



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Rafael Tini Cardoso Savattone Ribeiro

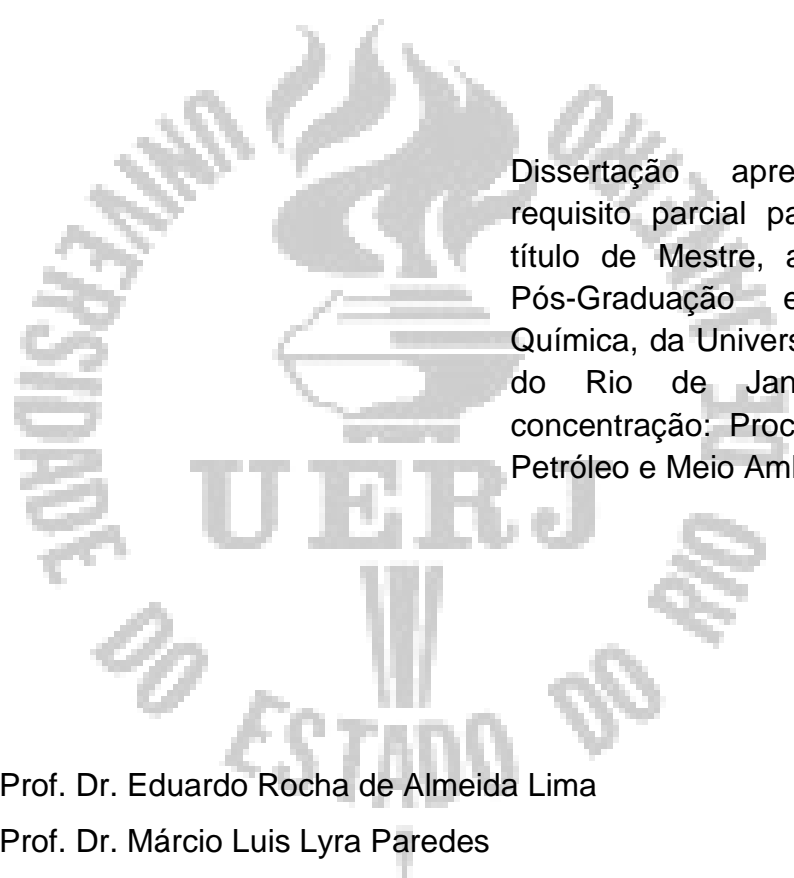
**Equilíbrio líquido-líquido entre ácido acético, água e fenólicos:  
experimental e modelagem**

Rio de Janeiro

2014

Rafael Tini Cardoso Savattone Ribeiro

**Equilíbrio líquido-líquido entre ácido acético, água e fenólicos: experimental e modelagem**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima

Orientador: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

R484e Ribeiro, Rafael Tini Cardoso Savattone.  
Equilíbrio líquido-líquido entre ácido acético, água e fenólicos:  
experimental e modelagem. / Rafael Tini Cardoso Savattone Ribeiro. -  
2014.  
58 f.

Orientador: Eduardo Rocha de Almeida Lima.  
Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes.  
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto de Química.

1. Pirólise - Teses. 2. Ácido acético – Teses. 3. Equilíbrio líquido-  
líquido - Teses. I. Lima, Eduardo Rocha de Almeida a. II. Paredes,  
Márcio Luis Lyra. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.092

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
tese.

---

Assinatura

---

Data

Rafael Tini Cardoso Savattoni Ribeiro

**Equilíbrio líquido-líquido entre ácido acético, água e fenólicos: experimental e modelagem**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 25 de abril de 2014

Banca Examinadora:

---

Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima (Orientador)  
Instituto de Química - UERJ

---

Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (Orientador)  
Instituto de Química - UERJ

---

Dr. Jorge Eduardo Ouriques  
Departamento de Engenharia Química e de Petróleo - UFF

---

Dra. Marisa Fernandes Mendes  
Departamento de Engenharia Química – UFRRJ

---

Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis  
Instituto de Química - UERJ

Rio de Janeiro

2014

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Fernando Luiz Pellegrini que me deu a oportunidade de ter o contato inicial com a área de pesquisa.

Aos amigos Reinaldo e Pedro que indiretamente me guiaram até aqui.

Ao professor Eduardo pela paciência, compreensão e orientação concedida.

Ao professor Márcio Paredes pela amizade, orientação e reuniões regadas à pizza.

Aos colegas da UFRJ e da pós-graduação da UERJ e a Denise pelo apoio, carinho e amizade.

Ao Wallace pela ajuda nos experimentos.

A CAPES pelo apoio financeiro concedido.

## RESUMO

RIBEIRO, Rafael Tini Cardoso Savattoni. *Equilíbrio líquido-líquido entre ácido acético, água e fenólicos: experimental e modelagem*. 2014, 58 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Com o passar do tempo, a população mundial vem se conscientizando mais sobre problemas ambientais. Isso fez surgir uma demanda por tecnologias novas que possam se encaixar no cenário de sustentabilidade. Instabilidades frequentes no cenário político-econômico global acabam por elevar o preço do barril do petróleo. Assim a indústria química começa a buscar por alternativas que tenham a mesma versatilidade do petróleo. Dentre as opções de combustíveis renováveis destaca-se o bio-óleo de pirólise. Seu interesse em estudos científicos vem do fato de poder-se utilizar do rejeito de processos como matéria prima, não necessitando competir por espaço com a plantação de alimentos.

Sua composição pode ser representada por ácidos e fenóis. Em especial destacamos o ácido acético e fenóis oxigenados como m-cresol, o-cresol, p-cresol e guaiacol por estarem presentes em grandes quantidades. Sua separação das frações menos polares do bio-óleo pode ser realizada por meio de extração com água que é um reagente abundante e de baixo custo. O conhecimento dos componentes puros é amplamente disponível na literatura, porém dados de composições das fases corrosivas, como misturas ternárias de água-ácido acético-m-cresol/o-cresol/p-cresol/guaiacol nas temperaturas de (298,15, 310,65 e 323,15) K são escassos. Devido a isso, o uso de modelos termodinâmicos para simulação do comportamento desses sistemas torna-se interessante. Todavia, quando são testadas as capacidades dos modelos clássicos, como o UNIFAC e NRTL, percebe-se que os mesmos não conseguem reproduzir o comportamento da binodal dos componentes corrosivos. Sendo assim, essa dissertação investigou soluções para melhorar a descrição desses sistemas, assim como obteve dados experimentais para tais sistemas de misturas ternárias de água-ácido acético-m-cresol/o-cresol/p-cresol/guaiacol nas temperaturas de (298,15, 310,65 e 323,15) K, desenvolveu-se uma metodologia para estimar parâmetros do modelo NRTL a partir de dados de composição da binodal e verificou-se a possibilidade de utilizar o modelo UNIFAC para prever o comportamento de equilíbrio de fases. Como resultado foram obtidos 314 novos dados experimentais para os sistemas de misturas ternárias de água-ácido acético-m-cresol/o-cresol/p-cresol/guaiacol nas temperaturas de (298,15, 310,65 e 323,15) K, obtiveram-se parâmetros para o modelo NRTL que conseguem reproduzir com acurácia a forma da binodal com a metodologia proposta e verificou-se a necessidade de aperfeiçoamento no estudo do modelo UNIFAC para otimizar sua utilização na previsão do comportamento dos sistemas estudados.

Palavras-chaves: NRTL. Equilíbrio líquido-líquido. Componentes de bio-óleo de pirólise rápida.

## ABSTRACT

RIBEIRO, Rafael Tini Cardoso Savattono. *Liquid-Liquid Equilibria of Acetic Acid, Water, and Phenolic Substances: Experimental and Simulation Data*. 2014, 58 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Over time the world population has become increasingly aware of environmental problems. This started a demand for new technologies that are more environmentally friendly. Geopolitical instabilities exert a profound influence over oil prices, making the chemical industry search for alternative substances that can have the same versatility as oil.

Among renewable fuels, pyrolysis bio-oil stands out as one of the most studied. Researchers were drawn to it because it can be obtained from process waste, thus not competing in space with food plantations.

This biooil composition can be represented by acids and phenols. The acetic acid along with m-Cresol, o-Cresol, p-Cresol and Guaiacol are the main components in terms of amount. These substances can be separated from less polar fractions with water, a cheap and abundant solvent.

Although knowledge on pure components is abundant in the literature, the opposite is true as regards data on phase composition of its corrosive components, such as ternary mixtures of water-acetic acid-m-cresol/o-cresol/p-cresol/guaiacol at (298.15, 310.65, and 323.15) K. In this case the use of the classical thermodynamic models which simulate the behavior of such systems is recommended. However, when one tests the accuracy of such models as NRTL and UNIFAC, it becomes clear that they cannot replicate the phase component behavior of the corrosive part. Hence, this thesis researched ways to improve knowledge of the ternary mixtures of water-acetic acid-m-cresol/o-cresol/p-cresol/guaiacol at (298.15, 310.65, and 323.15) K. A new methodology was developed to estimate/set parameters for the NRTL model obtained from binodal data. Also, possibility of use of the UNIFAC model to predict phase equilibrium behavior was verified. As a result, a new data set with 314 ternary system data was generated for the ternary mixtures containing acetic acid-water-m-cresol/o-cresol/p-cresol/guaiacol at (298.15, 310.65, and 323.15) K. Through the methodology proposed by this thesis, new parameters for the NRTL model were estimated, which can accurately replicate the binodal curve. Further studies are needed to optimize the UNIFAC model so it is able to predict phase behavior of the studied components.

Keywords: Speed of sound. NRTL. Liquid-Liquid Equilibrium. Fast pyrolysis bio-oil components.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Bio-óleo de pirólise ( Fonte: Newvista Research - acesso em 17 dezembro de 2013).....	13
Figura 2-	Processo de pirólise rápida (adaptado de Bridgwater, 2011).....	13
Figura 3-	Aplicações do bio-óleo (adaptado de Butler, et al., (2011).....	16
Figura 4-	Estruturas químicas dos componentes do bio-óleo de pirólise.....	17
Figura 5-	Aparato Experimental.....	22
Figura 6-	Dados da fração molar das composições do sistema de Martin, et al. (2010).....	23
Figura 7-	Sistema com duas fases (à esquerda) e uma fase (à direita); no centro é apresentado o efeito da agitação com turvação.....	24
Figura 8-	Diagrama de equilíbrio de cresóis em água (SIDGWICK et al., 1915).....	30
Figura 9-	Etapas para o ajuste visual e obtenção dos parâmetros iniciais da estimativa de parâmetros.....	33
Figura 10-	Etapas da metodologia de cálculo da função objetivo e ajuste dos parâmetros.....	33
Figura 11-	Curva de solubilidade a 298,15 K Martin, et al. (2010) Dados Experimentais.....	35
Figura 12-	Ácido Acético, Água e Guaiacol 298,15 e 323,15 K.....	37
Figura 13-	Ácido Acético, Água e m-Cresol 298,15 e 323,15 K.....	38
Figura 14-	Ácido Acético, Água e o-Cresol 310,65 e 323,15 K.....	39
Figura 15-	Ácido Acético, Água e p-Cresol 310,65 e 323,15 K.....	40
Figura 16-	Diagrama Ácido Acético, Água e Fenóis. T = 323,15K.....	41
Figura 17-	□ experimental (Sebastiani e Lacquaniti (1967)) x □ modelado a 298,15 k (água - ácido acético).....	43
Figura 18-	m-cresol modelado com os parâmetros disponibilizados por Klauck	



	et al. (2008).....	44
Figura 19-	Parâmetro Cresol (1) - Água (2) K x T-298,15 K.....	45
Figura 20-	Parâmetro Água (2) - Cresol (1) K x T-298,15 K.....	45
Figura 21-	Comparação entre parâmetros com valores de função objetivo próximos.....	47
Figura 22-	m-Cresol - Ácido Acético - Água a 298,15 e 323,15 K. Comparação entre dados experimentais e previsão do modelo.....	48
Figura 23-	o-Cresol + Ácido Acético + Água a 310,65 K. Comparação entre dados experimentais e previsão do modelo.....	49
Figura 24-	p-Cresol + Ácido Acético + Água a 310,65 K. Comparação entre dados experimentais e previsão do modelo.....	49
Figura 25-	Guaiacol + Ácido Acético + Água a 298,15 e 323,15 K. Comparação entre dados experimentais e previsão do modelo.....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Condições de produção do bio-óleo.....	12
Tabela 2-	Porcentagem das principais famílias químicas presentes em bio-óleo.....	15
Tabela 3-	Fração Molar do Sistema Ternário m-Cresol, Água e n-Heptano a 298,15 K.....	34
Tabela 4-	Pontos da binodal do sistema Água + Ácido Acético + Guaiacol.....	37
Tabela 5-	Pontos da binodal do sistema Água + Ácido Acético + m-Cresol.....	38
Tabela 6-	Pontos da binodal do sistema Água + Ácido Acético + o-Cresol.....	39
Tabela 7-	Pontos da binodal do sistema Água + Ácido Acético + p-Cresol.....	40
Tabela 8-	Parâmetros par água (1) - ácido acético (2).....	42
Tabela 9-	Parâmetros de Interação para Cresóis (1) + Água (2) em K.....	44
Tabela 10-	Parâmetros Cresóis (1) - Água (2) com dependência da temperatura.....	46
Tabela 11-	Média dos parâmetros estimados (K).....	48
Tabela 12-	Desvios médio por ponto dos sistemas.....	50

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	12
1.1	<b>Bio-óleo</b> .....	12
1.2	<b>Cálculo do equilíbrio de fases</b> .....	18
1.3	<b>Critério de estabilidade de fases</b> .....	19
1.4	<b>Enxame de partículas</b> .....	20
2	<b>METODOLOGIA</b> .....	21
2.1	<b>Materiais</b> .....	21
2.2	<b>Metodologia experimental</b> .....	21
2.3	<b>Incerteza experimental</b> .....	25
2.4	<b>Modelagem termodinâmica</b> .....	26
2.4.1	<u>NRTL (Non-Random Two Liquid)</u> .....	27
2.4.2	<u>UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients)</u> .....	27
2.4.3	<u>Água-ácido acetic</u> .....	29
2.4.4	<u>Água-cresóis</u> .....	30
2.4.5	<u>Cresóis/guaiacol-ácido acético e guaiacol-água</u> .....	31
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	34
3.1	<b>Validação da metodologia experimental</b> .....	34
3.2	<b>Sistemas ternaries</b> .....	36
3.3	<b>Utilização do Modelo UNIFAC para predição do comportamento de equilíbrio líquido-líquido</b> .....	42
3.4	<b>Estimação de parâmetros</b> .....	42
3.4.1	<u>Água-Ácido Acético</u> .....	42

3.4.2	<u>Água-Cresóis</u> .....	43
3.4.3	<u>Cresóis/ Guaiacol - Ácido Acético e Água – Guaiacol</u> .....	46
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	52
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	53
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	54
	<b>APÊNDICE A - Polinômios interpoladores das fases I e II dos Cresóis</b> .....	57

## INTRODUÇÃO

Com o passar do tempo, a população mundial vem se conscientizando mais sobre problemas ambientais. Atrelado a queima de combustíveis fósseis ser uma das maiores responsáveis pelo aumento de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre, fez surgir uma demanda por tecnologias novas que possam se encaixar no cenário de sustentabilidade. Paralelamente, instabilidades frequentes no cenário político-econômico global acabam por elevar o preço do barril do petróleo. Assim a indústria química começa a buscar cada vez mais alternativas sustentáveis que possam se alocar no lugar do petróleo com sua mesma versatilidade e menor impacto ambiental. Uma dessas alternativas pode vir do uso de biocombustíveis

Embora uma maior preocupação com o meio ambiente seja algo relativamente recente, o uso de biocombustíveis já é antigo, sendo utilizado de maneira pioneira na indústria automotiva. No final do século XIX, Henry Ford e Nikolaus Otto construíram motores que podiam usar etanol como combustível, porém por sua produção ser mais cara que a da gasolina, sua utilização teve pouca disseminação só começando a ser utilizado em larga escala após o início da crise do petróleo de 1970 (SOLOMON; BARNES; HALVORSEN, 2007).

