

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SOLUÇÕES  
HIDROETANÓLICAS CONTENDO FRUTOSE**

**Rafael Macedo Dias**

**São Carlos – SP**

**2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SOLUÇÕES  
HIDROETANÓLICAS CONTENDO FRUTOSE**

**Rafael Macedo Dias**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Orientador: Alberto Colli Badino Júnior**

**Co-orientador: André Bernardo**

**São Carlos – SP**

**2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

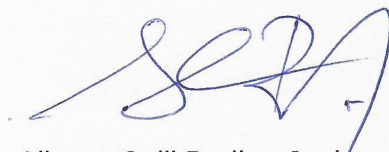
D541e Dias, Rafael Macedo  
Estudo de equilíbrio líquido-vapor de soluções  
hidroetanólicas contendo frutose / Rafael Macedo  
Dias. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
149 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Equilíbrio líquido-vapor. 2. Frutose. 3.  
Ebuliômetro. 4. Ajuste de parâmetros binários. I.  
Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE  
RAFAEL MACEDO DIAS APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM  
15 DE FEVEREIRO DE 2016.

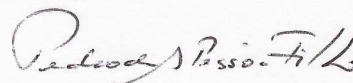
BANCA EXAMINADORA:




Alberto Colli Badino Junior  
**Orientador, UFSCar**



André Bernardo  
**Coorientador, UFSCar**



Pedro de Alcântara Pêsoa Filho  
**USP**



Luiz Fernando de Moura  
**UFSCar**

*“Quem conheceu a alegria da compreensão conquistou um amigo infalível para a vida. O pensar é para o homem, o que é voar para os pássaros. Não toma como exemplo a galinha quando podes ser uma cotovia.” (Albert Einstein)*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores Prof. Alberto Colli Badino Júnior e Prof. André Bernardo e ao colaborador Prof. Luiz Fernando de Moura, meu muito obrigado pelos ensinamentos transmitidos, pelos cuidados com o trabalho desenvolvido, a dedicação e a amizade. Agradeço pelas ricas contribuições e pelos desafios superados juntos que tanto contribuíram para a minha formação pessoal e profissional. Este tempo compartilhado será sempre lembrado com gratidão e carinho.

Ao Prof. Osvaldo Chiavone Filho da UFRN pela ajuda nos primeiros passos deste trabalho, dispondo de seu tempo e equipe para auxiliar no sucesso do trabalho realizado. Esta parceria foi fundamental para o desenvolvimento da pesquisa aqui realizada.

Ao Prof. Marco Giulietti um agradecimento especial pelo tempo juntos, pelo trabalho e pela amizade firmados.

Aos meus pais, irmãos, cunhados e sobrinhos pelo apoio, zelo, compreensão e amor incondicional nas difíceis jornadas dessa vida.

Aos amigos de São Carlos e região pelos momentos de alegria, companhia e apoio sempre que preciso, os momentos compartilhados jamais serão esquecidos.

Ao apoio técnico e financeiro do PPGEQ, CNPq e FAPESP que tornaram possível a execução e finalização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente participaram deste trabalho e que contribuíram para a minha formação pessoal, profissional, como engenheiro e como mestre em Engenharia Química. Obrigado!

## RESUMO

A frutose é um monossacarídeo muito importante no mercado mundial, apresentando características diferenciadas quando comparado aos demais açúcares, o que a torna economicamente atrativa embora não sendo produzida em grande escala no Brasil. Um dos métodos possíveis para produzi-la seria utilizar etanol como antissolvente após a hidrólise da sacarose, para facilitar a cristalização da frutose no meio e separá-la em seguida. Utilizando essa via, a recuperação de etanol se faz necessária em de uma coluna de destilação, e para isso, dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) são importantes para analisar a viabilidade do processo, mas que não se encontram na literatura ainda. Modelos termodinâmicos se fazem necessários para uma futura modelagem da coluna de destilação. Em vista disso, o presente trabalho tem como objetivo obter dados de ELV da solução hidroetanólica contendo frutose, e estimar parâmetros de um modelo adequado para descrição do comportamento de tal mistura. A obtenção dos dados de ELV foi realizada utilizando um ebuliômetro modificado com recirculação da fase vapor operando à pressão atmosférica da cidade de São Carlos-SP. A composição foi determinada por balanço de massa combinado com medidas de índice de refração. Foram feitas curvas de ELV com composição fixa de frutose de 10,3%, 20,7% e 31,0% em massa, além de uma curva binária de etanol e água para validar o método. A estimativa de parâmetros de interação foi realizada no software Scilab versão 5.5.1 através do método de Levenberg-Marquardt. Os dados experimentais foram utilizados para ajustar parâmetros de modelos de energia de Gibbs excedente baseados em composição local (Wilson, NRTL, UNIQUAC, e P&M-UNIQUAC). Dentre todos os modelos testados nos ajustes de parâmetros, o melhor modelo para a descrição dos dados foi o modelo P&M-UNIQUAC cujos parâmetros foram considerados dependentes da temperatura com um desvio máximo de 6,10% para a água na fase vapor. Foram avaliados também modelos baseados em modificação do modelo UNIFAC, nesses casos utilizando os parâmetros de interação da literatura, para os quais o melhor modelo na descrição dos dados experimentais foi o mS-UNIFAC com desvio máximo de 14,45% para a água na fase vapor. Os resultados mostraram que é possível determinar dados de ELV contendo frutose utilizando a metodologia adotada e que a frutose influencia no ELV.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor. Frutose. Ebuliômetro. Ajuste de parâmetros binários.

## ABSTRACT

Fructose (1,3,4,5,6-pentahydroxyhex-2-one) is an important sugar in global market because its unique characteristics when compared to another sugars. It becomes the fructose economically attractive besides the fact that it is not easily produced. Fructose may be produced by crystallization from its aqueous solution adding ethanol as antisolvent, and afterward a separation process will be necessary to separate ethanol+water+fructose to become the process practicable. Applying this way, ethanol may be recovered using a distillation column and vapor-liquid equilibrium data for water+ethanol+fructose mixture are necessary but it is not available in literature yet. Thermodynamic models are necessary to modelate a distillation column. Thus, this work has the objective of obtain VLE of hydroethanolic solutions contain fructose, and estimate parameters of an adequated model to describe the behavior of the mixture. In this work, Vapor-liquid equilibrium (VLE) data for water+ethanol+fructose and water+ethanol were determined using a modified ebulliometer based on vapor recirculation operating at atmospheric pressure of São Carlos. The composition was determinated combining measures of refractive index and mass balance. Curves of VLE with fix composition of fructose containing 10.3%, 20.7% and 31.0% in mass were determinated, besides a binary curve with water and ethanol to validate the method. The estimative of parameters was realized in Scilab software version 5.5.1, utilizing the Levenberg-Marquardt method. The experimental data were used to estimate parameters of models based on excess Gibbs energy and local composition (Wilson, NRTL, UNIQUAC, P&M-UNIQUAC). Among all the model tested on estimative of parameters, the best model to describe the experimental data was the P&M-UNIQUAC model whose parameters were considered dependents of temperature with maximum deviation of 6,10% to water in vapor phase. Were evaluated models based on modifications of UNIFAC model, in these cases using parameters of interaction available in literature, to these cases the best model to describe the experimental was the mS-UNIFAC with maximum deviation of 14,45% to water in vapor phase. The results show that is possible determinate VLE data contain fructose utilizing the methology adopted and that fructose influences in VLE.

Keywords: Liquid-vapor equilibrium. Fructose. Ebulliometer. Estimative of parameters.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo alternativo para produção de frutose .....	20
Figura 2 – Mutarotação da frutose .....	32
Figura 3- Atual estágio dos parâmetros de interação disponíveis para o modelo UNIFAC - Dortmund.....	44
Figura 4- Subgrupos UNIFAC para representar as moléculas de açúcar .....	50
Figura 5- Desenho esquemático do método de recirculação de fases. ....	60
Figura 6- Ebulliômetros de circulação de vapor desenvolvidos por Oliveira. ....	62
Figura 7- Esquema geral do ebulliômetro e dos equipamentos auxiliares para medidas de dados de ELV proposto por Oliveira .....	64
Figura 8- Versão otimizada por Oliveira no equipamento desenvolvido pelo próprio autor ...	65
Figura 9- Representação do gráfico para teste de área .....	67
Figura 10 - Ebulliômetro desenvolvido por OLIVEIRA (2003) à pressão atmosférica sem isolamento na célula de equilíbrio.....	72
Figura 11 - Esquema geral do ebulliômetro e dos equipamentos auxiliares para medidas de dados de ELV proposto por OLIVEIRA (2003).....	74
Figura 12 - Índice de refração em função da composição de frutose para uma quantidade fixa de etanol e água .....	76
Figura 13- Curva de correção do termôpar (-●-: Curva de correção. -: Reta $x = y$ ) .....	82
Figura 14- Diagrama T-x,y do sistema etanol(1)+água(2) à Pressão média de 704,6 mmHg .	85
Figura 15- Diagrama x-y para o sistema etanol(1)+água(2) à pressão média de 704,6 mmHg	85
Figura 16- Diagrama de coeficiente de atividade por composição molar de etanol (1) à pressão média de 704,6 mmHg .....	86
Figura 17- Ajuste polinomial de 3ª ordem para curva $\ln(\gamma_{\text{etanol}}/\gamma_{\text{água}})$ por $x_1$ (etanol).....	88
Figura 18- Diagrama T-x,y para o sistema ternário etanol(1)+água(2)+frutose(3) com composição em fração molar (10,3, 20,7 e 31,0% em massa de frutose) à Pressão média de 704,9 mmHg .....	92
Figura 19- Diagrama x-y para ternário etanol(1)+água(2)+frutose(3) à Pressão média de 704,9 mmHg.....	93
Figura 20- Coeficientes de atividade da água e etanol em função da composição de etanol (molar) em base livre de frutose para diferentes frações mássicas de frutose à pressão média de 704,9 mmHg.....	94
Figura 21- Volatilidade relativa entre etanol e água por fração molar de etanol e fração mássica de frutose à pressão média de 704,9 mmHg.....	97
Figura 22 - Estimativa de parâmetros de interação para o modelo Wilson para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3).....	100
Figura 23 - Estimativa de parâmetros de interação para o modelo NRTL para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3).....	102
Figura 24 - Estimativa de parâmetros de interação independentes da temperatura para o modelo UNIQUAC para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3) .....	104
Figura 25 - Estimativa de parâmetros de interação dependentes da temperatura para o modelo UNIQUAC para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3) .....	106
Figura 26 - Estimativa de parâmetros de interação para o modelo P&M-UNIQUAC para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3) .....	108
Figura 27 - Estimativa de parâmetros de interação dependentes da temperatura para o modelo P&M-UNIQUAC para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3).....	110
Figura 28 - Comparativo entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais (T-x,y) à Pressão média de 704,9 mmHg .....	113

Figura 29 - Comparativo entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais (x-y) à Pressão média de 704,9 mmHg .....	114
Figura 30 - Dispersão dos desvios entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais ( $y_1$ ) .....	115
Figura 31 - Dispersão dos desvios entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais ( $y_2$ ) .....	116
Figura 32 - Dispersão dos desvios entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais (T) .....	117
Figura 33 - Comparativo entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais (T-x,y) à Pressão média de 704,9 mmHg .....	118
Figura 34 - Comparativo entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais (x-y) à Pressão média de 704,9 mmHg .....	119
Figura 35 - Dispersão dos desvios entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais ( $y_1$ ) ....	120
Figura 36 - Dispersão dos desvios entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais ( $y_2$ ) ....	121
Figura 37 - Dispersão dos desvios entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais (T) ....	122
Figura 38 - Comparativo entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais (T-x,y) .....	124
Figura 39 - Comparativo entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais (x-y) .....	124
Figura 40 - Dispersão dos desvios entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais ( $y_1$ )..	125
Figura 41 - Dispersão dos desvios entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais ( $y_2$ )..	126
Figura 42 - Dispersão dos desvios entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais (T)...	127
Figura 43- Solubilidade da frutose ( $X_F$ ) expressa em fração mássica de frutose em função da concentração de etanol em solvente livre ( $X_E^S$ ) em massa, para diferentes temperaturas .....	148

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Importação e exportação de frutose quimicamente pura (US\$ e kg) .....	19
Tabela 2- Composição tautomérica de soluções aquosas de frutose no equilíbrio, em porcentagem.....	33
Tabela 3 - Composição de equilíbrio da frutose em solução hidroetanólicas .....	34
Tabela 4- Parâmetros A, B e C da equação de Antoine para diferentes substâncias.....	78
Tabela 5- Temperaturas de ebulição experimental e as obtidas pela equação de Antoine das substâncias na pressão ambiente local.....	82
Tabela 6- Dados de ELV do binário etanol (1) + água (2).....	84
Tabela 7- Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol(1)+água(2)+frutose(3) em fração molar (10,3% em massa de frutose) .....	90
Tabela 8- Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol(1)+água(2)+frutose(3) em fração molar (20,7% em massa de frutose) .....	90
Tabela 9- Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol(1)+água(2)+frutose(3) (31,0 % em massa de frutose).....	91
Tabela 10 - Volatilidade relativa para o sistema etanol(1)+água(2) (composição dada em fração molar) .....	95
Tabela 11 - Volatilidade relativa do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3) para fração mássica de frutose igual a 10,3% (composição dada em fração molar).....	96
Tabela 12 - Volatilidade relativa do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3) para fração mássica de frutose igual a 20,7% (composição dada em fração molar).....	96
Tabela 13 - Volatilidade relativa do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3) para fração mássica de frutose igual a 31,0% (composição dada em fração molar).....	97
Tabela 14 - Parâmetros de interação obtidos para o modelo Wilson .....	99
Tabela 15 - Desvios absolutos médios para a fase vapor obtidos pelo ajuste de 6 parâmetros para o modelo Wilson: Etanol(1)+água(2) e Etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa .....	99
Tabela 16 - Parâmetros de interação obtidos para o modelo NRTL .....	101
Tabela 17 - Desvios absolutos médios para a fase vapor obtidos pelo ajuste de parâmetros para o modelo NRTL: Etanol(1)+água(2) e Etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa .....	101
Tabela 18 - Parâmetros independentes da temperatura estimados para o modelo UNIQUAC .....	103
Tabela 19 - Desvios absolutos médios obtidos pelo ajuste de parâmetros independentes da temperatura para o modelo P&M-UNIQUAC para a fase vapor: Etanol(1)+água(2) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa.....	103
Tabela 20 - Parâmetros $a_{ij}^0$ estimados para o modelo UNIQUAC .....	105
Tabela 21 - Parâmetros $a_{ij}^t$ estimados para o modelo UNIQUAC .....	105
Tabela 22 - Desvios absolutos médios para a fase vapor obtidos pelo ajuste de 12 parâmetros para o modelo UNIQUAC: Etanol(1)+água(2) e Etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa.....	105
Tabela 23 - Parâmetros estimados para o modelo P&M-UNIQUAC .....	107
Tabela 24 - Desvios absolutos médios obtidos pelo ajuste de parâmetros independentes da temperatura para o modelo P&M-UNIQUAC para a fase vapor: Etanol(1)+água(2) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa.....	107
Tabela 25 - Parâmetros $a_{ij}^0$ estimados para o modelo P&M-UNIQUAC.....	109
Tabela 26 - Parâmetros $a_{ij}^t$ estimados para o modelo P&M-UNIQUAC.....	109

Tabela 27 - Desvios absolutos médios para a fase vapor obtidos pelo ajuste de 12 parâmetros para o modelo P&M-UNIQUAC: Etanol(1)+água(2) e Etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa .....	109
Tabela 28- Desvio absoluto médio, em porcentagem, entre os modelos e os dados experimentais para composição da fase vapor do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3) .....	129
Tabela 29- Desvio, em porcentagem, da temperatura entre os modelos e os dados experimentais .....	129
Tabela 30 - Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol+água+frutose (10,3% em massa de frutose) .....	146
Tabela 31 - Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol+água+frutose (20,7% em massa de frutose) .....	147
Tabela 32 - Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol+água+frutose (31,0 % em massa de frutose) .....	147
Tabela 33 - Dados de ELV do sistema etanol(1) + água(2) à Pressão de 705,0 mmHg .....	149

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

### **Siglas**

ELV – Equilíbrio líquido-vapor

NC – Número de componentes na mistura

DAM – Desvio Absoluto Médio

### **Sobrescritos**

A – Associativo

comb – combinatorial

L – fase líquida

res – residual

V – fase vapor

$\wedge$  – propriedade termodinâmica na mistura

### **Subscritos**

$i$  – componente  $i$  na mistura

$j$  – componente  $j$  na mistura

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\hat{a}_i$  – Atividade do componente  $i$  na mistura

$A_{wk}$  – Fator superficial externo de uma unidade de  $\text{CH}_2$  em polimetileno

$B$  – segundo coeficiente de Virial

$f$  – Fugacidade

$\hat{f}_i$  – Fugacidade do componente  $i$  na mistura

$f_i^\circ$  – Fugacidade de referência do componente  $i$

$\underline{G}$  – Energia de Gibbs molar

$\bar{G}$  – Energia de Gibbs parcial molar

$G^E$  – Energia de Gibbs excedente

$\bar{G}^E$  – Energia de Gibbs parcial molar excedente

$H_{2,1}$  a constante de Henry do componente 2 à diluição infinita em 1

$l_i$  – Parâmetro do modelo UNIQUAC

$k$  – Constante de dissociação de sal

$n$  – Número de mols

$n_i$  – Número de mols do componente  $i$  na mistura

$P$  – Pressão

$P^{\text{sat}}$  – Pressão de saturação

$P^r$  – Pressão de referência

$q_i$  – Parâmetro de área superficial da espécie  $i$

$Q_k$  – Área de Van der Waals normalizado de Bondi

$R$  – Constante dos gases

$r_i$  – Parâmetro de volume da espécie  $i$

$R_k$  – Volume de Van der Waals normalizado de Bondi

$T$  – Temperatura

$u_{ij}$  – energia de interação entre molécula  $i$  e  $j$

$U_{mn}$  – Energia de interação entre grupos UNIFAC

$\bar{V}_i$  – Volume parcial molar do componente  $i$  na mistura

$\underline{V}_i$  – Volume molar do componente  $i$  na mistura

$V_{wk}$  – Fator superficial externo de uma unidade de  $\text{CH}_2$  em polimetileno

$x_i$  – Fração molar do componente  $i$  na fase líquida

$x'_i$  – Fração molar do componente  $i$  na fase líquida em base livre de sólidos dissolvidos

$X_m$  – Fração molar do grupo  $m$

$y_i$  – Fração molar do componente  $i$  na fase vapor

$z$  – número de coordenação

### **Letras gregas**

$\alpha_{12}$  – volatilidade relativa do solvente 1 em solvente 2

$\alpha'_{12}$  – volatilidade relativa do solvente 1 em solvente 2 na presença de sólidos dissolvidos

$\gamma_i$  – Coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida

$\gamma'_i$  – Coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida livre de sólidos dissolvidos

$\Gamma_k$  – Coeficiente de atividade residual dos grupos

$\theta_i$  – Fração de área da espécie  $i$

$\mu_i$  – Potencial químico do componente  $i$  na mistura

$\tau_{ij}$  – Parâmetro ajustável do modelo UNIQUAC

$\phi_i$  – Fração de volume da espécie  $i$

$\varphi_i$  – Coeficiente de fugacidade do componente  $i$

$\hat{\varphi}_i$  – Coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura

$\varphi_i^{sat}$  – Coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na saturação

$\Psi_{mn}$  – Parâmetro de interação entre grupos para UNIFAC



## SUMÁRIO

<b>ABSTRACT .....</b>	<b>.....</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>.....</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>.....</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS .....</b>	<b>.....</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>.....</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.1 Motivação e Objetivos .....	18
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
2.1 O Equilíbrio líquido-vapor – ELV .....	22
2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor e o Coeficiente de atividade.....	28
2.2.1 Sistemas sem sólidos dissolvidos .....	28
2.2.2 Sistemas não-eletrólíticos contendo sólidos dissolvidos.....	29
2.3 Influência de sólidos dissolvidos no Equilíbrio líquido-vapor .....	30
2.4 Comportamento de açúcares em soluções .....	32
2.4.1 Comportamento da frutose em soluções aquosas.....	32
2.4.2 Comportamento da frutose em soluções hidroetanólicas .....	33
2.5 Soluções reais e ideais .....	34
2.5.1 Desvios da idealidade – coeficiente de fugacidade e atividade .....	35
2.5.2 Modelos para cálculo do coeficiente de atividade .....	36
2.5.3 Modelo para o cálculo do coeficiente de atividade em soluções contendo açúcares baseados em modificações de UNIFAC.....	45
2.6 Ajuste de parâmetros para modelos termodinâmicos .....	52
2.6.1 Procedimentos comuns para estimativa de parâmetros.....	53
2.6.2 Algoritmo de minimização da função objetivo .....	54
2.6.3 Métodos de otimização.....	56
2.7 Métodos experimentais para a determinação de Equilíbrio Líquido-Vapor.....	57
2.7.1 Método de recirculação de fases .....	59
2.8 Teste de consistência termodinâmica .....	65
2.8.1 Teste Global da Área (Redlich-Kister-Herington).....	66
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>70</b>
3.1 Materiais .....	70
3.2 Equipamentos.....	70
3.3 Montagem do ebuliômetro.....	71
3.4 Preparação das misturas de alimentação.....	72
3.5 Procedimento experimental .....	73
3.5.1 Mistura água e etanol .....	73

3.5.2 Mistura água, etanol e frutose .....	74
3.5.3 Determinação das composições da fase líquida e da fase vapor .....	75
3.6 Limpeza do equipamento .....	76
3.7 Curva de correção do termômetro e medida da temperatura de algumas substâncias ....	77
3.8 Procedimento para ajuste de parâmetros para modelos termodinâmicos .....	78
3.9 Procedimento para cálculo dos modelos UNIFACs modificados.....	79
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>81</b>
4.1 Escolha do método experimental .....	81
4.2 Curva de correção do termopar.....	81
4.3 Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema água e etanol .....	83
4.4 Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3).....	89
4.5 Volatilidade relativa.....	95
4.6 Ajuste dos parâmetros de interação de ELV do ternário água-etanol-frutose para modelos termodinâmicos.....	98
4.6.1 WILSON .....	98
4.6.2 NRTL .....	100
Fonte: Acervo pessoal .....	102
4.6.3 UNIQUAC .....	102
4.6.4 P&M-UNIQUAC .....	107
4.6.5 Comparação entre ajustes de parâmetros para modelos termodinâmicos.....	110
4.7 Comparação entre modelos termodinâmicos de UNIFACs modificados .....	112
4.7.1 S-UNIFAC .....	112
4.7.2 A-UNIFAC.....	118
4.7.3 mS-UNIFAC .....	123
4.7.4 Desvio entre modelos e dados experimentais .....	128
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>131</b>
<b>6 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE .....</b>	<b>132</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>133</b>
<b>8 APÊNDICE .....</b>	<b>139</b>
A. Análise das incertezas nas medidas de composição da fase líquida e fase vapor e propagação de erros .....	139
B. Análise das incertezas na determinação de frutose na solução .....	142
C. Composição de equilíbrio líquido-vapor em fração mássica .....	146
<b>9 ANEXOS .....</b>	<b>148</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação e Objetivos

A frutose é um monossacarídeo que pode ser obtido a partir da hidrólise da sacarose, que forma uma solução aquosa de glicose e frutose. Quando pura é branca, higroscópica e cristalina; na forma sólida é bastante solúvel em água e pouco solúvel na maioria dos alcoóis (SILVA, 2010). A frutose ainda se difere da sacarose por apresentar maior solubilidade em água, se dissolvendo mais facilmente em solução, sendo mais difícil de cristalizar em determinadas condições que outros açúcares. Apresenta como principal diferença o maior poder edulcorante quando comparado com a sacarose (maior capacidade de adoçar). É utilizada especialmente em produtos dietéticos, sendo cerca de 1,3 a 1,8 vezes mais doce que os outros açúcares, dependendo de sua forma tautomérica em solução. Além disso, não requer o uso de insulina em seu processo metabólico, como a glicose, possibilitando seu uso em produtos destinados aos diabéticos (SILVA, 2010), embora não haja consenso entre os especialistas na área.

O mercado mundial de xaropes com alto teor de frutose (HFCS) gira em torno de 10 milhões de toneladas/ano em base seca (BUCHOLZ; SIBEL, 2008), sendo a maior parte dessa quantidade produzida a partir de amido, cuja hidrólise fornece glicose, seguida de isomerização de glicose em frutose. O Brasil ainda não está entre os grandes produtores mundiais de frutose. Dentre as empresas sócias da Associação Brasileira da Indústria Química apenas a *Ingredion* é apontada como produtora deste açúcar (ABIQUIM, 2012). A tabela 1 evidencia a dependência do Brasil com relação à disponibilidade de frutose no mercado nacional:

Tabela 1- Importação e exportação de frutose quimicamente pura (US\$ e kg)

	Ano	US\$ FOB	Peso líq (kg)	US\$/kg
Importação	2011	5.109.371	4.549.830	1,12
	2012	8.924.722	7.418.711	1,20
	2013	9.203.058	8.358.062	1,10
Exportação	2011	37.831	25.000	1,51
	2012	79.628	52.000	1,53
	2013	66.675	43.475	1,53

Fonte: ALICEWEB (2013)

Nota-se que o país importa muita frutose, e que a quantidade exportada é insignificante quando comparada aos valores de importação. Portanto, o país é dependente de frutose externa para abastecer o mercado nacional. Observa-se grande dependência do Brasil em relação à frutose, e isso revela a importância de estudar métodos para se obter frutose industrialmente. Existem diversos estudos que pesquisam as formas de obter frutose. É necessário, além de permitir sua produção eficiente, que o método seja viável economicamente, tornando-o passível de aplicação industrial.

O principal método de produção de frutose é através da isomerização da glicose, seja através de reação enzimática ou química. No caso da rota enzimática, a aplicação de enzimas em processos industriais tem como principal restrição o seu custo elevado, a dificuldade de recuperação das enzimas no fim do processo e também a alta instabilidade. Já na rota química, a concentração de frutose obtida é geralmente baixa, produz-se outros açúcares e a frutose produzida apresenta sabor e teor dulcificante reduzidos (BHOSALE et al, 1996).

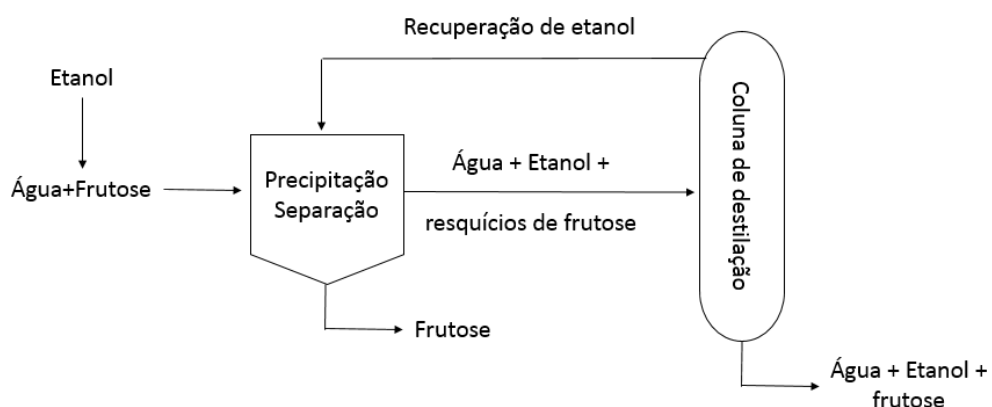
Como alternativa a estes processos, a cristalização se apresenta como um método promissor (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1998). A cristalização é um dos métodos de finalização ou polimento de produtos em indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas. A razão de se enfatizar essa operação unitária é que sendo a última operação na produção de substâncias cristalinas, afeta a pureza e pode evitar ou diminuir propriedades indesejáveis no produto final como empedramento, retenção

demasiada de umidade e perdas de material devido à formação de pó. A cristalização é muito empregada como forma energeticamente vantajosa de separação de espécies químicas de uma mistura de substâncias, representada por matérias-primas ou subprodutos de reações (NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001).

A cristalização por resfriamento é justificada para substâncias cuja solubilidade varia sensivelmente em decorrência da mudança de temperatura, o que conduz a formação dos cristais. Devido à alta solubilidade da frutose em água, sua cristalização se torna dificultada nesse meio. Faz-se necessário, então, utilizar um antissolvente para minimizar tal solubilidade e, como efeito, a frutose precipita mais facilmente e se torna passível de separação. O etanol é adequado como antissolvente (MAHONEY, 1940) devido a sua miscibilidade com a água, e a sua não-afinidade com o soluto (frutose), além do baixo custo e por não ser tóxico.

Embora o uso de etanol reduza a solubilidade da frutose, há o inconveniente de se separar etanol da água com resquícios do açúcar em uma etapa posterior, visando recuperar o etanol e a água para reutilização no processo de modo a torná-lo viável economicamente. Isso acarreta em custos adicionais na produção. O modo mais simples e direto de realizar essa separação é através de destilação dessa mistura, separando o etanol, a água e a frutose e possibilitando sua reutilização no processo em forma de ciclo. A figura 1 apresenta o processo proposto:

Figura 1 - Processo alternativo para produção de frutose



Fonte: Acervo pessoal

Portanto, torna-se necessário o conhecimento dos dados de equilíbrio líquido-vapor da solução ternária etanol+água+frutose para que seja possível avaliar se tal separação é viável econômica e ambientalmente. Isto posto, o presente trabalho teve por objetivo determinar os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário formado por etanol+água+frutose mantendo a fração mássica de frutose fixa em 10,3%, 20,7% e 31,0% em massa para verificar a influência da frutose no ELV, determinar parâmetros de interação binária de modelos termodinâmicos, além de avaliar modelos UNIFAC modificados disponíveis na literatura para sistemas contendo açúcares.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O Equilíbrio líquido-vapor – ELV

É muito comum em processos industriais situações em que é indispensável a aplicação dos conceitos relativos ao equilíbrio termodinâmico de fases, em especial, processos envolvendo equilíbrio líquido-vapor nas etapas de separação de misturas líquidas (operações de destilação). O equilíbrio de fases é caracterizado pela igualdade de potenciais químicos do componente  $i$  nas fases líquida e vapor:

$$\mu_i^L = \mu_i^V, i = 1, \dots, N \quad (\text{Eq. 2.1})$$

( $N$  = número de componentes na mistura e  $i$  = componente da mistura)

Para ter aplicabilidade, a equação 2.1 deve ser relacionada com as variáveis mensuráveis: temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e composição ( $x_i$ ), que são variáveis importantes no caso do ELV. Embora possível de ser relacionado com essas variáveis, na prática, utilizar o potencial químico apresenta uma dificuldade quando aplicado a baixas pressões, fazendo com que  $\mu$  varie rapidamente com a composição, o que impossibilita sua aplicação imediata. Em vista disso faz-se uma mudança de variáveis, criando uma nova variável: a fugacidade. Define-se que:

$$d\mu = d\underline{G} = RTd\ln(f) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Em que  $f$  é a fugacidade,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura e  $\underline{G}$  é a energia de Gibbs molar.

Integrando a equação 2.2, é possível calcular a fugacidade ( $f$ ), desde que definida uma condição de contorno adequada para calcular a constante de integração:

Para o gás ideal:  $f = P$

Sabendo que o gás real tem tendência a se comportar como gás ideal a baixas pressões ( $P \rightarrow 0$ ), logo:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1,0 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Para um componente  $i$  puro:

$$d\underline{G}_i = RTd\ln(f_i) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = 1,0 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Para um componente  $i$  numa mistura:

$$d\overline{G}_i = RTd\ln(\hat{f}_i) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Em que  $\overline{G}_i$  é a energia de Gibbs parcial molar e  $\hat{f}_i$  é a fugacidade do componente  $i$  na mistura.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = 1 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Sendo  $y_i$  a fração molar do componente  $i$  na fase vapor.

Dessa forma, não se resolve a equação 2.1 para determinar o ELV, e sim a equação 2.8:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V, i=1,\dots,N \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Assim como na equação 2.1, a equação 2.8 não relaciona a fugacidade com a temperatura, pressão e/ou composição. Faz-se necessário definir uma nova variável, o coeficiente de fugacidade ( $\varphi_i$ ). Então:

$$\frac{f_i}{P} = \varphi_i, \text{ para } i \text{ puro} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

$$\frac{f_i}{y_i P} = \hat{\varphi}_i, \text{ para } i \text{ na mistura} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Em que  $\hat{\varphi}_i$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura.

Sendo que para um gás ideal,  $\varphi_i = 1$  (e para uma mistura de gases ideais,  $\hat{\varphi}_i = 1$ , pois não há desvio da idealidade).

Baseado no exposto, o ELV pode ser calculado como:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\varphi}_i^L x_i P, \text{ e} \quad (\text{Eq. 2.11})$$



$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Logo,

$$\hat{\phi}_i^L x_i P = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad i=1,\dots,N \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Em que  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida. Para determinar o ELV, necessita-se conhecer os valores dos coeficientes de fugacidade da fase líquida e vapor e substituí-los na equação 2.13. Para calcular o coeficiente de fugacidade, aplica-se a equação 2.14:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\frac{1}{RT} \int_0^P \left( \frac{RT}{P} - \bar{V}_i \right) dP \quad \text{com } T \text{ e } y_i \text{'s constantes} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Sendo  $\bar{V}_i$  o volume parcial molar de  $i$  na mistura.

Portanto, para calcular o  $\hat{\phi}_i^V$ , utiliza-se uma equação de estado cuja faixa de validade seja de pressão 0 até a pressão desejada. Quando se deseja calcular o  $\hat{\phi}_i^L$  há uma dificuldade adicional: a equação de estado deve ser válida para a mistura desde a pressão 0 até a fase líquida, integrando desde o estado de gás ideal, passando pelo estado de vapor saturado, ocorrendo mudança de fases e passando por líquido saturado à temperatura do sistema. Equações de estado válidas para tantas faixas são escassas, e por isso, esse método tem aplicabilidade reduzida. Devido ao fato de considerar a pressão nos cálculos de coeficiente de fugacidade, tanto para a fase vapor quanto líquida, esse método é utilizado quando o sistema se apresenta em altas pressões.

Outro modo de resolver a equação 2.8 é através da definição de outras variáveis: a atividade ( $\hat{a}_i$ ) e o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ).

Por definição, tem-se que:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Em que,  $\hat{a}_i$  é a atividade,  $f_i^\circ$  é a fugacidade de referência do componente  $i$ , geralmente à  $T$  do sistema,  $P$  = pressão do sistema; pressão de referência ou  $P^{\text{sat}}$  (Pressão de saturação do componente  $i$  à  $T$  do sistema) e  $x_i = 1,0$  ou  $x_i \rightarrow 0$ . Dependendo do sistema, adota-se uma das referências citadas acima, e esta é escolhida visando representar melhor o caso estudado.

Utilizando algumas definições e manipulações matemáticas, é possível relacionar a atividade com a energia de Gibbs excedente, de forma a obter:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^{NC} x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Em que  $G^E$  é a energia de Gibbs excedente.

Por definição, o coeficiente de atividade é calculado pela equação 2.17:

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^o} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Logo,

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^{NC} x_i \ln \gamma_i \quad (\text{Eq. 2.18})$$

e

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Sendo  $\bar{G}^E$  a energia de Gibbs parcial molar excedente.

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{n \cdot G^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \ln \gamma_i \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Sendo  $n$  o número de mols,  $n_i$  o número de mols do componente  $i$  e  $n_j$  é o número de mols do componente  $j$ .

A equação 2.19 relaciona o coeficiente de atividade com a energia de Gibbs excedente. Uma vez determinada de que maneira a energia de Gibbs excedente se relaciona com a temperatura, pressão e composição, é possível equacionar o coeficiente de atividade com essas propriedades a partir da equação 2.19 e calcular o ELV.

No ELV, tem-se então que:

$$\gamma_i x_i f_i^o = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (\text{Eq. 2.21})$$

Para baixas pressões, a fase vapor pode ser considerada como gás ideal e o coeficiente de fugacidade da fase vapor pode ser adotado igual a unidade (1,0).

Utilizando a referência adequada para calcular a fugacidade de referência ( $f_i^\circ$ ), ou adotando hipóteses adequadas ao problema, é possível determinar o ELV conhecendo o coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ).

A dificuldade da segunda alternativa exposta está na definição adequada do estado de referência para o problema que se deseja caracterizar, podendo ocasionar grandes discrepâncias se a referência adotada não for compatível com o problema estudado.

O estado de referência deve ser determinado pelos valores de T, P e composição de referência:

- Temperatura:

A temperatura de referência é adotada como a temperatura do sistema.

- Composição:

Para definir a composição de referência, é possível seguir duas vias:

1ª via (convenção simétrica):

Todos os componentes são condensáveis (não há nenhum componente em estado supercrítico; as temperaturas de saturação dos componentes puros à P do sistema não são muito afastadas).

Se essas condições forem obedecidas, a referência adotada é a solução ideal segundo Lewis-Randall:

$$f_i^\circ = f_i \quad (\text{Eq. 2.22})$$

Onde  $f_i$  é a fugacidade do componente  $i$  puro ( $x_i = 1$ ) à T do sistema, e P de referência no estado líquido (neste caso, existirão estados hipotéticos com uma extrapolação da realidade, mas que não geram grandes desvios). Neste caso, se  $\gamma_i \rightarrow 1$ , então  $x_i \rightarrow 1$ , sendo chamada de convenção simétrica. Caso a mistura apresente a fugacidade do componente  $i$  na mistura igual a fugacidade de  $i$  puro em toda a faixa de concentração, a mistura é nomeada de solução ideal de Lewis-Randall. Para esses casos:  $\gamma_i = 1$  para qualquer composição.

2ª via (convenção assimétrica):

Essa referência é adotada quando um ou mais dos componentes que constituem a mistura é considerado incondensável (ou seja, um gás leve cuja temperatura crítica é muito menor que a temperatura do sistema). Nesses casos, utiliza-se como referência a solução ideal de Henry. Para uma mistura binária, a fugacidade de referência se dá como:

$$f_2^\circ = H_{2,1} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

Sendo  $H_{2,1}$  a constante de Henry do componente 2 (incondensável) à diluição infinita em 1.

A solução que obedece:  $\hat{f}_i^L = x_i H_{i,j}$  é denominada solução ideal de Henry. Uma solução nunca obedece essa relação em todas as composições, sendo apenas próxima da realidade para casos em que se está próximo a diluição infinita. Aplicações dessa lei para sistemas concentrados resultam em erros significativos e por isso, não é adequado aplicá-la nesses casos.

- Pressão:

Para a referência de pressão, tem-se 3 opções possíveis:

1ª opção:  $P^{\text{sat}}$

Quando se adota a pressão de saturação como referência surge uma inconsistência: em uma mistura, cada componente apresenta uma pressão de saturação diferente à mesma temperatura. A baixas pressões isso não acarreta grandes problemas, mas à medida que a pressão se eleva, essa inconsistência pode levar a erros consideráveis o que faz com que não se adote essa referência na prática.

2ª opção:  $P^r$  (pressão de referência, usualmente 1 atm ou zero)

Adotando-se uma pressão fixa existe a vantagem de poder escolher uma pressão baixa o suficiente para desconsiderar a sua influência no cálculo do coeficiente de atividade, fazendo-o ser função apenas da composição e temperatura.

3ª opção:  $P$  do sistema

Não há dificuldades na adoção dessa referência, mas com frequência se faz uso da 2ª opção devido à facilidade explicada acima.

## 2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor e o Coeficiente de atividade

### 2.2.1 Sistemas sem sólidos dissolvidos

Se escolhermos quantificar a não idealidade da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade e a não idealidade da fase líquida usando o coeficiente de atividade, adotando o mesmo estado de referência para as duas fases, geralmente em situações de baixas e médias pressões obtém-se a equação conhecida como gama-fi (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005). Caso se deseje desconsiderar os desvios da não idealidade da fase vapor, obtém-se a equação conhecida por Raoult modificada, que foi a equação aplicada neste trabalho.

Para calcular  $f_i^\circ$  quando a referência é o componente puro (Lewis) a  $P^r$ , integra-se a equação 2.24:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T = \frac{V_i}{RT} \quad (\text{Eq. 2.24})$$

Desde  $P = P_i^{sat}$  até  $P = P^r$  (pressão de referência), obtém-se:

$$f_i^\circ = f_i(P_i^{sat}) \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP\right) \quad (\text{Eq. 2.25})$$

Sendo  $V_i$  o volume molar do componente  $i$ .

A exponencial na equação 2.25 (Fator de Poyinting) pode ser admitida igual à unidade, desde que a pressão no sistema seja baixa ou moderada.

Desde que:

$$f_i(P_i^{sat}) = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

Então, tem-se:

$$f_i^0 = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP\right) \quad (\text{Eq. 2.27})$$

Na equação 2.27, o coeficiente de fugacidade na saturação corrige o afastamento do vapor saturado do estado de gás ideal, já o fator de Poynting corrige a compressão do líquido para pressões superiores a pressão de saturação. Ambos serão admitidos iguais a unidade neste trabalho, uma vez que a pressão de operação do sistema é a pressão ambiente local nos ensaios experimentais realizados. Assim, obtém-se a equação 2.28:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \quad (\text{Eq. 2.28})$$

Para calcular o ELV através da equação 2.21 considerando o coeficiente de fugacidade da fase vapor igual a unidade, basta calcular a pressão de vapor da substância pura através de alguma correlação disponível na literatura. Assim, o coeficiente de atividade pode ser relacionado com as variáveis experimentais através da equação 2.29, conhecida por lei de Raoult modificada, válida para sistemas que se encontrem à baixas e moderadas pressões:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (\text{Eq. 2.29})$$

### 2.2.2 Sistemas não-eletrólíticos contendo sólidos dissolvidos

Analogamente ao que foi descrito na seção anterior, é possível relacionar o coeficiente de atividade de uma solução não-eletrólítica contendo sólidos dissolvidos com as propriedades medidas experimentalmente. Para isso, são utilizadas equações semelhantes, mas com a correção da composição para um sistema livre de sólidos dissolvidos. A composição do solvente é calculada como se não houvesse sólidos dissolvidos presentes na fase líquida. Para o caso de um solvente binário:

$$x'_i = \frac{x_i}{x_1 + x_2} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Sendo  $x'_i$  definido como fração molar do componente  $i$  em base livre de sólidos dissolvidos e  $x_1$  e  $x_2$  as frações molares dos solventes 1 e 2.

