONCELOS MORANT-CAVALCANTI

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA PRODUÇÃO DE
5-HIDROXIMETILFURFURAL**

Versão Corrigida

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

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Luis Alberto Follegatti Romero

Co-orientadora: Prof. Irede Angela Lucini Dalmolin

São Paulo

2019

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

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

V. Morant-Cavalcanti, Kyriale
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA PRODUÇÃO DE
5-HIDROXIMETILFURFURAL / K. V. Morant-Cavalcanti, L. A. Follegatti
Romero, I. A. Dalmolin -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
58 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Equilíbrio Líquido-Líquido 2. Compostos Furânicos 3. 5-Hidroximetilfurfural (HMF) 4. NRTL 5. Álcoois I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t. III. A. Follegatti-Romero, Luis IV. A. Dalmolin, Irede

"Hoje, muitos acreditam que a tecnologia resolverá nossos problemas. Embora a ciência e a tecnologia possam dizer o que pode ser feito e como fazê-lo da maneira mais eficiente, elas não podem dizer se você deve fazê-lo ou não. A ciência nos diz o que é e não o que devemos fazer." [Timothy Keller]

Dedico esse trabalho aos meus amigos e família, em especial ao meu marido, meus pais e irmão, Tiago, Keila, Romildo e Raphael, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela finalização de mais essa etapa, sem Seu suporte nada seria possível. “Mas, buscai primeiro o reino de Deus, e a sua justiça, e todas estas coisas vos serão acrescentadas.” (Mateus 6:33). Aos meus pais, irmão e avós (Keila, Romildo, Raphael, Késia e Marclínio) deixo meu imenso agradecimento, não tenho palavras para expressar o quão importante foram, desde a minha mudança de Recife (PE) para São Paulo (SP) até todo suporte possível. Ao meu marido, Tiago, por me apoiar e ter paciência durante todo o período do curso. Meus amigos recifenses e aos novos amigos de São Paulo, por me fazerem rir e esquecer das preocupações. Agradeço também aos Professores Luiz Follegatti e Irede Dalmolin, pela orientação e constante estímulo ao trabalho.

Os autores gostariam de agradecer a Fapesp (2016/05950–5, 2016/21637–5 e 14/21252–0) pelo suporte financeiro do projeto.

RESUMO

A produção de compostos a partir de carboidratos conhecidos como blocos de construção tem despertado muito interesse da comunidade científica recentemente, principalmente em aplicações de bioenergia. Um desses compostos é o 5-hidroximetilfurfural ou HMF, o qual apresenta um alto potencial como matéria-prima na produção de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, como polímeros e fármacos. A principal via para a obtenção de HMF é a desidratação de mono e polissacarídeos em meio ácido em um reator bifásico. A fase aquosa reacional contém um catalisador ácido e um açúcar, e a fase orgânica extrativa é formada por um solvente alcoólico parcialmente miscível com água que extrai continuamente o composto. Uma revisão de literatura revelou que o processo industrial ainda não é economicamente viável principalmente pela falta de dados termodinâmicos de equilíbrio associados à solubilidade durante a etapa extrativa, ou seja, à interação do HMF com água e solventes. Consequentemente, muita energia e reagentes são desperdiçados, juntamente com os coprodutos na tentativa de extrair de forma eficiente o HMF. Neste trabalho, avaliou-se a interação em mistura aquosa entre o HMF e três álcoois de diferentes cadeias carbônicas (1-pentanol, 1-hexanol e 1-heptanol) a temperatura de 25° C. Os coeficientes de distribuição e de seletividade foram empregados para avaliar a capacidade dos solventes de extrair o 5-hidroximetilfurfural da solução aquosa. Os resultados mostraram que o 1-pentanol apresentou melhor desempenho entre os álcoois estudados para a recuperação de HMF a partir da água. Já o modelo NRTL foi usado para correlacionar os dados experimentais e os parâmetros de interação binária relevantes. O desvio médio quadrático da raiz (RMSD) do modelo NRTL foi de 0,78%, o que indica que os dados experimentais do ELL podem ser correlacionados satisfatoriamente pelo modelo.

ABSTRACT

Cavalcanti, K.V.M. **Liquid–Liquid Equilibrium in the Production of 5–Hydroximetilfurfural**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2018.

The building block composites' production from carbohydrates is currently attracting the attention of the research community, especially because they could be used as bioenergy. One of those composites is 5–hydroximetilfurfural, or HMF, which has a high potential as crude matter in biofuels as well as in medicine and also in polymers' production. The easiest way to obtain HMF is by oligosaccharides dehydration using an acid medium at a biphasic reactor. In the aqueous phase, there are an acid catalyser and a sugar, and in the extractive organic phase, there is an alcoholic solvent that is partially miscible with water, where HMF is extracted continuously. A literature review showed that the industrial extraction process is not yet economically attractive. That happens due to missing thermodynamic data that would guarantee a successful extraction, such as the liquid–liquid equilibrium (LLE) data from the HMF, water and alcohol system. By improving the LLE in the extraction phase utilising a correct and efficient alcohol, we can increase the system efficiency: more HMF and less unwanted by–products extraction and a decrease in the energy consumption. Having those things in mind, in this research solubility graphics and LLE data between HMF, water, alcohol (1–pentanol, 1–hexanol e 1–heptanol) at 298,15 K and ~0,1 MPa were determined experimentally. The distribution coefficients and selectivities were employed to assess the capacity of solvents to extract 5–hydroxymethylfurfural from aqueous solution. 1–pentanol showed better performance than the other studied alcohols for 5–hydroxymethylfurfural recovery from water. The NRTL model was used to correlate the experimental data and relevant binary interaction parameters were regressed. The root mean square deviations (RMSD) of the NRTL model was around 0.78%, which indicate that the experimental LLE data can be successfully correlated by model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo do monóxido de carbono com a utilização de biocombustíveis.	6
Figura 2 – Organograma de bioprodutos formados nas biorrefinarias.	8
Figura 3 – Exemplificação de <i>buildingblocks</i> utilizando o HMF como modelo.	8
Figura 4 – Molécula do HMF.	9
Figura 5 – Produtos formados a partir do HMF.	10
Figura 6 – Obtenção do HMF através da frutose.	11
Figura 7 – Demonstração de leitura de triângulo equilátero (diagrama ternário).	14
Figura 8 – Tipos de curva binodal.	15
Figura 9 – Principais pontos de um gráfico triplo.	16
Figura 10 – Diagrama ternário: metil isobutil cetona (MIK) + acetona (A) + água(W)	17
Figura 11 – Esquema da célula de equilíbrio.	22
Figura 12 – Esquema da montagem experimental.	23
Figura 13 – Amostras do 1-hexanolem equilíbrio	25
Figura 14 – Curva binodal do sistema composto por w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_3 (1-pentanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa.	36
Figura 15 – Curva binodal do sistema composto por w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_4 (1-hexanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa.	38
Figura 16 – Curva binodal do sistema ternário composto por w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_5 (1-heptanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa.	40
Figura 17 – Curvas binodais dos sistemas: água (w_1) + HMF (w_2) + 1-pentanol (\bullet , w_3)/1-hexanol (\blacksquare , w_4)/1-heptanol (\blacktriangle , w_5) a 298,15 K e ~0,1 MPa.	41
Figura 18 – Linhas de amarração do sistema w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_3 (1-pentanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa. Dados experimentais (\bullet e —) e modelo NRTL (- - -).	46
Figura 19 – Linhas de amarração do sistema w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_4 (1-hexanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa. Dados experimentais (\blacksquare e —) e modelo NRTL (- - -).	47
Figura 20 – Linhas de amarração do sistema w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_5 (1-heptanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa. Dados experimentais (\blacktriangle e —) e modelo NRTL (- - -).	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos reagentes a 298,15 K e pressão atmosférica (~ 0,1 MPa).	21
Tabela 2–Dados da Curva binodal do sistema composto por: água (w_1) + HMF (w_2) + 1–pentanol (w_3) a 298,15 K e ~0,1 MPa.....	35
Tabela 3 – Dados da Curva binodal do sistema composto por: água (w_1) + HMF (w_2) + 1–hexanol (w_4) a 298,15 K e ~0,1 MPa.....	37
Tabela 4 – Dados da Curva binodal do sistema composto por: água (w_1) + HMF (w_2) + 1–heptanol (w_5) a 298,15 K e ~0,1 MPa.....	39
Tabela 5 – Linhas de amarração para os sistemas água (w_1) + HMF (w_2) + 1–pentanol (w_3), 1–hexanol (w_4) e 1–heptanol (w_5) a 298,15 K e ~0,1 MPa ^a	43
Tabela 6 – Desvios do balanço de massa global para cada sistema composto por água + HMF e álcoois a 298,15 K e ~0,1 MPa.....	44
Tabela 7 – Desvios do balanço de massa por componente nos sistemas compostos por água + HMF e álcoois a 298,15 K e ~0,1 MPa.	45
Tabela 8 – Parâmetros de interação, em que água (1); HMF (2); 1–pentanol (3); 1–hexanol (4); e 1–heptanol (5) a 298,15 K e ~0,1 MPa.....	46
Tabela 9 – Desvios do NRTL de cada sistema.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Geral	3
2.2. Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Energia e Biocombustíveis	4
3.2. Biorrefinaria e Compostos Furânicos	5
3.3. 5-Hidroxiacetilfurfural (HMF)	9
3.4. O Processo de Produção do HMF.....	11
3.5. Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL).....	13
3.6.1. Linhas de Amarração (tie-lines).....	16
3.6. Fundamentos Termodinâmicos.....	17
3.6.1. Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido	17
3.6.2. Equação NRTL.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. Reagentes.....	21
4.2. Construção das Curvas Binodais	22
4.3. Determinação das Linhas de Amarração (<i>tie-lines</i>).....	24
4.4. Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa	26
4.5. Incertezas das Medições experimentais.....	27
4.5.1. Incertezas das medições de índice de refração	28
4.5.2. Incerteza da curva binodal.....	28
4.5.3. Incerteza das linhas de amarração	31
4.6. Modelagem Termodinâmica.....	33

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1. Curvas binodais	35
5.1.1. Sistema composto por água + HMF + 1-pentanol	35
5.1.2. Sistema composto por água + HMF + 1-hexanol	37
5.1.3. Sistema composto por água + HMF + 1-heptanol	39
5.1.4. Comparação das curvas binodais dos sistemas: água + HMF + 1-pentanol/1-hexanol/1-heptanol.....	41
5.2. Linhas de Amarração e Correlação com o Modelo NRTL.....	42
6. CONCLUSÕES.....	49
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
BIBLIOGRAFIA	51

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por energia, os recursos naturais para sua geração estão ficando escassos, fazendo com que seu preço aumente cada vez mais. Por isso, busca-se novas fontes energéticas que sejam renováveis e economicamente viáveis. Atualmente, os principais combustíveis utilizados são derivados do petróleo, ou seja: um combustível fóssil finito na natureza e de longo processo de formação. A queima desses combustíveis fósseis vem contribuindo drasticamente para o aquecimento global, sendo este mais um motivo para impulsionar a busca de novas alternativas (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007).

No vasto leque de combustíveis alternativos, vem se destacando a energia nuclear, eólica, hidráulica, solar, biocélulas e biocombustíveis. Os avanços vêm sendo animadores, no entanto, nem sempre se destacam no quesito econômico. Tendo em vista a redução de custos, inúmeros pesquisadores se empenham em usar rejeitos vegetais, animais ou lixo orgânico, que compõem a chamada biomassa (considerada como o “carbono neutro”), para então produzirem combustíveis líquidos (POUSA; SANTOS; SUAREZ, 2007; FÁBIO DE ÁVILA, 2011; SIMEONOV; COELHO; AFONSO, 2012).

Um dos mais importantes subprodutos da decomposição da biomassa da indústria de cana de açúcar é o 5-hidroximetilfurfural, considerado recentemente como um “bloco de construção” (*buildingblock*) na indústria da biorrefinaria por ser um precursor para formação de inúmeros outros compostos de alto valor agregado, tais como 2,5-dimetilfurano e 2-metilfurano (biocombustíveis) (ROMÁN-LESHKOV et al., 2007), 5-etoximetilfurfural e ácido 2,5-furandicarboxílico (plastificantes) (JIANG et al., 2016). O HMF é obtido através da desidratação de monossacarídeos, tais como xilose, glicose e frutose, que são abundantes na biomassa. Este composto constitui uma classe de molécula chave na ampliação do escopo de biorrefino da biomassa, que ainda carece de rotas mais eficientes na produção de insumos químicos de alto valor agregado e de novos biocombustíveis (VAN PUTTEN et al., 2013; MA et al., 2015).

Embora uma quantidade significativa de pesquisa tenha sido realizada hoje em dia, o alto custo de produção do HMF ainda é um gargalo da sua utilização sustentável para produzir outros produtos químicos e biocombustíveis de valor agregado em escala comercial. Entre vários fatores, a baixa seletividade do HMF em solventes e o alto custo de purificação são grandes restrições. Além da eficácia do catalisador, os solventes também desempenham um

papel importante para o alto rendimento do HMF no processo produtivo; a facilidade de separação por equilíbrio líquido-líquido poderia tornar o processo economicamente competitivo. Embora os aspectos químicos e de engenharia na produção de HMF e sua eficiente tecnologia de separação tenham avançado nos últimos anos, a maioria dos esforços de pesquisa na última década limitou-se a conseguir maiores conversões de carboidratos em solventes orgânicos como 1-butanol, 2-butanol, 2-pentanol (ROMÁN-LESHKOV; DUMESIC, 2009; DALMOLIN et al., 2017); acetona, acetato de etilo e etanol (FAN et al., 2011); outros solventes orgânicos de alto ponto de ebulição como odimetilsulfóxido (TONG; LI, 2010), dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-Metil-2-pirrolidona (TIAN et al., 2013) e líquidos iônicos (HU et al., 2009).

No entanto, existem muitos outros solventes que poderiam ser usados para extrair o HMF a partir da fase aquosa, e esse fato promove o interesse de pesquisadores em realizar estudos visando encontrar um solvente tecnicamente e economicamente adequado. Nesse contexto, este trabalho apresenta o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários formados por água + 5-hidroximetilfurfural + 1-pentanol/1-hexanol/1-heptanol à temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica (~0,1 MPa) visando encontrar um solvente com alta efetividade na separação e alta seletividade. Os dados experimentais foram correlacionados usando o modelo NRTL (*Non-Randon-Two-Liquid*) para o coeficiente de atividade (FOLLEGATTI-ROMERO, 2011; GARCÍA-SÁNCHEZ et al., 2012; MELO et al., 2014).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Estudar o equilíbrio líquido-líquido (ELL) para sistemas ternários que se formam nas etapas de reação e separação do processo produtivo do HMF (5-hidroximetilfurfural), particularmente sistemas envolvendo HMF, álcoois e água, assim como correlacionar estes dados de equilíbrio empregando o modelo NRTL.

2.2. Específicos

- Determinar experimentalmente as curvas binodais ou de solubilidade de misturas compostas por: água + HMF + álcool (1-pentanol, 1-hexanol e 1-heptanol) à temperatura de 298,15 K (25° C) e ~0,1 MPa.
- Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternários envolvidos na reação e na separação do HMF do meio reacional aquoso utilizando álcoois como solventes à temperatura de 298,15 K (25° C) e ~0,1 MPa.
- Avaliar os coeficientes de partição e seletividade de álcoois de 5,6 e 7 átomos de carbono (solventes) para extrair HMF a partir da água.
- Avaliar termodinamicamente os dados de equilíbrio líquido-líquido, usando o modelo de coeficiente de atividade (NRTL). Esta avaliação permitirá que os parâmetros obtidos a partir destes modelos sirvam para prever comportamentos em outras condições de temperatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Energia e Biocombustíveis

Atualmente, as necessidades energéticas do planeta são baseadas principalmente nos combustíveis fósseis. As fontes destes combustíveis são finitas, além da sua exploração e consumo estarem causando sérios problemas ambientais, tais como o efeito estufa causado pela queima dos combustíveis e ocasionalmente, graves acidentes, por exemplo, a explosão da plataforma DeepwaterHorizon no Golfo do México em 2010, liderada pela empresa British Petroleum e, no Brasil, a plataforma P-36, na Bacia de Campos em 2001, liberando quantidades enormes de petróleo na natureza. Juntando-se os fatores ecológicos com os financeiros, a procura por fontes alternativas naturais e renováveis tem se intensificado para suprir o constante aumento da demanda energética e de matéria-prima (RODRIGUES, 2011; FIGUEREDO; ALVAREZ; ADAMS, 2018).