Nessa década, Brasil e Estados Unidos começaram a incentivar a utilização de etanol como combustível através de programas de incentivos como o “Pró Alcool” (1975) e o “Energy Tax Act” (1978). Esses programas visavam a substituição da gasolina por álcool e foram cruciais para o início da transição atual para biocombustíveis. O Biodiesel só começou a ser comercializado em 1990, mas mesmo com seu pouco tempo de mercado já se encontra bem disseminado, tendo uma produção mundial em 2009 estimada de 13,5 milhões de toneladas, o que representa quase 20% da produção de etanol mundial (HUANG et al., 2012)

Com a crescente demanda por biocombustíveis, novos desafios foram lançados. Tornando-se cada vez mais rentáveis, uma maior demanda por terra de plantio era inevitável, concorrendo assim com cultivos para produção de alimentos e levando a um aumento do desflorestamento – (EWING; MSANGI, 2009; FARGIONE et al. 2008). Essa nova preocupação levou à necessidade de se obter biocombustíveis através de novos processos que não utilizem produtos alimentares, levando à criação dos biocombustíveis de 2ª geração.

Os biocombustíveis da 2ª geração são aqueles obtidos através do uso de biomassa não alimentícia como, por exemplo: resíduos agroindustriais (bagaço de cana, milho, etc.); resíduos sólidos de tratamentos aquosos; dentre outros (YAMAN, 2004). Entre seus produtos principais podemos citar álcoois de 2ª geração e o bio-óleo de pirólise rápida.

O bio-óleo de pirólise apresenta uma mistura complexa de compostos oxigenados e ácidos. Embora seus componentes possam ser usados para diversos fins, alguns dados de equilíbrio termodinâmico ainda foram pouco estudados. Dentre esses dados pode-se citar a determinação das composições no equilíbrio de fases líquidas de seus componentes corrosivos (fenóis/ácidos carboxílicos) nas diversas misturas envolvidas nos processos de produção e purificação desse produto. O conhecimento dessas composições pode ser usado em cálculos que preveem o equilíbrio de fases líquidas dos componentes estudados no processamento da corrente, possibilitando saber se em determinadas condições teremos uma ou mais fases. Assim, torna-se possível dimensionar equipamentos que utilizem desse conhecimento para separação de seus componentes.

Dado o potencial de aplicação do bio-óleo de pirólise como combustível, é preciso extrair os compostos que podem ser corrosivos. Essa separação de componentes pode ser feita com acurácia caso o conhecimento prévio das composições do equilíbrio de fases líquidas esteja disponível e através da utilização de um reagente barato, como a água, que tem potencial para se tornar um excelente agente de separação dos componentes desejados.

Ainda que o conhecimento dos componentes puros seja amplamente disponível na literatura, dados de composições das fases corrosivas são escassos. Devido a isso, o uso de modelos termodinâmicos para simulação do comportamento desses sistemas torna-se interessante. Todavia, quando são testadas as capacidades dos modelos clássicos, como o UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1975 e NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968), percebe-se que os mesmos não conseguem reproduzir o comportamento da binodal dos componentes corrosivos. Sendo assim, é importante investigar soluções para melhorar a descrição desses sistemas. Portanto, esta dissertação tem como objetivo geral (i) obter dados das composições de equilíbrio líquido-líquido de misturas dos componentes corrosivos assim como (ii) buscar o aperfeiçoamento dos modelos

UNIFAC e NRTL para que possam simular com melhor acurácia as composições de misturas na fase líquida que contenham estes componentes.

Os objetivos específicos correspondem a:

- Determinação experimental da curva binodal de misturas de componentes de bio-óleo de pirólise em diferentes temperaturas que contenham ácido acético, água e componentes oxigenados;

- Avaliação dos parâmetros dos modelos UNIFAC e NRTL para cálculo do equilíbrio líquido-líquido entre esses componentes;

- Definição de uma metodologia para estimar novos parâmetros do modelo NRTL que não envolva o conhecimento da linha de amarração;

- Determinação de novos parâmetros para o modelo NRTL.

Esta dissertação foi dividida nos seguintes capítulos:

- No Capítulo 1 é apresentada a revisão bibliográfica. Nesse Capítulo o foco será apresentar informações atuais sobre a composição do Bio-óleo de pirólise e métodos utilizados tanto para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido das misturas de seus componentes, como metodologias empregadas para a avaliação do equilíbrio de fases, destacando alguns trabalhos na literatura que demonstrem a utilização dessas metodologias para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido;

- No Capítulo 2 será descrito o procedimento experimental, os materiais utilizados, assim como a metodologia computacional adotada para o cálculo do equilíbrio líquido-líquido e estimação de parâmetros;

- No Capítulo 3 serão apresentados os resultados experimentais e computacionais;

- Os capítulos 4 e 5, respectivamente, serão destinados a conclusões dos resultados obtidos e sugestões para futuros trabalhos, sendo em seguida apresentadas as referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Bio-óleo

A grande necessidade de investimentos em estudos de energia alternativa levou à evolução do conhecimento dos combustíveis obtidos através do uso de matéria prima renovável. Esses novos combustíveis são conhecidos como biocombustíveis de segunda geração por serem provenientes de matéria prima alimentícia. Exemplos de matérias primas utilizadas na produção de biocombustíveis de segunda geração são: resíduos agroindustriais (bagaço de cana, milho, etc.); resíduos sólidos de tratamentos aquosos, dentre outros (YAMAN, 2004) que, através de sua queima (em um processo conhecido como pirólise) geram o bio-óleo.

A pirólise da biomassa é um processo de decomposição térmica em temperaturas maiores que 300°C e ausência de oxigênio. Dependendo do método empregado, seu produto pode ser biogás, coque (parte sólida) ou bio-óleo de pirólise (parte líquida) (JAYASINGHE; HAWBOLDT, 2012). Em seu trabalho Bridgwater (2011) faz uma revisão de algumas condições do processo de pirólise e estas serão apresentadas a seguir, na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Condições de produção do bio-óleo

<b>Tipo</b>	<b>Condição</b>	<b>Líquido (%M/M)</b>	<b>Sólido (%M/M)</b>	<b>Gás (%M/M)</b>
<b>Rápida</b>	~500°C	75	12	13
	Tempo de residência baixo ~1s			
<b>Gaseificação</b>	~750-900 °C	5	10	85
<b>Carbonificação (Lenta)</b>	~400°C	30	35	35
	Tempo de residência varia entre horas a dias			

Adaptado de Bridgwater ( 2011)



A partir dos dados da Tabela 1 observa-se que a produção de bio-óleo é favorecida pelo processo de pirólise rápida, através do qual obtém-se um líquido de coloração escura e viscoso (Figura 1).



Figura 1 - Bio-óleo de pirólise ( Fonte: *Newvista Research* - acesso em 17 dezembro de 2013)

O processo de queima da biomassa consiste em primeiro desumidificar e moer, em seguida submetê-la ao processo de pirólise. O produto resultante é então passado por um ciclone para a separação da parte sólida. Em seguida é levada a um separador gás-líquido tendo um rendimento médio de 70%. (Figura 2). Por ter um aquecimento rápido, o líquido formado aprisiona os produtos intermediários da queima da hemicelulose, celulose e lignina (BRIDGWATER, 2011).

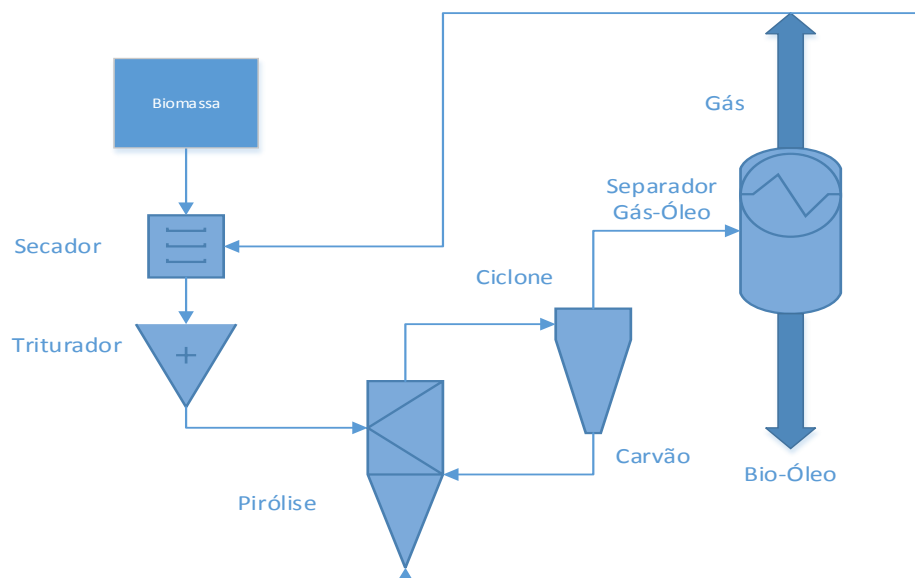


Figura 2 - Processo de pirólise rápida (adaptado de Bridgwater, 2011)

A composição do bio-óleo de pirólise varia de acordo com a matéria prima utilizada. Em sua dissertação de mestrado, Cunha (2013) faz uma revisão de seus possíveis componentes separando-os por cada família e matéria prima. Seu trabalho de revisão é reproduzido na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 - Porcentagem das principais famílias químicas presentes em bio-óleo

Famílias	a1	a2	a3	b	c	d	e1	e2	F	g	h	i1	i2	j	k
<b>Ácidos</b>	18,7	16,9	18,9	1,3	1,8	17,7	18,4	11,6	0	0,7	0	0-5,7	1,1-3,5	2,5-3	12,9-14,5
<b>Ésteres</b>	8,3	7,6	8,6	0	1,2	5,7	1,9	2,4	0	0,5	0	0	0	0	0,8-1,5
<b>Aldeídos e cetonas lineares</b>	17,5	9,1	7,3	0	0	0	0	2,8	0	6,1	1,3-5,8	0	0	8,1-9,5	0
<b>Cetonas cíclicas</b>	6,1	5,8	6,1	0	0	2,1	2,9	3,8	0	6,6	6,8-8,7	1,8-3,4	1,3-1,6	0	0
<b>Furanos</b>	5,9	6,2	3,4	1,9	17,1	7,5	0,5	1,3	0	5,6	16,8-35,8	5-8,1	4,4-6	1,5-3,3	0
<b>Alcoóis</b>	9,1	6,4	3,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,4-2	0
<b>Açúcares</b>	1,0	2,1	3,2	0	6,8	0	0	0	0	12,3	0	8,7-10,6	0,7-2,1	2,3-5,3	0
<b>Éteres</b>	0,3	1,2	1,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Fenóis</b>	15,7	28,2	19	15,7	19,9	14,8	9,1	32	11,5	26,5	27,6-68,4	12-13	6,9-7,1	11,2-16,5	10,2-11,1
<b>Éteres fenólicos</b>	10,3	20,9	11,3	11,4	21,6	4,5	37,7	30,6	21,7	30,9	2,2-23,4	7,4-16,0	16,3-25,1	0	3,6-4,1
<b>Outros compostos cíclicos oxigenados</b>	2,9	3,9	2,6	1,4	14,8	14,7	12,2	4,1	3,8	10,1	0,8-6,8	0,3-4,6	1,4-9	0	5,7-7,3
<b>Hidrocarbonetos e derivados</b>	0,8	2,1	3,8	0	0	0	3,5	1,7	0	0	0	0	0	0	0
<b>Compostos nitrogenados</b>	1,5	1,2	1,5	49	0	0	4,2	1	0	0	4,8-9,9	0	0	0	20,8-22,5
<b>Outros compostos</b>	0	0	0	0,6	6,5	9,2	5,6	4	0	3,27	0	0	0	0	9,8-11,8

a1 - Bio-óleo de Serragem de Pinho; a2 - Bio-óleo de Serragem de Mesquite; a3 - Bio-óleo de Casca de Trigo; b - Bio-óleo de casca de palma; c - Bio-óleo de P. indicus; d - Maioria de componentes químicos presentes no bio-óleo; e1 - Bio-óleo de Palha de trigo; e2 - Bio-óleo palha de aveia; f - Maioria de componentes químicos presentes em bio-óleo; g - Bio-óleo de serragem; h - Bio-óleo de bagaço de cana; i1 - Bio-óleo de casca de arroz ; i2 - Bio-óleo de serragem de bambu; j - Bio-óleo de serragem de pinho e k - bio-óleo de torta de óleo de colza. Adaptado de Cunha, 2013

A variedade de componentes presentes no bio-óleo de pirólise o faz um interessante objeto de estudos. Seus componentes podem tanto substituir alguns encontrados do refino de petróleo, assim como também produzir uma gama de materiais que não podem ser obtidos através dele. Essa diversidade de aplicações é bem explorada no trabalho de Butler, et al. (2011). Em seu trabalho o autor faz uma revisão de algumas possíveis aplicações, sendo reproduzido a seguir na Figura 3.

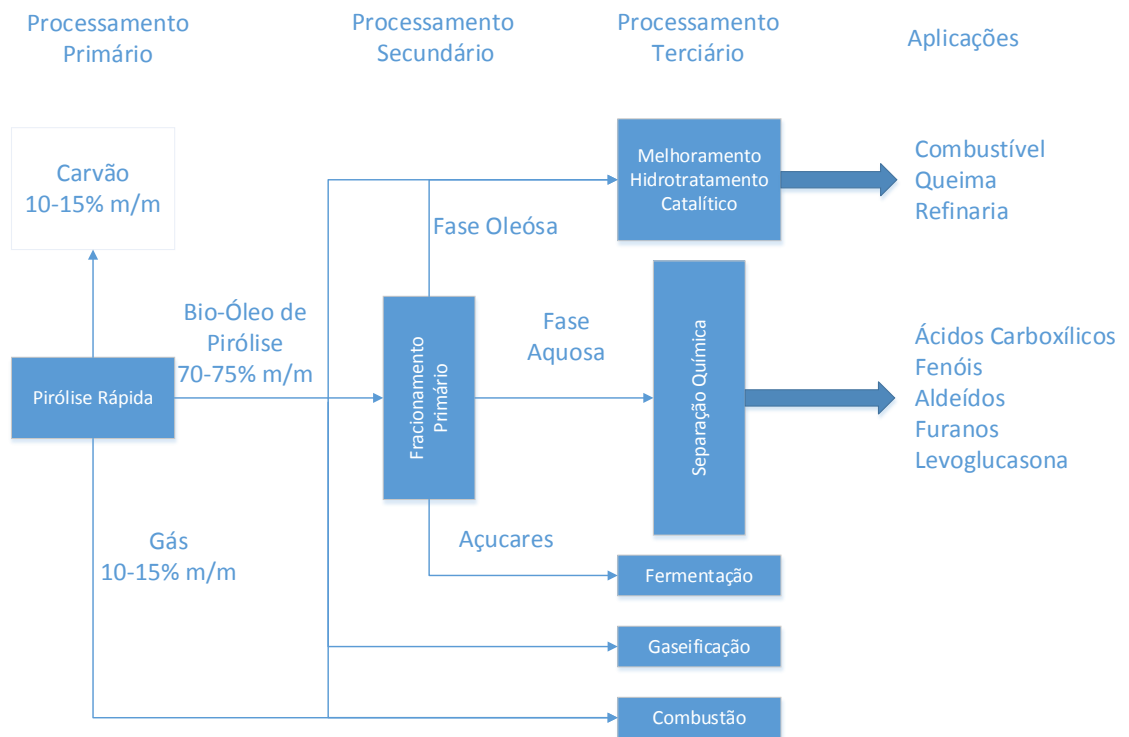


Figura 3 - Aplicações do bio-óleo (adaptado de Butler, et al., (2011))

Mesmo tendo essa grande importância, dados da interação entre alguns desses componentes não estão disponíveis em abundância na literatura e, por isso, o presente trabalho pretende estudar o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários com os componentes: **Ácido Acético - o-Cresol/ m-Cresol/ p-Cresol/ Guaiacol – Água**. Ácido acético foi escolhido devido a sua presença abundante no bio-óleo (POLLARD; ROVERC; BROWNA, 2012) e a água por ser um solvente de baixo custo e de fácil aquisição. A estrutura química desses componentes é apresentada na Figura 4 a seguir.

