



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO PAULO SILVA E SILVA

**DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO E
MODELAGEM TERMODINÂMICA DE SISTEMAS CONTENDO ÁGUA +
LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO + ÁLCOOL A DIFERENTES TEMPERATURAS**

BELÉM

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO PAULO SILVA E SILVA

**DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO E
MODELAGEM TERMODINÂMICA DE SISTEMAS CONTENDO ÁGUA +
LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO + ÁLCOOL A DIFERENTES TEMPERATURAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Prof. Dra. Geormenny Rocha dos Santos (orientadora)

Prof. Dra. Silvana Mattedi e Silva (co-orientadora)

BELÉM

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, João Paulo Silva e

Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica de sistemas contendo água + líquido iônico prótipo + álcool a diferentes temperaturas /João Paulo Silva e Silva.- 2017.

Orientadora: Geormenny Rocha dos Santos

Coorientadora: Silvana Mattedi e Silva

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química, Belém, 2017

1. Termodinâmica 2. Equilíbrio líquido-líquido
3. Reações químicas I. Título

CDD 22.ed.660.2969

JOAO PAULO SILVA E SILVA

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO E
MODELAGEM TERMODINÂMICA DE SISTEMAS CONTENDO ÁGUA + LÍQUIDO
IÔNICO PRÓTICO + ÁLCOOL A DIFERENTES TEMPERATURAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará, como requisito para
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

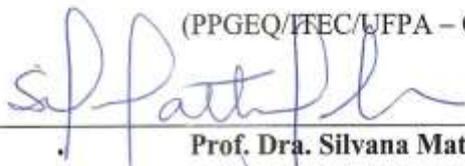
Data da Avaliação: 24 / 03 / 2017

Conceito: APROVADO

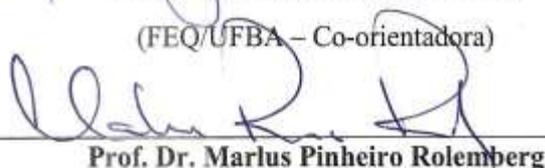
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dra. Geormenny Rocha dos Santos

(PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientadora)


Prof. Dra. Silvana Mattedi e Silva

(FEQ/UFBA – Co-orientadora)


Prof. Dr. Marlus Pinheiro Roemberg

(PPGEQ/UNIFAL – Membro externo)


Profa. Dra. Marilena Emmi Araújo

(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro interno)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida iluminando o meu caminho, durante os dois anos de mestrado.

Aos meus familiares, em especial ao meu irmão e minha mãe, Jucileno Silva e Maria Lúcia Silva, que de uma forma especial e carinhosa sempre me apoiaram em todos os momentos e, principalmente, me deram força e coragem nos momentos de dificuldades.

Agradeço imensamente à Prof. Dra. Geormenny Rocha dos Santos, pela orientação, pelas sugestões apresentadas, pelos conhecimentos transmitidos, apoio, pela confiança em mim depositada durante a realização deste trabalho e por ter estado sempre à disposição para esclarecer todas as minhas dúvidas.

À Prof. Prof. Dra. Silvana Mattedi e Silva, pela co-orientação, pelas sugestões apresentadas, pelos conhecimentos transmitidos, pela receptividade e infraestrutura laboratorial concedida à realização deste trabalho.

Aos meus amigos Yasmin Nóvoa, Berny Erlinny e Helber Cardoso, pelo companheirismo, pela amizade, ensinamentos e paciência durante todo o período de graduação e mestrado. Gosto DEMAIS de vocês.

Aos colegas do LEF: Rossimar, Ramon, Elaine, Adriane. Aos colegas do ATLAB: Karina, Alane, Isabela, João, Fernanda, Deyse, Ícaro, Fábio e Thaíse. Todos, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, pelo incentivo e momentos de descontração.

“Nem tão longe que eu não possa ver,
nem tão perto que eu possa tocar,
nem tão longe que eu não possa crer,
que um dia chego lá.”

Humberto Gessinger

RESUMO

Líquidos iônicos nos últimos anos vem despertando forte interesse na comunidade científica, por se tratar de um sal líquido à temperatura ambiente e possuir propriedades físico-químicas excelentes (baixa pressão de vapor, estabilidade térmica e etc.). Os objetivos deste trabalho foram de sintetizar uma nova classe de líquidos iônicos próticos e estudar o equilíbrio de fases dos sistemas água + líquidos iônicos próticos [2-HEA][Pr], [2-HEA][Bu] e [2-HEA][Pe] + álcoois (1-pentanol e 1-hexanol) nas temperaturas de 293,15; 313,15 e 333,15 K, e nessas condições, utilizar os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC para descrever o comportamento dos sistemas. Os líquidos iônicos próticos foram sintetizados a partir da reação de neutralização ácido-base e análises de RMN foram utilizadas para comprovar a formação destes compostos. Os dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários foram determinados através da obtenção da curva de solubilidade pelo método de *cloud point*, as linhas de amarração foram quantificadas pelo método gravimétrico de Merchuk *et al.* e a confiabilidade dos dados foram verificados utilizando a correlação empírica de Othmer-Tobias. Com relação aos dados de equilíbrio líquido-líquido, observou-se uma diminuição das curvas de solubilidade conforme se aumentava a temperatura, para todos os sistemas. O mesmo comportamento foi observado com relação ao aumento da cadeia carbônica dos líquidos iônicos. As linhas de amarração apresentaram uma inclinação acentuada, porém a temperatura empregada em cada sistema não alterou de a distribuição dos componentes no sistema mostrando que todos os líquidos iônicos tiveram preferência pela fase aquosa dos sistemas, mesmo apresentando uma leve seletividade pelo álcool. A qualidade dos dados experimentais foi testada utilizando a correlação empírica de teste de Othmer-Tobias e foi observado que os dados de equilíbrio experimentais, apresentaram valores de R^2 próximos a unidade para todos os sistemas, indicando um certo grau de confiabilidade dos dados experimentais. Todos os dados experimentais foram correlacionados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, apresentando excelentes resultados de predição dos sistemas estudados, sendo que o modelo NRTL foi o que melhor representou os dados experimentais.

Palavras-chaves: Equilíbrio líquido-líquido, líquido iônico prótico, modelagem termodinâmica, NRTL, UNIQUAC.

ABSTRACT

Ionic liquids in recent years have aroused strong interest in the scientific community, because it is a liquid salt at room temperature and has excellent physicochemical properties (low vapor pressure, thermal stability and etc.). The objective of this work was to synthesize a new class of protic ionic liquids and to study the phase equilibrium of water + protic ionic liquids [2-HEA][Pr], [2-HEA][Bu] and [2-HEA][Pe] + alcohols (1-pentanol and 1-hexanol) at temperatures of 293.15; 313.15 and 333.15 K, and under these conditions, to use the thermodynamic models NRTL and UNIQUAC to describe the behavior of the systems. The protic ionic liquids were synthesized from the acid-base neutralization reaction and RMN analyzes were used to prove the formation of these compounds. The liquid-liquid equilibrium data of the ternary systems were determined by obtaining the solubility curve by the cloud point method, the mooring lines were quantified by the gravimetric method of Merchuk et al. and the reliability of the data were verified using the empirical correlation of Othmer-Tobias. With respect to liquid-liquid equilibrium data, a decrease in solubility curves was observed as the temperature increased for all systems. The same behavior was observed in relation to the increase of the carbonic chain of the ionic liquids. The mooring lines presented a steep slope, but the temperature used in each system did not change the distribution of the components in the system, showing that all ionic liquids had preference for the aqueous phase of the systems, even though it had a slight alcohol selectivity. The quality of the experimental data was tested using the Othmer-Tobias test empirical correlation and it was observed that the experimental equilibrium data presented R^2 values close to unity for all systems, indicating a certain degree of reliability of the experimental data. All the experimental data were correlated by the NRTL and UNIQUAC models, presenting excellent prediction results of the systems studied, and the NRTL model represented the best experimental data.

Keywords: Liquid-liquid equilibrium, protic ionic liquids, thermodynamic modeling, NRTL, UNIQUAC.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

- Figura 1** – Números de publicações entre 1908 e 2016 envolvendo o termo “líquido iônico” verificadas na base Scopus.21
- Figura 2** – Representação gráfica do diagrama ternário.29
- Figura 3** – Diagramas ternários tipo 1 (A), tipo 2 (B), tipo 3 (C) e tipo 4 (D).31

CAPÍTULO III

- Figura 4** – Sistema para a síntese dos líquidos iônicos próticos.38
- Figura 5** – Desenho esquemático do sistema para a construção da curva binodal.40

CAPÍTULO IV

- Figura 6** – Curva binodal para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K). (a) [2-HEA][Pr], (b) [2-HEA][Bu], (c) [2-HEA][Pe]; 293,15 K (■); 313,15 K (○); 333,15 K (▲).47
- Figura 7** – Efeito da cadeia do LI nas curvas binodais para os sistemas água (1) + [2-HEA][PR] (2) / [2-HEA][B] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-pentanol (3) a T = 293,15 K; [2-HEA][Pr] (■), [2-HEA][Bu] (●), [2-HEA][Pe] (▲).48
- Figura 8** – Distribuição de líquido iônico (2) entre água (FI) e 1-pentanol (FS). (a) [2-HEA][Pr], (b) [2-HEA][Bu], (c) [2-HEA][Pe], 293,15 K (●); 313,15 K (Δ); 333,15 K (■). ..51
- Figura 9** – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-pentanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).56
- Figura 10** – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2') + 1-pentanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).57
- Figura 11** – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).58

Figura 12 – Curva binodal para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K). (a) [2-HEA][Pr]; (b) [2-HEA][Bu]; (c) [2-HEA][Pe]; 293,15 K (■); 313,15 K (○); 333,15 K (▲).	63
Figura 13 – Efeito da cadeia do LI nas curvas binodais para os sistemas água (1) + [2-HEA][PR] (2) / [2-HEA][B] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-hexanol (3) a T = 293,15 K; [2-HEA][Pr] (■), [2-HEA][Bu] (●), [2-HEA][Pe] (▲).	64
Figura 14 – Distribuição de líquido iônico (2) entre água (FI) e 1-hexanol (FS). (a) [2-HEA][Pr], (b) [2-HEA][Bu], (c) [2-HEA][Pe]; 293,15 K (●); 313,15 K (Δ); 333,15 K (■). .	67
Figura 15 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-hexanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).	71
Figura 16 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-hexanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).	72
Figura 17 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-hexanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).	73

ANEXOS

Figura AI – Espectro ¹ H-RMN para [2HEA][Pr].....	84
Figura AII – Espectro ¹³ C-RMN para [2HEA][Pr].....	85
Figura AIII – Espectro ¹ H-RMN para [2HEA][Bu].....	86
Figura AIV – Espectro ¹³ C-RMN para [2HEA][Bu].....	87
Figura AV – Espectro ¹ H-RMN para [2HEA][Pe].....	88
Figura AII – Espectro ¹³ C-RMN para [2HEA][Pe].....	89

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Estrutura química de alguns cátions e ânions utilizados em líquidos iônicos. Fonte: Huang, 2011.....20

CAPÍTULO III

Tabela 2 - Informações sobre os reagentes utilizados neste estudo.....36

Tabela 3 – Estrutura dos reagentes utilizados neste trabalho.....37

CAPÍTULO IV

Tabela 4 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})^a$ e pressão atmosférica.....43

Tabela 5 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})^a$ e pressão atmosférica.....44

Tabela 6 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})^a$ e pressão atmosférica.....45

Tabela 7 – Parâmetros da eq. 24 para o sistema água (1) + [2-HEA][PR] (2) / [2-HEA][B] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$ 46

Tabela 8 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$ e pressão atmosférica.....49

Tabela 9 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$ e pressão atmosférica.....50

Tabela 10 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$ e pressão atmosférica.....	50
Tabela 11 – Parâmetros de ajuste da Equação 30 para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$ com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) e desvios-padrão (σ).....	52
Tabela 12 – Parâmetros estimados NRTL para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$	53
Tabela 13 – Parâmetros estimados UNIQUAC para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$	54
Tabela 14 – Parâmetros de volume R e área Q do modelo UNIQUAC para os componentes puros.....	54
Tabela 15 – Os desvios médios quadráticos expressos em % (Equação 32) para os modelos NRTL e UNIQUAC para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$	55
Tabela 16 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-hexanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})^a$ e pressão atmosférica.....	59
Tabela 17 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-hexanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})^a$ e pressão atmosférica.....	60
Tabela 18 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-hexanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})^a$ e pressão atmosférica.....	61
Tabela 19 – Parâmetros da eq. 24 para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$	62
Tabela 20 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-hexanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$ e pressão atmosférica.....	65
Tabela 21 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-hexanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$ e pressão atmosférica.....	66

Tabela 22 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica.....	66
Tabela 23 – Parâmetros de ajuste da Equação 30 para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15) K com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) e desvios-padrão (σ).....	68
Tabela 24 – Parâmetros estimados NRTL para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).....	69
Tabela 25 – Parâmetros estimados UNIQUAC para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).....	69
Tabela 26 – Parâmetros de volume R e área Q do modelo UNIQUAC para os componentes puros.....	70
Tabela 27 – Os desvios médios quadráticos expressos em % (Equação 32) para os modelos NRTL e UNIQUAC para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).....	70

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	16
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS GERAIS	18
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
CAPÍTULO II	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. LÍQUIDOS IÔNICOS	19
3.1.1. Classificação dos Líquidos Iônicos	21
3.1.2. Síntese dos Líquidos Iônicos	22
3.1.3. Líquidos Iônicos e Dados de Equilíbrio Líquido-líquido	24
3.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	26
3.2.1. Sistemas Ternários e Diagramas de Fases	28
3.3. MODELAGEM TERMODINÂMICA	31
3.3.1. NRTL	32
3.3.2. UNIQUAC	33
CAPÍTULO III	36
4. MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1. REAGENTES	36
4.2. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS	37
4.3. ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	38
4.4. EQUILÍBRIO LÍQUID-LÍQUIDO	39
4.4.1. Curva Binodal	39
4.4.2. Dados de Equilíbrio	40
4.5. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS DADOS TERMODINÂMICOS	41
4.6. MODELAGEM TERMODINÂMICA	41
CAPÍTULO IV	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. SISTEMAS ÁGUA + LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO + 1-PENTANOL	43
5.1.1. Diagramas Ternários e Correlação	43
5.1.1.1. <i>Efeito da Temperatura</i>	47
5.1.1.2. <i>Efeito da Cadeia do Líquido Iônico</i>	48

5.1.2. Linhas de Amarração.....	49
5.1.3. Avaliação da Qualidade dos Dados Termodinâmicos	52
5.1.4. Modelagem Termodinâmica.....	53
5.2. SISTEMAS ÁGUA + LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO + 1-HEXANOL	59
5.2.1. Diagramas Ternários e Correlação.....	59
5.2.1.1. Efeito da Temperatura.....	63
5.2.1.2. Efeito da Cadeia do Líquido Iônico	64
5.2.2. Linhas de Amarração.....	65
5.2.3. Avaliação da Qualidade dos Dados Termodinâmicos	68
5.2.4. Modelagem Termodinâmica.....	69
CAPÍTULO V	74
6. CONCLUSÃO GERAL	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXOS	84

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos envolvendo líquidos iônicos (LIs) vem ganhando forte destaque na comunidade científica, devido às vantajosas características desse material para uso industrial, como, processos de separação, polimerização, em catálise, eletroquímica e no tratamento de biomassa, devido este, dissolver uma variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas (Kubsa, 2004; Lai et al., 2007; Lee et al., 2009; Rosatella et al., 2009; Álvarez et al., 2010a; Freire et al., 2011; Pereiro et al., 2012; Sidhpuria et al., 2011; Gebbie et al., 2013).

LIs são sais líquidos compostos por íons dissociados que apresentam ponto de fusão abaixo de 100 °C. Combinando diferentes tipos de cátions e ânions, os LIs apresentarão propriedades físico-químicas distintas, o que implica na excelente estabilidade química e térmica em uma ampla faixa de temperatura; baixa pressão de vapor, não havendo a liberação de compostos voláteis para o meio ambiente por evaporação; alta condutividade e janela eletroquímica; bom solvente e baixa viscosidade, quando comparada aos sais fundidos (Wasserscheid e Keim, 2000; Freire et al, 2011; Ferraz et al., 2012b).

Dentre os LIs, existe uma classe que ainda é pouco estudada, que são os líquidos iônicos próticos (LIPs). Estes são sintetizados a partir de uma reação de neutralização ácido-base, ou seja, apresentam como característica fundamental serem excelentes doadores de prótons que estão disponíveis no cátion capaz de promover ligações de hidrogênio (Greaves e Drumond, 2015). Mudanças na sua estrutura podem alterar a sua hidrofiliicidade/hidrofobicidade em água e solventes moleculares (Hallett e Welton, 2011). Essas alterações são importantes, uma vez que, a dissolução de compostos com polaridades variadas através da mudança da estrutura é possível (Sato, 2011).

Para que essa nova classe de LIs seja utilizada em diversas aplicações, requer o conhecimento sobre o seu comportamento de interação com outros solventes (Álvarez et al., 2014c), como água e álcoois primários, por exemplo, através do estudo do equilíbrio de fases e modelagem termodinâmica, pois estes dados são fundamentais quando se deseja otimizar e desenvolver processos. Dessa forma, modelos termodinâmicos como, NRTL (Renon e

Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), podem representar as fases em equilíbrio, através de seus parâmetros estimáveis (Gonçalves et al., 2014).

Diversos autores têm estudado dados de ELL de sistemas contendo LI e realizado a modelagem termodinâmica utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC. Arce et al. (2004), Letcher & Reddy (2005) e Rama et al. (2015) determinaram experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo LIs e correlacionaram esses dados pelo modelo NRTL obtendo excelente correlação aos dados experimentais. Santiago et al. (2009) correlacionaram o modelo UNIQUAC em dados de equilíbrio líquido-líquido de 50 sistemas ternários envolvendo 12 diferentes líquidos iônicos. Os resultados obtidos pelos autores, expressos pelos desvios entre composições experimentais e calculadas, revelaram-se muito satisfatórios, com valores de desvio de 1,75%.

Diante do exposto, a estrutura deste trabalho foi dividida da seguinte maneira:

O capítulo II apresenta a revisão bibliográfica sobre os líquidos iônicos, equilíbrio líquido-líquido (ELL), assim como, uma descrição dos principais modelos termodinâmicos utilizados para a correlação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.

No capítulo III serão abordados os reagentes, equipamento e metodologias utilizados nos experimentos de síntese dos líquidos iônicos próticos e sua purificação; na obtenção dos dados das curvas binodais e dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários formados por 1-pentanol/1-hexanol + água envolvendo líquidos próticos. Além disso, também serão abordados adiante, estudos termodinâmicos que envolvem a modelagem e confiabilidade dos dados experimentais.

O capítulo IV apresenta os resultados e discussão referente ao estudo do equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica dos sistemas ternários água + líquidos iônicos próticos [2-HEA][Pr]/ [2-HEA][Bu]/ [2-HEA][Pe] + 1-pentanol/1-hexanol, respectivamente. Para todos os sistemas foram obtidos curvas binodais, linhas de amarração e novos parâmetros de interação binária através dos modelos NRTL e UNIQUAC nas temperaturas de 293,15; 313,15 e 333,15 K a pressão atmosférica.

As conclusões gerais estão apresentadas no capítulo V.

2. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi estudar o equilíbrio de fases dos sistemas água + líquidos iônicos próticos + álcoois nas temperaturas de 293,15; 313,15 e 333,15 K e pressão atmosférica, e nessas condições, utilizar os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC para descrever o comportamento dos sistemas.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar líquidos iônicos próticos a partir da base etanolamina e ácidos orgânicos (ácido propanóico, ácido butanóico e ácido pentanóico): propanoato de 2-hidroxi-etilamônio [2-HEA][Pr], butirato de 2-hidroxi-etilamônio [2-HEA][Bu] e pentanoato de 2-hidroxi-etilamônio [2-HEA][Pe];
- Comprovar a formação dos sais de amônio nos líquidos iônicos pela técnica de RMN de hidrogênio;
- Determinar dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternários contendo água + [2-HEA][Pr]/ [2-HEA][Bu]/ [2-HEA][Pe] + 1-pentanol/1-hexanol;
- Modelagem termodinamicamente destes dados através dos modelos NRTL e UNIQUAC.

CAPÍTULO II

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LIs), por definição, são sais que apresentam ponto de fusão abaixo de 100 °C (Wasserscheid e Keim, 2000; Ferraz et al., 2011a; Ferraz et al., 2012b). Vale considerar, que os sais que apresentam ponto de fusão em temperaturas elevadas são classificados como sais fundidos (Greaves e Drumond, 2015).