A equação 2.29 agora torna-se:

$$\gamma'_i = \frac{y_i P}{x'_i P_i^{sat}} \quad (\text{Eq. 2.31})$$

Os coeficientes de atividade assim calculados são chamados de pseudo-coeficientes de atividade, não podendo ser considerados como coeficientes de atividade dos

solventes. Sua utilidade se limita a comparações com os coeficientes de atividade de misturas sem sólidos dissolvidos e na utilização de equações empíricas para a correlação de dados de ELV com modelos termodinâmicos.

### 2.3 Influência de sólidos dissolvidos no Equilíbrio líquido-vapor

Um sólido dissolvido em uma mistura de solventes é capaz de alterar a composição do ELV. Isto porque o sólido pode realizar uma associação molecular seletiva com um dos componentes da fase líquida, podendo modificar o valor da volatilidade relativa, ou ainda deslocar azeótropo ou eliminá-lo, facilitando a separação dos solventes.

A volatilidade relativa entre dois solventes é a variável mais direta quando se trata de verificar a influência de um sólido dissolvido no equilíbrio líquido-vapor de uma solução.

A definição de volatilidade relativa entre dois solventes é dada pela equação 2.32:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \quad (\text{Eq. 2.32})$$

Sendo a razão entre a volatilidade do solvente mais volátil (1) e a volatilidade do solvente menos volátil (2).

Nos casos em que há presença de sólidos dissolvidos, um termo análogo pode ser descrito para efeitos comparativos:

$$\alpha'_{12} = \frac{y_1/x'_1}{y_2/x'_2} = \frac{y_1 x'_2}{y_2 x'_1} \quad (\text{Eq. 2.33})$$

Sendo  $\alpha'_{12}$  a volatilidade relativa dos solventes na presença de sólido dissolvido.

Sistemas em que o sólido está dissolvido tem como limitação a solubilidade do sólido e a complexidade do fenômeno. Os efeitos do sólido presente podem variar com a concentração de sólido e com a composição dos solventes presentes.

Diversos autores estudaram os efeitos de sais dissolvidos na fase líquida na relação do equilíbrio líquido-vapor do sistema água e etanol. Todos os sais investigados foram mais solúveis em água do que em etanol, enriquecendo a fase vapor com etanol. Contudo, o cloreto de mercúrio foi uma exceção, sendo mais solúvel em etanol do que em água, obtendo o resultado inverso. O estudo concluiu que um sal tende a enriquecer a fase vapor no componente líquido em que foi menos solúvel (LONG; McDEVIT, 1952).

Os autores ABDERAFFI e BOUNAHMIDI (1994) estudaram o ELV de soluções aquosas binárias, ternárias e quaternárias contendo açúcares (sacarose, D-glicose e D-frutose). Foram observados aumentos nos valores de temperatura com o aumento da fração de açúcar presente na água. Os dados foram comparados com o previsto pelas Equações de Estado de Peng-Robson e Lee-Kesler e pelo modelo de coeficiente de atividade NRTL. Dados de ELV dos sistemas binários e ternários foram utilizados para estimar parâmetros de interação binária. Os parâmetros estimados foram utilizados para prever o ELV do sistema aquoso quaternário formado por estes açúcares. Os autores concluíram que a Equação de Estado Peng-Robson foi a que melhor descreveu os dados com erros de até 3,5°C, e que o modelo NRTL foi o pior dentre os testados, com erros menores que 9,0°C.

MAXIMO; MEIRELLES e BATISTA (2010) estudaram o efeito de D-frutose e D-glicose no ELV de soluções aquosas binárias para diferentes pressões e frações mássicas de açúcares e compararam os dados experimentais com os modelos desenvolvidos para açúcares de PERES e MACEDO (1996, 1997). Os coeficientes de atividade da água foram calculados na presença de frutose ou glicose para diferentes concentrações dos açúcares. Os autores observaram que o aumento da concentração de açúcar em água provoca um decréscimo do coeficiente de atividade da água, e que os valores são sempre menores que 1,0, ou seja, ocorre um desvio negativo, indicando que a solução está mais estável que no caso da solução ideal (água pura). Observaram também que os valores do coeficiente de atividade tendem a se distanciar da unidade a medida que a concentração de açúcar aumenta, o que acarreta em menor tendência da água vaporizar, o que justifica a elevação da temperatura de ebulição da água na presença de açúcares observada pelos autores.

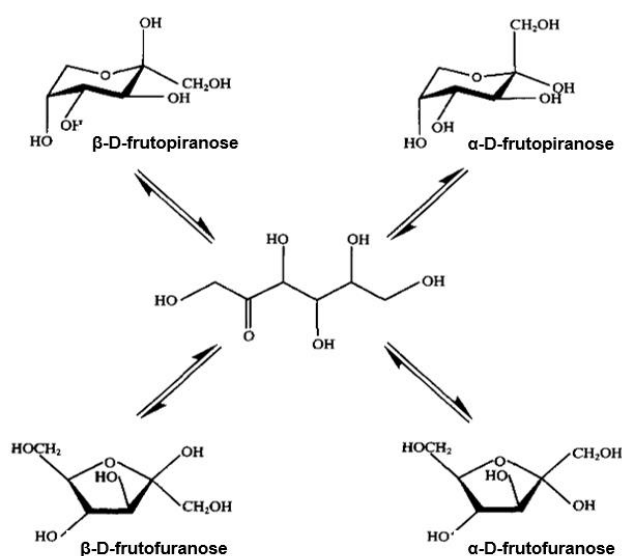
A elevação do ponto de ebulição da solução foi observada com a introdução de açúcares na água, atingindo até 5,0°C acima da temperatura normal de ebulição da água para concentrações de cerca de 60% em massa de açúcar. Foi observada boa concordância entre os dados obtidos pelos autores e pelos modelos sugeridos por PERES e MACEDO (1996, 1997).



## 2.4 Comportamento de açúcares em soluções

Açúcares em solução apresentam comportamento muito complexo, podendo apresentar diferentes formas. Monossacarídeos em solução podem ser relacionados a equilíbrio de misturas em diversas formas: anéis cíclicos com 5 ou 6 membros e formas acíclicas. Cada anel contém um carbono quiral, que permite a existência de isômeros ( $\alpha$  e  $\beta$ ). O tipo de forma que o açúcar apresenta depende do solvente ao qual ele está inserido, além da temperatura do sistema. No caso da frutose, ela pode se apresentar sob a forma de piranose ou furanose como demonstrado na figura 2, podendo existir como qualquer uma das 5 formas tautoméricas:

Figura 2 – Mutarrotação da frutose



Fonte: FLOOD; JOHNS; WHITE (1996)

### 2.4.1 Comportamento da frutose em soluções aquosas

Diversos autores estudaram o comportamento da frutose em solução aquosa. A mutarrotação deste açúcar tem sido determinada utilizando técnicas de polarimetria, cromatografia gás-líquido e ressonância nuclear magnética C. A tabela 2 mostra a composição tautomérica da frutose em água para diferentes temperaturas:

Tabela 2- Composição tautomérica de soluções aquosas de frutose no equilíbrio, em porcentagem

Autores	T (°C)	$\alpha$ -furanose	$\beta$ -furanose	$\alpha$ -piranose	$\beta$ -piranose	Ceto
Hyvönen (1977a)	22	-	31	-	69	-
Hyvönen (1977b)	22	-	31	-	69	-
Angyal e Bethell (1976)	27	4	21	Tr	75	-
Angyal e Bethell (1976)	30	5	23	Tr	72	-
Shallenberger (1978)	20	4	20	-	76	-
Cockman et al. (1987)	25	5	22	<1	72	<1

Fonte: FLOOD; JOHNS; WHITE (1996)

A alta proporção de furanose em soluções aquosas de frutose explica a sua alta solubilidade em água quando comparado aos demais açúcares. Nota-se também que a frutose em solução aquosa tem como forma predominante a  $\beta$ -piranose, assim como a maioria dos açúcares em solução.

#### 2.4.2 Comportamento da frutose em soluções hidroetanólicas

Processos de cristalização de frutose são possíveis utilizando pequenas frações de etanol. A adição de etanol afeta a mutarotação de frutose, o que afeta conseqüentemente a cinética de cristalização e facilita a separação do açúcar da solução. FLOOD; JOHNS; WHITE (1996) estudaram o efeito do etanol e da temperatura na composição de equilíbrio da frutose. Os resultados estão na tabela 3:

Tabela 3 - Composição de equilíbrio da frutose em solução hidroetanólicas

Etanol:água	T (°C)	$\alpha$ -furanose	$\beta$ -piranose	$\beta$ -furanose
03:01	22	10	40	50
	30	6	39	55
	40	7	40	53
	50	12	39	49
06:01	24	8	46	46
	30	6	39	55
	40	6	35	59
	50	12	38	50
09:01	24	5	38	57
	30	6	38	56
	40	6	34	60
	50	13	39	48

Fonte: FLOOD; JOHNS; WHITE, 1996

As formas  $\beta$ -piranose e  $\beta$ -furanose são os tautômeros com presença majoritária no equilíbrio em todas as condições estudadas pelos autores. A concentração de  $\alpha$ -furanose pode ser negligenciada. Os autores também constataram que a taxa de cristalização de frutose pode ser influenciada pela quantidade de piranose em solução sendo cristalizada, e não da quantidade total de frutose presente na solução.

## 2.5 Soluções reais e ideais

A modelagem e simulação para previsão do comportamento das misturas requerem propriedades termodinâmicas como o coeficiente de atividade. A etapa de previsão e modelagem matemática é de suma importância pois, caso esteja errada, todo o resto que se segue se dará de maneira errônea (cálculos de coluna de destilação, extração líquido-líquido etc). Além de importante, essa etapa apresenta uma dificuldade: as substâncias quando misturadas apresentam um comportamento diferente de quando estão separadas, sendo difícil prever o comportamento das misturas.

São chamadas soluções ideais as soluções formadas por duas ou mais substâncias puras misturadas, onde cada substância comporta-se como no seu estado isolado, ou seja, como se estivessem puras. Apesar da facilidade no cálculo matemático para prever as propriedades dessas soluções, elas não correspondem à maioria das soluções encontradas na prática, sendo na verdade, uma pequena parcela de misturas que podem ser consideradas ideais.

Para caracterizar as soluções reais, não basta o conhecimento apenas das propriedades das substâncias puras que a compõem, é necessário saber o desvio que essa solução apresenta em relação à realidade. Normalmente, tais desvios são observados nas propriedades termodinâmicas das misturas (entalpia, volume etc). Dependendo das substâncias que compõem a mistura, esse desvio pode ser relativamente significativo, sendo explicado pela natureza das moléculas, do tamanho e as interações que uma molécula de uma substância faz com outra molécula de outra substância. Misturas envolvendo substâncias polares costumam apresentar maior desvio nas propriedades e misturas contendo substâncias apolares apresentam menores desvios, aproximando-se mais das misturas ideais. Tal desvio da idealidade deve ser previsto e medido adequadamente para não ocasionarem resultados discrepantes com a realidade e que acarretem em problemas graves futuramente como os citados anteriormente.

### **2.5.1 Desvios da idealidade – coeficiente de fugacidade e atividade**

O desvio da idealidade na fase líquida é medido matematicamente pelo coeficiente de atividade ( $\gamma_i$ ) que quantifica o desvio da idealidade do componente  $i$  na mistura. Seu valor corresponde à unidade quando a mistura é ideal, e se afasta de 1 (um) quanto mais distante da realidade for a mistura. O coeficiente de atividade depende da pressão, da temperatura e da composição da mistura. Em geral, despreza-se a influência da pressão, uma vez que ela não é significativa para líquidos (na maioria dos casos, líquidos podem ser considerados incompressíveis para pequenas variações de pressão), tornando o coeficiente de atividade dependente apenas da temperatura e da composição da mistura. Apesar de depender apenas da temperatura e da composição, a determinação precisa do coeficiente de atividade é muito difícil. Ao longo dos anos vários pesquisadores elaboraram formas de se obter o

coeficiente de atividade através de medidas experimentais (SMITH; VAN NESS, 1980). Diferentes modelos estão descritos na próxima seção.

### 2.5.2 Modelos para cálculo do coeficiente de atividade

Existem vários modelos que são utilizados para correlacionar o coeficiente de atividade como a expansão de Redlich/Kister, a equação de Margules e as equações de Van Laar. Estas são utilizadas em um tratamento mais geral com grande flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários, mas não é possível a extensão para sistemas multicomponentes e não incorporam dependência explícita com a temperatura.

Os desenvolvimentos teóricos modernos da termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local.

Baseados nesse conceito surgiram então os modelos de Wilson (1964) e posteriormente as equações de NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de RENON e PRAUSNITZ (1968), Uniquac (Universal Quase-Chemical) de ABRAMS e PRAUSNITZ (1975) e UNIFAC.

Essas equações representam as propriedades de misturas altamente não ideais melhor que as equações clássicas e seus parâmetros possuem dependência da temperatura e podem ser facilmente estendidas para misturas multicomponentes usando parâmetros de interação binária.

Numa dada temperatura, a energia de Gibbs molar excedente ( $G^E$ ) de uma mistura depende diretamente da composição e em menor importância, da pressão. Sob baixas e moderadas pressões, o efeito desta é suficientemente pequeno para ser considerado. Assim, uma mistura onde as propriedades excedentes são tidas como referência a uma solução ideal, considera-se como o estado padrão o do seu componente puro no estado líquido na mesma temperatura e pressão do sistema. Dessa forma, qualquer expressão para a energia de Gibbs molar excedente deve obedecer a seguinte expressão:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} G^E = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{Eq. 2.34})$$

## Modelos Não-preditivos

### 2.5.2.1 Wilson

Wilson baseou seu modelo no conceito de composição local. Este conceito tem o fundamento em que no interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

Para um sistema com  $m$  componentes, calcula-se o coeficiente de atividade para um componente  $k$  qualquer:

$$\ln \gamma_k = -\ln \left( \sum_{j=1}^m \Lambda_{kj} \cdot x_j \right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (\text{Eq. 2.35})$$

sendo:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (\text{Eq. 2.36})$$

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_i^L}{V_j^L} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ji} - \lambda_{jj}}{RT} \right] \quad (\text{Eq. 2.37})$$

$V_i^L$ : volume molar do componente  $i$  como líquido puro.

$\lambda_{ij}$ : parâmetro ajustado que representa a energia de interação entre os componentes  $i$  e  $j$ .  
( $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ )

Observa-se que o modelo de Wilson dá não só o coeficiente de atividade como uma variação da composição, mas também uma variação com a temperatura, sendo adequada para soluções de compostos polares ou com afinidade a solventes apolares. Seu maior problema está associado à incapacidade do modelo de prever misturas imiscíveis, e não deve ser utilizada nesses casos.

### 2.5.2.2 NRTL

O modelo NRTL possui dois parâmetros equivalentes aos de Wilson e mais um terceiro parâmetro. Os parâmetros em comum estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas, e o terceiro parâmetro (que difere de Wilson) está relacionado a não randomicidade (não aleatoriedade) da mistura. O modelo pode ser aplicado para sistemas com miscibilidade parcial e total.

Para um sistema com  $m$  componentes:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (\text{Eq. 2.38})$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (\text{Eq. 2.39})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad c / (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (\text{Eq. 2.40})$$

Sendo  $\alpha_{ij}$  o parâmetro do modelo NRTL.

O significado de  $g_{ij}$  é similar ao de  $\lambda_{ij}$  no modelo de Wilson,  $g_{ij}$  é o parâmetro característico de energia da interação entre  $i$  e  $j$ . O parâmetro  $\alpha_{ij}$  está relacionado a não aleatoriedade da mistura; se seu valor for igual à zero, a mistura é completamente aleatória. A regressão de um grande número de dados experimentais para sistemas binários indica que o parâmetro  $\alpha_{ij}$  varia entre 0,2 e 0,47. Para casos em que os dados experimentais são escassos, seu valor é arbitrário e normalmente assume-se o valor de 0,30. (PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO, 1999).

### 2.5.2.3 UNIQUAC

O modelo UNIQUAC fornece uma representação para misturas binárias ou multicomponente, constituídas por não eletrólitos, como por exemplo, hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, aminas, alcoóis, nitrila, água, além de poder ser aplicado a soluções de polímeros. Ele é baseado na mecânica estatística, e supõe que as composições locais resultam tanto da diferença de tamanho, como da energia entre as moléculas da mistura. Neste modelo, a equação de  $G^E$  se divide em duas partes:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_{comb}^E}{RT} + \frac{G_{res}^E}{RT} \quad (\text{Eq. 2.41})$$

O primeiro termo da Eq. 2.41 descreve a contribuição entrópica, devido às diferenças no tamanho e na forma das moléculas. O segundo termo é determinado pela diferença de forças intermoleculares e volumes livres entre os componentes, sendo a contribuição energética representada pela entalpia da mistura. Para uma mistura multicomponente, estes termos são descritos por:

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (\text{Eq. 2.42})$$

$$\frac{G_{res}^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \quad (\text{Eq. 2.43})$$

Sendo  $z$  o número de coordenação, cujo valor padrão é 10;  $\theta_i$  e  $\phi_i$  são as frações de área e volume da espécie  $i$ , respectivamente, dadas por:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \text{ e } \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{Eq. 2.44})$$

Sendo  $q_i$  e  $r_i$  parâmetros de área superficial e volume da espécie  $i$ , respectivamente, encontrados na literatura.

Os parâmetros ajustáveis do modelo,  $\tau_{ij}$  são dados em termos de  $u_{ij}$ , que representam a energia de interação entre as moléculas  $i$  e  $j$ :

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) = \left( - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 2.45})$$



Derivando a equação 2.41, obtém-se uma expressão para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (\text{Eq. 2.46})$$

Onde

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{Eq. 2.47})$$

O termo residual é dependente dos parâmetros binários  $u_{ij}$  de cada molécula  $i$  e  $j$  em mistura, sendo estes parâmetros estimados a partir de dados experimentais.

#### 2.5.2.4 P&M-UNIQUAC

São encontradas na literatura algumas modificações do modelo UNIQUAC na tentativa de descrever o que ocorre em soluções contendo açúcares. Dentre estes modelos modificados, encontra-se o modelo apresentado por PERES e MACEDO (1996), que apresenta o cálculo da contribuição combinatorial com uma conhecida modificação (LARSEN; RASMUSSEN; FREDENSLUND, 1987). Essa modificação se mostrou melhor para descrever dados de ELV de misturas de alcanos, especialmente se há grande diferença de tamanho das moléculas presentes no equilíbrio.

A contribuição combinatorial do modelo é dada por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (\text{Eq. 2.48})$$

$\varphi_i$  é a fração de volume molecular do componente  $i$ , e é calculada sendo:

$$\varphi_i = \frac{x_i R_i^P}{\sum_j x_j R_j^P}, \quad P = 2/3 \quad (\text{Eq. 2.49})$$

O termo residual é calculado como no modelo original UNIQUAC.

O trabalho de PERES e MACEDO (1996) ocupa-se em aplicar uma modificação do UNIQUAC para sistemas binários aquosos (D-glicose+água, D-frutose+água e sacarose+água), e possui faixa de aplicação mais ampla que a modificação anterior do modelo UNIQUAC específica para açúcares de CATTÉ et. al (1994).

Uma vez que açúcar não está presente na fase vapor, o ELV se reduz ao cálculo da temperatura de bolha e pressão de vapor da mistura, assumindo gás ideal para fase vapor devido à baixa pressão de operação.

Os parâmetros açúcar+água são dependentes da temperatura, enquanto os água+álcool e açúcar+álcool não são. Os parâmetros de interação binária dependentes da temperatura para o novo modelo foram, segundo os autores, estimados baseados em extensivos e confiáveis dados experimentais, e são calculados como mostra a equação 2.50:

$$a_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ij}^t(T - 298,15) \quad (\text{Eq. 2.50})$$

O termo  $a_{ij}^0$  permite descrever a energia de Gibbs excedente, já o termo  $a_{ij}^t$  descreve a entalpia em excesso. A temperatura é adotada na unidade Kelvin.

Ainda segundo os autores, os resultados obtidos pelo novo modelo foram favoráveis quando comparados com os dados experimentais dos binários sacarose+água, D-glicose+água e D-frutose+água. O modelo também se mostrou favorável ao cálculo do ELV para misturas aquosas com mais de um soluto.

Apesar de altamente não-ideais, as misturas de carboidratos+água (ternárias e quaternárias) foram descritas de maneira acurada.

## Modelos Preditivos

### 2.5.2.5. UNIFAC

O modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) foi estabelecido a partir dos trabalhos de FREDENSLUND et al. (1975, 1977a). A ideia básica do modelo é combinar o conceito da solução por grupos na parte residual com o modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) na parte combinatorial. Nesta última, uma correção do tipo Staverman-Guggenheim (S-G) (GUGGENHEIM, 1952) é aplicada à forma original de Flory-Huggins. Como citado anteriormente, o modelo apresenta o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual, conforme pode ser observado na equação 2.51:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (\text{Eq. 2.51})$$

A parte combinatorial é dada por:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{Eq. 2.52})$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{Eq. 2.53})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{Eq. 2.54})$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (\text{Eq. 2.55})$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (\text{Eq. 2.56})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{Eq. 2.57})$$

Sendo que  $z$  é o número de coordenação, adotado como igual a 10,  $\phi_i$  e  $\theta_i$ , são respectivamente, fração de volume e fração de superfície da molécula  $i$ , e os parâmetros  $r$ , e  $q$ , são calculados como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos.

O volume e área superficial dos grupos podem ser estimados para os grupos correspondentes baseado nos valores de volume e área de van der Waals normalizados de BONDI (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad (\text{Eq. 2.58})$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (\text{Eq. 2.59})$$

Os fatores de normalização 15,17 e  $2,5 \cdot 10^9$  foram determinados por ABRAMS e PRAUSNITZ (1975), e correspondem ao volume e à área superficial externa de uma unidade  $\text{CH}_2$  em polimetileno.

A parte residual é composta pelas contribuições individuais de cada grupo presente na solução, menos a soma das contribuições individuais dos mesmos grupos numa solução pura. Este termo constitui a chamada “solução por grupos”, onde as contribuições individuais de cada grupo são funções da concentração e da temperatura (WILSON; DEAL, 1962).

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{Eq. 2.60})$$

Com os coeficientes de atividade residual dos grupos dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{Eq. 2.61})$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{Eq. 2.62})$$

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_j} \quad (\text{Eq. 2.63})$$

Sendo que  $\theta_m$  e  $X_m$  são a fração de área do grupo  $m$  e a fração molar do grupo  $m$ , respectivamente.

Na contribuição residual, as interações entre os grupos são expressas em termos de parâmetros:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ -\frac{u_{mn} - u_{nn}}{RT} \right] = \exp \left( -\frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (\text{Eq. 2.64})$$

Sendo que  $u_{mn}$  é uma medida da energia de interação entre os grupos  $m$  e  $n$ . Nesta equação, quando  $u_{mn}$  puder ser assumido igual a  $u_{nn}$ , como em hidrocarbonetos alifáticos, é esperado que a contribuição combinatorial forneça valores de  $G^E$  corretos (KIKIC et al. 1980).

O modelo UNIFAC rapidamente se converteu no método mais usado onde quer que coeficientes de atividade em fase líquida sejam necessários e os parâmetros não estejam disponíveis. Isso porque apresenta vantagens em relação aos outros modelos:

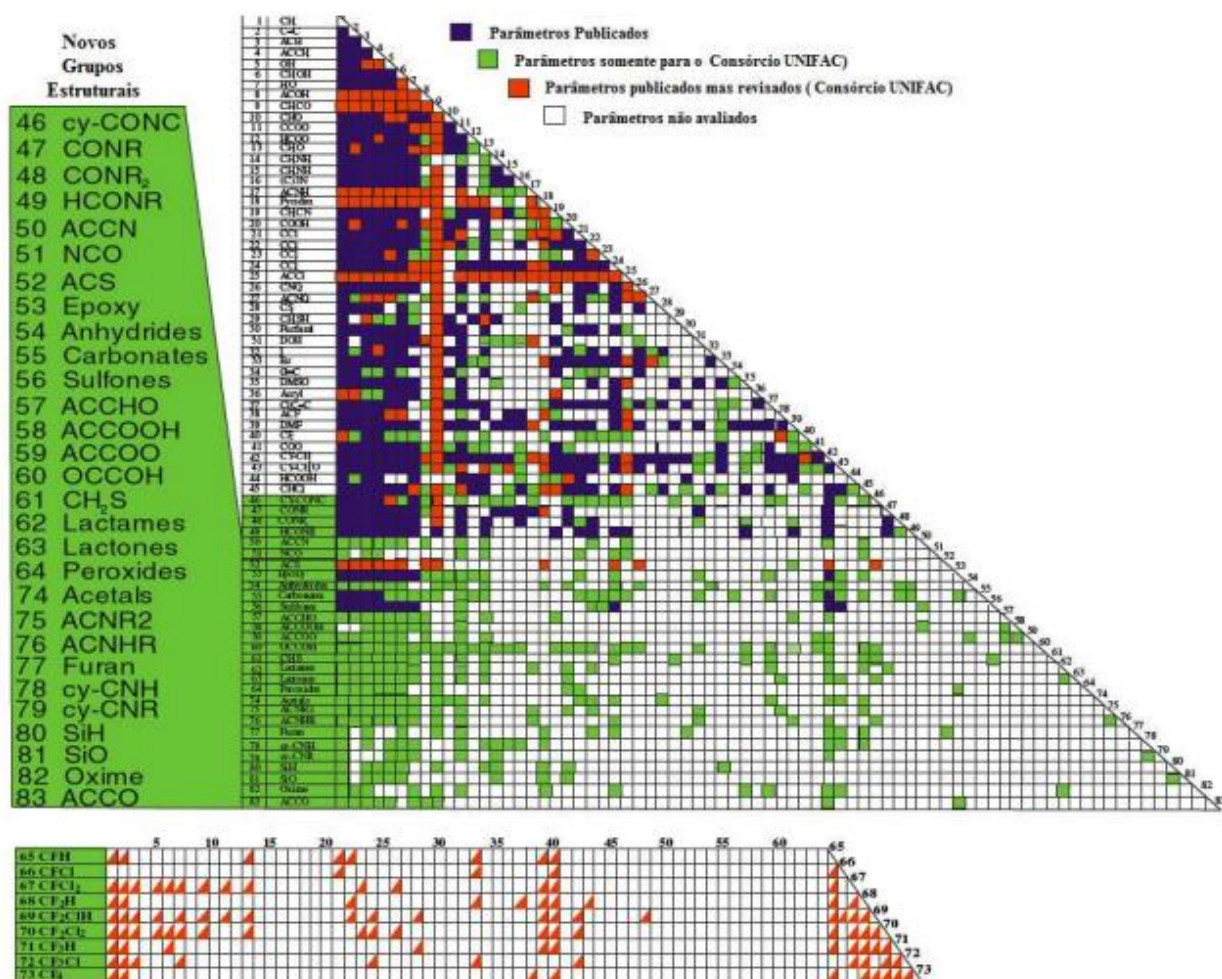
- É flexível, pois apresenta bases sólidas para o cálculo do tamanho e da forma dos subgrupos;
- É considerado simples, pois os parâmetros de interação UNIFAC são originalmente independentes da temperatura;
- Possui ampla possibilidade de aplicação, já que os parâmetros UNIFAC se encontram disponíveis na literatura para um considerável número de subgrupos.

A existência de um banco de dados tem sido fundamental no desenvolvimento qualitativo e quantitativo do UNIFAC. O Banco de Dados de Dortmund (BDD), no biênio 1976-

1977 já incluíam dados de equilíbrio líquido-vapor suficientes para que uma ampla revisão dos parâmetros originais do UNIFAC fosse feita (FREDENSLUD et al. 1977a, 1977b).

Os parâmetros de interação entre grupos do banco de dados de Dortmund têm sido revistos e ampliados desde a sua primeira publicação em 1975. Conforme publicado recentemente por GMEHLING (2009), se encontram hoje disponíveis 83 grupos funcionais para predição do equilíbrio líquido-vapor, como pode ser observado na figura 3:

Figura 3- Atual estágio dos parâmetros de interação disponíveis para o modelo UNIFAC - Dortmund



Fonte: Adaptado de GMEHLING, 2009

Apesar da grande aplicabilidade, o modelo UNIFAC apresenta algumas limitações:

- É incapaz de distinguir alguns isômeros;

- A abordagem simétrica limita seu uso a aplicações abaixo de 10 a 15 atm de pressão;
- A faixa de temperatura é de 275-425K;
- Os parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido são diferentes dos parâmetros para equilíbrio líquido-vapor;
- Polímeros e eletrólitos não estão inclusos.

### **2.5.3 Modelo para o cálculo do coeficiente de atividade em soluções contendo açúcares baseados em modificações de UNIFAC**

Apesar do relativo sucesso dos modelos modificados de UNIQUAC, o mais comum é realizar modificações no modelo UNIFAC, devido ao seu caráter preditivo e seu sucesso em prever comportamento dos mais diversos tipos de sistemas. Apesar dos esforços nas pesquisas, a grande dificuldade de promover melhorias no UNIFAC no sentido da descrição desses sistemas se dá pelo fato da limitada disponibilidade de dados de equilíbrio de soluções contendo açúcares, principalmente quando se diz respeito a misturas de solventes, como etanol e água, por exemplo.

Além da falta de disponibilidade de dados na literatura, o comportamento apresentado pelos açúcares em solventes é complexo, gerando diferentes formas de moléculas quando em solução, dificultando assim a sua caracterização, e pelo fato das ligações realizadas pelos grupos hidroxila presentes nos açúcares provocarem grandes desvios dos sistemas mais comuns.

Muitos autores se basearam no modelo UNIFAC e promoveram adaptações e extensões nesse modelo, através de introdução de novos grupos e subgrupos, na tentativa de descrever o equilíbrio de fases de soluções contendo açúcares. O equilíbrio de fases desses sistemas vem sendo descritos por diferentes autores de diferentes formas: existem autores que se baseiam em equações de estado, outros no método UNIQUAC, mas o mais comum é que se baseiem em adaptações/extensões do UNIFAC.

Alguns modelos encontrados na literatura estão descritos a seguir.

### 2.5.3.1 P&M-UNIFAC

O método foi apresentado por PERES e MACEDO (1997a) e aborda um novo modelo de UNIFAC para representar as propriedades termodinâmicas (coeficiente osmótico, pressão de vapor, temperatura de bolha entre outros) de soluções aquosas e não aquosas contendo açúcares (D-glicose, D-frutose, sacarose). Foi introduzido um novo grupo referente às hidroxilas dos açúcares, o  $OH_{ring}$  para representar os açúcares, e adequadamente são estimados os parâmetros de interação independentes da temperatura.

A contribuição combinatorial do modelo UNIFAC é dada pela expressão do termo combinatorial de energia de Gibbs molar excedente. O equacionamento para este termo é igual ao do modelo P&M-UNIQUAC (equação 2.48 e 2.49). O termo residual é calculado como no modelo original UNIFAC.

O ELV de soluções aquosas contendo um ou mais açúcares se reduz ao cálculo da temperatura de bolha e pressão de vapor da mistura. Foi assumido gás ideal e a relação usada para calcular as propriedades mencionadas é o mesmo do modelo P&M-UNIQUAC. Seis tipos de dados experimentais (atividade da água, coeficiente osmótico, pressão de vapor, temperatura de bolha, ponto de congelamento e dados de solubilidade) disponíveis na literatura foram usados como base para a estimativa dos parâmetros de interação do novo UNIFAC.

Segundo os autores, o modelo proposto foi hábil para descrever acuradamente os dados experimentais da literatura para os sistemas binários estudados. O resultado foi considerado satisfatório devido à faixa de abrangência da temperatura: -12 a 130°C; e sua concentração (de diluído até saturado). Os parâmetros do novo modelo não apresentam dependência com a temperatura, motivo pelo qual é superior ao P&M-UNIQUAC. Devido à falta de parâmetros de interação binário água/alcoóis, essas interações foram consideradas iguais à zero.

Para sistemas ternários e quaternários compostos por sacarose, frutose, glicose e água, o modelo UNIFAC modificado é pior que o P&M-UNIQUAC, mas ainda é melhor que o UNIFAC tradicional.

O modelo P&M-UNIFAC pode descrever satisfatoriamente a solubilidade da D-glicose em água+etanol de 40°C a 60°C e em água/metanol na mesma faixa de temperatura,

mas falha ao prever a solubilidade em misturas de solventes alcoóis (etanol/metanol) (PERES; MACEDO, 1997a).

### 2.5.3.2 S-UNIFAC

Desenvolvido por SPILLOTIS e TASSIOS (2000), o modelo utilizou diferentes grupos para descrever mono e dissacarídeos e uma longa base de dados para solventes orgânicos e para sistemas contendo duas fases (água/alcool/açúcar) onde P&M-UNIFAC não é aplicável, uma vez que as interações entre os grupos  $H_2O/CH_2$ ;  $H_2O/OH$  e  $OH/CH_2$  foram assumidas como zero. Os cálculos foram feitos assumindo convenção simétrica para o coeficiente de atividade. Já o ELV foi assumido que a fase vapor era gás ideal (devido à baixa pressão), e a pressão de vapor do açúcar igual à zero na temperatura estudada.

Segundo os autores, cada açúcar foi representado como uma única espécie na sua forma mais predominante na solução aquosa (açúcares podem apresentar isômeros em solução). A frutose foi tratada de forma diferente: desde que sua solução (aquosa) apresenta furanose em equilíbrio com a piranose, introduziu-se a molécula como sendo 75%  $\beta$ -piranose e 25%  $\beta$ -furanose.

Um novo grupo foi introduzido neste modelo:  $CHOH_{sugar}$ ; que necessita de outros 3 subgrupos que variam em decorrência da posição do grupo hidroxila dentro do anel:  $CH_2OH$ ,  $CHOH_{axial}$  e  $CHOH_{equatorial}$  para descrever monossacarídeos. Já para descrever dissacarídeos e polissacarídeos, outro grupo foi introduzido:  $CH-O-CH$ , que corresponde às ligações osídicas. Os parâmetros de interação destes novos grupos foram estimados a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido em diferentes faixas de temperatura variando entre  $-30^\circ C$  a  $60^\circ C$ . Já os parâmetros para grupos já existentes foram obtidos de MAGNUSSEN; RASMUSSEN e FREDENSLUND (1981), que foram estimados através de dados de equilíbrio líquido-líquido na faixa de temperatura entre  $20^\circ C$  a  $50^\circ C$ . Apenas dados de ELL foram utilizados na estimativa de parâmetros para este modelo.

Ainda segundo os autores, o modelo descreveu bem a solubilidade da frutose, glicose e sacarose em água e em soluções aquosas contendo mais de um açúcar. Resultados



satisfatórios também foram obtidos para a solubilidade dos açúcares em alcoóis, indicando que o modelo é útil na previsão de solubilidade de açúcares em alcoóis de cadeia longa, diferente do modelo P&M-UNIFAC.

A predição do ELL do sistema água/i-butanol contendo diferentes açúcares foi prevista pelo modelo, caso que não foi observado no P&M-UNIFAC, pois algumas interações envolvendo alcoóis e água foram consideradas iguais à zero.

Os parâmetros de interação calculados no trabalho permitiram a extrapolação do modelo para ESL, ELL e ELV para sistemas envolvendo mono, di e polissacarídeos, água, alcoóis e alcanos.

### 2.5.3.3 A-UNIFAC

O modelo foi apresentado por FERREIRA; BRIGNOLE e MACEDO (2003), e explicitamente leva em consideração efeitos associativos e as ligações de hidrogênio formada entre alcóois e água. O modelo é usado para descrever as propriedades termodinâmicas do equilíbrio de fases de misturas contendo açúcares comuns, alcoóis e água.

Neste modelo existem três tipos de contribuição: a residual, a combinatorial, tradicionais do UNIFAC convencional, e a associativa. O termo associativo é baseado na teoria de Wertheim para fluidos com forças atrativas altamente direcionadas e está relacionado ao cálculo das associações de grupo formada entre os alcóois e água através de 3 parâmetros: o parâmetro  $v^{OH,i}$ , que representa o número de grupos de associação OH contidos na molécula  $i$  e neste modelo serve para diferenciar os isômeros, e os parâmetros  $\epsilon_{OH}/k$  e  $\kappa_{OH}$  que representam a energia e o volume de associação, estimados em trabalhos anteriores a partir de dados de ELV, ELL e coeficiente de atividade na diluição infinita para misturas binárias contendo n-alcoóis, água e n-alcanos, ou seja, não foram utilizados dados de equilíbrio contendo açúcares na estimativa destes dois últimos parâmetros. Já o parâmetro  $v^{OH}$  foi estimado baseado no coeficiente osmótico em soluções aquosas binárias contendo açúcares. No caso da frutose, não haviam dados disponíveis para o coeficiente osmótico, assim, os autores adotaram o mesmo valor obtido através dos dados de coeficiente osmótico da glicose em solução aquosa. O cálculo do coeficiente de atividade é dado pela equação 2.65:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R + \ln\gamma_i^A \quad (\text{Eq. 2.65})$$

Sendo  $C$  a fração combinatorial,  $R$  a fração residual e  $A$  a associativa.

Os termos combinatorial e residual são calculados da mesma forma que no modelo UNIFAC tradicional, já o termo associativo é calculado como se segue:

$$\ln\gamma_i^A = v^{OH,i} \left[ 2\ln\left(\frac{X_{OH}}{X_{OH,i}}\right) + (X_{OH,i} - X_{OH}) \right] - (1 - X_{OH})(v^{OH,i} - r_i\rho_{OH}) \quad (\text{Eq. 2.66})$$

A fração de sítios não-ligantes são função da densidade de associação de grupo ( $\rho_{OH}$ ) e força de associação ( $\Delta_{OH}$ ) e podem ser calculadas pelas equações 2.67 e 2.68:

$$X_{OH} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho_{OH}\Delta_{OH}}}{2\rho_{OH}\Delta_{OH}} \quad (\text{Eq. 2.67})$$

$$X_{OH,i} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4(\rho_{OH})_i\Delta_{OH}}}{2(\rho_{OH})_i\Delta_{OH}} \quad (\text{Eq. 2.68})$$

Os parâmetros  $\rho_{OH}$  e  $(\rho_{OH})_i$  representam a concentração do grupo de associação em solução e em componente puro, respectivamente, e podem ser calculados de acordo com as equações 2.69 e 2.70:

$$\rho_{OH} = \frac{\sum_{i=1}^{NC} v^{OH,i} x_i}{\sum_{i=1}^{NC} r_i x_i} \quad (\text{Eq. 2.69})$$

$$(\rho_{OH})_i = v^{OH,i} / r_i \quad (\text{Eq. 2.70})$$

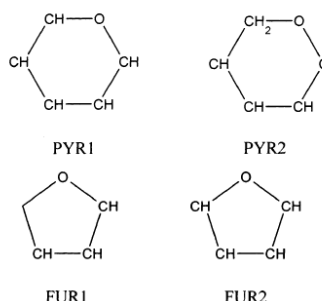
Sendo  $v^{OH,i}$  o número de grupos de associação OH contidos na molécula  $i$ .

Novos grupos foram criados para representar a decomposição das moléculas de açúcar, uma vez que os já existentes resultavam em grandes desvios para os sistemas estudados: PYR e FUR.

Os parâmetros de interação para os novos grupos criados foram estimados pelos autores baseados em dados de temperatura de fusão, atividade aquosa, temperatura de ebulição e pressão de vapor de açúcares em água. Para a frutose, apenas dados de solubilidade em metanol e etanol na faixa de temperatura de 25-60°C e em *tert*-pentanol na faixa de temperatura de 30-90°C foram utilizados na estimativa. Nenhum dado de equilíbrio entre frutose e água foi utilizado.

A figura 4 mostra os novos subgrupos criados a partir dos grupos principais introduzidos (PYR E FUR):

Figura 4- Subgrupos UNIFAC para representar as moléculas de açúcar



Fonte: CATTÉ; DUSSAP; GROS, 1995

Além destes subgrupos, foram criados mais 2 grupos principais: o grupo hidroxila anexado ao anel (OH<sub>ring</sub>), e as ligações osídicas (-O-). Apesar de utilizar os mesmos grupos, a maneira de se decompor as moléculas de açúcar neste método é diferente, sendo cada açúcar representado pela forma tautomérica presente em maior quantidade em solução aquosa. A forma tautomérica utilizada para representar a frutose é a representada pelo grupo PYR2.

O A-UNIFAC foi capaz de prever o decréscimo da solubilidade corretamente com o aumento das cadeias de alcoóis, já o P&M-UNIFAC não foi capaz (FERREIRA; BRIGNOLE; MACEDO, 2003).

Segundo os autores, resultados satisfatórios foram obtidos para sistemas binários (sacarose, D-frutose e D-glicose) em alcoóis (desde metanol a terc-butil alcoóis) e sistemas ternários de D-glicose em solventes mistos formados por água e metanol. Resultados satisfatórios também foram obtidos para a predição da solubilidade monossacarídeos (D-galactose, D-xilose e D-frutose) e dissacarídeos (sacarose, lactose, maltose) em água. O trabalho constatou que pequenas adições de álcool aumentam a cristalização da frutose.

Finalmente, o modelo foi aplicado com sucesso a misturas multicomponentes de interesse industrial. Resultados satisfatórios foram obtidos para a predição do ESL de misturas contendo D-xilose e D-manose em água e em solventes mistos água+etanol. O modelo foi capaz de descrever corretamente o ESL e ELV de misturas contendo D-frutose, D-glicose e sacarose em água (FERREIRA; BRIGNOLE; MACEDO, 2003).