Admitindo que a formação dos combustíveis fósseis se dá pela decomposição de matéria orgânica por milhares de anos, é inviável tentar reproduzir a formação desses combustíveis. Ademais, sua extração é incalculavelmente mais rápida do que sua formação, culminando assim no seu desaparecimento da Terra. Mesmo assim, os combustíveis fósseis são a principal fonte de energia do planeta. Do petróleo bruto são extraídos diversos componentes que fazem parte dos combustíveis mais populares: carvão mineral, gás natural, óleo diesel, gasolina, piche, gás de cozinha, etc. Estes são os responsáveis por 70% da energia mundial.

Muitos desses componentes eram descartados na purificação da gasolina por desconhecimento dos seus usos, por exemplo, o gás natural, que anteriormente era queimado na própria plataforma de petróleo, agora é usado como gás de cozinha (GLP). Por conta do exacerbado uso desses combustíveis e valendo-se da lei da oferta e da procura, a cada ano o preço dos combustíveis fósseis aumenta. Visando obter energia elétrica de outras fontes para a humanidade ter independência sobre o combustível fóssil, o Brasil consegue extrair uma boa quantidade de energia limpa, graças ao fator geográfico do país. Investimentos em outros tipos de geração de energia renovável estão sendo feitos, tais como energia solar, eólica, térmica e de fontes biológicas (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

Uma das poucas fontes que tem potencial para atender a estes desafios de sustentabilidade é a biomassa, que aparenta ser a única alternativa viável frente aos recursos

fósseis para a produção de combustíveis de transporte e de produtos químicos, já que é o único material rico em carbono disponível no planeta, além dos fósseis. Em decorrência, tem sido proposto um complexo fabril similar ao de uma refinaria de petróleo e que vem sendo chamado de “biorrefinaria” para produzir produtos químicos e energia a partir de biomassa (RODRIGUES, 2011).

Define-se biocombustíveis aqueles produzidos com fontes renováveis de energia. A energia pode ser extraída de materiais orgânicos e/ou rejeitos industriais (vegetal ou animal). Um ótimo exemplo são os rejeitos das usinas de cana-de-açúcar e mamona (descarte do bagaço da cana e mamona), mas também merecem destaque a lenha, beterraba, óleo de dendê, lixo doméstico e excrementos de animais. Como esses produtos são naturais e não derivam do petróleo, podem ser considerados como redutores do efeito estufa por fazerem parte de um ciclo de reutilização. O consumo de gás carbônico que as plantas usam para fazer fotossíntese é equivalente a quantidade desse gás que é gerada através da queima dos biocombustíveis. Já os gases emitidos de combustíveis fósseis, que estão no subsolo a milhares de anos, não “pertencem” mais ao atual ecossistema, de tal forma que estão sobrecarregando a atmosfera (HIRANO, 1996; HIMMEL et al., 2007).

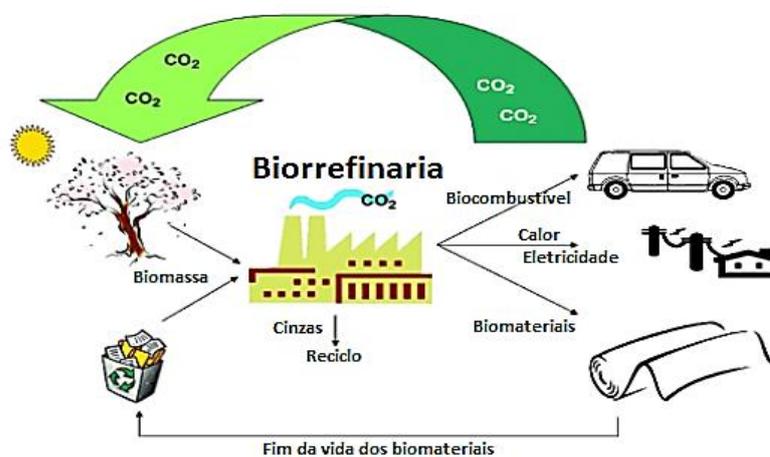
3.2. Biorrefinaria e Compostos Furânicos

Visando evitar a dependência dos combustíveis fósseis, as indústrias estão focando seu investimento em fontes renováveis de energia, tais como as derivadas de biomassa. Esta opção pode ajudar a reduzir o montante de matéria orgânica desprezada. A biomassa é composta por carboidratos, lignina, proteínas, gorduras e numa menor extensão, por várias outras substâncias, tais como vitaminas, terpenos, carotenóides, alcalóides, pigmentos e flavorizantes. Para se processar a biomassa em produtos químicos e combustíveis, é necessário uma biorrefinaria (STÖCKER, 2008).

A biorrefinaria é uma unidade industrial que processa a biomassa em produtos que sejam úteis para indústria e sociedade, tais como produtos químicos e combustíveis. Em suma, ela visa transformar materiais abundantes, que seriam descartados, em um produto útil novamente. Alguns especialistas chegam a afirmar que a biorrefinaria pode ser a chave para a próxima revolução industrial, tendo em vista a importância que ela tem sobre a reutilização de resíduos

e, quebrando alguns paradigmas, de “rejeito industrial” (Figura 1) (BASTOS, 2007; HACKBART, 2007).

Figura 1 – Ciclo do monóxido de carbono com a utilização de biocombustíveis.



Fonte: Stöcker (2008).

Dando vazão a esses fatos, países da União Européia e os Estados Unidos têm programas dedicados a estudar a viabilização da biomassa para transformação em bioetanol e outras matérias-primas para aplicação na pesquisa e desenvolvimento de diversos ramos industriais. Um fato interessante é que, de acordo com a realidade de demanda e produção, o etanol para substituição do petróleo ainda não é uma opção considerável, pois a área de cultivo de cana-de-açúcar ou milho seria demasiada grande para atender toda a população, porém, usando a biomassa para formar o bioetanol, as chances de ser uma tentativa de sucesso é grande, pois reduziria a área de plantio e seria feito com matérias-primas “gratuitas”, ou seja, rejeito industrial. O bioetanol, assim como o biodiesel, é um biocombustível onde a biomassa é processada apenas uma vez (BASTOS, 2007; STÖCKER, 2008).

Os produtos gerados pela biorrefinaria são denominados bioprodutos, os quais podem ser: químicos (adesivos, detergentes, tintas, lubrificantes, ácido, etc.), materiais (fibras, papel, gomas, etc.) ou alimentícios (rações, glúten e etc.) (GHATAK, 2011). Demirbas (2009) e Alvim

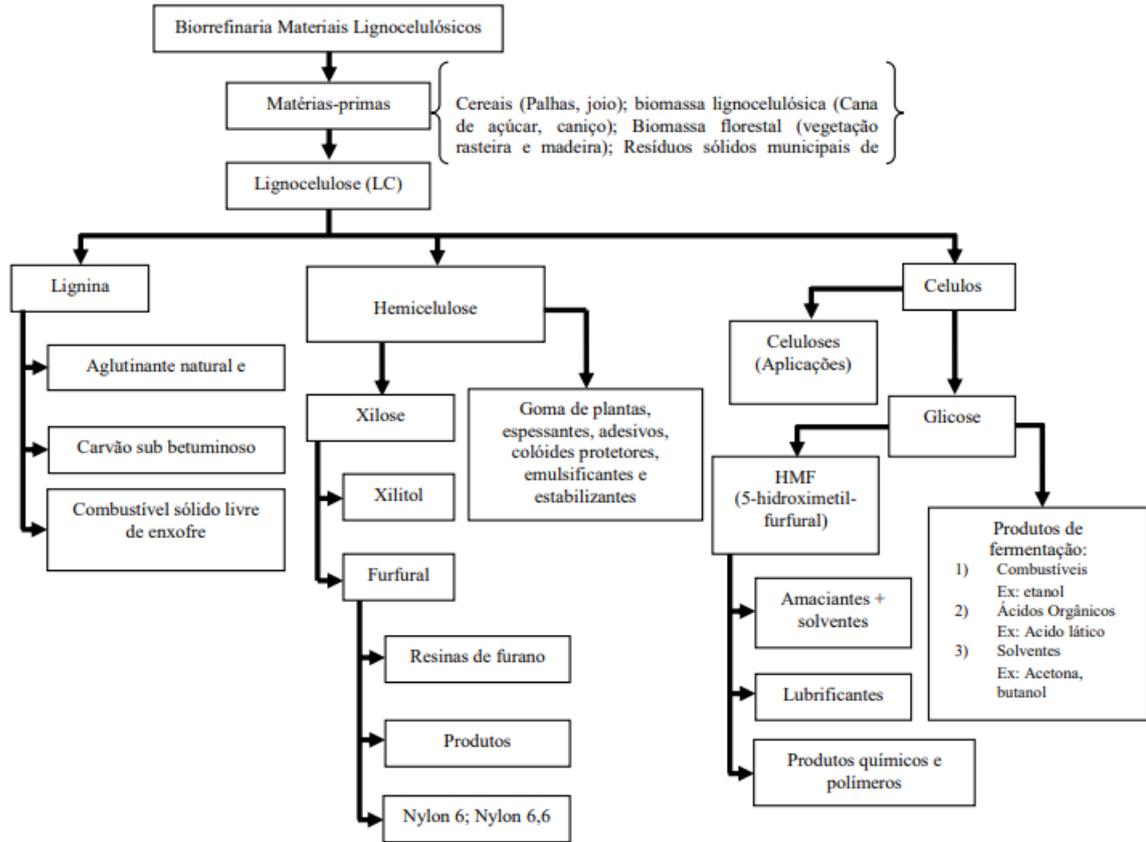
et al. (2014) relatam que o fracionamento da madeira ou biomassa vegetal produz produtos químicos de alto interesse industrial:

- Dissociação dos componentes celulares – Fragmento de lignina + Oligossacarídeos + celulose;
- Hidrólise de celulose (sacarificação) – Glicose;
- Conversão de glicose (fermentação) – Etanol + ácido láctico;
- Degradação química da celulose – Ácido Levulínicos + Xilitol; e
- Degradação química da lignina – Produtos Fenólicos (entre eles, o HMF).

O Departamento Norte–Americano de Energia fez uma listagem com doze compostos que foram considerados “*buildingblocks*” de basebio, ou seja, substâncias baseadas em precursores de biomassa (carboidratos, ligninas, açúcares, gorduras e proteínas) que servem de base para outros produtos químicos e materiais basebio de elevado valor para a indústria química (Figura 2).

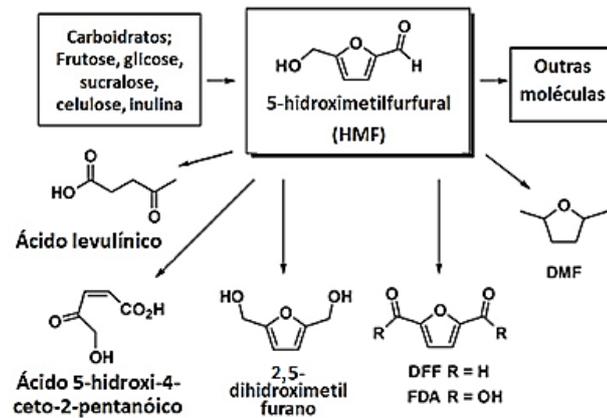
Um dos processos para a produção dos *buildingblocks* é a mudança de propriedades devido a pequenas alterações conformacionais em carboidratos, que são processados em meio ácido para a retirada de grupos funcionais e formação de componentes básicos definidos, tais como os aldeídos furânicos, furfural (F) e 5–hidroximetilfurfural (HMF), que podem ser obtidos através da desidratação catalisada por ácidos a partir do açúcar inulina. O açúcar é convertido por oxidação seletiva em ácido 2,5–dicarboxílicofurano (FDCA), o qual é base para vários outros produtos químicos de alto valor, tais como poli tereftalato de etileno e poli tereftalato de butilo (Figura 3). Já com a redução do HMF, podem ser gerados 2,5–dihidroximetilfurano e 2,5–*bis*(hidroximetila) tetrahidrofurano, dois álcoois extremamente importantes para o desenvolvimento de polímeros basebio (PERVAIZ; CORREA, 2009).

Figura 2 – Organograma de bioprodutos formados nas biorrefinarias.



Fonte: Demirbas (2009).

Figura 3 – Exemplificação de *buildingblocks* utilizando o HMF como modelo.

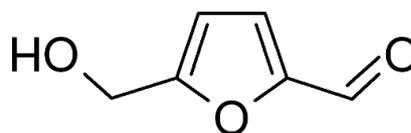


Fonte: Adaptado de Rosatella et al.(2011)

3.3. 5–Hidroximetilfurfural (HMF)

O 5–hidroximetilfurfural ou HMF é uma molécula formada por 6 átomos de carbono, 6 átomos de Hidrogênio e 3 átomos de oxigênio (C₆H₆O₃), tendo como estrutura molecular base um furano (Figura 4). Sua massa molecular é de 126,11 g.mol⁻¹, e possui densidade de 1,29 g.cm⁻³, e baixo ponto de fusão (303 - 307K). O HMF é formado naturalmente através do aquecimento de açúcares, celulose ou carboidratos (oligo– ou mono–sacarídeos). Por essa característica, é usado como parâmetro de qualidade em alimentos, em especial o mel. Uma das maiores preocupações com o mel de abelha é garantir que ele não seja misturado com açúcar derretido, para assim garantir ao consumidor um produto puro (HU et al., 2017).

Figura 4 – Molécula do HMF



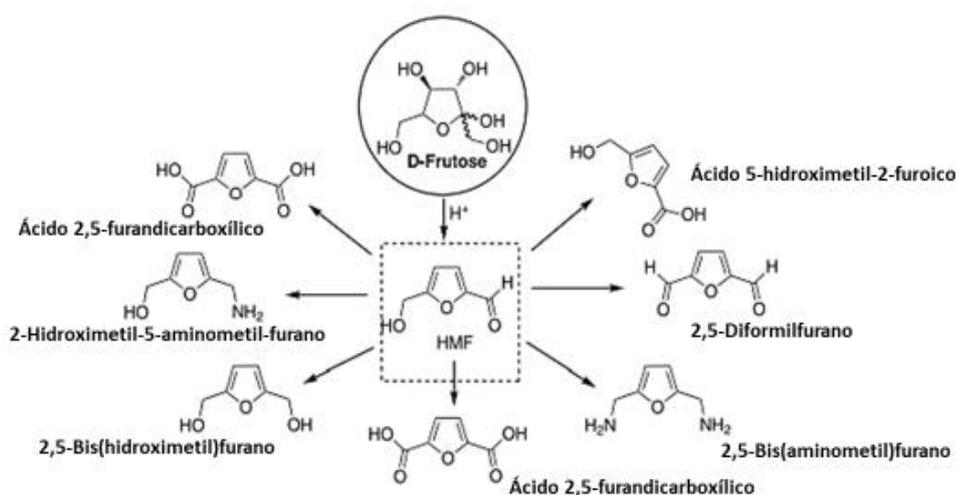
Fonte: Adaptado de Kroenlein et al. (2015)

Este composto está sendo muito visado pelas indústrias e pesquisadores de biocombustíveis, pois ele é um dos principais formadores de diversos outros compostos úteis para produção de combustíveis verdes e substituição de compostos derivados do petróleo, sendo classificado como um bloco de construção (*buildingblock*) (Figura 5). Os blocos de construção propostos são: ácido fumárico, succínico, málico, 2,5–furanodicarboxílico, 3–hidroxipropiônico, aspártico, glucárico, glutâmico, itacônico e levulínico, 3–hidroxibutirolactona glicerol, sorbitol e o xilitol/arabinitol. Alguns estudos já mostram que mais compostos podem ser agregados a essa lista com grande êxito em sua função, como os ácidos cítrico e glucônico e, também, a levoglucosana (MOREAU; BELGACEM; GANDINI, 2004; FERREIRA; SILVA; FERREIRA, 2013).