No entanto, quando pesquisamos o termo “líquido iônico”, dois conceitos são encontrados, sendo eles: uma solução contendo íons dissociados e sais que foram submetidos a altas temperaturas até atingirem o ponto de fusão, geralmente temperaturas acima de 700 °C. Dessa forma, o composto que apresentar uma estrutura cristalina iônica-covalente e que esteja em estado líquido pode ser considerado um sal iônico, ou sal fundido (Dupont et al., 2004).

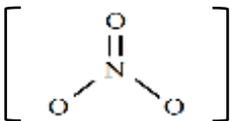
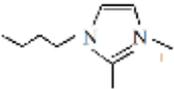
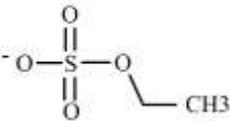
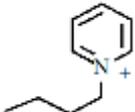
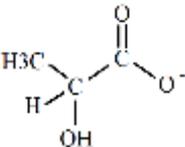
Geralmente, estes compostos são constituídos basicamente por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. Combinando diferentes tipos de cátions e ânions, os LIs apresentarão distintas conformações estruturais, o que implica na mudança de suas propriedades físico-químicas, de acordo com a sua aplicação. Apresentam excelente estabilidade química e térmica em uma ampla faixa de temperatura, baixa pressão de vapor, baixa viscosidade e muitos deles são descritos como “amigos” do meio ambiente (Álvarez et al., 2010a). Os LIs mais utilizados são baseados num número restrito de famílias de cátions, como imidazólio, piridínio, pirrolidínio e amônio, e que são conjugados com diferentes ânions (Tabela 1).

Líquidos iônicos surgiram há muitos anos. Em 1914, Walden sintetizou um dos primeiros líquidos iônicos à temperatura ambiente, com ponto de fusão a 12 °C, que foi o nitrato de etilamônio (Wilkes, 2002). Em 1951, líquidos iônicos instáveis ao ar e água à base de cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio e tricloreto de alumínio foram sintetizados, sendo estes os primeiros sais de imidazólio, porém, estes líquidos iônicos não apresentam boa interação com vários compostos orgânicos, o que dificulta bastante a sua aplicação em processos químicos (Dupont et al., 2004). Mas foi em 1990 que apareceram os primeiros relatos sobre a síntese de líquidos

iônicos com estabilidade às condições ambiente (Wilkes e Zaworotko, 1992), apresentando diferentes graus de solubilidade em água, como o tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio ou hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (Holbrey e Seddon, 1999).

Nos últimos anos, os líquidos iônicos têm ganhado grande interesse nas pesquisas científicas, visto que, cerca de 34006 publicações científicas envolvendo LIs foram publicados até o ano de 2010 (base Scopus). O interesse ainda continua em alta, a Figura 1 mostra o número de publicações envolvendo LIs de 1908 até 2016. Pode-se observar na Figura 1, que é nítido o forte crescimento em publicações e estudos relacionados aos sais de baixo ponto de fusão (67874 publicações), agregando valor a este material e tornando extensa novas oportunidades de pesquisa na área química e afins.

Tabela 1 - Estrutura química de alguns cátions e ânions utilizados em líquidos iônicos. Fonte: Huang (2011).

Abreviação	Ânion	Estrutura	Abreviação	Cátion	Estrutura
[SCN]	Tiocianato	$\text{N} \equiv \text{C} - \text{S}^-$	[MeMeIm]	1,3-dimetilimidazólio	
[NO ₃]	Nitrato		[BuMeMeIm]	1-butil-2,3-dimetilimidazólio	
[EtOSO ₃]	Etilsulfato		[BuPy]	1-butilpiridina	
[C ₂ H ₄ OH)CO ₂]	Lactato		[HOEtNH ₃]	Hidroxietilamônia	

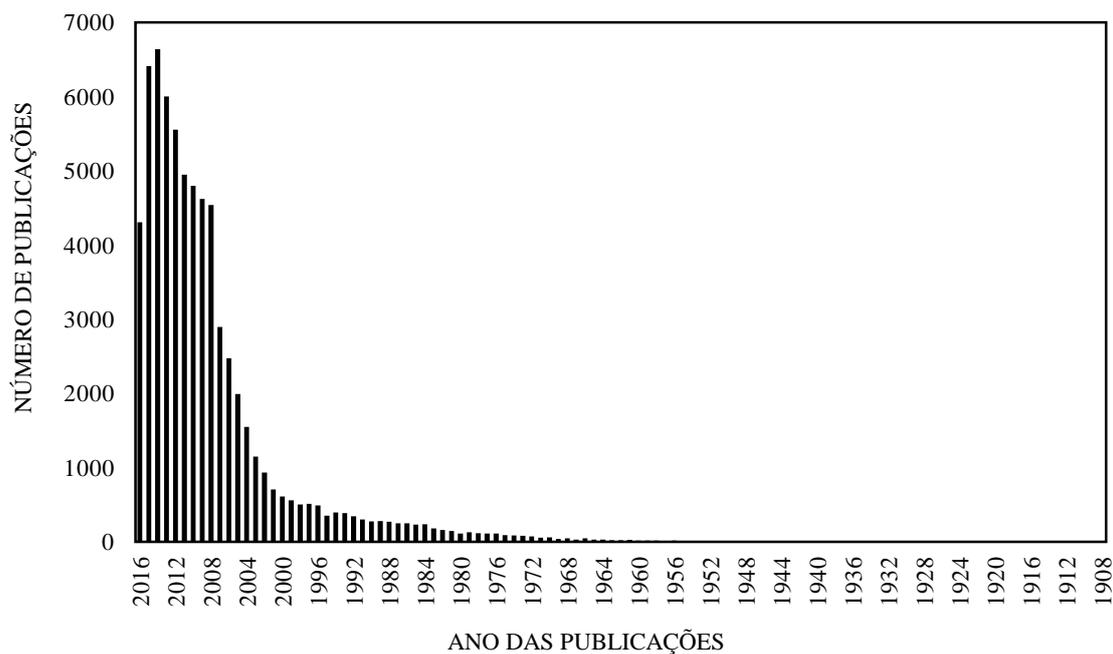


Figura 1 – Números de publicações entre 1908 e 2016 envolvendo o termo “líquido iônico” verificadas na base Scopus.

3.1.1. Classificação dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos podem ser classificados em dois tipos: líquidos iônicos apróticos (AILs, do inglês *aprotic ionic liquids*) e líquidos iônicos próticos (PILs, do inglês *protic ionic liquids*) (Iglesias et al., 2010; Huang, 2011).

Líquidos iônicos próticos (LIPs) são sais formados através da reação de neutralização estequiométrica de certos ácidos e bases de Brønsted. Ou seja, apresentam como característica fundamental serem excelentes doadores de prótons que estão disponível no cátion e formam ligação de hidrogênio com facilidade. Os líquidos iônicos apróticos (LIAs) são os que não contém prótons em torno dos centros de carga positiva (Seddon, 1997). Como exemplo, a água é um composto prótico, enquanto que, acetona ou diclorometano são apróticos (Greaves e Drummond, 2015).

Como citado anteriormente, os líquidos iônicos próticos são compostos interessantes porque apresentam um próton de alta mobilidade na sua estrutura, além de propriedades vantajosas como:

- Baixa volatilidade (pode ser submetido à alto vácuo eliminando muitos problemas com armazenamento);
- Baixo ponto de fusão (é resultado da composição dos líquidos iônicos que apresentam um cátion comprimido e assimétrico, quando comparados aos sais inorgânicos);
- Baixa inflamabilidade (devido a distribuição aérea de seus vapores);
- Miscível e imiscível em vários solventes (podendo formar duas fases facilitando processos de separação).

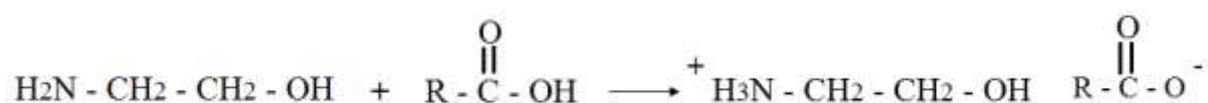
Essas características podem enquadrar os líquidos iônicos como solventes “verdes”, devido estes não liberarem vapor na atmosfera e baixa toxicidade, quando comparado aos compostos orgânicos voláteis (Renner, 2001; Visser et al., 2002).

3.1.2. Síntese dos Líquidos Iônicos

Uma característica particular dos líquidos iônicos próticos está na simplicidade da sua síntese, que acontece por meio de transferência de prótons a partir de um ácido de Brønsted a um base de Brønsted. No entanto, dependendo do ácido e específica base utilizado, esta transferência de prótons pode ser apenas parcial, de tal modo que há uma porção de precursores moleculares neutros remanescentes em solução (Greaves e Drummond, 2015).

Dessa forma, existem dois métodos básicos para a síntese de líquidos iônicos: LIs apróticos são formados por reações de metátese de um sal halóide, enquanto que os próticos por reações de neutralização ácido-base (Pinto, 2016). Como o foco deste trabalho está nos líquidos iônicos próticos será dado ênfase na síntese por neutralização ácido-base.

Os líquidos iônicos próticos são formados a partir de uma mistura equimolar de um ácido e uma base de Brønsted, através da reação de neutralização ácido-base, exemplificada na Equação química 1 (Fumino et al., 2009; Mirjafari et al., 2013):



Onde, R é o grupo alquil presente no ácido orgânico: ácido propanóico (R = n-metil), ácido butanóico (R=n-propil) e ácido pentanóico (R=n-butil).

Burrell et al. (2010) relataram um método alternativo para a síntese de líquidos iônicos, onde o ácido e a base passaram por processo de secagem antes de serem utilizados na síntese. Estes foram adicionados estequiometricamente em meio reacional e agitados rapidamente. Após a síntese, notou-se que o método minimizou o calor promovido pela reação. A análise de RMN foi realizada para mostrar que houve a formação do sal na síntese. Contudo, a maioria dos prótons transferidos estavam na região de baixa ionicidade, o que não é bom quando se pretende utilizar LIs como eletrólitos.

Segundo Khupse e Kumar (2010) e Huang (2011), é possível sintetizar vários líquidos iônicos práticos em grandes quantidades com diferentes propriedades, sem grandes dificuldades. Sendo que se purificados após síntese, podem ser armazenados por longos períodos sem se decompor.

Diante disso, Cota et al. (2007), Álvarez et al. (2010a) e Oliveira et al. (2012) sintetizaram novos líquidos iônicos práticos através da reação de neutralização ácido-base de Brønsted sem adicionar outros solventes à síntese. Se os ácidos e as bases estiverem com alto grau de pureza, pode-se produzir líquidos iônicos com teor de água na sua composição baixo, sendo essa água removida em etapa posterior, como o vácuo por exemplo (Pinto, 2016).

Alguns fatores de extrema importância devem ser considerados durante e após a síntese dos líquidos iônicos, são estes:

- Como os ácidos apresentam elevada volatilidade, a evaporação destes durante a síntese pode promover a formação de líquidos iônicos com diferentes pressões de vapor, alterando a sua composição. Por isso, a síntese deve ser realizada de forma lenta e com extrema cautela (Pinto, 2016);
- O controle de temperatura também é muito importante durante a síntese, visto que, as aminas primárias e secundárias podem, de certa forma, produzir amida, e não sal, quando combinado com alguns ácidos (Iglesias et al., 2010);

- A purificação dos LIs após a síntese deve ser realizada, visto que, impurezas podem ser geradas, como materiais que não reagiram, impurezas ácidas, água e produtos de oxidação ou degradação térmica (Wasserscheid e Welton, 2000).

3.1.3. Líquidos Iônicos e Dados de Equilíbrio Líquido-líquido

Devido à crescente expansão de estudos envolvendo líquidos iônicos, dados de literatura são cruciais para o desenvolvimento de qualquer aplicação industrial destes materiais. Apesar do grande número de publicações envolvendo esse material, boa parte destas, falam sobre os líquidos iônicos apróticos derivados dos sais de imidazólio.

A empresa BASF, no ano de 2003, divulgou um de seus processos industriais que utiliza líquidos iônicos, processo este conhecido como BASIL (Biphasic Acid Scavenging Using Ionic Liquids – processo que elimina o ácido utilizando sistema bifásico contendo líquidos iônicos). No processo industrial, o composto 1-metilimidazólio foi a base que apresentou melhor resultado na interação com o ácido clorídrico, sendo este, um dos subprodutos encontrados em larga escala nas indústrias químicas. Esta inovação rendeu à empresa o prêmio de “Inovação para o Crescimento”, de 2004 (Maase e Massonne, 2009).

Em se tratando de indústria química, outra inovação envolvendo líquidos iônicos está na sua utilização no setor têxtil, que vêm desenvolvendo grande interesse nas pesquisas científicas com líquidos iônicos. Moraes et al. (2014) utilizaram em seus estudos líquidos iônicos como substituto da água no processo de tingimento de tecidos, pois se trata de um processo que gasta cerca de 100 litros de água para cada 1 quilo de tecido tingido. Os autores conseguiram bons resultados no tingimento com líquidos iônicos apróticos mostrando que é possível propor novas alternativas para este setor.

Álvarez et al. (2010a) relataram em seus estudos a síntese e propriedades físicas de líquidos iônicos produzidos a partir da base N-metil-2-hidroxietilamônio variando os ânions. Assim, os autores conseguiram produzir novos líquidos iônicos, classificados como apróticos, e obtendo respostas físicas que são de interesse químico. A síntese dos líquidos iônicos oleato de 2-hidroxietilamônio e cloreto de bis(2-hidroxietil)amônio, que têm uma cadeia alifática longa, bem como o estudo de algumas das suas propriedades físicas, em particular o efeito da

temperatura sobre a sua densidade, velocidade de som, viscosidade e do índice de refração foram estudados por Álvarez et al. (2010b). Pinto et al. (2015) sintetizaram quatro líquidos iônicos próticos variando a cadeia do ânion (ácidos butírico, pentanóico e hexanóico) e do cátion (monoetanolamina e dietanolamina), onde propriedades físicas e termodinâmicas foram determinadas a partir das misturas binárias líquido iônico + água a diferentes temperaturas.

Diversos autores estudaram o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas aquosos bifásicos em sistemas contendo líquidos iônicos. Han et al. (2011) avaliaram o comportamento do LI tetrafluoborato de 1-alkyl-3-metilimidazólio + tartrato de amônio em sistemas aquosos bifásicos a diferentes temperaturas. Sistemas aquosos bifásicos à base de líquidos iônicos e sais de acetato foram investigados por Quental et al. (2015), como método promissor em processos de extração e purificação de compostos. Li et al. (2014) também obtiveram e correlacionaram dados de ELL de sistemas aquosos bifásicos contendo líquido iônico e sal a 303,15 K apresentando bons resultados.

Dados de ELL de sistemas ternários para misturas de dodecano, etanol e líquidos iônicos foram usados para avaliar a viabilidade de utilização do líquido iônico como extrator de etanol do dodecano (Rama et al., 2015). No mesmo sentido, Oliveira et al. (2012) utilizaram líquidos iônicos próticos variando a cadeia do ânion como extrator de dibenzotiofeno do n-dodecano. Ambos os autores, conseguiram bons resultados quanto a extração dos solutos utilizando líquidos iônicos. Pinto (2016) utilizou líquidos iônicos próticos para separar azeótropos determinando suas propriedades termofísicas e dados de equilíbrio líquido-líquido variando a cadeia do ânion a 25 °C.

Recentemente, Sales (2016) verificou o comportamento dos líquidos iônicos próticos [2-HEA][A], [2-HEA][Pr] e [2-HEA][Bu] através da determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários água + butanol a diferentes temperaturas. O estudo mostrou que conforme o aumento da cadeia carbônica do ânion e o aumento da temperatura aumenta-se a miscibilidade parcial entre os componentes do sistema, através da redução das curvas binodais. Além disso, a autora observou também que os LIPs apresentaram carácter hidrofílico, visto que a concentração dos mesmos foram maiores na fase aquosa dos sistemas.

Apesar da existência de trabalhos publicados envolvendo dados de equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo líquidos iônicos, estudos com líquidos iônicos próticos ainda são bastante escassos na literatura. Neste contexto, avaliar o comportamento de líquidos iônicos próticos a base de etanolamina com água e álcool, determinar os seus diagramas de fase, a composição das fases coexistentes e modelagem termodinâmica são de alta relevância contribuindo com inéditos dados experimentais de ELL de sistemas ternários contendo líquidos iônicos próticos.

3.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Alguns compostos apresentam imiscibilidade total ou parcial com outros, o que depende muito das condições de pressão e temperatura do sistema na qual a mistura é realizada. Ou seja, essa mistura não forma apenas uma fase líquida homogênea, mas sim, duas fases líquidas com composições distintas. Isto acontece devido o estado bifásico da mistura ser mais estável que o estado monofásico, e se essas fases estiverem em equilíbrio, o fenômeno será chamado de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Outro ponto importante no ELL, é a solubilidade mútua dos componentes do sistema que pode variar muito, porém, para a grande maioria dos líquidos, quando há um aumento da temperatura a solubilidade mútua também aumenta, embora existam exceções na literatura (Smith et al., 2006; Meireles e Pereira, 2013).

Em sistemas de duas fases líquidas, a determinação experimental dos dados de solubilidade é bastante simples, enquanto que o seu cálculo muitas vezes se torna numericamente difícil. Para que o sistema esteja em equilíbrio, a termodinâmica fornece um critério de estabilidade que deve ser satisfeito, ou seja, a uma temperatura e pressão constantes, é necessário que a energia livre de Gibbs seja mínima (Equação 2):

$$dG_{T,P} \geq 0 \quad (2)$$

Define-se dG como a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos compostos puros. Se $dG \geq 0$, forma-se uma solução monofásica estável; porém se $dG \leq 0$, a solução homogênea é instável e o sistema é obrigado a se dividir em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia livre de Gibbs. Desta maneira se formam sistemas bifásico ou heterogêneo.

Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e a temperatura dentro do sistema deve ser uniforme através de todas as fases. Se μ é o potencial químico, espera-se que também tenha um valor uniforme através de todas as fases que compõem o sistema heterogêneo. Tendo como condição termodinâmica de equilíbrio as seguintes Equações (3-5) (Smith et al., 2006):

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \quad (3)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \quad (4)$$

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \quad (5)$$

Onde, α e β representam as fases do sistema, μ é o potencial químico.

O potencial químico não é uma quantidade mensurável, dessa forma, não tem equivalência no mundo físico real. Portanto, torna-se necessário expressá-lo em termos de alguma função auxiliar, facilitando o entendimento e cálculo, termo este, introduzido por Lewis e Randall (1961) é conhecido como fugacidade (Smith et al., 2006). A fugacidade, f , se relaciona com o coeficiente de atividade, γ , através da equação (6):

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^o} \quad (6)$$

Onde γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i na solução, f_i^{\wedge} é a fugacidade da espécie i em solução, x_i é a fração molar do componente i e f_i^o é a fugacidade da espécie i pura na mesma temperatura e pressão do sistema.

O coeficiente de atividade se relaciona com a energia de Gibbs em excesso, G^E , através da Equação (7):

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (7)$$

Seguindo o critério de equilíbrio de fases, dado pela Equação (8):

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (8)$$

E introduzindo os coeficientes de atividade, a igualdade torna-se:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^{\circ\alpha} = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^{\circ\beta} \quad (9)$$

Pelo princípio de isofugacidade, a fugacidade de cada espécie pode existir como líquido puro na temperatura e pressão do sistema, ou seja, o mesmo estado de referência, logo, a Equação 9, fica:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (10)$$

Para os cálculos dos coeficientes de atividade em cada fase, utilizam-se modelos baseados na energia livre de Gibbs molar em excesso, G^E , através da Equação 11.

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (11)$$

Onde, G^E é a energia livre de Gibbs molar em excesso; γ_i é o coeficiente de atividade; R é a constante dos gases e T é temperatura. As expressões de Gibbs em excesso utilizadas para correlacionar os dados experimentais serão abordados mais adiante.

Assim, para o equilíbrio líquido-líquido, o interesse está na parte heterogênea da mistura, na qual o sistema é instável, ou seja, no qual não é possível a coexistência dos três componentes numa única fase, ocorrendo à separação do sistema em duas fases (Hackbart, 2007).

3.2.1. Sistemas Ternários e Diagramas de Fases

O conhecimento do equilíbrio de fases, com ou sem reações químicas simultâneas, é claramente importante no projeto e análise de uma grande variedade de operações de processamento industriais (Burgos-Solórzano et al., 2004).