### 2.5.3.4 mS-UNIFAC

Foi feita uma revisão dos modelos encontrados na literatura por STAVAS et al. (2004) e comparados com os dados existentes para diversos sistemas. O modelo mais apropriado encontrado pelos autores foi o modelo S-UNIFAC e por isso foi feita uma extensão e modificação deste modelo em 2004 e criado o novo mS-UNIFAC. Seu desenvolvimento é baseado em novas medidas de dados experimentais para misturas contendo derivados de açúcares com alcoóis, ácidos, ésteres e água encontrados na literatura.

O termo combinatorial é calculado pelas equações 2.48 e 2.49 e o termo residual é igual ao calculado no modelo UNIFAC tradicional.

A representação por grupos de monossacarídeos é feita através da introdução do grupo  $\text{CHOH}_{\text{sugar}}$  e seus subgrupos. Foi considerado pelos autores do modelo que o açúcar fosse representado por uma única espécie, e que ela seria escolhida de acordo com a forma predominante do açúcar em solução. Exceto para a frutose, o restante dos açúcares apresentam as piranoses como forma predominante em solução, embora isso varie com o solvente utilizado.

Para a frutose, a espécie majoritária é a furanose em solução aquosa, e isso faz com que ela se comporte de maneira diferente dos outros açúcares, permitindo com que ela seja mais solúvel que os demais açúcares. Segundo os autores, a frutose foi considerada uma pseudo-molécula que consiste em 75%  $\beta$ -piranose e 25%  $\beta$ -furanose (composição em água a 30°C).

O termo combinatorial foi descrito como o desenvolvido por KIKIC et al (1980), cujo desenvolvimento se baseou na tentativa de descrever melhor dados equilíbrio de misturas contendo alcanos. Os parâmetros de interação para os grupos já existentes foram obtidos do trabalho de KIKIC et al. (1980) que consideraram-os dependentes da temperatura e foram estimados através de dados de ELV, ELL e  $H^E$  e possuem o seguinte equacionamento:

$$a_{ji} = a_{ji,1} + a_{ji,2}(T - T_0) + a_{ji,3} \left( T * \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right) \quad (\text{Eq. 2.71})$$

Com  $T_0 = 298,15 \text{ K}$ .

Já os parâmetros para os novos grupos foram considerados independentes da temperatura e foram estimados baseados em dados de solubilidade dos açúcares, embora nenhum dado de sistemas contendo frutose tenha sido utilizado nestas estimativas.

Para soluções aquosas com açúcares, mS-UNIFAC e S-UNIFAC obtiveram resultados similares e satisfatórios. Para o sistema frutose+água+etanol, o modelo mS-UNIFAC gerou bons resultados (STAVAS et al., 2004).

O modelo mS-UNIFAC avaliou sistemas que o modelo S-UNIFAC não avaliou (glicose em alcoóis pesados, ácidos, acetatos, sistemas enzimáticos, ésteres), e, apesar da incerteza dos dados experimentais, gerou bons resultados. Além desses sistemas diferentes, o modelo também se mostrou adequado para prever sistemas com duas fases líquidas imiscíveis. Apesar da melhora com relação a outros sistemas, o mS-UNIFAC, assim como o S-UNIFAC apresentou resultados não-satisfatórios para sistemas que apresentavam oligossacarídeos (STAVAS et al., 2004).

A conclusão é de que o modelo mS-UNIFAC é mais confiável e tem maior aplicabilidade que o S-UNIFAC (STAVAS et al., 2004).

## **2.6 Ajuste de parâmetros para modelos termodinâmicos**

O ajuste de parâmetros é uma problema comum na maioria dos modelos termodinâmicos para os cálculos de equilíbrio. Os parâmetros desses modelos normalmente representam algumas propriedades físicas do fluido (volume molecular, forma e tamanho), ou forças atrativas intermoleculares (ALVAREZ et al., 2008). Os parâmetros de interação podem ser dependentes ou independentes da temperatura, e comumente são estimados em problemas nas áreas de ciência e engenharia. O objetivo é determinar o valor do parâmetro que forneça o melhor ajuste aos dados medidos, geralmente baseado em algum método do tipo de Mínimos Quadrados ou de Máxima Verossimilhança (GAU, BRENNECKE, STADTHERR, 2000). O ajuste de parâmetros pode requerer solução de um problema de otimização não-linear e frequentemente não-convexo, que pode ser formulado com ou sem restrições.

A maioria dos métodos existentes para a resolução de equilíbrio de fases e problemas de estabilidade são de natureza local, e resultam em um melhor rendimento apenas

em soluções locais. O uso de técnicas globais ainda é relativamente inexplorado (ALVAREZ et al., 2008).

### 2.6.1 Procedimentos comuns para estimativa de parâmetros

O procedimento usado para estimativa de parâmetros mais comumente usado é o método dos mínimos quadrados, que difere de um pra outro em qual variável é considerada dependente. O procedimento consiste em minimizar uma ou mais medidas variáveis (x,y, T, P) para se fazer a estimativa. Alguns procedimentos de minimização comuns encontrados na literatura são:

- (i) PRAUSNITZ (1967) utilizaram a pressão como variável dependente:

$$F.O.: \min \sum_{u=1}^n \left( \frac{P_u^{calc} - P_u^{exp}}{P_u^{exp}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 2.72})$$

- (ii) BRINKMAN; TAO e WEBER (1974) usaram a fração molar de vapor como variável, portanto:

$$F.O.: \min \sum_{u=1}^n (y_u^{calc} - y_u^{exp})^2 \quad (\text{Eq. 2.73})$$

- (iii) HOLMES e VAN WINKLE (1970) usaram o coeficiente de atividade como variável dependente. A estimativa resulta em:

$$F.O.: \min \left[ \frac{\sum_{u=1}^n (\gamma_1^{calc} - \gamma_1^{exp})^2}{\sum_{u=1}^n (\gamma_1^{exp} - 1.0)^2} + \frac{\sum_{u=1}^n (\gamma_2^{calc} - \gamma_2^{exp})^2}{\sum_{u=1}^n (\gamma_2^{exp} - 1.0)^2} \right] \quad (\text{Eq. 2.74})$$

- (iv) SANDER; FREDENSLUND e RASMUSSEN (1986) utilizaram a seguinte equação, também baseada no coeficiente de atividade como variável dependente, para estimar parâmetros UNIQUAC utilizando tanto dados binários quanto ternários para sistemas contendo sal:

$$F.O.: \min \sum_{\text{nternario}} \left[ (\ln \gamma_1^{\text{exp}} - \ln \gamma_1^{\text{calc}})^2 + (\ln \gamma_2^{\text{exp}} - \ln \gamma_2^{\text{calc}})^2 \right] + \sum_{\text{nbinario}} \left( W_{\text{bin}} (\ln \gamma_1^{\text{exp}} - \ln \gamma_1^{\text{calc}}) \right)^2 \quad (\text{Eq. 2.75})$$

Sendo  $W_{\text{bin}}$  o fator de peso para dados de sistemas binários, adotado igual a 1,5 em todas as estimativas feitas pelos autores.

(v) PERES e MACEDO (1996) utilizaram a função objetivo a seguir para estimar os parâmetros de um modelo UNIQUAC modificado desenvolvido pelos próprios autores:

$$F.O.: \min \sum_i \frac{\sum_n \left( \frac{v_n^{\text{exp}} - v_n^{\text{cal}}}{v_n^{\text{exp}}} \right)_i^2}{N^\circ \text{ pontos exp. de } i} \quad (\text{Eq. 2.76})$$

Sendo  $V_n$  a propriedade termodinâmica utilizada para realizar os ajustes. Para realizar a minimização, foram avaliados 6 tipos de propriedades apenas de sistemas binários: atividade aquosa, coeficiente osmótico, temperatura de bolha, temperatura de fusão, pressão de vapor e solubilidade. Os parâmetros do modelo foram estimados para os sistemas binários água + frutose; água + glicose e água + sacarose, utilizando as 6 propriedades citadas simultaneamente, fazendo o ajuste para cada sistema binário separado.

Outros procedimentos investigados são os ajustes nos modelos de energia de Gibbs excedente, mas não serão abordados nesse trabalho.

### 2.6.2 Algoritmo de minimização da função objetivo

Uma vez escolhida a função objetivo que será minimizada na estimativa dos parâmetros do modelo, tem-se então o próximo passo: escolher o algoritmo que será utilizado nessa determinação. Existem basicamente dois tipos de algoritmos: os estocásticos, em que não há a necessidade de um vetor de estimativa inicial inserido pelo usuário, e os determinísticos, em que tal vetor se faz necessário. Os algoritmos utilizados dependem da escolha do autor. PERES e MACEDO (1996) utilizaram o algoritmo determinístico de Hooke-Jeeves e o método dos mínimos quadrados em dados binários de atividade aquosa, coeficiente osmótico,

temperatura de ebulição, temperatura de fusão, pressão de vapor e solubilidade dos sistemas água+frutose, água+glicose e água+sacarose para determinar os parâmetros de interação binária de um modelo modificado de UNIQUAC obtendo desvios absolutos menores que 1% entre o que foi previsto pelo modelo e o valor experimental. NEBIG; BÖLTS e GMEHLING (2007) utilizaram o algoritmo determinístico de Nelder-Mead em dados de ELV e excesso de entalpia de sistemas binários contendo líquido iônico para ajustar parâmetros de interação do modelo UNIFAC-do. Os resultados obtidos mostraram que o modelo pode ser utilizado para predição de sistemas binários e ternários contendo líquidos iônicos de maneira confiável.

MAGNUSSEN, RASMUSSEN e FREDENSLUND (1981) utilizaram o algoritmo de Levenberg-Marquardt e o método dos mínimos quadrados para determinar parâmetros de interação do modelo UNIFAC tradicional utilizando apenas dados de ELL de sistemas binários e ternários. O desvio absoluto entre a composição de equilíbrio experimental e a predita foi de 2% em mol. PERES e MACEDO (1997a) calcularam os parâmetros de interação de um modelo modificado de UNIFAC desenvolvido pelos próprios autores utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt e o método dos mínimos quadrados. Os dados avaliados pelos autores foram a atividade aquosa, coeficiente osmótico, temperatura de ebulição, temperatura de fusão, pressão de vapor e solubilidade dos sistemas binários água+frutose, água+glicose e água+sacarose, obtendo boas predições em relação aos valores experimentais das variáveis analisadas.

PERES e MACEDO (1997b) utilizaram o modelo UNIQUAC modificado (PERES e MACEDO, 1996) pelos próprios autores e apenas dados de solubilidade de glicose em misturas de água+etanol e etanol+metanol à 40°C e a 60°C para estimar os parâmetros de interação entre essas substâncias através do método de mínimos quadrados e o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Os autores obtiveram bons resultados.

Recentemente, ALVAREZ et al (2008) aplicaram algoritmos genéticos na estimativa dos parâmetros binários do modelo de Wilson para dados de ELV, e compararam com os parâmetros estimados de DECHEMA VLE Data Collection (GMEHLING et al., 1981), utilizando a mesma função objetivo. Os autores concluíram que para alguns conjuntos de dados, os parâmetros estimados em DECHEMA VLE Data Collection não correspondiam ao mínimo global, e que o algoritmo genético testado pelos autores encontravam o mínimo global, sendo portanto, mais confiáveis na estimativa do mínimo global, dada a complexa natureza do problema não-linear e por se tratar de um algoritmo estocástico.



O estudo de ALVAREZ et al (2008) sugere que a utilização de algoritmos genéticos na estimativa dos parâmetros de interação resulta na garantia da obtenção do ponto de mínimo global. A utilização de algoritmos genéticos ainda não é amplamente utilizada, por esse motivo, nesse trabalho será aplicado o algoritmo de Levenberg-Marquardt e o método dos mínimos quadrados, amplamente utilizado pelos mais diversos autores.

### 2.6.3 Métodos de otimização

Para encontrar os pontos de máximo ou mínimo de uma função utilizam-se conceitos de cálculo diferencial. Sendo  $x$  um ponto de inflexão de uma função  $f$ , então a primeira derivada de  $f$  no ponto  $x$  deve ser igual a zero. Dessa forma, igualando a derivada de  $f$  a zero tem-se uma equação cujas raízes são os pontos de inflexão da função. Para determinar se o ponto encontrado é de máximo ou mínimo, faz-se a segunda derivada de  $f$ . Se a segunda derivada for maior que zero, o ponto é de mínimo.

Existem funções com mais de um ponto de inflexão, e por isso, esses métodos podem não ser os mais adequados na resolução dos problemas de otimização. Para resolver tais problemas, utilizam-se preferencialmente algoritmos que se baseiam em diferentes estratégias.

A solução em geral é obtida a partir de uma configuração inicial  $I_0$ , que contém uma estimativa inicial da solução e controles específicos  $A_0$  do algoritmo a ser empregado. Em seguida, iterações são feitas para melhorar a solução, até que se chegue em uma solução ótima, que pode ser ou não o mínimo global. Uma característica importante dos algoritmos é quanto a sua previsibilidade para uma determinada entrada. Algoritmos determinísticos sempre seguem o mesmo “caminho”, dada uma certa entrada, chegando sempre a mesma solução final. Em contrapartida, existem algoritmos estocásticos, cujos passos não podem ser previstos a partir da estimativa inicial. Entre os determinísticos se encontram os algoritmos de Nelder-Mead e o de Levenberg-Marquardt. Já entre os estocásticos se encontram o algoritmo genético e suas modificações.

### 2.6.3.1 Método de Levenberg-Marquardt

O método é uma alteração do algoritmo de Newton para acelerar a sua convergência proposta por Levenberg-Marquardt, foi desenvolvido para resolver problemas de minimização de funções não-lineares pelo método dos mínimos quadrados. É o algoritmo de otimização mais utilizado hoje em dia, superando outros algoritmos em uma grande variedade de problemas. O método é uma combinação entre o método do gradiente descendente e o método de Gauss-Newton utilizando um fator de ajuste que indica qual dos métodos será o predominante na iteração.

Se a solução atual estiver longe do ponto mínimo, mais rapidamente a iteração irá caminhar na direção do gradiente. Ao chegar nas proximidades da solução, o algoritmo de Gauss-Newton passa a ser o predominante, fazendo com que o algoritmo de Levenberg-Marquardt una o que há de melhor entre os dois métodos.

## 2.7 Métodos experimentais para a determinação de Equilíbrio Líquido-Vapor

Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) são de primordial importância na engenharia química devido à grande quantidade de processos que se baseiam nos princípios do ELV, sendo a destilação o caso mais importante dentre os processos de separação de misturas.

O estudo do ELV é normalmente realizado em equipamentos mantidos à pressão ou temperatura constantes nos quais se verifica o ponto de ebulição do líquido (puro ou mistura) ou vapor. Esta técnica é conhecida como ebuliometria, e existem na literatura vários trabalhos que catalogam os métodos experimentais para a determinação de dados de ELV. Para a determinação do ELV numa faixa de pressões baixas e normais, são desenvolvidos métodos experimentais que oferecem alta precisão e/ou velocidade de execução. Os métodos de ebuliometria podem ser divididos em estáticos e dinâmicos (OLIVEIRA, 2003).

Compreendem os métodos estáticos aqueles em que não ocorre circulação da fase líquida ou vapor dentro do equipamento, mesmo que haja agitação do meio. A fase vapor e líquida são confinadas em um sistema fechado e as medidas necessárias para a caracterização do ELV são realizadas. A substância é inserida dentro do aparato de volume constante ou variável, e em seguida a temperatura ou a pressão são ajustadas de modo a obter a separação de

fases. Uma vez mantida a temperatura, a pressão é determinada no equilíbrio e se estabiliza, garantindo assim o equilíbrio. Métodos de degaseificação devem ser adotados, para que não haja acúmulo de vapor e conseqüentemente alteração da pressão do sistema. Procedimentos de degaseificação são onerosos, o que encarecem o método.

Já os métodos dinâmicos podem ser subdivididos em:

- a) saturação de gás;
- b) fluxo contínuo;
- c) recirculação de fases.

Os métodos dinâmicos são métodos em que correntes de fluidos são circuladas continuamente numa célula de equilíbrio. São usualmente indicados quando se deseja retirar amostras das fases, tendo como desvantagem a necessidade de utilização de bombas e/ou compressores para a circulação das correntes. Subdivisões dessa categoria dependem de quais fases estão sendo circuladas na célula: vapor, líquida ou ambas. (AMORIM, 2007).

O método de saturação de gás se baseia no princípio de que apenas uma fase deve circular, no caso a fase vapor, fazendo com que a fase líquida permaneça estática na célula de equilíbrio. Esses métodos também são chamados métodos de fluxo de passagem única, métodos de semi-fluxo ou métodos de circulação de gás puro (CHRISTOV; DOHRN, 2002). A corrente de gás, proveniente de um cilindro de alta pressão, passa através da mistura líquida estacionária dentro da célula de equilíbrio. A passagem de gás é então interrompida, para que o equilíbrio seja atingido rapidamente. Após o equilíbrio, o efluente da fase vapor fica com a pressão reduzida e é direcionado para um local onde se condensa e é coletado. Esta técnica pode ser aplicada quando se quer determinar a solubilidade de uma substância de baixo ponto de ebulição (sólido ou líquido) em um fluido supercrítico, e tem como dificuldade do experimentador identificar se o sistema está de fato em equilíbrio.

Já métodos de fluxo contínuo foram desenvolvidos principalmente para sistemas termicamente instáveis e/ou que reagem, e visam minimizar o tempo necessário para atingir o estado estacionário (correspondendo ao ELV) durante o qual os componentes estão em contato na temperatura de ebulição. Bombas dosadoras de alta pressão alimentam os componentes pré-

aquecidos em um misturador (frequentemente um misturador estático) onde a temperatura desejada é atingida, e, em seguida é enviado para a célula de equilíbrio, onde a mistura está equilibrada e as fases líquida e vapor são então imediatamente separadas. Portanto, as substâncias investigadas são aquecidas à temperatura de ebulição por alguns segundos e as amostras das fases em equilíbrio de uma determinada alimentação podem ser coletadas rapidamente. Uma desvantagem geral do método é o consumo grande de reagentes, que com alto grau de pureza requerido, representam custos elevados dos dados, já como vantagem, a amostragem feita no método não perturba o equilíbrio (CHRISTOV; DOHRN, 2002), seu equilíbrio é atingido rapidamente, não necessita de degaseificação e é aplicável à altas pressões.

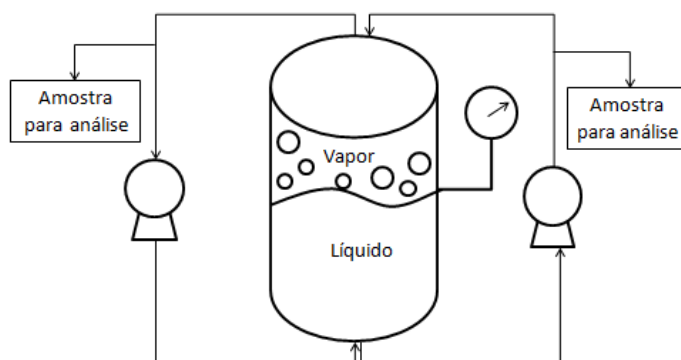
O método de recirculação de fases será melhor detalhado, uma vez que este é o método aplicado neste trabalho.

### **2.7.1 Método de recirculação de fases**

Nesse aparato, uma das fases (líquida ou vapor), ou ambas (líquida e vapor) são recirculadas através da célula de equilíbrio. O princípio é de que a pressão e a temperatura dentro da célula permaneçam constantes nas condições desejadas durante o experimento através da recirculação de fases. Composições do líquido no ponto de ebulição e do vapor condensado variam com o tempo, até a obtenção do regime permanente, ou seja, do estado bastante próximo do “equilíbrio” caracterizado pelo operador e/ou por um critério pré-fixado. A pressão é controlada e nas condições de regime permanente a temperatura é lida. As composições das fases líquida e vapor são amostradas e analisadas, geralmente por cromatografia, densimetria (CHIAVONE-FILHO, 1993) ou refratometria “on line” (PERSON; FREDENSLUND, 1991).

Um esquema ilustrativo desse aparato pode ser visualizado na figura 5, com ele é possível obter dados P-T-x rápidos e de um modo simples, sendo normalmente o mais utilizado.

Figura 5- Desenho esquemático do método de recirculação de fases.



Adaptado: AMORIM, 2007

As desvantagens de uma recirculação são a necessidade de temperaturas uniformes por todo o aparato, para evitar a condensação parcial ou vaporização na linha de recirculação e a necessidade de uma bomba que trabalhe de maneira adequada com uma pequena queda de pressão (quando for o caso). Então, métodos de recirculação não são adequados na região próxima do ponto crítico, onde pequenas mudanças na temperatura e pressão têm uma influência forte no comportamento das fases (NAGAHAMA, 1996). Porém, este método atinge rapidamente o equilíbrio, resulta em dados precisos e não requer degaseificação. Como desvantagem, técnicas e habilidades na confecção do vidro são necessárias, pois a geometria do aparelho é importante e de difícil confecção. Também é limitado para compostos termicamente instáveis, pois ocorre superaquecimento local, e não é adequado para sistemas com extrema diferença de volatilidade.

### 2.7.1.1 Ebulliômetros de recirculação de fases para sistemas salinos

Após um estudo sobre os ebulliômetros de recirculação disponíveis na época, JOHNSON e FURTER (1957 *apud* ZEMP, 1989) concluíram que o melhor equipamento disponível para o estudo do ELV era o de Othmer para sistemas apresentando sais em sua composição. O ebulliômetro Othmer ainda não foi considerado ideal, sendo necessária uma série de adaptações, o que o tornou ainda mais simples e melhorou seu desempenho.

Segundo os autores, um grande volume de solução se faz necessário no balão onde se encontra a fase líquida devido a presença de sólido. Assim, a análise da fase líquida é

simplificada. Uma vez que a razão do volume da fase líquida é muito maior em relação ao volume da fase vapor, pode-se considerar que a composição da solução alimentada inicialmente é igual a composição da fase líquida em equilíbrio. A composição da fase líquida é determinada antes de ser alimentada, através de um balanço de massa dos componentes adicionados.

O equipamento é de fácil construção e operação, embora apresente alguns problemas que resultam na obtenção de dados incorretos de ELV. O maior deles é a medição da temperatura, visto que o termômetro se encontra em contato com o vapor, e que este apresenta-se superaquecido. Além disso, é necessário grande volume de líquido para operar o equipamento. Conclui-se então, que apesar de ter sido modificado, o ebulliômetro de Furter ainda apresenta os mesmos inconvenientes do ebulliômetro original de Othmer.

SCHUBERTH (1974) utilizou um ebulliômetro para analisar a influência da adição de uréia a um sistema binário, como metanol+água e etanol+água. Posteriormente, foi utilizado por DALLOS; ORSZAG e RATKOVIC (1983) para o estudo do sistema água+anilina na presença de sais de amônia. O aparato é formado de duas partes: a câmara de ebulição e o conjunto condensador/retorno de vapor. No topo do frasco que confina a fase líquida encontram-se 4 aberturas, por onde são inseridos o termômetro, o agitador, o capilar para retirar amostra e a abertura para saída de vapor (bomba Cotrell). Como modificação do ebulliômetro original, um agitador serve para agitar a solução e dissolver completamente o sólido da fase líquida e para agitar a solução em ebulição.

O equipamento possui melhora considerável quando comparado a seus antecessores, isso devido a introdução da bomba Cotrell, que permite uma medição precisa da temperatura de equilíbrio do sistema. Apesar da melhora, o tempo de contato entre a fase líquida e vapor durante a ascensão no tubo de Cotrell pode provocar alterações na composição das fases, devido ao processo de transferência de massa. O erro está em associar a composição da fase líquida com a composição da fase vapor medida, uma vez que o líquido retornará para a fase líquida, e pode alterar a composição da mesma.

ZEMP e FRANCESCONI (1992) se basearam em um ebulliômetro com recirculação de ambas as fases para o estudo de efeitos salinos, e que permite a determinação das composições de ambas as fases em determinadas pressão e temperatura. De acordo com ZEMP (1989), o equipamento possui características que o tomam apropriado para tais sistemas, pois não há acúmulo de sólidos no aparelho, a agitação promove homogeneização da fase líquida, atinge rapidamente o equilíbrio e não condensação parcial do vapor ou superaquecimento.

Este aparato é uma modificação do aparelho de NAUMANN (1981 *apud* ZEMP, 1992), especialmente desenvolvido para estudo dos efeitos salinos na faixa de temperatura de 300 a 500 K e para pressões de 150 kPa. É um tipo de recirculação, em que ambos, vapor e líquido circulam continuamente, e permite a determinação da composição de equilíbrio de ambas as fases.

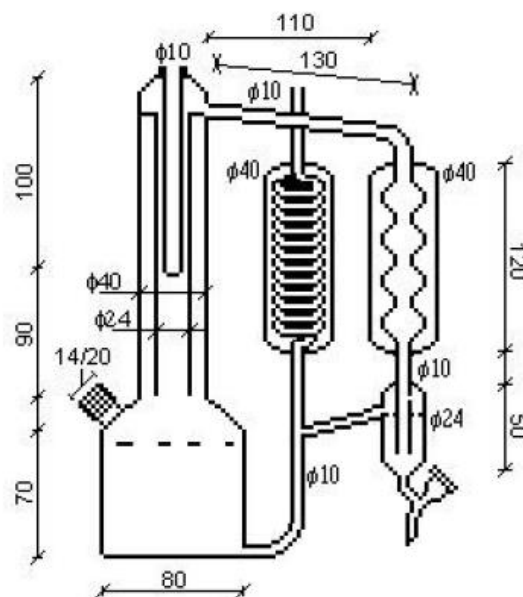
O aparato pode ser operado à pressão ou temperatura constante. O estado estacionário é atingido normalmente depois de 30 minutos de operação. Amostras de ambas as fases são obtidas por seringas. Mudanças na composição são feitas purgando um montante conhecido de solução, e recolocando um montante de componente sem interromper a operação.

OLIVEIRA (2003) desenvolveu um ebulliômetro tipo modificado para medir dados de ELV de sistemas contendo sólidos dissolvidos. Este é o equipamento que foi utilizado nos ensaios experimentais deste trabalho com pequenas modificações. Mais detalhes deste equipamento estão na seção a seguir.

### **Ebulliômetro OLIVEIRA (2003)**

A figura 6 mostra o ebulliômetro desenvolvido por OLIVEIRA (2003):

Figura 6- Ebulliômetros de circulação de vapor desenvolvidos por Oliveira.



Fonte: OLIVEIRA, 2003.

O desenvolvimento de uma célula com recirculação de vapor visou medir dados de ELV a baixas pressões através de um método de construção e operação simples, mas se preocupando com medidas incorretas de temperatura devido à ausência da bomba Cottrell, no caso de circulação de ambas as fases, que pode provocar condensação parcial ou superaquecimento. O projeto é baseado no ebuliômetro proposto por Othmer, utilizando equipamentos auxiliares visando reproduzir o equipamento desenvolvido com uma razão custo-benefício relativamente menor. O design do equipamento se mostrou adequado baseado em resultados coerentes de pressão de vapor de componentes puros. O aparato de Othmer pode operar em relativa ampla faixa de pressão. Entretanto, foi observado que a pressão inferior limite para sistemas aquosos foi de cerca de 26,7 kPa.

Othmer desenvolveu algumas modificações, como o isolamento entre o líquido e o condensado para evitar condensação parcial e também contaminação das amostras de fase líquida e vapor condensado. A célula apresenta boa eficiência em termos de recirculação e também para coletas de amostras sem contaminação. Isto é possível de ser observado pela reprodutibilidade satisfatória de todas as variáveis medidas. A água para resfriar os condensadores é obtida por recirculação de um banho termostático. Um termômetro digital grava a temperatura com um sensor de platina. A pressão é medida por um manômetro de mercúrio e um cilindro de nitrogênio é acoplado para estabelecer uma atmosfera inerte no sistema. Um dispositivo composto por manifold, trap, balão (20L) e bomba a vácuo são usados para estabelecer a pressão constante no sistema, e fazer vácuo para injeção de uma atmosfera inerte de nitrogênio. Um agitador magnético é utilizado no aquecedor e no vapor condensado para misturar as amostras de fase líquida e vapor e formar bolhas, misturando a fase condensada a fase líquida. Monitoramento visual do aquecedor é feito visando detectar eventual condensação parcial ou superaquecimento, o gotejamento é cerca de 60 gotas/min.

O volume de amostra introduzida na célula para atingir o nível adequado para os experimentos de ELV é entre 90 a 100 mL. A correção da leitura do termômetro foi realizada no ebuliômetro usando água bi-destilada. Para garantir que não houvesse vazamento, o sistema foi submetido a baixas pressões como 20 kPa e observada a manutenção da pressão por pelo menos 30 minutos. Monitoramento visual do aquecedor foi feito visando detectar eventual condensação parcial ou superaquecimento. Ambos os efeitos requerem ação de uma entrada de voltagem. O design do equipamento se mostrou adequado baseado em resultados coerentes de

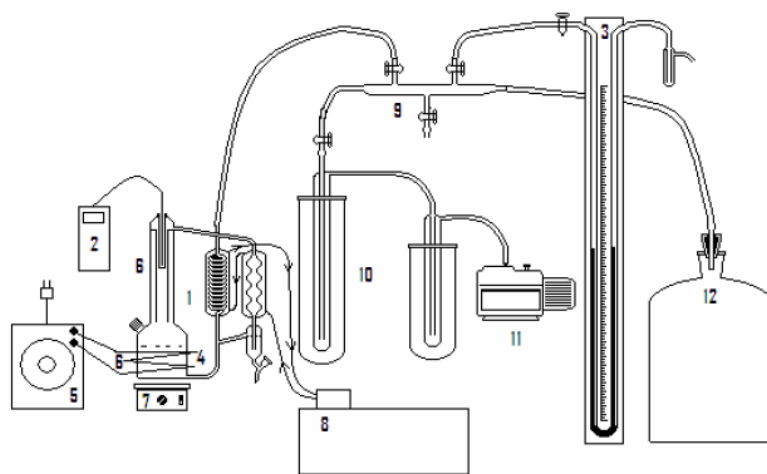


pressão de vapor de componentes puros. É recomendado começar com as substâncias puras para ajustar a entrada de voltagem ótima de cada substância antes de se trabalhar com misturas. Entretanto, a sensibilidade da entrada de voltagem foi considerada adequada e de fácil operação com recomendações visuais de aquecimento de mistura e refluxo do condensado.

A mistura é deixada em estado estacionário por mais 30 minutos e então os valores de pressão e temperatura são medidos, e amostras da fase vapor e líquida são coletadas para análise utilizando uma seringa de vidro. O volume de amostra é cerca de 10 mL e são introduzidos em instrumentos para análise, isto é, o densímetro modelo DMA 60 (Anton Paar), no caso de sistemas com acetona, ou em um analisador – TOC modelo 5000 A (Shimadzu), para o caso de sistemas com fenol.

A figura 7 apresenta um esquema que fornece uma visão geral dos equipamentos para medida do ELV usando o método proposto de recirculação de vapor.

Figura 7- Esquema geral do ebuliômetro e dos equipamentos auxiliares para medidas de dados de ELV proposto por Oliveira



Fonte: OLIVEIRA, 2003.

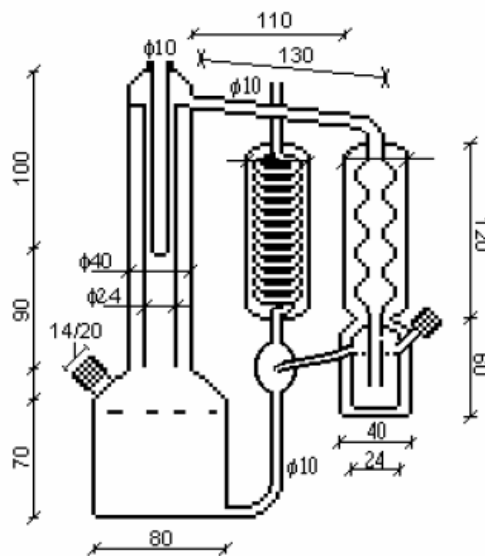
A figura mostra basicamente a célula de recirculação, os dispositivos de medida de temperatura e pressão, dispositivos auxiliares como manifold, trap, tanque, bomba a vácuo, agitador magnético, regulador de voltagem e fita de aquecimento. Portanto, o método dinâmico é também analítico e por isso requer instrumentos de suporte para análise, como densímetros, refratômetros, cromatógrafos ou analisador orgânico total, para o caso de amostras de fenol diluído em água.

### Modificações propostas para melhoria do equipamento:

A precisão dos dados observados foi satisfatória, mas pode ser melhorada usando instrumentos de medida mais precisos para medidas de pressão e temperatura, e também usando reagentes altamente puros.

Embora os instrumentos de análise usados, isto é, o densímetro digital Anton Paar e o analisador de carbono orgânico total apresentem boa precisão, algumas melhoras no lay-out da célula foram descobertos pertinentes principalmente para fornecer uma contagem de gotas mais acurada e também para preservar a fase vapor contra a perda de componente mais volátil. A figura 8 mostra a melhoria proposta:

Figura 8- Versão otimizada por Oliveira no equipamento desenvolvido pelo próprio autor



Fonte: OLIVEIRA, 2003.

### 2.8 Teste de consistência termodinâmica

O levantamento de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas compreende a medição das propriedades termodinâmicas que caracterizam o sistema em estudo: temperatura, pressão e composições de uma ou mais fases são as variáveis de interesse no estudo de ELV. Estas variáveis estão relacionadas por equações termodinâmicas, o que faz

com que não seja necessário, ao menos em tese, que todas essas variáveis sejam medidas experimentalmente.

Para sistemas binários bifásicos, sabe-se pela regra de fases de Gibbs que apenas duas variáveis dentre as citadas anteriormente são necessárias para caracterizar o sistema. Entretanto, quando se deseja considerar os desvios da idealidade no cálculo do ELV, torna-se necessário conhecer parâmetros específicos da mistura em questão. A sua determinação exige que sejam medidos, no mínimo 3 variáveis.

Apesar de serem necessários apenas 3 variáveis para determinar o estado de um sistema, a grande maioria das referências faz a determinação de 4 variáveis: T, P, x e y.

A medição das quatro variáveis permite que se utilizem os valores experimentais redundantes para testar a consistência interna do conjunto de dados experimentais.

O teste da consistência termodinâmica verifica, assim, à medida que os dados satisfazem determinada relação termodinâmica.

A relação utilizada por todos os autores para este fim é a equação de Gibbs-Duhem na forma:

$$\sum_i^{NC} x_i d \ln \gamma_i = - \frac{\Delta H^L}{RT^2} dT + \frac{\Delta V^L}{RT} dP \quad (\text{Eq. 2.77})$$

Se não houvesse erros experimentais, o conjunto de valores medidos de P, T, x e y satisfaria de forma exata a equação de Gibbs-Duhem. Como a qualquer medição estão associados erros aleatórios ou sistemáticos, os dados reais não obedecerão exatamente a esta equação. Esta discrepância pode, assim, servir como indicação da consistência interna destes dados. Embora nada garanta que valores inconsistentes não possam fortuitamente satisfazer a relação de Gibbs-Duhem, caso ela não seja verificada com certeza os dados não são consistentes.

De qualquer forma, este teste é de grande utilidade na avaliação da qualidade de um conjunto de medidas. A seguir é apresentado o teste de consistência chamado de Teste Global da Área, que será empregado nos dados de ELV do binário água e etanol.

### 2.8.1 Teste Global da Área (Redlich-Kister-Herington)

Método amplamente empregado, este teste é um teste integral, pois integra a equação 2.77 em toda a faixa de x e T ou P. A equação 2.77 é simplificada, adotando dT e  $\Delta V^L$

iguais a zero ( $\Delta V^L=0$  é uma boa aproximação para sistemas a baixas pressões), resultando na relação:

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = 0 \quad (\text{Eq. 2.78})$$

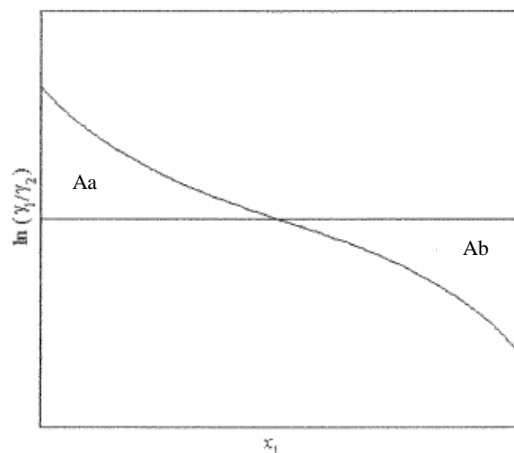
O valor do módulo da integral é dado pela área sob a curva em um gráfico de  $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$  por  $x_1$ . Um critério usual estabelece como consistente um conjunto de dados para o

qual:

$$D = \left| \frac{Aa - Ab}{Aa + Ab} \right| < 0,02 \quad (\text{Eq. 2.79})$$

Sendo  $Aa$  a área da curva sob o gráfico acima do eixo  $x_1$ , e  $Ab$  a área da curva sob o gráfico abaixo do eixo  $x_1$ . A figura 9 mostra a curva obtida para os dados de ELV de misturas binárias:

Figura 9- Representação do gráfico para teste de área



Fonte: ROLEMBERG, 1998.

Devido ao fato do teste de área ter sido desenvolvido para sistemas isotérmicos, ele não pode ser aplicado para testar a consistência termodinâmica de dados isobáricos. Neste caso, o valor de  $\Delta H^L$  deve ser considerado na equação 2.77, e a simplificação feita na Equação de Gibbs-Duhem não pode ser feita como na forma da equação 2.78. Visando contornar esse problema, HERINGTON (1951), sob o mesmo enfoque da integral, estendeu o teste para

verificar a consistência de dados isobáricos. O valor de D agora é comparado com uma nova variável, J:

$$J = 150 \frac{\tau}{T, \text{min}} \quad (\text{Eq. 2.80})$$

Sendo  $\tau = (T, \text{max} - T, \text{min})$  em Kelvin, observada dentro da faixa de  $x_1 = 0$  até  $x_1 = 1$ .

A constante 150 é empírica e foi baseada em uma série de dados analisados por Herington. O autor sugeriu o seguinte critério para a verificação da consistência termodinâmica dos dados isobáricos:

$|D-J| < 10$  : Os dados podem ser consistentes termodinamicamente;

$|D-J| > 10$  : Possivelmente os dados não são consistentes termodinamicamente.

### 2.8.1.1 Teste de consistência termodinâmica para sistemas com sólidos dissolvidos

Para sistemas constituídos somente por solventes binários existem vários testes de consistência termodinâmica para dados experimentais, já para sistemas contendo sólidos dissolvidos quase não houve desenvolvimento nesta área, não sendo possível verificar a consistência neste tipo de sistema.

Para os casos que apresentam sólidos dissolvidos, a determinação do coeficiente de atividade é dificultada, uma vez que esta espécie não está presente na fase vapor, o que impossibilita a aplicação da equação gama-fi para determinar o coeficiente de atividade. Devido a dificuldade de se calcular o coeficiente de atividade, não é viável aplicar a equação de Gibbs-Duhem nesses casos.

O que ocorre normalmente é adaptar os testes existentes para sistemas livres de sólidos dissolvidos para os casos em que este está presente. Entre estes testes, JAQUES e FURTER (1972), propuseram uma modificação do teste da área por Herington para soluções saturadas com sal, e o aplicaram em uma série de sistemas salinos, verificando a inconsistência de vários destes. Posteriormente, JAQUES (1974) verificou algumas falhas neste teste, o que invalidou este método de validação de dados. A aplicação do teste acima a sistemas não saturados com sal leva a necessidade de considerações empíricas, e que não necessariamente estão corretas, de forma que a confiabilidade no teste é reduzida ou até eliminada.

A inexistência de um teste geral de consistência para sistemas salinos pode ser creditado à complexidade da descrição do comportamento termodinâmica de uma solução salina (ZEMP, 1989). A inexistência de testes para sistemas salinos pode ser estendida para sistemas com sólidos dissolvidos, como é o caso deste trabalho, que apresenta frutose dissolvida na fase líquida, e nenhuma frutose na fase vapor.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Esta seção apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento das etapas necessárias para a realização deste trabalho. A seguir serão descritos os reagentes, equipamentos bem como metodologias experimentais utilizadas e todos os procedimentos necessários para a aquisição dos dados de ELV.

#### **3.1 Materiais**

- Etanol P.A. da marca Synth, pureza de 99,40% em massa;
- Água deionizada produzida no laboratório;
- Frutose da marca Synth, pureza de 99,49% em massa;
- Lã de vidro e papel alumínio;
- Braçadeiras;
- Mangueiras de silicone;
- Eppendorfs;
- Funil de vidro;
- Bastão de vidro;
- Béqueres.

#### **3.2 Equipamentos**

- Ebuliomêtro Othmer modificado, desenvolvido por OLIVEIRA (2003);
- Refratômetro Reichert Digital Brix/RI-Check com precisão de  $\pm 0,0002$ ;
- Banho termostático Maria Criostato 521 TD;
- Termopar Íman Checkfridge HI 147-00 com precisão de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ;

- Placa de aquecimento e agitação IKA RH basic1;
- Balança da marca Mettler Toledo (modelo PB3002) com precisão de  $\pm 10$  mg;
- Barômetro (Prazision-Barometer) com precisão de  $\pm 0,5$  mmHg;
- Cronômetro.