Derivados de HMF são de extremo interesse industrial, tais como 2,5–dimetilfurano (DMF) e 2–metilfurano (MF), estes, são biocombustíveis. O DMF vem sendo estudado e testado para ser um dos substitutos e/ou integrantes de um novo combustível de fontes

renováveis. Pela sua estrutura não ser solúvel em água, está se mostrando um bom integrante da gasolina, uma vez que o álcool comumente adicionado tem essa incompatibilidade. Ele também tem uma densidade energética maior do que o etanol usado em combustíveis, fazendo com que a sua combustão seja mais explosiva e que gere mais energia. A maior dificuldade da produção de ambos é chegar até o HMF com uma boa quantidade e qualidade (livre de impurezas) e por fim, separá-los dos outros subprodutos do 5-hidroximetilfurfural. Essa barreira na produção tem sido driblada por meios de estudos envolvendo equilíbrio líquido-líquido (ELL) e por meios de líquidos iônicos (DANIEL et al., 2011, 2012; HOU et al., 2017). O primeiro método tem se mostrado mais eficiente pois não forma tantos coprodutos, facilitando assim a extração final (ROSATELLA et al., 2011; ZUO et al., 2017).

Figura 5 – Produtos formados a partir do HMF.



Fonte: Ferreira, Silva e Ferreira (2013).

Entre estes monômeros formados pelo HMF, podemos encontrar o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), que pode ser usado diretamente como substituto do ácido tereftálico na produção de polietileno tereftalato (PET) e polibutileno tereftalato (PBT), polímeros utilizados na fabricação de embalagens e atualmente obtidos a partir de p-xileno, proveniente do petróleo. Estes são apenas alguns exemplos dos compostos furânicos que constituem moléculas promissoras e fundamentais na substituição da química industrial de

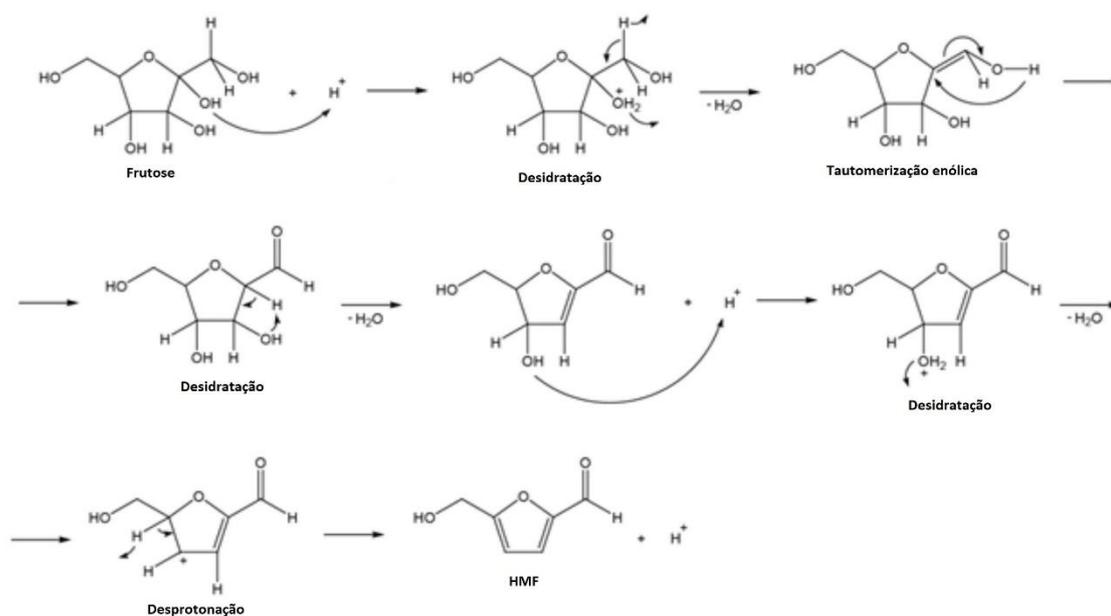
combustíveis fósseis e seus derivados pela química de derivados de carboidratos (KOOPMAN et al., 2010; FERREIRA; SILVA; FERREIRA, 2013; RANOUX et al., 2013; VAN PUTTEN et al., 2013).

Um dos produtos mais importantes da pirólise dos açúcares é o HMF (5-hidroxiacetilfurfural), que é um composto químico de alto interesse na indústria química, mas sua produção é limitada pela sua alta instabilidade. Outro composto fruto da pirólise e que pode gerar o HMF de uma forma de mais fácil extração é o 5-clorometilfurfural (CMF). Esse composto sozinho não é um biocombustível, mas um ótimo precursor para fabricação de HMF, etoximetil-furfural, ácido levulínico, ésterlevulínico, ácido δ -aminolevulínico e 2,5-dimetilfurano (DMF) (JIANG et al., 2016).

3.4. O Processo de Produção do HMF

O HMF é obtido através da retirada de água de oligossacarídeos, como a celulose e glicose da biomassa de origem vegetal, em meio ácido, em um reator bifásico e utilizando solventes com baixo ponto de ebulição (Figura 6).

Figura 6 – Obtenção do HMF através da frutose.



Fonte: Melo et al. (2014).

O HMF também pode ser separado através de sais e mudanças no equilíbrio ácido/base, como no trabalho de Osatiashtiani et al. (2014), em que os autores se valeram do par SO_4/ZrO_2 na fase de extração no reator bifásico, utilizando a conversão do HMF a partir da glicose. Eles afirmam que esses compostos oferecem o balanço ácido-base ideal entre as fases do reator, facilitando assim a isomerização da glicose em frutose e as desidratações subsequentes até chegar no HMF.

Chheda, Román-Leshkov e Dumesic (2007) testaram um reator bifásico modificado com dimetilsulfóxido (DMSO) na fase aquosa e metilisobutilcetona (MIBK) ou diclorometano (DCM) na fase orgânica. A diferença entre esses dois compostos na fase orgânica é que para o uso de MIBK era necessária uma temperatura mais elevada (443,15 K) e o auxílio de ácidos catalíticos, tais como HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4 em pH entre 1,0 e 2,0, ao passo em que com o DCM a temperatura era de 413,15 K e não necessitava de nenhum ácido para completar o processo. Eles identificaram uma preferência do HMF pelo DMSO, aumentando consideravelmente a conversão e seletividade dos açúcares frutose, xilose e glicose em 89%, 91%, e 53%, respectivamente. Com essas condições de reação estipuladas para cada monossacarídeo, a equipe afirma poder reproduzir os resultados obtidos para seus respectivos polissacarídeos, como sucralose, inulina e xilano.

A atual produção do HMF não se mostra convidativa para a maioria das indústrias, pois tem baixo rendimento e um alto custo de produção. Uma das principais causas de não se obter uma boa quantidade de HMF é a grande quantidade de reações e compostos secundários formados e a dificuldade de separar esses compostos do próprio HMF. Isso faz com que tanto o produto perca sua pureza quanto que seja perdida uma parte dele na tentativa de retirar as impurezas. Isso se deve ao fato de que ainda não foram feitos muitos estudos sobre a natureza da solubilidade e afinidade do HMF com outros compostos, em especial os orgânicos, e também não se tem seu perfil termodinâmico completo. Com esses dados em mãos, as indústrias poderiam retirar com mais facilidade as impurezas e além de ter um produto de maior qualidade, obter também maior quantidade. Tais propriedades são, por exemplo, alta afinidade pela água e solventes polares, baixa pressão de vapor (387–389K/0,0001 MPa), baixo ponto de fusão (303–307 K) e instabilidade térmica e química que tornam o seu isolamento, a partir da mistura reacional, uma questão muito importante.

Por todas estas razões, é necessário estudar o equilíbrio de fases das misturas envolvidas nas etapas de reação e separação do processo de produção do HMF. Uma das formas de fazer essa estimativa é usando o equilíbrio líquido-líquido (ELL) e a modelagem termodinâmica dos dados através do modelo *Non-Randon-Two-Liquid* (NRTL) para avaliar a afinidade do HMF com outros solventes (FOLLEGATTI-ROMERO, 2011; GARCÍA-SÁNCHEZ et al., 2012; MELO et al., 2014; HU et al., 2017).

3.5. Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

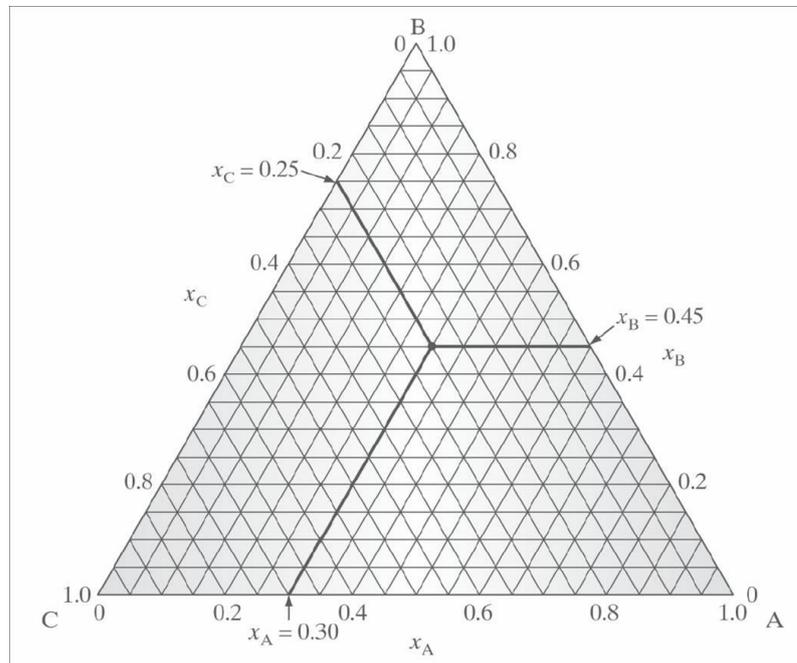
Alguns líquidos ao se misturarem de forma binária, e a depender da temperatura, pressão (relevante apenas a altos valores) e concentração de cada um, não são miscíveis, ou seja, formam uma mistura heterogênea. Tal efeito acontece porque, naquela condição, o estado bifásico é mais estável do que o monofásico. Quando as fases entram em equilíbrio, a condição é chamada de equilíbrio líquido-líquido, e é fundamental na aplicação de separação de misturas (HACKBART, 2007).

A destilação é um processo que se pode fazer um paralelo a esse. Eles diferem no sentido em que o segundo modelo usa o calor como fator determinante para a separação, já o ELL se utiliza da interação entre as moléculas. A junção desses dois modelos vem ajudando a caracterizar vários compostos e a recircular reagentes químicos para o início do sistema a fim de ser usado novamente. No entanto, o ELL tem algumas vantagens sobre a destilação, dentre elas, compostos com ponto de ebulição parecidos não correm o risco de evaporarem juntos e como não precisa exatamente de aquecimento, pode ser usado com substâncias sensíveis ao calor sem danificá-las. Porém, o ELL precisa ter mais um passo de separação: retirar o produto da solução de separação. Isso pode acarretar em mais gastos de reagentes e energéticos (GOMIS-YAGÜES, RUÍZ-BEVIÁ, RAMOS-NOFUENTES, 1998; CHUNTANAPUM et al., 2008; SMOLANDER et al., 2008; MÜLLER et al., 2012).

No ELL é comumente utilizado o diagrama ternário triangular para fazer a correlação entre os componentes, e assim verificar qual seria o sistema ideal. Para tal, a Figura 7 exemplifica como é a maneira correta de fazer a leitura. Os componentes puros A, B e C têm suas linhas determinadas pelo número 1.0 da escala, ou seja, têm sua correspondência no

sentido horário do triângulo equilátero (ÖZMEN; ÇEHRELI; DRAMUR, 2005; SANDLER, 2006).

Figura 7 – Demonstração de leitura de triângulo equilátero (diagrama ternário).



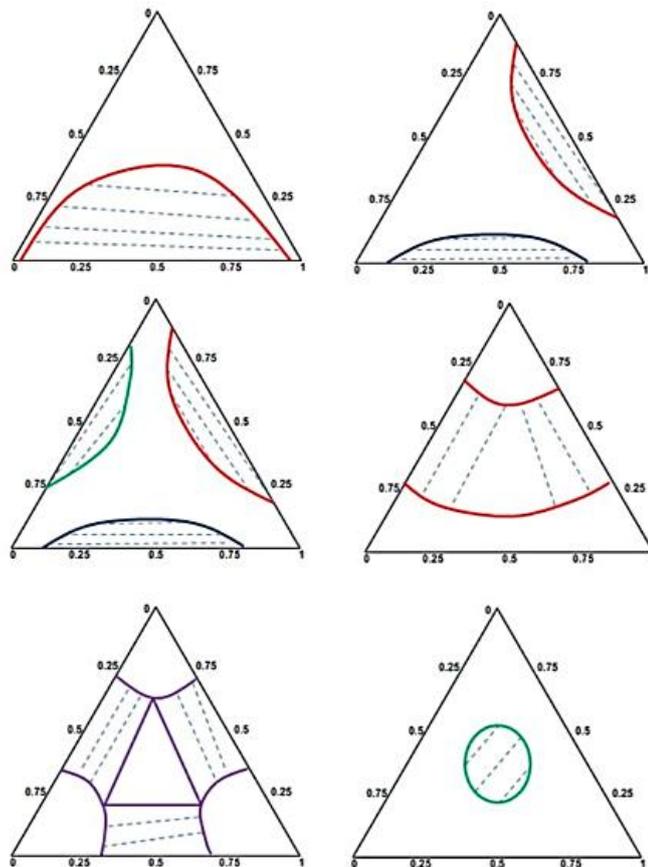
Fonte: Sandler (2006)

No ELL não é interessante que a mistura seja homogênea e estável, para que ela possa ser feita de maneira efetiva, a melhor condição é que ela seja heterogênea e instável. Um dos meios de prever o comportamento da mistura, é traçar a curva binodal ou curva de solubilidade.

Esta, por sua parte pode apresentar vários perfis diferentes (Figura 8), mas, como regra, a mistura é homogênea fora dos limites da mesma e heterogênea dentro da sua área. Quanto maior a área da curva binodal, mais interessante a mistura é para aplicar o ELL como forma de separação de compostos. Quando a curva é muito restrita, é inviável aplicar esse método. Ou parte-se para uma nova condição (outra temperatura, pressão, etc.), ou novos componentes (TREYBAL, 1951; ARCE; RODRÍGUEZ; SOTO, 2004; HACKBART, 2007; GONZÁLEZ; REINA, 2014).

Dados de equilíbrio líquido-líquido foram amplamente estudados desde muitos anos atrás e seus resultados continuam concisos e reprodutíveis mesmo com alterações na metodologia usada. Um exemplo é o experimento de Stephenson e Stuart (1986), que estudaram misturas binárias entre água e álcoois ou ésteres e conseguiram traçar um perfil de solubilidade entre as misturas e Dalmolin et al.(2017) obtiveram dados equilíbrio do sistema composto por HMF + álcoois + água a 298,15 K partindo dos resultados de Stephenson e Stuart (STEPHENSON; STUART, 1986).

Figura 8 – Tipos de curva binodal.



Fonte: Gonzales e Reina (2014).