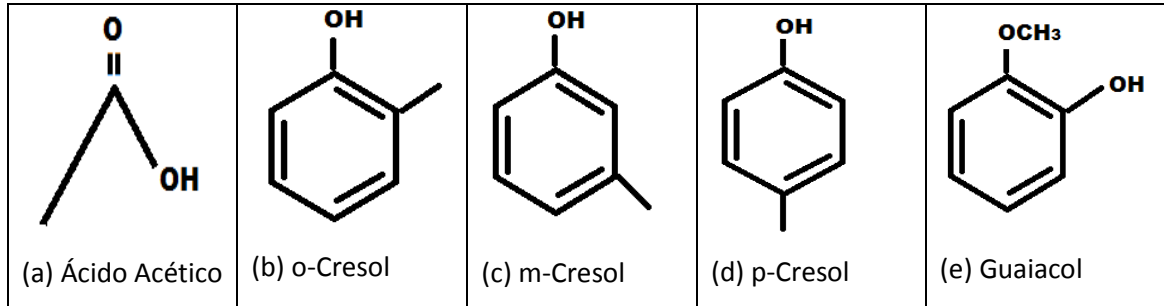


Figura 4 - Estruturas químicas dos componentes do bio-óleo de pirólise

Com o conhecimento do comportamento líquido-líquido desses componentes podem-se desenvolver processos automatizados de separação que utilizem modelos termodinâmicos, tais como o UNIFAC e o NRTL.

## 1.2 Cálculo do Equilíbrio de Fases

Para se misturar espécies químicas diferentes não é necessário aplicar energia ao sistema, porém, seu inverso não é verdade, requerendo energia para voltar a suas formas puras. Quando a mistura é multifásica é interessante separação das espécies para isso, é necessário o conhecimento do comportamento das fases.

Os critérios para o equilíbrio líquido-líquido são os mesmos do equilíbrio líquido vapor. Ao longo de ambas as fases observa-se uniformidade de temperatura, pressão e fugacidade ( $\hat{f}_i$ ) de cada espécie química (SMITH, 2007) Aplicando em conjunto o balanço material, obtemos equações que representam a composição presente em duas fases, I e II, em equilíbrio, de acordo com as Equações (14) e (15).

$$x_i^I = \frac{z_i}{1+L_{II}*(K_i-1)} \quad (1)$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i * K_i}{1+L_{II}*(K_i-1)} \quad (2)$$

Onde  $x_i^I$  e  $x_i^{II}$  são as composições do componente  $i$  nas fases I e II, respectivamente;  $z_i$  é a composição global do componente  $i$ ;  $K_i$  é a relação entre os coeficientes de atividades de cada componente em ambas as fases (Eq. (16)) e  $L_{II}$  é a fração da fase II na solução, que é obtida através da resolução da equação do *flash* isotérmico (Eq. (17)) (MICHELSEN, 1982a).

$$K_i = \frac{y_i^{II}}{y_i^I} \quad (3)$$

$$F = \sum_i (x_i^I - x_i^{II}) = \sum_i \frac{z_i * (K_i - 1)}{1 + L_{II} * (K_i - 1)} = 0 \quad (4)$$

### 1.3 Critério de Estabilidade de Fases

Pela sua natureza não linear e grande dependência da estimativa inicial, o cálculo do equilíbrio das fases necessita uma estratégia robusta. Nesse ponto, analisar a estabilidade das fases apresenta um papel extremamente importante (FERRARI, et al., 2009), sendo usualmente investigada através do critério da distância do plano tangente de Gibbs (SWANK; MULLINS, 1986; LI; FIROOZABADI, 2012; NICHITA, GOMEZ; LUNA, 2002).

Em pressões baixas a moderadas, a energia livre de Gibbs pode ser expressa em termos do coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) sendo assim, a função de Gibbs da distância do plano tangente (TPD) com  $n$  componentes a temperatura e pressão especificadas, pode ser representada pela Eq. (18) (MICHELSEN, 1982a; NAGATANI, et al., 2008).

$$\mathbf{TPD}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n x_i * (\ln x_i \gamma_i(\bar{\mathbf{x}}) - \ln y_i \gamma_i^*(\bar{\mathbf{y}})) \quad (5)$$

Sendo,  $\gamma_i$  e  $\gamma_i^*$  são os coeficientes de atividade do componente  $i$  das fases testadas e estimadas, respectivamente, e  $\bar{\mathbf{x}} = (x_1, \dots, x_n)$  e  $\bar{\mathbf{y}} = (y_1, \dots, y_n)$  representam a composição da fases testadas e estimadas, respectivamente.

No equilíbrio, a energia de Gibbs é a mínima, logo o valor obtido pela função  $\mathbf{TPD}(\mathbf{x})$  tem que obrigatoriamente ser maior ou igual a zero para se obedecer ao critério de estabilidade de fases. Isso pode ser representado por um problema de otimização global, no qual queremos minimizar o valor da função objetivo (Eq. (18)), seguindo algumas restrições (Eqs. (19) e (20)). Essa formulação é representada abaixo:

$$\min \mathbf{TPD}(\mathbf{x}) \geq 0$$

Sujeito a:

$$\mathbf{1} - \sum_{i=1}^n x_i = 0 \quad (6)$$

$$\mathbf{1} - \sum_{i=1}^n y_i = 0 \quad (7)$$

Com:

$$0 \leq x_i \leq 1; 0 \leq z_i \leq 1; e i = 1, \dots, n-1.$$

A resolução desse problema pode acarretar no encontro da solução trivial ( $x_i = y_i$ ) e para diminuir essa chance é recomendado o uso de métodos heurísticos tais como o enxame de partícula.

#### 1.4 Enxame de Partículas

As regras heurísticas vêm através da observação da prática. Elas quase sempre levam ao melhor caminho, mas não necessariamente ao caminho ótimo. Na engenharia elas são usadas fortemente em problemas de Otimização Global e Combinatória, principalmente quando as funções estudadas possuem pontos de mínimo local.

Utilizando-se dessas observações, Kennedy e Eberhart (1995) desenvolveram um algoritmo robusto não determinístico que tinha como base os movimentos de animais, dando o nome de Enxame de Partículas (*Particle Swarm Optimization* - PSO). Uma das grandes vantagens do PSO é sua fácil implementação computacional.



## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Materiais

Este trabalho estudou cinco sistemas em equilíbrio líquido-líquido. Para tanto, foram utilizados reagentes puros componentes do bio-óleo de pirólise rápida na preparação das soluções. O 2-metóxfenol (guaiacol) foi fornecido pela Vetec química com pureza de 99%. A Bioquis Científica forneceu o- e m- cresol com pureza superior a 99% e p-cresol com pureza maior que 98%. O ácido acético foi fornecido pela empresa Herzog com pureza de 99,7%.

O n-heptano, utilizado para a validação da metodologia experimental foi fornecido pela Tedia, com pureza de 99,7%.

Os dados da pureza dos reagentes foram fornecidos pelos seus respectivos fornecedores.

### 2.2 Metodologia Experimental

Os dados experimentais foram obtidos através da titulação de uma solução binária de composições iniciais estipuladas. Inicialmente a mistura introduzida com pipetas automáticas em uma célula de equilíbrio encamisada já se encontrava com duas fases, estado que é facilmente identificado pela turvação sob agitação. Aguardava-se um tempo de 20 minutos para homogeneização. Esse tempo foi estipulado através de observação, após esse tempo não era observada nenhuma mudança visual nas misturas. Em seguida era adicionado lentamente o terceiro componente através de uma bureta de vidro até obter-se uma solução límpida (*cloud point* ou ponto de névoa). Neste ponto podemos dizer que ele coincide com o ponto da curva de equilíbrio binodal e como o volume de cada componente é conhecido, pode-se calcular a fração molar de cada componente da mistura.

A calibração das pipetas automáticas foi aferida mensalmente por pesagem em balança analítica com quatro casas decimais e erro de  $\pm 0,0001$ g. O sistema foi fechado com uma rolha para minimizar evaporação dos componentes e consequente alteração em sua composição.

Após a adição inicial dos componentes na célula, o sistema foi deixado sob agitação por vinte minutos antes do início da titulação, visando alcançar o equilíbrio líquido-líquido desde o início da titulação. Esse tempo se mostrou suficiente, por observação, para que não ocorressem mais variações nos volumes de cada fase líquida antes da titulação.

Inicialmente a turvação é muito nítida, e o sistema apresenta um aspecto opaco, branco intenso (“leitoso”). Ao se aproximar do ponto de virada, o sistema torna-se mais transparente, com aspecto de turvação pálida. Nessa fase da titulação, atenção especial era dada à presença de gotículas de uma fase dispersa na outra, ainda que a turvação não fosse facilmente observada. Ao serem identificadas tais gotículas, a adição era realizada de forma ainda mais lenta até o desaparecimento da fase dispersa.

Este procedimento é feito dentro de uma célula de equilíbrio encamisada, com agitação magnética constante e controle de temperatura feito através de um banho termostático. Os equipamentos utilizados encontram-se na Figura 5.

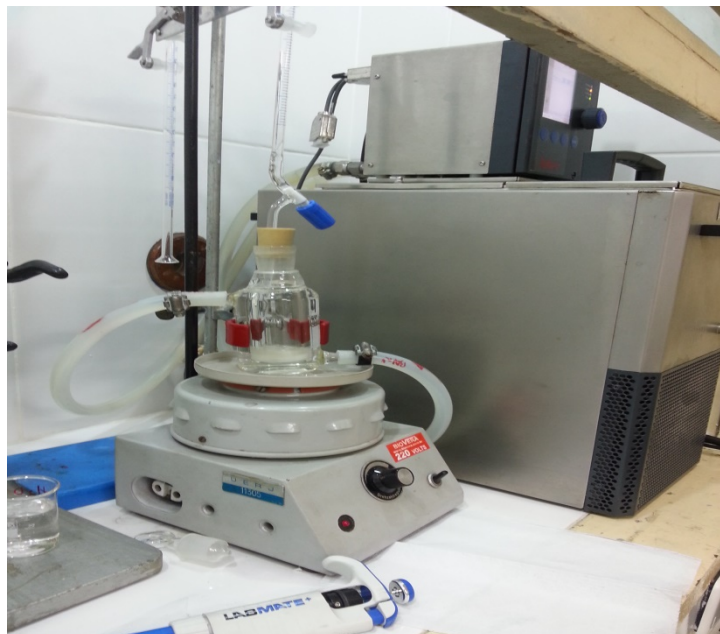


Figura 5 – Aparato Experimental

Atualmente não existe uma metodologia para teste de consistência para dados de equilíbrio líquido-líquido tal como há para o líquido-vapor (MADURO; AZNAR, 2009). Para validar o procedimento experimental, um sistema da literatura foi escolhido para reprodução do comportamento do mesmo. Martin et al. (2010)

obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário n-heptano – m-cresol – água a 298,15 K (Figura 6 ). Justamente por ter dois dos componentes estudados na presente dissertação, este trabalho foi escolhido para ser reproduzido na etapa de validação experimental.

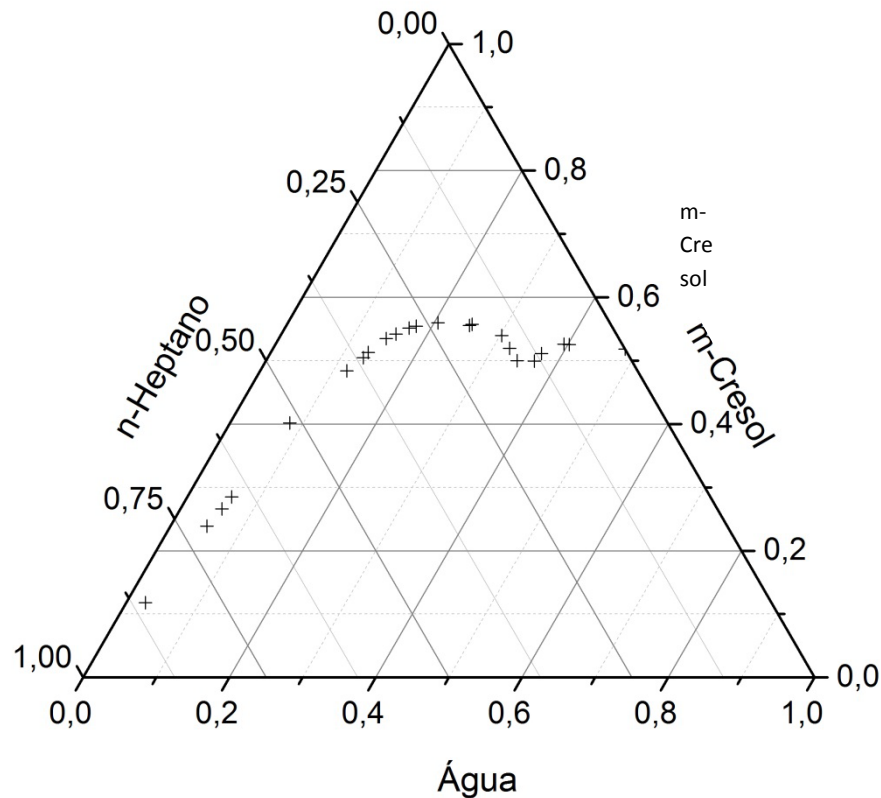


Figura 6 – Dados da fração molar das composições do sistema de Martin, et al. (2010)

O procedimento consistiu em preparar uma mistura inicial adicionando 10 ml de n-heptano e 0,3 ml de água destilada na célula de equilíbrio, sendo em seguida titulada lentamente com m-cresol até obter-se uma solução límpida (monofásica), exemplificado na Figura 7.



Figura 7 - Sistema com duas fases (à esquerda) e uma fase (à direita); no centro é apresentado o efeito da agitação com turvação.

Uma vez obtido o ponto de névoa, adicionava-se novamente água para voltar-se à região bifásica, repetindo o procedimento de titulação até obterem-se os demais pontos.

Por existir uma região de descontinuidade na derivada entre as composições de equilíbrio que representam os pontos da literatura (região de equilíbrio LLL), escolheu-se utilizar apenas a região da curva da esquerda para validação do método. Com isso, aproximou-se um polinômio interpolador para representar essa região e seu resultado foi comparado com os dados obtidos na reprodução. Os resultados dessa validação serão apresentados no Capítulo 3.

A partir da validação da metodologia, a mesma foi empregada para a obtenção dos dados experimentais das curvas binodais dos sistemas:

- a) Água – Ácido Acético – m-Cresol (298,15 e 323,15 K);
- b) Água – Ácido Acético – o-Cresol (310,20 e 323,15 K);
- c) Água – Ácido Acético – p-Cresol (310,20 e 323,15 K);
- d) Água – Ácido Acético – Guaiacol (298,15 e 323,15 K).

Para as substâncias o-Cresol e p-Cresol foram avaliadas apenas as temperaturas de 310,20 e 323,15 K para evitar a faixa de formação de equilíbrio sólido-líquido.

### 2.3 Incerteza Experimental

O cálculo de incertezas experimentais é uma etapa importante da análise de resultados. Com ele pode-se verificar a eficácia da repetição experimental ou a validade de modelos utilizados para tentar reproduzir os dados experimentais. Neste caso foi utilizada a mesma metodologia adotada por Paredes et al. (2011) para o cálculo da incerteza experimental combinada.

As considerações do autor são reproduzidas abaixo:

1) Calcula-se a diferença absoluta ( $\Delta$ ) entre duas medições,  $M_1$  e  $M_2$ , de mesmas condições para todos os dados obtidos em duplicata (Eq. (21));

$$\Delta = |M_1 - M_2| \quad (8)$$

2) A incerteza combinada é considerada a mesma para uma determinada propriedade independente da composição, temperatura ou ordem da medição;

3) Pelas afirmações anteriores, pode-se considerar que todas as diferenças absolutas são parte da mesma população.