Para representar os dados de equilíbrio líquido-líquido, diagramas ternários ou retangulares podem ser utilizados (Treybal, 1980), conforme Figura 2. Onde nesta figura, é possível identificar e descrever as condições da separação de fases dos líquidos quanto às suas composições e temperaturas da mistura em equilíbrio. O diagrama triangular foi o escolhido para representar os dados de equilíbrio estudados neste trabalho.

Os diagramas de fases podem ser expressos em termos de fração mássica ou molar. De acordo com a Figura 2, informações importantes são coletadas nesse diagrama, como a composição global (A) ou de alimentação, as composições da fase superior (FS) e inferior (FI) do sistema após o equilíbrio. A curva que demarca o limite de solubilidade do sistema, na qual se apresenta em duas fases, chama-se curva binodal (CB-linha tracejada), e sua posição no diagrama pode variar com a hidrofiliicidade/hidrofobicidade, temperatura, pressão e massa molar do meio (Martins et al., 2009). Além disso, o diagrama (Figura 2) pode ser dividido em duas regiões: sistema cuja composição fica acima da curva binodal formam uma fase homogênea, enquanto que região situada abaixo da curva o sistema é heterogêneo, ou seja, forma duas fases. Existem diferentes métodos capazes de obter a curva binodal, entretanto a titulação turbidimétrica é o mais utilizado (Zaslavsky, 1995; Brito, 2007).

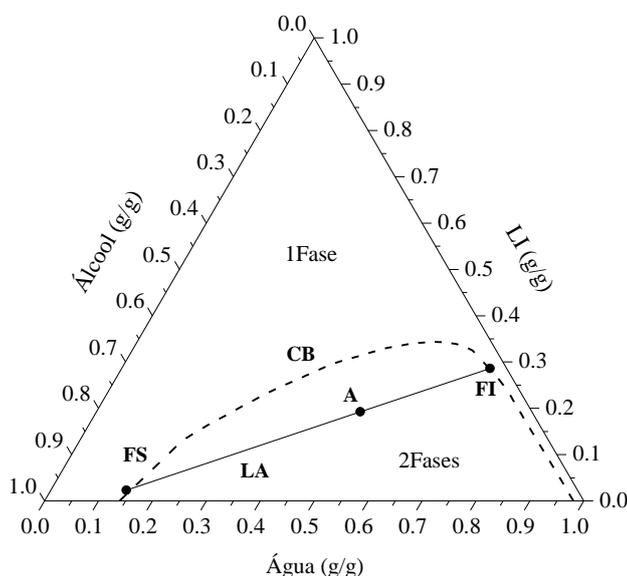


Figura 2 – Representação gráfica do diagrama ternário.

Na Figura 2, também estão apresentadas as linhas de amarração (LA) que é uma reta que liga pontos no diagrama de fases, que representam a composição das duas fases em equilíbrio termodinâmico (fase superior e inferior). Quaisquer pontos que pertençam à região bifásica e estejam na mesma linha de amarração terão as mesmas propriedades termodinâmicas intensivas (densidade, volume molar, entalpia molar etc.), porém sendo distintas as variáveis termodinâmicas extensivas (massa, volume etc.). Analogamente, esse conceito aplica-se para a fase inferior formada por composições globais localizadas sobre a mesma linha de amarração (Zaslavsky, 1995; Silva e Loh, 2006).

As curvas binodais ou de solubilidade podem ser classificadas de acordo o número de par parcialmente miscível (Treybal, 1963), conforme Figura 4:

- Tipo 1: formação de um par de líquidos parcialmente miscíveis;
- Tipo 2: formação de dois pares de líquidos parcialmente miscíveis;
- Tipo 3: formação de três pares de líquidos parcialmente miscíveis;
- Tipo 4: formação de fases sólidas (tipo ilha).

Para determinar as concentrações de cada componente do sistema nas fases superior e inferior, existem metodologias bastante utilizadas no meio científico: método de calibração (as concentrações são determinadas utilizando-se equações formadas pelas frações mássicas ou molares dos componentes do sistemas em função de propriedades, como índice de refração e condutividade elétrica, por exemplo), cromatografia, titulação e método gravimétrico (Merchuk et al., 1998). O método empregado neste trabalho para correlacionar as curvas binodais e determinar as composições das fases é o gravimétrico descrito por Merchuk et al. (1998) e será detalhado no Capítulo III. O pequeno número de parâmetros ajustáveis da equação de Merchuk et al. (1998), permite correlacionar os dados experimentais e determinar as composições das fases através de uma abordagem matemática descrita por esses autores.

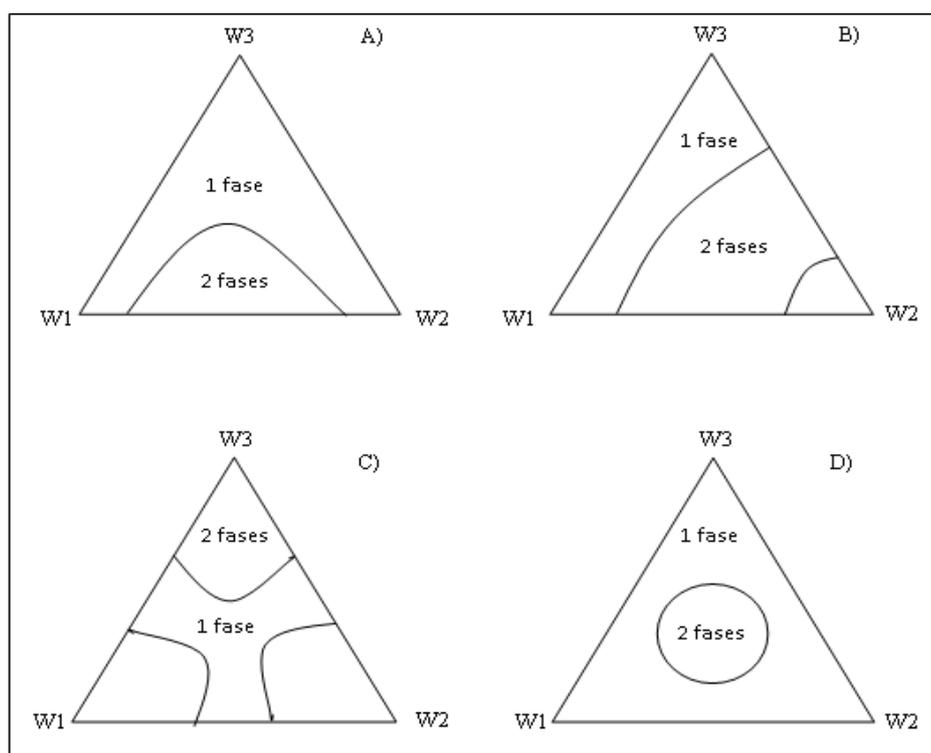


Figura 3 – Diagramas ternários tipo 1 (A), tipo 2 (B), tipo 3 (C) e tipo 4 (D).

3.3. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Sabe-se que o comportamento de uma fase líquida real pode ser representado através de propriedades, onde o afastamento dessa fase em relação ao comportamento ideal, pode ser medido. O conhecimento de dados de equilíbrio de fases de materiais para o projeto de equipamentos e processos, é fundamental na indústria química. Temos como exemplo, o processo de extração líquido-líquido, onde a simulação desse processo requer o conhecimento de equilíbrio de fases para estimar as propriedades dos compostos, permitindo não só a ampliação de escala, mas também prever dados experimentais da mistura que nem sempre são possíveis de se obter nas condições de temperatura, de pressão e de composição relacionadas ao estudo (Maduro, 2009; Meireles e Pereira, 2013).

Para isto, existem na literatura modelos termodinâmicos que se baseiam na energia livre de Gibbs excedente, muito conhecidos como modelos de coeficientes de atividade, pois são modelos que apresentam a capacidade de descrever o comportamento de misturas líquidas a baixas pressões (Meireles e Pereira, 2013). Os principais modelos mais aplicados em sistemas

líquidos são: o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), que incorpora o conceito de composição local; o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), que apresenta base teórica na Mecânica Estatística; e alguns que se baseiam na ideia de contribuição de grupos, como o método ASOG (Kojima e Tochigi, 1979).

Neste trabalho, os dados experimentais dos sistemas ternários estudados serão correlacionados aos modelos NRTL e UNIQUAC, pois são modelos aplicáveis tanto em dados de equilíbrio líquido-vapor quanto para líquido-líquido. Os modelos foram escolhidos devido à sua forte aplicação em sistemas ternários.

3.3.1. NRTL

O modelo NRTL foi desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968). Este modelo está baseado no conceito de composição local e é aplicável principalmente para sistemas com miscibilidade parcial, ou seja, descreve satisfatoriamente sistemas que envolvem equilíbrio líquido-líquido. O modelo utiliza o conceito de composição local para mostrar a dependência do coeficiente de atividade com a composição das fases. A teoria estabelece que a composição do sistema difere da composição global em decorrência das interações intermoleculares e do tamanho molecular entre as diferentes espécies presentes. Ou seja, as moléculas presentes em uma fase líquida multicomponente se encontram distribuídas de forma não aleatória, mas apresentando ordem (Treybal, 1980).

Se tratando de uma solução multicomponente, o coeficiente de atividade calculado pelo modelo NRTL está apresentado pelas Equações 12-14:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (12)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (13)$$

$$G_{ij} = e^{-\alpha_{ij} \tau_{ij}} \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (14)$$

Onde, para cada par binário, o modelo apresenta os seguintes parâmetros ajustáveis: A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} e $\alpha_{ij=ji}$. Sendo que, os quatro primeiros representam a energia característica da interação i - j e o parâmetro α está diretamente relacionado com a não aleatoriedade da mistura, ou seja, os componentes da mistura não se distribuem aleatoriamente. T é a temperatura e R a constante dos gases ideais.

Diversos trabalhos são encontrados na literatura científica envolvendo dados de equilíbrio líquido-líquido com líquidos iônicos. Sendo os dados experimentais correlacionados pelo modelo NRTL. Arce et al. (2004) determinaram experimentalmente dados do sistema TAAE + etanol + trifluormetanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][TfO]) e correlacionaram esses dados pelo modelo NRTL obtendo desvio de 0,3144%. Letcher & Reddy (2005) encontraram bons desvios médio pelo modelo NRTL em seus estudos com os sistemas (tetrafluorborato ou hexafluorofosfato) de 1-hexil-3-metilimidazólio + benzeno + (heptano ou dodecano ou hexadecano) a 25 °C, menor que 0,016%. Dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas dodecano + etanol + líquidos iônicos foram correlacionados pelo modelo NRTL apresentando desvios menores que 0,20% (Rama et al., 2015).

3.3.2. UNIQUAC

Em 1975, Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram um modelo termodinâmico baseado no conceito de composição local, aplicável para misturas de componentes de diferentes tamanhos, chamado de Teoria Quase-Química Universal, ou, pelas siglas, UNIQUAC. Esse modelo é uma extensão da teoria quase-química de Guggenheim (1952). O modelo UNIQUAC é matematicamente mais complexo que o NRTL, porém apresenta algumas vantagens:

- Os parâmetros ajustáveis apresentam uma pequena dependência com a temperatura;
- Usa apenas dois parâmetros ajustáveis por par de componentes da mistura;
- As variáveis de concentração no modelo são frações volume e de área superficial ao invés de fração molar; daí a aplicação do modelo à soluções contendo moléculas pequenas ou grandes;
- São aplicáveis tanto em equilíbrio líquido-vapor quanto em líquido-líquido.

A equação UNIQUAC para a energia de Gibbs excedente, G^E , apresenta-se em duas partes: a combinatorial descreve as contribuições geométricas relacionadas ao tamanho e forma das moléculas, requer apenas de dados do componente puro; a parte residual, que expressa as interações intermoleculares responsáveis pela entalpia de mistura e por inserir na equação dois parâmetros de ajuste para cada par de moléculas (Smith et al., 2006; Meireles e Pereira, 2013). Logo, o modelo tem a seguinte forma para um sistema multicomponente (Equação 15):

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{combinatorial} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{residual} \quad (15)$$

Onde:

$$\frac{G^E_{(combinatorial)}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} \quad (16)$$

$$\frac{G^E_{(residual)}}{RT} = -\sum_i x_i q_i \ln(\sum_j \Theta_j \tau_{ji}) \quad (17)$$

Onde q_i e r_i são parâmetros de área superficial e volume para a espécie i pura, respectivamente. O parâmetro z corresponde ao número de coordenação, ou seja, o número de moléculas que circundam uma molécula central, é fixada igual a 10. As frações seguem os volumes da espécie i , Φ_i , e as frações de área, Θ_i , são dadas pelas Equações 18-19:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (18)$$

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (19)$$

Rearranjando-se as Equações 17-18 nas Equações 15-16, a equação para o coeficiente de atividade fica (Equação 20):

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Phi_i}{\Theta_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_{ij} + q_i \left[1 - \ln(\sum_j \Theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \Theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (20)$$

Em que:

$$lj = \frac{z}{2} (rj - qj) - (rj - 1) \quad (21)$$

Para cada mistura binária existem dois parâmetros ajustáveis, ij e ji , que, pela sua vez, são dados pelas Equações 22-23:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (22)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right) \quad (23)$$

Onde os parâmetros u_{ij} e u_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j , e são fracamente dependentes da temperatura.

Santiago et al. (2009) correlacionaram o modelo UNIQUAC em dados de equilíbrio líquido-líquido de 50 sistemas ternários envolvendo 12 diferentes líquidos iônicos. Os resultados obtidos pelos autores, expressos pelos desvios entre composições experimentais e calculadas, revelaram-se muito satisfatórios, com valores de desvio de 1,75%.

CAPÍTULO III

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Termodinâmica Aplicada para uma ciência sustentável, da Universidade Federal da Bahia, no grupo de pesquisa orientado pela professora Silvana Mattedi e Silva. A modelagem termodinâmica foi realizada no Laboratório de Ciência e tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Pará.

4.1. REAGENTES

As informações dos reagentes utilizados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 2, assim como, suas estruturas (Tabela 3).

Tabela 2 - Informações sobre os reagentes utilizados neste estudo.

Reagentes	Massa Molar (g/mol)	Marca	Pureza (g/g)	Teor de Água (g/g)
Etanolamina	61,08	Vetec	0,99	-
Ácido propanóico	74,08	Sigma – Aldrich	≥ 0,99	-
Ácido butanóico	88,11	Sigma – Aldrich	0,90	-
Ácido pentanóico	102,13	Merck	≥ 0,98	-
1 - pentanol	88,15	Sigma – Aldrich	≥ 0,99	-
1 - hexanol	102,13	Sigma - Aldrich	≥ 0,98	-
Água bidestilada	18,01	-	-	-
2 - HEAPr ^a	135,16	-	≥ 0,98 ^d	0,0117±0,0002
2 - HEABu ^b	149,19	-	≥ 0,98 ^d	0,0036±0,0008
2 - HEAPe ^c	163,21	-	≥ 0,98 ^d	0,0042±0,0001

^a propanoato de 2 - hidroxietilamônio; ^b butirato de 2 - hidroxietilamônio; ^c pentanoato de 2 - hidroxietilamônio; ^d pureza determinada com base nos espectros RMN. Picos de impureza não aparecem no espectro de RMN.

Tabela 3 – Estrutura dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagentes	Número CAS	Estrutura
Etanolamina	141-43-5	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
Ácido propanóico	7909-4	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
Ácido butanóico	10792-6	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
Ácido pentanóico	10952-4	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
1 - pentanol	7141-0	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
1 - hexanol	11127-3	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
Água bidestilada	-	H_2O
[2-HEA][Pr] ^a	-	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- + {}^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
[2-HEA][Bu] ^b	-	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- + {}^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
[2-HEA][Pe] ^c	-	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^- + {}^+\text{H}_3\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

^a propanoato de 2 - hidroxietilamônio; ^b butirato de 2 - hidroxietilamônio; ^c pentanoato de 2 - hidroxietilamônio.

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. Com exceção dos líquidos iônicos. Etanolamina e os ácidos orgânicos (propanóico, butanóico e pentanóico) foram utilizados para sintetizar os líquidos iônicos; 1-pentanol, 1-hexanol e água bidestilada fizeram parte dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido junto com os líquidos iônicos próticos.

4.2. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS

A síntese dos líquidos iônicos próticos [2-HEA][Pr], [2-HEA][Bu] e [2-HEA][Pe] consistiu na reação de neutralização ácido-base e foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Álvarez et al. (2010a), com ligeiras modificações.

O sistema consistiu em um reator de três vias acoplado a um banho termostático com controlador de temperatura (Tecnal, modelo TE180), condensador de refluxo, bureta, injetor de gás nitrogênio e agitador mecânico, o sistema de síntese está apresentado na Figura 4. A base etanolamina foi adicionada no reator e o ácido na bureta, gotejado lentamente no reator, sob forte agitação mecânica. Gás nitrogênio foi introduzido no sistema, para manter a atmosfera reacional inerte. No banho termostático a temperatura foi de 283,15 K, pois estas reações químicas são altamente exotérmicas, de modo que a temperatura tem que ser controlada de forma adequada ao longo de toda a reação química. O produto formado, líquido iônico prótico, é um sal de etanolamina (Álvarez et al., 2010a; Álvarez et al., 2010b). Após o término da

síntese, o líquido iônico foi submetido à etapa de purificação, em um rotaevaporador (Logen, modelo Scientific) a 323,15 K sob vácuo durante 48 horas, para a remoção de reagentes remanescentes e umidade. Para evitar possíveis reações indesejáveis nos LIs, tanto o sistema reacional quanto o de purificação foi protegido da luz. O conteúdo de água presente nos líquidos iônicos foi determinado por Karl Fischer (Metler Toledo Volumetric Karl Fisher Titrator, modelo V20), conforme Tabela 2.



Figura 4 – Sistema para a síntese dos líquidos iônicos práticos.

4.3. ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C foi realizada nos LIPs para comprovar a formação dos sais de etanolamina e sua pureza, conforme está apresentada no Anexo.

Para a obtenção dos espectros de RMN dos líquidos iônicos, preparou-se uma solução de IL em metanol deuterado. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registados utilizando espectrômetro Bruker Avance 500 MHz. As análises de RMN foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

4.4. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

4.4.1. Curva Binodal

Curvas binodais para cada sistema água + [2-HEA][Pr]/ [2-HEA][Bu]/ [2-HEA][Pe] + 1-pentanol/1-hexanol foram construídas utilizando método de turvação (*cloud point*), bem abordada por Novák et al. (1987) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15) \text{ K}$ e pressão atmosférica ($100,87 \pm 0,25 \text{ kPa}$).

Para a construção das curvas binodais, sistema contendo célula de equilíbrio acoplada a um banho termostático (Tecnal, modelo TE2005) com controle de temperatura foi utilizado, com incerteza de $\pm 0,1 \text{ K}$. Foi introduzido na célula de equilíbrio com água, um *vial* (de 20 ml) fechado com tampa e septo com quantidade conhecida de mistura binária, para evitar perda de reagente por evaporação, conforme se observa na Figura 5. Pontos de névoa foram obtidos na fase rica em água pela adição de álcool utilizando uma seringa, gota a gota, em mistura binária de água + líquido iônico pesada em balança analítica (Shimadzu, modelo AX200) com incerteza $\pm 0,0001 \text{ g}$, até a obtenção do ponto de névoa da mistura, e posteriormente, se adicionava líquido iônico para desfazer o ponto de névoa. Analogamente, para a fase rica em álcool, se adicionava água em mistura binária de álcool + líquido iônico. Vale salientar que o sistema deve ter temperatura controlada e estar sob constante agitação, para garantir que exista total interação entre os três componentes. Por isso, em cada experimento, as misturas binárias foram, por agitação magnética, misturadas por 10 minutos a fim de assegurar contato suficiente.

O procedimento foi repetido até a obtenção de pontos suficientes para a formação da curva binodal e correlacionada a Equação 24 (Merchuk et al., 1998).

$$w_3 = A \times \exp[B \times (w_1)^{0,5} - C \times (w_1)^3] \quad (24)$$

Onde W_1 e W_3 são as composições mássicas da água e do álcool, respectivamente. A, B e C são os parâmetros de ajuste do modelo. A regressão dos dados de ponto de turvação à Equação 1 foram realizados no software Statistica® 7.0.