3.6.1. Linhas de Amarração (tie-lines)

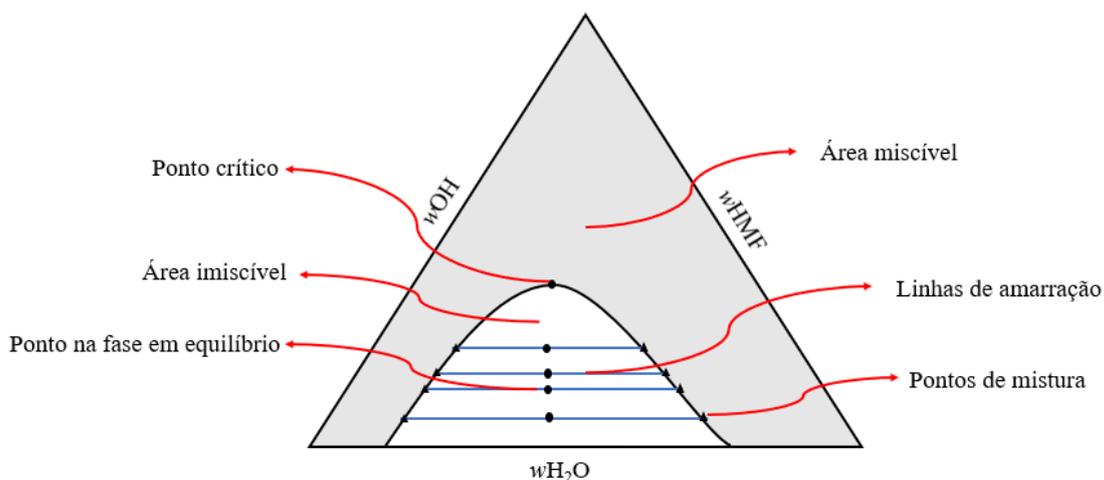
Para determinar a composição e comportamento de cada fase de uma mistura heterogênea, é recomendável determinar as linhas de amarração ou *tie-lines*. Sua principal função é indicar em qual das fases o soluto é mais solúvel. Para tal, indica-se ter a curva binodal traçada, e, a partir dos pontos de turbidez, prever os pontos que poderão ser testados para as linhas de amarração. A Figura 9 mostra os pontos principais a serem analisados e a Figura 10 exemplifica um gráfico utilizando um sistema real composto por metil isobutil cetona (MIK) + acetona (A) + água (W) a 298,15 K (BACHMAN, 1940; HESPANHOL et al., 2006).

O ponto crítico, representado na Figura 10 pelo ponto *P*, é a última possibilidade de formação de duas fases em equilíbrio, onde a curva formada pelas composições da fase refinado e a curva formada pelas composições da fase extrato, se encontram, e a partir daí e alinhados com o ponto crítico, são estimados os pontos médios (pontos na fase em equilíbrio ou pontos de mistura). Assim como nas curvas binodais, para expressar no diagrama os pontos da fase extrato e refinado, utiliza-se a fração mássica (w_i) através das Equações 1 e 2.

$$(w_c)_R = \frac{C}{A+B+C} \quad (1)$$

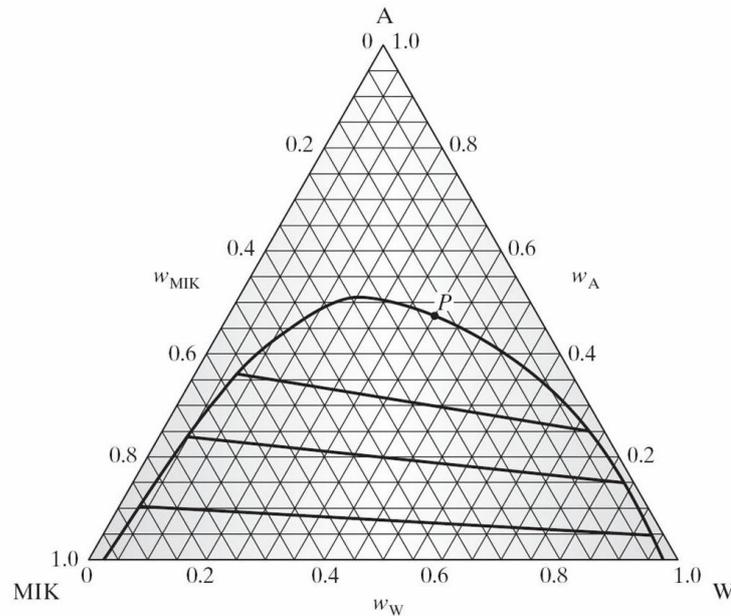
$$(w_c)_E = \frac{C}{A+B+C} \quad (2)$$

Figura 9 – Principais pontos de um gráfico triplo.



Fonte: arquivo pessoal.

Figura 10 – Diagrama ternário: metil isobutil cetona (MIK) + acetona (A) + água(W)



Fonte: Sandler (2006).

3.6. Fundamentos Termodinâmicos

3.6.1. Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido

Para um sistema em equilíbrio entre suas fases, considera-se suas propriedades termodinâmicas extensivas, são elas: energia de Helmholtz (A), entalpia (H), energia de Gibbs (G) e energia interna (U), somadas às propriedades intensivas de pressão (P), temperatura (T) e potencial químico (μ), as quais devem ser iguais entre si (SANDLER, 2006). Ou seja, esses potenciais dos elementos envolvidos na mistura seguem a Equação 3:

$$P_1, T_1, \mu_1^I = P_2, T_2, \mu_2^{II} = P_n, T_n, \mu_n^I \quad (3)$$

Onde n (subscrito) representa os componentes da mistura em equilíbrio e i (sobrescrito) as fases em equilíbrio. Por definição, o potencial químico é a quantidade de energia interna relacionada com o número de mols da substância, considerando-se uma fase líquida em

equilíbrio termodinâmico com outra fase líquida a partir da igualdade de potenciais químicos, como expressa na Equação 4.

$$\mu_n^{i1} = \mu_n^{i2} \quad (4)$$

Em que: μ_n^{i1} é o componente n na fase líquida 1

μ_n^{i2} é o componente n na fase líquida 2

Porém, esta definição é considerada abstrata, preferindo-se então utilizar funções auxiliares por serem mais palpáveis aos cálculos, tal qual a fugacidade (f). De uma forma geral, o equilíbrio de fases líquido-líquido (ELL) é 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; esta condição é representada pela Equação 5. Para o ELL em um sistema de n espécies e T e P uniformes, denotam-se as fases líquidas através de sobrescrito $i1$ e $i2$, e escreve-se o critério de equilíbrio:

$$\mu_{n,0}^{i1} = \mu_{n,0}^{i2} \Rightarrow f_n^{i1} = f_n^{i2} \quad (5)$$

Concluindo-se então que no estado de equilíbrio, a fugacidade de todos os elementos envolvidos é igual.

3.6.2. Equação NRTL

Muitas expressões semi-empíricas têm sido propostas na literatura para relacionar a energia livre de Gibbs em excesso à composição da mistura e temperatura. Os principais modelos para coeficiente de atividade baseiam-se na seguinte concepção: no interior de uma solução líquida, composições locais diferentes da composição global da mistura são responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

A descrição exata do equilíbrio líquido-líquido (ELL) e dados de solubilidade de sistemas multicomponentes é a chave para a projeção e simulação de um processo de produção. As duas abordagens mais populares usadas para o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas

multicomponentes são os modelos de energia de Gibbs em excesso (G^E) e as equações de estado (EoS).

Adotando-se o modelo NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*), que se baseia na energia de Gibbs em excesso, utilizaremos aqui a abordagem de coeficiente de atividade $\gamma - \gamma$. Este modelo foi proposto por Renon e Prausnitz (1968), que considera que a composição do sistema nas vizinhanças é afetada pelas forças intermoleculares. O modelo NRTL não é indicado para sistemas ideais ou moderadamente ideais, porém, se sobressai na representação dos dados experimentais quando aplicado em modelos não ideais e misturas multicomponentes. Ele dispõe de três parâmetros que podem ser adaptados para cada par de componente do sistema, essa característica é importante sobre o modelo UNIQUAC (*UNIversalQUAsiChemical*) proposto por Abrams e Prausnitz (1975), que se utiliza de apenas dois parâmetros variáveis (STRAGEVITCH; D'ÁVILA, 1997; RENON; PRAUSNITZ, 1968; SANDLER, 2006).

Faz-se a ressalva que o modelo NRTL foi idealizado para utilizar dados de fração molar, porém adaptações foram feitas para que também pudesse ser usado com a fração mássica. Desta forma, os cálculos são simplificados quando se utiliza componentes de massas moleculares muito distintas. Sendo assim, o modelo NRTL com o coeficiente de atividade expresso em fração mássica para sistemas multicomponentes assume a seguinte forma da Equação 6:

$$\gamma_i^w = \frac{\frac{\sum_{j=i}^k \frac{\tau_{ji} * G_{ji} * w_j}{M_j}}{\sum_{j=i}^k \frac{G_{ji} * w_j}{M_j}} + \sum_{j=i}^k \left[\frac{w_j * G_{ij}}{M_j * \sum_{k=i}^k \frac{G_{kj} * w_k}{M_k}} * \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=i}^k \frac{\tau_{kj} * G_{kj} * w_k}{M_k}}{\sum_{k=i}^k \frac{G_{kj} * w_k}{M_k}} \right) \right]}{\bar{M}_i * \sum_{j=i}^k \frac{w_j}{M_j}} \quad (6)$$

Sendo as funções:

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{R * T}$$

$$\frac{(g_{ij} - g_{jj})}{R} = A_{0,ij} + A_{1,ij} * T$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} * \tau_{ij})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

E as variáveis:

γ_i^w → coeficiente de atividade do composto i ;

w_i → fração mássica do componente i ;

\bar{M}_i → massa molar do componente i ;

$(g_{ij} - g_{jj})$ e $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ → interações energéticas moleculares entre os componentes i e j ;

$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ → parâmetro de não randomicidade da mistura;

T → temperatura absoluta;

$A_{0,ij}$, $A_{0,ji}$, $A_{1,ij}$ e $A_{1,ji}$ → parâmetros de interação energética entre os componentes i e j ajustáveis pelo programa computacional.

O parâmetro α_{ij} , está relacionado com a não-aleatoriedade da solução, ou seja, ela não se distribui de forma uniforme, mas sim por uma métrica ditada pela sua posição. Já quando a mistura é aleatória, α_{ij} é igual a zero.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol e HMF. Todos os reagentes foram comprados na empresa Sigma-Aldrich® (USA) e de pureza $\geq 98\%$. Os álcoois foram armazenados em temperatura ambiente, já o HMF, na geladeira a aproximadamente 302,15 K. Os reagentes não receberam tratamento extra para os experimentos. Os índices de refração dos reagentes foram determinados usando um refratômetro digital Schmidt + Haensch (modelo ATR-F, precisão de $\pm 0,00002$, Suíça) e logo comparadas com a literatura como mostrada na Tabela 1.

Os desvios relativos (*DR*) entre os índices de refração (*n*) experimentais e os encontrados na literatura são mostrados na Tabela 1. Como pode ser observado, a maioria dos desvios estão na faixa de 0,004 a 0,064% e o desvio relativo absoluto médio foi de 0,023%, o qual indica a boa qualidade das medidas experimentais deste trabalho.

Tabela 1 – Propriedades dos reagentes a 298,15 K e pressão atmosférica (~ 0,1 MPa).

Reagente	Fração Mássica da Pureza ^a	\bar{M} (g·mol ⁻¹)	<i>n</i>		<i>DR</i> (%) ^d
			Exp.	Lit.	
Água		18,00	1,3325	1,3325 ^b	
HMF	0,995	126,11			
1-pentanol	0,995	88,15	1,4071	1,4078 ^b 1,4080 ^c	0,052 0,064
1-hexanol	0,985	102,17	1,4160	1,4160 ^b 1,4159 ^c	0,002 0,006
1-hepanol	0,980	116,20	1,4223	1,4224 ^b 1,4222 ^c	0,009 0,004

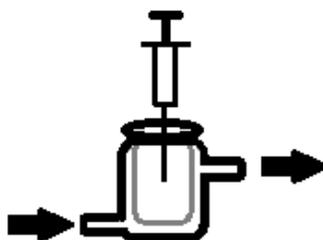
^aPureza fornecida pela fabricante Sigma-Aldrich (método de análises: cromatografia gasosa); ^bDOMINGUES et al., (2013); ^cPAZ ANDRADE et al., 2000); ^d*DR* é o desvio relativo calculado por $RD(\%) = 100 \cdot |n_{exp} - n_{lit}|/n_{exp}$

A incerteza combinada para o índice de refração do 1-pentanol (0,995 de pureza) foi de 0,0041 (incerteza padrão combinada) ou 0,29% (incerteza relativa), enquanto que para 1-heptanol (0,98 de pureza) foi 0,0168 (incerteza padrão combinada) ou 1,18% (incerteza relativa), indicando que, a maior contribuição para as incertezas de medida do índice de refração experimental pode ser atribuída a impurezas apresentadas na amostra, conforme relatado por Chirico et al. (2013) para medidas de densidades.

4.2. Construção das Curvas Binodais

Para a construção das curvas binodais foram utilizadas células de equilíbrio de vidro encamisadas, capacidade de 20 ml, vedadas, com tampa de material polimérico (Figura 11). O experimento foi montado ligando-se a parte inferior da célula de equilíbrio ao banho termostático ColeParmer (modelo Polystat, precisão de $\pm 0,01$ K, USA), comum a mangueira de silicone para entrada de água e, na sua parte superior, outra mangueira para recirculação da água para o banho. A célula de equilíbrio foi colocada sobre um agitador magnético da Fisatom[®] para homogeneização da mistura com auxílio de uma barra magnética encapsulada em material polimérico.

Figura 11 – Esquema da célula de equilíbrio.



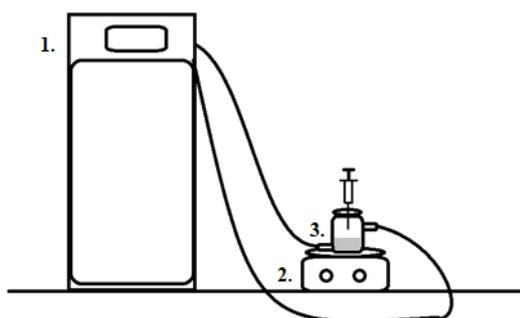
Fonte: arquivo pessoal.

As curvas binodais ou curvas de solubilidade dos sistemas envolvendo HMF, álcoois e água foram determinadas pelo método *decloud point* ou de gotejamento, descrito por Follegatti-Romero et al. (2012) e Lanza et al. (2008). A variação visual na mistura ternária (de aspecto límpido para turvo) corresponde à mudança de fase homogênea (uma fase) para o início da

formação heterogênea (duas fases) em equilíbrio no sistema. Esta mudança significa que a composição da solução ternária coincide com um ponto da curva de equilíbrio (LOPES et al., 2008).

O método consiste em adicionar quantidades mássicas conhecidas de água e HMF ou álcool e HMF na célula de equilíbrio formando assim uma mistura binária, uma balança Shimadzu (modelo ATX224, precisão $\pm 0000,1$ g, Japão) foi usada para a pesagem de cada componente da mistura. Na sequência, a célula foi levada para ser conectada ao banho termostático à temperatura de 298,15 K e agitação magnética constante (Figura 12: 1 – Banho termostático; 2 – Agitador magnético; 3 – Célula de equilíbrio com a seringa acoplada) por 10 min para uniformizar a temperatura da mistura. Dependendo da mistura inicial, água ou álcool foi adicionado lentamente à mistura binária através do orifício da tampa da célula até o aparecimento da turbidez (*cloud point*) (ZAFARANI–MOATTAR; SADEGHI; HAMIDI, 2004; DOMINGUES et al., 2013).

Figura 12 – Esquema da montagem experimental



Fonte: arquivo pessoal.