Aplicando a Eq. (21) na expressão da incerteza combinada em  $\Delta$  (Eq. (22)) e levando em conta que a dependência de  $\Delta$  com  $M_1$  e  $M_2$  é linear e de coeficiente angular unitário, aplica-se a terceira afirmativa obtendo a expressão para a incerteza combinada (Eq. (23)).

$$\sigma_{\Delta}^2 = \left(\frac{\partial \Delta}{\partial M_1}\right)_{M_2}^2 \sigma_{M_1}^2 + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial M_2}\right)_{M_1}^2 \sigma_{M_2}^2 \quad (9)$$

$$\sigma_{\Delta}^2 = \sigma_{M_1}^2 + \sigma_{M_2}^2 = 2\sigma_M^2 \quad (10)$$

Aplica-se a raiz quadrada nos dois lados da equação obtendo a expressão final para o desvio padrão da propriedade M (Eq. (24)):

$$\sigma_M = \frac{\sigma_{\Delta}}{\sqrt{2}} \quad (11)$$

## 2.4 Modelagem Termodinâmica

No desenvolvimento e otimização de processos de separação, o conhecimento do comportamento do equilíbrio termodinâmico é necessário. Através dele podemos desenvolver modelos que possam prever o comportamento das fases em determinadas condições. Os modelos UNIFAC e NRTL podem ser usados para representar a não idealidade das fases, expressa através do cálculo do coeficiente de atividade ( $\gamma$ ). O UNIFAC é um modelo preditivo, podendo ser aplicado diretamente no cálculo do equilíbrio líquido-líquido, porém, o NRTL é dependente de parâmetros binários, que são obtidos através de dados experimentais.

Como usual na modelagem termodinâmica de misturas multicomponentes, a descrição das propriedades da mistura é obtida utilizando-se apenas parâmetros de interação binária. Assim, a utilização do modelo NRTL requer informação sobre os três pares de binários que se podem formar em um sistema ternário. Para a determinação dos parâmetros do NRTL utilizou-se de estratégias diferentes na obtenção de cada par de parâmetros, sempre levando em consideração a influência da temperatura nos parâmetros de interação energética do modelo e fixando o parâmetro  $\alpha$  do modelo em 0,3. Assim, cada parâmetro da interação do componente  $i$  com o componente  $j$  é representado pela Eq. (25).

$$A_{ij} = a_{ij} + at_{ij} * \frac{(T - T_{ref})}{1000} \quad (12)$$

Onde  $T$  é a temperatura (em K) na qual o sistema se encontra,  $T_{ref}$  é a temperatura de referência (298,15 K),  $a_{ij}$  e  $at_{ij}$  são os parâmetros em K e  $K^{-1}$ , respectivamente.

#### 2.4.1 NRTL (Non-Random Two Liquid)

O modelo NRTL (*Non-Random Two Liquid*) desenvolvido por Renon e Prausnitz em 1968 é capaz de prever tanto equilíbrio líquido-líquido quanto líquido-vapor, sendo usado em diversos artigos na literatura. Derawi, et al., (2002) e Klauck, et al., (2008), utilizaram-no com sucesso para a obtenção de parâmetros e reprodução do comportamento de equilíbrio de fases líquidas para misturas binárias de glicóis e hidrocarbonetos e cresóis e água, respectivamente. Arelado a sua simplicidade matemática, tornou-lhe um dos modelos mais utilizados em estudos de equilíbrio de fases. Seu equacionamento é demonstrado a seguir pela Eq. (1).

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j x_j G_{ij} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_i x_i G_{ij} \tau_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (13)$$

Sendo:

$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ , com  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ , sendo  $\alpha$  é o fator de não-randomicidade;  $\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{T}$  é o termo associado a energia de interação entre dois componentes em K - neste trabalho o termo  $A_{i,j}$  foi expandido para  $A_{i,j} = a_{i,j} + at_{i,j} * \frac{(T-T_{ref})}{1000}$  para se ter uma melhor representação do efeito de temperatura; T é a temperatura em K na qual o sistema se encontra; x é a fração molar do componente.

O modelo NRTL é utilizado com bastante frequência na literatura para representar o equilíbrio líquido-líquido, podemos citar o trabalho de Martin, et al. (2010) como exemplo, onde o autor o utiliza para prever o comportamento de equilíbrio de fases líquidas de misturas ternárias, com bons resultados.

#### 2.4.2 UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients)

Na obtenção de propriedades termodinâmicas, é interessante que se possa trabalhar as moléculas como se fossem um conjunto de grupamentos funcionais (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2004). Nesse escopo Fredenslund et al. (1975) desenvolveu o modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients), que através de dados das contribuições de grupos das moléculas é capaz de prever o comportamento do equilíbrio de fases .

A ideia fundamental do modelo vem de utilizar dados de equilíbrios de fases de sistemas já existentes para obterem-se parâmetros de contribuição de grupos do modelo, para utilizá-los na previsão do comportamento do equilíbrio de fase nos sistemas que ainda não possuem dados disponíveis (FREDENSLUND; GMEHLING; RASMUSSEN, 1975). Ele é dividido em dois termos - residual e combinatorial.

Seu equacionamento vem a seguir pelas Eqs. 2-13.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Combinatorial}} + \ln \gamma_i^{\text{Residual}} \quad (14)$$

Sendo,

$$\ln \gamma_i^{\text{Combinatorial}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{1}{\phi_i} + l_i - \frac{1}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (15)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \text{ com } z = 10 \quad (16)$$

$$i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (17)$$

$$\phi_i = \frac{v_i x_i}{\sum_j v_j x_j} \quad (18)$$

$$r_i = \sum_k v_k R_k \quad (19)$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k$$

Onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $P_i$  é o termo que representa a área da molécula  $i$ ,  $\varphi_i$  é o termo referente à fração do seguimento,  $v_k$  é o número de vezes que o grupamento  $k$  se repete na molécula  $i$ ,  $R_k$  e  $Q_k$  são as medidas de volume e área molecular de van der Waals do componente puro.



$$\ln Y_i^{\text{Residual}} = \sum_k v_k^i [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (20)$$

Onde  $\Gamma_k$  é o coeficiente de atividade do grupo,  $\Gamma_k^i$  é o coeficiente de atividade do grupo k em uma solução de referencia que possua apenas moléculas do grupo i.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \sum_m \theta_m \Psi_{m,k} - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{k,m}}{\sum_n \theta_n \Psi_{n,m}} \right] \quad (21)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (22)$$

$$X_m = \frac{\sum_i v_m^i x_i}{\sum_i \sum_k v_k^i x_i} \quad (23)$$

Onde  $X_m$  é a fração do grupo m na mistura e  $\theta_m$  é o termo que representa a área do grupo m.

$$\Psi_{m,n} = \exp \left( -\frac{a_{n,m}}{T} \right) \quad (24)$$

O parâmetro  $a_{n,m}$  representa a interação entre os grupos n e m.

### 2.4.3 Água-Ácido Acético

Para determinar os parâmetros de interação entre as moléculas de água e ácido acético foram utilizados os dados de coeficiente de atividade compilados por Sebastiani e Lacquaniti (1967) e Kojima et al. (1997).

Estes foram inseridos em uma rotina computacional para a minimização da soma das diferenças quadráticas entre os valores calculados ( $Y_i^{\text{calc}}$ ) e experimentais ( $Y_i^{\text{exp}}$ ) (Eq. (26)), sendo utilizado o método SIMPLEX (NELDER; MEAD, 1965).

$$\Sigma(\gamma_i^{\text{calc}} - \gamma_i^{\text{exp}})^2 \quad (25)$$

#### 2.4.4 Água-Cresóis

Os pares de parâmetros referentes a cresóis-água foram obtidos de maneira diferente aos do par água-ácido acético. Isso porque os dados do coeficiente de atividade desses pares são escassos ou não identificados na literatura. Assim, foram utilizados os dados de solubilidade de cresóis disponibilizados por Sidgwick et al., (1915) (Figura 8).

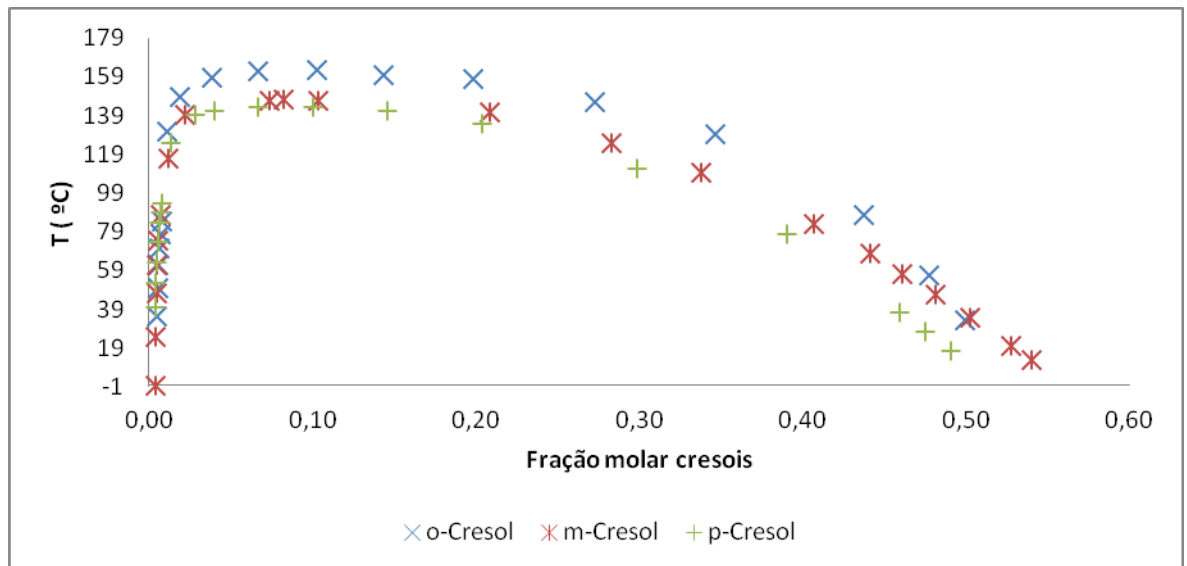


Figura 8 – Diagrama de equilíbrio de cresóis em água (SIDGWICK et al., 1915)

Um polinômio ajustado foi utilizado para a curva de equilíbrio. Este passo foi necessário por não estarem disponíveis as composições das fases líquidas em equilíbrio na mesma temperatura.

Neste procedimento, as curvas de equilíbrio líquido-líquido foram divididas em duas partes. Por convenção, adotou-se a parte esquerda como representante da composição da fase I e a direita, da fase II. O resultado destes ajustes e os polinômios obtidos em cada parte podem ser verificados no Apêndice A.

De posse dos dados de composição, resolveu-se o sistema de duas equações resultantes do critério de equilíbrio de isofugacidade entre as

temperaturas de 298,15 à 323,15 K (Eq. (27)), em duas incógnitas (parâmetros binários em uma dada temperatura), obtendo-se os parâmetros de interação do modelo NRTL que foram posteriormente ajustados usando a Eq. (25).

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (26)$$

#### 2.4.5 Cresóis/Guaiacol-Ácido Acético e Guaiacol-Água

Os pares de parâmetros restantes (Cresóis/Guaiacol-Ácido Acético e Guaiacol-Água) foram obtidos a partir dos dados obtidos nessa dissertação de curva binodal para o sistema ternário. Uma vez que não foram obtidas as composições das duas fases em equilíbrio (o que ocorre no método analítico, e não no método sintético empregado nessa dissertação), não pode ser utilizada metodologia análoga à utilizada no item anterior. A metodologia utilizada tem suas etapas descritas a seguir:

1. Propõem-se valores iniciais para os parâmetros de interação binária em uma dada temperatura e constrói-se o diagrama da curva binodal;
2. Esses parâmetros são manipulados a fim de se ter uma melhor representação qualitativa (identificação visual) da binodal experimental antes de se iniciar a rotina computacional de estimação de parâmetros;
3. A partir da estimativa inicial obtida, o método SIMPLEX é usado para minimizar a função objetivo que contempla a distância entre composições de equilíbrio calculadas e a binodal experimental, e acrescenta uma penalidade quando a composição global especificada é calculada pelo modelo como pertencente à região monofásica.

A função objetivo citada no item anterior é obtida da seguinte forma:

- i. A função objetivo é a soma dos quadrados dos desvios entre as composições da binodal calculadas e experimentais para os três componentes, somadas ao quadrado do desvio entre a fração de líquido calculada e experimental para a fase mais presente (experimentalmente essa fração é igual a 1, mas o valor calculado por ser diferente de 1);

ii. Para tal, uma composição global pertencente à binodal experimental é especificada, e a estabilidade dessa composição global é analisada calculando-se o valor da função da distância do plano tangente (TPD), sendo empregado o algoritmo do enxame de partículas (*swarm*) na busca de uma composição capaz de instabilizar a composição global analisada;

iii. Se a composição global testada for considerada estável, então o conjunto de parâmetros testado falhou em prever aquela composição como pertencente à região bifásica (ainda que no limite de transição), e uma penalidade é gerada para a função objetivo, através do cálculo da composição e da fração de fase líquida mais presentes como iguais aos valores experimentais respectivos acrescidos de 0,05 vezes o número de vezes que a penalidade é usada;

iv. Se a composição global informada for considerável instável, então o valor da composição que minimiza a função do plano tangente é usada para iniciar a busca para a estimativa inicial das composições das fases que correspondem ao equilíbrio líquido-líquido alcançado após instabilização da composição global, como será apresentado mais adiante;

v. De posse das estimativas iniciais para as duas fases, calcula-se o equilíbrio líquido-líquido através de um cálculo de *Flash* (*Flash* LL) com metodologia Rachford-Rice (SMITH, 2007);

vi. Se o cálculo de flash não convergir, ou retornar alguma resposta não física para o problema tratado (fração de líquido de uma das fases ou composição de algum componente negativa), então é aplicado o mesmo critério de penalidade quando a fase global é considerada estável;

vii. Se o *flash* convergir com valores fisicamente corretos, então a composição da fase em maior quantidade é informada para o cálculo da função obtivo, em conjunto com sua fração em quantidade de matéria.

A obtenção da estimativa inicial para as composições das fases líquidas é realizada conforme o seguinte procedimento:

a. A composição obtida no item iv é utilizada como ponto de partida;

b. Sua estabilidade é testada como realizados os testes de estabilidade reportados nesse trabalho;

c. Se essa composição é instável, ela é usada como estimativa inicial para uma das composições de equilíbrio no *Flash* LL, e a nova composição que

agora minimiza a função do plano tangente realizado, é a estimativa inicial para a outra fase no *Flash LL*;

d. Se a composição obtida no item iv é considerada estável, então novas composições são geradas interpolando valores entre essa composição e a composição global experimental, até que a fase seja instável e possa ser aplicado o procedimento descrito no item c.

Os fluxogramas representados nas Figuras 9 e 10 a seguir também descrevem as etapas da metodologia de estimação de parâmetros e do cálculo da função objetivo.