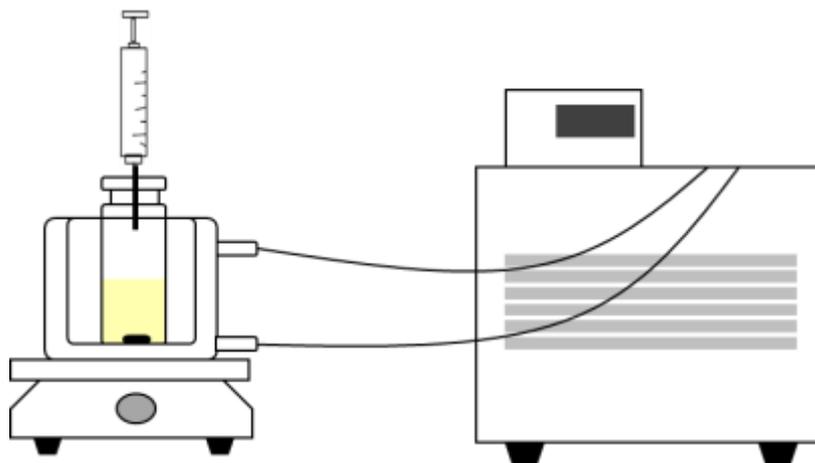


Figura 5 – Desenho esquemático do sistema para a construção da curva binodal.

4.4.2. Dados de Equilíbrio

As linhas de amarração foram obtidas com base nas curvas binodais de cada sistema, de forma que as misturas globais estivessem na região de imiscibilidade. Os componentes da mistura global foram pesados em balança analítica (Shimadzu – AX200) com incerteza $\pm 0,0001$ g e adicionados em tubos de ensaio com tampa rosqueável. As misturas foram agitadas por 5 minutos e mantidas em repouso durante 24 horas em banho termostático (Tecnal – TE2005) com incerteza de $\pm 0,1$ K nas temperaturas estabelecidas, para o estabelecimento da condição de equilíbrio. Após alcançar a condição de equilíbrio, as fases foram separadas e pesadas. Para a obtenção das composições das fases em equilíbrio (w_1^S , w_3^S , w_1^I e w_3^I), utilizou-se o método gravimétrico descrito por Merchuk et al. (1998), em que se pesa a massa de topo ou de fundo em equilíbrio e se correlaciona essa massa com a distância entre o ponto de mistura e a curva binodal. Para tal, um sistema de quatro equações das quais duas delas correspondem a curva binodal (Equações 25-26) e as outras duas ao balanço de massa (Equações 27-28), respectivamente, foi resolvido com o auxílio do software Mathematica 9.0.

$$w_3^S = A \times \exp[B \times (w_1^S)^{0,5} - C \times (w_1^S)^3] \quad (25)$$

$$w_3^I = A \times \exp[B \times (w_1^I)^{0,5} - C \times (w_1^I)^3] \quad (26)$$

$$w_1^S = \frac{w_1^G}{\alpha} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \times w_1^I \quad (27)$$

$$w_3^S = \frac{w_3^G}{\alpha} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \times w_3^I \quad (28)$$

Onde os sobrescritos w_1 , w_3 , S, I e G representam as composições mássicas da água, do álcool, fase superior (rica em álcool), fase inferior (rica em água) e composição global da mistura, respectivamente. A, B e C são os parâmetros de ajuste do modelo. O parâmetro α é a razão entre a massa da fase superior e a massa total da mistura, característico da regra da alavanca.

Com as concentrações das fases determinadas, foram obtidos para cada sistema a inclinação das linhas de amarração (ILA) por meio da Equação 29.

$$ILA = \frac{w_1^S - w_1^I}{w_3^S - w_3^I} \quad (29)$$

4.5. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

A correlação de Othmer-Tobias (1942) foi utilizada para testar a validade dos dados experimentais dos sistemas estudados, de modo a medir a confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente (Equação 30). A linearidade destas correlações indica o grau de confiabilidade dos dados.

$$\ln \left(\frac{1-w_3^S}{w_3^S} \right) = A + B \times \ln \left(\frac{1-w_1^I}{w_1^I} \right) \quad (30)$$

Onde os sobrescritos w_1 , w_2 , w_3 , S e I representam as composições mássicas da água, do líquido iônico, do álcool, fase superior (rica em álcool), fase inferior (rica em água), respectivamente. A e B são os parâmetros de ajuste da equação.

4.6. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Os modelos NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) foram utilizados para correlacionar os dados experimentais das linhas de amarração. Os parâmetros de interação binária, e o parâmetro de não aleatoriedade α_{ij} , foram calculados

usando regressão em rotina Fortran TML-LLE, minimizando a função objetivo (Equação 31) desenvolvida por Stragevitch e d'Avila (1997).

$$S = \sum_K^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ (x_{ijk}^{I exp} - x_{ijk}^{I calc})^2 + (x_{ijk}^{II exp} - x_{ijk}^{II calc})^2 \right\} \quad (31)$$

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

Os parâmetros ajustados e as comparações entre as composições calculadas e as experimentais das duas fases do sistema, foram feitas através do desvio médio quadrático, dado pela equação (Equação 32).

$$\text{rmsd} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^{N-1} \left\{ (x_{ij}^{I exp} - x_{ij}^{I calc})^2 + (x_{ij}^{II exp} - x_{ij}^{II calc})^2 \right\}}{2MN}} \quad (32)$$

CAPÍTULO IV

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SISTEMAS ÁGUA + LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO + 1-PENTANOL

5.1.1. Diagramas Ternários e Correlação

Dados da curva binodal para os sistemas ternários água (1) + [2-HEA][Pr] (2)/ [2-HEA][Bu] (3)/ [2-HEA][Pe] (4) + 1-pentanol (5) a T = (293,15; 313,15 e 333,15) K e pressão atmosférica são mostrados nas Tabelas 4-6, respectivamente. Os dados que representam a composição de cada componente na curva binodal dos sistemas ternários estão expressos em fração mássica. Os diagramas de fase para cada sistema estão apresentados na Figura 6.

Estes dados foram correlacionados pela equação empírica não-linear desenvolvida por Merchuk et al. (1998) (Equação 24). Os parâmetros de ajuste obtidos da correlação dos dados experimentais da curva binodal, os coeficientes de determinação (R^2) e seus respectivos desvios-padrão estão mostrados na Tabela 7. Todos os sistemas apresentaram coeficientes de determinação maior que 0,99 e baixos valores de desvios padrão, mostrando que a Equação 24 representa com precisão os dados experimentais das curvas binodais nas diferentes temperaturas.

Tabela 4 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K)^a e pressão atmosférica.

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,1031	0,0000	0,8969	0,1157	0,0000	0,8843	0,1391	0,0000	0,8609
0,1341	0,1136	0,7523	0,1557	0,1249	0,7193	0,1897	0,1292	0,6811
0,1554	0,1484	0,6961	0,1778	0,1517	0,6704	0,2078	0,1503	0,6418
0,1806	0,1822	0,6372	0,2050	0,1869	0,6080	0,2247	0,1678	0,6075
0,2027	0,2102	0,5871	0,2279	0,2124	0,5597	0,2457	0,1868	0,5675
0,2213	0,2334	0,5453	0,2462	0,2312	0,5226	0,2621	0,2023	0,5357
0,2408	0,2531	0,5060	0,2654	0,2516	0,4830	0,2776	0,2160	0,5064
0,2608	0,2745	0,4647	0,2856	0,2677	0,4466	0,2972	0,2335	0,4693

Tabela 4 (continuação).

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,2974	0,3077	0,3949	0,3244	0,2969	0,3787	0,3325	0,2588	0,4086
0,3135	0,3225	0,3640	0,3450	0,3109	0,3441	0,3481	0,2693	0,3826
0,3288	0,3337	0,3375	0,3606	0,3216	0,3178	0,3856	0,2955	0,3156
0,3427	0,3433	0,3140	0,3722	0,3278	0,3001	0,4112	0,3064	0,2789
0,3572	0,3512	0,2915	0,3722	0,3278	0,3001	0,4384	0,3174	0,2406
0,4128	0,3937	0,1890	0,4013	0,3458	0,2488	0,4687	0,3291	0,1985
0,4498	0,4089	0,1367	0,4220	0,3552	0,2188	0,5119	0,3391	0,1452
0,4762	0,4155	0,1038	0,4583	0,3690	0,1687	0,5479	0,3421	0,1061
0,5126	0,4177	0,0649	0,4953	0,3763	0,1243	0,5712	0,3410	0,0840
0,5254	0,4145	0,0555	0,5346	0,3799	0,0813	0,5933	0,3374	0,0655
0,5442	0,4075	0,0438	0,5589	0,3760	0,0609	0,6097	0,3320	0,0546
0,5646	0,3964	0,0356	0,5814	0,3706	0,0438	0,6296	0,3240	0,0434
0,6433	0,3254	0,0299	0,5967	0,3596	0,0396	0,6995	0,2701	0,0277
0,8162	0,1576	0,0247	0,6130	0,3487	0,0347	0,7367	0,2389	0,0225
0,8436	0,1331	0,0224	0,6523	0,3164	0,0299	0,8035	0,1748	0,0217
0,8964	0,0825	0,0207	0,8267	0,1459	0,0275	0,9808	0,0000	0,0192
0,9438	0,0388	0,0174	0,9794	0,0000	0,0206	-	-	-
0,9757	0,0000	0,0243	-	-	-	-	-	-

^a incerteza padrão u são $u(T) = 0.1$ K, $u(P) = 0.25$ kPa e $u(w) = 0.002$.

Tabela 5 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) ^a e pressão atmosférica.

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,1031	0,0000	0,8969	0,1157	0,0000	0,8843	0,1391	0,0000	0,8609
0,1444	0,0631	0,7926	0,1687	0,0679	0,7634	0,1920	0,0677	0,7403
0,1770	0,0917	0,7313	0,2245	0,1095	0,6660	0,2201	0,0860	0,6939
0,2081	0,1159	0,6760	0,2444	0,1215	0,6341	0,2571	0,1093	0,6336
0,2352	0,1367	0,6282	0,2671	0,1356	0,5973	0,3006	0,1335	0,5659
0,2619	0,1551	0,5830	0,2892	0,1475	0,5633	0,3335	0,1487	0,5178
0,2865	0,1721	0,5414	0,3212	0,1641	0,5147	0,3811	0,1759	0,4424

Tabela 5 (continuação).

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,3172	0,1893	0,4936	0,3444	0,1746	0,4810	0,4257	0,1903	0,3833
0,3432	0,2030	0,4538	0,3765	0,1886	0,4349	0,4710	0,2031	0,3252
0,3672	0,2142	0,4186	0,4073	0,2040	0,3880	0,4963	0,2094	0,2936
0,3966	0,2277	0,3757	0,4571	0,2197	0,3224	0,5705	0,2250	0,2037
0,4225	0,2368	0,3407	0,5151	0,2346	0,2495	0,6490	0,2366	0,1136
0,4494	0,2466	0,3040	0,5792	0,2485	0,1714	0,6971	0,2356	0,0665
0,4728	0,2540	0,2732	0,6488	0,2590	0,0913	0,7177	0,2308	0,0507
0,4966	0,2602	0,2432	0,7344	0,2405	0,0244	0,7424	0,2193	0,0376
0,5372	0,2735	0,1884	0,7837	0,1932	0,0226	0,7744	0,1973	0,0278
0,5849	0,2851	0,1291	0,8412	0,1381	0,0206	0,8214	0,1514	0,0270
0,6329	0,2925	0,0736	0,9279	0,0530	0,0191	0,9203	0,0573	0,0224
0,6830	0,2861	0,0300	0,9794	0,0000	0,0206	0,9808	0,0000	0,0192
0,7118	0,2631	0,0247	-	-	-	-	-	-
0,8288	0,1493	0,0215	-	-	-	-	-	-
0,8808	0,1001	0,0188	-	-	-	-	-	-
0,9202	0,0643	0,0155	-	-	-	-	-	-
0,9757	0,0000	0,0243	-	-	-	-	-	-

^a incerteza padrão u são $u(T) = 0,1$ K, $u(P) = 0,25$ kPa e $u(w) = 0,002$.

Tabela 6 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) ^a e pressão atmosférica.

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,1031	0,0000	0,8969	0,1157	0,0000	0,8843	0,1391	0,0000	0,8609
0,1734	0,0571	0,7696	0,2008	0,0657	0,7335	0,2270	0,0689	0,7040
0,2059	0,0749	0,7192	0,2439	0,0847	0,6714	0,2602	0,0818	0,6580
0,2493	0,0948	0,6559	0,2907	0,1001	0,6092	0,2952	0,0948	0,6100
0,2872	0,1112	0,6016	0,3074	0,1068	0,5857	0,3394	0,1034	0,5572
0,3249	0,1240	0,5511	0,3461	0,1175	0,5364	0,3672	0,1145	0,5182
0,3572	0,1345	0,5083	0,3841	0,1273	0,4886	0,4128	0,1230	0,4642
0,3895	0,1439	0,4666	0,4148	0,1334	0,4517	0,4542	0,1292	0,4166

Tabela 6 (continuação).

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,4183	0,1503	0,4314	0,4476	0,1392	0,4133	0,4958	0,1330	0,3712
0,4460	0,1560	0,3980	0,4794	0,1437	0,3769	0,5460	0,1370	0,3170
0,4723	0,1604	0,3673	0,5172	0,1475	0,3353	0,5989	0,1399	0,2613
0,4941	0,1642	0,3418	0,5666	0,1511	0,2822	0,6636	0,1412	0,1952
0,5224	0,1674	0,3103	0,6053	0,1528	0,2419	0,7191	0,1412	0,1398
0,5784	0,1717	0,2499	0,5880	0,1534	0,2586	0,7761	0,1380	0,0858
0,6391	0,1734	0,1875	0,6456	0,1548	0,1996	0,8036	0,1349	0,0615
0,7058	0,1739	0,1203	0,7071	0,1545	0,1384	0,8667	0,1054	0,0280
0,7476	0,1707	0,0817	0,7754	0,1517	0,0729	0,9177	0,0592	0,0231
0,8487	0,1261	0,0252	0,8845	0,0968	0,0187	0,9808	0,0000	0,0192
0,8909	0,0927	0,0164	0,9794	0,0000	0,0206	-	-	-
0,9757	0,0000	0,0243	-	-	-	-	-	-

^a incerteza padrão u são $u(T) = 0,1$ K, $u(P) = 0,25$ kPa e $u(w) = 0,002$.

Tabela 7 – Parâmetros da eq. 24 para o sistema água (1) + [2-HEA][PR] (2) / [2-HEA][B] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).

T (K)	A	B	C	R ²	σ^a
Água + [2-HEA][Pr] + 1-pentanol					
293,15	1,8684	-2,3430	11,1591	0,9986	0,0131
313,15	1,9907	-2,4259	8,6158	0,9990	0,0111
333,15	2,1533	-2,4722	6,9202	0,9992	0,0097
Água + [2-HEA][Bu] + 1-pentanol					
293,15	1,5061	-1,6291	5,9603	0,9991	0,0116
313,15	1,5337	-1,6232	5,1148	0,9994	0,0098
333,15	1,5471	-1,5774	4,8916	0,9993	0,0107
Água + [2-HEA][Pe] + 1-pentanol					
293,15	1,4268	-1,4422	3,5502	0,9996	0,0074
313,15	1,4460	-1,4514	3,1442	0,9994	0,0085
333,15	1,4676	-1,4446	3,1089	0,9991	0,0107

^a $\sigma = (\sum_{i=1}^n (w_3^{\text{cal}} - w_3^{\text{exp}})^2/n)^{0,5}$, onde w_3^{exp} é a fração mássica experimental do 1-pentanol nas Tabelas 4-6 e w_3^{cal} corresponde a fração mássica do 1-pentanol calculada pela eq. 24. n representa o número de dados da curva binodal.

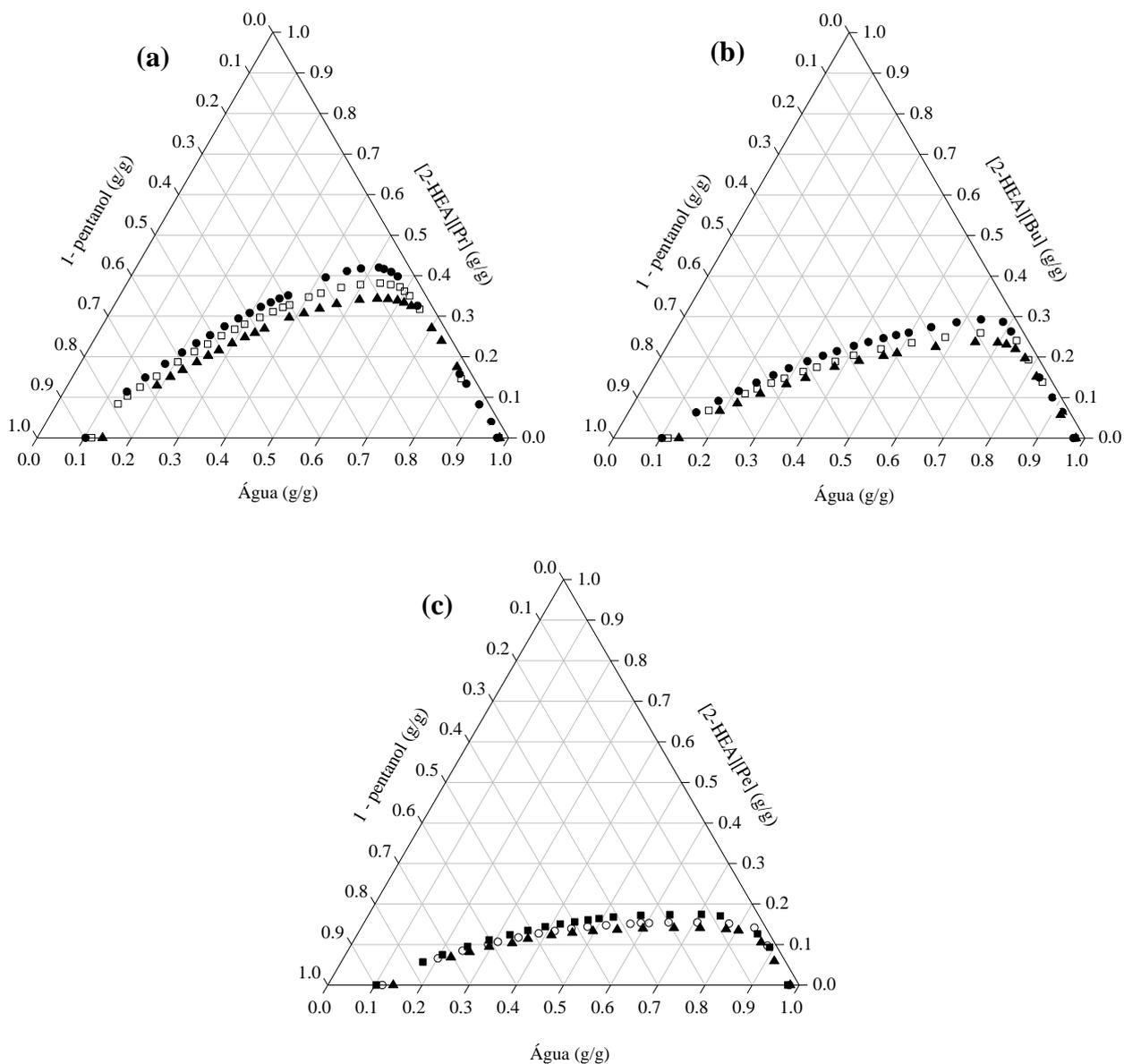


Figura 6 – Curva binodal para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$. (a) [2-HEA][Pr], (b) [2-HEA][Bu], (c) [2-HEA][Pe]; 293,15 K (■); 313,15 K (○); 333,15 K (▲).

5.1.1.1. Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura sobre a região de imiscibilidade da curva binodal está apresentado na Figura 6. Conforme se observa na Figura 6, a região de imiscibilidade para cada sistema apresentou uma diminuição nessa região com o aumento da temperatura. Além disso,

se observa também, que as regiões de imiscibilidade tornam-se quase que sobrepostas quando se utiliza líquido iônico [2-HEA][Pe] no sistema (Figura 6c). Esse comportamento, mostra que a interação água/líquido iônico prótico/1-pentanol torna-se mais forte a medida que a temperatura é elevada. Autores como Li et al. (2010) e Han et al. (2011) observaram resultados semelhantes sobre o efeito do aumento da temperatura na formação de duas fases em seus estudos com sistemas aquosos bifásicos contendo líquido iônico.

5.1.1.2. Efeito da Cadeia do Líquido Iônico

Com o intuito de avaliar o efeito da cadeia carbônica do líquido iônico na região de imiscibilidade da curva binodal, curvas binodais para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2)/ [2-HEA][Bu] (2')/ [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a 293,15 K foram plotadas e estão apresentadas na Figura 7.