Em seguida, as misturas eram mantidas em observação por 5 minutos até a estabilização e então, com as massas de cada componente, foram determinadas as composições resultando em um ponto da curva binodal (LETCHER; SISWANA, 1992). O índice de refração foi determinado para cada ponto da curva de solubilidade, a partir de amostras colhidas em triplicata. Através do método indireto descrito por Domingues et al.(2013), plotou-se um diagrama da propriedade física determinada *versus* a fração mássica de cada componente do

sistema. Assim, com os dados distribuídos, obteve-se a curva de calibração correspondente, que foi ajustada por polinômios segundo grau, conforme Equação 7. Posteriormente, de posse dessa correlação, foram determinadas as composições das fases das linhas de amarração dos sistemas estudados a 298,15 K.

$$\theta = P_0 + P_1 * w_1 + P_2 * w_2 + P_3 * w_1^2 + P_4 * w_2^2 + P_5 * w_1 * w_2 \quad (7)$$

Onde: θ → índice de refração (n)

P_i ($i = 0$ a 5) → parâmetros de regressão calculados no *software*Statistica®

w_1 a fração mássica da água e w_2 a fração mássica do HMF

4.3. Determinação das Linhas de Amarração (*tie-lines*)

Para determinar as linhas de amarração de sistemas ternários envolvendo HMF, álcoois e água, foram escolhidos pontos dentro das curvas binodais e quantidades conhecidas de cada componente foram pesadas numa balança analítica e adicionadas diretamente em frascos de vidro com tampa e septo de 7 ml (*vials* de cromatografia), seguindo o mesmo procedimento descrito por Dalmolin et al. (2017) e Follegatti–Romero et al. (2012b). O frasco contendo a mistura ternária foi mantido sob intensa agitação durante 5 minutos, usando um agitador de tubo de ensaio (agitador vortex). O tempo de repouso foi estudado minuciosamente, sendo testados 48h, 24 h, 12 h, 08 h, 06 h e 04 h. O estudo resultou que não havia diferença significativa dos resultados obtidos entre as medições, logo, o tempo de 04 h foi adotado para viabilizar ao máximo o experimento. As amostras foram mantidas em repouso durante 04 h à temperatura constante (298,15 K), tempo suficiente para visualizar duas fases límpidas em equilíbrio. Busca-se que a interface entre as fases formadas fique localizada aproximadamente no centro da célula, permitindo assim a retirada das amostras das fases com quantidades suficientes para as análises, como mostrado na Figura 13.

De tal forma, uma amostra de cada fase em equilíbrio foi coletada e o índice de refração foi determinado, em triplicata. Os dados obtidos foram substituídos na equação da curva de calibração determinando-se a composição do HMF. O conteúdo de água de cada fase foi determinado através de titulação utilizando um titulador Karl Fischer (modelo 756KF, Metrohm

SA, Suíça). A fração mássica do álcool foi calculada pela diferença dos outros dois componentes.

Figura 13 – Amostras do 1-hexanolem equilíbrio



Fonte: arquivo pessoal.

Também foi determinado o coeficiente de distribuição (k), o qual está representado pela Equação 8. Este coeficiente é a razão entre as composições do componente i na FO (fase orgânica) e do componente i na FA (fase aquosa). O coeficiente de seletividade (S), está representado pela Equação 9, seguindo o mesmo procedimento publicado por Briggs e Comings (1943), Letcher e Siswana (1992) e De Oliveira e Aznar (DE OLIVEIRA; AZNAR, 2010). Tais coeficientes são importantes na escolha do solvente para o processo, e também podem ser observados diretamente nos diagramas de fases através das inclinações das linhas de amarração.

$$k = \frac{w_i^{FO}}{w_i^{FA}} \quad (8)$$

$$S = \frac{\frac{w_i^{FO}}{w_i^{FA}}}{\frac{w_j^{FO}}{w_j^{FA}}} \quad (9)$$

4.4. Cálculo dos Desvios no Balanço de Massa

Uma forma de avaliar a qualidade e precisão dos resultados dos experimentos de equilíbrio de fases é a determinação de desvios do balanço de massa. O mesmo consiste em calcular as massas das duas fases líquidas formadas e comparar a sua soma ao valor real da massa total utilizada no experimento, fornecendo um desvio relativo para cada ponto de mistura global em estudo. Neste trabalho, o procedimento desenvolvido por Marcilla, Ruiz e Garcia (1995) e adaptado por Rodrigues et al. (2004) foi utilizado. De acordo com o procedimento proposto, n balanços de componentes independentes podem ser escritos, com i sendo cada componente do sistema, de acordo com a Equação 10.

$$m^{CG} w_i^{CG} = m^{FA} w_i^{FA} + m^{FS} w_i^{FS} \quad (10)$$

em que:

m^{CG} : massa de mistura inicial (composição global);

m^{FA} e m^{FS} : massas das fases aquosa e solvente, respectivamente;

w_i^{CG} : fração mássica do componente i na mistura inicial;

w_i^{FA} e w_i^{FS} : frações mássicas do componente i nas fases aquosa e solvente, respectivamente.

Com as n equações é possível calcular os valores das massas das fases por um ajuste de mínimos quadrados, a partir das composições experimentais das fases e das massas dos componentes de entrada na mistura global inicial adicionada ao *vial*.

Rodrigues et al. (2004) descreve que para m , a matriz formada pelos valores de w_i^{CG} , B é a matriz transformada (formada pelos valores de w_i^{FA} e w_i^{FS}), e P é a matriz formada pelas quantidades de cada fase (m^{FA} e m^{FS}), os sistemas prévios podem ser escritos como:

$$M = B \cdot P \quad (11)$$

De tal forma, a Equação 11 pode ser reescrita como:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (12)$$

em que B^T é a matriz transposta de B e $(B^T B)^{-1}$ é a matriz inversa de $B^T B$,

Os valores de m^{FA} e m^{FS} , (matriz P), os quais minimizam os erros dos sistemas prévios, podem assim ser calculados. E por consequência, os desvios entre a soma ($m^{FA} + m^{FS}$) são comparados ao m^{CG} para estimar um desvio relativo de balanço de massa global, calculado como:

$$\delta(\%) = \frac{|m^{CG} - (m^{FA} + m^{FS})|}{m^{CG}} \times 100 \quad (13)$$

O procedimento permite o cálculo do desvio relativo no balanço de massa de cada componente (δ_i) e também o cálculo do desvio relativo para cada componente i em cada *tieline* N , através da Equação 14:

$$\delta_{i,N}(\%) = \frac{|m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG} - (m_N^{FA} \cdot w_{i,N}^{FA} + m_N^{FS} \cdot w_{i,N}^{FS})|}{m_N^{CG} \cdot w_{i,N}^{CG}} \times 100 \quad (14)$$

Sendo $w_{i,N}^{CG}$ a fração mássica do componente i associado à massa da composição global m_N^{CG} , obtidos por gravimetria, m_N^{FA} e m_N^{FS} respectivamente, as massas da fase aquosa e solvente. Já $w_{i,N}^{FA}$ e $w_{i,N}^{FS}$ são as frações mássicas do componente i nas fases aquosa e solvente, respectivamente, determinadas experimentalmente.

4.5. Incertezas das Medições experimentais

As incertezas-padrão combinadas (u_c) para o índice de refração dos compostos puros e das misturas do equilíbrio de fases foram calculadas de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza na Medição (GUM) (JCGM, 2008) e Eurachem (ELLISON et al., 2003). As equações para a avaliação da incerteza padrão combinada das medidas de índice de refração, curva binodal e linhas de amarração (considerando a pureza dos reagentes, a precisão dos equipamentos e a propagação das incertezas das variáveis e restrições) para os dados de equilíbrio líquido-líquido são fornecidas a seguir.

4.5.1. Incertezas das medições de índice de refração

A incerteza padrão combinada das medições de índice de refração dos compostos puros, $u_c(n_i)$, foi determinada incluindo três fontes de incerteza: a pureza do reagente (u_{P_i}), o desvio padrão para as medições em triplicadas ($u_{\bar{n}_j}$) e o erro da calibração do refratômetro (ATR-F) utilizado (u_{n_r}). Assim, as incertezas foram calculadas usando as seguintes equações:

$$u_c(n_i) = n_i \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{P_i}}{P_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{\bar{n}_j}}{n_i}\right)^2 + \left(\frac{u_{n_r}}{n_i}\right)^2} \quad (15)$$

$$u_{P_i} = \frac{1 - P_i}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

$$u_{\bar{n}_j} = S_{\bar{n}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{j-1} \sum_{j=1}^j (n_j - \bar{n})^2}{j}} \quad (17)$$

$$u_{n_r} = \frac{0,00002}{\sqrt{3}} \quad (18)$$

onde os subscritos i representam os álcoois estudados, e os j os resultados da j -ésima medição.

4.5.2. Incerteza da curva binodal

Os pontos de névoa foram determinados por pesagem e apresentados aqui com base na fração molar, utilizando as equações 19 a 22:

$$x_1 = \frac{\frac{w_1}{M_1}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} + \frac{w_3}{M_3}} = \frac{\frac{w_1}{M_1}}{w_1 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right) + (1 - w_2) \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)} \quad (19)$$

$$x_2 = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{w_1 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right) + (1 - w_2) \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)} \quad (20)$$

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (21)$$

$$w_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (22)$$

onde x , w , M , e m representam a fração molar, fração mássica, massa molar e massa pesada, respectivamente; os subscritos i , representam os componentes: 1, 2 e 3. Desta forma, a incerteza para cada x_i pode ser calculada pela propagação de erro usando as equações 23 a 25:

$$u_c(x_1) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial w_1}\right)^2 u_{w_1}^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial w_2}\right)^2 u_{w_2}^2} \quad (23)$$

$$u_c(x_2) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_2}{\partial w_1}\right)^2 u_{w_1}^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial w_2}\right)^2 u_{w_2}^2} \quad (24)$$

$$u_c(x_3) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)^2 u_{x_1}^2 + \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)^2 u_{x_2}^2} \quad (25)$$

Onde os termos entre parênteses são as derivadas parciais a serem avaliadas nas equações 26 a 30. Estas derivadas são calculadas por:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial w_1}\right) = \frac{\frac{(1-w_2)}{M_1} \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)}{\left[w_1 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right) + (1-w_2) \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)\right]^2} \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial w_2}\right) = \frac{\frac{w_1}{M_1} \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)}{\left[w_1 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right) + (1-w_2) \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)\right]^2} \quad (27)$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial w_1}\right) = \frac{-\frac{w_2}{M_2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)}{\left[w_1 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right) + (1-w_2) \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)\right]^2} \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial w_2}\right) = \frac{\frac{w_1}{M_2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right) + \frac{1}{M_2} \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)}{\left[w_1 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right) + (1 - w_2) \left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_3}\right)\right]^2} \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right) = \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right) = -1 \quad (30)$$

A incerteza combinada para w_2 foi calculada pelas equações 31 ($i = 1$ ou 2) e 32:

$$u_c(w_i) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_i}{\partial m_1}\right)^2 u_{m_1}^2 + \left(\frac{\partial w_i}{\partial m_2}\right)^2 u_{m_2}^2 + \left(\frac{\partial w_i}{\partial m_3}\right)^2 u_{m_3}^2} \quad (31)$$

$$u_c(w_3) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_3}{\partial w_1}\right)^2 u_{w_1}^2 + \left(\frac{\partial w_3}{\partial w_2}\right)^2 u_{w_2}^2} \quad (32)$$

onde, para $i = 1$ (água):

$$\left(\frac{\partial w_1}{\partial m_1}\right) = \frac{m_2 + m_3}{(m_1 + m_2 + m_3)^2} \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial w_1}{\partial m_2}\right) = \left(\frac{\partial w_1}{\partial m_3}\right) = \frac{m_1}{(m_1 + m_2 + m_3)^2} \quad (34)$$

for $i = 2$ (HMF):

$$\left(\frac{\partial w_2}{\partial m_2}\right) = \frac{m_1 + m_3}{(m_1 + m_2 + m_3)^2} \quad (35)$$

$$\left(\frac{\partial w_2}{\partial m_1}\right) = \left(\frac{\partial w_2}{\partial m_3}\right) = \frac{m_2}{(m_1 + m_2 + m_3)^2} \quad (36)$$

A incerteza padrão da *massa pesada* é dada pela contribuição da linearidade da balança, e é calculada assumindo uma distribuição triangular de acordo com:

$$u_{m_i} = \frac{0,0001g}{\sqrt{3}} \quad (37)$$

A incerteza de massa adicionada por titulação é calculada pelas equações 38 e 39:

$$u_{m_i} = \sqrt{u_{m_i,drop}^2 + u_{m_i,added}^2} \quad (38)$$

$$u_{m_i,drop} = \frac{m_i, drop}{2} \quad (39)$$

4.5.3. Incerteza das linhas de amarração

A incerteza combinada para w_1 (fração mássica da água determinada por titulação Karl Fischer, *KF*) foi calculada de acordo com seguinte equação geral:

$$u_c(w_1) = w_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{P_1}}{P_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{w_j}}{w_1}\right)^2 + \left(\frac{u_{KF}}{w_1}\right)^2} \quad (40)$$

As incertezas devido às medições em triplicadas da fração mássica da água de acordo com:

$$u_{w_j} = \sqrt{\frac{\frac{1}{j-1} \sum_{j=1}^j (w_j - \bar{w})^2}{j}} \quad (41)$$

onde j é o resultado da j -ésima medida.

E as incertezas devido à contribuição da linearidade do equipamento:

$$u_{KF} = \frac{0,001}{\sqrt{3}} \quad (42)$$

Para o caso da incerteza de w_2 = fração mássica do HMF. A dependência das medições de índice de refração foi obtida a partir das curvas de calibração usadas para ajustar os pontos de névoa. A incerteza combinada para w_2 foi obtida inserindo a média de três medições do índice de refração (n) na expressão:

$$n = n_0 + n_1 w_1 + n_2 w_1^2 + n_3 w_2 + n_4 w_2^2 + n_5 w_1 w_2 \quad (43)$$

resolvendo o sistema numericamente com software Mathematica® 11.0. A equação 44 foi usada para avaliar os valores de incerteza para o HMF:

$$w_2 = \frac{-b_{w_2} \pm \sqrt{b_{w_2}^2 - 4a_{w_2}c_{w_2}}}{2a_{w_2}} \quad (44)$$

onde:

$$a_{w_2} = n_4 \quad (45)$$

$$b_{w_2} = n_3 + n_5 w_1 \quad (46)$$

$$c_{w_2} = -n + n_0 + n_1 w_1 + n_2 w_1^2 \quad (47)$$

Nas equações 45 ao 47, n_i ($i = 0...5$) são parâmetros correlacionados a partir da curva binodal. Assim a incerteza combinada para w_2 (equação 48) pode ser calculada de acordo com:

$$u_c(w_2) = \sqrt{\left(\frac{\partial w_2}{\partial n}\right)^2 u_c(n)^2 + \left(\frac{\partial w_2}{\partial w_1}\right)^2 u_c(w_1)^2} \quad (48)$$

$$\left(\frac{\delta w_2}{\delta n}\right) = \pm \frac{1}{\sqrt{b_{w_2}^2 - 4a_{w_2}c_{w_2}}} \quad (49)$$

$$u_c(n) = n_j \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{P_2}}{P_2}\right)^2 + \left(\frac{u_{\bar{n}_j}}{n_j}\right)^2} \quad (50)$$

$$\left(\frac{\delta w_2}{\delta w_1}\right) = \frac{-n_5 + \frac{-4a_{w_2}(n_1+2n_2w_1)+2n_5b_{w_2}}{2\sqrt{b_{w_2}^2-4a_{w_2}c_{w_2}}}}{2n_4} \quad (51)$$

4.6. Modelagem Termodinâmica

A correlação dos dados de equilíbrio líquido-líquido foi realizada empregando o modelo termodinâmico NRTL, e os parâmetros de interação binária do modelo foram obtidos pelo programa computacional em linguagem Fortran TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitche d'Ávila (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 binários, ternários e quaternários.