### 3.3 Montagem do ebulliômetro

Inicialmente, envolveu-se a célula de equilíbrio em lã de vidro revestida por alumínio. Utilizaram-se arames para fixar o isolante nas paredes do ebulliômetro. Foram inseridos dois agitadores: um maior, dentro da célula de equilíbrio, e um menor dentro do compartimento que armazena a fase condensada para manter o sistema homogeneizado e formar bolhas. O ebulliômetro foi fixado na bancada através de um suporte contendo garras, o que permitiu a sua estabilização física. Uma garra foi fixada na coluna de equilíbrio, e outra garra foi fixada no recipiente de coleta do condensado. Foram utilizadas mangueiras de silicone para permitir a livre circulação da água de refrigeração pelo aparato experimental. Óleo vegetal foi inserido dentro do poço do termômetro que mede a temperatura de equilíbrio do sistema, para manter o termômetro em banho-maria e fazer uma leitura adequada da temperatura do sistema (o termômetro deve estar flutuando dentro do poço, e não tocar a vidraria). O termômetro é fixado com uma fita veda-rosca e uma tampa com um furo no meio para a passagem do termômetro por essa cavidade. O ebulliômetro foi colocado em cima de duas placas de agitação e aquecimento. A figura 10 apresenta uma foto do ebulliômetro com isolamento:



Figura 10 - Ebulliômetro desenvolvido por OLIVEIRA (2003) à pressão atmosférica sem isolamento na célula de equilíbrio



Fonte: Acervo pessoal

### 3.4 Preparação das misturas de alimentação

A massa de frutose foi pesada e depois foi adicionada água na quantidade adequada para manter a fração mássica de frutose no valor desejado. Agitou-se a solução com um bastão de vidro até a completa dissolução da frutose na água. Após a completa dissolução da frutose, esta solução foi inserida dentro do ebulliômetro. Em seguida pesou-se a massa de etanol, e esta foi adicionada dentro do ebulliômetro. Tal cuidado na introdução de forma separada das soluções se fez necessária devido a frutose ser menos solúvel em solução quando há presença de etanol, a completa dissolução da frutose é importante para não haver perdas de açúcar na passagem para o ebulliômetro. Uma vez que as substâncias já estão dentro do ebulliômetro, a agitação constante pela barra magnética e o aquecimento da mistura pela placa de aquecimento fazem com que a frutose permaneça dissolvida mesmo após a adição de etanol, uma vez que o açúcar é mais solúvel em temperaturas mais elevadas.

Para os casos em que frutose está presente em grande quantidade, um procedimento adicional foi necessário devido à dificuldade em dissolvê-la no solvente. Após adicionar água à frutose, a mistura foi pesada e aquecida levemente com auxílio de uma placa

de aquecimento, com o intuito de aumentar a solubilidade do açúcar e dissolvê-lo completamente. Após aquecimento, a mistura foi pesada novamente para verificar se não houve evaporação da água, e em seguida foi introduzida dentro do ebuliômetro. O etanol foi adicionado dentro do ebuliômetro logo em seguida.

### **3.5 Procedimento experimental**

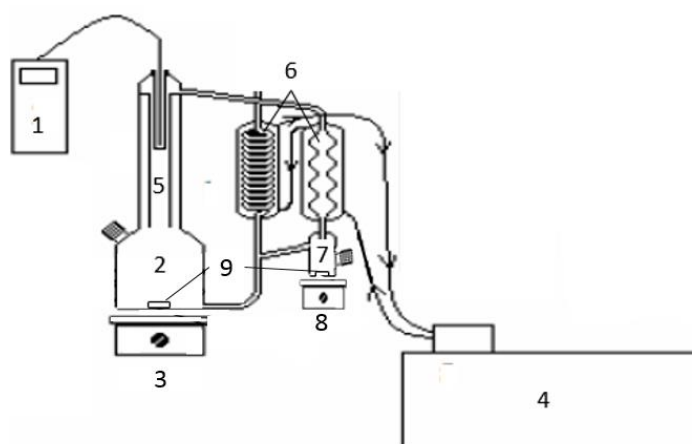
#### **3.5.1 Mistura água e etanol**

O ebuliômetro tipo Othmer modificado desenvolvido por OLIVEIRA (2003) foi montado e devidamente isolado com a lã de vidro revestida por papel alumínio, para evitar as perdas de calor para o ambiente e problemas de condensação parcial na circulação do vapor. O sistema foi acoplado ao banho termostático, e ligado à rede elétrica.

Assim que a circulação de água atingia a temperatura de 10°C, a solução era introduzida na célula e o agitador magnético era acionado. Para a obtenção dos dados experimentais, o poço do ebuliômetro era preenchido com óleo vegetal, destinado ao sensor de temperatura o qual registrava a temperatura do vapor. O agitador é munido com placa de aquecimento.

Ligava-se a placa de aquecimento. Aguardava-se que o sistema entrasse em regime permanente, o que era observado pela constância das temperaturas do vapor saturado, da umidade presente nas paredes do ebuliômetro e das taxas de evaporação e refluxo de condensado para o balão refulvedor numa taxa de 60-70 gotas por minuto. Após a mistura permanecer em equilíbrio por aproximadamente 60 minutos, anotava-se então a pressão atmosférica e as temperaturas do vapor e do líquido. Retirava-se uma amostra da fase líquida e uma amostra da fase condensada para posterior determinação da composição através de medidas de índice de refração. O esquema geral de aparelhagem está demonstrado na figura 11:

Figura 11 - Esquema geral do ebulliômetro e dos equipamentos auxiliares para medidas de dados de ELV proposto por OLIVEIRA (2003)



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2003.

Legenda: 1. Termopar; 2. Célula de equilíbrio; 3. Agitador e aquecedor; 4. Banho termostático; 5. Coluna de equilíbrio isolada com alumínio e lâ de vidro; 6. Condensadores; 7. Recipiente para acúmulo e retirada de condensado; 8. Agitador; 9. Barra magnética.

### 3.5.2 Mistura água, etanol e frutose

Prepararam-se as soluções e introduziram-as dentro do ebulliômetro. Após atingido o equilíbrio, desligou-se a fonte de aquecimento, o gotejamento cessou, e esperou-se que o sistema se resfriasse. Uma vez resfriada a fase líquida, a fase condensada foi inteiramente retirada com uma pipeta de Pasteur e pesada, em seguida, a fase líquida foi retirada pela válvula de dreno e pesada. Após pesagem, coletaram-se amostras da fase líquida e da fase vapor condensada.

Uma nova solução foi introduzida para uma nova medida. Tal cuidado foi tomado visando renovar sempre a solução para que não houvesse frutose degradada dentro do aparelho, o que poderia interferir nas medidas de ELV do sistema.

Para a determinação da concentração de açúcar na fase líquida e a composição do vapor, foram realizadas duas etapas: a determinação da concentração de açúcar na fase líquida foi feita através da pesagem da fase líquida, e uma vez conhecida a massa de frutose alimentada inicialmente, supunha-se que toda a frutose permanece na fase líquida, e assim, era

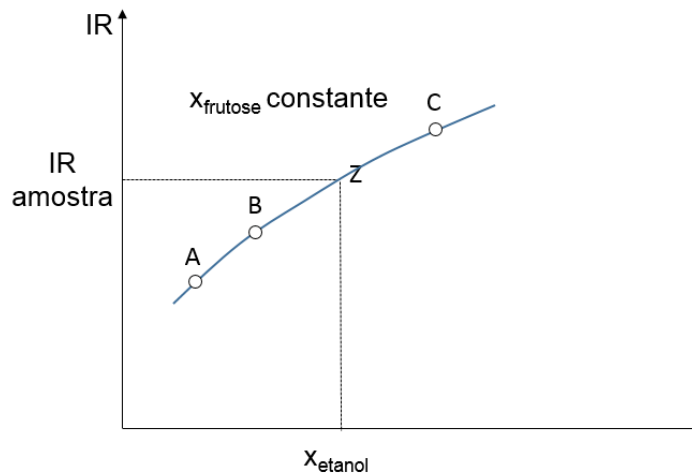
possível determinar a sua concentração. Já a determinação da composição de solvente na fase líquida foi feita através de medidas de índice de refração. A fase vapor pode ser determinada por uma simples medida de índice de refração, já que se trata de um sistema binário sem a presença de açúcar.

### **3.5.3 Determinação das composições da fase líquida e da fase vapor**

Nos casos de mistura binária (água e etanol), a determinação da composição tanto da fase líquida quanto da fase vapor foram feitas através de medidas de índice de refração. Soluções-padrão foram preparadas com composição conhecida, e seus índices de refração foram medidos. Tais soluções foram preparadas de modo a obter o índice de refração do ponto experimental como sendo um intermediário entre os índices dessas soluções preparadas previamente. Uma vez feitas as medidas, obteve-se uma reta através de regressão linear, de modo a relacionar o índice de refração com a fração mássica de etanol na mistura através dessa regressão. A partir disso, foi possível determinar a fração de etanol na mistura.

Nos casos em que há frutose presente no sistema, a sua determinação precisou de mais uma etapa. A fração de frutose na fase líquida foi determinada por pesagem direta da fase líquida, supondo que toda a frutose permaneça na fase líquida, uma vez que sua pressão de vapor é zero. Já para a determinação da fração de solvente na mistura, foram construídas curvas de calibração para várias composições de etanol+água mantendo a fração mássica de frutose constante e igual a obtida experimentalmente. A figura 12 auxilia a visualizar a metodologia. Os pontos A, B, C são de soluções-padrão de composição conhecida e o ponto Z é a solução de composição a ser determinada:

Figura 12 - Índice de refração em função da composição de frutose para uma quantidade fixa de etanol e água



Fonte: Acervo pessoal

Conhecidas as composições de solvente das soluções A, B e C, relacionou-se então através de uma regressão linear o índice de refração com a fração de etanol na mistura. Assim, conhecido o índice de refração da mistura, é possível determinar a fração mássica de etanol presente na solução. A composição da fase vapor pode ser determinada pela simples leitura do índice de refração, uma vez que não há frutose nessa fase, e se trata de um sistema binário (assim como no caso de estar presente apenas etanol e água no sistema). Regiões concentradas de etanol apresentam o índice de refração muito próximos, mesmo com considerável variação da composição, por isso, para essas regiões foi necessário fazer a diluição da mistura com água pura, visando eliminar esse problema.

### 3.6 Limpeza do equipamento

A limpeza do equipamento foi feita utilizando água deionizada inserindo-a no compartimento para armazenamento de condensado, e em seguida, deslocando água desse compartimento para a célula de equilíbrio, fazendo nessa ordem para não contaminar a vidraria do condensado que, nos sistemas em geral, se encontra mais limpa do que a célula de equilíbrio. Após 3 passagens de água e retirada da mesma, inseriu-se água deionizada novamente, dessa vez na célula de equilíbrio até que o sistema ficasse com nível adequado para operação (cerca de metade do volume da célula de equilíbrio). Uma vez inserida água, ligou-se a agitação e o

banho termostático, esperou-se que o banho atingisse 10°C, e iniciou-se o aquecimento do sistema, para que a água recirculasse dentro do aparato e limpasse qualquer resíduo presente nas paredes da vidraria. Após 2 horas de recirculação da fase vapor, desligou-se o sistema, esperou-se o resfriamento da água e esta foi retirada de dentro do ebulliômetro. Novamente, foi passada água deionizada em todo o ebulliômetro e esse agora foi considerado limpo para utilizações de outros sistemas. A retirada de água do compartimento que armazena o condensado é feita com uma pipeta de Pasteur, que pode ser dobrada e alcança o fundo do recipiente, já a água presente no compartimento da célula de equilíbrio deve ser retirada entornando o ebulliômetro, de forma que ela saia pelo dreno presente no fundo do ebulliômetro. Os índices de refração da água foram medidos ao final da limpeza para verificar se o índice correspondia ao esperado para água pura, caso fosse igual, o equipamento está livre de qualquer impureza.

### 3.7 Curva de correção do termômetro e medida da temperatura de algumas substâncias

A curva de correção do termômetro que mede o ELV no ebulliômetro foi feita medindo a temperatura de ebulição de diferentes substâncias puras: água, etanol, propanona, piridina e metanol.

Inseriu-se as substâncias puras citadas acima dentro do ebulliômetro, e o procedimento experimental repetido para cada uma delas. Após atingido o equilíbrio, a temperatura experimental e a pressão local foram registradas. A temperatura experimental foi comparada com a temperatura que seria esperada na pressão local utilizando a Equação de Antoine:

$$\log_{10}(P^{sat}) = A - \frac{B}{T+C} \quad (3.1)$$

Os parâmetros A, B, C da equação 3.1 para cada substância estão na tabela 4 e foram retiradas do banco de dados NIST (2015):

Tabela 4- Parâmetros A, B e C da equação de Antoine para diferentes substâncias

	Etanol	Acetona	Metanol	Piridina	Água
A	5,2468	4,42448	5,20409	4,16272	5,08354
B	1598,673	1312,253	1581,341	1371,358	1663,125
C	-46,424	-32,445	-33,5	-58,496	-45,622

Fonte: NIST, 2015

Sendo  $T$  dado em Kelvin e  $P^{sat}$  em bar na equação 3.1.

### 3.8 Procedimento para ajuste de parâmetros para modelos termodinâmicos

Foram estimados parâmetros de interação de diferentes modelos para verificar qual seria o hábil a representar os dados experimentais. Dentre os modelos testados estão: Wilson, NRTL, UNIQUAC e P&M-UNIQUAC. Modelos UNIFAC não foram testados devido a grande quantidade de parâmetros necessários nestes modelos e também devido a necessidade de dados experimentais de outros sistemas não estudados no presente trabalho.

Os dados utilizados na regressão foram os obtidos neste trabalho (ELV do binário água e etanol, e do ternário contendo frutose). O software utilizado foi o Scilab 5.5.1 aplicando a função *lsqrsolve* do programa baseada no algoritmo de Levenberg-Marquardt e utilizando a função objetivo descrita pela equação 3.2. Outras funções objetivo foram testadas, mas utilizando a abordagem dada neste trabalho, a função objetivo que resultou em menores desvios foi a equacionada a seguir:

$$F.O. = \frac{\sum_i \left( \frac{y_{e\text{tanol}}^{\text{experimental}} - y_{e\text{tanol}}^{\text{modelo}}}{y_{e\text{tanol}}^{\text{experimental}}} \right)^2}{\text{número de pontos experimentais}} + \frac{\sum_i \left( \frac{y_{\text{água}}^{\text{experimental}} - y_{\text{água}}^{\text{modelo}}}{y_{\text{água}}^{\text{experimental}}} \right)^2}{\text{número de pontos experimentais}} + \sum_i (1 - y_1 - y_2)^2 \quad (i = 1,2) \quad (3.2)$$

A estimativa inicial para os parâmetros foi numericamente igual à zero, os parâmetros exigidos pela função do software foram mantidos na opção *default*, exceto o critério de parada determinado pela variável *maxfev*, que foi estipulado no valor de 100.000.

Os Desvios Absolutos Médios (DAM) foram calculados pela equação 3.3 a seguir:

$$DAM y_i(\%) = \sum_N \left| \frac{y_{i,N}^{experimental} - y_{i,N}^{modelo}}{y_{i,N}^{experimental}} \right|^2 \frac{100}{N-1} \quad (i = 1,2)(N=1,\dots, \text{número de pontos experimentais}) \quad (3.3)$$

Na equação 3.3  $DAM y_i$  é o desvio absoluto médio da fase vapor.

### 3.9 Procedimento para cálculo dos modelos UNIFACs modificados

Os modelos usados para calcular o ELV são baseados no coeficiente de atividade, e a expressão para calcular a fração molar do componente  $i$  na fase vapor é baseada na equação de Raoult modificada:

$$y_i^{modelo} = \frac{\gamma_i^{modelo} x_i P_i^{sat}}{P} \quad (3.4)$$

Em que  $y_i^{modelo}$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor e  $\gamma_i^{modelo}$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$ , ambos calculados pelo modelo termodinâmico.

Assume-se então que não há frutose na fase vapor, o que foi observado experimentalmente. A temperatura de ebulição pode ser calculada, dada a composição da fase líquida e a pressão do sistema através de um processo iterativo. Utilizando a equação 3.4 e uma estimativa inicial para a temperatura de equilíbrio foi possível calcular o coeficiente de atividade e a pressão de vapor. Impondo a restrição de que:

$$\sum_{i=1}^2 y_i = 1,0 \quad (3.5)$$

A composição da fase vapor foi calculada usando a ferramenta MS Excel Solver, software do Excel (MS Excel 2013) baseada no GRG não-linear desenvolvido por LASDON et



al (1978) e SMITH e LASDON (1992). As equações 3.3 e 3.6 foram utilizadas para calcular o desvio entre as medidas experimentais e o previsto pelo modelo.

$$DAMT(\%) = \sum_N \left| \frac{T_N^{experimental} - T_N^{modelo}}{T_N^{experimental}} \right|^2 \frac{100}{N} \quad (N=1, \dots, \text{número de pontos experimentais}) \quad (3.6)$$

Na equação 3.6 o *DAMT* é o desvio absoluto médio da temperatura.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta seção serão apresentados os resultados e a discussão acerca dos dados obtidos. São apresentados na sequência os dados de ELV do binário etanol (1) + água (2) e do ternário etanol (1) + água (2) + frutose (3) na pressão ambiente de São Carlos (SP) obtidos no ebuliômetro desenvolvido por OLIVEIRA (2003), os ajustes de parâmetros de interação binária para diferentes modelos termodinâmicos e os resultados das modelagens termodinâmicas e dos tratamentos numéricos aplicados neste trabalho.

### **4.1 Escolha do método experimental**

O método experimental escolhido foi o método dinâmico, mais especificamente o ebuliômetro desenvolvido por OLIVEIRA (2003). Tal escolha foi embasada na revisão bibliográfica realizada sobre os métodos de determinação experimental de ELV descritos no Capítulo 2. Optou-se pelo método dinâmico devido à rapidez, precisão e qualidade dos dados experimentais que se podem obter com este método, o que foi comprovado pelo teste de consistência termodinâmica aplicado aos dados de ELV do sistema etanol+água obtidos neste trabalho.

A célula de equilíbrio escolhida permite a recirculação apenas da fase vapor, e a fase líquida permanece estática sob constante agitação, garantindo a total dissolução da frutose e nenhum acúmulo em quaisquer região dentro do aparato.

### **4.2 Curva de correção do termopar**

Diferentes substâncias puras foram inseridas dentro do ebuliômetro para medir suas respectivas temperaturas de ebulição. Tais temperaturas foram comparadas com as temperaturas que seriam esperadas pela Equação de Antoine (equação 3.1). Tal medida foi feita com o intuito de corrigir a leitura do termopar e promover a aquisição de dados de ELV com maior confiabilidade e precisão. As substâncias, as temperaturas ( $T_{exp}$ ) e pressões ambientes locais medidas ( $P_{exp}$ ) estão registradas na tabela 5, assim como a temperatura esperada ( $T_{ant}$ ) pela equação 3.1:

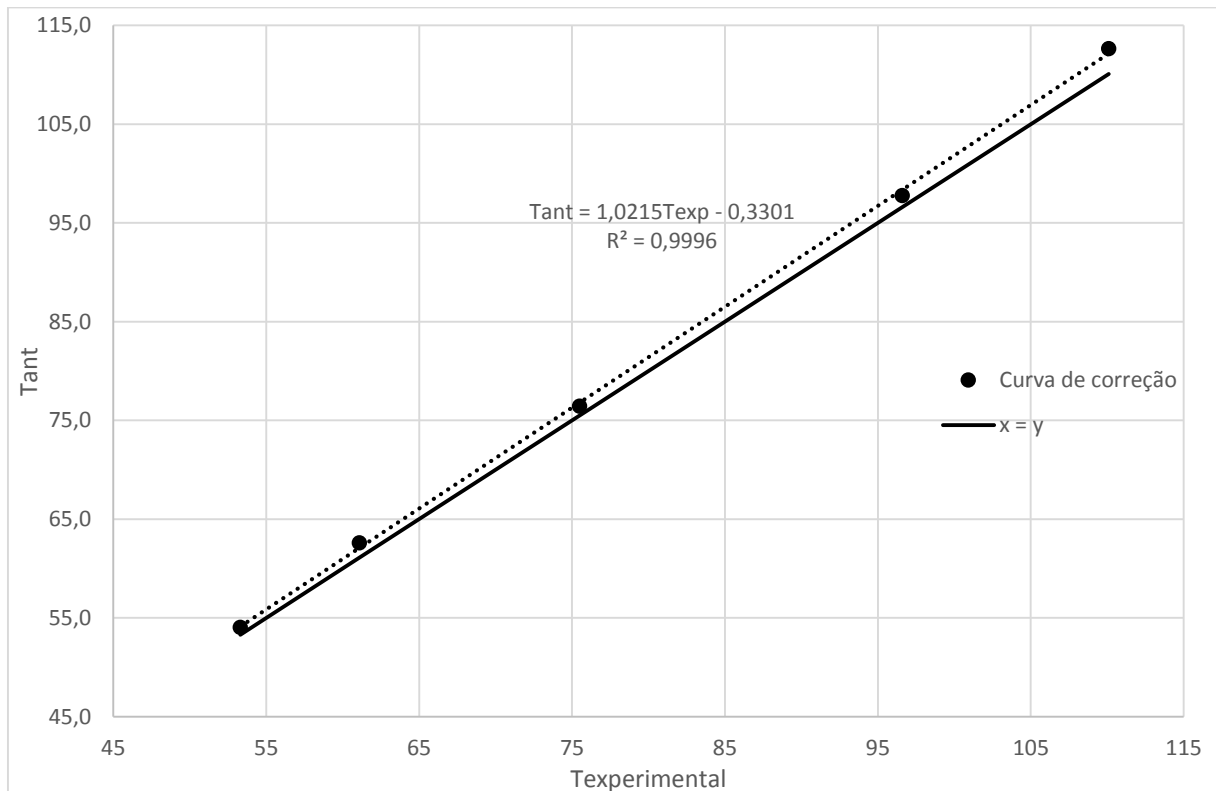
Tabela 5- Temperaturas de ebulição experimental e as obtidas pela equação de Antoine das substâncias na pressão ambiente local

Substância	T <sub>exp</sub> (°C)	T <sub>ant</sub> (°C)	P <sub>exp</sub> (mmHg)
Piridina	110,1	112,7	706,0
Água	96,6	97,8	702,0
Etanol	75,5	76,3	701,0
Metanol	61,1	62,7	705,0
Acetona	53,3	54,1	705,0

Fonte: Acervo pessoal

Com esses dados, ajustou-se uma reta, como na figura 13:

Figura 13- Curva de correção do termôpar (-●-: Curva de correção. -: Reta x = y)



Fonte: Acervo pessoal

Observa-se que a curva está deslocada e inteiramente acima da reta  $x=y$ , comprovando a necessidade da correção da leitura do termopar. Assim, toda a leitura da temperatura experimental foi corrigida pela equação 4.1:

$$T_{ant} = 1,0215T_{exp} - 0,3301 \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Resultando em uma melhora na qualidade dos dados experimentais, o que pode ser observado pela proximidade dos dados obtidos com os registrados na literatura.

### **4.3 Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema água e etanol**

Os dados de ELV do binário água e etanol foram coletados para avaliar a metodologia experimental e o procedimento da dinâmica do ELV no ebuliômetro, visto que os dados de ELV deste binário se encontram amplamente divulgados na literatura. Os objetivos desse estudo foram: (i) avaliar a metodologia adotada nos ensaios experimentais e (ii) estabelecer uma base para o sistema água e etanol, a fim de comparar posteriormente a influência da presença de frutose no solvente misto. Os dados se encontram na tabela 6, a composição é dada em frações molares e a pressão média foi de 704,6 mmHg:

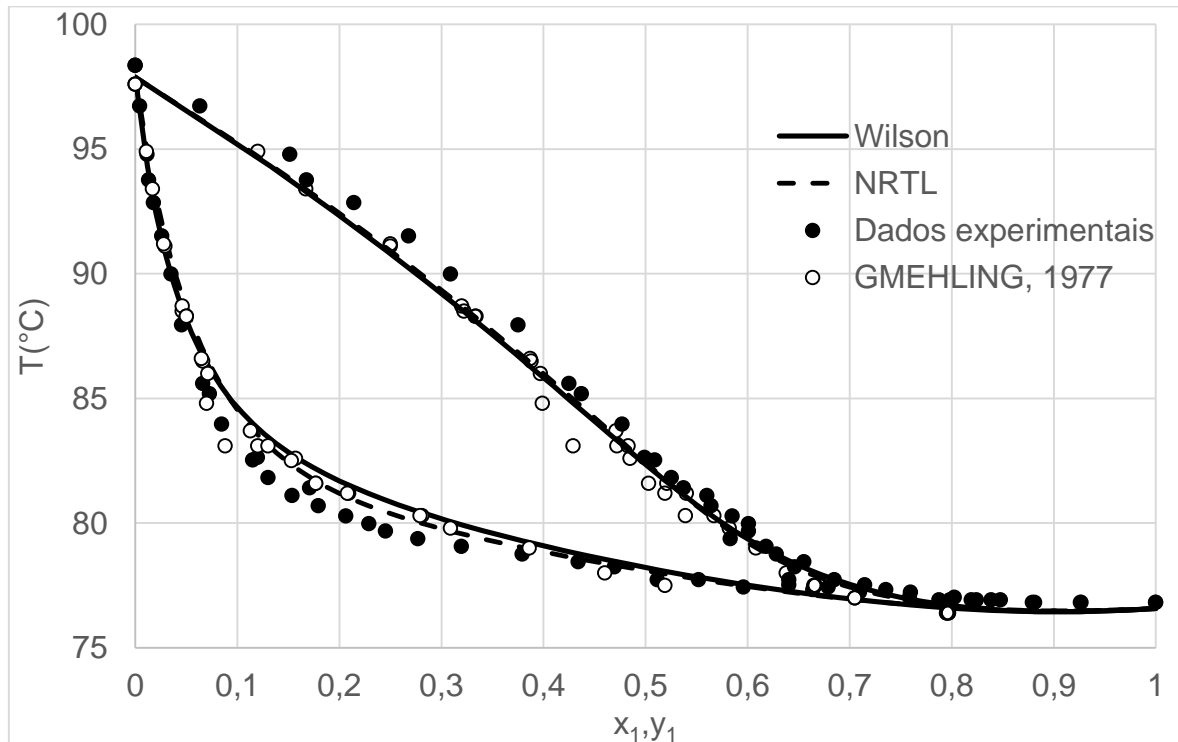
Tabela 6- Dados de ELV do binário etanol (1) + água (2)

$x_1$	$y_1$	Temp (°C)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P (mmHg)	$x_1$	$y_1$	Temp (°C)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P (mmHg)
0,0000	0,0000	96,6		0,9817	703,5	0,2452	0,6008	78,3	2,1873	1,0566	705,0
0,0043	0,0632	95,0	7,3295	0,9829	706,5	0,277	0,5832	78,0	2,0451	1,0577	707,0
0,0117	0,1429	93,1	6,8051	0,9606	705,5	0,3195	0,6182	77,7	1,7685	1,1501	705,5
0,0131	0,1677	92,1	6,9649	0,9765	703,5	0,3791	0,6282	77,4	1,5310	1,2421	705,0
0,0178	0,2142	91,2	6,7065	0,9596	704,5	0,4341	0,655	77,1	1,4098	1,2812	705,0
0,0261	0,2679	89,9	6,0001	0,9471	704,5	0,4694	0,6462	76,9	1,2982	1,4146	706,0
0,0351	0,3089	88,4	5,4137	0,9555	704,5	0,5115	0,6405	76,4	1,2019	1,5898	704,5
0,0455	0,375	86,4	5,4706	0,9477	707,5	0,5521	0,6851	76,4	1,1868	1,5171	702,5
0,0663	0,4251	84,1	4,6208	0,9733	706,0	0,5958	0,6791	76,1	1,1038	1,7355	703,0
0,0727	0,4371	83,7	4,3821	0,9715	703,5	0,6404	0,7148	76,2	1,0784	1,7321	704,5
0,0847	0,4772	82,5	4,3011	0,9618	705,5	0,6639	0,7355	76,0	1,0794	1,7356	705,0
0,1149	0,5089	81,1	3,5617	0,9884	705,5	0,7097	0,7595	75,9	1,0455	1,8354	704,5
0,1199	0,4988	81,2	3,3227	1,0066	703,0	0,7586	0,8025	75,7	1,0375	1,8236	702,0
0,1302	0,5252	80,4	3,3383	1,0024	707,0	0,7876	0,8191	75,6	1,0281	1,9162	705,0
0,1536	0,5601	79,7	3,0898	0,9806	705,5	0,7982	0,8242	75,6	1,0172	1,9532	702,5
0,1708	0,5371	80,0	2,6258	1,0364	703,0	0,8386	0,8476	75,6	0,9975	2,1240	704,0
0,1793	0,5642	79,3	2,7069	1,0182	705,5	0,8814	0,879	75,5	0,9865	2,3048	703,0
0,2064	0,5849	78,9	2,4758	1,0208	706,0	0,9267	0,9263	75,5	0,9892	2,2797	703,5
0,2288	0,6008	78,6	2,4082	1,0746	705,5	1,0000	1,0000	75,5	0,9848		700,0

Fonte: Acervo pessoal

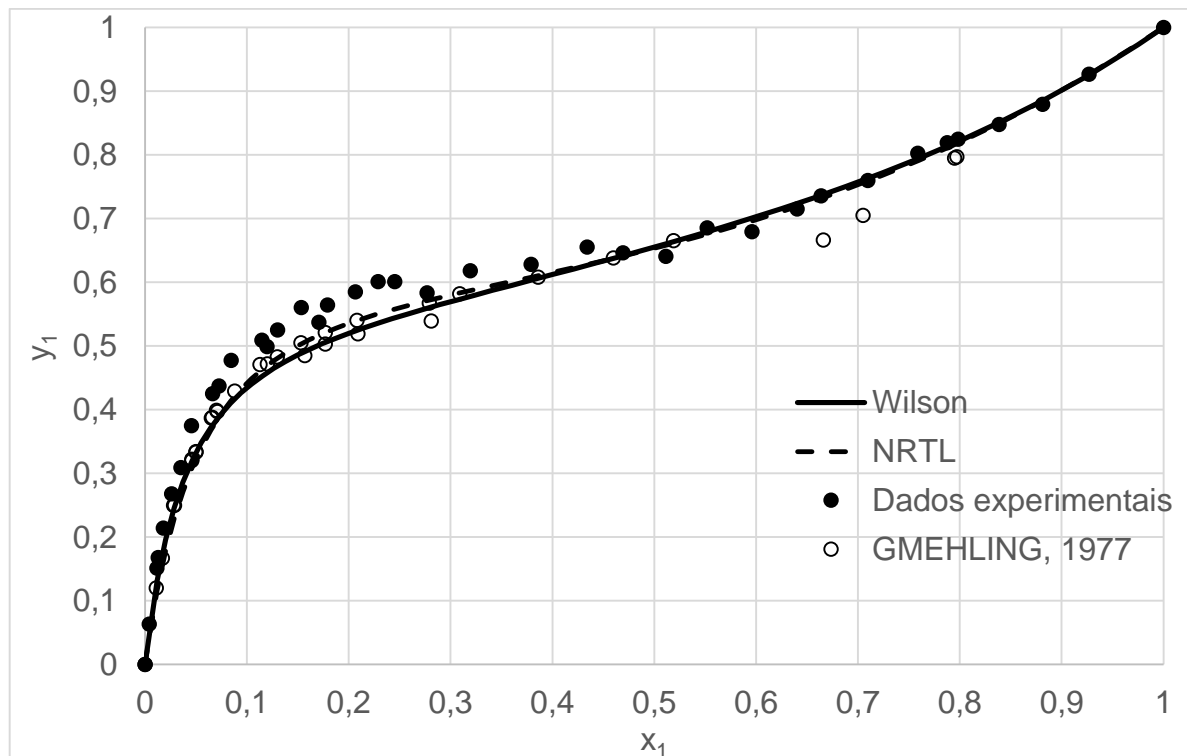
Foi realizada uma comparação entre dados obtidos utilizando o aparato experimental descrito neste trabalho e os dados encontrados literatura. Os dados de literatura foram obtidos de GMEHLING (1977) com pressão próxima à ambiente da cidade de São Carlos (SP), local de realização dos experimentos. Os dados registrados em GMEHLING (1977) estão no Anexo B. Foram comparados os dados experimentais com os modelos de Wilson e NRTL calculados na pressão de 704,6 mmHg, cujos parâmetros foram obtidos de GMEHLING (2012). Além dos dados experimentais encontrados na literatura, foram feitos cálculos de consistência termodinâmica utilizando o Teste Global da Área, como descrito na Seção 2.8.1. Os dados podem ser observados nas figuras 14 e 15:

Figura 14- Diagrama T-x,y do sistema etanol(1)+água(2) à Pressão média de 704,6 mmHg



Fonte: Acervo pessoal

Figura 15- Diagrama x-y para o sistema etanol(1)+água(2) à pressão média de 704,6 mmHg

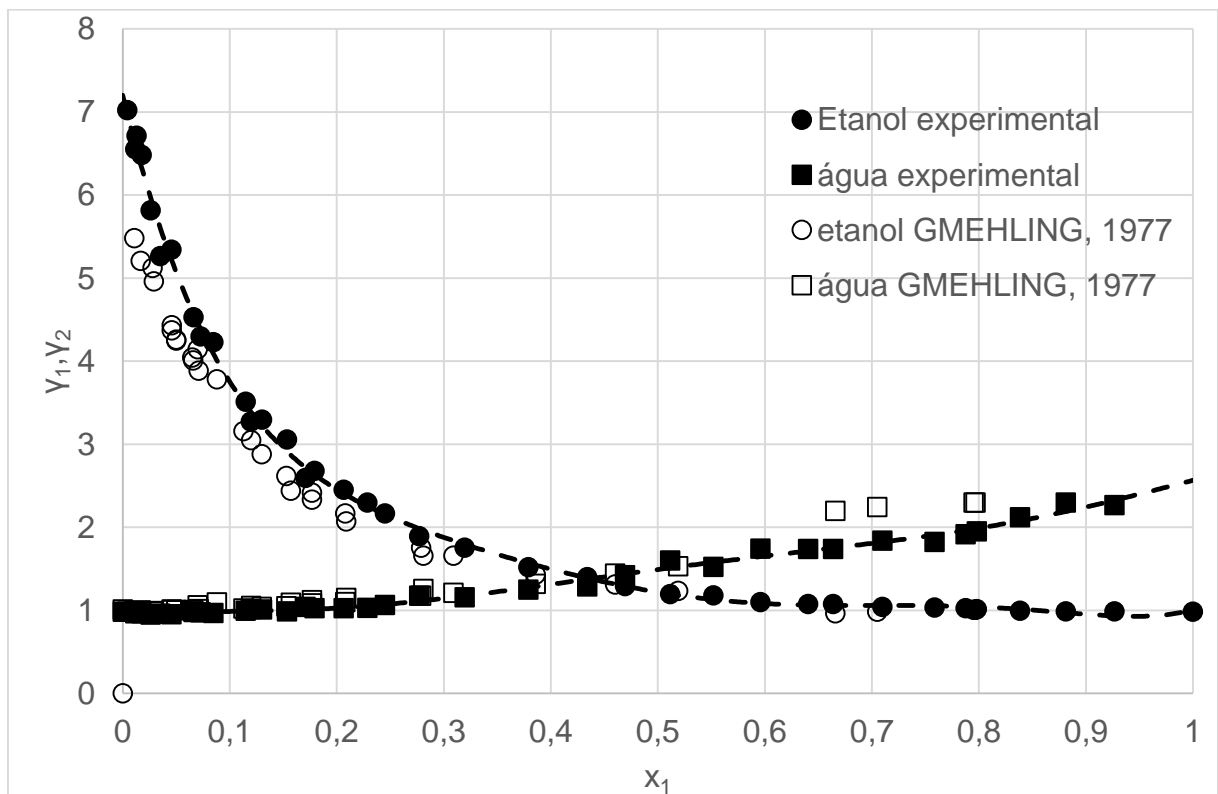


Fonte: Acervo pessoal

O ponto de azeotropia foi determinado graficamente como sendo localizado na fração molar de 0,87 de etanol e temperatura de 75,5°C.

O coeficiente de atividade foi calculado utilizando a equação 2.29, e os coeficientes  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  estão ilustrados na figura 16 em função da fração molar de etanol para os dados experimentais determinados no presente trabalho, e por GMEHLING (1977) para efeito de comparação. Esses coeficientes foram comparados para os casos em que o sistema apresenta frutose, a fim de analisar mais um parâmetro quanto ao efeito da frutose no ELV.

Figura 16- Diagrama de coeficiente de atividade por composição molar de etanol (1) à pressão média de 704,6 mmHg



Fonte: Acervo pessoal

Observa-se que tanto para a água quanto para o etanol, o coeficiente de atividade é maior ou igual à unidade (1,0), o que indica que o sistema apresenta desvio positivo em relação à lei de Raoult, ou seja, as forças intermoleculares são menores do que quando os solventes estão separados, havendo maior tendência de escape entre as espécies. Isso ocorre devido à

diferença estrutural da água e do etanol. A água é formada por moléculas altamente polares, enquanto que o etanol é formado por moléculas cuja estrutura apresenta região polar e apolar fazendo com que uma parte da molécula tenha afinidade pela água e a outra aversão. A consequência disso é que a água tende a expulsar o etanol da mistura, por isso sua volatilidade aumenta. Tal efeito é ainda mais perceptível quando a solução é diluída em etanol. Isto porque quando menos etanol está presente na mistura, maior é a quantidade de moléculas de água que rodeiam as moléculas de álcool, o que aumenta a tendência da água de expulsar o etanol da solução, por isso a volatilidade aumenta sensivelmente. Quando o componente tende ao valor zero, ou seja,  $x_1 \rightarrow 0$ , o coeficiente de atividade tende ao coeficiente de atividade em diluição infinita  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_{1,\infty}$ , valor máximo atingindo. Para o etanol,  $\gamma_{1,\infty} \rightarrow 7,1$ , já para a água  $\gamma_{2,\infty} \rightarrow 2,5$ .

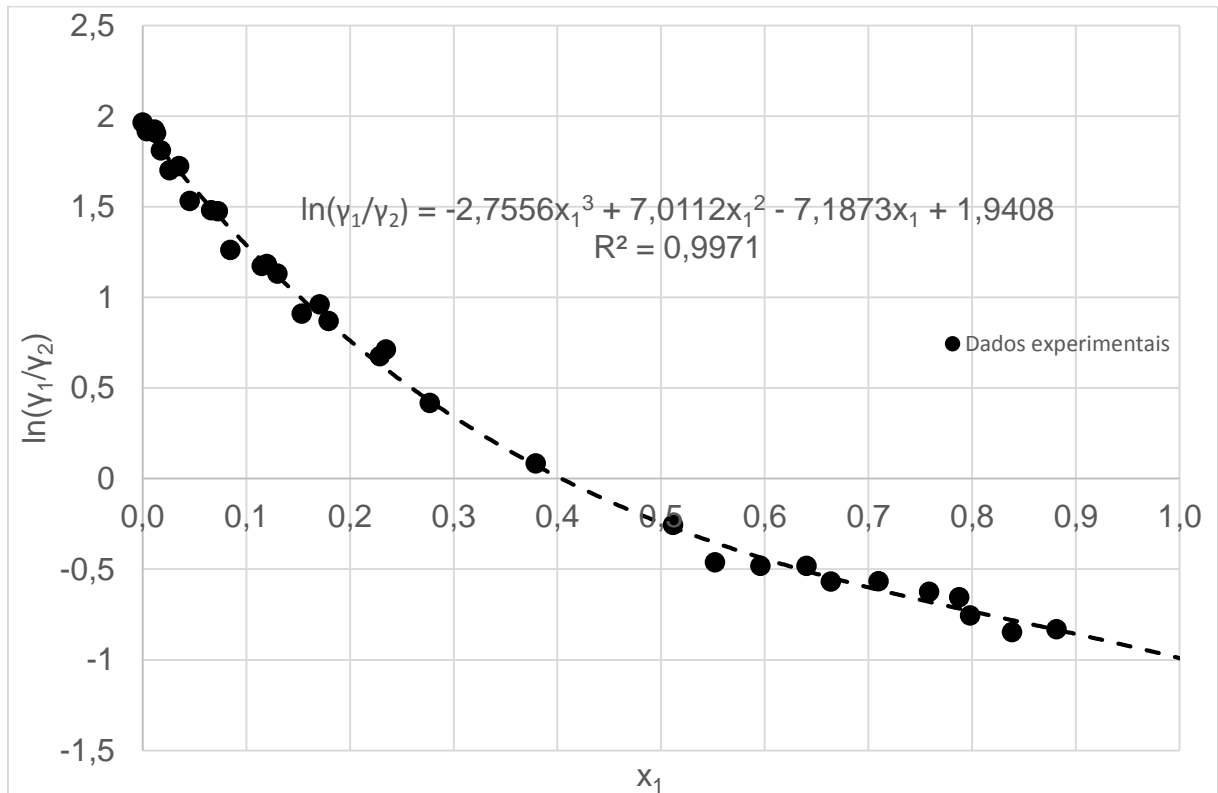
Além disso, quanto mais pura em uma substância está a mistura, mais próximo da unidade se encontra o coeficiente de atividade daquela substância, ou seja  $\gamma_1 \rightarrow 1$  à medida que  $x_1 \rightarrow 1$  e  $\gamma_2 \rightarrow 1$  à medida que  $x_2 \rightarrow 1,0$  (convenção simétrica).

Foi observada boa concordância dos dados obtidos no ebuliômetro utilizado neste trabalho com os dados de GMEHLING (1977) e com os modelos Wilson e NRTL, cujos parâmetros foram obtidos de GMEHLING (2012), indicando que a metodologia experimental foi adequada na obtenção de dados de ELV.

Aos dados obtidos foi aplicado o teste de consistência termodinâmica de Área Global para sistemas isobáricos desenvolvido por Herington (1951). Para isso, foram calculados os coeficientes de atividade de acordo com a equação 2.29. O gráfico de  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  vs  $x_1$ , em fração molar, se encontra na figura 17:



Figura 17- Ajuste polinomial de 3ª ordem para curva  $\ln(\gamma_{\text{etanol}}/\gamma_{\text{água}})$  por  $x_1$  (etanol)



Fonte: Acervo pessoal

Observa-se que o perfil da curva obtida se aproxima daquele esperado pela literatura (figura 9), o que indica que os dados podem estar consistentes. Para concluir se os dados são de fato consistentes, calcularam-se as áreas acima e abaixo do eixo da abscissa, os valores de D e J, e por fim, o módulo da sua subtração:

$$\text{Área acima da abscissa} = 0,3333$$

$$\text{Área abaixo da abscissa} = -0,2880$$

$$D = 6,6938$$

$$J = 9,2388$$

$$|D-J| = 2,5450 < 10$$

Já para os dados de GMEHLING (1977), aplicando a mesma estratégia, tem-se os seguintes valores:

Área acima da abscissa = 0,3015

Área abaixo da abscissa = -0,2418

D = 4,3474

J = 9,0974

$|D-J| = 4,7500 < 10$

A partir disso, conclui-se que os dados obtidos neste trabalho são termodinamicamente consistentes, de acordo com o Teste Global de Área para dados isobáricos.