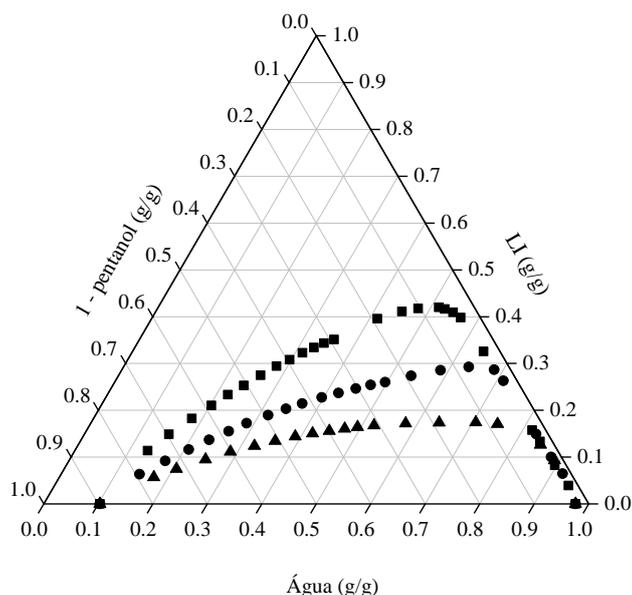


Figura 7 – Efeito da cadeia do LI nas curvas binodais para os sistemas água (1) + [2-HEA][PR] (2) / [2-HEA][B] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-pentanol (3) a T = 293,15 K; [2-HEA][Pr] (■), [2-HEA][Bu] (●), [2-HEA][Pe] (▲).

Observando a Figura 7 é possível verificar que o aumento da cadeia carbônica do ânion (ácidos) aumenta a solubilidade entre os componentes dos sistemas, ou seja, promove uma diminuição considerável na região de duas fases, seguindo a seguinte ordem: [2-HEA][Pe] <

[2-HEA][Bu] < [2-HEA][Pr]. Esse comportamento pode ser atribuído à maior disponibilidade de íons próticos nos LIs devido ao aumento da cadeia carbônica do ânion facilitando a formação de ligações de hidrogênio entre os componentes. Oliveira et al. (2012) também observaram o mesmo comportamento quando estudaram o equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos próticos. Isso também foi observado por Jiang et al. (2008) em estudos anteriores envolvendo líquidos iônicos apróticos.

5.1.2. Linhas de Amarração

Pontos de composição global foram estimados graficamente na região heterogênea delimitada pela curva binodal (Figura 6) e, em seguida, preparados experimentalmente para obtenção de dados das linhas de amarração através da predição matemática da composição de cada fase dos sistemas utilizando o método descrito por Merchuk et al. (1998). As composições globais e das fases superior e inferior, e inclinação das linhas de amarração para os sistemas água + [2-HEA][Pr] + 1-pentanol, Água + [2-HEA][Bu] + 1-pentanol e Água + [2-HEA][Pe] + 1-pentanol a T = (293,15; 313,15 e 333,15) K, estão apresentadas nas Tabelas 8-10.

Tabela 8 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica.

Fase Inferior			Composição Mistura			Fase Superior			ILA
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	
393,15 K									
0,5318	0,4050	0,0632	0,4229	0,3322	0,2449	0,1770	0,1676	0,6554	-0,5991
0,5323	0,4049	0,0628	0,4226	0,3327	0,2447	0,1812	0,1739	0,6449	-0,6032
0,5957	0,3754	0,0289	0,4484	0,2814	0,2702	0,1240	0,0745	0,8015	-0,6105
0,7070	0,2880	0,0050	0,5071	0,1928	0,3001	0,0907	0,0043	0,9050	-0,6848
313,15 K									
0,4979	0,3780	0,1241	0,4233	0,3323	0,2444	0,2375	0,2187	0,5438	-0,6204
0,5996	0,3529	0,0475	0,4571	0,2682	0,2747	0,1436	0,0809	0,7755	-0,6264
0,6971	0,2887	0,0142	0,4962	0,1924	0,3114	0,1087	0,0065	0,8848	-0,6759
0,6948	0,2906	0,0146	0,4960	0,1920	0,3120	0,1055	0,0084	0,8861	-0,6762
333,15 K									
0,5694	0,3326	0,0980	0,4572	0,2796	0,2632	0,2115	0,1415	0,6470	-0,6519
0,6319	0,3155	0,0526	0,4792	0,2348	0,2860	0,1640	0,0685	0,7675	-0,6545
0,6304	0,3162	0,0534	0,4787	0,2353	0,2860	0,1632	0,0672	0,7696	-0,6523
0,6830	0,2862	0,0308	0,4897	0,1923	0,3180	0,1403	0,0229	0,8368	-0,6733

ILA = inclinação da linha de amarração.

Tabela 9 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica.

Fase Inferior			Composição Mistura			Fase Superior			ILA
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	
293,15 K									
0,6774	0,2608	0,0618	0,4686	0,2018	0,3296	0,2446	0,1388	0,6166	-0,7801
0,7086	0,2455	0,0459	0,4970	0,1869	0,3161	0,1950	0,1032	0,7018	-0,7830
0,7591	0,2140	0,0269	0,5160	0,1489	0,3351	0,1393	0,0386	0,8221	-0,7794
0,7562	0,2161	0,0277	0,5161	0,1490	0,3349	0,1267	0,0401	0,8332	-0,7815
313,15 K									
0,7277	0,2188	0,0535	0,5105	0,1659	0,3236	0,2059	0,0919	0,7022	-0,8044
0,7657	0,1970	0,0373	0,5197	0,1399	0,3404	0,1669	0,0517	0,7814	-0,8047
0,8106	0,1661	0,0233	0,5323	0,1119	0,3558	0,1393	0,0353	0,8254	-0,8370
0,8118	0,1652	0,0230	0,5325	0,1113	0,3563	0,1393	0,0353	0,8254	-0,8382
333,15 K									
0,7353	0,2075	0,0572	0,5159	0,1547	0,3294	0,2302	0,0860	0,6838	-0,8062
0,7747	0,1856	0,0397	0,5262	0,1298	0,3440	0,1840	0,0532	0,7629	-0,8169
0,8113	0,1613	0,0274	0,5341	0,1063	0,3596	0,1584	0,0317	0,8099	-0,8344
0,8158	0,1581	0,0261	0,5354	0,1045	0,3601	0,1596	0,0328	0,8076	-0,8397

ILA = inclinação da linha de amarração.

Tabela 10 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica.

Fase Inferior			Composição Mistura			Fase Superior			ILA
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	
293,15 K									
0,8117	0,1300	0,0583	0,5350	0,1099	0,3551	0,2362	0,0883	0,6755	-0,9324
0,8473	0,1091	0,0437	0,5451	0,0843	0,3706	0,1635	0,0538	0,7827	-0,9252
0,8491	0,1079	0,0430	0,5452	0,0844	0,3704	0,1681	0,0553	0,7766	-0,9282
0,8877	0,0817	0,0306	0,5572	0,0561	0,3867	0,1232	0,0224	0,8544	-0,9280
313,15 K									
0,8056	0,1185	0,0759	0,5387	0,1033	0,3581	0,2604	0,0874	0,6522	-0,9461
0,8554	0,0918	0,0528	0,5493	0,0748	0,3759	0,1824	0,0544	0,7632	-0,9473
0,8559	0,0915	0,0526	0,5493	0,0747	0,3760	0,1827	0,0545	0,7628	-0,9479
0,8929	0,0680	0,0391	0,5592	0,0508	0,3900	0,1429	0,0294	0,8277	-0,9511
333,15 K									
0,7903	0,1221	0,0876	0,5386	0,1032	0,3582	0,2881	0,0845	0,6274	-0,9302
0,8475	0,0940	0,0585	0,5500	0,0742	0,3758	0,2033	0,0513	0,7454	-0,9379
0,8874	0,0698	0,0429	0,5596	0,0501	0,3903	0,1585	0,0259	0,8156	-0,9433
0,8847	0,0715	0,0438	0,5596	0,0503	0,3901	0,1556	0,0240	0,8205	-0,9388

ILA = inclinação da linha de amarração.

O efeito da temperatura sobre os dados de equilíbrio foi avaliado a partir dos valores da inclinação das linhas de amarração (ILA) de todos os sistemas (Tabelas 8-10), pois são medidas de como a composição das fases em equilíbrio pode variar com a alteração de uma propriedade, como a temperatura, por exemplo. Como pode ser visto, os valores da ILA para cada sistema contendo LIs foram bem próximos, ou seja, o aumento da temperatura não teve o poder de promover o aumento da concentração de LI nas fases superior e inferior, conforme Tabelas 8-10.

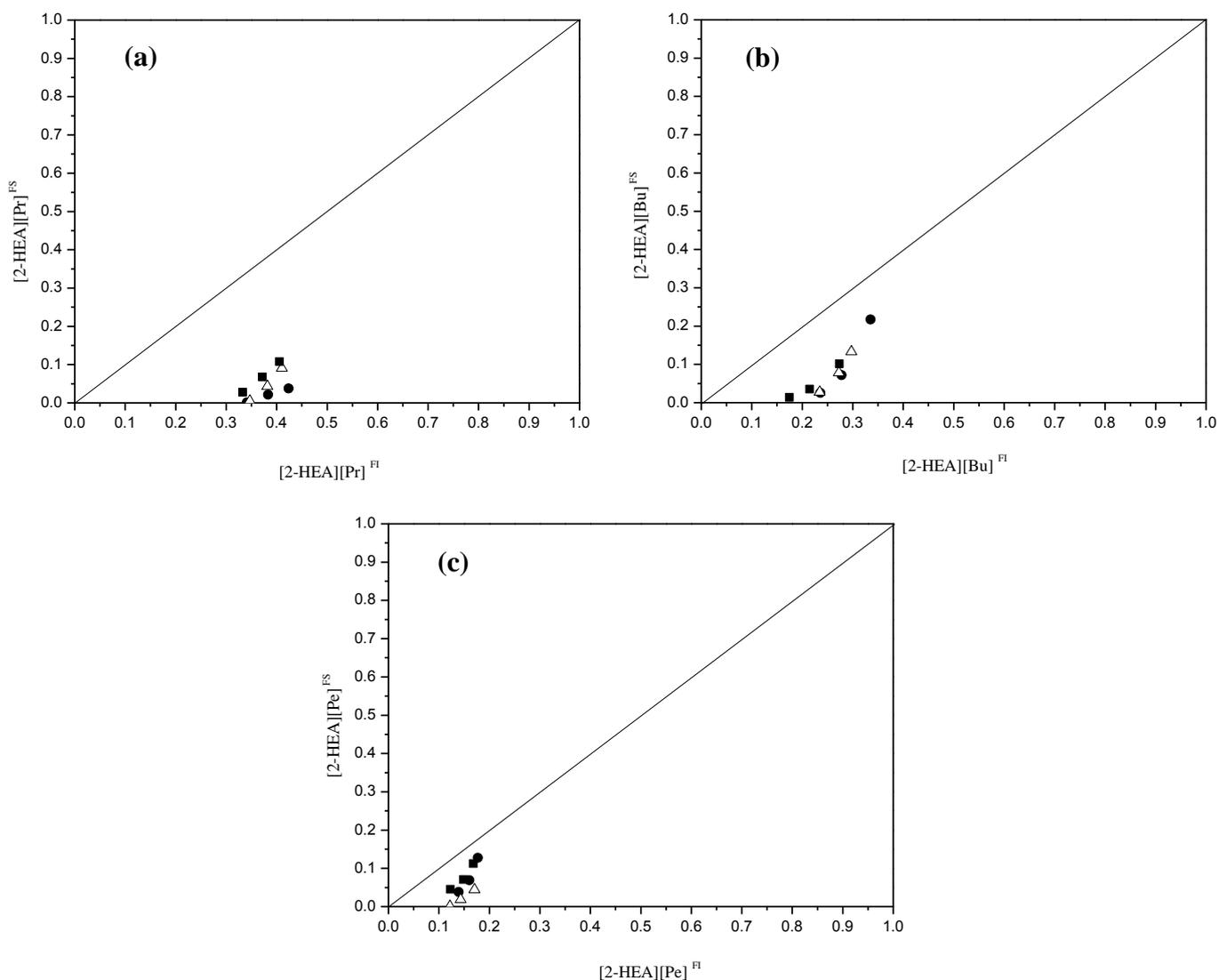


Figura 8 – Distribuição de líquido iônico (2) entre água (FI) e 1-pentanol (FS). (a) [2-HEA][Pr], (b) [2-HEA][Bu], (c) [2-HEA][Pe], 293,15 K (●); 313,15 K (Δ); 333,15 K (■).

Para avaliar o grau de afinidade dos líquidos iônicos próticos [2-HEA][Pr], [2-HEA][Bu] e [2-HEA][Pe] em água e álcool, gráfico de distribuição para cada sistema foi construído (Figura 8) utilizando os dados de ELL das Tabelas 8-10. É possível observar nos gráficos de distribuição que todos os líquidos iônicos tiveram preferência pela fase aquosa dos sistemas, visto que, as concentrações de líquido iônico foram sempre maiores na fase rica em água (pontos abaixo da linha diagonal), mesmo apresentando uma leve seletividade pelo álcool. Isso mostra que os LIPs estudados apresentam caráter hidrofílico em sistemas contendo água e 1-pentanol nas diferentes temperaturas.

5.1.3. Avaliação da Qualidade dos Dados Experimentais

Para assegurar a confiabilidade dos dados de equilíbrio obtidos foi feita a correlação empírica para as linhas de amarração através do método de Othmer-Tobias (1942), calculados através da Equação 30. Os parâmetros de ajuste obtidos da correlação dos dados experimentais das linhas de amarração, os coeficientes de determinação (R^2) e seus respectivos desvios-padrão, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros de ajuste da Equação 30 para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15) K com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) e desvios-padrão (σ).

T (K)	A	B	R^2	σ^a
Água + [2-HEA][PR] + 1-pentanol				
293,15	-0,3929	21,749	0,9709	0,0940
313,15	-0,2464	22,031	0,9902	0,0620
333,15	-0,0408	21,106	0,9920	0,0268
Água + [2-HEA][B] + 1-pentanol				
293,15	15,766	27,559	0,9870	0,0440
313,15	0,4678	13,985	0,9515	0,0512
333,15	0,5054	13,265	0,9810	0,0284
Água + [2-HEA][P] + 1-pentanol				
293,15	16,784	16,851	0,9739	0,0484
313,15	12,579	13,474	0,9883	0,0295
333,15	12,570	13,480	0,9935	0,0266

^a $\sigma = (\sum_{i=1}^n (F^{\text{exp}} - F^{\text{cal}})^2/n)^{0,5}$, onde F^{exp} representa o termo $\ln(1-w_3^s/w_3^s)$ do 1-pentanol nas Tabelas 8-10 e F^{cal} corresponde ao termo $\ln(1-w_3^s/w_3^s)$ do 1-pentanol calculada pela eq. 30. n representa o número de linhas de amarração.

Os dados apresentados na Tabela 11 mostram bons resultados para a correlação dos dados experimentais das linhas de amarração, para todos os sistemas, usando a equação de Othmer-Tobias (1942), onde o coeficiente de determinação foi maior que 0,95 apresentando baixos valores de desvio-padrão. Valores de correlação próximos a unidade, indicam um certo grau de confiabilidade dos dados experimentais. Dados de ELL confiáveis são importantes, uma vez que, a avaliação do comportamento dos LIs nos sistemas e a predição dos coeficientes de atividade dos modelos termodinâmicos serão calculados a partir destes dados.

5.1.4. Modelagem Termodinâmica

Os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram utilizados para correlacionar os dados experimentais de 36 linhas de amarração dos sistemas ternários investigados neste trabalho.

As Tabelas 12 e 13 mostram os parâmetros de interação binária estimados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente. Os valores de R e Q utilizados para representar as moléculas do modelo UNIQUAC estão apresentados na Tabela 14 e foram obtidos a partir de Magnussen et al. (1981).

Tabela 12 – Parâmetros estimados NRTL para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).

i - j	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	α _{ij}
1 - 2	551,64	784,67	2,5456	-5,3136	0,33
1 - 2'	3212,5	258,36	-5,1729	-4,2168	0,33
1 - 2''	4286,0	-423,92	-5,7223	-2,9358	0,33
1 - 3	-675,51	1200,0	8,1423	-3,1384	0,33
2 - 3	818,69	8472,6	-3,1878	0,2131	0,33
2' - 3	582,81	-1078,7	-3,4335	7,5112	0,33
2'' - 3	417,97	-3445,4	-3,6648	15,443	0,33

Tabela 13 – Parâmetros estimados UNIQUAC para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).

i - j	Aij	Aji	Bij	Bji
1 - 2	2338,2	4040,9	-9,1214	-3,5512
1 - 2'	2812,3	-1947,8	-9,7197	6,4380
1 - 2''	533,75	-637,25	-2,4539	0,6726
1 - 3	922,56	-112,52	-1,5606	0,4765
2 - 3	444,39	503,96	-1,5077	-1,1304
2' - 3	-318,71	385,88	0,3481	0,3851
2'' - 3	-447,66	-108,11	-0,1503	9,3285

Tabela 14 – Parâmetros de volume R e área Q do modelo UNIQUAC para os componentes puros.

Componentes	R	Q
Água	0,9200	1,4000
1-pentanol	4,5987	4,2080
[2-HEA][Pr]	5,8486	5,5560
[2-HEA][Bu]	6,5230	6,0960
[2-HEA][Pe]	7,1974	6,6360

Os dados de ELL experimentais e os calculados pelos modelos termodinâmicos estão apresentados nas Figuras 9-11. Os modelos NRTL e UNIQUAC apresentaram resultados de desvio médio quadrático global de 1,55% e 1,90%, respectivamente (Tabela 15). Sendo que, o modelo NRTL foi o que melhor representou os dados experimentais.

Tabela 15 – Os desvios médios quadráticos expressos em % (Equação 32) para os modelos NRTL e UNIQUAC para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).

T (K)	NRTL	UNIQUAC
Água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-pentanol (3)		
293,15	1,5258	1,7793
313,15	1,6170	1,9681
333,15	0,8808	1,2968
Água (1) + [2-HEA][Bu] (2') + 1-pentanol (3)		
293,15	0,9022	1,9618
313,15	0,6914	1,3268
333,15	0,7367	1,4744
Água (1) + [2-HEA][Pe] (2'') + 1-pentanol (3)		
293,15	1,7733	2,5049
313,15	2,0377	2,3404
333,15	2,6333	2,4650
Desvio Médio Quadrático Global	1,5558	1,9019

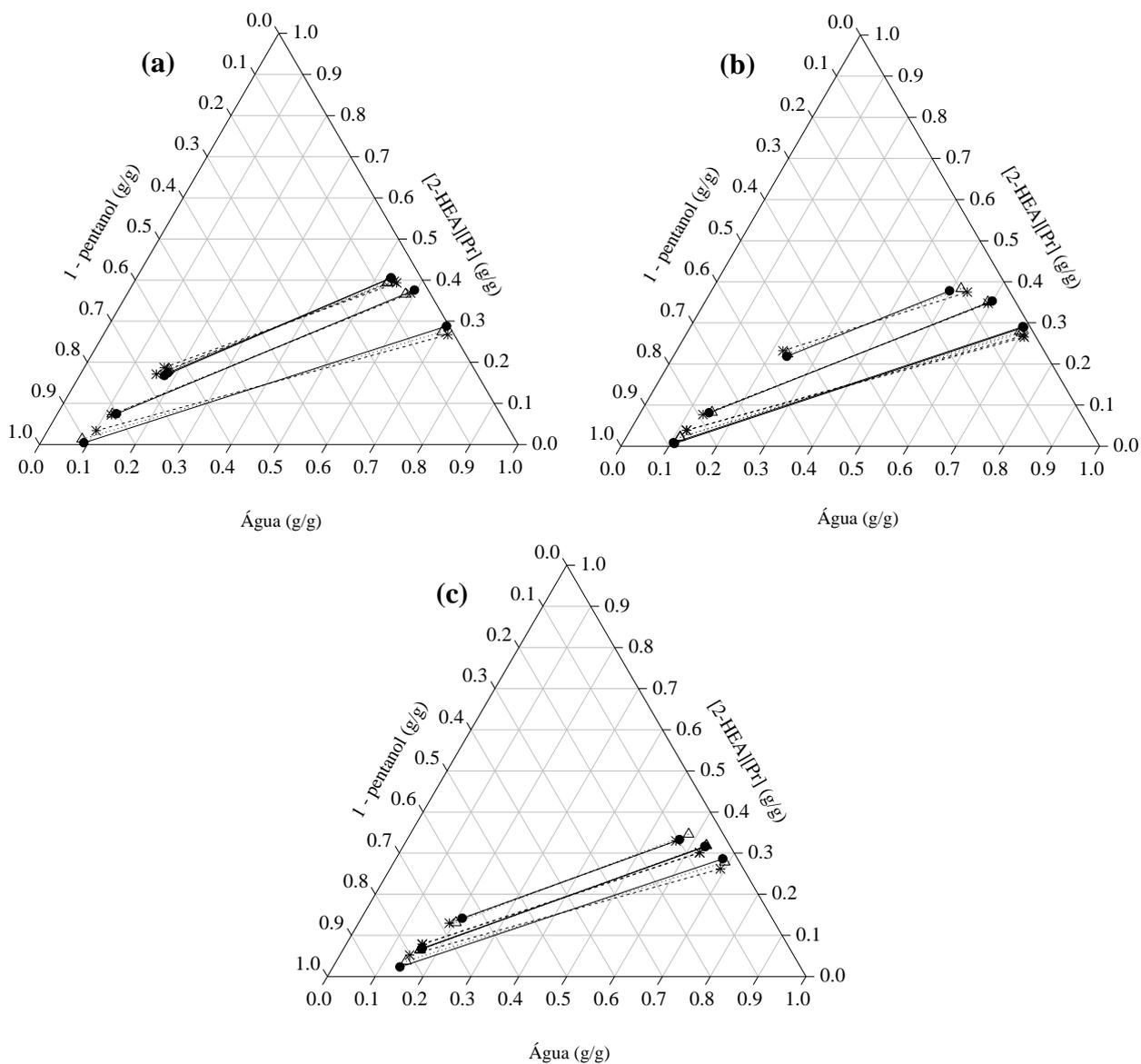


Figura 9 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-pentanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).