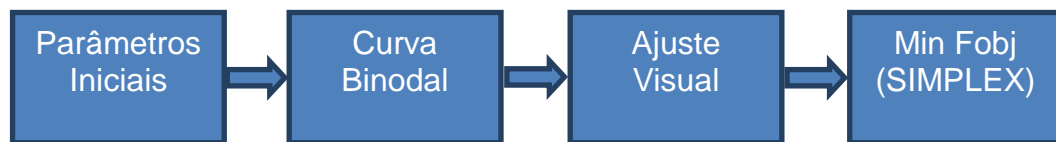


Figura 9 - Etapas para o ajuste visual e obtenção dos parâmetros iniciais da estimativa de parâmetros

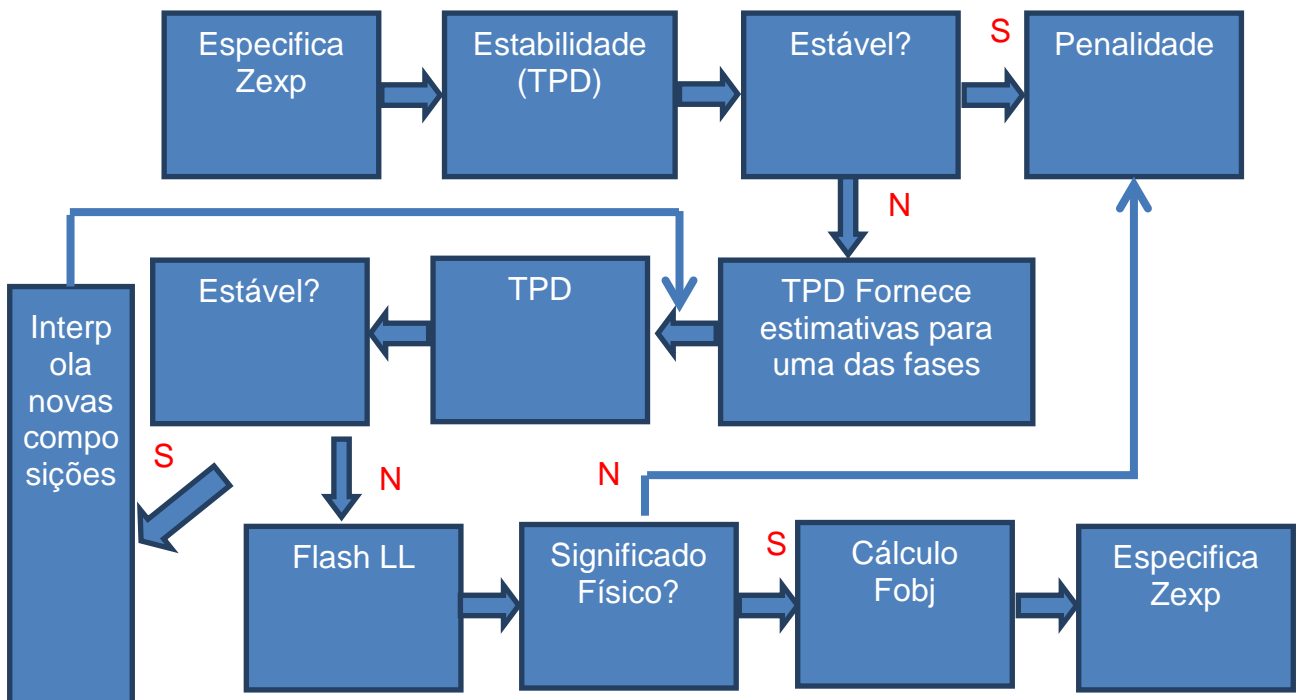


Figura 10 - Etapas da metodologia de cálculo da função objetivo e ajuste dos parâmetros

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais de cinco sistemas ternários diferentes, sendo um de validação da metodologia experimental, na temperatura de 298,15 K, e quatro referentes a componentes presentes no processamento de bio-óleo de pirólise. Para os sistemas Água – Ácido Acético – m-Cresol e Água – Ácido Acético – Guaiacol utilizaram-se as temperaturas de 298,15 K e 323,15 K. Já para os sistemas Água – Ácido Acético – o-Cresol e Água – Ácido Acético – p-Cresol foram utilizadas as temperaturas de 310,20 K e 323,15 K, contribuindo com 314 novos dados experimentais (96, 70, 52, 48 e 48 dados, respectivamente).

Em paralelo foi desenvolvida uma metodologia para estimar parâmetros que possa ser usada quando não se têm dados das linhas de amarração disponíveis.

#### 3.1 Validação da Metodologia Experimental

A validação da metodologia experimental foi feita através da reprodução do comportamento dos dados de Martin, et al. (2010). A análise de cada ponto foi feita em duplicata. O polinômio ajustado para representar a relação entre os dados de fração molar da binodal da literatura apresentou desvio quadrático médio de 0,0016, e os dados reproduzidos conseguiram representar bem o comportamento descrito pelo mesmo, obtendo um desvio quadrático médio de 0,005, ficando na mesma ordem de grandeza do erro experimental de Martin, et al (2010). Os resultados estão na Tabela 3, e a Figura 11 mostra a similaridade no comportamento.

Tabela 3 - Fração Molar do Sistema Ternário m-Cresol, Água e n-Heptano a 298,15 K

<b>Este Trabalho</b>		
<b>m-Cresol</b>	<b>Água</b>	<b>n-Heptano</b>
<b>0,5239</b>	0,4761	0
<b>0,4541</b>	0,1035	0,4424
<b>0,5368</b>	0,1477	0,3155
<b>0,5615</b>	0,1809	0,2576
<b>0,5680</b>	0,2089	0,2231
<b>0,5657</b>	0,2342	0,2001

**Continuação da Tabela 3**

m-Cresol	Água	n-Heptano
<b>0,5605</b>	0,2567	0,1828
<b>0,5540</b>	0,2770	0,1691
<b>0,5433</b>	0,2977	0,1590
<b>0,5416</b>	0,3108	0,1476
<b>0,5301</b>	0,3292	0,1407
<b>0,5251</b>	0,3421	0,1329
<b>0,5171</b>	0,3561	0,1268
<b>0,5132</b>	0,3664	0,1204
<b>0,5227</b>	0,3657	0,1116
<b>0,5246</b>	0,3700	0,1054
<b>0,5257</b>	0,3743	0,1000

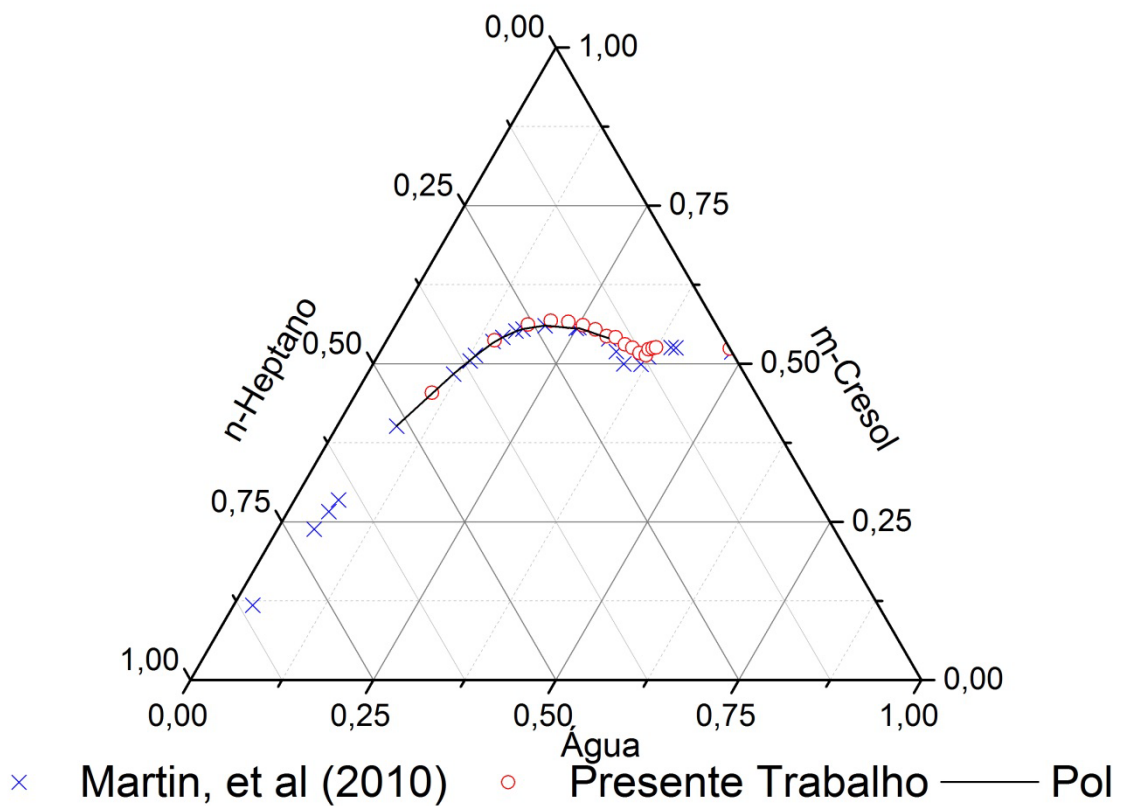


Figura 11 - Curva de solubilidade a 298,15 K Martin, et al. (2010) Dados Experimentais

É interessante observar que na região de descontinuidade da derivada, não foi possível reproduzir de maneira análoga os dados de Martin *et al.* (2010), provavelmente devido a diferença de metodologias empregadas (o autor utiliza titulador automático e um sensor fotovoltaico para identificação do *cloud point*) e pelo fato de ser uma região em que se forma equilíbrio líquido-líquido-líquido, sendo difícil identificar essa região através do método sintético, utilizado nesta dissertação.

### 3.2 Sistemas Ternários

Nesta seção são apresentados os valores médios de composição obtidos para os sistemas ternários água - ácido acético - m-Cresol, água - ácido acético - Guaiacol nas temperaturas de 298,15 e 323,15 K água - ácido acético - o-Cresol e água - ácido acético - p-Cresol nas temperaturas de 310,65 e 323,15 K. Esses pontos foram então utilizados para determinação de parâmetros do modelo NRTL pela metodologia proposta por esta dissertação e para comparação com o resultado obtido pelo modelo preditivo UNIFAC.

Os dados experimentais foram obtidos através da metodologia descrita no capítulo anterior (titulação). As Tabelas 4-7 apresentam os valores médios obtidos para cada sistema nas temperaturas avaliadas, assim como suas incertezas experimentais calculadas pela metodologia proposta por Paredes et al. (2011). As Figuras 12-15 apresentam os diagramas ternários referentes a estes valores.



Tabela 4 – Pontos da binodal do sistema Água + Ácido Acético + Guaiacol

Fração Molar Média - 298,15 K				Fração Molar Média - 323,15 K			
Ponto	Guaiacol	Água	Ác. Acético	Ponto	Guaiacol	Água	Ác. Acético
1	0,6163	0,3016	0,0821	1	0,5842	0,3603	0,0555
2	0,5493	0,3357	0,1150	2	0,5285	0,3912	0,0803
3	0,5050	0,3700	0,1249	3	0,4892	0,4225	0,0883
4	0,4716	0,4028	0,1256	4	0,4515	0,4456	0,1030
5	0,4404	0,4297	0,1299	5	0,3955	0,4880	0,1165
6	0,3904	0,4759	0,1337	6	0,3543	0,5245	0,1212
7	0,3492	0,5112	0,1396	7	0,3218	0,5558	0,1223
8	0,3188	0,5447	0,1365	8	0,2932	0,5787	0,1281
9	0,2900	0,5665	0,1435	9	0,2500	0,6169	0,1330
10	0,2474	0,6043	0,1483	10	0,2052	0,6583	0,1365
11	0,2162	0,6335	0,1502	11	0,1752	0,6916	0,1332
12	0,1827	0,6730	0,1443	12	0,1528	0,7165	0,1307
13	0,1529	0,7088	0,1382	13	0,1261	0,7468	0,1270
14	0,1261	0,7372	0,1367	14	0,1076	0,7698	0,1227
15	0,1074	0,7586	0,1339	15	0,0831	0,8000	0,1169
16	0,0836	0,7914	0,1250	16	0,0465	0,8492	0,1043
17	0,0469	0,8416	0,1115	17	0,0288	0,8800	0,0913
18	0,0327	0,8644	0,1030				

Incerteza Experimental			
	Guaiacol	Água	Ác. Acético
±	0,0018	0,0034	0,0037

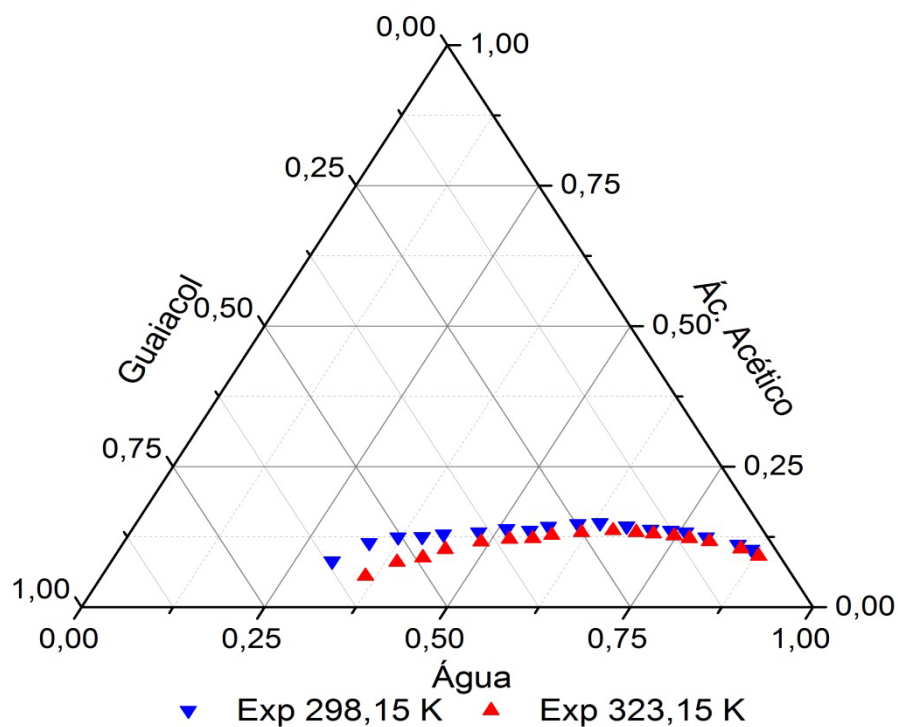


Figura 12 - Ácido Acético, Água e Guaiacol 298,15 e 323,15 K

Tabela 5 – Pontos da binodal do sistema Água + Ácido Acético + m-Cresol

Fração Molar Média - 298,15 K			Fração Molar Média - 323,15 K				
Ponto	m-Cresol	Água	Ác. Acético	Ponto	m-Cresol	Água	Ác. Acético
1	0,5247	0,4753	0	1	0,4825	0,5175	0
2	0,4445	0,5114	0,0441	2	0,4396	0,5167	0,0438
3	0,3526	0,5679	0,0795	3	0,3504	0,5766	0,0730
4	0,2945	0,6098	0,0957	4	0,2952	0,6246	0,0802
5	0,2534	0,6414	0,1052	5	0,2533	0,6550	0,0917
6	0,2233	0,6679	0,1088	6	0,2240	0,6847	0,0913
7	0,1996	0,6888	0,1117	7	0,2008	0,7082	0,0909
8	0,1656	0,7238	0,1106	8	0,1664	0,7432	0,0904
9	0,1282	0,7666	0,1052	9	0,1287	0,7863	0,0850
10	0,0971	0,8047	0,0982	10	0,0972	0,8227	0,0801
11	0,0714	0,8372	0,0914	11	0,0714	0,8556	0,0730
12	0,0528	0,8632	0,0839	12	0,0527	0,8791	0,0682
13	0,0321	0,8937	0,0742	13	0,0320	0,9106	0,0574

Incerteza Experimental			
	m-Cresol	Água	Ác. Acético
±	0,0030	0,0034	0,0041

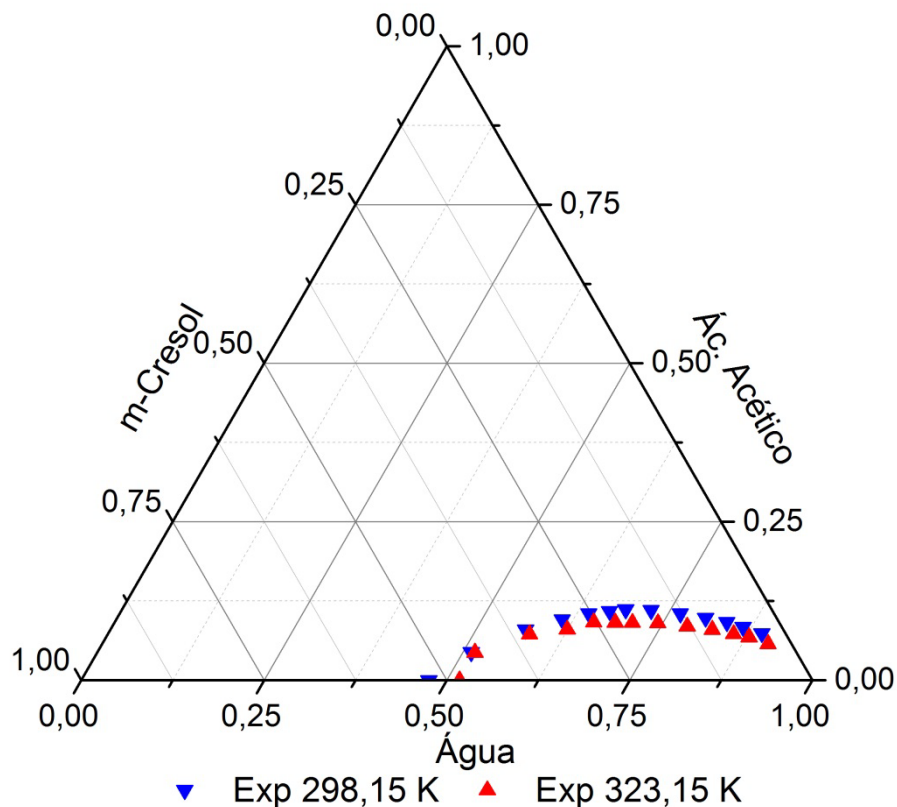


Figura 13 - Ácido Acético, Água e m-Cresol 298,15 e 323,15 K

Tabela 6 – Pontos da binodal do sistema Água + Ácido Acético + o-Cresol

Fração Molar Média 310,65 K				Fração Molar Média 323,15 K			
Ponto	o-Cresol	Água	Ác. Acético	Ponto	o-Cresol	Água	Ác. Acético
1	0,4423	0,5140	0,0437	1	0,4384	0,5105	0,0511
2	0,3518	0,5724	0,0758	2	0,3536	0,5766	0,0698
3	0,2959	0,6191	0,0850	3	0,2964	0,6212	0,0824
4	0,2548	0,6514	0,0938	4	0,2556	0,6549	0,0894
5	0,2246	0,6786	0,0968	5	0,2252	0,6819	0,0929
6	0,2011	0,7013	0,0975	6	0,2016	0,7044	0,0940
7	0,1664	0,7350	0,0986	7	0,1667	0,7376	0,0957
8	0,1290	0,7795	0,0915	8	0,1289	0,7808	0,0902
9	0,0976	0,8166	0,0859	9	0,0976	0,8184	0,0840
10	0,0717	0,8498	0,0785	10	0,0717	0,8512	0,0771
11	0,0530	0,8746	0,0724	11	0,0530	0,8758	0,0713
12	0,0322	0,9064	0,0614	12	0,0323	0,9093	0,0585