O ajuste dos parâmetros foi baseado na minimização da função objetivo (OF) das composições (Equação 52).

$$OF(w) = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{K-1} \left[\left(\frac{W_{i,n,m}^{FS,exp} - W_{i,n,m}^{FS,calc}}{\sigma_{W_{i,n,m}}^{FS}} \right)^2 + \left(\frac{W_{i,n,m}^{FA,exp} - W_{i,n,m}^{FA,calc}}{\sigma_{W_{i,n,m}}^{FA}} \right)^2 \right] \quad (52)$$

Em que D é o número total de grupos de dados; N é o número total de linhas de amarração no grupo de dados; K é o número total de componentes no grupo de dados; w é a fração mássica; os subscritos i , n e m são: componente, linha de amarração e número do grupo de dados, respectivamente. Ainda, os sobrescritos FA e FS são para as fases aquosa e solvente, respectivamente; exp e $calc$ referenciam composições experimentais e calculadas, $\sigma_{W_{i,n,m}}^{FS}$ e $\sigma_{W_{i,n,m}}^{FA}$ são os desvios padrão observados nas composições das duas fases líquidas. Para a determinação dos desvios médios entre as composições calculadas e experimentais em ambas as fases se utilizou da Equação 53.

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^K \left[\left(w_{i,n}^{FS,exp} - w_{i,n}^{FS,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FO,exp} - w_{i,n}^{FO,calc} \right)^2 \right]}{2NK}} \quad (53)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Curvas binodais

Os sistemas estudados neste trabalho foram: água (1) + 5-hidroximetilfurfural (2), + 1-pentanol (3), 1-hexanol (4) e 1-heptanol (5) a 298,15 K e ~ 0,1 MPa. As incertezas combinadas máximas, u_c , para a água, HMF e álcoois foram: $u_c(w_1)=0,0106$; $u_c(w_2)=0,0071$ e $u_c(w_3)=0,0107$, respectivamente.

5.1.1. Sistema composto por água + HMF + 1-pentanol

Na Tabela 2 estão disponíveis os dados experimentais, expressos em percentagem mássica ($100w_i$), do sistema composto por água + HMF + 1-pentanol. Os dados de solubilidade mútua entre água e 1-pentanol foram comparados com aqueles reportados por Domingues et al.(2013).

Tabela 2–Dados da Curva binodal do sistema composto por: água (w_1) + HMF (w_2) + 1-pentanol (w_3) a 298,15 K e ~0,1 MPa.

$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	n
09,94	00,00	90,06	1,4025
10,80 ^a	00,00 ^a	89,20 ^a	1,4021 ^a
11,57	08,90	79,53	1,4101
13,72	17,26	69,02	1,4184
15,60	19,11	65,29	1,4194
17,66	24,68	57,66	1,4247
22,04	31,18	46,78	1,4302
24,95	33,77	41,28	1,4317
29,06	35,45	35,49	1,4314
33,20	36,59	30,21	1,4298
36,52	36,34	27,14	1,4265
39,64	36,18	24,18	1,4247
50,76	34,25	14,99	1,4136
51,23	33,96	14,81	1,4148
58,49	31,26	10,25	1,4037
64,56	27,52	07,92	1,3946
65,88	27,30	06,82	1,3926
76,62	19,09	04,29	1,3842
87,29	09,69	03,02	1,3541
97,77	00,00	02,23	1,3349
98,00 ^a	00,00 ^a	02,00 ^a	1,3353 ^a

^a Domingues et al., (2013); índice de refração (n). As incertezas padrão, u , para a temperatura e pressão são: $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ Mpa; $u_c(n)=0,001$; $u_c(w_1)= 4,5 \times 10^{-3}$; $u_c(w_2)= 5,7 \times 10^{-3}$; $u_c(w_3)= 7,0 \times 10^{-3}$

5.1.2. Sistema composto por água + HMF + 1-hexanol

A Tabela 3 mostra os dados experimentais, em percentagem mássica ($100w_i$), do sistema composto por água + HMF + 1-hexanol. Os dados de solubilidade mútua entre água e 1-hexanol, 298,15 K e ~0,1 MPa, foram comparados com os dados reportados por Domingues et al.(2013).

Tabela 3 – Dados da Curva binodal do sistema composto por: água (w_1) + HMF (w_2) + 1-hexanol (w_4) a 298,15 K e ~0,1 MPa.

100w₁	100w₂	100w₄	n
05,73	00,00	94,27	1,4109
06,69 ^a	00,00 ^a	93,31 ^a	1,4119 ^a
10,41	09,08	80,51	1,4182
11,27	17,87	70,86	1,4250
13,30	26,21	60,49	1,4343
16,28	33,66	50,06	1,4386
16,97	36,02	47,01	1,4437
20,01	40,06	39,93	1,4466
23,37	42,30	34,33	1,4406
26,10	44,48	29,42	1,4424
30,66	45,75	23,59	1,4441
38,99	47,39	13,62	1,4415
46,02	45,76	08,22	1,4234
53,47	40,63	05,97	1,4137
57,60	38,19	04,21	1,3918
68,37	29,15	02,48	1,3723
78,84	19,65	01,51	1,3522
88,85	09,83	01,32	1,3334
99,45	00,00	00,55	1,3331
99,37 ^a	00,00 ^a	00,63 ^a	1,3330 ^a

^a Domingues et al., (2013); índice de refração (n).As incertezas padrão, u , para a temperatura e pressão são: $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ Mpa; $u_c(n)=0.003$; $u_c(w_1)= 5.0\times 10^{-3}$; $u_c(w_2)= 6.1\times 10^{-3}$; $u_c(w_4)= 7.9\times 10^{-3}$

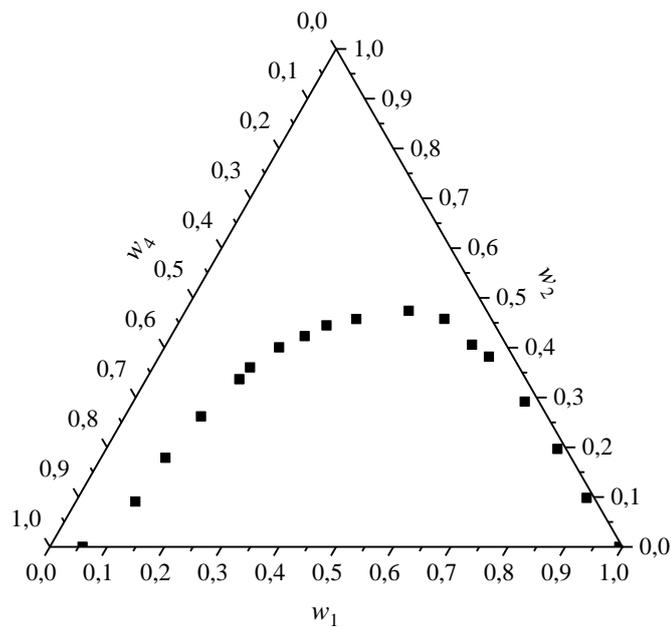
Assim como no sistema anterior, os dados foram comparados com a literatura a partir do cálculo do erro relativo percentual. Para a fase orgânica, neste trabalho, w_1 foi determinada igual a 0,0573 e a leitura do índice de refração foi de 1,4109, enquanto a literatura apresentou 0,0669 e 1,4190 de índice de refração, fornecendo assim, um erro relativo porcentual de 16,75% e 0,071% para a fração mássica e índice de refração, respectivamente. Enquanto para a fase aquosa, w_1 foi determinada neste trabalho igual a 0,9945 e 1,3331 de índice de refração, e a

literatura comparada 0,9937 e 1,3330 de índice de refração, representando um erro relativo porcentual de 0,080% para a fração mássica e 0,015% para o índice de refração.

Foi observado um alto valor de desvio na fase aquosa, porém, estes resultados, assim como no primeiro sistema apresentado, podem ser considerados aceitáveis, pois a composição da água na fase orgânica é baixa, refletindo em maior desvio, como reportado por Priamo et al.(2009).

Na Figura 15 encontra-se a curva binodal do sistema composto por água + HMF + 1-hexanol a 298,15 K e 0,1MPa. Este sistema também pode ser considerado como um "pseudo" tipo I (TREYBAL, 1951), uma vez que para as frações mássicas do HMF (sólido à T = 298,15 K) utilizado, apresentando apenas um par de mistura parcialmente miscível.

Figura 15 – Curva binodal do sistema composto por w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_4 (1-hexanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa.



5.1.3. Sistema composto por água + HMF + 1-heptanol

Os dados experimentais, em percentagem mássica ($100w_i$), do sistema formado por água + HMF + 1-heptanol, estão dispostos na Tabela 4. Os dados de solubilidade mútua entre água e 1-heptanol foram, assim como os outros sistemas estudados neste trabalho, comparados com aqueles reportados por Domingues et al.(2013).

Tabela 4 – Dados da Curva binodal do sistema composto por: água (w_1) + HMF (w_2) + 1-heptanol (w_5) a 298,15 K e ~0,1 MPa.

100w₁	100w₂	100w₅	n
04,49	00,00	95,51	1,4191
05,51 ^a	00,00 ^a	93,31 ^a	1,4119 ^a
07,39	09,49	83,12	1,4254
08,95	18,46	72,59	1,4327
10,78	27,07	62,15	1,4477
11,76	35,40	52,84	1,4508
13,05	39,40	47,55	1,4646
15,18	43,91	40,91	1,4703
17,43	49,81	32,76	1,4690
21,45	55,22	23,33	1,4711
23,06	57,83	19,11	1,4706
25,43	58,82	15,75	1,4704
32,56	59,82	07,62	1,4646
37,88	56,56	05,56	1,4541
42,83	51,75	05,42	1,4450
48,12	47,87	04,01	1,4336
58,38	38,62	03,00	1,4118
68,46	28,89	02,65	1,3905
78,55	19,59	01,86	1,3709
88,54	9,790	01,67	1,3515
99,86	00,00	00,14	1,3327
99,84 ^a	00,00 ^a	00,16 ^a	1,3326 ^a

^aDomingues et al., (2013); Domingues et al., (2013); índice de refração (n). As incertezas padrão, u , para temperatura e pressão são: $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ Mpa; $u_c(n)=0.003$; $u_c(w_1)= 5.6 \times 10^{-3}$; $u_c(w_2)= 6.1 \times 10^{-3}$; $u_c(w_5)= 8.3 \times 10^{-3}$

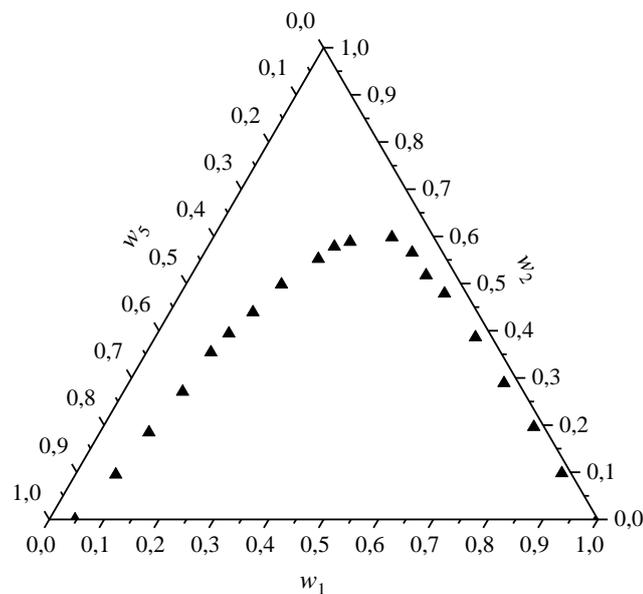
Neste trabalho, a composição da fase orgânica (w_1) foi determinada igual a 0,0449, sendo o índice de refração de 1,4191, contra os dados da literatura que foram composição de 0,0511 e índice de refração 1,4190, representando um erro relativo porcentual de 22,73% e 0,50% para a fração mássica e índice de refração, respectivamente. A composição da fase aquosa foi determinada e obtiveram-se os valores de 0,9986 e 1,3327 (índice de refração),

enquanto a literatura a qual os dados foram comparados (DOMINGUES et al.2013) apresentou valor de conteúdo de água de 99,84 ou em fração mássica, 0,9984, e índice de refração 1,3326, representando um erro relativo porcentual de 0,020% para a fração mássica e 0,007% para o índice de refração.

O erro relativo de 22,73% deste último sistema representa o maior desvio encontrado neste trabalho. No entanto, considerando o exposto anteriormente estes resultados também podem ser considerados aceitáveis porque a composição da água na fase orgânica é baixa e, conseqüentemente, flutuações próximas a esses valores promovem maior desvio (PRIAMO et al., 2009).

A curva binodal do sistema composto por água + HMF + 1-heptanol a 298,15 K e 0,1MPa é mostrado na Figura 16. Assim como os outros dois sistemas estudados, este sistema pode ser considerado como um "pseudo" tipo I (TREYBAL, 1951), já que para as frações mássicas do HMF (sólido à $T = 298,15$ K) utilizado, apenas um par de mistura é parcialmente miscível.

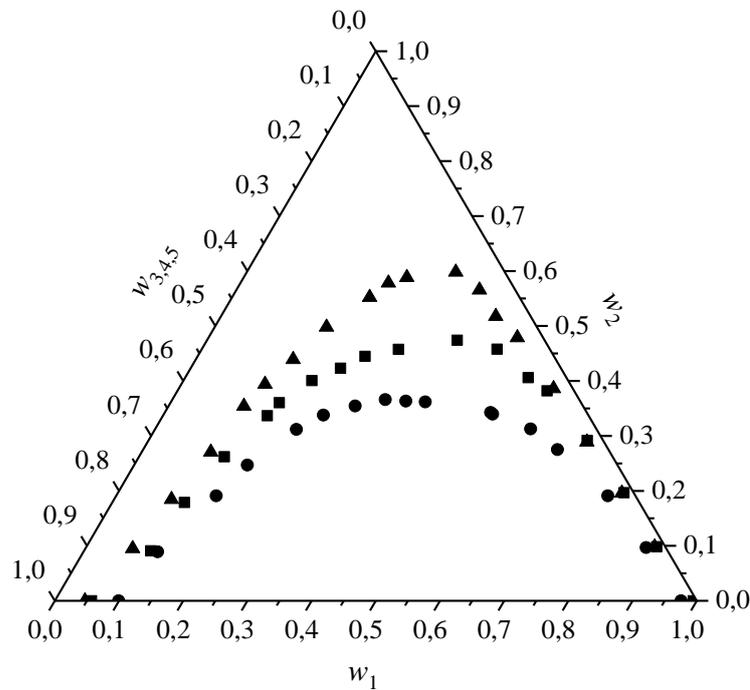
Figura 16 – Curva binodal do sistema ternário composto por w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_5 (1-heptanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa.



5.1.4. Comparação das curvas binodais dos sistemas: água + HMF + 1-pentanol/1-hexanol/1-heptanol

A partir das curvas de solubilidades, podemos observar (Figura 17) que ocorre um aumento da região de imiscibilidade com o aumento da cadeia carbônica, dependendo do álcool utilizado como solvente extrator do HMF. A região de imiscibilidade segue a seguinte ordem 1-heptanol > 1-hexanol > 1-pentanol, indicando que a solubilidade entre a água e o álcool diminui com um aumento do comprimento da cadeia do solvente. Isto está relacionado com a polaridade do álcool. Este comportamento também foi observado por Dalmolin et al.(2017) e Stephenson e Stuart (1986).

Figura 17 –Curvas binodais dos sistemas: água (w_1) + HMF (w_2) + 1-pentanol (\bullet , w_3)/1-hexanol (\blacksquare , w_4)/1-heptanol (\blacktriangle , w_5)a 298,15 K e \sim 0,1 MPa.