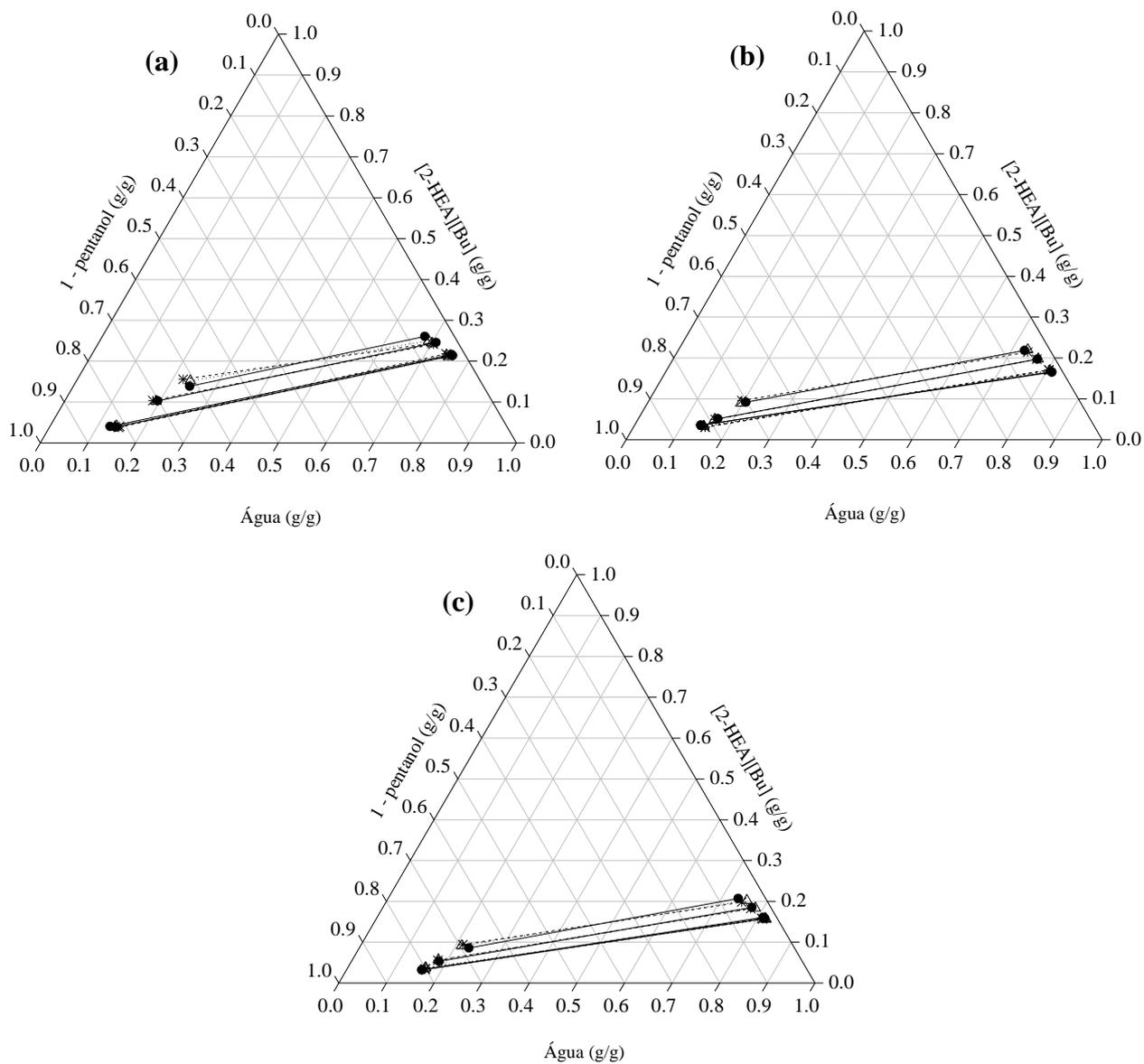


Figura 10 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2') + 1-pentanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).

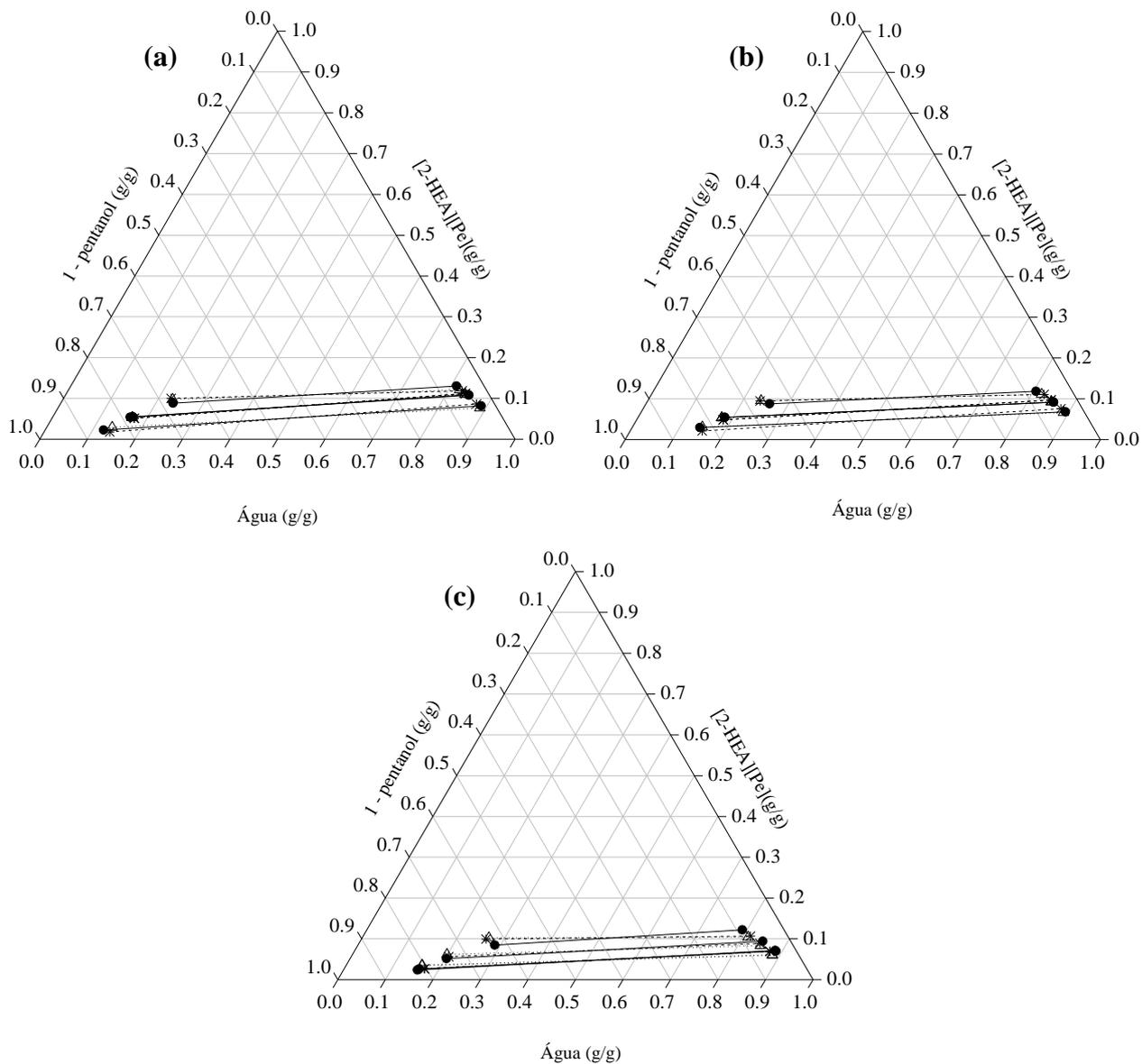


Figura 11 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2^o) + 1-pentanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).

5.2. SISTEMAS ÁGUA + LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO + 1-HEXANOL

5.2.1. Diagramas Ternários e Correlação

As curvas binodais para os sistemas ternários água (1) + [2-HEA][Pr] (2)/ [2-HEA][Bu] (3)/ [2-HEA][Pe] (4) + 1-hexanol (5) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica, estão apresentados na Figura 12. Os valores de ponto de névoa para cada sistema estão dispostos nas Tabelas 16-18. A composição de cada componente na curva binodal dos sistemas ternários estão expressos em fração mássica.

Tabela 16 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) ^a e pressão atmosférica.

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,0719	0,0000	0,9281	0,0793	0,0000	0,9207	0,0836	0,0000	0,9164
0,0949	0,1264	0,7787	0,1305	0,1596	0,7099	0,1315	0,1339	0,7345
0,1503	0,2166	0,6332	0,1504	0,1940	0,6556	0,1612	0,1864	0,6524
0,2127	0,3616	0,4257	0,1627	0,2191	0,6182	0,1850	0,2225	0,5925
0,2444	0,4071	0,3485	0,1965	0,2640	0,5395	0,2113	0,2576	0,5311
0,2686	0,4423	0,2891	0,2247	0,3079	0,4674	0,2437	0,2982	0,4581
0,2804	0,4603	0,2593	0,2526	0,3455	0,4019	0,2765	0,3321	0,3914
0,4348	0,5041	0,0611	0,2747	0,3701	0,3552	0,3010	0,3561	0,3429
0,4475	0,5043	0,0482	0,3716	0,4362	0,1922	0,3911	0,4223	0,1866
0,4697	0,5000	0,0303	0,4384	0,4727	0,0889	0,4489	0,4456	0,1055
0,4951	0,4887	0,0162	0,4547	0,4751	0,0702	0,4809	0,4513	0,0678
0,5146	0,4731	0,0123	0,4864	0,4729	0,0407	0,5181	0,4458	0,0362
0,5429	0,4481	0,0090	0,5062	0,4668	0,0270	0,5387	0,4361	0,0252
0,6425	0,3488	0,0086	0,5236	0,4581	0,0183	0,5595	0,4216	0,0189
0,8961	0,0955	0,0084	0,5399	0,4459	0,0142	0,5986	0,3878	0,0136
0,9934	0,0000	0,0066	0,6124	0,3751	0,0125	0,6492	0,3403	0,0105
-	-	-	0,7409	0,2522	0,0069	0,7878	0,2023	0,0100
-	-	-	0,8941	0,1012	0,0047	0,8645	0,1286	0,0070
-	-	-	0,9943	0,0000	0,0057	0,9093	0,0854	0,0053
-	-	-	-	-	-	0,9946	0,0000	0,0054

^a incerteza padrão u são $u(T) = 0,01$ K, $u(P) = 0,25$ kPa e $u(w) = 0,002$.

Tabela 17 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) ^a e pressão atmosférica.

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,0719	0,0000	0,9281	0,0793	0,0000	0,9207	0,0836	0,0000	0,9164
0,0972	0,0585	0,8443	0,1293	0,0864	0,7842	0,1266	0,0602	0,8132
0,1348	0,0986	0,7666	0,1779	0,1355	0,6866	0,1617	0,0903	0,7480
0,1675	0,1314	0,7011	0,2107	0,1631	0,6262	0,1925	0,1162	0,6913
0,1999	0,1634	0,6368	0,2433	0,1897	0,5669	0,2212	0,1357	0,6431
0,2236	0,1876	0,5889	0,2716	0,2092	0,5192	0,2485	0,1534	0,5981
0,2490	0,2077	0,5433	0,2956	0,2245	0,4799	0,2736	0,1695	0,5569
0,2722	0,2256	0,5023	0,3198	0,2382	0,4420	0,3012	0,1872	0,5116
0,2984	0,2441	0,4575	0,3489	0,2547	0,3964	0,3273	0,2031	0,4696
0,3246	0,2631	0,4123	0,3872	0,2751	0,3377	0,3505	0,2164	0,4331
0,3493	0,2782	0,3725	0,4578	0,3015	0,2407	0,3739	0,2281	0,3980
0,3681	0,2889	0,3429	0,5065	0,3166	0,1769	0,4075	0,2394	0,3531
0,4215	0,3156	0,2630	0,5476	0,3282	0,1242	0,4440	0,2728	0,2831
0,4574	0,3298	0,2128	0,5943	0,3389	0,0668	0,4898	0,2864	0,2238
0,4916	0,3417	0,1667	0,6286	0,3391	0,0324	0,5226	0,2952	0,1821
0,5511	0,3597	0,0892	0,6890	0,2907	0,0203	0,5607	0,3043	0,1350
0,5796	0,3657	0,0548	0,8673	0,1256	0,0071	0,6015	0,3126	0,0859
0,6057	0,3661	0,0283	0,9943	0,0000	0,0057	0,6285	0,3152	0,0563
0,7762	0,2074	0,0164	-	-	-	0,6489	0,3145	0,0366
0,8961	0,0927	0,0112	-	-	-	0,7347	0,2463	0,0190
0,9934	0,0000	0,0066	-	-	-	0,8880	0,0921	0,0199
-	-	-	-	-	-	0,9946	0,0000	0,0054

^a incerteza padrão u são $u(T) = 0,01$ K, $u(P) = 0,25$ kPa e $u(w) = 0,002$.

Tabela 18 – Fração mássica da curva binodal para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) ^a e pressão atmosférica.

293,15 K			313,15 K			333,15 K		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,0719	0,0000	0,9281	0,0793	0,0000	0,9207	0,0836	0,0000	0,9164
0,1260	0,0592	0,8148	0,1332	0,0613	0,8055	0,1368	0,0567	0,8065
0,1752	0,0926	0,7323	0,1666	0,0804	0,7530	0,1767	0,0828	0,7405
0,2213	0,1187	0,6601	0,1950	0,0987	0,7064	0,2168	0,1048	0,6785
0,2617	0,1409	0,5974	0,2397	0,1212	0,6392	0,2568	0,1222	0,6210
0,2990	0,1582	0,5428	0,2796	0,1403	0,5800	0,2951	0,1368	0,5681
0,3419	0,1752	0,4829	0,3176	0,1547	0,5277	0,3282	0,1474	0,5244
0,3786	0,1890	0,4324	0,3514	0,1669	0,4817	0,3647	0,1597	0,4756
0,4151	0,2010	0,3839	0,3976	0,1814	0,4210	0,4007	0,1685	0,4308
0,4432	0,2090	0,3478	0,4362	0,1908	0,3729	0,4366	0,1756	0,3878
0,4705	0,2152	0,3143	0,4714	0,1974	0,3312	0,4683	0,1812	0,3505
0,5007	0,2213	0,2780	0,5011	0,2019	0,2970	0,5059	0,1861	0,3080
0,5457	0,2292	0,2243	0,5703	0,2084	0,2213	0,5619	0,1911	0,2470
0,5770	0,2311	0,1912	0,5968	0,2097	0,1936	0,5840	0,1918	0,2242
0,6192	0,2316	0,1484	0,6375	0,2094	0,1531	0,6320	0,1923	0,1757
0,6474	0,2314	0,1205	0,6729	0,2085	0,1185	0,6682	0,1919	0,1399
0,6795	0,2306	0,0893	0,7215	0,2061	0,0724	0,7220	0,1902	0,0877
0,7739	0,2190	0,0068	0,7557	0,2037	0,0405	0,7572	0,1878	0,0550
0,9255	0,0708	0,0036	0,7794	0,2032	0,0174	0,7738	0,1858	0,0404
0,9934	0,0000	0,0066	0,9268	0,0653	0,0079	0,8141	0,1709	0,0149
-	-	-	0,9943	0,0000	0,0057	0,9293	0,0600	0,0108
-	-	-	-	-	-	0,9946	0,0000	0,0054

^a incerteza padrão u são $u(T) = 0,01$ K, $u(P) = 0,25$ kPa e $u(w) = 0,002$.

Tabela 19 – Parâmetros da eq. 24 para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).

T (K)	A	B	C	R ²	σ ^a
Água + [2-HEA][Pr] + Hexanol					
294,35	2,0155	-2,9117	21,4234	0,9992	0,0116
313,15	1,9097	-2,5978	15,9704	0,9996	0,0081
333,15	1,8383	-2,4109	13,9265	0,9997	0,0068
Água + [2-HEA][Bu] + Hexanol					
294,35	1,4442	-1,6685	8,8507	0,9994	0,0096
313,15	1,4856	-1,7151	7,5253	0,9994	0,0097
333,15	1,3864	-1,4502	7,1990	0,9995	0,0093
Água + [2-HEA][Pe] + Hexanol					
294,35	1,3685	-1,4414	4,7530	0,9995	0,0089
313,15	1,3809	-1,4450	4,2986	0,9993	0,0103
333,15	1,3797	-1,4273	3,9655	0,9992	0,0107

^a $\sigma = (\sum_{i=1}^n (W_3^{cal} - W_3^{exp})^2/n)^{0,5}$, onde W_3^{exp} é a fração mássica experimental do 1-hexanol nas tabelas 16-18 e W_3^{cal} corresponde a fração mássica do 1-hexanol calculada pela eq. 24. n representa o número de dados da curva binodal.

Os dados experimentais foram correlacionados pela equação empírica não-linear (Equação 24) desenvolvida por Merchuk et al. (1998). Os parâmetros de ajuste obtidos da correlação dos dados experimentais da curva binodal, os coeficientes de correlação (R²) e seus respectivos desvios-padrão estão apresentados na Tabela 19. Todos os sistemas apresentaram coeficientes de correlação maior que 0,99 e baixos valores de desvios padrão, mostrando o bom ajuste da equação na faixa de temperatura estudada.