Pelo exposto acima mostrou-se que a metodologia é adequada para reproduzir dados de ELV do sistema etanol+água, tornando-a assim apta para se determinar outros tipos de sistemas.

#### **4.4 Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3)**

Os ensaios foram realizados à pressão ambiente local (São Carlos – SP) e as soluções de alimentação foram preparadas mantendo a massa de frutose e a massa de solvente constantes para que, conseqüentemente, a fração mássica de frutose se mantivesse constante. Os dados obtidos são para frações mássicas de frutose de 10,3%, 20,7% e 31,0%, para verificar a influência da quantidade de frutose presente na solução, e estão registradas nas tabelas 7, 8 e 9 em frações molares. Os valores em fração mássica estão apresentados no Apêndice C.

Tabela 7- Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário  
Etanol(1)+água(2)+frutose(3) em fração molar (10,3% em massa de frutose)

$x_3$	$x_1$	$y_1$	Temp(°C)	P(mmHg)	$x_3$	$x_1$	$y_1$	Temp(°C)	P(mmHg)
0,0114	0,0000	0,0000	97,2	705,5	0,0159	0,2560	0,5791	78,4	705,5
0,0115	0,0051	0,0740	95,3	703,5	0,0163	0,2795	0,6304	77,8	704,5
0,0116	0,0097	0,1472	93,3	703,5	0,0172	0,3291	0,6276	77,6	706,0
0,0117	0,0186	0,2184	91,3	702,0	0,0179	0,3643	0,6382	77,2	706,0
0,0120	0,0317	0,2747	89,6	704,5	0,0184	0,3925	0,6410	77,1	705,0
0,0122	0,0442	0,3529	86,8	705,5	0,0189	0,4206	0,6565	77,0	705,5
0,0126	0,0657	0,4284	84,2	704,5	0,0194	0,4505	0,6720	76,9	704,5
0,0129	0,0859	0,4796	82,2	706,0	0,0200	0,4810	0,7312	76,6	705,0
0,0131	0,0973	0,5026	81,6	705,0	0,0213	0,5534	0,7177	76,4	709,5
0,0134	0,1124	0,5256	80,4	702,0	0,0223	0,6148	0,7452	76,2	711,5
0,0142	0,1520	0,5517	79,6	706,0	0,0234	0,6755	0,7851	76,0	706,0
0,0145	0,1666	0,5466	79,0	708,5	0,0242	0,7231	0,8146	75,7	705,0
0,0148	0,1905	0,5717	79,0	705,0	0,0248	0,7583	0,8902	75,8	707,0

Fonte: Acervo pessoal

Tabela 8- Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário  
Etanol(1)+água(2)+frutose(3) em fração molar (20,7% em massa de frutose)

$x_3$	$x_1$	$y_1$	Temp(°C)	P(mmHg)	$x_3$	$x_1$	$y_1$	Temp(°C)	P(mmHg)
0,0255	0,0000	0,0000	97,2	703,5	0,0338	0,2162	0,6033	77,8	704,5
0,0260	0,0115	0,1008	94,6	705,0	0,0351	0,2454	0,6387	77,8	708,5
0,0261	0,0149	0,2105	91,8	704,0	0,0360	0,2674	0,6234	77,5	706,5
0,0264	0,0257	0,2883	89,2	704,0	0,0367	0,2924	0,6180	77,3	707,0
0,0271	0,0444	0,3999	85,8	703,0	0,0380	0,3182	0,6605	77,1	705,5
0,0280	0,0663	0,4611	83,5	705,5	0,0391	0,3479	0,6673	77,0	708,5
0,0285	0,0780	0,4845	81,1	704,5	0,0411	0,3894	0,6828	76,7	707,5
0,0292	0,0964	0,5253	80,9	704,0	0,0428	0,4433	0,7053	76,4	708,5
0,0299	0,1115	0,5297	80,1	705,0	0,0447	0,4891	0,7201	76,3	707,0
0,0307	0,1332	0,5720	79,5	705,0	0,0459	0,5196	0,7532	76,2	706,0
0,0310	0,1418	0,5671	79,0	703,0	0,0471	0,5504	0,7754	76,1	709,0
0,0318	0,1623	0,5883	78,6	705,0	0,0488	0,5974	0,7731	75,9	707,5
0,0325	0,1769	0,6120	78,4	705,0	0,0507	0,6364	0,8283	75,9	710,5
0,0336	0,2056	0,6355	78,1	708,0					

Fonte: Acervo pessoal

Tabela 9- Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol(1)+água(2)+frutose(3) (31,0 % em massa de frutose)

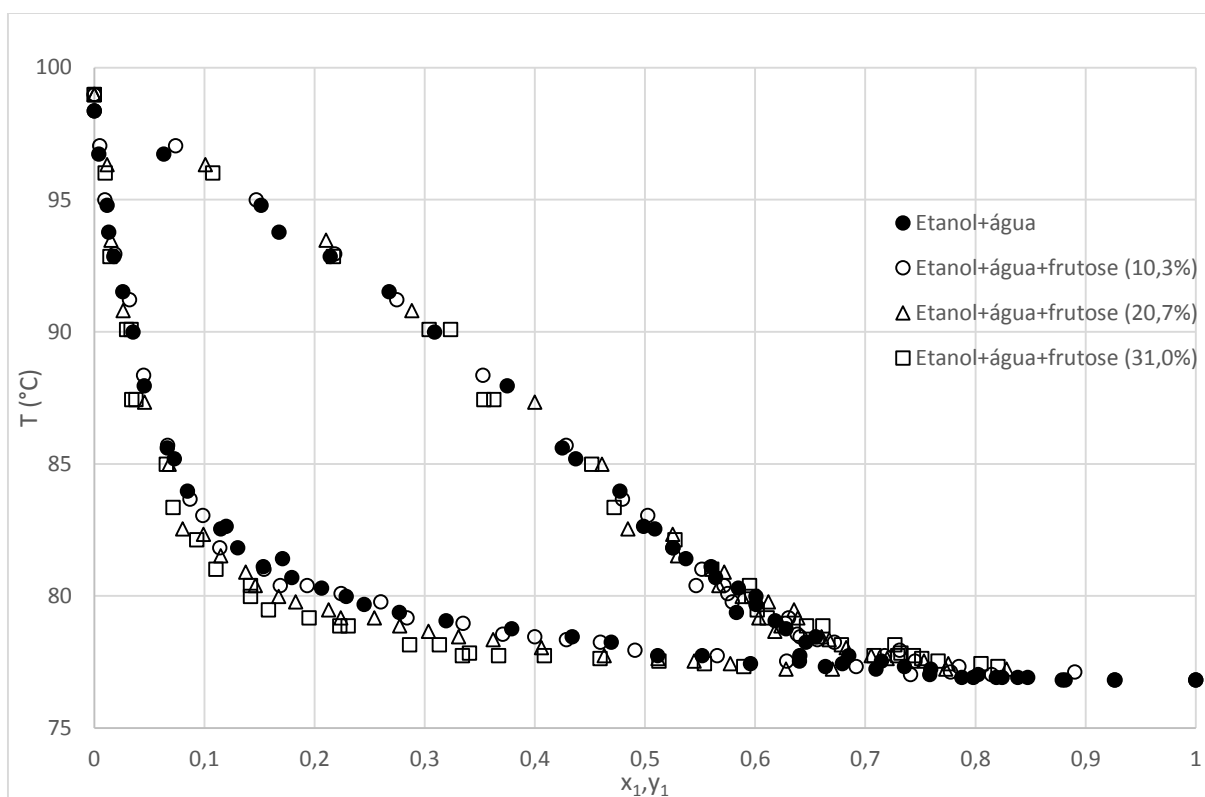
$x_3$	$x_1$	$y_1$	Temp(°C)	P(mmHg)	$x_3$	$x_1$	$y_1$	Temp(°C)	P(mmHg)
0,0430	0,0000	0,0000	97,2	705,0	0,0551	0,1842	0,6108	77,8	702,5
0,0436	0,0095	0,1077	94,3	703,5	0,0569	0,2102	0,6466	77,5	705,5
0,0441	0,0138	0,2171	91,2	701,5	0,0572	0,2174	0,6616	77,5	706,0
0,0449	0,0282	0,3234	88,5	706,0	0,0610	0,2689	0,6783	76,8	697,0
0,0453	0,0319	0,3039	88,5	703,0	0,0625	0,2937	0,7268	76,8	701,5
0,0452	0,0325	0,3626	85,9	708,0	0,0638	0,3128	0,7080	76,4	700,0
0,0455	0,0360	0,3536	85,9	701,0	0,0640	0,3188	0,7323	76,5	704,0
0,0469	0,0625	0,4517	83,5	706,0	0,0658	0,3429	0,7294	76,4	705,5
0,0475	0,0683	0,4721	81,9	708,0	0,0683	0,3807	0,7439	76,4	702,0
0,0488	0,0886	0,5273	80,7	704,0	0,0716	0,4263	0,7514	76,3	702,5
0,0498	0,1051	0,5607	79,6	702,0	0,0747	0,4745	0,7661	76,2	704,0
0,0519	0,1344	0,5951	79,0	704,0	0,0774	0,5112	0,8051	76,1	703,5
0,0518	0,1345	0,5971	78,6	702,5	0,0791	0,5432	0,8203	76,0	705,0
0,0530	0,1498	0,6018	78,1	703,0					

Fonte: Acervo pessoal

Legenda para tabelas 7, 8 e 9 -  $x_1$ : fração molar de etanol na fase líquida;  $x_3$ : fração molar de frutose na fase líquida;  $y_1$ : fração molar de etanol na fase vapor; Texp: temperatura experimental; P: Pressão ambiente durante os ensaios.

Não foi observada frutose na fase vapor, visto que o índice de refração da fase vapor sempre permanecia na faixa do esperado para a mistura formada por água e etanol, o que era previsto devido a pressão de vapor do açúcar ser virtualmente nula. Além disso, para a mistura água e frutose, o índice de refração do condensado foi igual ao da água pura, evidenciando a ausência de açúcar na fase vapor. Caso houvesse frutose na fase vapor, o índice de refração aumentaria significativamente mesmo com pequenas quantidades de frutose dissolvidas, sendo de fácil detecção a sua presença nesta fase. As temperaturas apresentadas nas tabelas 7, 8 e 9 foram corrigidas pela curva de correção do termopar. A fração mássica de frutose e a pressão ambiente local tiveram pequena variação ao longo da coleta dos ensaios experimentais, sendo pequenas o suficiente para se considerar que essas variáveis eram constantes e que tal variação não afetasse a qualidade dos dados obtidos. A partir destes dados, foram construídos diagramas de temperatura por fração molar de etanol na fase líquida e vapor com composição livre de açúcar fixa e diagramas de composição de etanol na fase vapor por composição de etanol na fase líquido, para efeitos comparativos com o sistema binário etanol+água. Os diagramas se encontram nas figuras 18 e 19:

Figura 18- Diagrama T-x,y para o sistema ternário etanol(1)+água(2)+frutose(3) com composição em fração molar (10,3, 20,7 e 31,0% em massa de frutose) à Pressão média de 704,9 mmHg

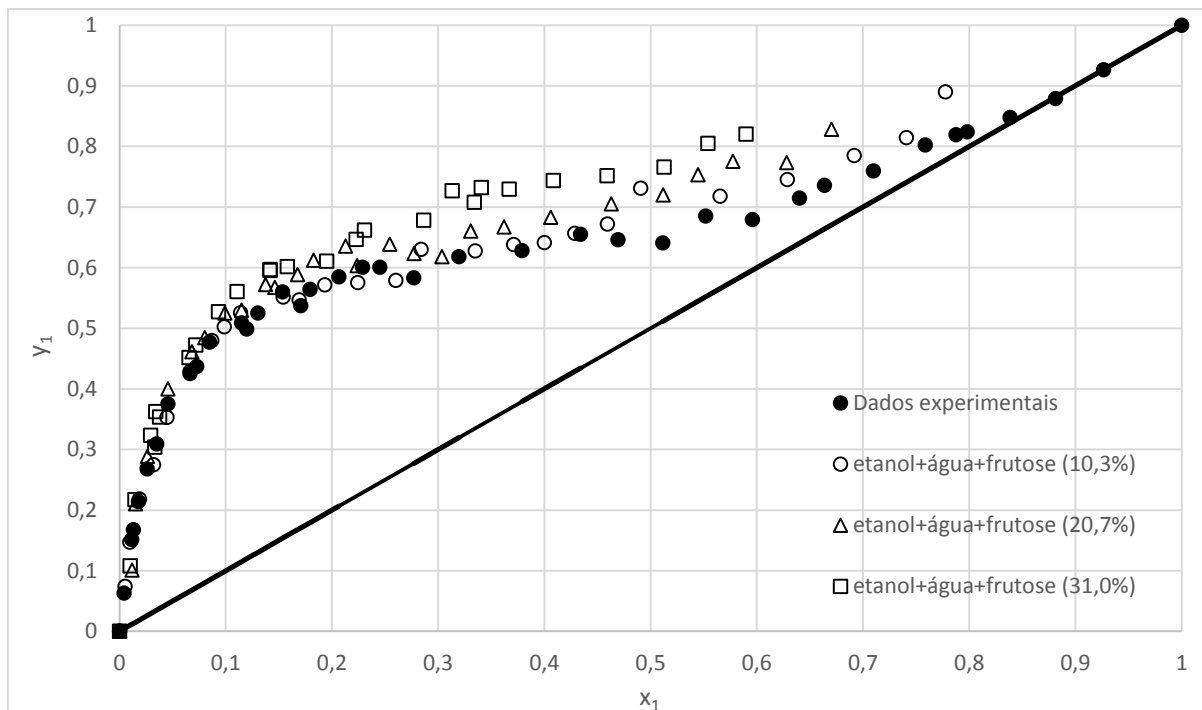


Fonte: Acervo pessoal

Nota-se pela figura 18 que a fração de frutose influencia no ELV da mistura. A curva de 10,3% de frutose na fase líquida se encontra abaixo da referência (sem frutose), e que esta tendência é aumentada para os casos em que encontra-se 20,7% e 31,0% de frutose na mistura. Diferente dos casos estudados por MAXIMO; MEIRELLES e BATISTA (2010); ABDERAFI e BOUNAHMIDI (1994) em que a frutose aumentou a temperatura de ebulição da solução aquosa, nos casos estudados no presente trabalho, a frutose aparentemente diminuiu os valores da temperatura de ebulição quando se trata de ELV em solvente misto formado por água e etanol, embora não se pode ser conclusivo em tal afirmação uma vez que tal variação de temperatura foi pouco pronunciada devido as concentrações de frutose estudadas serem relativamente baixas. A variação de temperatura observada pode ser explicada devido a afinidade da frutose com água e sua pouca afinidade com o etanol, que inibiria a passagem de água para a fase vapor e facilitaria a passagem de álcool diminuindo a temperatura de ebulição do sistema, o que não ocorre quando apenas água está presente. Para os casos em que só água

está presente como solvente, a frutose por ter grande afinidade com a água se liga a ela e dificulta a sua passagem para a fase vapor, o que acarreta no aumento da temperatura observada pelos autores. Quanto a fase vapor, nota-se pequeno deslocamento para a direita da curva na figura 18, fato que se explica devido a maior quantidade de etanol na fase vapor, que ocorre pela presença da frutose, como explicado anteriormente. Tal deslocamento é mais explícito na figura 19:

Figura 19- Diagrama x-y para ternário etanol(1)+água(2)+frutose(3) à Pressão média de 704,9 mmHg



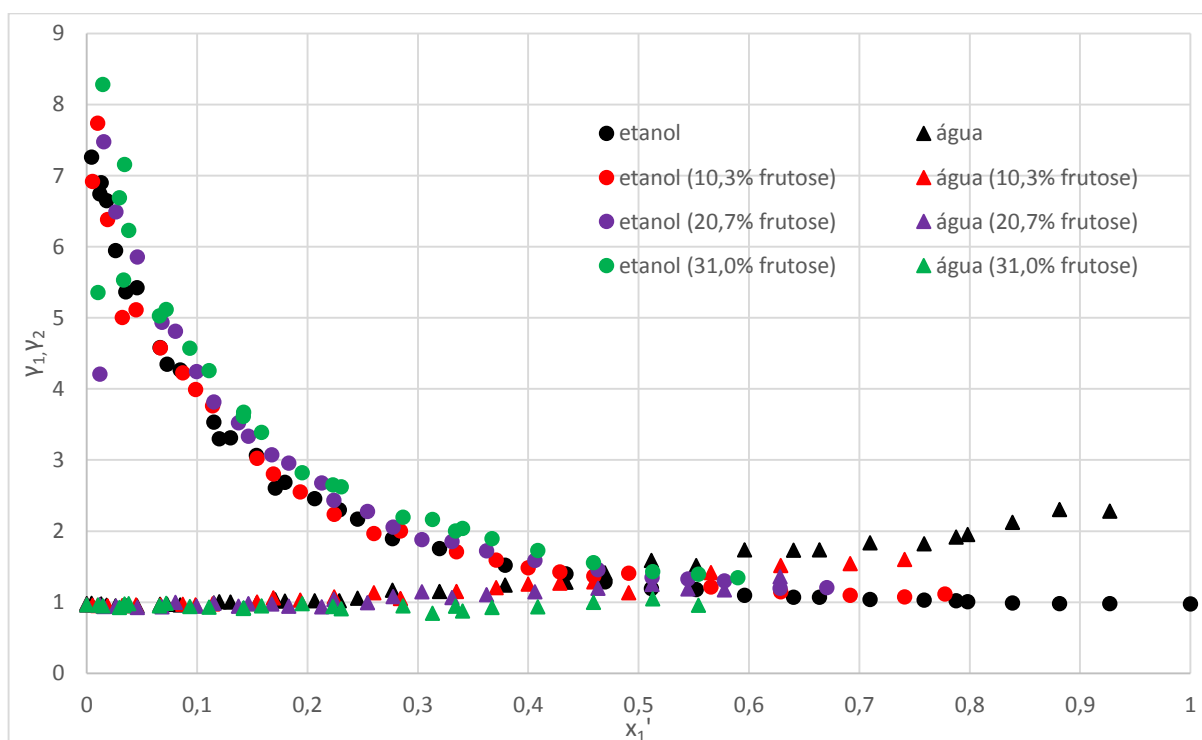
Fonte: Acervo pessoal

A figura 19 apresenta de forma mais explícita a influência da frutose no ELV. Não foram estudadas frações de etanol próximas ao ponto de azeotropia nas condições de 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose analisadas. Devido a problemas de saturação de frutose em meios com alta fração de etanol, não foi possível estudar a influência da frutose em soluções com maior teor de etanol do que as registradas neste trabalho, o que não permitiu um estudo mais aprofundado da influência do açúcar na azeotropia da mistura, embora haja uma tendência de que o aumento da fração de frutose desloque ou elimine o azeótropo da mistura. Também é possível observar que a frutose inibe a passagem de água para a fase vapor devido ao

deslocamento para cima da curva com o aumento da fração de frutose. Isso porque a frutose apresenta maior afinidade com a água, e se dissolve mais facilmente na ausência de etanol. A frutose ligada as moléculas de água diminuem a tendência desta à escapar para a fase vapor, o que conseqüentemente, acarreta em aumento da fração de etanol nesta fase.

Foi calculado também o coeficiente de atividade na presença e na ausência de frutose, e os gráficos gerados estão na figura 20:

Figura 20- Coeficientes de atividade da água e etanol em função da composição de etanol (molar) em base livre de frutose para diferentes frações mássicas de frutose à pressão média de 704,9 mmHg



Fonte: Acervo pessoal

Observou-se um aumento do valor do coeficiente de atividade do etanol com o aumento da fração mássica de frutose, e a tendência inversa para o coeficiente da água para todas as faixas de fração molar de etanol. O fato de haver maior quantidade de etanol na fase vapor quando frutose está presente na fase líquida explica a diminuição observada do valor do coeficiente de atividade da água e um aumento no valor do coeficiente de atividade do etanol

quanto maior a fração de frutose, como pode ser constatado na figura 20. Além disso, foi constatada a tendência de  $\gamma_1 \rightarrow 1$  quando  $x_1' \rightarrow 1$  e  $\gamma_2 \rightarrow 1$  quando  $x_2' \rightarrow 1$  mesmo quando adicionada frutose aos solventes (convenção simétrica). O aumento do coeficiente de atividade do etanol com o aumento da fração mássica de frutose explicita que o açúcar na solução atua em conjunto com água aumentando a tendência de escape do etanol para a fase vapor, expulsando-o da fase líquida com maior intensidade quando comparado com a solução na ausência do açúcar. Em contrapartida, maior quantidade de água permanece na fase líquida, devido a presença de frutose, o que diminui o valor do coeficiente de atividade da água com o aumento da fração mássica de frutose.

#### 4.5 Volatilidade relativa

A volatilidade relativa foi calculada de acordo com as equações 2.32 e 2.33. Os valores de volatilidade estão demonstrados nas tabelas 10, 11, 12 e 13:

Tabela 10 - Volatilidade relativa para o sistema etanol(1)+água(2) (composição dada em fração molar)

$x_1$	$y_1$	$T_{exp}$ (°C)	P (mmHg)	$\alpha_{12}$	$x_1$	$y_1$	$T_{exp}$ (°C)	P (mmHg)	$\alpha_{12}$
0,0000	0,0000	96,6	703,5		0,2452	0,6008	78,3	705,0	4,6329
0,0043	0,0632	95,0	706,5	15,6218	0,2770	0,5832	78,0	707,0	3,6521
0,0117	0,1429	93,1	705,5	14,0833	0,3195	0,6182	77,7	705,5	3,4487
0,0131	0,1677	92,1	703,5	15,1794	0,3791	0,6282	77,4	705,0	2,7673
0,0178	0,2142	91,2	704,5	15,0414	0,4341	0,6550	77,1	705,0	2,4750
0,0261	0,2679	89,9	704,5	13,6545	0,4694	0,6462	76,9	706,0	2,0646
0,0351	0,3089	88,4	704,5	12,2872	0,5115	0,6405	76,4	704,5	1,7015
0,0455	0,3750	86,4	707,5	12,5868	0,5521	0,6851	76,4	702,5	1,7650
0,0663	0,4251	84,1	706,0	10,4134	0,5958	0,6791	76,1	703,0	1,4357
0,0727	0,4371	83,7	703,5	9,9046	0,6404	0,7148	76,2	704,5	1,4074
0,0847	0,4772	82,5	705,5	9,8638	0,6639	0,7355	76,0	705,0	1,4077
0,1149	0,5089	81,1	705,5	7,9824	0,7097	0,7595	75,9	704,5	1,2918
0,1199	0,4988	81,2	703,0	7,3051	0,7586	0,8025	75,7	702,0	1,2930
0,1302	0,5252	80,4	707,0	7,3896	0,7876	0,8191	75,6	705,0	1,2211
0,1536	0,5601	79,7	705,5	7,0161	0,7982	0,8242	75,6	702,5	1,1853
0,1708	0,5371	80,0	703,0	5,6330	0,8386	0,8476	75,6	704,0	1,0704
0,1793	0,5642	79,3	705,5	5,9258	0,8814	0,8790	75,5	703,0	0,9775
0,2064	0,5849	78,9	706,0	5,4178	0,9267	0,9263	75,5	703,5	0,9941
0,2288	0,6008	78,6	705,5	5,0728	1,0000	1,0000	75,5	700,0	

Fonte: Acervo pessoal



Tabela 11 - Volatilidade relativa do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3) para fração mássica de frutose igual a 10,3% (composição dada em fração molar)

$x_3$	$x_1$	$y_1$	Texp(°C)	P(mmHg)	$\alpha_{12}'$	$x_3$	$x_1$	$y_1$	Texp(°C)	P(mmHg)	$\alpha_{12}'$
0,0114	0,0000	0,0000	97,2	705,5		0,0159	0,2560	0,5791	78,4	705,5	3,9131
0,0115	0,0051	0,0740	95,3	703,5	15,4092	0,0163	0,2795	0,6304	77,8	704,5	4,2973
0,0116	0,0097	0,1472	93,3	703,5	17,4156	0,0172	0,3291	0,6276	77,6	706,0	3,3475
0,0117	0,0186	0,2184	91,3	702,0	14,5678	0,0179	0,3643	0,6382	77,2	706,0	2,9914
0,012	0,0317	0,2747	89,6	704,5	11,4255	0,0184	0,3925	0,6410	77,1	705,0	2,6799
0,0122	0,0442	0,3529	86,8	705,5	11,6425	0,0189	0,4206	0,6565	77,0	705,5	2,5469
0,0126	0,0657	0,4284	84,2	704,5	10,5143	0,0194	0,4505	0,6720	76,9	704,5	2,4108
0,0129	0,0859	0,4796	82,2	706,0	9,6687	0,0200	0,4810	0,7312	76,6	705,0	2,8220
0,0131	0,0973	0,5026	81,6	705,0	9,2384	0,0213	0,5534	0,7177	76,4	709,5	1,9538
0,0134	0,1124	0,5256	80,4	702,0	8,6170	0,0223	0,6148	0,7452	76,2	711,5	1,7263
0,0142	0,1520	0,5517	79,6	706,0	6,7508	0,0234	0,6755	0,7851	76,0	706,0	1,6284
0,0145	0,1666	0,5466	79,0	708,5	5,9258	0,0242	0,7231	0,8146	75,7	705,0	1,5355
0,0148	0,1905	0,5717	79,0	705,0	5,5684	0,0248	0,7583	0,8902	75,8	707,0	2,3190
0,01536	0,2208	0,5751	78,7	704,0	4,6831						

Fonte: Acervo pessoal

Tabela 12 - Volatilidade relativa do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3) para fração mássica de frutose igual a 20,7% (composição dada em fração molar)

$x_3$	$x_1$	$y_1$	Texp(°C)	P(mmHg)	$\alpha_{12}'$	$x_3$	$x_1$	$y_1$	Texp(°C)	P(mmHg)	$\alpha_{12}'$
0,0255	0,0000	0,0000	97,2	703,5		0,0338	0,2162	0,6033	77,8	704,5	5,2757
0,0260	0,0115	0,1008	94,6	705,0	9,3823	0,0351	0,2454	0,6387	77,8	708,5	5,1830
0,0261	0,0149	0,2105	91,8	704,0	17,1606	0,036	0,2674	0,6234	77,5	706,5	4,3123
0,0264	0,0257	0,2883	89,2	704,0	14,9409	0,0367	0,2924	0,618	77,3	707,0	3,7120
0,0271	0,0444	0,3999	85,8	703,0	13,9356	0,0380	0,3182	0,6605	77,1	705,5	3,9363
0,0280	0,0663	0,4611	83,5	705,5	11,6885	0,0391	0,3479	0,6673	77,0	708,5	3,5341
0,0285	0,0780	0,4845	81,1	704,5	10,7663	0,0411	0,3894	0,6828	76,7	707,5	3,1482
0,0292	0,0964	0,5253	80,9	704,0	10,0374	0,0428	0,4433	0,7053	76,4	708,5	2,7744
0,0299	0,1115	0,5297	80,1	705,0	8,6730	0,0447	0,4891	0,7201	76,3	707,0	2,4522
0,0307	0,1332	0,5720	79,5	705,0	8,3889	0,0459	0,5196	0,7532	76,2	706,0	2,5520
0,0310	0,1418	0,5671	79,0	703,0	7,6420	0,0471	0,5504	0,7754	76,1	709,0	2,5247
0,0318	0,1623	0,5883	78,6	705,0	7,0955	0,0488	0,5974	0,7731	75,9	707,5	2,0179
0,0325	0,1769	0,6120	78,4	705,0	7,0493	0,0507	0,6364	0,8283	75,9	710,5	2,3719
0,0336	0,2056	0,6355	78,1	708,0	6,4516						

Fonte: Acervo pessoal

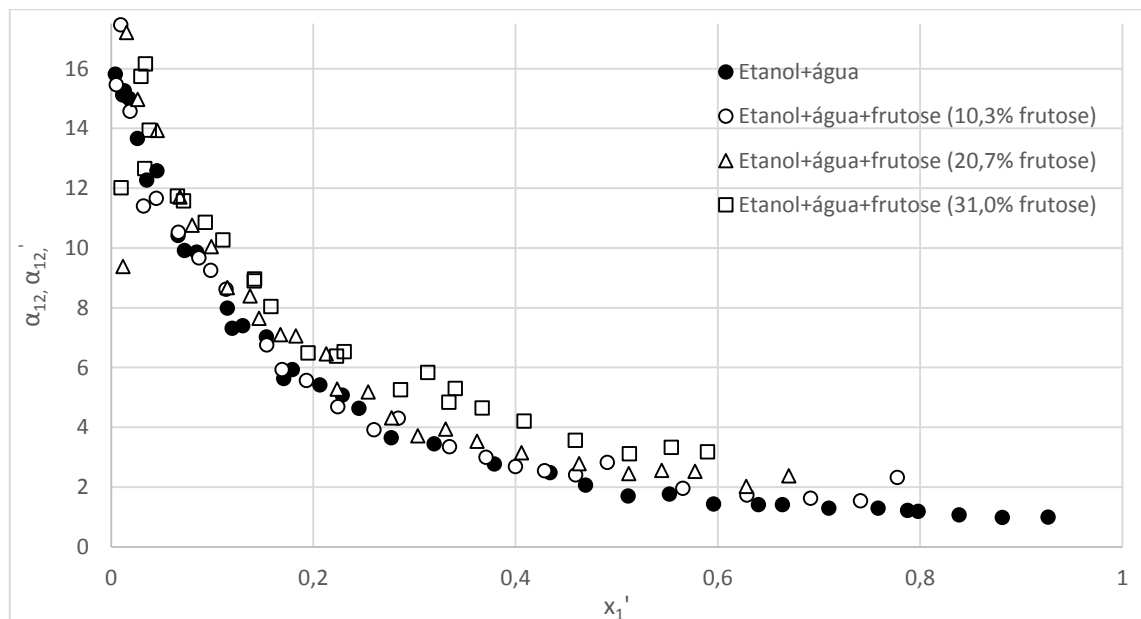
Tabela 13 - Volatilidade relativa do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3) para fração mássica de frutose igual a 31,0% (composição dada em fração molar)

$x_3$	$x_1$	$y_1$	Temp(°C)	P(mmHg)	$\alpha_{12}'$	$x_3$	$x_1$	$y_1$	Temp(°C)	P(mmHg)	$\alpha_{12}'$
0,0430	0,0000	0,0000	97,2	705,0		0,0551	0,1842	0,6108	77,8	702,5	6,4811
0,0436	0,0095	0,1077	94,3	703,5	12,0306	0,0569	0,2102	0,6466	77,5	705,5	6,3794
0,0441	0,0138	0,2171	91,2	701,5	18,9309	0,0572	0,2174	0,6616	77,5	706,0	6,5235
0,0449	0,0282	0,3234	88,5	706,0	15,7106	0,0610	0,2689	0,6783	76,8	697,0	5,2544
0,0453	0,0319	0,3039	88,5	703,0	12,6292	0,0625	0,2937	0,7268	76,8	701,5	5,8315
0,0452	0,0325	0,3626	85,9	708,0	16,1438	0,0638	0,3128	0,708	76,4	700,0	4,8323
0,0455	0,0360	0,3536	85,9	701,0	13,9569	0,064	0,3188	0,7323	76,5	704,0	5,2960
0,0469	0,0625	0,4517	83,5	706,0	11,7391	0,0658	0,3429	0,7294	76,4	705,5	4,6481
0,0475	0,0683	0,4721	81,9	708,0	11,5774	0,0683	0,3807	0,7439	76,4	702,0	4,2041
0,0488	0,0886	0,5273	80,7	704,0	10,8604	0,0716	0,4263	0,7514	76,3	702,5	3,5600
0,0498	0,1051	0,5607	79,6	702,0	10,2630	0,0747	0,4745	0,7661	76,2	704,0	3,1117
0,0519	0,1344	0,5951	79,0	704,0	8,8983	0,0774	0,5112	0,8051	76,1	703,5	3,3244
0,0518	0,1345	0,5971	78,6	702,5	8,9658	0,0791	0,5432	0,8203	76,0	705,0	3,1740
0,0530	0,1498	0,6018	78,1	703,0	8,0428						

Fonte: Acervo pessoal

A figura 21 demonstra o modo como a volatilidade relativa se comporta com a variação de etanol e a mudança da fração mássica de frutose:

Figura 21- Volatilidade relativa entre etanol e água por fração molar de etanol e fração mássica de frutose à pressão média de 704,9 mmHg



Fonte: Acervo pessoal

Observa-se que a volatilidade relativa aumenta com o aumento da fração de frutose, deslocando a curva inteira para cima. Isso indica que a presença de frutose na fase líquida favorece a passagem de etanol para a fase vapor pois inibe a mudança de fase da água, enriquecendo a fase vapor com etanol. Verifica-se também que a curva possui comportamento decrescente com o aumento da concentração de etanol, chegando próximo a unidade em altas concentrações de etanol. Tal comportamento se justifica com base na alta volatilidade de etanol, que faz com que esse componente passe para a fase vapor em alta quantidade, mesmo quando a fase líquida é pobre em álcool. A proximidade da unidade em altas frações de etanol é explicada pela presença do azeótropo. O que foi constatado a partir de observações da figura 21 corrobora o que foi discutido anteriormente.

#### **4.6 Ajuste dos parâmetros de interação de ELV do ternário água-etanol-frutose para modelos termodinâmicos**

Para a realização da estimativa dos parâmetros de modelos de coeficiente de atividade, diferentes modelos foram avaliados, como NRTL, Wilson, UNIQUAC e P&M-UNIQUAC. Para realizar os ajustes, 25 pontos de cada uma das 4 curvas foram escolhidos: (i) etanol+água; etanol+água+frutose (ii) 10,3%, (iii) 20,7%, (iv) 31,0% em massa de frutose, de modo que não houvesse prioridade em qual curva o ajuste deveria ser favorecido. Os detalhes dos ajustes realizados para os modelos testados estão nas seções a seguir, já a discussão e comparação entre cada ajuste dos diferentes modelo estão na seção 4.6.5.

##### **4.6.1 WILSON**

Os parâmetros para o modelo Wilson foram estimados de acordo com o descrito na seção 3.8. Os volumes molares de todos os componentes como líquido puro foram considerados iguais a 1,0. No total foram estimados 6 parâmetros de interação. Os parâmetros obtidos são apresentados na tabela 14:

Tabela 14 - Parâmetros de interação obtidos para o modelo Wilson

$\lambda_{ji} - \lambda_{ii}(\text{J/mol})$	Água	Etanol	Frutose
Água	0	2,44	-0,15
Etanol	13,81	0	987,42
Frutose	608,19	212,22	0

Fonte: Acervo pessoal

Os ajustes utilizando o modelo Wilson resultaram nos seguintes desvios absolutos médios apresentados na tabela 15:

Tabela 15 - Desvios absolutos médios para a fase vapor obtidos pelo ajuste de 6 parâmetros para o modelo Wilson: Etanol(1)+água(2) e Etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa

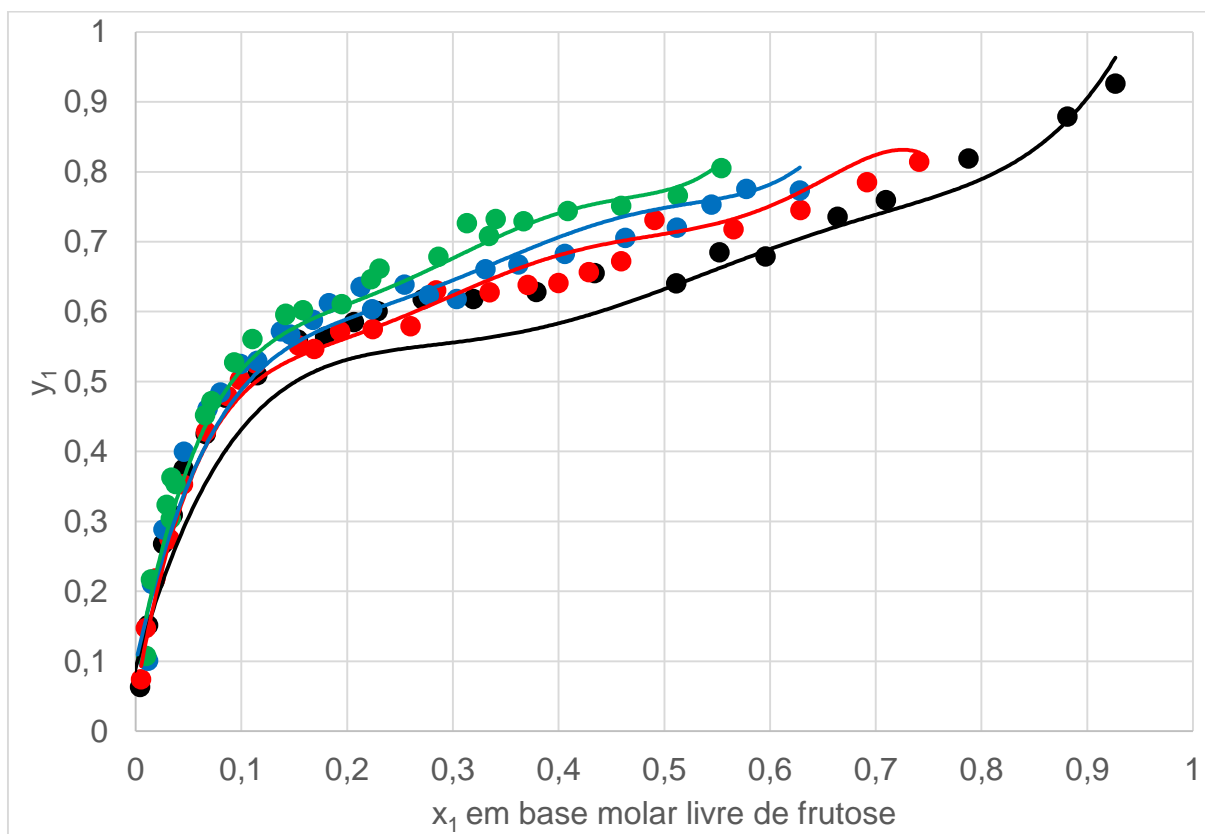
	Etanol(1) + água (2)		10,3% frutose		20,7% frutose		31,0% frutose	
	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$
DMA (%)	6,24	6,43	4,70	3,08	6,91	3,14	5,83	4,37

Fonte: Acervo pessoal

Um desvio máximo de 6,91% foi obtido para o ajuste utilizando os parâmetros de interação binária utilizando o modelo Wilson.

Os gráficos de ajuste para o modelo Wilson foram construídos a partir de resultados obtidos no Scilab v 5.5.1. e podem ser visualizados na figura 22:

Figura 22 - Estimativa de parâmetros de interação para o modelo Wilson para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3)



Fonte: Acervo pessoal

Legenda para a figura 22: \* : Dados experimentais; - : ajuste dos dados experimentais; \* : 31,0% de frutose em massa; \* : 20,7% de frutose em massa; \* : 10,3% de frutose em massa; \* : Etanol+água.

Observam-se maiores desvios para as regiões diluídas em etanol para a curva etanol(1)+água(2) e para a curva de etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 20,7% de frutose em massa. Tais desvios são diminuídos com o aumento da fração molar de etanol na mistura.

#### 4.6.2 NRTL

Os parâmetros  $\alpha_{ij}$  foram atribuídos como sendo iguais a 0,30 como sugerido por PRAUSNITZ; LICHTENTALER; AZEVEDO (1999) para casos em que a quantidade de dados experimentais é escassa. Os parâmetros estimados  $g_{ji} - g_{ij}$  estão apresentados na tabela 16:

Tabela 16 - Parâmetros de interação obtidos para o modelo NRTL

$g_{ji} - g_{ij}$ (J/mol)	Água	Etanol	Frutose
Água	0	5659,42	6815,78
Etanol	-181,54	0	19584,11
Frutose	-4562,63	2305,09	0

Fonte: Acervo pessoal

Os ajustes utilizando o modelo NRTL resultaram nos seguintes desvios absolutos médios apresentados na tabela 17:

Tabela 17 - Desvios absolutos médios para a fase vapor obtidos pelo ajuste de parâmetros para o modelo NRTL: Etanol(1)+água(2) e Etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa

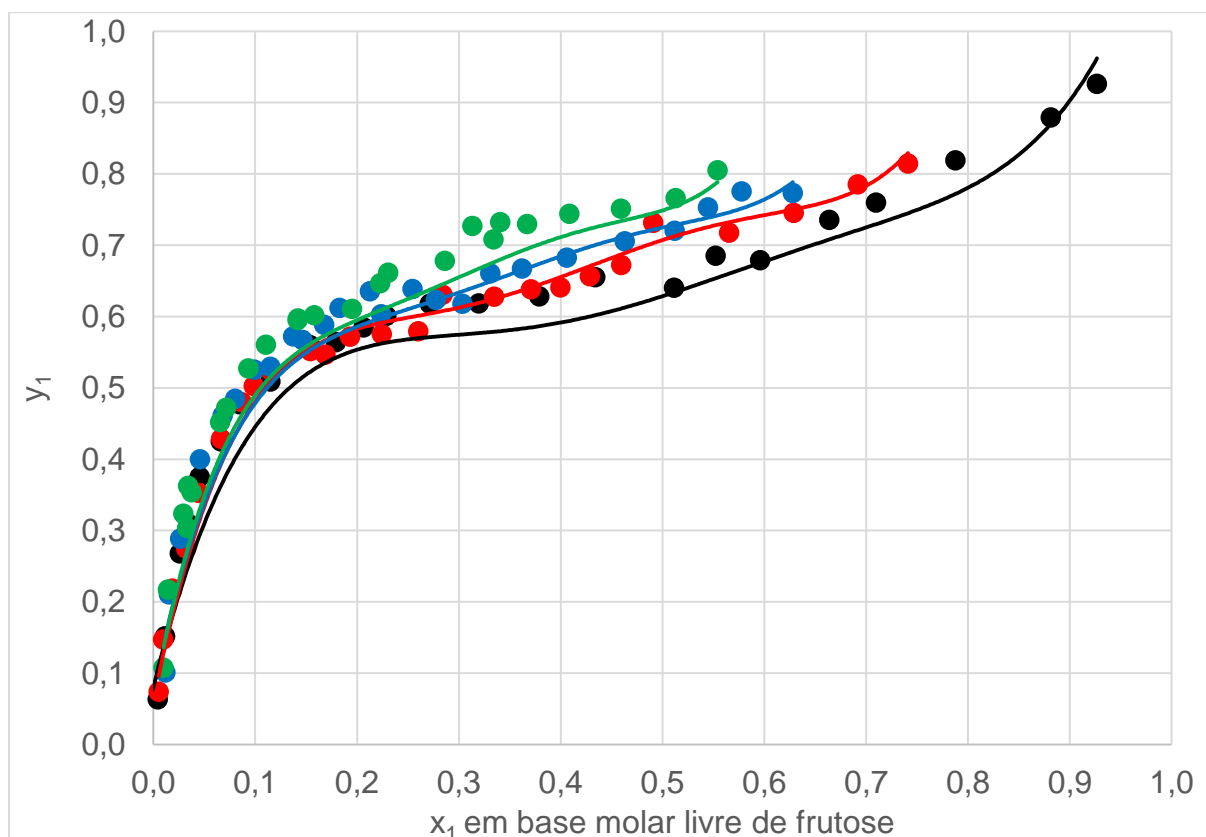
	Etanol(1) + água (2)		10,3% frutose		20,7% frutose		31,0% frutose	
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>
DMA (%)	5,44	6,32	4,56	5,02	7,08	8,16	8,78	8,46

Fonte: Acervo pessoal

Um desvio máximo de 8,78% foi obtido para o ajuste utilizando os parâmetros de interação binária utilizando o modelo NRTL.