Incerteza Experimental			
	o-Cresol	Água	Ác. Acético
±	0,0026	0,0072	0,0091

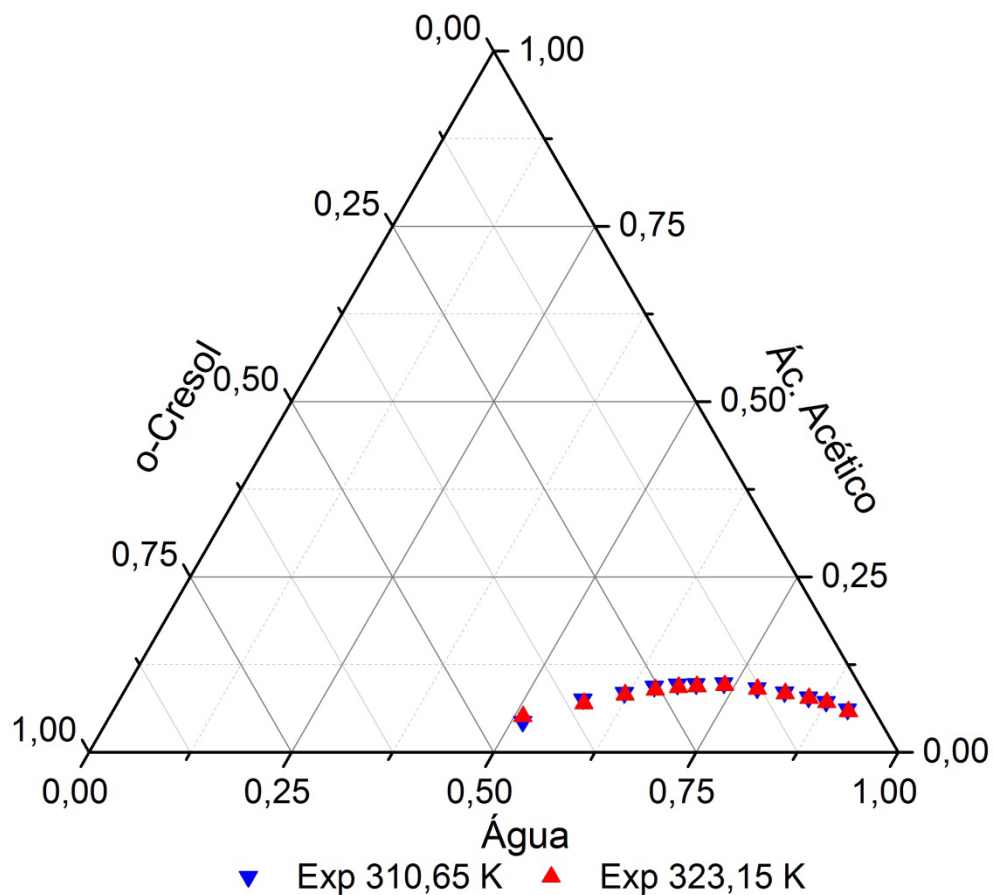


Figura 14 - Ácido Acético, Água e o-Cresol 310,65 e 323,15 K

Tabela 7 – Pontos da binodal do sistema Água + Ácido Acético + p-Cresol

Fração Molar Média 310,65 K				Fração Molar Média 323,15 K			
Ponto	p-Cresol	Água	Ác. Acético	Ponto	p-Cresol	Água	Ác. Acético
1	0,4526	0,5310	0,0164	1	0,4505	0,5291	0,0204
2	0,3588	0,5892	0,0521	2	0,3597	0,5915	0,0488
3	0,2979	0,6291	0,0729	3	0,3010	0,6364	0,0626
4	0,2571	0,6636	0,0793	4	0,2600	0,6718	0,0682
5	0,2261	0,6898	0,0841	5	0,2279	0,6959	0,0763
6	0,2022	0,7116	0,0862	6	0,2036	0,7173	0,0792
7	0,1669	0,7438	0,0893	7	0,1678	0,7488	0,0835
8	0,1282	0,7822	0,0895	8	0,1295	0,7909	0,0797
9	0,0970	0,8194	0,0836	9	0,0977	0,8263	0,0760
10	0,0711	0,8503	0,0786	10	0,0716	0,8584	0,0700
11	0,0525	0,8746	0,0729	11	0,0528	0,8808	0,0664
12	0,0320	0,9074	0,0606	12	0,0320	0,9103	0,0577

Incerteza Experimental			
	p-Cresol	Água	Ác. Acético
±	0,0014	0,0023	0,0036

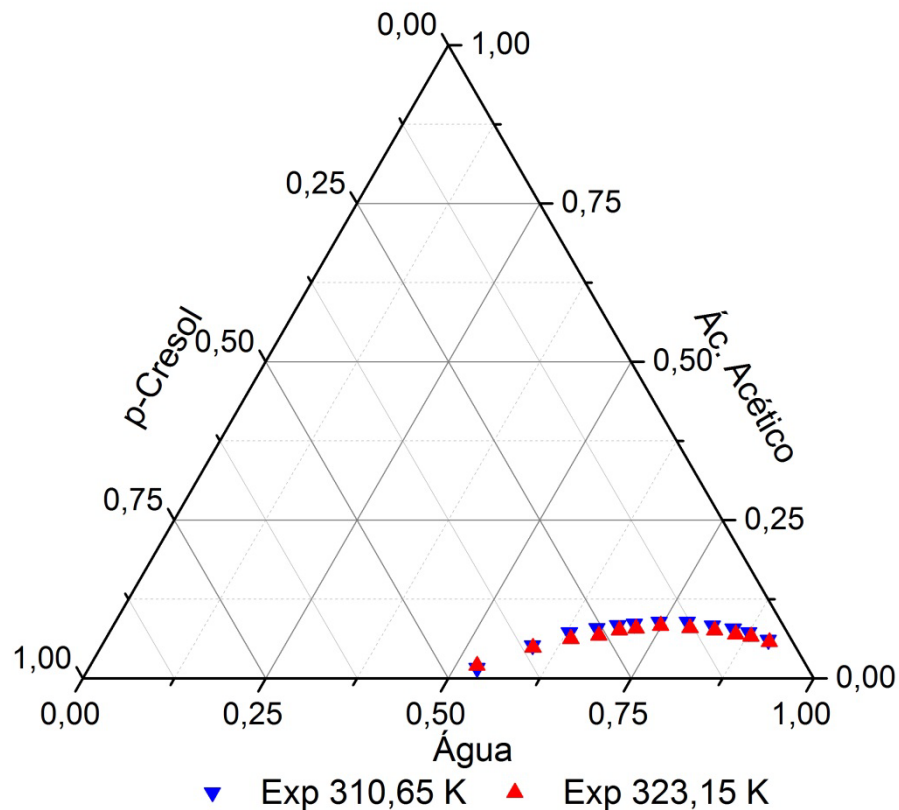


Figura 15 - Ácido Acético, Água e p-Cresol 310,65 e 323,15 K

Ao analisar os dados experimentais de todos os fenóis estudados na mesma temperatura (323,15 K), nota-se que os cresóis possuem comportamento similar, praticamente sobrepondo-se os dados experimentais, comportamento este provavelmente decorrente do fato de serem isômeros. Nota-se também que a temperatura tem pouca influência na sua solubilidade, fazendo com que mesmo com uma diferença de 298,15 K, as binodais tenham se distanciado pouco em relação àquela a temperatura mais baixa.

O Guaiacol é menos solúvel em água. Isso pode ser justificado pela sua natureza hidrofóbica e pela formação de ligação de hidrogênio interna (REMKO, 1979). Já as solubilidades dos cresóis podem ser relacionadas com a facilidade de formação de ligação de hidrogênio de suas estruturas (KUDCHADKER; HEDGES; ZWOLINSKI, 1978). A Figura 16 demonstra esse comportamento.

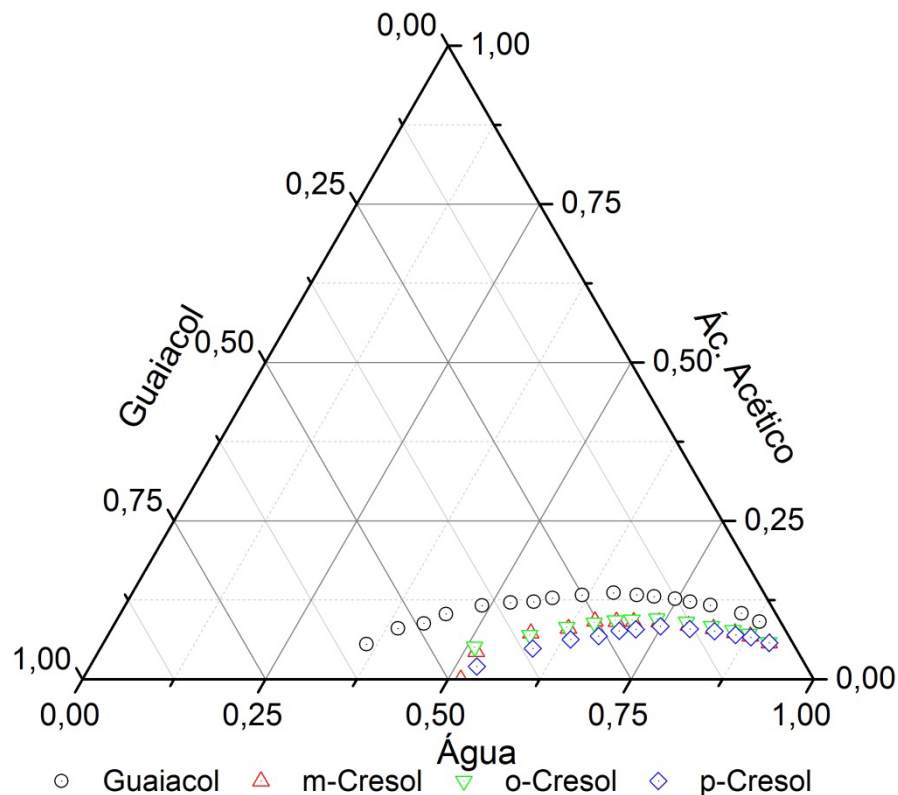


Figura 16 - Diagrama Ácido Acético, Água e Fenóis. T = 323,15K

### 3.3 Utilização Do Modelo UNIFAC Para Predição Do Comportamento De Equilíbrio Líquido-Líquido

O modelo UNIFAC foi utilizado para tentar prever o comportamento do equilíbrio líquido-líquido, porém ao realizar o teste de estabilidade entre os fenóis e água o mesmo apenas retornava sistema estável em diversas composições testadas, não sendo possível sua utilização no cálculo do equilíbrio líquido-líquido, necessitando de maiores estudos para otimizar os parâmetros disponíveis e otimizar o modelo.

Os parâmetros utilizados no modelo foram aqueles disponíveis na 4.a (TIEGS, et al., 1987), 5.a (LITTLEJOHN; CHANG, 1991 e os parâmetros obtidos por Magnussen et al. (1981) com dados de equilíbrio líquido-líquido.

### 3.4 Estimação de Parâmetros

#### 3.4.1 Água-Ácido Acético

Os parâmetros do par Água-Ácido Acético foram obtidos através da minimização da Eq. 26 ( $\sum(\gamma_i^{calc} - \gamma_i^{exp})^2$ ) pelo método Simplex, utilizando os dados disponibilizados por Sebastiani e Lacquaniti (1967) e Kojima (1997). O valor da função objetivo e os parâmetros obtidos estão na Tabela 8. Seu resultado pode ser melhor compreendido quando confrontamos os dados experimentais de Sebastiani e Lacquaniti (1967) a 298,15 k, com os dados modelados através dos parâmetros obtidos (Figura 17).

Tabela 8 - Parâmetros par água (1) - ácido acético (2)

	$a_{ij} (K^{-1})$	$a_{ji} (K^{-1})$	$at_{ij} (K^{-2})$	$at_{ji} (K^{-2}) * 10^3$	fobj
Água (1) - Ác. Acético (2)	244,873	60,15075	2046,513	-377,827	0,2879

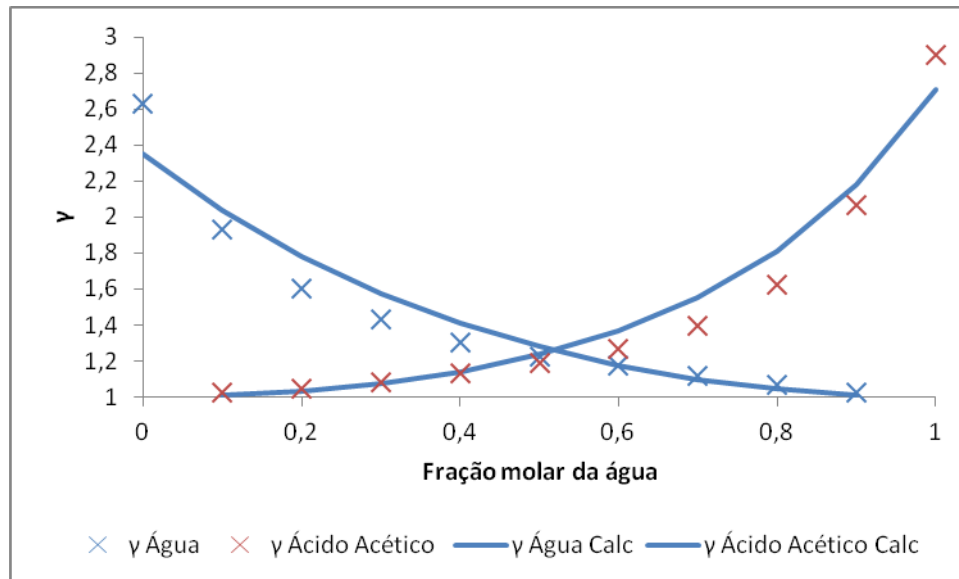


Figura 17 -  $\gamma$  experimental (Sebastiani e Lacquaniti (1967)) x  $\gamma$  modelado a 298,15 k (água - ácido acético)

Analisando a Figura 17 podemos observar que os parâmetros obtidos conseguem representar bem o comportamento do coeficiente de atividade do sistema água - ácido acético na temperatura indicada, porém ao tentar prever o coeficiente de atividade na diluição infinita ( $\gamma$  ( $x \rightarrow 0$ )) o modelo não consegue representá-lo de maneira eficiente, comprovado pela distância entre os dois pontos experimentais de maior valor e a linha que representa o modelo.