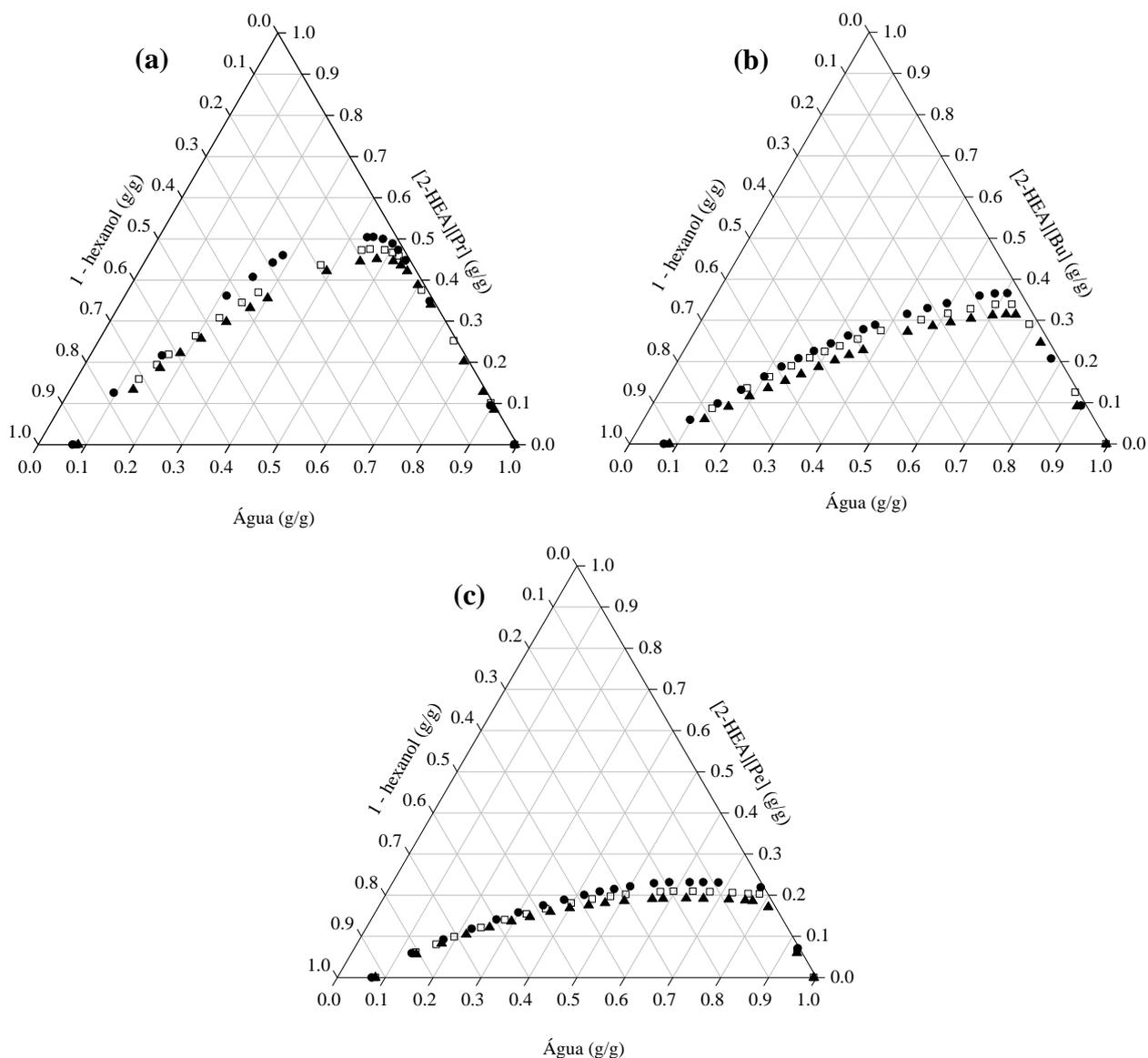


Figura 12 – Curva binodal para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-hexanol (3) a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$. (a) [2-HEA][Pr]; (b) [2-HEA][Bu]; (c) [2-HEA][Pe]; 293,15 K (■); 313,15 K (○); 333,15 K (▲).

5.2.1.1. Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura sobre a região de imiscibilidade da curva binodal está apresentado na Figura 12. Pode-se observar nos diagramas ternários, que a região de separação para cada sistema, apresentou uma diminuição nessa região com o aumento da temperatura.

Observando o sistema com líquido iônico [2-HEA][Pe], as regiões de imiscibilidade tiveram uma pequena redução, quando se aumentava a temperatura, mostrando que a interação dos componentes torna-se mais forte. Autores como Li et al. (2010), Han et al. (2011) e Malekghasemi et al. (2016) relataram em seus estudos que o aumento da temperatura dos sistemas reduziu as suas regiões de imiscibilidade.

5.2.1.2. Efeito da Cadeia do Líquido Iônico

A Figura 13 mostra o efeito da cadeia carbônica do líquido iônico prótico na região de duas fases da curva binodal dos sistemas Água + [2-HEA][Pr]/ [2-HEA][Bu]/ [2-HEA][Pe] + 1-hexanol a 293,15 K.

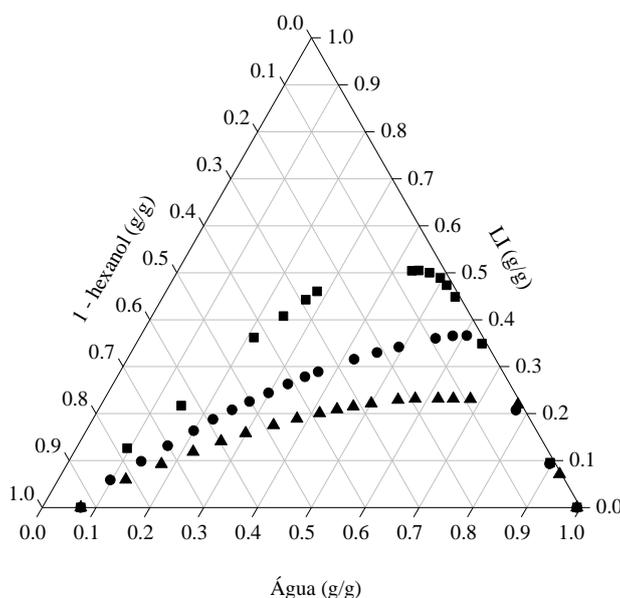


Figura 13 – Efeito da cadeia do LI nas curvas binodais para os sistemas água (1) + [2-HEA][PR] (2) / [2-HEA][B] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-hexanol (3) a T = 293,15 K; [2-HEA][Pr] (■), [2-HEA][Bu] (●), [2-HEA][Pe] (▲).

Conforme se observa na Figura 13, o aumento da cadeia carbônica do ácido (ânion) promove, de forma considerável, a redução da região de duas fases aumentando a miscibilidade parcial dos componentes, seguindo a seguinte ordem: [2-HEA][Pe] < [2-HEA][Bu] < [2-HEA][Pr]. Ou seja, o aumento do peso molecular dos LIPs promove um aumento na disponibilidade de íons próticos na solução facilitando a formação de ligações de hidrogênio entre os componentes. Comportamento semelhante foi encontrado por Oliveira et al. (2012)

quando estudaram o equilíbrio líquido – líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos próticos seguindo a ordem: [m-2HEA][He] < [m-2-HEA][Bu] < [m-2-HEA][A]. Isso também foi observado por Jiang et al. (2008) e Malekghasemi et al. (2016) em estudos envolvendo líquidos iônicos apróticos.

5.2.2. Linhas de Amarração

Dados de ELL dos sistemas ternários água (1) + [2-HEA][Pr] (2)/ [2-HEA][Bu] (3)/ [2-HEA][Pe] (4) + 1-hexanol (5) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica, foram determinados a partir das curvas binodais (Figura 12) utilizando o método gravimétrico de Merchuk et al. (1998). As composições das fases superior e inferior, globais e inclinações das linhas de amarração para todos os sistemas estão apresentados nas Tabelas 20-22.

Tabela 20 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica.

293,15 K									
Fase Inferior			Composição Mistura			Fase Superior			ILA
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	
0,5722	0,4237	0,0040	0,4324	0,3144	0,2532	0,0780	0,0374	0,8846	-0,5612
0,6156	0,3831	0,0014	0,4523	0,2741	0,2736	0,0741	0,0216	0,9043	-0,5997
0,6583	0,3412	0,0004	0,4715	0,2333	0,2951	0,0693	0,0011	0,9296	-0,6339
313,15 K									
0,5770	0,4107	0,0124	0,4338	0,3134	0,2528	0,1065	0,0910	0,8026	-0,5954
0,6120	0,3816	0,0064	0,4497	0,2765	0,2737	0,0898	0,0434	0,8668	-0,6070
0,6502	0,3469	0,0029	0,4702	0,2342	0,2956	0,0728	0,0055	0,9218	-0,6284
333,15 K									
0,5724	0,4058	0,0218	0,4337	0,3139	0,2524	0,1229	0,1077	0,7694	-0,6013
0,6180	0,3717	0,0103	0,4531	0,2738	0,2731	0,1053	0,0676	0,8271	-0,6278
0,6630	0,3326	0,0045	0,4734	0,2317	0,2949	0,0902	0,0279	0,8819	-0,6527

ILA = inclinação da linha de amarração.

Tabela 21 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica.

293,15 K									
Fase Inferior			Composição Mistura			Fase Superior			ILA
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	
0,6149	0,3352	0,0499	0,4500	0,2794	0,2706	0,2665	0,2173	0,5162	-0,7471
0,7065	0,2778	0,0157	0,4882	0,2022	0,3096	0,1118	0,0718	0,8164	-0,7427
0,7568	0,2359	0,0073	0,5088	0,1587	0,3325	0,0814	0,0256	0,8930	-0,7626
313,15 K									
0,6606	0,2973	0,0421	0,4743	0,2337	0,2921	0,1802	0,1334	0,6865	-0,7456
0,7006	0,2728	0,0266	0,4885	0,2010	0,3105	0,1264	0,0784	0,7952	-0,7618
0,7516	0,2346	0,0138	0,5082	0,1585	0,3334	0,0907	0,0279	0,8814	-0,7618
333,15 K									
0,6850	0,2737	0,0413	0,4866	0,2061	0,3073	0,1799	0,1014	0,7187	-0,7456
0,7707	0,2149	0,0144	0,5155	0,1461	0,3383	0,1049	0,0355	0,8596	-0,7877
0,8181	0,1747	0,0073	0,5280	0,1108	0,3612	0,0874	0,0140	0,8986	-0,8197

ILA = inclinação da linha de amarração.

Tabela 22 – Dados de equilíbrio líquido – líquido em fração mássica para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) e pressão atmosférica.

293,15 K									
Fase Inferior			Composição Mistura			Fase Superior			ILA
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	
0,7846	0,1770	0,0385	0,5109	0,1521	0,3370	0,2395	0,1273	0,6332	-0,9165
0,8094	0,1605	0,0301	0,5259	0,1220	0,3521	0,1357	0,0691	0,7953	-0,8805
0,8388	0,1391	0,0221	0,5350	0,0976	0,3674	0,1016	0,0383	0,8601	-0,8797
313,15 K									
0,7790	0,1705	0,0506	0,5254	0,1224	0,3522	0,1151	0,0447	0,8402	-0,8407
0,8227	0,1433	0,0340	0,5369	0,0947	0,3685	0,0909	0,0188	0,8903	-0,8546
0,8526	0,1221	0,0253	0,5451	0,0741	0,3808	0,0777	0,0012	0,9211	-0,8650
333,15 K									
0,7644	0,1682	0,0674	0,5194	0,1419	0,3387	0,2432	0,1121	0,6447	-0,9028
0,8008	0,1490	0,0502	0,5296	0,1160	0,3545	0,1557	0,0704	0,7739	-0,8913
0,8423	0,1229	0,0348	0,5390	0,0902	0,3708	0,1213	0,0453	0,8335	-0,9029

ILA = inclinação da linha de amarração.

A inclinação das linhas de amarração (ILA) foi calculada para cada sistema para avaliar o efeito da temperatura sobre os dados de equilíbrio (Tabelas 20-22). Essa medida mostra como a composição das fases pode variar com o efeito da temperatura. Conforme se observa nos resultados, a temperatura exerce pouco efeito sobre a ILA, visto que, os valores são bem próximos.

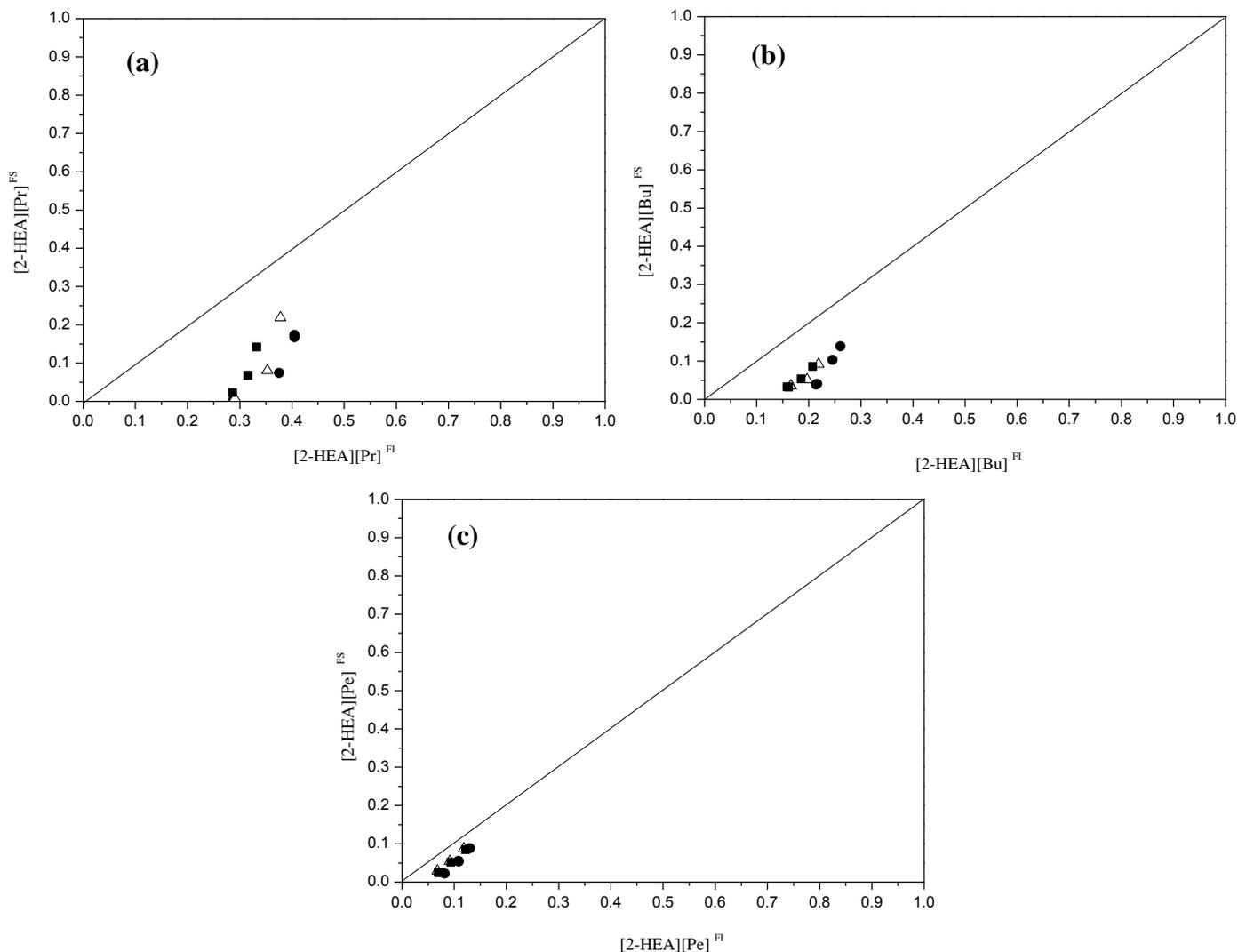


Figura 14 – Distribuição de líquido iônico (2) entre água (FI) e 1-hexanol (FS). (a) [2-HEA][Pr], (b) [2-HEA][Bu], (c) [2-HEA][Pe]; 293,15 K (●); 313,15 K (Δ); 333,15 K (■).

A Figura 14 mostra a distribuição dos LIPs nas fases superior, rica em álcool, e na fase inferior, rica em água. É possível observar na figura que todos os líquidos iônicos se dissolvem preferencialmente na fase aquosa dos sistemas, haja vista, que as concentrações dos mesmos

foram sempre maiores na fase rica em água (pontos abaixo da linha diagonal). Esse comportamento mostra que os LIPs estudados apresentam caráter hidrofílico em sistemas contendo água e 1-hexanol nas diferentes temperaturas.

5.2.3. Avaliação da Qualidade dos Dados Experimentais

Os dados experimentais das linhas de amarração foram correlacionados pelo método de Othmer-Tobias (1942), calculados através da Equação 30.

Os parâmetros de ajuste obtidos da correlação dos dados experimentais das linhas de amarração, os coeficientes de determinação (R^2) e seus respectivos desvios-padrão, estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Parâmetros de ajuste da Equação 30 para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2)/[2-HEA][Bu] (2')/[2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K) com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) e desvios-padrão (σ).

T (K)	A	B	R^2	σ^a
Água + [2-HEA][Pr] + 1-hexanol				
293,15	-1,5830	1,4913	0,9693	0,0023
313,15	-0,3241	3,4417	0,9981	0,0006
333,15	-0,5821	2,0934	0,9945	0,0009
Água + [2-HEA][Bu] + 1-hexanol				
293,15	1,3541	3,1190	0,9846	0,0171
313,15	1,0262	2,7539	0,9929	0,0027
333,15	0,9929	1,7351	0,9734	0,0109
Água + [2-HEA][Pe] + 1-hexanol				
293,15	3,8725	3,4955	0,9444	0,0460
313,15	0,3694	1,6089	0,9997	0,0000
333,15	1,6781	1,9961	0,9502	0,0262

^a $\sigma = (\sum_{i=1}^n (F^{\text{exp}} - F^{\text{cal}})^2/n)^{0,5}$, onde F^{exp} representa o termo $\ln(1-w_3^s/w_3^s)$ do 1-hexanol nas Tabelas 20-22 e F^{cal} corresponde ao termo $\ln(1-w_3^s/w_3^s)$ do 1-hexanol calculada pela eq. 30. n representa o número de linhas de amarração.

Bons resultados foram obtidos para a correlação dos dados experimentais das linhas de amarração, para todos os sistemas, usando a equação de Othmer-Tobias, onde o coeficiente de

correlação R^2 foi maior que 0,94. Além disso, baixos valores de desvio-padrão, mostram um bom ajuste linear dos dados experimentais.

5.2.4. Modelagem Termodinâmica

Dados de ELL experimentais das 27 linhas de amarração dos sistemas ternários estudados foram correlacionados pelos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC, estimando 28 novos parâmetros de interação binárias para cada modelo. Os parâmetros de interação binária estimados pelos modelos NRTL e UNIQUAC estão apresentados nas Tabelas 24 e 25, respectivamente. Os valores de R e Q utilizados para representar as moléculas do modelo UNIQUAC estão apresentados na Tabela 26 e foram obtidos a partir de Magnussen et al. (1981).

Tabela 24 – Parâmetros estimados NRTL para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).

i - j	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	α_{ij}
1 - 2	493,21	-963,09	2,1381	0,79663	0,30
1 - 2'	1998	-798,91	-2,2521	-0,38039	0,30
1 - 2''	298,38	-671,11	7,0664	-1,9439	0,30
1 - 3	41,329	307,86	8,3146	0,55414	0,30
2 - 3	-167,64	5056,7	0,88876	4,9123	0,30
2' - 3	-61,279	179,15	-0,64172	3,5341	0,30
2'' - 3	-493,15	595,77	0,07097	2,7154	0,30

Tabela 25 – Parâmetros estimados UNIQUAC para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][Pe] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293.15; 313.15 e 333.15 K).

i - j	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}
1 - 2	-1403,4	4390,4	-6,0202	-13,076
1 - 2'	-696,50	5880,1	0,91086	-9,8252
1 - 2''	-1011,0	113,84	2,4747	0,10105
1 - 3	457,73	16,516	-0,4033	0,13569
2 - 3	2509,8	-215,55	-6,7345	-9,3431
2' - 3	-162,17	-122,65	0,31972	1,2814
2'' - 3	-305,61	2132,6	0,31589	-4,7103

Tabela 26 – Parâmetros de volume R e área Q do modelo UNIQUAC para os componentes puros.

Componentes	R	Q
Água	0,9200	1,4000
1-hexanol	5,2731	4,7480
[2-HEA][Pr]	5,8486	5,5560
[2-HEA][Bu]	6,5230	6,0960
[2-HEA][Pe]	7,1974	6,6360

Tabela 27 – Os desvios médios quadráticos expressos em % (Equação 32) para os modelos NRTL e UNIQUAC para os sistemas água (1) + [2-HEA][Pr] (2) / [2-HEA][Bu] (2') / [2-HEA][P] (2'') + 1-hexanol (3) a T = (293,15; 313,15 e 333,15 K).

T (K)	NRTL	UNIQUAC
Água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-hexanol (5)		
293,15	0,9227	0,9014
313,15	0,9244	1,9859
333,15	0,6111	1,5609
Água (1) + [2-HEA][Bu] (3) + 1-hexanol (5)		
293,15	1,0482	2,0189
313,15	1,0663	1,6014
333,15	1,2328	2,1971
Água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-hexanol (5)		
293,15	2,2445	1,6899
313,15	1,8969	1,8636
333,15	2,8542	2,0614
Desvio Médio Quadrático Global	1,5853	1,8024

Para efeitos de comparação e melhor visualização dos resultados, os dados de ELL experimentais e os calculados pelos modelos estão apresentados nas Figuras 15-17. Conforme se observa na Tabela 27 e nas Figuras 15-17, os modelos termodinâmicos correlacionaram bem os dados experimentais, apresentando desvios médio quadrático global de 1,5853 e 1,8024 % para os modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente. Sendo que, o modelo NRTL foi o que melhor representou os dados experimentais.