Os gráficos de ajuste para o modelo NRTL foram construídos a partir de resultados obtidos no Scilab v 5.5.1. e podem ser visualizados na figura 23:

Figura 23 - Estimativa de parâmetros de interação para o modelo NRTL para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3)



Fonte: Acervo pessoal

Legenda para a figura 23: \* : Dados experimentais; - : ajuste dos dados experimentais; \* : 31,0% de frutose em massa; \* : 20,7% de frutose em massa; \* : 10,3% de frutose em massa; \* : Etanol+água.

Observam-se maiores desvios para a curva de etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 31,0% de frutose em massa. Tais desvios ocorrem ao longo de toda a curva. Também são observados desvios significativos para a região diluída em etanol da curva etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 20,7% de frutose em massa. Boa concordância entre os pontos experimentais e o modelo são observados para as curvas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3% de frutose em massa.

#### 4.6.3 UNIQUAC

Para os modelos UNIQUAC e P&M-UNIQUAC, os parâmetros de interação binária foram estimados de duas formas diferentes: (i) considerando-os independentes da

temperatura; (ii) dependentes da temperatura. Os detalhes de cada ajuste estão registrados a seguir:

**(i) Parâmetros independentes da temperatura**

Os parâmetros foram considerados independentes da temperatura como demonstrado na equação 4.2:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{RT}\right) \quad (4.2)$$

Os parâmetros obtidos estão na tabela 18:

Tabela 18 - Parâmetros independentes da temperatura estimados para o modelo UNIQUAC

$a_{ij}$ (J/mol)	Água	Etanol	Frutose
Água	0	-19,4	462,81
Etanol	209,08	0	477,63
Frutose	254,63	2483,71	0

Fonte: Acervo pessoal

Os ajustes resultaram nos seguintes desvios absolutos médios apresentados na tabela 19:

Tabela 19 - Desvios absolutos médios obtidos pelo ajuste de parâmetros independentes da temperatura para o modelo P&M-UNIQUAC para a fase vapor: Etanol(1)+água(2) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa

	Etanol(1) + água (2)		10,3% frutose		20,7% frutose		31,0% frutose	
	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$
DMA (%)	7,40	9,04	6,53	7,92	7,25	5,08	7,44	3,94

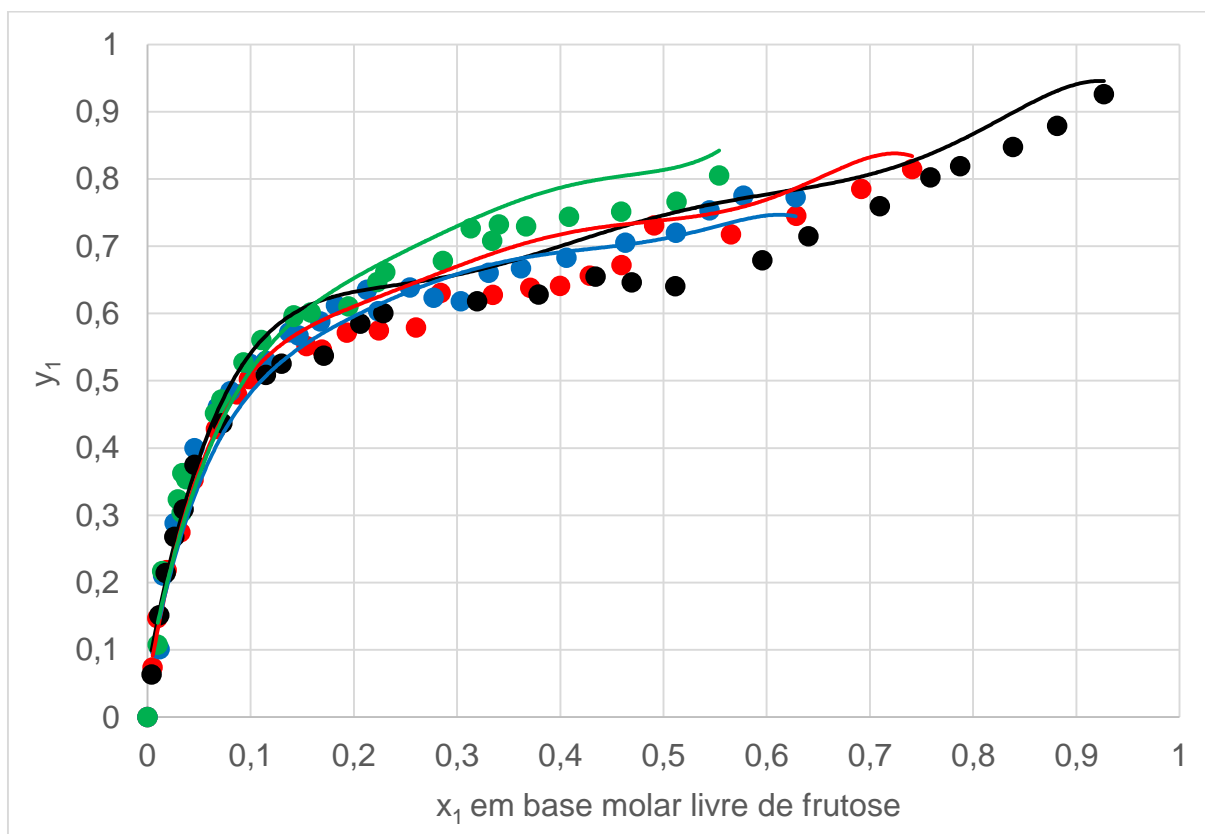
Fonte: Acervo pessoal

Um desvio máximo de 9,04% foi obtido para o ajuste utilizando os parâmetros de interação binária independentes da temperatura utilizando o modelo UNIQUAC.

Os gráficos de ajuste para o modelo UNIQUAC foram construídos a partir de resultados obtidos no Scilab v 5.5.1. e podem ser visualizados na figura 24:



Figura 24 - Estimativa de parâmetros de interação independentes da temperatura para o modelo UNIQUAC para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3)



Fonte: Acervo pessoal

Legenda para a figura 24: \* : Dados experimentais; - : ajuste dos dados experimentais; \* : 31,0% de frutose em massa; \* : 20,7% de frutose em massa; \* : 10,3% de frutose em massa; \* : Etanol+água.

Observaram-se grandes desvios para a curva etanol(1)+água(2) e para a curva etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3% de frutose em massa em todas as faixas. Já para a curva contendo 31,0% de frutose, os desvios aumentaram com o aumento da fração molar de etanol. Boas concordâncias foram observadas para a curva contendo 20,7% de massa em frutose.

## (ii) Parâmetros dependentes da temperatura

Os parâmetros para o modelo UNIQUAC foram estimados e possuem o seguinte equacionamento:

$$a_{ij} = a_{ij}^0 + a_{ij}^t(T - 298,15) \quad (4.3)$$

No total foram estimados 12 parâmetros de interação.

Os parâmetros obtidos estão nas tabelas 20 e 21:

Tabela 20 - Parâmetros  $a_{ij}^0$  estimados para o modelo UNIQUAC

$a_{ij}^0$ (J/mol)	Água	Etanol	Frutose
Água	0	70,04	737,92
Etanol	236,46	0	-
Frutose	-831,44	1367,54	0

Fonte: Acervo pessoal

Tabela 21 - Parâmetros  $a_{ij}^t$  estimados para o modelo UNIQUAC

$a_{ij}^t$ (J/K.mol)	Água	Etanol	Frutose
Água	0	-1,24	-4,68
Etanol	-1,01	0	49,16
Frutose	17,28	10,95	0

Fonte: Acervo pessoal

Os ajustes resultaram nos seguintes desvios absolutos médios apresentados na tabela 22:

Tabela 22 - Desvios absolutos médios para a fase vapor obtidos pelo ajuste de 12 parâmetros para o modelo UNIQUAC: Etanol(1)+água(2) e Etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa

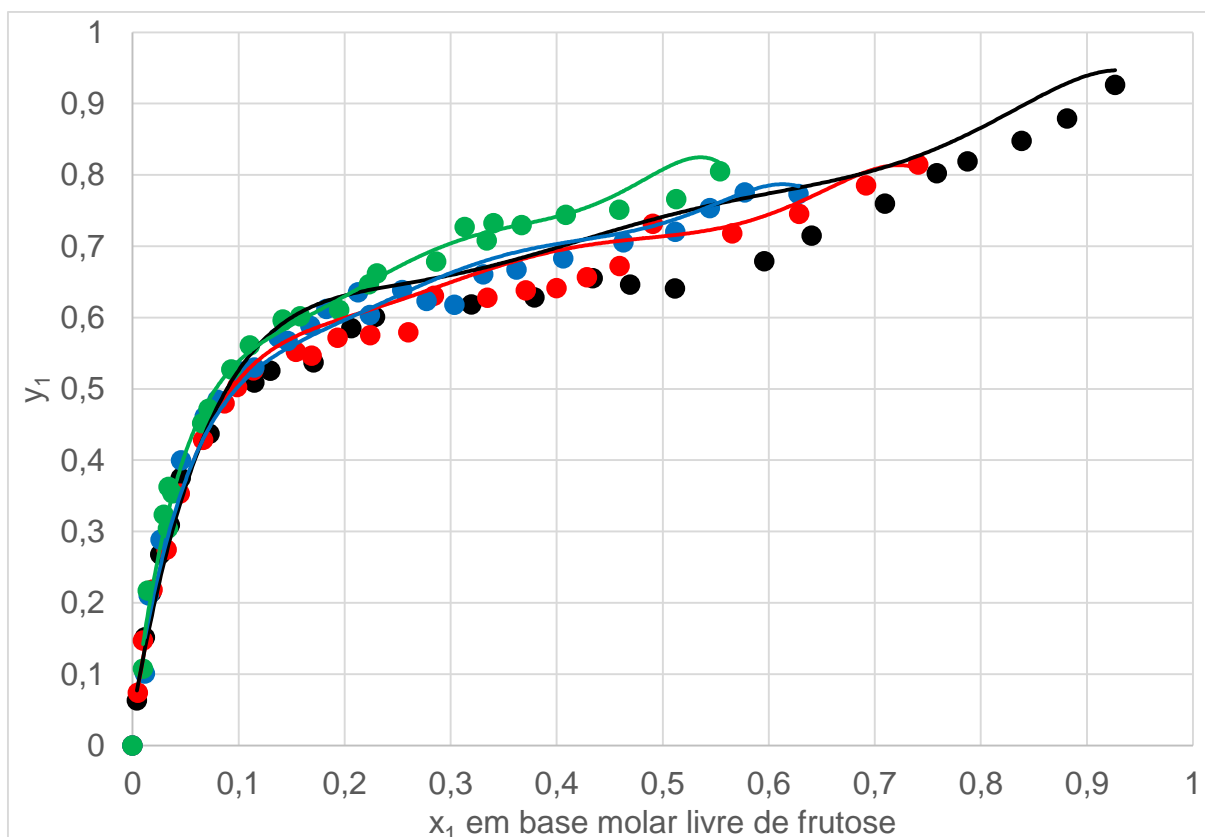
	Etanol(1) + água (2)		10,3% frutose		20,7% frutose		31,0% frutose	
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>
DMA (%)	8,65	8,47	5,39	7,37	5,78	4,90	4,66	3,52

Fonte: Acervo pessoal

O desvio máximo foi de 8,65% obtido para o ajuste utilizando os parâmetros de interação binária dependentes da temperatura utilizando o modelo UNIQUAC.

Os gráficos de ajuste para o modelo UNIQUAC com parâmetros de interação dependentes da temperatura foram construídos a partir dos resultados obtido no Scilab v. 5.5.1. e podem ser visualizados na figura 25:

Figura 25 - Estimativa de parâmetros de interação dependentes da temperatura para o modelo UNIQUAC para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3)



Fonte: Acervo pessoal

Legenda para a figura 25: \* : Dados experimentais; - : ajuste dos dados experimentais; \* : 31,0% de frutose em massa; \* : 20,7% de frutose em massa; \* : 10,3% de frutose em massa; \* : Etanol+água.

Foram observados grandes desvios para as curvas de etanol(1)+água(2) e para a curva contendo 10,3% de frutose em massa em toda a extensão da curva. Boa concordância foi observada para as curvas contendo 20,7% e 31,0% de frutose em massa.

#### 4.6.4 P&M-UNIQUAC

Os parâmetros de interação binária também foram analisados em função da temperatura para o modelo P&M-UNIQUAC. Os detalhes de cada ajuste estão a seguir.

##### (i) Parâmetros independentes da temperatura:

Primeiro foram considerados os parâmetros de interação como independentes da temperatura. Os parâmetros para o modelo P&M-UNIQUAC foram estimados de acordo com o descrito na seção 3.8. Os parâmetros obtidos estão na tabela 23:

Tabela 23 - Parâmetros estimados para o modelo P&M-UNIQUAC

$\alpha_{ij}$ (J/mol)	Água	Etanol	Frutose
Água	0	11,57	-1556,18
Etanol	378,01	0	-1342,29
Frutose	2181,18	3224,54	0

Fonte: Acervo pessoal

Os ajustes resultaram nos seguintes desvios absolutos médios apresentados na tabela 24:

Tabela 24 - Desvios absolutos médios obtidos pelo ajuste de parâmetros independentes da temperatura para o modelo P&M-UNIQUAC para a fase vapor: Etanol(1)+água(2) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa

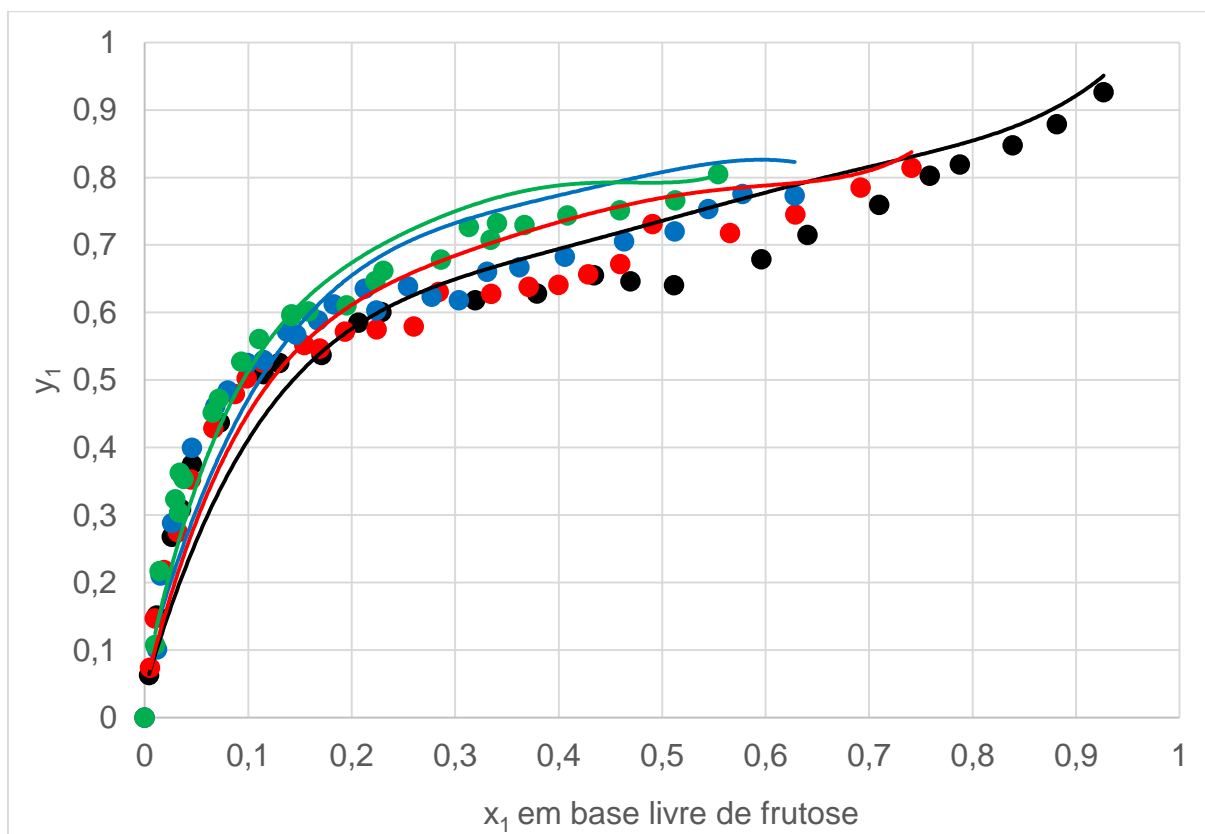
	Etanol(1) + água (2)		10,3% frutose		20,7% frutose		31,0% frutose	
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
DMA (%)	14,46	8,60	12,75	4,20	12,10	3,97	8,82	6,00

Fonte: Acervo pessoal

O desvio máximo foi de 14,46%, obtido para o ajuste utilizando os parâmetros de interação binária independentes da temperatura utilizando o modelo P&M-UNIQUAC.

Os gráficos de ajuste podem ser visualizados na figura 26, gerados pelo Software Scilab v. 5.5.1:

Figura 26 - Estimativa de parâmetros de interação para o modelo P&M-UNIQUAC para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3)



Fonte: Acervo pessoal

Legenda para a figura 26: \* : Dados experimentais; - : ajuste dos dados experimentais; \* : 31,0% de frutose em massa; \* : 20,7% de frutose em massa; \* : 10,3% de frutose em massa; \* : Etanol+água.

Os altos desvios obtidos neste ajuste refletem na baixa concordância entre o modelo e os dados experimentais. Nenhuma curva experimental está bem representada pelo modelo.

## (ii) Parâmetros dependentes da temperatura:

Foram estimados também os parâmetros de interação considerando estes dependentes da temperatura como na equação 4.3.

Neste ajuste, um total de 12 parâmetros foram estimados. Os resultados estão apresentados a seguir.

Os parâmetros obtidos estão nas tabelas 25 e 26:

Tabela 25 - Parâmetros  $a_{ij}^0$  estimados para o modelo P&M-UNIQUAC

$a_{ij}^0$ (J/mol)	Água	Etanol	Frutose
Água	0	-82,46	4182,32
Etanol	-216,87	0	1760,87
Frutose	7484,46	5148,72	0

Fonte: Acervo pessoal

Tabela 26 - Parâmetros  $a_{ij}^t$  estimados para o modelo P&M-UNIQUAC

$a_{ij}^t$ (J/mol.K)	Água	Etanol	Frutose
Água	0	1,76	-88,68
Etanol	10,19	0	-39,39
Frutose	-65,20	-74,55	0

Fonte: Acervo pessoal

Os ajustes resultaram nos seguintes desvios absolutos médios apresentados na tabela 27:

Tabela 27 - Desvios absolutos médios para a fase vapor obtidos pelo ajuste de 12 parâmetros para o modelo P&M-UNIQUAC: Etanol(1)+água(2) e Etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 10,3%, 20,7% e 31,0% de frutose em massa

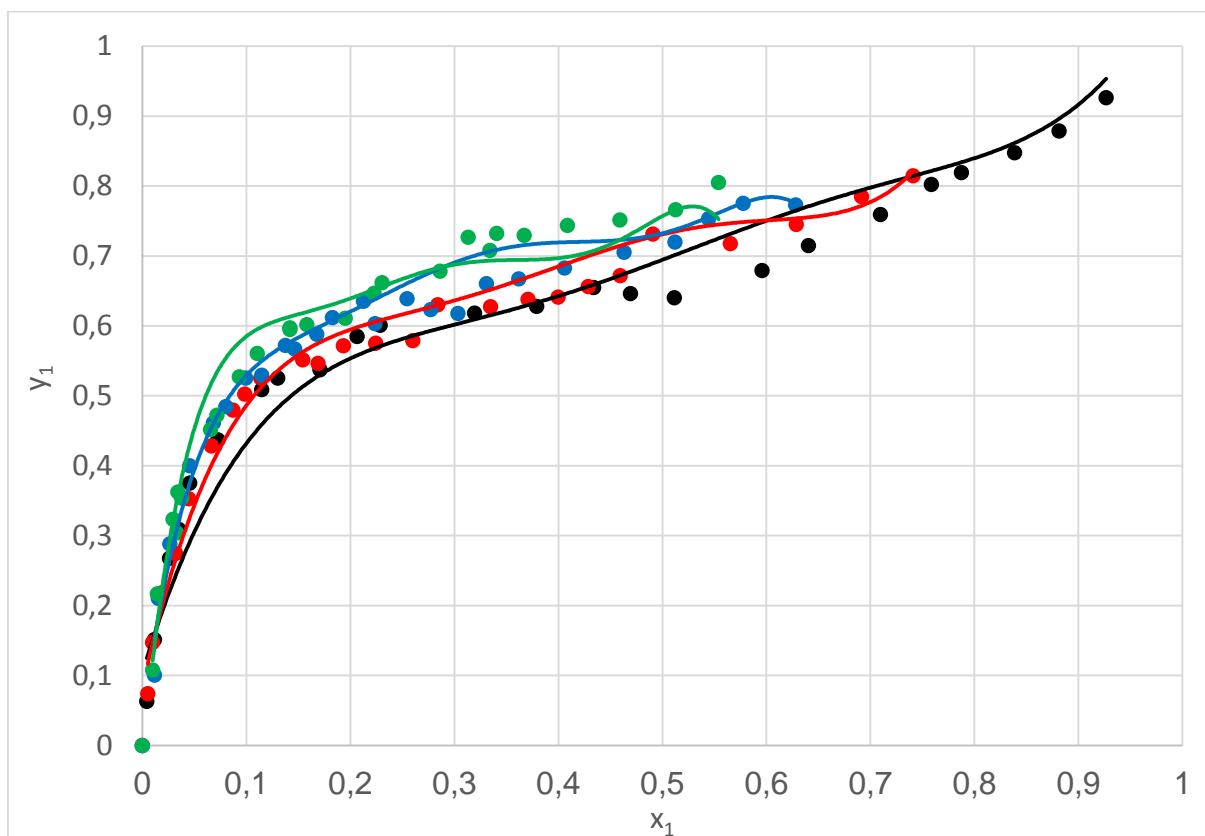
	Etanol(1) + água (2)		10,3% frutose		20,7% frutose		31,0% frutose	
	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$	$y_1$	$y_2$
DMA (%)	5,99	4,71	5,46	3,91	4,93	3,85	5,43	6,10

Fonte: Acervo pessoal

O desvio máximo foi de 6,10%, obtido para o ajuste utilizando os parâmetros de interação binária independentes da temperatura utilizando o modelo P&M-UNIQUAC.

Os gráficos de ajuste podem ser visualizados na figura 27, e foram gerados a partir de resultados obtidos no Scilab v. 5.5.1:

Figura 27 - Estimativa de parâmetros de interação dependentes da temperatura para o modelo P&M-UNIQUAC para os sistemas etanol(1)+água(2) e etanol(1)+água(2)+frutose(3)



Fonte: Acervo pessoal

Legenda para a figura 27: \* : Dados experimentais; - : ajuste dos dados experimentais; \* : 31,0% de frutose em massa; \* : 20,7% de frutose em massa; \* : 10,3% de frutose em massa; \* : Etanol+água.

Boa concordância pode ser visualizada para as curvas de etanol(1)+água(2) e para as curvas de 10,3% e 31,0% de frutose em massa. A curva de 20,7% de frutose em massa é a que apresenta as menores concordâncias, mas ainda assim pequenos desvios são observados.

#### 4.6.5 Comparação entre ajustes de parâmetros para modelos termodinâmicos

O modelo de Wilson apresentou um desvio máximo de 6,91%, e uma boa concordância entre os dados experimentais e o ajuste do modelo. Este foi um modelo capaz de descrever com acurácia os dados experimentais e resulta em boas estimativas quando se trata

de um modelo de baixa complexidade. Quando comparado com o modelo NRTL, cuja diferença se dá pela introdução de um parâmetro  $\alpha_{ij}$ , o modelo de Wilson ainda se mostra superior. Devido a pequena quantidade de dados experimentais, o valor de  $\alpha_{ij}$  foi adotado como 0,30 de acordo com o sugerido pelos autores PRAUSNITZ; LICHTENTALER e AZEVEDO (1999). Introduzir este parâmetro e adotar este valor de 0,30 não favoreceu os ajustes para estes dados, o que fica evidente no aumento do desvio máximo cujo valor atingiu 8,78%. Além disso, o modelo não foi capaz de representar com acurácia os dados de ELV da curva etanol(1)+água(2)+frutose(3) contendo 31,0% em massa de frutose. Dentre estes dois modelos, o modelo de Wilson, embora mais simples matematicamente, é o mais adequado neste caso. ABDERAFI e BOUNAHMIDI (1994) já haviam utilizado dados de ELV de soluções contendo açúcares para ajustar os parâmetros do modelo NRTL e demonstraram que o modelo era pior que as Equações de Estado de Peng-Robson e Lee-Kesler para representar dados de ELV de soluções contendo açúcares, concluindo que o modelo NRTL apresentava desvios consideráveis.

Investigou-se a capacidade do modelo UNIQUAC de representar os dados experimentais. Para isso, foram analisadas duas situações: a primeira, em que os parâmetros de interação binária foram considerados independentes da temperatura, e a segunda, em que os parâmetros de interação foram considerados dependentes desta variável. Para o caso em que os parâmetros foram considerados independentes, um desvio máximo de 9,04% foi atingido, valor superior aos dos modelos de Wilson e NRTL. Apesar de ser considerado um modelo mais complexo, o modelo UNIQUAC resultou em uma diminuição da acurácia na capacidade de representar os dados quando comparado aos modelos Wilson e NRTL. Para os casos em que os parâmetros foram considerados dependentes da temperatura, o desvio máximo observado foi de 8,47%, uma pequena melhora em relação ao ajuste considerando-os independentes da temperatura. Conclui-se então que o modelo UNIQUAC não foi capaz de representar os dados experimentais com a precisão dos outros modelos utilizando a abordagem de ajuste de parâmetros aplicada neste trabalho.

Por último, o modelo P&M-UNIQUAC, uma modificação do modelo UNIQUAC tradicional e adequado para misturas contendo açúcares, foi avaliado. Novamente os parâmetros foram analisados quanto a dependência com relação a temperatura. Dentre todos os ajustes de parâmetros para diferentes modelos, o que resultou nos maiores desvios foi o ajuste do modelo P&M-UNIQUAC com parâmetros de interação independentes da



temperatura, atingindo valores máximos de 14,46%, cujos desvios foram superiores ao modelo Wilson, que é considerado muito mais simples matematicamente. Com o intuito de melhorar este ajuste, fez-se a inserção da dependência da temperatura nos parâmetros de interação binária, o que fez com que o modelo passasse a ser o que apresentou os menores desvios, atingindo um valor máximo de 6,10%. Assim sendo, concluiu-se que o P&M-UNIQUAC foi o modelo com maior capacidade de representar os dados experimentais utilizando a metodologia de estimativa de parâmetros adotada neste trabalho.

Após o ajuste, foram comparados os dados experimentais com os modelos A-UNIFAC, S-UNIFAC e mS-UNIFAC, utilizando para estes modelos UNIFAC modificados parâmetros já disponíveis na literatura, para verificar se o ajuste promoveu alguma melhora na representação dos dados experimentais.

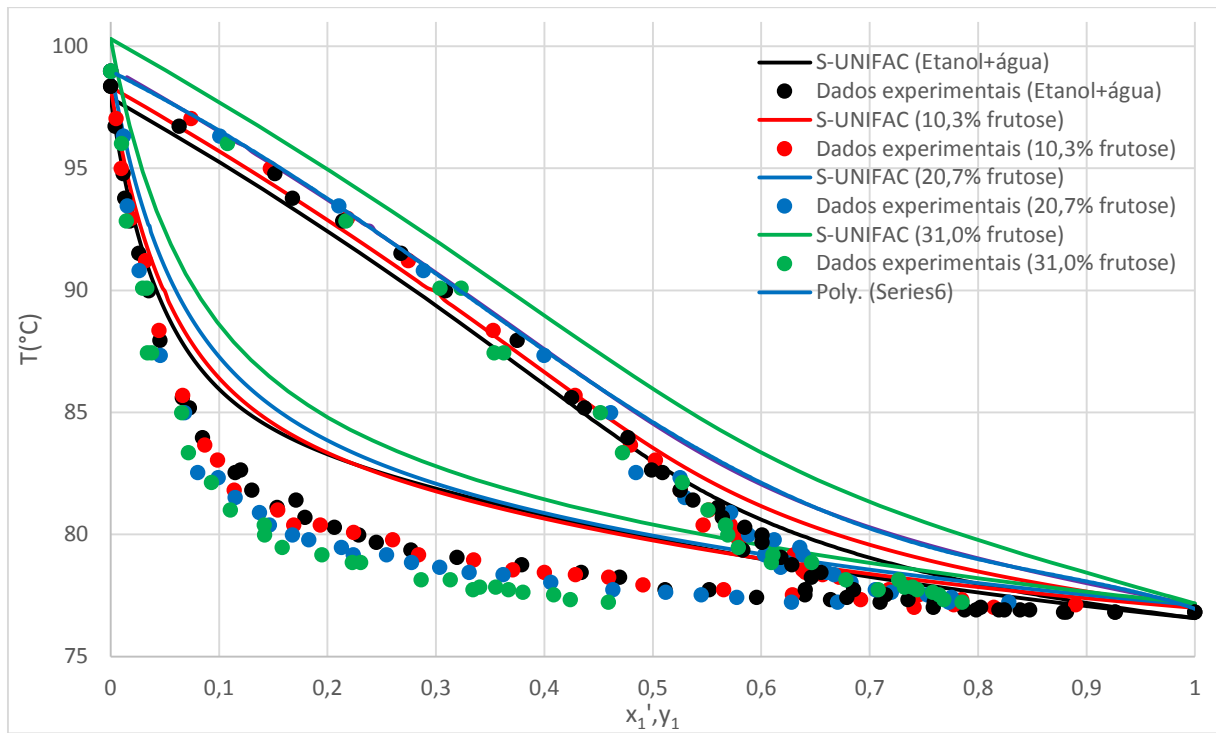
#### **4.7 Comparação entre modelos termodinâmicos de UNIFACs modificados**

Os modelos UNIFACs modificados foram calculados seguindo o equacionamento descrito pelos autores de cada um deles. Foram calculados o ELV do binário água e etanol, e dos ternários contendo frutose com fração mássica de 10,3%, 20,7% e 31,0%, assim como obtido experimentalmente para efeitos de comparação.

##### **4.7.1 S-UNIFAC**

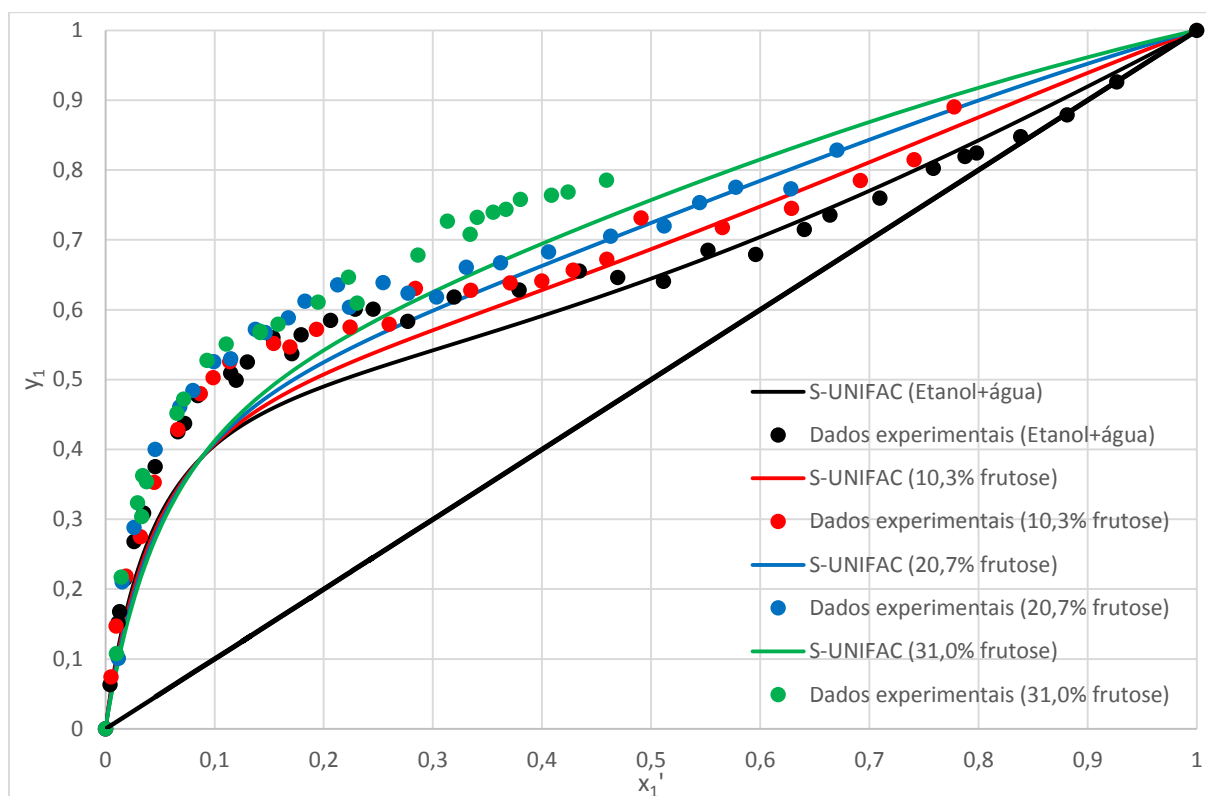
O modelo S-UNIFAC, juntamente com os dados experimentais do sistema etanol (1) + água (2) + frutose (3), podem ser observados na figura 28 e 29:

Figura 28 - Comparativo entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais (T-x,y) à Pressão média de 704,9 mmHg



Fonte: Acervo pessoal

Figura 29 - Comparativo entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais (x-y) à Pressão média de 704,9 mmHg

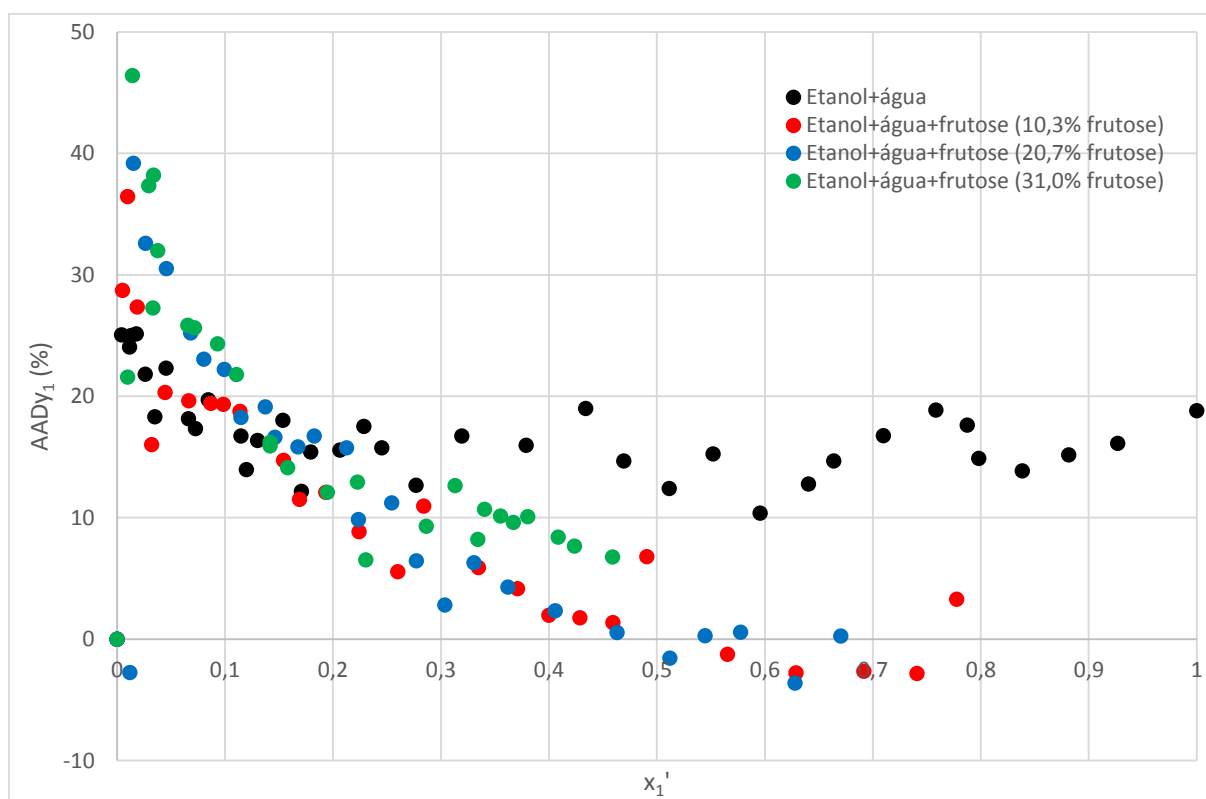


Fonte: Acervo pessoal

O modelo S-UNIFAC apresentou uma tendência de aumentar a temperatura de ebulição da solução com o aumento da fração de frutose presente na mistura, comportamento que não foi observado experimentalmente, ocorrendo de fato o inverso, ou seja, a diminuição da temperatura de equilíbrio com o aumento de frutose.

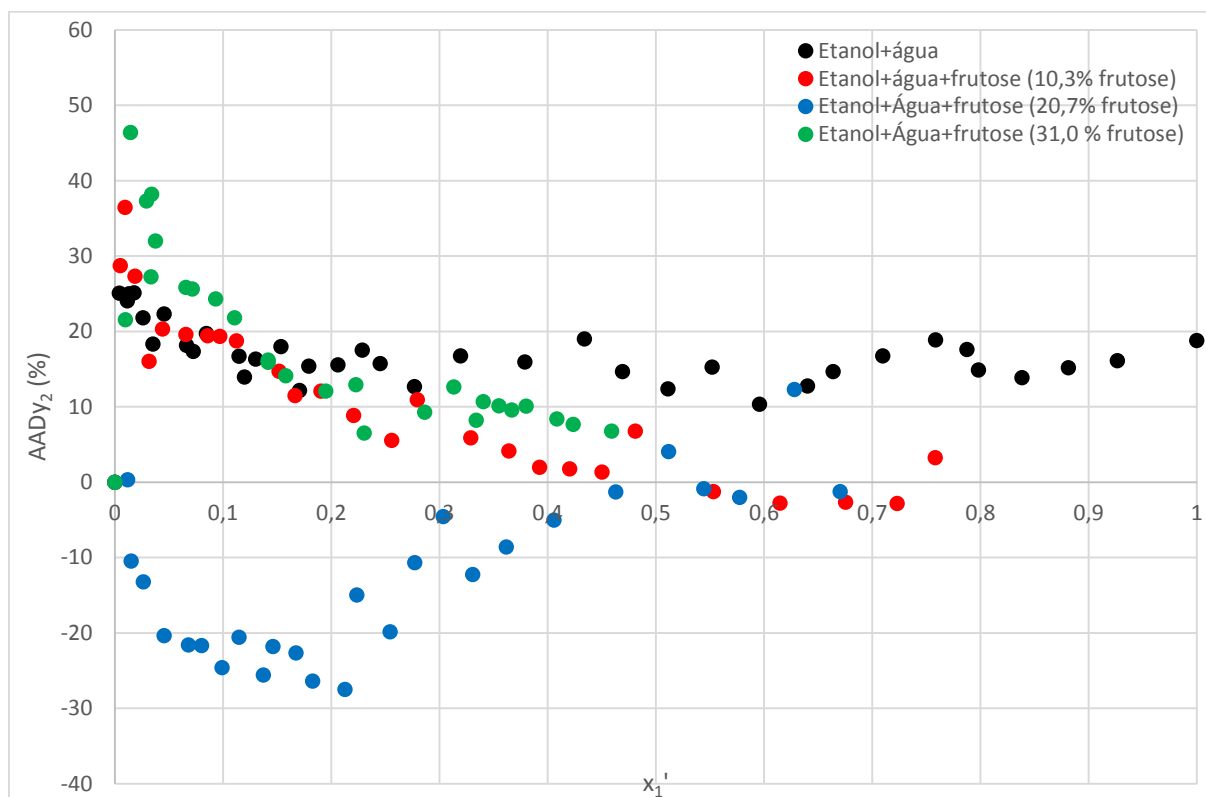
Os desvios entre o modelo e os dados experimentais foram calculados para a composição do vapor e a temperatura e estão apresentados nas tabelas 28 e 29.