5.2. Linhas de Amarração e Correlação com o Modelo NRTL

O resultado do cálculo das incertezas combinadas máximas, u_c , para o índice de refração e frações mássicas das linhas de amarração foram: $u_c(n)=0,0168$; $u_c(w_1)=0,0108$, $u_c(w_2)=0,0382$ e $u_c(w_y)=0,0126$ (para todos os álcoois).

Os valores do índice de refração mostrados nas Tabelas 2, 3 e 4 foram utilizados juntamente com valores de frações mássicas da água para obter polinômios que se ajustam à Equação 7 para dados experimentais. As equações 54 a 56 reportam os parâmetros obtidos para os sistemas aqui estudados. Por exemplo: para o sistema composto por água, HMF e 1-pentanol (Equação 54); água, HMF e 1-hexanol (Equação 55) e água, HMF e 1-heptanol (Equação 56). A equação 57 foi usada para calcular a fração mássica do álcool dada pela diferença da composição dos outros dois componentes da linha de amarração.

$$n = 1,420556 - 0,201421 * w_1 + 0,115688 * w_2 + 0,116861 * w_1^2 + 0,037556 * w_2^2 + 0,126102 * w_1 * w_2 \quad (54)$$

$$n = 1,446017 - 0,410154 * w_1 + 0,082340 * w_2 + 0,298889 * w_1^2 + 0,076826 * w_2^2 + 0,287316 * w_1 * w_2 \quad (55)$$

$$n = 1,391765 + 0,384121 * w_1 + 0,109665 * w_2 - 0,455563 * w_1^2 + 0,029636 * w_2^2 - 421593 * w_1 * w_2 \quad (56)$$

$$w_{3,4 \text{ e } 5} = 1 - (w_1 + w_2) \quad (57)$$

Os resultados do equilíbrio de fases líquido-líquido e os coeficientes de distribuição do HMF (k_2) e a seletividade (S) são reportados na Tabela 5. Como pode ser observado, os coeficientes de distribuição ou partição do HMF em 1-pentanol são maiores que a unidade, indicando que este composto solubiliza preferencialmente na fase orgânica. Tais valores irão refletir na inclinação das linhas de amarração para a região da fase orgânica, que poderão ser observadas a seguir nos próximos diagramas. Esta informação é fundamental para considerar o 1-pentanol adequado para remover o HMF a partir da água. Para o caso do 1-hexanol e 1-heptanol os coeficientes de distribuição foram menores que 1,0 (Tabela 5), porém muito próximos desse valor, indicando que o solvente extraiu o composto, mas não muito eficiente, pois competiu de forma semelhante pelo HMF com a água (SANDLER, 2006).

A seletividade de todos os álcoois estudados neste trabalho foi maior a 2,44. Nota-se que a seletividade diminui com o aumento de HMF no sistema (Tabela 5). Isso ocorre devido a

que maiores quantidades de HMF promovem simultaneamente um aumento da solubilidade mútua entre o álcool e a água. Os resultados mostraram que os álcoois estudados podem ser considerados como solventes capazes de extrair o HMF da fase aquosa e, desta forma, a seletividade do solvente reflete sua eficácia na recuperação do HMF a partir da fase aquosa (SANDLER, 2006).

Tabela 5 – Linhas de amarração para os sistemas água (w_1) + HMF (w_2) + 1-pentanol (w_3), 1-hexanol (w_4) e 1-heptanol (w_5) a 298,15 K e $\sim 0,1$ MPa^a.

y/Álcool	Pontos de mistura			Fase Orgânica			Fase Aquosa			K_2	S
	w1	w2	wy	w1	w2	wy	w1	w2	wy		
(3) ^b	0,5807	0,0514	0,368	0,1249	0,08	0,7951	0,9186	0,0379	0,0435	2,1108	15,5244
	0,5531	0,0993	0,3476	0,1406	0,1339	0,7255	0,8766	0,0746	0,0488	1,7949	11,1907
	0,5305	0,1505	0,3189	0,1549	0,1791	0,666	0,8219	0,1137	0,0644	1,5752	8,358
	0,5003	0,2005	0,2992	0,1715	0,2369	0,5916	0,7837	0,1552	0,0611	1,5264	6,9752
	0,4801	0,251	0,2689	0,1972	0,2905	0,5123	0,7359	0,1931	0,071	1,5044	5,614
(4) ^c	0,5529	0,1006	0,3466	0,0911	0,0781	0,8308	0,8698	0,1076	0,0225	0,7259	6,9311
	0,5299	0,1514	0,3187	0,1001	0,1357	0,7642	0,8229	0,1560	0,0211	0,8693	7,1444
	0,4827	0,2502	0,2671	0,1263	0,2451	0,6286	0,7172	0,2555	0,0273	0,9593	5,4463
	0,4519	0,3001	0,248	0,1392	0,2863	0,5746	0,6571	0,3080	0,0350	0,9295	4,3884
	0,4311	0,3511	0,2177	0,1546	0,3249	0,5204	0,5922	0,3659	0,0419	0,8881	3,4013
(5) ^d	0,5539	0,1006	0,3455	0,0693	0,1029	0,8278	0,8712	0,1043	0,0245	0,9866	12,4027
	0,5038	0,2002	0,2960	0,0789	0,1323	0,7888	0,7388	0,2497	0,0115	0,5298	4,9613
	0,4538	0,300	0,2462	0,0852	0,1656	0,7492	0,6339	0,3279	0,0382	0,5050	3,7575
	0,4024	0,4003	0,1973	0,0935	0,1839	0,7226	0,5263	0,4236	0,0501	0,4341	2,4437

^a $u(T)=0.1$ K and $u(P)=0.005$ MPa

^b $u_c(n)=0.001; u_c(w_1)= 6.5 \times 10^{-3}; u_c(w_2)= 7.0 \times 10^{-3}; u_c(w_3)= 9.5 \times 10^{-3}$

^c $u_c(n)=0.003; u_c(w_1)= 5.2 \times 10^{-3}; u_c(w_2)= 5.9 \times 10^{-3}; u_c(w_4)= 6.2 \times 10^{-3}$

^d $u_c(n)=0.003; u_c(w_1)= 5.2 \times 10^{-3}; u_c(w_2)= 2.9 \times 10^{-3}; u_c(w_3)= 5.8 \times 10^{-3}$

Na Tabela 6, é possível notar que os desvios relativos do balanço de massa global das linhas de amarração apresentam valores menores a 1,03%, indicando a boa qualidade dos dados experimentais obtidos. Por outro lado, os desvios de balanço de massa por componente, mostrados na Tabela 7, apresentaram baixos desvios para a água (0,6%) e álcool (menores a 1,37%). O maior desvio foi encontrado para o HMF, sendo 4,83%. Segundo Dalmolin et al.(2017), baixas composições de HMF (componente menor) em ambas as fases, podem

acarretar pequenas flutuações dessas grandezas promovendo altos desvios relativos. Além disso, estes autores afirmaram que as correlações utilizadas poderiam superestimar a massa do soluto nas fases em equilíbrio.

Tabela 6 – Desvios do balanço de massa global para cada sistema composto por água + HMF e álcoois a 298,15 K e ~0,1 MPa.

Álcool	Desvios no Balanço de Massa Global				
	Massa FA calculada	Massa FO calculada	Massa Total calculada	Massa Total adicionada	Desvio Relativo (%)
(3)	3,0175	4,2383	7,2558	7,2558	0,0000
	3,2192	4,2838	7,5030	7,4711	0,4270
	3,3476	4,2508	7,5984	7,5896	0,1164
	3,3416	4,2509	7,5975	7,5896	0,1150
	3,3011	4,3724	7,6735	7,7214	0,6203
	3,5578	4,2270	7,7848	7,8176	0,4195
(4)	3,0020	4,2506	7,2526	7,2526	0,0000
	2,9087	4,4781	7,3868	7,4640	1,0345
	3,0140	4,4613	7,4753	7,5062	0,4119
	3,0534	4,5341	7,5875	7,6074	0,2615
	2,9816	4,7731	7,7546	7,7615	0,0886
	3,1487	4,7639	7,9127	7,9093	0,0425
(5)	2,9998	4,3030	7,3028	7,3028	0,0000
	3,0092	4,4478	7,4571	7,4625	0,0728
	3,0158	4,5618	7,5776	7,5578	0,2626
	2,8491	4,9968	7,8459	7,8140	0,4089

Tabela 7 – Desvios do balanço de massa por componente nos sistemas compostos por água + HMF e álcoolisa 298,15 K e ~0,1 MPa.

Álcool	Desvios no Balanço de Massa por Componente		
	Água	HMF	Álcool
(3)	0,1961	0,0000	0,2940
	0,2035	1,2647	0,3495
	0,4430	6,6097	0,4466
	0,5497	4,5909	0,7626
	0,8671	5,6057	2,1885
Média	0,6245	4,8363	1,3795
(4)	0,6042	0,0000	0,9066
	0,7020	22,1731	0,9034
	0,7030	5,1408	0,8054
	0,7072	2,5485	0,7725
	0,6508	0,7804	0,8585
	0,4363	0,5479	1,1270
Média	0,6275	4,4857	0,8896
(5)	0,8151	0,0000	1,2217
	0,7757	1,3917	1,2259
	0,6850	3,6423	1,3703
	0,6850	3,6423	1,3703
	0,1853	4,0705	1,6573
Média	0,615275	2,276125	1,3688

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido foram correlacionados pelo ajuste dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL. Na Tabela 8 encontram-se, portanto, os parâmetros de interação binária do modelo NRTL para os sistemas estudados neste trabalho.

Tabela 8 – Parâmetros de interação, em que água (1); HMF (2); 1–pentanol (3); 1–hexanol (4); e 1–heptanol (5) a 298,15 K e ~0,1 MPa.

Par ij	A_{ij}/K	A_{ji}/K	a_{ij}
12	502,75	0,084292	0,47000
13	1415,00	587,65	0,39292
14	1437,30	637,62	0,38359
15	1628,90	912,82	0,27963
23	-21,116	414,17	0,46983
24	147,81	164,08	0,34177
25	378,64	312,10	0,30226

Nas Figuras 18, 19 e 20 estão representadas as linhas de amarração (*tielines*) experimentais e as calculadas pelo modelo de coeficiente de atividade NRTL para sistemas ternários compostos por água + HMF + 1–pentanol/1–hexanol/1–heptanol à temperatura de 298,15 K e ~0,1 MPa. Os diagramas mostram que a correlação dos dados experimentais utilizando o modelo NRTL é satisfatório, o que pode ser verificado através da análise dos desvios RMSD.

Figura 18 – Linhas de amarração do sistema w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_3 (1–pentanol) a 298,15 K e ~0,1 MPa. Dados experimentais (● e —) e modelo NRTL (- - -).

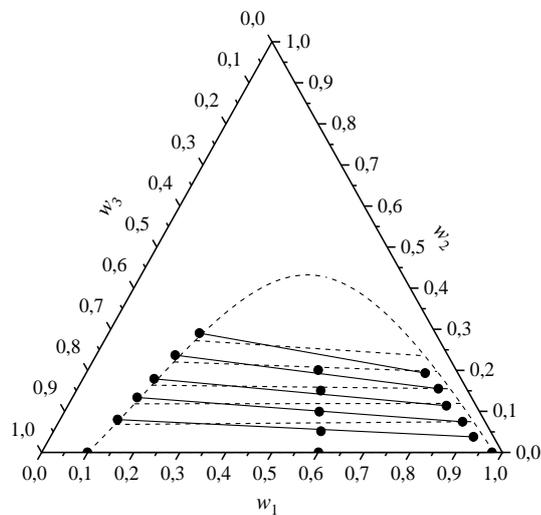


Figura 19 – Linhas de amarração do sistema w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_4 (1-hexanol) a 298,15 K e $\sim 0,1$ MPa. Dados experimentais (■ e —) e modelo NRTL (- - -).

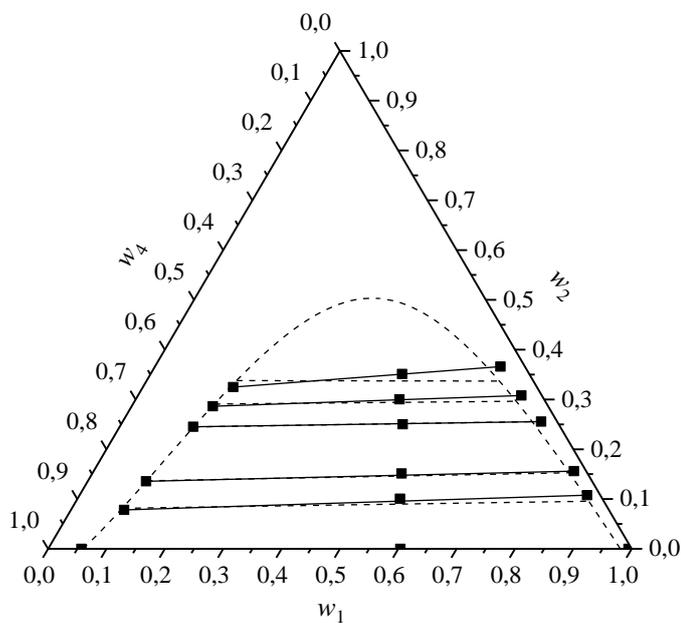
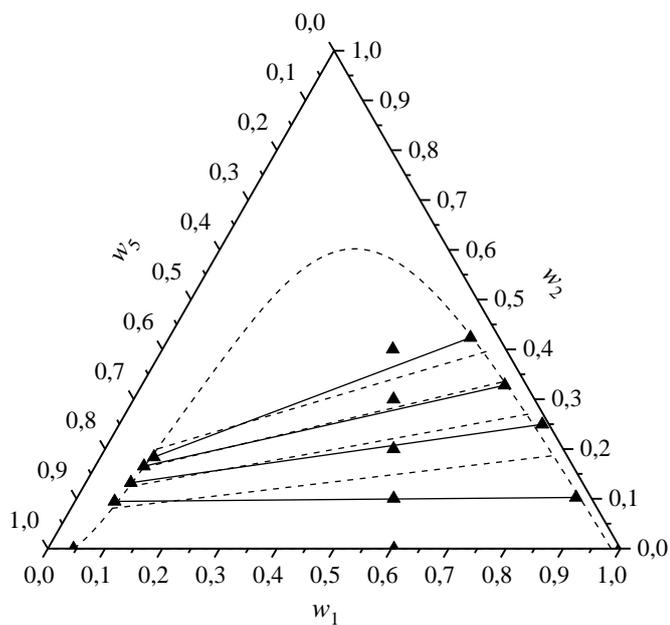


Figura 20 – Linhas de amarração do sistema w_1 (água) + w_2 (HMF) + w_5 (1-heptanol) a 298,15 K e $\sim 0,1$ MPa. Dados experimentais (▲ e —) e modelo NRTL (- - -).



As composições experimentais e calculadas das duas fases do sistema em equilíbrio foram comparadas, sendo os resultados expressos pelo desvio médio quadrático, RMSD. Os desvios entre os dados experimentais e os calculados de cada sistema foram menores a 0,73% com um desvio global de 0,58% (Tabela 9). De tal forma, em todos os experimentos, o modelo de NRTL representou corretamente os dados experimentais, demonstrando assim que a escolha pelo modelo foi positiva.

Tabela 9 – Desvios do NRTL de cada sistema.

Sistema	100*Δw
H ₂ O + HMF + 1-pentanol	0,53
H ₂ O + HMF + 1-hexanol	0,43
H ₂ O + HMF + 1-heptanol	0,73
Média Δw	0,58

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinados experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários contendo água + 5-hidroximetilfurfural + 1-pentanol/ 1-hexanol/1-heptanol a 298,15 K e ~0,1 MPa. As análises da composição das fases foram feitas utilizando as técnicas de refractometria e titulação potenciométrica de Karl Fischer.

A partir das curvas de solubilidade ou binodais conclui-se que a região de imiscibilidade segue a seguinte ordem 1-heptanol>1-hexanol>1-pentanol, indicando que a solubilidade entre a água e o álcool diminui com um aumento do comprimento da cadeia de carbono do solvente (indo de 5 a 7 carbonos enfileirados).