### 3.4.2 Água-Cresóis

Embora Klauck et al., (2008) já tenha obtido parâmetros para esses pares, optou-se uma nova abordagem levando em consideração apenas os dados de equilíbrio líquido-líquido e com o parâmetro de não-randomicidade fixado em 0,3. Essa abordagem foi necessária, pois ao fazer a construção do diagrama de solubilidade os parâmetros disponibilizados por Klauck et al., (2008) não conseguiam reproduzir com a mesma precisão que os parâmetros obtidos nesta dissertação o comportamento experimental da solubilidade mutua das substâncias, como exemplificado pela Figura 18.



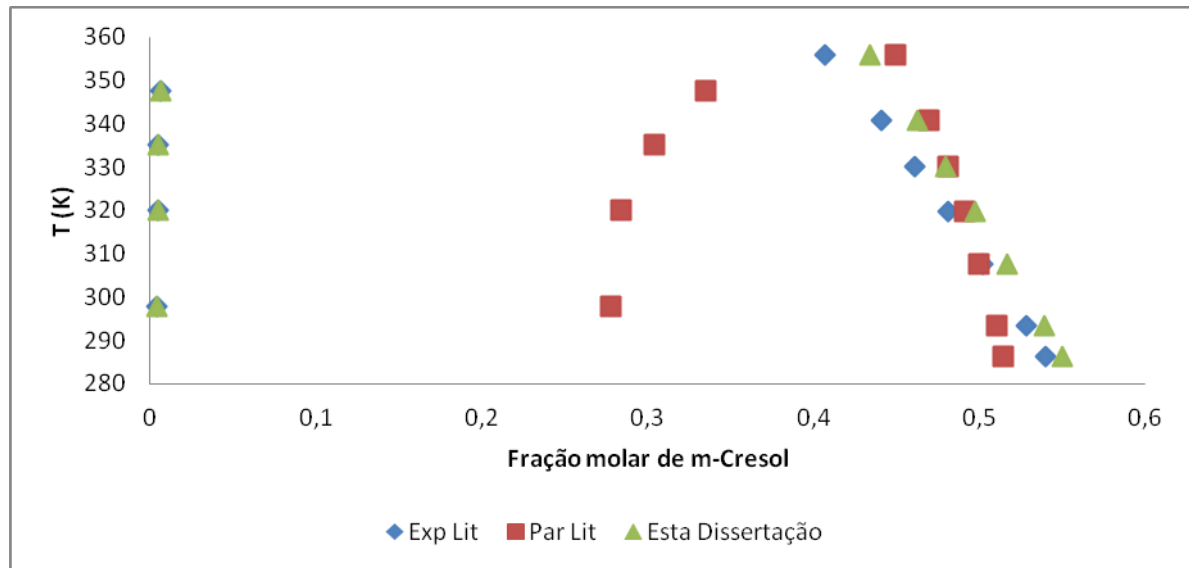


Figura 18 – m-cresol modelado com os parâmetros disponibilizados por Klauck et al. (2008)

Os parâmetros água-cresóis foram então obtidos através da metodologia descrita no capítulo anterior. As composições das fases foram obtidas através do polinômio ajustado e em seguida os parâmetros são obtidos através da resolução da igualdade de equilíbrio (Eq. 27)  $x_i^I \gamma_i^I = x_i^II \gamma_i^II$ .

Para verificar a influencia da temperatura nos parâmetros essa igualdade, a equação foi resolvida na faixa de temperatura de 298,15 a 323,15 K para o m-Cresol e na faixa de temperatura de 308,15 a 323,15 K para o-Cresol e p-Cresol. Os parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de Interação para Cresóis (1) + Água (2) em K

T - 298,15 K	m-Cresol (1) - Água (2)		o-Cresol (1) - Água (2)		p-Cresol (1) - Água (2)	
	(1,2)	(2,1)	(1,2)	(2,1)	(1,2)	(2,1)
0	-37,4567	1580,4964	-	-	-	-
5	-49,7728	1609,2680	-	-	-	-
10	-62,6481	1637,2634	-67,6988	1589,4560	-111,7567	1698,8443
15	-75,9807	1664,2510	-75,1764	1613,5955	-124,7763	1728,9137
20	-89,7119	1690,0498	-83,1207	1637,9923	-138,4553	1754,9962
25	-103,8318	1714,5431	-91,5500	1662,0758	-152,6737	1778,4208

Ao analisar esses valores, percebe-se uma tendência linear entre os parâmetros e as temperaturas (Figuras 19 e 20). Para representar a relação entre os

dois fatores foram feitos ajustes lineares dos parâmetros *versus* temperatura obtendo parâmetros que representassem a tendência descrita, como mostrado na equação (25), e cujos resultados são apresentados na Tabela 10.

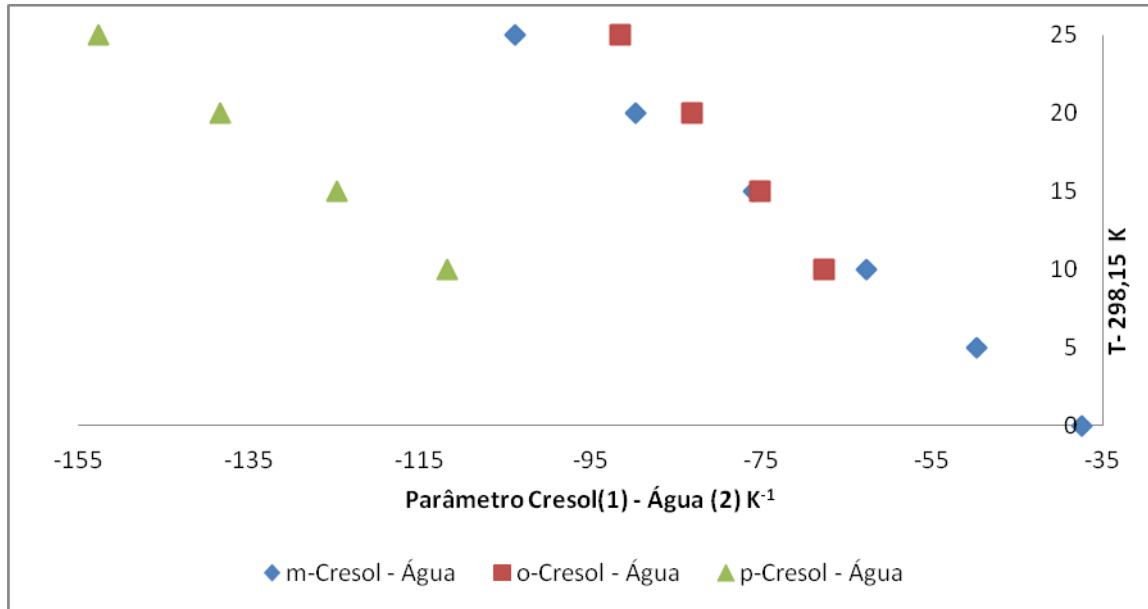


Figura 19 - Parâmetro Cresol (1) - Água (2) K x T-298,15 K

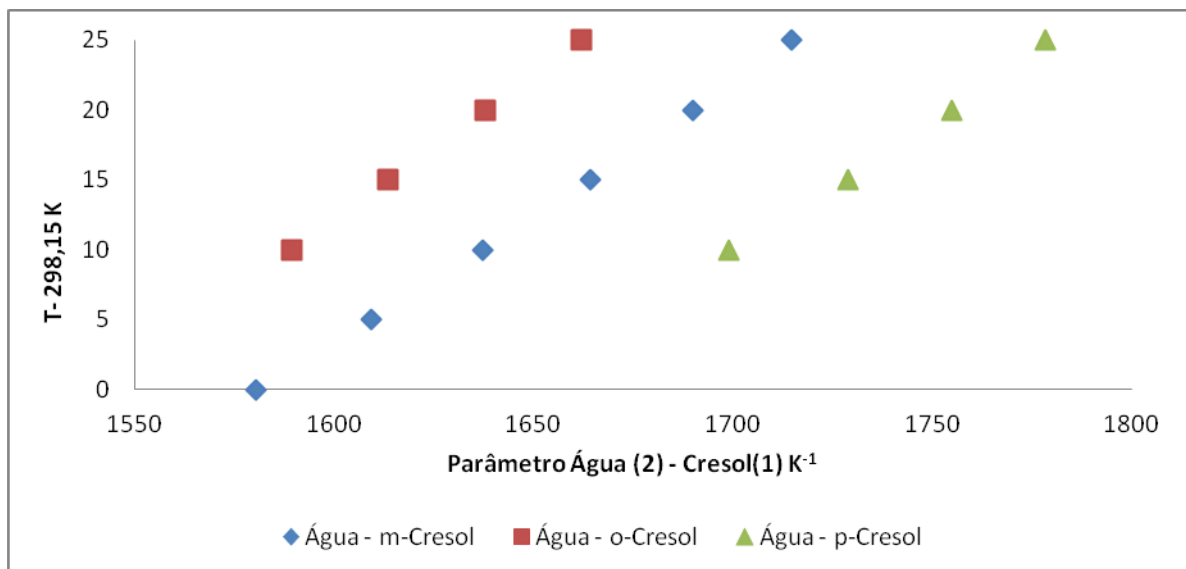


Figura 20 - Parâmetro Água (2) - Cresol (1) K x T-298,15 K

Tabela 10 - Parâmetros Cresóis (1) - Água (2) com dependência da temperatura

	$\alpha_{ij}$ (k)	$\alpha t_{ji}$ (k <sup>-1</sup> )*10 <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>
m-Cresol (1) - Água (2)	-36,6842	-2,6573	0,9994
Água (2) - m-Cresol (1)	1582,2000	5,3690	0,9991
o-Cresol (1) - Água (2)	-51,5622	-1,5899	0,9993
Água (2) - o-Cresol (1)	1540,9902	4,8451	0,9999
p-Cresol (1) - Água (2)	-84,1651	-2,7286	0,9996
Água (2) - p-Cresol (1)	1647,6096	5,2962	0,9968

### 3.4.3 Cresóis/ Guaiacol - Ácido Acético e Água - Guaiacol

A determinação dos pares restantes foi feita com a metodologia proposta no item 2.4.3, cumprindo as etapas de cálculo para minimizar a distância entre a binodal e a curva modelada.

Uma das dificuldades encontradas foi que uma grande variação nos parâmetros pode ter pouca influencia na construção da binodal, um exemplo é quando subtraímos 300 do valor dos parâmetros estimados para o par m-cresol-ácido acético. Neste caso a função objetivo terá um valor 0,1434, tendo uma variação 0,0089 em relação ao par obtido na estimação. A Figura 21 mostra essa variação na construção do gráfico.

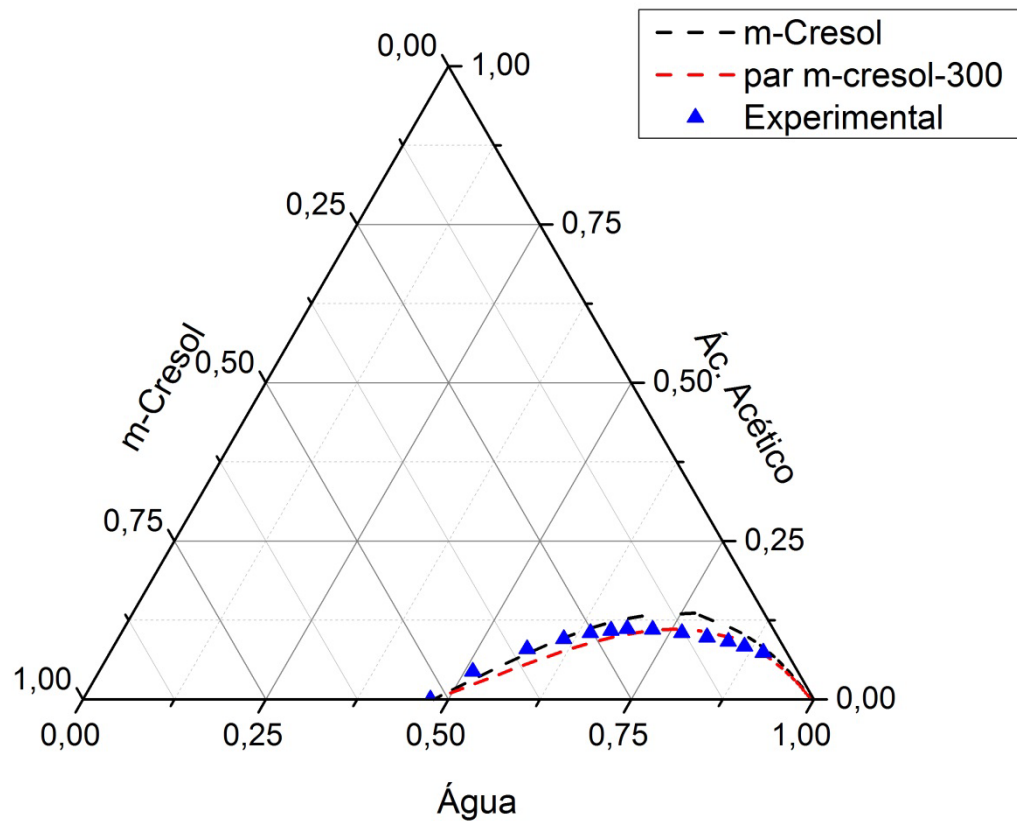


Figura 21 – Comparação entre parâmetros com valores de função objetivo próximos

Ao observarmos a comparação entre os parâmetros notamos que a distância entre as curvas modeladas e o dado experimental é bem pequena, indicando que deve haver uma larga região de confiança para os parâmetros obtidos.

Outro grande desafio encontrado nessa metodologia foi a possibilidade do método *swarm* poder encontrar um mínimo local, indicando falsamente que para o parâmetro testado, o ponto não estaria na região de instabilidade. Esse problema é reduzido ao se utilizar o método SIMPLEX para minimizar a função objetivo, garantindo que a função objetivo sempre caminhe em direção ao menor valor.

Os parâmetros obtidos possuem pouca sensibilidade a mudança de temperatura por isso optou-se a apresentar a média dos parâmetros, uma vez que o modelo consegue representar a variação da temperatura. Esses estão apresentados na Tabela 11. Já as Figuras 22- 25 apresentam a comparação entre a previsão do modelo e os dados experimentais, não serão mostradas todas as temperaturas dos sistemas o-Cresol e p-Cresol, pois os dados experimentais estão praticamente sobrepostos, comportamento também reproduzido pelo modelo.

Tabela 11 – Média dos parâmetros estimados (K)

	A(i,j)	Par K
m-Cresol (1) -	(1,2)	1536,1312
Ác. Acético (2)	(2,1)	-0,0013064
o-Cresol (1) -	(1,2)	1460,7092
Ác. Acético (2)	(2,1)	-45,180154
p-Cresol (1) -	(1,2)	1581,8837
Ác. Acético (2)	(2,1)	-47,790214
Guaiacol (1) -	(1,2)	104,22246
Ác. Acético (2)	(2,1)	-104,87113
Guaiacol (1) -	(1,3)	274,07025
Água (3)	(3,1)	1874,077

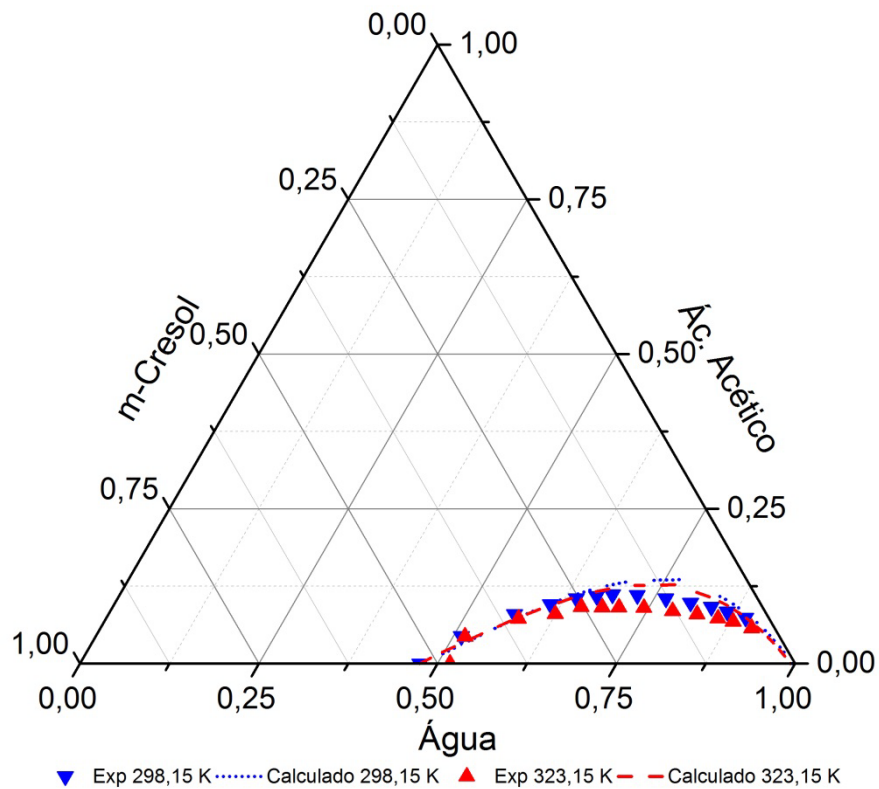


Figura 22 - m-Cresol - Ácido Acético - Água a 298,15 e 323,15 K. Comparação entre dados experimentais e previsão do modelo.