A dispersão dos desvios em função da composição em base livre de frutose para o modelo S-UNIFAC estão apresentados nas figuras 30 para a composição de etanol na fase vapor, 31 para a composição de água na fase vapor e 32 para a temperatura:

Figura 30 - Dispersão dos desvios entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais ( $y_1$ )

Fonte: Acervo pessoal

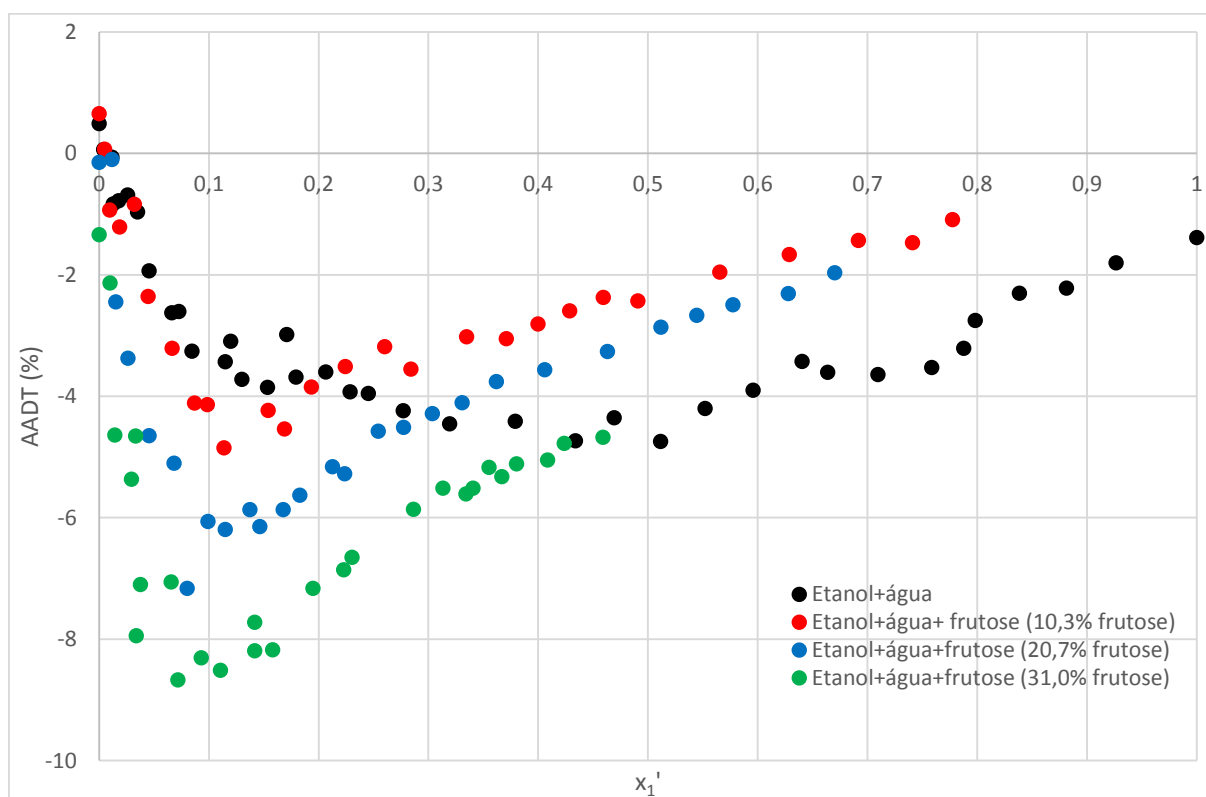
Nota-se um desvio maior para frações menores de etanol e para frações mássicas maiores de frutose, e que o desvio diminui a medida que a fração de etanol aumenta. O modelo apresenta um desvio tendencioso em relação aos dados experimentais.

Figura 31 - Dispersão dos desvios entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais ( $y_2$ )

Fonte: Acervo pessoal

Para a composição de água na fase vapor, nota-se o mesmo comportamento descrito para a composição de etanol, exceto para a fração mássica de 20,7% de frutose, que possui desvio negativo em relação aos dados experimentais e está mais distante do eixo  $x$ . O modelo é tendencioso e os desvios são maiores para a fração mássica de frutose igual a 20,7%.

Figura 32 - Dispersão dos desvios entre modelo S-UNIFAC e dados experimentais (T)



Fonte: Acervo pessoal

Já o gráfico de dispersão do desvio da temperatura mostra que o modelo possui desvio negativo em relação aos dados experimentais, e que os desvios aumentam com o aumento da fração mássica de frutose.

Observaram-se grandes valores de desvios entre o modelo e os dados experimentais, atingindo o máximo de 21,74%. Estes grandes desvios podem ser explicados com base no que foi assumido no desenvolvimento do modelo.

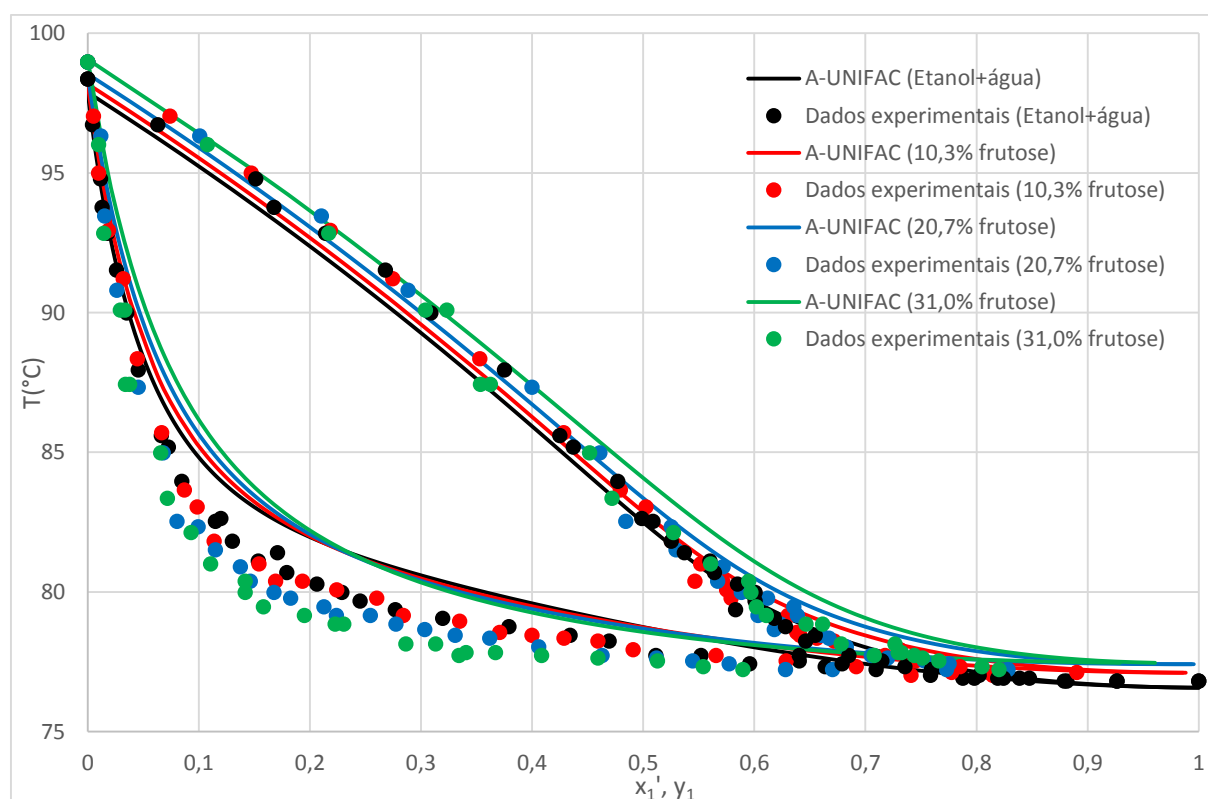
Segundo os autores, assumiu-se a frutose como sendo composta por 75% de  $\beta$ -piranose e 25% de  $\beta$ -furanose, composição aproximada de tautômeros formados quando presente em água, mas quando etanol está presente na solução, essa proporção se altera para aproximadamente 40% de  $\beta$ -piranose e 60% de  $\beta$ -furanose (FLOOD; JOHNS; WHITE, 1996). Tal discrepância pode ter sido favorecida pela diferença observada entre os dados experimentais e o que foi calculado pelo modelo. Ainda segundo os autores, durante a estimativa dos parâmetros de interação, apenas dados de ELL foram utilizados na faixa de temperatura entre -

30°C a 60°C, nenhum dado experimental do ELV foi utilizado nestas estimativas. Assim sendo, no cálculo de ELV está sendo feita uma extrapolação dos parâmetros obtidos através de dados de ELL para o cálculo do ELV em faixas de temperatura diferentes daquelas em que os parâmetros foram obtidos. Estes dois passos adotados no desenvolvimento do modelo fazem com que os valores obtidos através do cálculo do modelo se distanciem dos dados experimentais obtidos, por isso o modelo S-UNIFAC não é um modelo adequado para o cálculo de ELV do sistema etanol+água+frutose.

#### 4.7.2 A-UNIFAC

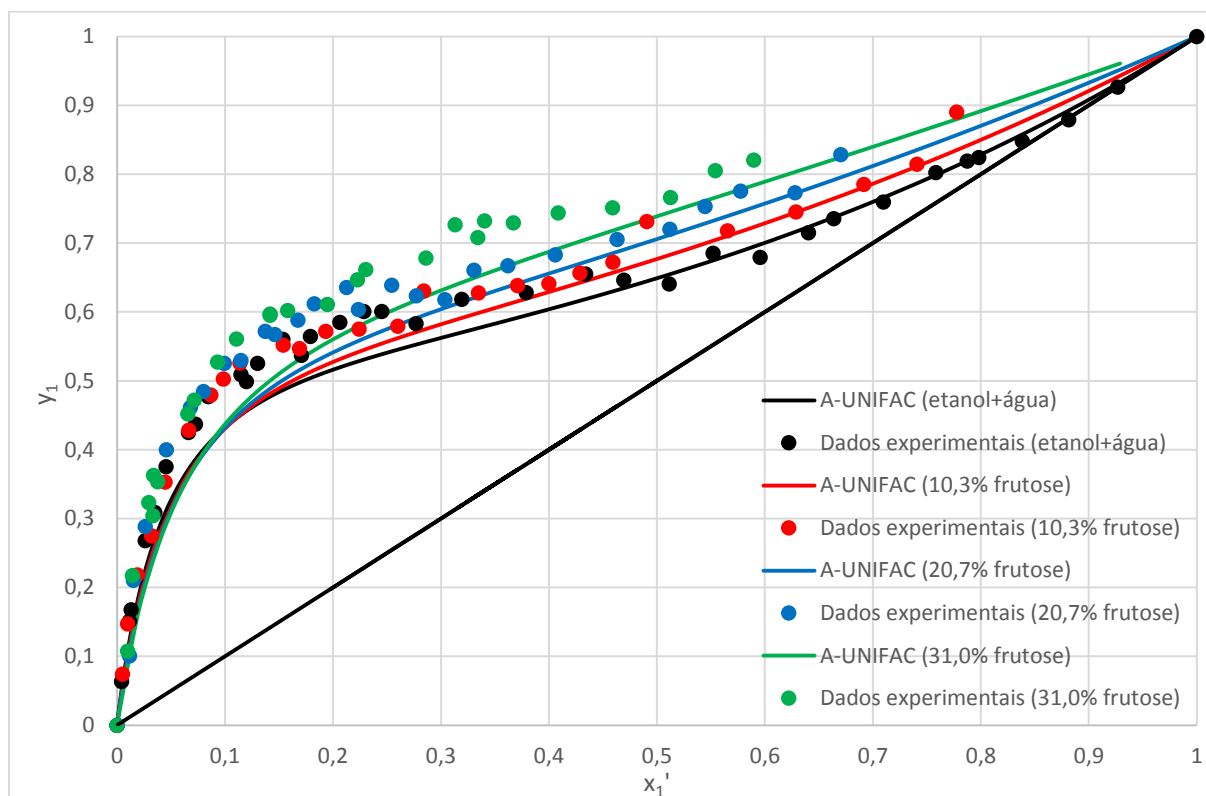
O modelo A-UNIFAC, juntamente com os dados experimentais, podem ser observados na figura 33 e 34:

Figura 33 - Comparativo entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais (T-x,y) à Pressão média de 704,9 mmHg



Fonte: Acervo pessoal

Figura 34 - Comparativo entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais (x-y) à Pressão média de 704,9 mmHg

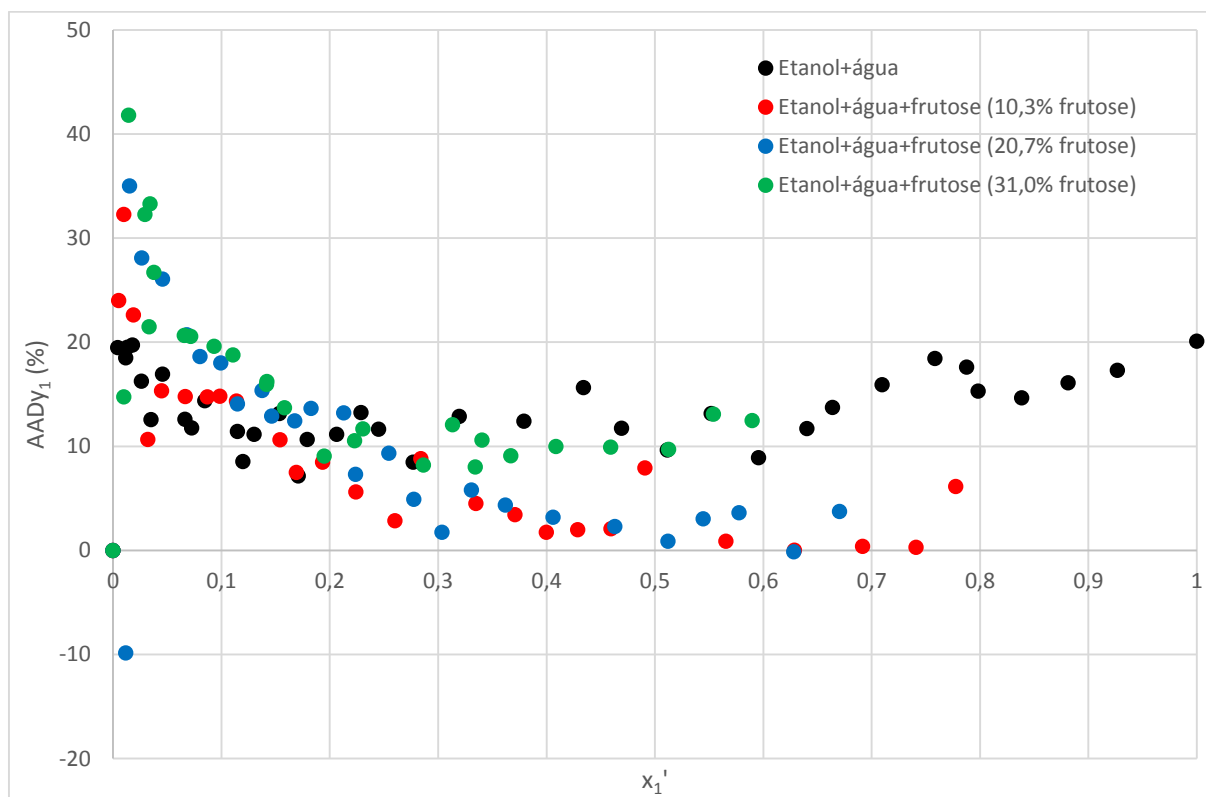


Fonte: Acervo pessoal

O modelo A-UNIFAC apresentou uma tendência de aumentar a temperatura de ebulição da solução com o aumento da fração de frutose presente na mistura, comportamento que não foi observado experimentalmente, ocorrendo de fato o inverso, ou seja, a diminuição da temperatura de equilíbrio com o aumento de frutose.

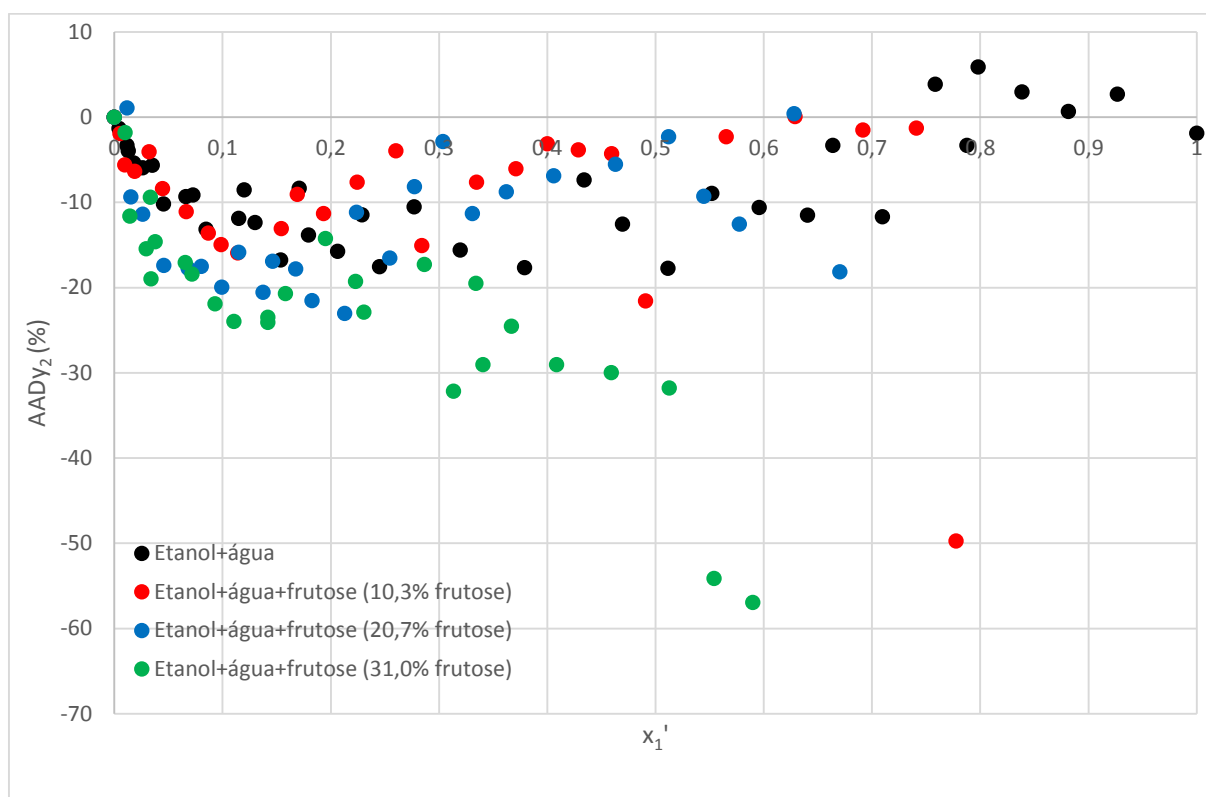
A dispersão dos desvios em função da composição em base livre de frutose para o modelo A-UNIFAC estão apresentados nas figuras 35 para a composição de etanol na fase vapor, 36 para a composição de água na fase vapor e 37 para a temperatura:



Figura 35 - Dispersão dos desvios entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais ( $y_1$ )

Fonte: Acervo pessoal

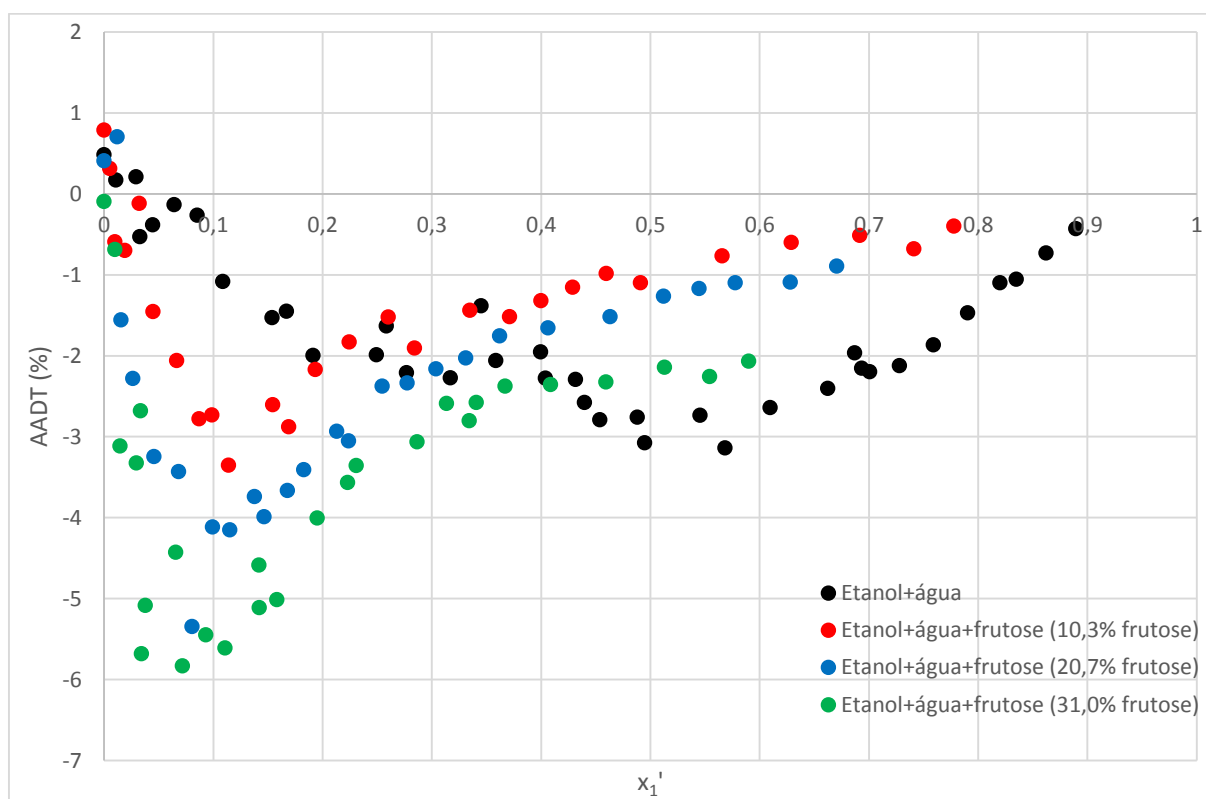
Nota-se um desvio maior para frações menores de etanol e para frações maiores de frutose, e que o desvio diminui a medida que a concentração de etanol aumenta. O modelo apresenta um desvio tendencioso em relação aos dados experimentais.

Figura 36 - Dispersão dos desvios entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais ( $y_2$ )

Fonte: Acervo pessoal

Nota-se pela figura 36 grandes desvios entre o modelo e os dados experimentais, atingindo desvios maiores que 50% para frações mássicas de 31,0% de frutose em massa.

Figura 37 - Dispersão dos desvios entre modelo A-UNIFAC e dados experimentais (T)



Fonte: Acervo pessoal

Já o gráfico de dispersão do desvio da temperatura mostra que o modelo possui desvio negativo em relação aos dados experimentais, e que os desvios aumentam com o aumento da fração mássica de frutose.

Os desvios observados entre o modelo e os dados experimentais podem ser justificados com base nos parâmetros estimados durante o desenvolvimento do modelo. Segundo os autores, os parâmetros  $\epsilon/k$  e  $\kappa_{OH}$ , que levam em consideração os efeitos de associação na mistura, foram estimados utilizando dados de equilíbrio de misturas binárias contendo alcóois, água e alcanos, sem considerar qualquer dado de equilíbrio que contenha açúcares. Além disso, o terceiro parâmetro que considera os efeitos de associação foi estimado baseado no coeficiente osmótico em soluções binárias aquosas contendo açúcares. No caso da frutose, como não haviam dados de coeficiente osmótico disponíveis, utilizaram-se os dados de equilíbrio da glicose, e considerou-se o valor deste parâmetro estimado como sendo igual para

a glicose e para a frutose. Assim sendo, a parte do modelo que calcula os efeitos de associação foi totalmente calculada sem considerar quaisquer dados contendo frutose, o que explica em parte a discrepância apresentada entre os dados experimentais e o modelo.

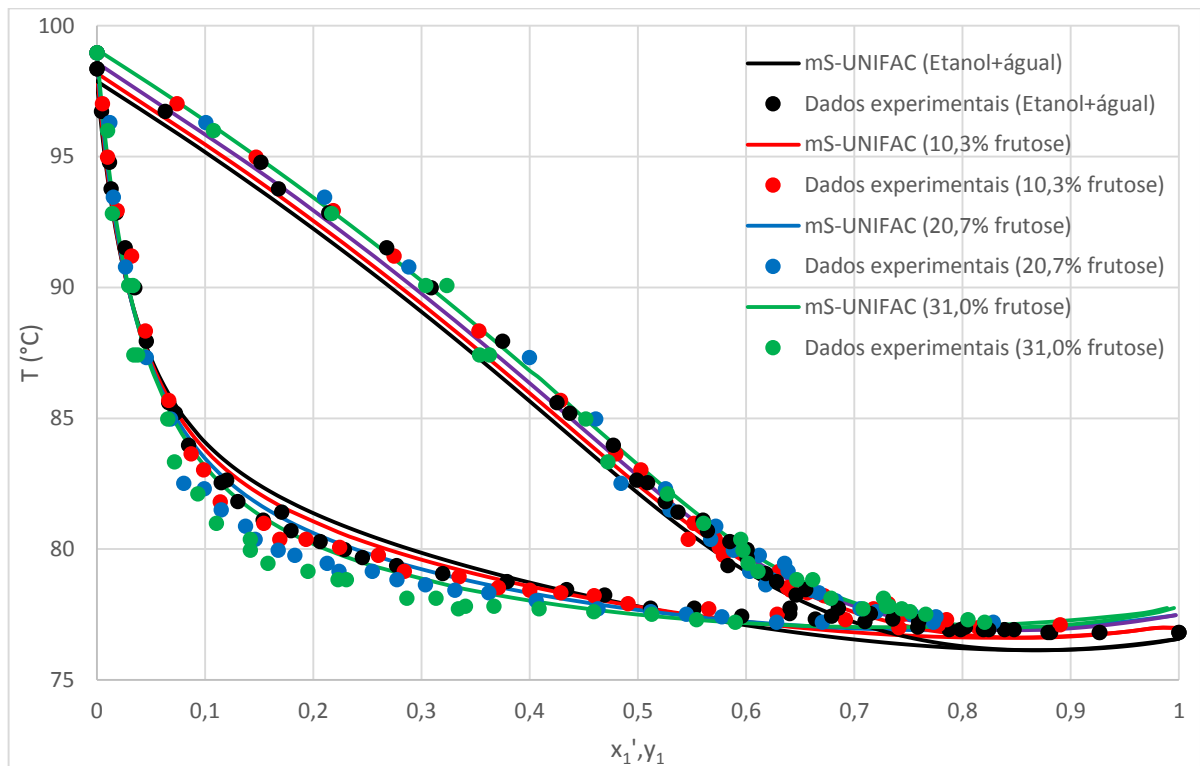
Ainda segundo os autores, os parâmetros entre os grupos já existentes foram obtidos de trabalhos anteriores, que foram estimados a partir de dados de ELL, ELV e coeficiente de atividade na diluição infinita de sistemas contendo alcóois, água e alcanos. Já os parâmetros de interação para os novos grupos criados neste modelo foram estimados baseados em dados de pressão de vapor, temperatura de fusão, temperatura de ebulição e atividade aquosa de sistemas contendo diferentes açúcares. Para sistemas contendo frutose, apenas dados de solubilidade em metanol e etanol na faixa de 25-60°C e em *tert*-pentanol na faixa de 30-90°C foram utilizados nessas estimativas. Novamente, um número de dados insuficientes contendo frutose foram utilizados nas estimativas dos parâmetros.

Com base no exposto anteriormente acerca do desenvolvimento do modelo, e pelos perfis de dispersão da composição da fase vapor e da temperatura apresentados nas figuras 35, 36 e 37, conclui-se que o modelo A-UNIFAC não é adequado para representar os dados experimentais.

#### **4.7.3 mS-UNIFAC**

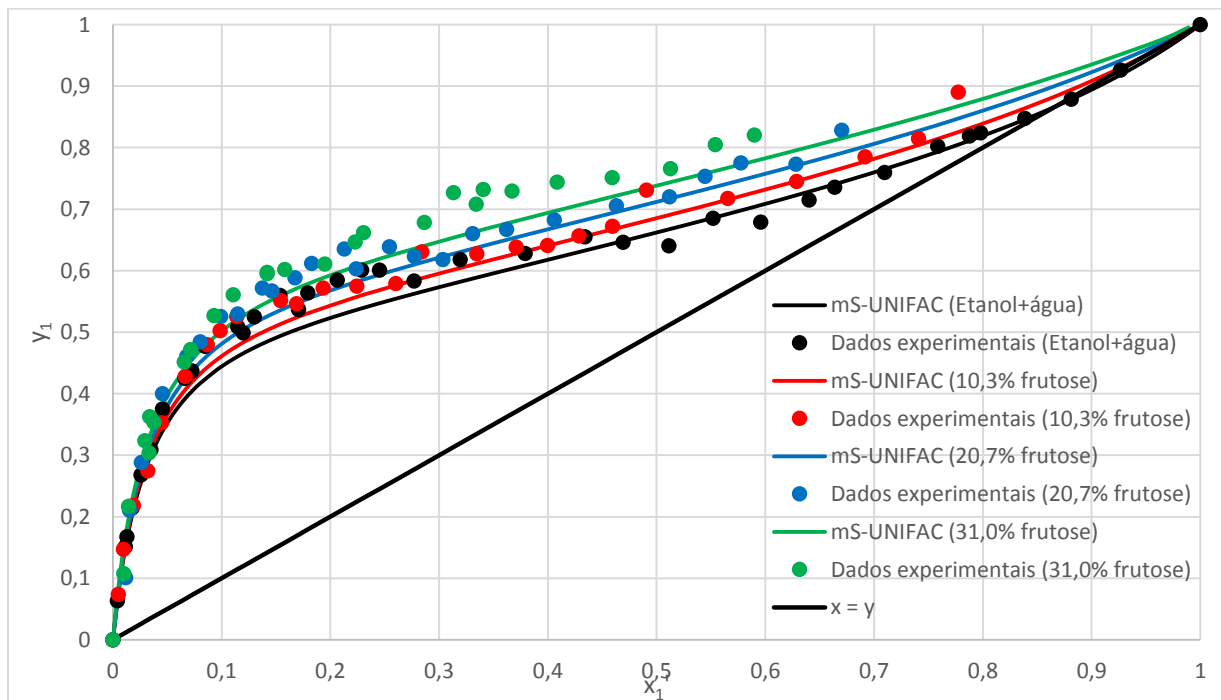
O modelo mS-UNIFAC, juntamente com os dados experimentais, podem ser observados na figura 38 e 39:

Figura 38 - Comparativo entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais (T-x,y)



Fonte: Acervo pessoal

Figura 39 - Comparativo entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais (x-y)

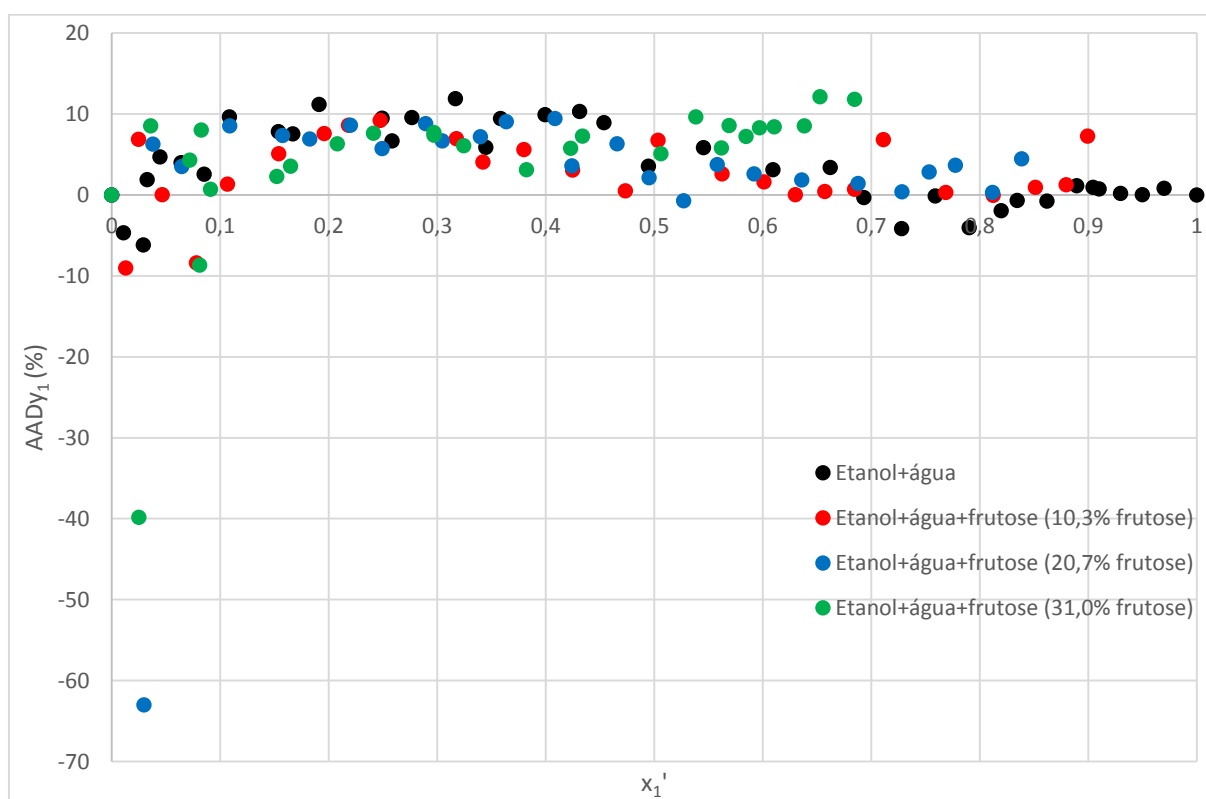


Fonte: Acervo pessoal

O modelo mS-UNIFAC, ao contrário dos modelos S-UNIFAC e A-UNIFAC, apresentou uma tendência de diminuir a temperatura de ebulição da solução com o aumento da fração de frutose presente na mistura, comportamento que foi observado experimentalmente.

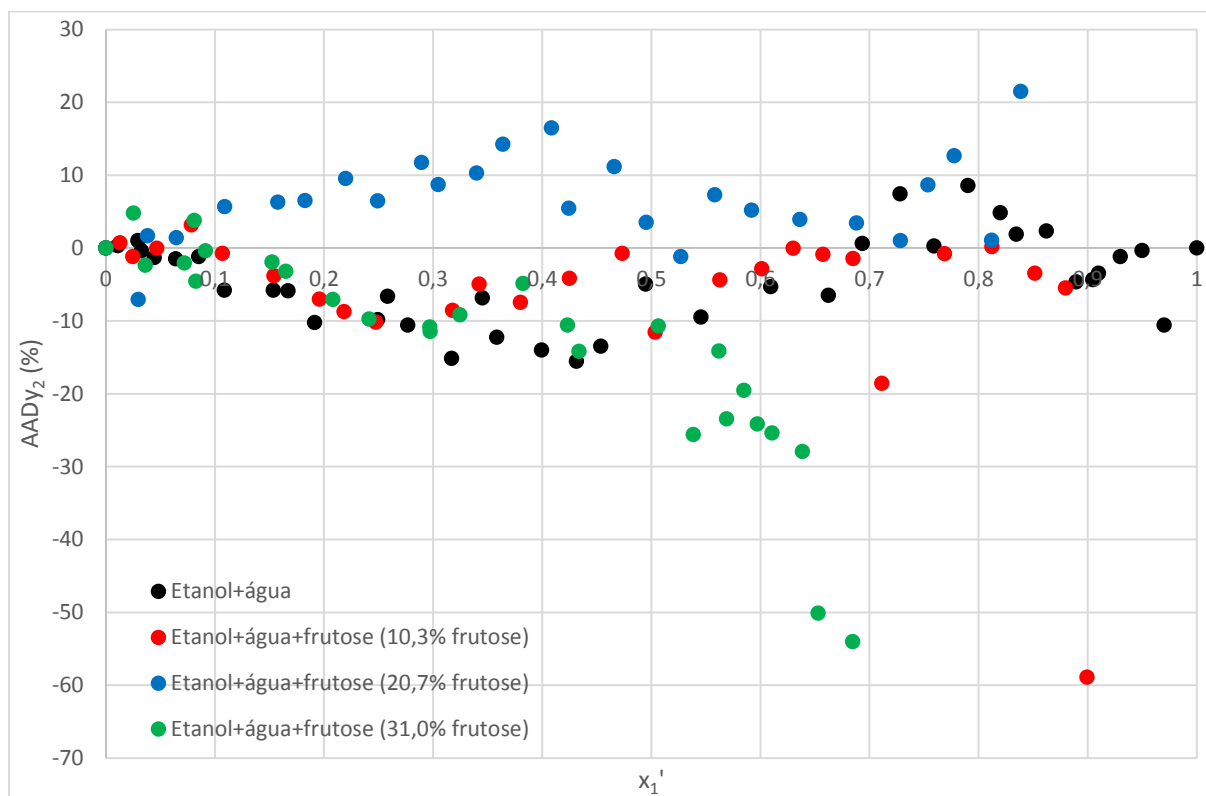
A dispersão dos desvios em função da composição em base livre de frutose para o modelo mS-UNIFAC estão apresentados nas figuras 40 para a composição de etanol na fase vapor, 41 para a composição de água na fase vapor e 42 para a temperatura:

Figura 40 - Dispersão dos desvios entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais ( $y_1$ )



Fonte: Acervo pessoal

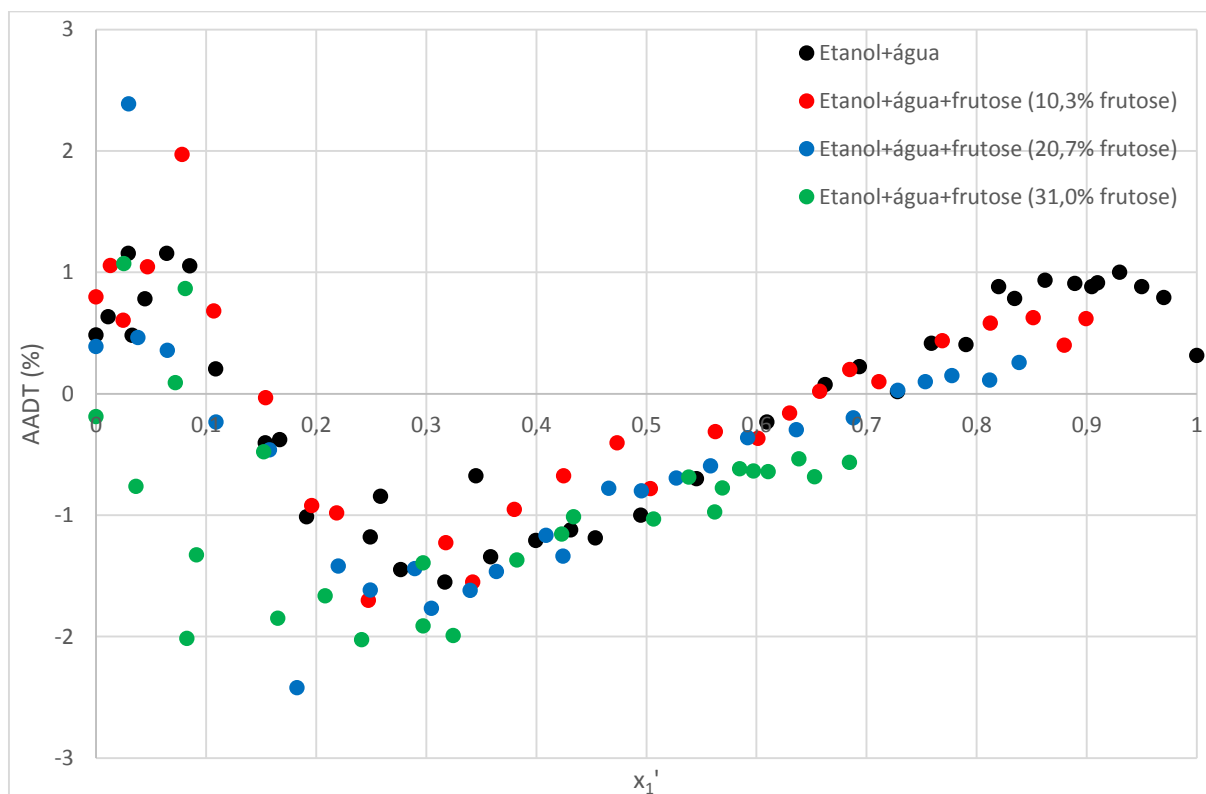
Pela figura 40 nota-se que os desvios estão melhor distribuídos em torno do eixo  $x$ , em comparação com os modelos anteriores, e excetuando-se alguns pontos, a maioria se encontra na faixa de erro menor que 10%, sendo o melhor modelo dentre os testados neste trabalho.

Figura 41 - Dispersão dos desvios entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais ( $y_2$ )

Fonte: Acervo pessoal

Pela figura 41 nota-se que os perfis dos desvios da maioria dos pontos se encontram na faixa máxima de 40%, o que embora alto, ainda mantém o modelo como o melhor testado nesse trabalho.

Figura 42 - Dispersão dos desvios entre modelo mS-UNIFAC e dados experimentais (T)



Fonte: Acervo pessoal

Nota-se pela figura 42 que os desvios possuem uma tendência oscilatória, e que os erros máximos são de 3,0% para todos os pontos.

Observaram-se valores máximos de desvios de 14,45% entre o modelo e os dados experimentais. Estes desvios podem ser explicados com base no que foi assumido e o tipo de dados que foram assumidos e utilizados no desenvolvimento do modelo.