Para os sistemas estudados, o HMF mostrou preferência semelhante para a fase orgânica quando 1-hexanol e 1-heptanol foram utilizados como o solvente. Entretanto, maiores valores do coeficiente de partição e seletividade para 1-pentanol foram encontrados em comparação com 1-hexanol e 1-heptanol, indicando que este solvente é o mais adequado para remoção de HMF a partir da água dentre os álcoois estudados.

A modelagem termodinâmica empregando o modelo NRTL apresentou boa performance de correlação para todos os sistemas determinados na temperatura 298,15 K. Os desvios médios de correlação variaram na faixa entre (0,53 e 0,73)%.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo são descritos algumas sugestões, ideias e hipóteses para continuidade deste trabalho:

Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido associados aos processos de separação, fracionamento e purificação dos novos biocombustíveis (2,5-dimetilfurano e 2-metilfurano) em temperaturas entre (283,15 a 323,15) K.

Testar diferentes modelos, como UNIQUAC, UNIFAC e ASOG, nos cálculos dos coeficientes de atividade utilizando os dados de equilíbrio líquido-líquido determinados neste trabalho e comparar os resultados obtidos aos determinados com o modelo NRTL.

Com os parâmetros do modelo NRTL obtidos através dos dados experimentais será possível a realização da simulação computacional do processo de extração líquido-líquido do HMF da água pelo solvente relacionado. A simulação pode ser feita para analisar o desempenho dos solventes no processo visando à restrição ambiental estabelecida. Esta etapa pode ser realizada com a utilização do software de simulação AspenHYSYS ou AspenDynamics.

BIBLIOGRAFIA

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, jan. 1975. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690210115>>. Acesso em: 18 jul. 2018.

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; DE OLIVEIRA, E. M.; DA COSTA, A. C. R.; RESUMO, I. A.; BIOETANOL, B.; BIOHIDROGÊNIO, B.; CONJUNTA, P.; PARA CORRESPONDÊNCIA, A. Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos Como referenciar esse documento (ABNT). **J. Bioen. Food Sci. Journal of Bioenergy and Food Science. Macapá**, v. 013, n. 3, p. 61–7761, 2014.

ARCE, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Liquid-liquid equilibria for butyl tert-butyl ether + (methanol or ethanol) + water at several temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, n. 2, p. 185–192, 2004.

BACHMAN, I. Tie Lines in Ternary Liquid Systems. **U. S. Industrial Chemicals, Inc., Fairfield, Md.**, p. 38–39, 1940.

BASTOS, V. D. Etanol, álcool química e biorrefinarias. In: **BNDES Setorial**. Rio de Janeiro - Brasil: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2007. 25p. 5–38.

BRIGGS, S. W.; COMINGS, E. W. Effect of Temperature on Liquid-Liquid Equilibrium. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 411–417, 1943. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50400a006>>.

CHHEDA, J. N.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and polysaccharides. **Green Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 342–350, 2007.

CHIRICO, R. D.; FRENKEL, M.; MAGEE, J. W.; DIKY, V.; MUZNY, C. D.; KAZAKOV, A. F.; KROENLEIN, K.; ABDULAGATOV, I.; HARDIN, G. R.; ACREE, W. E.; BRENNEKE, J. F.; BROWN, P. L.; CUMMINGS, P. T.; DE LOOS, T. W.; FRIEND, D. G.; GOODWIN, A. R. H.; HANSEN, L. D.; HAYNES, W. M.; KOGA, N.; MANDELIS, A.; MARSH, K. N.; MATHIAS, P. M.; MCCABE, C.; O'CONNELL, J. P.; PÁDUA, A.; RIVES,

V.; SCHICK, C.; TRUSLER, J. P. M.; VYAZOVKIN, S.; WEIR, R. D.; WU, J. **Improvement of quality in publication of experimental thermophysical property data: Challenges, assessment tools, global implementation, and online support** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013. .

CHUNTANAPUM, A.; YONG, T. L. K.; MIYAKE, S.; MATSUMURA, Y. Behavior of 5-HMF in subcritical and supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 9, p. 2956–2962, 2008.

DALMOLIN, I.; PINTO, R. R.; DE OLIVEIRA, L. H.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; COSTA, A. C.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium in systems used for the production of 5-hydroxymethylfurfural from biomass using alcohols as solvents. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 111, p. 80–87, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.03.019>>.

DANIEL, R.; TIANA, 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, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611000534X?via%3Dihub#!>>.

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. **Applied Energy**, v. 98, p. 59–68, 2012.

DE OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M. (Liquid+liquid) equilibrium of {water+phenol+(1-butanol, or 2-butanol, or tert-butanol)} systems. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 11, p. 1379–1385, nov. 2010.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 11, p. 2782–2801, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>>.

DOMINGUES, L.; CUSSOLIN, P. A.; DA SILVA, J. L.; DE OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of water+lactic acid+C4-C7 alcohols at 298.2K and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 354, n. April 2016, p. 12–18, 2013a.

DOMINGUES, L.; CUSSOLIN, P. A.; DA SILVA, J. L.; DE OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of water+lactic acid+C4-C7 alcohols at 298.2K and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 354, p. 12–18, 2013b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.06.007>>.

ELLISON, S. L. R.; ROSSLEIN, M.; WILLIAMS, A.; KONOPEL'KO, L. A.; GARMASH, A. V. **EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement** *Journal of Analytical Chemistry*, 2003. .

FÁBIO DE ÁVILA. **Avaliação da produção em larga escala do 2,5 dimetilfurano a partir da frutose**. 2011. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2011.

FAN, C.; GUAN, H.; ZHANG, H.; WANG, J.; WANG, S.; WANG, X. Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2659–2665, 2011.

FERREIRA, V. F.; SILVA, F. de C. da; FERREIRA, P. G. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1514–1519, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013001000006&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 12 jan. 2018.

FIGUEREDO, M. G.; ALVAREZ, D.; ADAMS, R. N. O acidente da plataforma de petróleo P-36 revisitado 15 anos depois: da gestão de situações incidentais e acidentais aos fatores organizacionais Revisiting the P-36 oil rig accident 15 years later: from management of incidental and accidental situations. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 34, n. 4, 2018.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A. **EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO**. 2011. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2011.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, E. A. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ethyl esters+ethanol+water systems: Experimental measurements and CPA EoS modeling. **Fuel**, v. 96, p. 327–334, 2012a.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLIVEIRA, M. B.; BATISTA, F. R. M.; BATISTA, E. A. C.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibria for ternary systems containing ethyl esters, ethanol and glycerol at 323.15 and 353.15 K. **Fuel**, v. 94, p. 386–394, 2012b.

GARCÍA-SÁNCHEZ, F.; JUSTO-GARCÍA, D. N.; ÁGUILA-HERNÁNDEZ, J.; ROMERO-MARTÍNEZ, A. Modelos representación de los equilibrios líquidos multifásicos de sistemas cuaternarios con los modelos NRTL y UNIQUAC. **Informacion Tecnologica**, v. 23, n. 1, p. 129–138, 2012.

GHATAK, H. R. Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4042–4052, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.034>>.

GOMIS-YAGÜES, V.; RUÍZ-BEVIÁ, F.; RAMOS-NOFUENTES, M.; FERNÁNDEZ-TORRES, M. J. The influence of the temperature on the liquid – liquid equilibrium of the ternary system 1-butanol – 1-propanol – water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 149, p. 139–145, 1998.

GONZÁLEZ, E. A.; REINA, M. D. M. **Equilibrio de fase en mezclas de hidrocarburos y líquidos iónicos de imidazolio**. Pamplona, Colombia: Universidad de Pamplona, 2014.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Proveniente da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 3, p. 12, 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/PEROLA_Vasconcellos/publication/284395658_Air_Pollutants_from_the_Burning_of_Fossil_Fuels_and_Biofuels_A_Brief_Review/links/5820a05908ae12715afbc740/Air-Pollutants-from-the-Burning-of-Fossil-Fuels-and-Biofuels-A-Brief->. Acesso em: 5 jan. 2018.

HACKBART, L. M. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica. p. 103, 2007.

HESPANHOL, M. do C.; DA SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Sistema Aquoso Bifásico: Uma Alternativa Eficiente Para Extração De Íons. v. 29, n. 6, p. 1332–1339, 2006.

HIMMEL, M. E.; DING, S.-Y.; JOHNSON, D. K.; ADNEY, W. S.; NIMLOS, M. R.; BRADY, J. W.; FOUST, T. D. Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production. **Science (New York, N.Y.)**, v. 315, n. 5813, p. 804–807, 2007.

HIRANO, S. Chitin Biotechnology Applications. **Biotechnology Annual Review**, v. 2, p. 237–

258, 1 jan. 1996. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387265608700127>>. Acesso em: 11 jan. 2018.

HOU, Q.; LI, W.; ZHEN, M.; LIU, L.; CHEN, Y.; YANG, Q.; HUANG, F.; ZHANG, S.; JU, M. An ionic liquid-organic solvent biphasic system for efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates at high concentrations. **RSC Advances**, v. 7, n. 75, p. 47288–47296, 2017.

HU, L.; LIN, L.; WU, Z.; ZHOU, S.; LIU, S. Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. February 2016, p. 230–257, 2017.

HU, S.; ZHANG, Z.; SONG, J.; ZHOU, Y.; HAN, B. Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a common Lewis acid SnCl₄ in an ionic liquid. **Green Chemistry**, v. 11, n. 11, p. 1746, nov. 2009.

IGLESIAS, T. P.; LEGIDO, J. L.; PEREIRA, S. M.; DE COMINGES, B.; PAZ ANDRADE, M. I. Relative permittivities and refractive indices on mixing for (n-hexane + 1-pentanol, or 1-hexanol, or 1-heptanol) at T = 298.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 32, n. 7, p. 923–930, 2000.

JCGM, J. C. F. G. I. M. Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. **International Organization for Standardization Geneva ISBN**, v. 50, n. September, p. 134, 2008.

JIANG, Y.; CHEN, W.; SUN, Y.; LI, Z.; TANG, X.; ZENG, X.; LIN, L. One-pot conversion of biomass-derived carbohydrates into 5- [(formyloxy) methyl] furfural : A novel alternative platform chemical. **Industrial Crops & Products**, v. 83, p. 408–413, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.004>>.

KOOPMAN, F.; WIERCKX, N.; DE WINDE, J. H.; RUIJSSENAARS, H. J. Efficient whole-cell biotransformation of 5-(hydroxymethyl)furfural into FDCA, 2,5-furandicarboxylic acid. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 16, p. 6291–6296, 2010.

KROENLEIN, K.; DIKY, V. V.; MUZNY, C. D.; MAGEE, J. W.; FRENKEL, M. **ThermoLit: NIST Literature Report Builder for Thermochemical Property Measurements**.

- LANZA, M.; NETO, W. B.; BATISTA, E.; POPPI, R. J.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for reactional systems of ethanolysis at 298.3 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 1, p. 5–15, 2008.
- LETCHER, T. M.; SISWANA, P. K. Liquid-liquid equilibria for mixtures of water + an alkanol + a nitrile compound at T = 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 74, n. 6, p. 203–217, 1992.
- MA, H.; WANG, F.; YU, Y.; WANG, L.; LI, X. Autocatalytic Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Fructose-Based Carbohydrates in a Biphasic System and Its Purification. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 10, p. 2657–2666, 2015.
- MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCÍA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 112, n. 2, p. 273–289, 1995.
- MELO, F. C. de; SOUZA, R. F. de; COUTINHO, P. L. A.; SOUZA, M. O. de; MELO, F. C. de; SOUZA, R. F. de; COUTINHO, P. L. A.; SOUZA, M. O. de. Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2378–2384, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0103-5053.20140256>>. Acesso em: 12 jan. 2018.
- MOREAU, C.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers. **Topics in Catalysis**, v. 27, n. 1–4, p. 11–30, fev. 2004.
- MÜLLER, E.; BERGER, R.; BLASS, E.; SLUYTS, D.; PFENNIG, A. Liquid-Liquid Extraction. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 21, p. 249–307, 2012.
- OSATIASHTIANI, A.; LEE, A. F.; BROWN, D. R.; MELERO, J. A.; MORALES, G.; WILSON, K. Bifunctional SO_4/ZrO_2 catalysts for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from glucose. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 333–342, 2014.
- ÖZMEN, D.; ÇEHRELI, S.; DRAMUR, U. (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + dimethyl phthalate) at several temperatures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 8, p. 837–842, 2005.

- PERVAIZ, M.; CORREA, C. A. Biorefinaria: desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. E9–E11, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282009000100005&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393–5398, nov. 2007.
- PRIAMO, W. L.; LANZA, M.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C. Liquid–Liquid Equilibrium Data for Fatty Systems Containing Refined Rice Bran Oil, Oleic Acid, Anhydrous Ethanol, and Hexane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 8, p. 2174–2181, ago. 2009.
- RANOUX, A.; DJANASHVILI, K.; ARENDS, I. W. C. E.; HANEFELD, U. 5-hydroxymethylfurfural synthesis from hexoses is autocatalytic. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 4, p. 760–763, 2013.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, jan. 1968. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690140124>>. Acesso em: 14 jul. 2018.
- RODRIGUES, C. E. C.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for the system rice bran oil+fatty acids+ethanol+water+ γ -oryzanol+tocols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, n. 2, p. 271–283, 2004.
- RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1242–1254, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000700024&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>.
- 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. 982–5, jun. 2007.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts. **Topics in Catalysis**,

v. 52, n. 3, p. 297–303, 2009.

ROSATELLA, A. A.; SIMEONOV, S. P.; FRADE, R. F. M.; AFONSO, C. A. M. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 754–793, 2011.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. [s.l.: s.n.]

SIMEONOV, S. P.; COELHO, J. A. S.; AFONSO, C. A. M. An integrated approach for the production and isolation of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates. **ChemSusChem**, v. 5, n. 8, p. 1388–1391, 2012.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. A primeira lei e outros conceitos básicos. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 2000.

SMOLANDER, M.; BOER, H.; VALKIAINEN, M.; ROOZEMAN, R.; BERGELIN, M.; ERIKSSON, J. E.; ZHANG, X. C.; KOIVULA, A.; VIIKARI, L. Development of a printable laccase-based biocathode for fuel cell applications. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 43, n. 2, p. 93–102, 2008.

STEPHENSON, R.; STUART, J. Mutual Binary Solubilities: Water-Alcohols and Water-Esters. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 31, n. 1, p. 56–70, 1986.

STÖCKER, M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 48, p. 9200–9211, 2008.

STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid–liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 41–52, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-0A66321997000100004>>.

TIAN, G.; TONG, X.; CHENG, Y.; XUE, S. Tin-catalyzed efficient conversion of carbohydrates for the production of 5-hydroxymethylfurfural in the presence of quaternary ammonium salts. **Carbohydrate Research**, v. 370, p. 33–37, 2013.

TONG, X.; LI, Y. Efficient and selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by brønsted-acidic ionic liquids. **ChemSusChem**, v. 3, n. 3, p. 350–355, 2010.

TREYBAL, R. E. Solvent Extraction. **NEW YORK UNIVERSITY - Industrial end**

Engineering Chemistry, v. 43, n. 1, p. 79–85, 1951. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ie50493a027>>.

VAN PUTTEN, R. J.; VAN DER WAAL, J. C.; DE JONG, E.; RASRENDRA, C. B.; HEERES, H. J.; DE VRIES, J. G. **Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources***Chemical Reviews*, 2013. .

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SADEGHI, R.; HAMIDI, A. A. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing polyethylene glycol and sodium citrate: Experiment and correlation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, n. 2, p. 149–155, 2004.

ZUO, M.; LE, K.; LI, Z.; JIANG, Y.; ZENG, X.; TANG, X.; SUN, Y.; LIN, L. Green process for production of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates with high purity in deep eutectic solvents. **Industrial Crops and Products**, v. 99, p. 1–6, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.027>>.