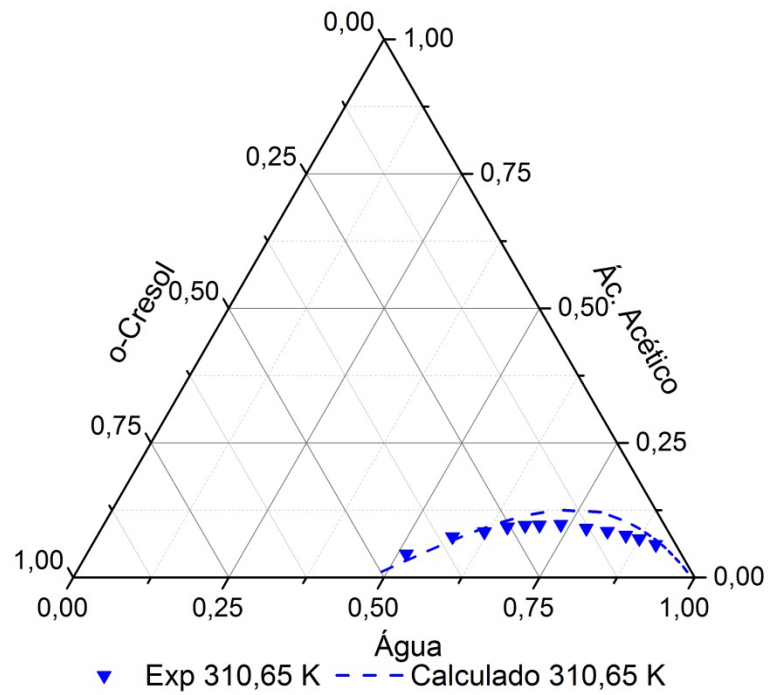


Figura 23 - o-Cresol + Ácido Acético + Água a 310,65 K. Comparação entre dados experimentais e previsão do modelo.

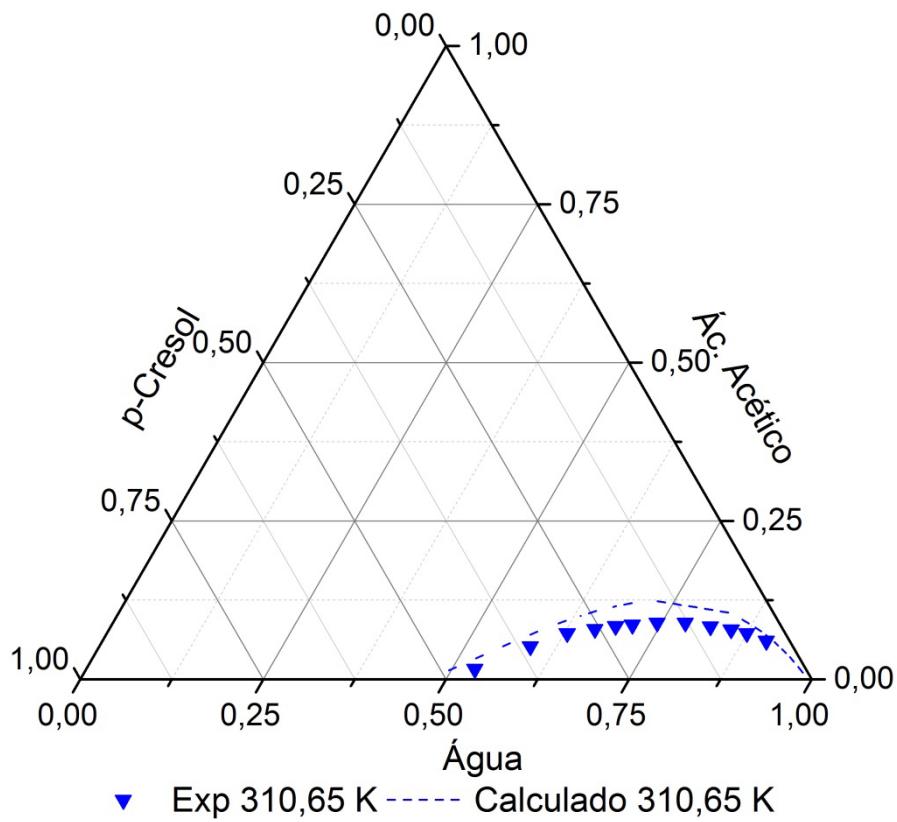


Figura 24 - p-Cresol + Ácido Acético + Água a 310,65 K. Comparação entre dados experimentais e previsão do modelo.

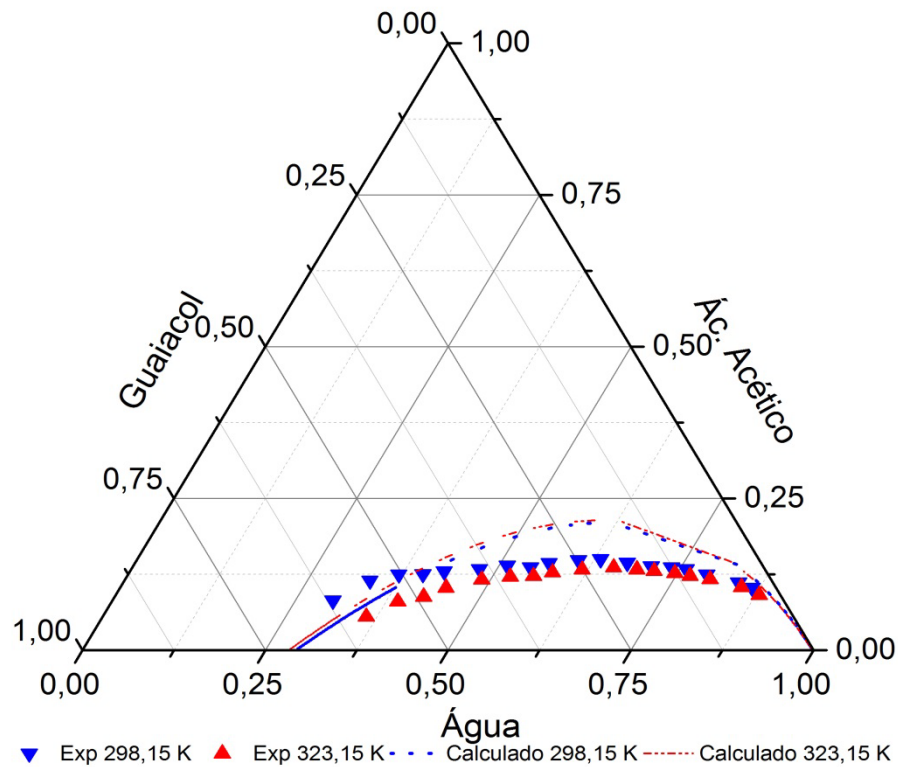


Figura 25 - Guaiacol + Ácido Acético + Água a 298,15 e 323,15 K. Comparação entre dados experimentais e previsão do modelo.

Para medir a distância média entre os pontos da curva modelada e a experimental, um polinômio é ajustado em cima dos dados da curva modelada e a distancia entre os pontos modelados e experimentais é calculada. O resultado é apresentado na Tabela 12 a seguir:

Tabela 12 – Desvios médio por ponto dos sistemas

		Temperatura		
		298,15 K	310,65 K	323,15 K
<b>Sistema</b>	<b>m-cresol</b>	0,0119		0,014
	<b>o-cresol</b>		0,0121	0,0161
	<b>p-cresol</b>		0,0155	0,0195
	<b>guaiacol</b>	0,0343		0,0353

Os desvios são cerca de 4 vezes a incerteza experimental da composição do fenólico estudado para o m-Cresol, para o-Cresol até duas vezes, para o p-Cresol 4 a 5 vezes e, para o guaiacol uma ordem de grandeza maior. Com isso podemos concluir que os resultados são especialmente satisfatórios para os cresóis.

O guaiacol não conseguiu ser bem representado, pois seu comportamento da binodal experimental é mais achatada que as outras binodais mesmo estimando os 4 parâmetros. É interessante ressaltar como apresentado na revisão bibliográfica é o composto que tem maior possibilidade de formação intra cadeias apesar de não ter sido estudado aqui, uma explicação possível é que a partir de certo teor de ácido acético, o guaiacol passa formar pontes intra cadeias o que aumenta a miscibilidade do sistema.



## CONCLUSÃO

A utilização da titulação como metodologia experimental para a determinação dos dados de miscibilidade dos sistemas ternários foi bastante satisfatória, obtendo dados com pequenas incertezas experimentais. A reprodução do comportamento do sistema ternário n-Heptano + m-Cresol + Água a 298,15 K dentro do desvio avaliado comprova a eficiência da técnica utilizada para a determinação da curva binodal para os sistemas estudados.

A solubilidade dos cresóis segue a mesma tendência observada por Sidgwick et al. (1915): o p-Cresol tem a maior solubilidade e o-Cresol a menor, comportamento provavelmente influenciado pela facilidade de formação de ligação de hidrogênio deste último com a água. Dentre os fenóis estudados, o Guaiacol apresentou a menor solubilidade, sua estrutura molecular forma ligações de hidrogênio internas, dificultando a interação desta molécula com outros componentes.

A temperatura é um fator que não tem muita influência na solubilidade dos sistemas estudados. Esse é um conhecimento importante para o desenvolvimento de processos de extração, uma vez que a escolha do solvente adequado influenciará muito mais do que a variação de temperatura no processo.

O modelo UNIFAC não se mostrou uma alternativa viável para a previsão do comportamento de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados. Mostra-se necessário um estudo mais abrangente dos parâmetros utilizados pelo modelo.

A metodologia utilizada para estimar parâmetros obteve resultados satisfatórios, podendo ser facilmente aplicada em casos nos quais exista apenas dados da curva binodal e não estejam disponíveis dados de ambas as fases. Uma consequência direta desse procedimento é a otimização do tempo de pesquisa, uma vez que determinar o comportamento da binodal sem as composições das fases gera uma economia de tempo para o pesquisador.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

São apresentadas algumas sugestões para continuidade da linha de pesquisa:

1. Obter dados de ambas as fases dos componentes apresentados nessa tese para complementação dos dados de equilíbrio;
2. Expandir o estudo para outros componentes do bio-óleo de pirólise rápida.
3. Utilizar uma metodologia de estimação de parâmetros que leve em consideração a composição das duas fases para comparar a eficácia da metodologia desenvolvida nesta tese.

## REFERÊNCIAS

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, XXX, 2011. 1-27.

BUTLER, E. et al. A review of recent laboratory research and commercial developments. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4171-4186, 2011.

CUNHA, D. L.; PAREDES, M. L. L.; AZEVEDO DOS REIS, R. **Medição experimental e previsão de velocidade do som de componentes de biocombustíveis**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2013.

DERAWI, S. O. et al. Liquid-Liquid Equilibria for Glycols + Hydrocarbons: Data and Correlation. **J. Chem. Eng. Data**, 47, 2002. 169-173.

EWING, M.; MSANGI, S. Biofuels production in developing countries: assessing tradeoffs in welfare and food security. **Environmental Science & Policy**, 12, n. 4, 2009. 520-528.

FARGIONE, J. et al. Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. **SCIENCE**, n. 319, 2008. 1235-1238.

FERRARI, J. C. et al. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, p. 110-119, 2009.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, 21, 1975. 1086-1099.

HUANG, J. et al. Biofuels and the poor: Global impact pathways of biofuels on agricultural markets. **Food Policy**, 37, n. 4, 2012. 439-451.

JAYASINGHE, P.; HAWBOLDT, K. A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2012. 798-821.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle Swarm Optimization. **Proceedings IEEE International Conference on Neural Networks**, 1995. 1942-1948.

KLAUCK, M. et al. Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems of Phenol or Cresols + Water, + Toluene, and + Octane and Liquid-Liquid Equilibria in Binary Systems of Cresols + Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 47, 2008. 5119–5126.

KOJIMA, K.; ZHANG, S.; HIAKI, T. Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and a database for systems including water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, p. 145-179, 1997.

KUDCHADKER, S. A.; HEDGES, R. M.; ZWOLINSKI, B. J. Conformational analysis of o-, m- and p-cresol by molecular orbital calculations. **Journal of Molecular Structure**, 43, 1978. 259–265.

LI, Z.; FIROOZABADI, A. General Strategy for Stability Testing and Phase-Split Calculation in Two and Three Phases. **Society of Petroleum Engineers**, p. 1096-1107, 2012.

LITTLEJOHN, D.; CHANG, S.-G. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 30, 1991. 2352-2355.

MADURO, R. M.; AZNAR, M. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas contendo Hidrocarbonetos Aromáticos + Hidrocarbonetos Alifáticos + Líquidos Iônicos**. Campinas: [s.n.], 2009.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, 20, 1981. 331–339.

MARTIN, A. et al. Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Systems of Aromatic Hydrocarbons (Toluene or Ethylbenzene) + Phenols + Water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 56, p. 733-740, 2011.

MICHELTSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part I. **Fluid Phase Equilibria**, v. 9, p. 1-19, 1982a.

MICHELTSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part II. Phase splitting. **Fluid Phase Equilibria**, v. 9, p. 21-40, 1982b.

NAGATANI, G. et al. Phase Stability Analysis of Liquid-Liquid Equilibrium with Stochastic Methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 571-583, 2008. ISSN 0104-6632.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**, 7, 1965. 308–313.

NEWVISTA RESEARCH. Disponivel em:  
<<http://www.newvistaresearch.com/renewable-hydrogen-bio-fuelsoilsmasspapercellulose-reforming>>. Acesso em: 17 dez. 2013.

NICHITA, D. V.; GOMEZ, S.; LUNA, E. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. **Computers and Chemical Engineering**, v. 26, p. 1703-1724, 2002.

PAREDES, M. L. L. et al. Densities, Sound Velocities, and Refractive Indexes of Tetralin + n-Hexadecane at (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, and 343.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 4076–4082, 2011.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5a. ed. [S.l.]: The McGraw-Hill Companies, 2004. 8.73 p.

POLLARD, A. S.; ROVERC, M. R.; BROWNA, R. C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 129-138, 2012.

REMKO, M. MO investigations on lignin model compounds VIII. A PCILO study of intramolecular hydrogen bond in guaiacol and o-vanillin. **Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes**, 14, n. 4, 1979. 315–320.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, 14, 1968. 135-144.

SEBASTINE, E.; LACQUANITI, L. Acetic acid-water system thermodynamical correlation of vapor-liquid equilibrium data. **Chemical Engineering Science**, v. 22, p. 1155-1162, 1967.

SIDGWICK, N. V.; SPURRELL, W. J.; DAVIES, T. E. The solubility of the nitrophenols and other isomeric disubstitution products of benzene. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 107, p. 1202-1213, 1915.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M. **Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química**. 7<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: LTC, 2007.

SOLOMON, B. D.; BARNES, J. R.; HALVORSEN, K. E. Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy. **Biomass and Bioenergy**, 31, n. 6, june 2007. 416-425.

SWANK, D. J.; MULLINS, D. J. EVALUATION OF METHODS FOR CALCULATING LIQUID-LIQUID PHASE-SPLITTING. **Fluid Phase Equilibria**, v. 30, p. 101-110, 1986.

TIEGS, D. et al. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4. Revision and Extension. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 26, 1987. 159-161.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, n. 45, 2004. 651-671.

## APÊNDICE A - Polinômios interpoladores das fases I e II dos Cresóis