Primeiro, segundo os autores, assumiu-se a frutose como sendo composta por 75% de  $\beta$ -piranose e 25% de  $\beta$ -furanose, composição de tautômeros formados quando presente em água à 30°C, mas quando etanol está presente na solução, essa proporção se altera para aproximadamente 40% de  $\beta$ -piranose e 60% de  $\beta$ -furanose. Tal discrepância pode ter favorecido na diferença observada entre os dados experimentais e o que foi calculado pelo modelo. Ainda segundo os autores, para os grupos já existentes em trabalhos anteriores, os parâmetros de interação foram obtidos de KIKIC et al (1980), que utilizaram dados de ELL, ELV e  $H^E$  nas estimativas. Já para os parâmetros de interação para os novos grupos introduzidos no modelo,



foram utilizados dados de solubilidade de açúcares na faixa de temperatura entre 20°C a 98°C para diferentes solventes, mas nenhum dado experimental de ELV ou de sistemas contendo frutose foram utilizados nestas estimativas. Assim sendo, no cálculo de ELV está sendo feita uma extrapolação dos parâmetros obtidos através de dados de solubilidade. Estes passos adotados no desenvolvimento do modelo fazem com que os valores obtidos através do cálculo do modelo se distanciem dos dados experimentais obtidos, por isso o modelo mS-UNIFAC não é um modelo adequado para o cálculo de ELV do sistema etanol+água+frutose.

Apesar de não ser adequado, o modelo mS-UNIFAC foi o que melhor descreveu os dados experimentais dentre os 3 testados, além de apresentar o modelo menos tendencioso, sendo o único modelo UNIFAC modificado testado que apresentou as mesmas tendências de comportamento que os dados experimentais.

#### **4.7.4 Desvio entre modelos e dados experimentais**

Os desvios absolutos médios foram calculados conforme a equação 3.3 e 3.6. As variáveis utilizadas para quantificar os desvios foram a fração molar de etanol e de água na fase vapor e a temperatura. Para calcular a fração molar do vapor nos modelos, foi fixada a composição da fase líquida, e variou-se a temperatura, mantendo o somatório da composição da fase vapor igual a unidade (1,0). Para as modelagens, a ferramenta Solver do MS Excel 2013 foi utilizada. Os desvios de cada modelo UNIFAC modificado, e dos ajustes de parâmetros dos modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC e P&M-UNIQUAC estão nas tabelas 28 e 29:

Tabela 28- Desvio absoluto médio, em porcentagem, entre os modelos e os dados experimentais para composição da fase vapor do sistema etanol(1)+água(2)+frutose(3)

	Água e etanol		Frutose (10,3%)		Frutose (20,7%)		Frutose (31,0%)	
	DMA <sub>y2</sub>	DMA <sub>y1</sub>	DMA <sub>y2</sub>	DMA <sub>y1</sub>	DMA <sub>y2</sub>	DMA <sub>y1</sub>	DMA <sub>y2</sub>	DMA <sub>y1</sub>
Modelos UNIFAC								
S-UNIFAC	12,68	17,18	11,47	11,71	13,63	12,62	21,74	18,14
A-UNIFAC	30,32	13,89	9,35	9,12	12,45	11,10	18,13	16,55
mS- UNIFAC	5,79	4,71	6,52	4,04	7,40	7,12	14,45	8,18
Ajuste de parâmetros								
WILSON	6,43	6,24	3,08	4,70	3,14	6,91	4,37	5,83
NRTL	6,32	5,44	5,02	4,56	8,16	7,08	8,46	8,78
UNIQU.	9,04	7,40	7,92	6,53	5,08	7,25	3,94	7,44
UNIQU. (T)	8,47	8,65	7,37	5,39	4,90	5,78	3,52	4,66
P&M-UNIQU	8,60	14,46	4,20	12,75	3,97	12,10	6,00	8,82
P&M-UNIQU (T)	4,71	5,99	3,91	5,46	3,85	4,93	6,10	5,43

Fonte: Acervo pessoal

Legenda para a tabela 28: UNIQU. (T) e P&M-UNIQU (T) se referem aos modelos UNIQUAC e P&M-UNIQUAC cujos parâmetros foram considerados dependentes da temperatura.

Tabela 29- Desvio, em porcentagem, da temperatura entre os modelos e os dados experimentais

	Etanol+água	Frutose (10,3%)	Frutose (20,7%)	Frutose (31,0%)
	DMAT	DMAT	DMAT	DMAT
S-UNIFAC	2,96	2,56	4,06	6,04
A-UNIFAC	1,71	1,42	2,51	3,41
mS-UNIFAC	0,78	0,71	0,85	1,05

Fonte: Acervo pessoal

Observa-se que dentre os modelos UNIFAC, o mS-UNIFAC foi o que melhor representou os dados experimentais, com desvio máximo de 14,45% para a água e 7,12% para o etanol na fase vapor, enquanto que o A-UNIFAC foi o modelo que apresentou os maiores desvios dentre os testados, apresentando um erro máximo de 30,32% para a água e 16,55% para o etanol para a fase vapor. Quando se analisam os desvios em relação a temperatura, o modelo S-UNIFAC foi o que apresentou os maiores desvios com valores máximos de 6,04%, enquanto o modelo mS-UNIFAC continuou sendo o modelo com os menores desvios, com valores menores ou muito próximos de 1,0%.

O modelo mS-UNIFAC é o mais recente dentre os UNIFACs modificados testados e o que se baseou em maior quantidade de dados experimentais para estimar seus respectivos parâmetros, o que explica o fato deste modelo ter sido o melhor dentre os apresentados neste trabalho.

O ajuste do modelo P&M-UNIQUAC resultou em um erro máximo de 6,10% para a água e 5,99% para o etanol, apresentando, em geral, erros menores que o mS-UNIFAC.

Em relação aos ajustes, o modelo P&M-UNIQUAC foi o que apresentou os menores desvios dentre todos os modelos testados. Ressalta-se também os baixos valores obtidos utilizando o modelo de Wilson e NRTL, que devido a simplicidade matemática se fazem viáveis. Em geral, os modelos cujos parâmetros foram ajustados neste trabalho resultaram em desvios menores que os modelos UNIFAC modificados. Os menores desvios obtidos através do ajuste evidenciam a necessidade de se utilizar dados de ELV contendo frutose nas estimativas de parâmetros de interação dos modelos termodinâmicos, a fim de obter modelos que melhor descrevam estes tipos de sistemas.

## 5 CONCLUSÕES

A metodologia se mostrou adequado para a aquisição de dados de ELV, visto que foi capaz de reproduzir os dados do binário água e etanol e que os mesmos se encontravam próximos ao esperado na literatura. Além disso, a qualidade dos dados foi testada através do teste de consistência termodinâmica (Teste Global de Área), sendo considerados termodinamicamente consistente.

Nenhum acúmulo de frutose foi observado ao longo do equipamento, cuja fase líquida foi mantida em constante agitação, o que auxiliou na dissolução da frutose no solvente misto. Além disso, nenhuma frutose foi encontrada na fase de vapor condensado.

A frutose favoreceu o enriquecimento de etanol na fase vapor, sendo que, quanto maior a sua fração no meio, maior era a fração de etanol presente na fase vapor. Além disso, a frutose diminuiu a temperatura de ebulição da mistura etanol+água quando comparado com os solventes sem sua presença. A frutose possui afinidade pela água, e não se dissolve facilmente em etanol, sendo esse fato, uma possível explicação para o enriquecimento de etanol na fase vapor e a queda na temperatura, visto que etanol tem temperatura de ebulição menor que a água.

Dentre os modelos avaliados da literatura, o modelo mS-UNIFAC foi o que apresentou os menores desvios em relação aos experimentais, além de ser o modelo menos tendencioso, sendo o modelo avaliado mais adequado para se utilizar quando se deseja realizar cálculos de ELV envolvendo frutose.

O ajuste dos parâmetros dependentes da temperatura para o modelo P&M-UNIQUAC utilizando os dados de ELV obtidos nesse trabalho provocaram uma melhoria na representação dos dados por um modelo de coeficiente de atividade, o que evidencia a necessidade de se determinar dados de ELV de sistemas contendo frutose em solventes mistos.

## 6 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Utilizar um controlador de pressão do sistema para ter-se maior precisão nessa variável, visto que o sistema aberto a pressão ambiente pode sofrer alterações bruscas no decorrer do tempo de ensaio experimental e ocasionar em um aumento dos erros nos dados experimentais. Controlar a pressão torna o sistema menos suscetível a variações climáticas locais.

Adquirir dados experimentais de outros sistemas contendo diferentes açúcares devido a falta de informações sobre estes sistemas e para efeitos comparativos dos dados obtidos neste trabalho. Aumentar a base de dados destes sistemas se faz necessário visto que os modelos disponíveis atualmente mostraram-se inadequados na predição do ELV quando o sistema contém frutose.

Utilizar os dados experimentais de ELV de sistemas contendo açúcares para realizar os ajustes de parâmetros de interação binária para melhorar a descrição destes sistemas pelos modelos.

Analisar a viabilidade econômica do processo de produção de frutose proposto neste trabalho através de modelagem de uma coluna de destilação e reciclo do produto produzido no topo da coluna utilizando os dados de ELV obtidos neste trabalho.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDARAFI, S.; BOUNAHMIDI, T. Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose and water components, **Fluid Phase Equilibria**, v. 93, 337-351, 1994.

ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. **Canais Abiquim**. 2012. Disponível em: <[http://canais.abiquim.org.br/braz\\_new/](http://canais.abiquim.org.br/braz_new/)>. Acessado em janeiro de 2016.

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, 1975.

ALICEWEB, Análise das Informações de Comércio Exterior. **Importações e Exportações**. Disponível em <[www.aliceweb2.mdic.gov.br](http://www.aliceweb2.mdic.gov.br)>. 2013. Acessado em Janeiro de 2016.

ALVAREZ et al., Parametes estimation for VLE calculation by global minimization: the genetic algorithm, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, no.2 ,409-418, 2008.

AMORIM, J. A. **Obtenção de Propriedades Físico-Químicas de Misturas de Hidrocarbonetos em Baixa e Alta Pressão Visando a Caracterização e a Modelagem**. 2007. 150 f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, UFRN, Natal – RN, Brasil. 2007.

ANGYAL, S. J.; BETHELL, G. S., Conformational analysis in carbohydrate chemistry. III. The <sup>13</sup>C N.M.R. spectra of the hexuloses, **Australian Journal of Chemistry**, v. 29, 1249—265, 1976.

BHOSALE, S. H.; RAO, M. B.; DESHPANDE, V. V. Molecular and Industrial Aspects of Glucose Isomerase. **Microbiological Reviews**, v. 60, N.2, p. 280–300, 1996.

BONDI, A.; Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. **Wiley**, New York, 1968.

BRINKMAN, N. D.; TAO, L. C.; WEBER, J. H., A study of the effect of optimization function and calculated parameters of Wilson equation, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 52. 397-404, 1974

BUCHOLZ, K. ; SEIBEL, J. Industrial carbohydrate biotransformations. **Carbohydrate Research**. v. 343, p. 1966–1979. 2008.

CATTÉ, M. et al. Excess properties and solid-liquid equilibria for aqueous solutions of sugars using a UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 96, 33-50, 1994.

CATTÉ, M.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B., A Physical Chemical UNIFAC model for Aqueous Solutions of Sugars. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, 1-25, 1995.

CHIAVONNE-FILHO, O. **Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1)Vapor-Liquid Equilibria, (2) Salt Solubility**. 1993. Ph.D. Thesis. Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Højskole. Lyngby/Denmark, 1993.

CHRISTOV, M; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). **Fluid Phase Equilibria**, v.202, n. 01, p. 153-218, 2002.

COCKMAN, M.; KLUBER, D. G.; OSWALD, A. S.; WILSON, L. The Mutarotation of Fructose and the Invertase Hydrolysis of Sucrose, *Journal of Carbohydrate Chemistry*, v. 6, 181-201, 1987.

CRESTANI et al. Fructose solubility in mixed (ethanol+water) solvent: experimental data and comparison among different thermodynamic models, **Journal of chemical engineering data**, v. 58, 3039-3045, 2013.

DALLOS, A., ORSZAG, I., RATKOVIC, F., liquid-liquid and vapor-liquid equilibrium data and calculations for the system aniline+water in the presence of NaCl, NaI, NH<sub>4</sub>Cl and NH<sub>4</sub>I, **Fluid Phase Equilibria**, v. 11, 91-102, 1983.

FERREIRA, O. ; BRIGNOLE, E. A. ; MACEDO, E. A. Phase Equilibria in Sugar Solutions Using the A-UNIFAC Model., **Ind. Eng. Chem. Res.**, 42, 6212-6222, 2003.

FLOODS, A. E.; JOHNS, M. R.; WHITE, E. T.; Mutarotation of D-fructose in aqueous-ethanolic solutions and its influence on crystallization, **Carbohydrate Research**, v. 288, 45-56, 1996.

FREDENSLUND, A. A. ; JONES, R. L. ; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p.1086-1099, 1975.

FREDENSLUND, Aa. ; GMEHLING, J. ; RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC**, Elsevier, Amsterdam. 1977a.

FREDENSLUND, Aa. et al. Computerized Design of Multicomponent Distillation Columns using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculation of Activity Coefficients, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 16, p. 450-462, 1977b.

GAU, C.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling, **Fluid Phase Equilibria**, v. 168, p. 1-18, 2000.

GMEHLING, J. et al., **Vapor-Liquid Equilibrium data collection, Aqueous-Organic systems (supplement 1)**, Chemistry Data Series, Vol. 1, Part 1a, 1977.

GMEHLING, J., Onken, U., Arlt, W., **Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection: Parts 1-8**, Frankfurt: DECHEMA Chemistry Data Series, 1981.

GMEHLING, J. Present status and potential of group contribution methods for process development, **Journal Chemical Thermodynamics**, v. 41, pg. 731-747, 2009.

GMEHLING et al. **Chemical Thermodynamics for process simulation**, Ed. Wiley-VCH, 2012, 760 p.

GUGGENHEIM, E. A. **Mixtures**, Clarendon Press, Oxford, 1952.

HERINGTON, E. F. G. Testes for the Consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data. **J. Inst. Pet.**, v.37, p.457-470, 1951.

HOLMES, M. J.; VAN WINKLE, M., Prediction of ternary vapor-liquid equilibria from binary data, **Jour. Chem. Eng. Data**, vol. 62, 21-31 , 1970.

HYVÖNEN, L.; VARO, P.; KOIVISTOINEN, P. Tautomeric equilibria of D-glucose and D-fructose polarimetric measurements, **Journal of Food Science**, v. 42, 652-653, 1977a.

HYVÖNEN, L.; VARO, P.; KOIVISTOINEN, P. Tautomeric equilibria of D-glucose and D-fructose: Gas liquid chromatographic measurements, **Journal of Food Science**, v. 42, 646-656, 1977b.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A (BR/SP). Marco Giulietti. **Processo de separação de frutose e glicose de açúcar invertido**. BR n. PI 9600491-6 A, 22 janeiro 1996, 03 março 1998.

JAQUES, D.; FURTER, W.F. Salt effect in vapor-liquid equilibrium testing the thermodynamic consistency of ethanol-water saturated with inorganic salts, **AIChE Journal**, 18 (2), 343-346, 1972.

JAQUES. D., Testing the thermodynamic consistency of methanol-, 1-propanol-, and 2-propanol-water systems saturated with salts, **AIChE Journal**, 20 (1) 189-190, 1974.

JOHNSON, A. I., FURTER, W. F., Salt effect in vapor-liquid equilibrium. Part I, **Canadian Journal of Technology**, 34, 413-424, 1957.

KIKIC, I. et al. On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models, **Can. J. Chem. Eng.**, v. 58, p. 253-258, 1980.

LASDON et al. Design and testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming. **ACM Trans. Math. Software**, 4, 34-50, **1978**.

LARSEN, B. L. ; RASMUSSEN P. ; FREDENSLUND Aa. A modified group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Ind. Eng. Chem. Research**, 26, 2274-2286, 1987.

LONG, F. A.; McDEVIT, W. F. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions. **Chemical Reviews**, v. 5, p. 119-169, 1952.



MACIEL, M. R. W., **Determinação do excesso de energia livre de Gibbs de sistemas do tipo n-hexano/álcool alifático na faixa de 323,15 a 348,15 K e de 30 a 130 kPa**. 1985. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1985.

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

MAHONEY, J. C.; Manila, P. I. **Preparation of sugar**. U.S. Patent 2, 357, 838, **1940**.

MAXIMO, G. J; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. C. A. Boiling point of aqueous D-glucose and D-fructose solutions: Experimental determination and modeling with group-contribution method, **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, 32-41, 2010.

MIRANDA, C. O. R; SOUZA, E. **Manual de Trabalhos Práticos de Físico-Química**. Editora UFMG, 2006.

NAGAHAMA, K. VLE measurements at elevated pressures for process development. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, n. 1-2, p. 361-372, 1996.

NAUMANN, D.; SCHEUNEMANN, U.; WAGNER, H. G. H. Eine Umlaufappatur zur schnellen Messung von Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichten, **Phys. Chem. Neue Folge**, v. 127, 129, 1981.

NEBIG, S.; BÖLTS, R.; GMEHLING, J., Measurement of vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies ( $H^E$ ) of binary systems with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and prediction of these properties and  $\gamma^\infty$  using modified UNIFAC (Dortmund), **Fluid Phase Equilibria**, v.258, 168-178, 2007.

NIST, National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <[webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/)>. Acessado em Novembro de 2015.

NÝVLT, J. ; HOSTOMSKÝ, J. ; GIULIETTI, M. **Cristalização**, São Carlos, SP: EdUFSCar, 2001.

OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de Equilíbrio Líquido-Vapor para sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula dinâmica**. 2003. Tese de doutorado, UFRN, 2003.

PERES, A. M. ; MACEDO, E. A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model., **Fluid Phase Equilibria**, 123, 71-95, 1996.

PERES, A. M. ; MACEDO, E. A. A modified UNIFAC model for calculation of thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions containing sugars., **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, 47-74, 1997a.

PERES, A. M. ; MACEDO, E. A., Measurement and Modeling of Solubilities of D-Glucose in Water/Alcohol and Alcohol/Alcohol Systems, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, 2816-2820, 1997b.

PERSON; FREDENSLUND. Computer Controlled Dinamic VLE Cell. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 23, p. 851-858, 1991.

PRAUSNITZ, J. M., ECKERT, C. A., ORYE, R. V., and O'Connell, J. P, **Computer Calculations for Mulcomponent Vapour-Liquid Equilibria**, Prentice-Hall. Englewood Cliffs, N.J., 1967.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER R. N. ; AZEVEDO E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid- Phase Equilibria**, 3ª ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1999.

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

ROEMBERG, M. P. **Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes e pesticidas**. 1998. Dissertação de mestrado, UNICAMP, 1998.

SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P., Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science*, v. 41, 1171-1183, 1986.

SCHUBERTH, H., Die Beeinflussbarkeit des isothermen Dampf-Fluessigkeitsverhaltens Methanol\Wasser durch einfache, **Zeitschrift fuer Physikalische Chemie** (Leipzig), 255, 165-179, 1974.

SHALLENBERGER, R. S.; Intrinsic chemistry of fructose, *Pure and applyied chemistry*, v. 50, no. 11-12, 1409-1420, 1978.

SILVA, A.T.C.R. **Estudo da cristalização de frutose em diferentes meios**. 2010. 121 f.Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

SMITH, J. M. ; VAN NESS, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 3ª Edição, trad. Horário Macedo, Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, Brasil, 1980.

SMITH, J.M. ; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª Ed, LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SMITH, J. M. ; NESS, H. C. V. ; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Sétima edição. [S.l.]: LTC, 2005.

SMITH, S; LASDON, L. S. Solving large sparse nonlinear programs using GRG, **ORSA Journal on Computing**, 4, 2-15, 1992.

SPILOTIS, N. ; TASSIOS, D. A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous sugar solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, 39-55, 2000.

TSAVAS et al., Phase Equilibrium Calculations in Aqueous and Nonaqueous Mixtures of Sugars and Sugar Derivatives with a Group-Contribution Model, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, 8391-8399, 2004.

WILSON, G.M. ; DEAL, C.H. Activity coefficients and molecular structure. Activity coefficients in changing environments - Solutions of groups, **I&EC Fundamentals**, v. 1, n1, p. 20-23, 1962.

ZEMP, R.J. **Desenvolvimento de um Ebulliômetro com recirculação de ambas as fase para o estudo de equilíbrio liquid-vapor de sistemas salinos**. 1989. Tese de Mestrado, UNICAMP, 1989.

ZEMP, R.J. , FRANCESCONI, A. Z. Salt effect on phase equilibria by a recirculating still, **J. Chem. Eng. Data**, v. 37, 313-316, 1992.

## 8 APÊNDICE

### A. Análise das incertezas nas medidas de composição da fase líquida e fase vapor e propagação de erros

No levantamento de dados de ELV, é importante quantificar a precisão do método de medida empregado e o erro acrescido a cada medida. Sabe-se que as incertezas, no caso de dados de ELV, estão acumuladas nos valores das composições de  $x_1$  e  $y_1$ . Estas variáveis por sua vez, são função da temperatura (T), da pressão (P), e no caso estudado neste trabalho, do índice de refração ( $\eta$ ) e da diluição ( $ma =$  massa de água adicionada na diluição) em certos casos.

Sendo  $y_1 = y_1(T, P, \eta, ma)$  e  $x_1 = x_1(T, P, \eta, ma)$ , então as incertezas nas variáveis  $y_1$  e  $x_1$  são dadas por:

Caso mais provável:

$$\Delta y_1 = \sqrt{\left(\frac{\partial y_1}{\partial T} \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial y_1}{\partial P} \Delta P\right)^2 + \left(\frac{\partial y_1}{\partial \eta} \Delta \eta\right)^2 + \left(\frac{\partial y_1}{\partial ma} \Delta ma\right)^2} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

$$\Delta x_1 = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial T} \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial P} \Delta P\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial \eta} \Delta \eta\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial ma} \Delta ma\right)^2} \quad (\text{Eq. 8.2})$$

Caso mais desfavorável:

$$\Delta y_{1,max} = \left|\frac{\partial y_1}{\partial T}\right| \Delta T + \left|\frac{\partial y_1}{\partial P}\right| \Delta P + \left|\frac{\partial y_1}{\partial \eta}\right| \Delta \eta + \left|\frac{\partial y_1}{\partial ma}\right| \Delta ma \quad (\text{Eq. 8.3})$$

$$\Delta x_{1,max} = \left|\frac{\partial x_1}{\partial T}\right| \Delta T + \left|\frac{\partial x_1}{\partial P}\right| \Delta P + \left|\frac{\partial x_1}{\partial \eta}\right| \Delta \eta + \left|\frac{\partial x_1}{\partial ma}\right| \Delta ma \quad (\text{Eq. 8.4})$$

Em que:

$$\Delta T = \pm 0,05 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta P = \pm 0,25 \text{ mmHg}$$

$$\Delta \eta = \pm 0,0001$$

$$\Delta ma = \pm 0,005$$

As derivadas parciais foram calculadas em três pontos da curva de ELV do sistema etanol(1)+água(2):  $x_1 = 0,0455$ ;  $x_1 = 0,3791$ ;  $x_1 = 0,8386$  (composição em base molar).

As derivadas de  $\frac{\partial x_1}{\partial T}$  e  $\frac{\partial y_1}{\partial T}$  foram obtidas da curva T-x,y obtidas neste trabalho. Seus valores são:  $\frac{\partial x_1}{\partial T} = -0,0021 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $-0,022 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $-0,1086 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .  $\frac{\partial y_1}{\partial T} = -0,0302 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $-0,1422 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $-0,1568 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

As derivadas de  $\frac{\partial x_1}{\partial P}$  e  $\frac{\partial y_1}{\partial P}$  foram consideradas iguais a zero, devido ao fato de os dados de ELV terem sido obtidos em condições isobáricas e de não terem sido levantados dados de P-x,y para os sistemas estudados neste trabalho.

As derivadas de  $\frac{\partial x_1}{\partial \eta}$  e  $\frac{\partial y_1}{\partial \eta}$  foram obtidas das curvas de índice de refração versus composição de etanol, necessárias para a determinação da composição do solvente. Seus valores são:  $\frac{\partial x_1}{\partial \eta} = 14,49$ ;  $32,05$ ;  $32,47$ .  $\frac{\partial y_1}{\partial \eta} = 46,73$ ;  $31,95$ ;  $32,37$ .

Nos casos em que houve necessidade de se fazer diluição da solução, as derivadas  $\frac{\partial x_1}{\partial m_a}$  e  $\frac{\partial y_1}{\partial m_a}$  foram calculadas a partir da derivada da equação 8.5 combinada com a equação 8.6.

$$x_1 = \frac{(massa_{amostra} + m_a) \cdot x_{medido}}{massa_{amostra}} \quad (\text{Eq. 8.5})$$

$$x_{medido} = \frac{massa_{etanol}}{massa_{amostra} + m_a} \quad (\text{Eq. 8.6})$$

Dentre os pontos escolhidos, apenas o último da fase líquida se encontrava na região onde a diluição era necessária. Os valores foram de  $massa_{etanol} = 1,31 \text{ g}$ ;  $massa_{\acute{a}gua} = 0,10 \text{ g}$  e  $m_a = 1,50 \text{ g}$ . A derivada teve valor de  $\frac{\partial x_1}{\partial m_a} = 1,0234 \text{ g}^{-1}$ . Já para a fase vapor, os dois últimos pontos necessitaram de diluição. O 2º ponto possui valores de  $massa_{etanol} = 0,787 \text{ g}$ ;  $massa_{\acute{a}gua} = 0,182 \text{ g}$  e  $m_a = 0,95 \text{ g}$  e o 3º ponto  $massa_{etanol} = 1,12 \text{ g}$ ;  $massa_{\acute{a}gua} = 0,08 \text{ g}$  e  $m_a = 1,23 \text{ g}$ . As derivadas tiveram valores de  $\frac{\partial y_1}{\partial m_a} = 1,2283 \text{ g}^{-1}$ ;  $1,3053 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente.

Substituindo os valores calculados nas equações 8.1, 8.2, 8.3 e 8.4, tem-se:

**1º ponto:**

$$\Delta x_1 = 0,0014, \text{ logo:}$$

$$x_1 = x_1 \pm 0,0014, \text{ e:}$$

$$\Delta x_{1,m\acute{a}x} = 0,0016, \text{ logo:}$$

$$x_{1,m\acute{a}x} = x_1 \pm 0,0016.$$

$$\Delta y_1 = 0,0049, \text{ logo:}$$

$$y_1 = y_1 \pm 0,0049, \text{ e:}$$

$$\Delta y_{1,m\acute{a}x} = 0,0062, \text{ logo:}$$

$$y_{1,m\acute{a}x} = y_1 \pm 0,0062.$$

**2º ponto:**

$$\Delta x_1 = 0,0034, \text{ logo:}$$

$$x_1 = x_1 \pm 0,0034, \text{ e:}$$

$$\Delta x_{1,m\acute{a}x} = 0,0043, \text{ logo:}$$

$$x_{1,m\acute{a}x} = x_1 \pm 0,0043.$$

$$\Delta y_1 = 0,0099, \text{ logo:}$$

$$y_1 = y_1 \pm 0,0099, \text{ e:}$$

$$\Delta y_{1,m\acute{a}x} = 0,016, \text{ logo:}$$

$$y_{1,m\acute{a}x} = y_1 \pm 0,016.$$

**3º ponto:**

$$\Delta x_1 = 0,0081, \text{ logo:}$$

$$x_1 = x_1 \pm 0,0081, \text{ e:}$$

$$\Delta x_{1,máx} = 0,013, \text{ logo:}$$

$$x_{1,máx} = x_1 \pm 0,013.$$

$$\Delta y_1 = 0,011 \text{ logo:}$$

$$y_1 = y_1 \pm 0,011, \text{ e:}$$

$$\Delta y_{1,máx} = 0,017, \text{ logo:}$$

$$y_{1,máx} = y_1 \pm 0,017.$$

Para os cálculos de ELV, o termo que mais contribui para as incertezas é a medida de temperatura para os três pontos analisados. Nota-se também que as incertezas aumentam com o aumento da quantidade de etanol presente na mistura, devido a necessidade de se realizar a diluição da amostra.

## B. Análise das incertezas na determinação de frutose na solução

A determinação da quantidade de frutose presente em solução foi determinada por pesagem da fase líquida. Logo, a incerteza dessa medida é uma função da seguinte maneira:

$$x_{frutose} = x_{frutose}(m_i, m_f, m_b), \text{ sendo:}$$

$m_i$  = massa de frutose pesada inicialmente + massa béquer;

$m_f$  = massa da fase líquida pesada após o equilíbrio termodinâmico ser atingido + massa béquer;

$m_b$  = massa do béquer utilizado.

A incerteza da medida se dá através das equações 8.7 e 8.8:

$$\Delta x_{frutose} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_i} \Delta m_i\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_f} \Delta m_f\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_b} \Delta m_b\right)^2} \quad (\text{Eq. 8.7})$$

$$\Delta x_{frutose,m\acute{a}x} = \left| \frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_i} \right| \Delta m_i + \left| \frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_f} \right| \Delta m_f + \left| \frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_b} \right| \Delta m_b \quad (\text{Eq. 8.8})$$

Sendo:

$$\Delta m_i = \pm 0,005 \text{ g}$$

$$\Delta m_f = \pm 0,005 \text{ g}$$

$$\Delta m_b = \pm 0,005 \text{ g}$$

A composição de frutose foi obtida a partir da equação 8.9:

$$x_{frutose} = \frac{m_i - m_b}{m_f - m_b} \quad (\text{Eq. 8.9})$$

Derivando a equação 8.9, tem-se:

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_i} = \frac{1}{m_f - m_b} \quad (\text{Eq. 8.10})$$

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_f} = \frac{-m_i + m_b}{(m_f - m_b)^2} \quad (\text{Eq. 8.11})$$

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_b} = \frac{+m_i - m_f}{(m_f - m_b)^2} \quad (\text{Eq. 8.12})$$

Foram escolhidos um ponto de cada fração mássica de frutose: 10,3%, 20,7% e 31,0%. A massa do béquer ( $m_b$ ) foi igual a 193,11 g para os três casos.

**1ª Fração mássica:** Para a fração mássica de 10,3% de frutose em massa, os valores mássicos foram:

$$m_f = 539,36 \text{ g}$$

$$m_i = 56,0 \text{ g}$$

Resultando em:

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_i} = 2,888 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_f} = 1,144 * 10^{-3} \text{ g}$$



$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_b} = -4,032 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\Delta x_{frutose} = 2,545 * 10^{-5} \text{ g}$$

$$x_{frutose} = x_{frutose} \pm 2,545 * 10^{-5} \cong x_{frutose} \pm 0,00002$$

$$\Delta x_{frutose,m\acute{a}x} = 4,032 * 10^{-5} \text{ g}$$

$$x_{frutose,m\acute{a}x} = x_{frutose,m\acute{a}x} \pm 4,032 * 10^{-5} \cong x_{frutose,m\acute{a}x} \pm 0,00004$$

**2ª Fração mássica:** Para a fração mássica de 20,7% de frutose em massa, os valores mássicos foram:

$$m_f = 386,05 \text{ g}$$

$$m_i = 80,0 \text{ g}$$

Resultando em:

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_i} = 5,183 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_f} = 1,208 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_b} = -8,221 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\Delta x_{frutose} = 4,900 * 10^{-5} \text{ g}$$

$$x_{frutose} = x_{frutose} \pm 4,9 * 10^{-5} \cong x_{frutose} \pm 0,00005$$

$$\Delta x_{frutose,m\acute{a}x} = 7,306 * 10^{-5} \text{ g}$$

$$x_{frutose,m\acute{a}x} = x_{frutose,m\acute{a}x} \pm 7,306 * 10^{-5} \cong x_{frutose,m\acute{a}x} \pm 0,00007$$

**3ª Fração mássica:** Para a fração mássica de 31,0% de frutose em massa, os valores mássicos foram:

$$m_f = 385,43 \text{ g}$$

$$m_i = 120,0 \text{ g}$$

Resultando em:

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_i} = 5,200 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_f} = 1,964 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\frac{\partial x_{frutose}}{\partial m_b} = -7,176 * 10^{-3} \text{ g}$$

$$\Delta x_{frutose} = 4,538 * 10^{-5} \text{ g}$$

$$x_{frutose} = x_{frutose} \pm 4,538 * 10^{-5} \cong x_{frutose} \pm 0,00005$$

$$\Delta x_{frutose,m\acute{a}x} = 6,839 * 10^{-5} \text{ g}$$

$$x_{frutose,m\acute{a}x} = x_{frutose,m\acute{a}x} \pm 6,839 * 10^{-5} \cong x_{frutose,m\acute{a}x} \pm 0,00007$$

As incertezas na determinação da quantidade de frutose presente na mistura tem na parcela  $m_b$  (massa do béquer) o termo de maior contribuição para as três frações mássicas estudadas.

### C. Composição de equilíbrio líquido-vapor em fração mássica

Os dados obtidos são para frações mássicas de frutose de 10,3%, 20,7% e 31,0% e estão registradas nas tabelas 30, 31 e 32:

Tabela 30 - Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol+água+frutose (10,3% em massa de frutose)

$x_3$	$x_1$	$y_1$	T(°C)	P (mmHg)	$x_3$	$x_1$	$y_1$	T(°C)	P (mmHg)
0,1030	0,0000	0,0000	97,2	705,5	0,1034	0,4244	0,7787	78,4	705,5
0,1032	0,0117	0,1697	95,3	703,5	0,1032	0,4517	0,8135	77,8	704,5
0,1033	0,0221	0,3062	93,3	703,5	0,1029	0,5048	0,8116	77,6	706,0
0,1034	0,0419	0,4167	91,3	702,0	0,1037	0,5389	0,8185	77,2	706,0
0,1036	0,0701	0,4919	89,6	704,5	0,1037	0,5648	0,8203	77,1	705,0
0,1033	0,0958	0,5823	86,8	705,5	0,1035	0,5893	0,8301	77,0	705,5
0,1038	0,1381	0,6571	84,2	704,5	0,1036	0,6139	0,8397	76,9	704,5
0,1035	0,1756	0,7020	82,2	706,0	0,1037	0,6376	0,8743	76,6	705,0
0,1034	0,1959	0,7210	81,6	705,0	0,1036	0,6892	0,8667	76,4	709,5
0,1034	0,2218	0,7391	80,4	702,0	0,1031	0,7286	0,8821	76,2	711,5
0,1041	0,2847	0,7588	79,6	706,0	0,1035	0,7634	0,9033	76,0	706,0
0,1045	0,3064	0,7550	79,0	708,5	0,1034	0,7888	0,9182	75,7	705,0
0,1034	0,3407	0,7734	79,0	705,0	0,1033	0,8065	0,9540	75,8	707,0
0,1036	0,3809	0,7758	78,7	704,0					

Fonte: Acervo pessoal

Tabela 31 - Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol+água+frutose (20,7% em massa de frutose)

$x_3$	$x_1$	$y_1$	T(°C)	P (mmHg)	$x_3$	$x_1$	$y_1$	T(°C)	P (mmHg)
0,2072	0,0000	0,0000	97,2	703,5	0,2060	0,3369	0,7954	77,8	704,5
0,2075	0,0235	0,2227	94,6	705,0	0,2069	0,3695	0,8188	77,8	708,5
0,2073	0,0302	0,4053	91,8	704,0	0,2070	0,3928	0,8089	77,5	706,5
0,2066	0,0514	0,5088	89,2	704,0	0,2054	0,4188	0,8053	77,3	707,0
0,2064	0,0865	0,6301	85,8	703,0	0,2070	0,4427	0,8326	77,1	705,5
0,2065	0,1250	0,6863	83,5	705,5	0,2064	0,4698	0,8368	77,0	708,5
0,2067	0,1448	0,7061	81,1	704,5	0,2080	0,5038	0,8462	76,7	707,5
0,2069	0,1744	0,7389	80,9	704,0	0,2064	0,5460	0,8595	76,4	708,5
0,2075	0,1975	0,7422	80,1	705,0	0,2065	0,5780	0,8680	76,3	707,0
0,2069	0,2295	0,7736	79,5	705,0	0,2064	0,5980	0,8864	76,2	706,0
0,2065	0,2418	0,7701	79,0	703,0	0,2064	0,6170	0,8982	76,1	709,0
0,2065	0,2697	0,7851	78,6	705,0	0,2061	0,6446	0,8970	75,9	707,5
0,2071	0,2885	0,8013	78,4	705,0	0,2071	0,6650	0,9250	75,9	710,5
0,2069	0,3241	0,8168	78,1	708,0					

Fonte: Acervo pessoal

Tabela 32 - Dados de Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário Etanol+água+frutose (31,0 % em massa de frutose)

$x_3$	$x_1$	$y_1$	T(°C)	P (mmHg)	$x_3$	$x_1$	$y_1$	T(°C)	P (mmHg)
0,3102	0,0000	0,0000	97,2	705,0	0,3091	0,2642	0,8005	77,8	702,5
0,3098	0,0173	0,2359	94,3	703,5	0,3095	0,2921	0,8239	77,5	705,5
0,3109	0,0249	0,4148	91,2	701,5	0,3087	0,2999	0,8333	77,5	706,0
0,3103	0,0497	0,5500	88,5	706,0	0,3100	0,3494	0,8435	76,8	697,0
0,3106	0,0559	0,5275	88,5	703,0	0,3094	0,3718	0,8718	76,8	701,5
0,3100	0,0570	0,5926	85,9	708,0	0,3096	0,3880	0,8611	76,4	700,0
0,3102	0,0629	0,5831	85,9	701,0	0,3088	0,3933	0,8749	76,5	704,0
0,3088	0,1052	0,6781	83,5	706,0	0,3096	0,4123	0,8733	76,4	705,5
0,3094	0,1139	0,6957	81,9	708,0	0,3095	0,4409	0,8813	76,4	702,0
0,3092	0,1437	0,7404	80,7	704,0	0,3101	0,4723	0,8854	76,3	702,5
0,3089	0,1667	0,7654	79,6	702,0	0,3098	0,5032	0,8933	76,2	704,0
0,3097	0,2050	0,7898	79,0	704,0	0,3104	0,5245	0,9135	76,1	703,5
0,3091	0,2053	0,7912	78,6	702,5	0,3093	0,5430	0,9211	76,0	705,0
0,3097	0,2240	0,7944	78,1	703,0					

Fonte: Acervo pessoal

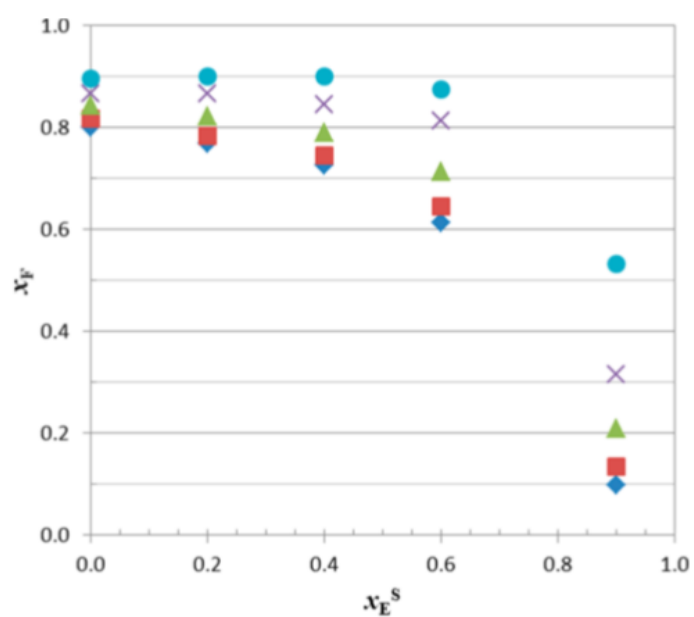
Legenda para tabelas 30, 31 e 32 -  $x_1$ : fração mássica de etanol na fase líquida;  $x_3$ : fração mássica de frutose na fase líquida;  $y_1$ : fração mássica de etanol na fase vapor; T: temperatura experimental; P: Pressão ambiente durante os ensaios.

## 9 ANEXOS

### A – Solubilidade da frutose em solvente misto de água e etanol

A figura 43 demonstram a solubilidade da frutose em meio misto formado por água e etanol:

Figura 43- Solubilidade da frutose ( $X_F$ ) expressa em fração mássica de frutose em função da concentração de etanol em solvente livre ( $X_E^S$ ) em massa, para diferentes temperaturas



◆: 298.15 K; ■: 303.15 K; ▲: 313.15 K; ×: 323.15 K e ●: 333.15 K.

Fonte: CRESTANI, 2013

### B – Dados de ELV de etanol (1) + água (2) de GMEHLING, 1977

Os dados de ELV do binário etanol(1) + água (2) registrados em GMEHLING, 1977 estão registrados na tabela 33, as composições são em fração molar:

Tabela 33 - Dados de ELV do sistema etanol(1) + água(2) à Pressão de 705,0 mmHg

$x_1$	$y_1$	$T_{exp}(^{\circ}C)$	$x_1$	$y_1$	$T_{exp}(^{\circ}C)$
0,0000	0,0000	97,60	0,1570	0,4850	82,60
0,0110	0,1200	94,90	0,1530	0,5050	82,50
0,0170	0,1670	93,40	0,1770	0,5030	81,60
0,0290	0,2500	91,10	0,1770	0,5210	81,60
0,0280	0,2500	91,20	0,2090	0,5190	81,20
0,0460	0,3220	88,50	0,2080	0,5400	81,20
0,0460	0,3200	88,70	0,2810	0,5390	80,30
0,0500	0,3340	88,30	0,2790	0,5670	80,30
0,0500	0,3330	88,30	0,3090	0,5820	79,80
0,0660	0,3880	86,50	0,3860	0,6080	79,00
0,0650	0,3870	86,60	0,4600	0,6380	78,00
0,0710	0,3970	86,00	0,5190	0,6650	77,50
0,0700	0,3990	84,80	0,6660	0,6660	77,50
0,0880	0,4290	83,10	0,7050	0,7050	77,00
0,1130	0,4710	83,70	0,7950	0,7950	76,40
0,1200	0,4720	83,10	0,7970	0,7970	76,40
0,1300	0,4830	83,10	-	-	-

Fonte: GMEHLING, 1977