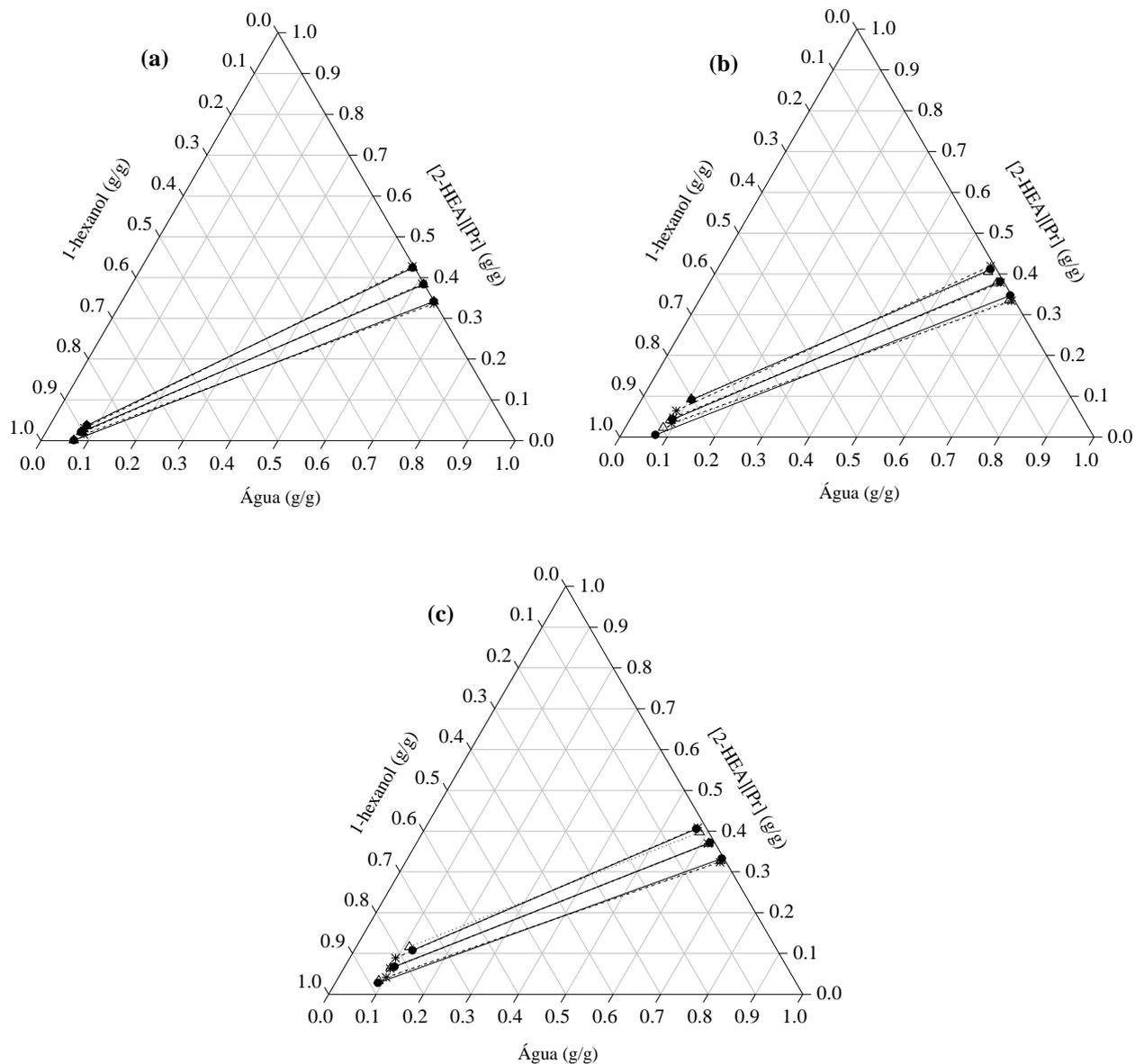


Figura 15 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Pr] (2) + 1-hexanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).

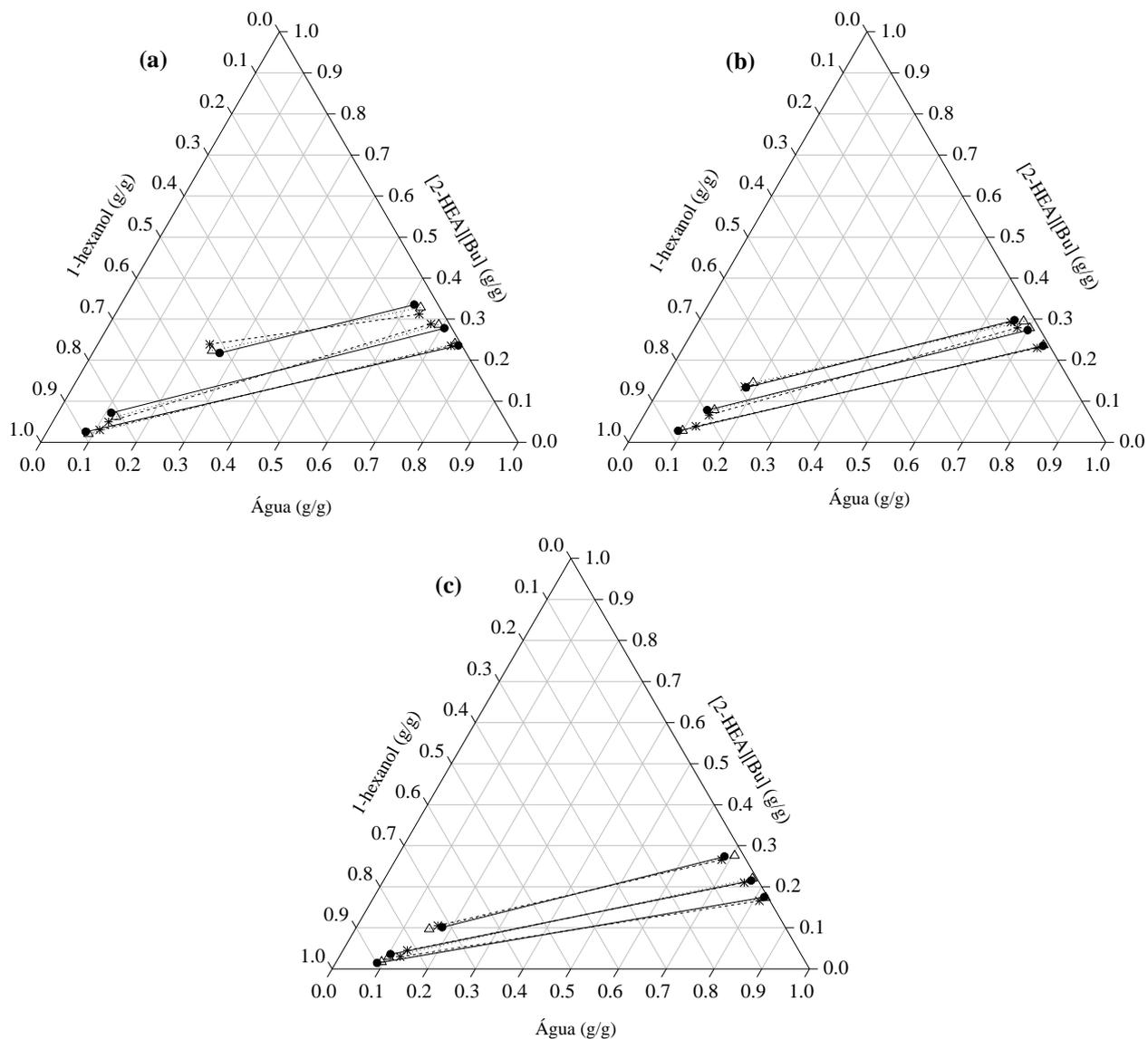


Figura 16 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Bu] (2) + 1-hexanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).

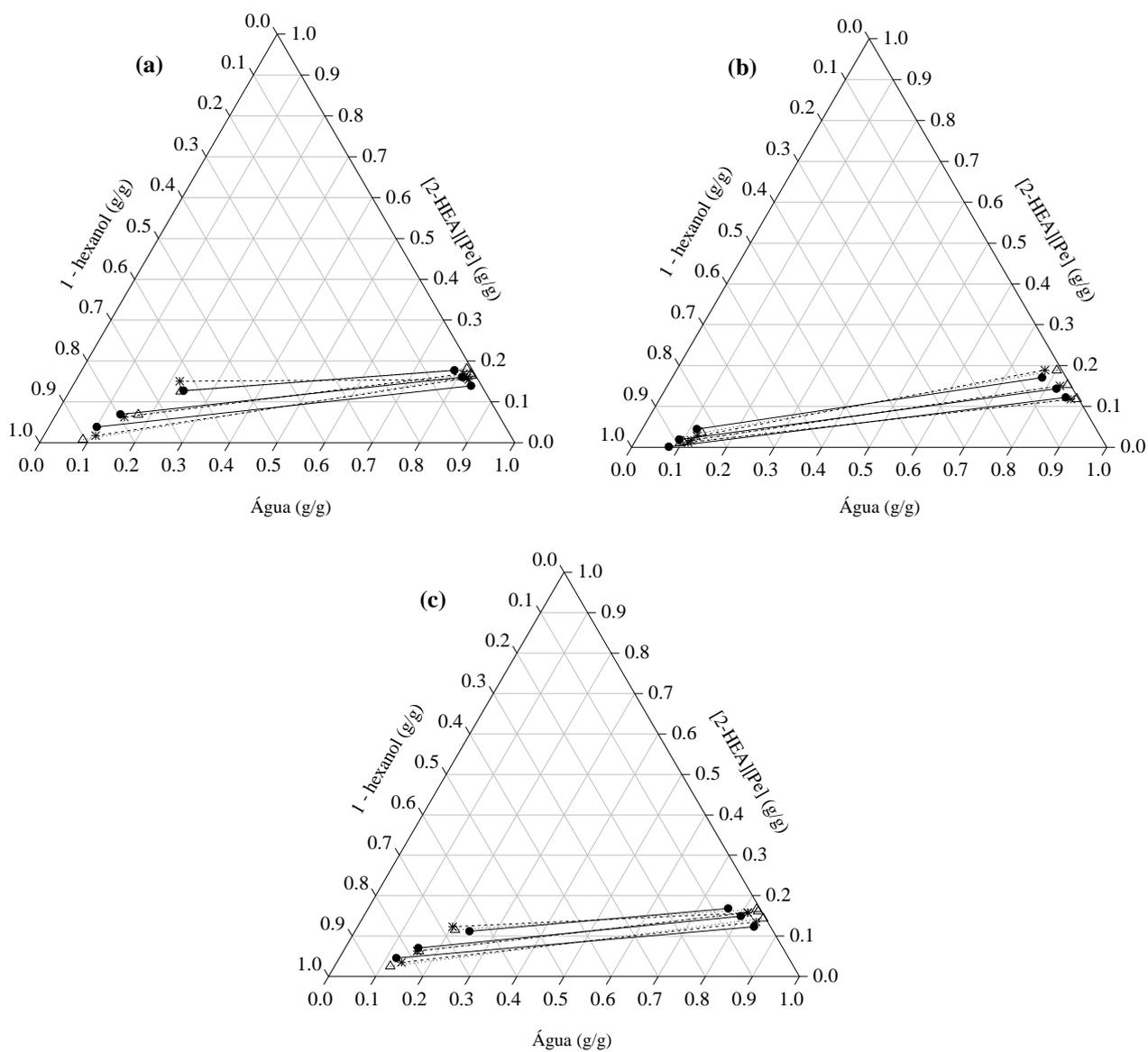


Figura 17 – Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema água (1) + [2-HEA][Pe] (2) + 1-hexanol (3). (a) 293,15 K; (b) 313,15 K; (c) 333,15 K; Experimental (●, linhas sólidas); NRTL (Δ, linhas pontilhadas); UNIQUAC (*, linhas tracejadas).

CAPÍTULO V

6. CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foram sintetizados três líquidos iônicos próticos (propanoato de 2 – hidroxietilamônio, butirato de 2 – hidroxietilamônio e pentanoato de 2 - hidroxietilamônio) a partir da base etanolamina e ácidos orgânicos (ác. propanóico, butírico e pentanóico). A reação de neutralização ácido-base mostrou-se ser uma técnica simples e rápida para a síntese de LIPs. Análises de RMN de ^1H realizados nos LIPs comprovaram a formação dos sais de etanolamina através dos seus espectros com pureza superior a 98%.

Estudos de ELL para os sistemas água + [2–HEA][Pr]/ [2–HEA][Bu]/ [2–HEA][Pe] + 1-pentanol e água + [2–HEA][Pr]/ [2–HEA][Bu]/ [2–HEA][Pe] + 1-hexanol a $T = (293,15; 313,15 \text{ e } 333,15 \text{ K})$ e pressão atmosférica foram realizados, para um total de 18 sistemas. Curvas binodais foram determinadas experimentalmente pelo método *cloud point* e correlacionadas pela equação de Merchuk et al. (1998) apresentando excelentes valores de coeficientes de correlação ($R^2 \geq 0,99$) para todos os sistemas. A temperatura promoveu efeito sobre as curvas binodais, a região de imiscibilidade para cada sistema, apresentou uma diminuição nessa região com o aumento da temperatura. Além disso, se observou também, que as regiões de imiscibilidade tornaram-se quase que sobrepostas quando se utiliza líquido iônico [2–HEA][Pe] no sistema, aumentando assim, a interação entre os três componentes. O efeito da cadeia do líquido iônico sobre a curva binodal mostrou que o aumento da cadeia carbônica do ânion (ácidos) aumentou a solubilidade dos componentes nos sistemas, ou seja, diminuiu consideravelmente a região de duas fases, seguindo a seguinte ordem: [2–HEA][Pe] < [2–HEA][Bu] < [2–HEA][Pr].

As linhas de amarração apresentaram uma inclinação acentuada, porém as temperaturas empregadas em cada sistema estudado envolvendo líquido iônico prótico não alteraram de forma significativa a inclinação das linhas de amarração, ou seja, a temperatura não teve o poder de aumentar a concentração de líquido iônico na fase superior ou inferior. Nos gráficos de distribuição, observou-se que todos os líquidos iônicos tiveram preferência pela fase aquosa dos sistemas, mesmo apresentando uma leve seletividade pelo álcool, mostrando que todos os

LIPs estudados apresentam caráter hidrofílico em sistemas contendo água e 1-pentanol/1-hexanol nas diferentes temperaturas.

O teste de Othmer-Tobias foi utilizado para avaliar a confiabilidade dos dados de equilíbrio experimentais, os valores de R^2 foram próximos a unidade para todos os sistemas, indicando confiabilidade dos dados experimentais.

A predição dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido dos 18 sistemas estudados foi realizada através dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. Novos parâmetros de interação binária foram estimados envolvendo líquidos iônicos próticos, água e álcoois primários (1-pentanol e 1-hexanol). Os sistemas água + LIPs + 1-pentanol apresentaram desvio médio quadrático global de 1,50 e 1,90 % para os modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente. Para os sistemas água + LIPs + 1-hexanol, o desvio médio quadrático global dos modelos NRTL e UNIQUAC foram de 1,59 e 1,80 %, respectivamente. De forma geral, os resultados mostram que os modelos apresentam boa capacidade de representar com precisão os dados experimentais deste trabalho.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Fazer o estudo de equilíbrio líquido-líquido dos líquidos iônicos sintetizados neste trabalho com outros solventes moleculares;
- Determinar experimentalmente e através de um modelo termodinâmico a partição octanol-água dos líquidos iônicos próticos estudados, para entender como esses sais se distribuem nos ecossistemas aquáticos;
- Estudar a predição dos dados experimentais obtidos neste estudo utilizando o modelos de contribuição de grupo, como UNIFAC e ASOG, por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. *AICHE J.* 21 (1975) 116–128.

^a Álvarez, H.; Dosil, N.; Gonzalez-Cabaleiro, R.; Mattedi, S.; Martin-Pastor, M.; Iglesias, M.; Navaja, J. M. Brønsted ionic liquids for sustainable process: synthesis and physical properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, Vol. 55, 625-632.

^b Álvarez, V. H.; Mattedi, S.; Martin-Pastord, M.; Aznar, M.; Iglesias, M. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, vol. 299, 42–50.

^c Álvarez, B. D.; González, V. G.; Morales, T. M.; Carrete, J.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Gallego, L. J.; Varela, L. M. Mixtures of protic ionic liquids and molecular cosolvents: A molecular dynamics simulation. *The journal of chemical physics*, 2014, vol. 140, 214502.

Arce, A., Rodriguez, O. Soto, A. Tert-Amyl ethyl Ether Separation from its Mixtures with Etanol using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-liquid Equilibrium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, v. 43, p. 8323-8327.

Brito, G. M. Termodinâmica de partição de partição do ânion $[\text{CO}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$ em sistemas aquosos. 2007, 91f Dissertação (mestrado em agroquímica) Universidade Federal de viçosa, Viçosa- MG, 2007.

Burgos-Solórzano, G. I.; Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A. Validated computing approach for high-pressure chemical and multiphase equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, 2004 v. 219, p. 245–255.

Burrell, G. L.; Burgar, I. M.; Separovic, F.; Dunlop, N. F. Preparation of Protic Ionic Liquids with Minimal Water Content and N-15 NMR Study of Proton Transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 1571–1577.

Cota, I.; Gonzales-Olmos, R.; Iglesias, M.; Medina, F. New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007, vol. 111, p. 12468-12477.

Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. J. *Braz. Chem. Soc.*, v. 11, p. 337, 2004.

^a Ferraz, Ricardo, et al. *Ionic Liquids as Active Pharmaceutical Ingredients*. 2011, vol. 6, pp. 975–985.

^b Ferraz, Ricardo, et al. *Development of novel ionic liquids based on ampicillin*. 2012, vol. 3 pp. 494-497.

Freire, M. G.; Teles, A. R. R.; Rocha, M.A.; Schroder, B.; Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Evtuguin, D. V.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J. A. P. Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, v. 56, p. 4813-4822.

Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, L. The potential role of hydrogen bonding in aprotic and protic ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, p. 8790-94, 2009.

Gebbie, M. A.; Valtiner, M.; Banquy, X.; Fox, E. T.; Henderson, W. A.; Israelachvili, J. N. Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions. *PNAS*, 2013, vol. 110, n° 24, 9674–9679.

Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications*. American Chemical Society, *Chemical Reviews*, 2015.

Gonçalves, J. D.; Aznar, M.; Santos, G. R. Liquid–liquid equilibrium data for systems containing Brazil nut biodiesel + methanol + glycerin at 303.15 K and 323.15 K. *Fuel*, 2014, vol. 133, 292–298.

Guggenheim, E. A., *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford (1952).

Hackbart, L. M. Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Fenol-Água- solvente: Obtenção e Modelagem Termodinâmica. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2007.

Hallett, J. P.; Welton, T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews*, 2011, vol. 111, 3508-3576.

Han J., Wang Y., Li Y., Yu C., Yan Y. Equilibrium phase behavior of aqueous two-phase systems containing 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and ammonium tartrate at different temperatures: experimental determination and correlation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 3679-3687.

Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1999, p. 2133-2139.

Huang, M. Dielectric properties of ionic liquids. Tese de Doutorado em Ciências Naturais, Faculty of Chemistry and Biochemistry. University of Bochum, Bochum, 2011.

Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker G. A.; Rogers, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 2001, vol. 3, p. 156–164.

Iglesias, M.; González-Olmos, R.; Cota, I.; Medina, F. Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 162, 802-808.

Jiang, X.; Nie, Y.; Li, C.; Wang, Z. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids: a potential solvent for extractive desulfurization of fuel. *Fuel*, 2008, v. 87, p. 79-84.

Kubisa, P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Prog. Polym. Sci*, 2004, vol. 29, 3-12.

Khupse, N. D.; Kumar, A. Ionic liquids: New materials with wide applications. *Indian Journal of Chemistry*, v. 49A, 2010.

Kojima, K.; Tochigi, K. Prediction of Vapor-liquid Equilibria by the ASOG Method. Japão, Tóquio: Elsevier, 1979.

Lee, S. H.; Doherty, T. V.; Linhardt, R. J.; Dordick, J. S. Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng*, 2009, vol. 102, 1368–1376.

Lai, G. Q.; Ma, F. M.; Hu, Z. Q.; Qiu, H. Y.; Jiang, J. X.; Wu, J. R.; Chen, L. M.; Wu, L. B. Novel ionic liquids as reaction medium for atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *Chinese Chemical Letters*, 2007, vol. 18, 601–604.

Letcher, T. M., Reddy, P. Ternary (liquid-liquid) Equilibria for Mixtures of 1- Hexyl-3-methylimidazolium (Tetrafluoroborate or Hexafluorophosphate) + Benzene + an Alkane at 298.2 K and p=0.1 MPa, *J. Chem. Thermodynamics*, 2005, v. 37, p. 415-421.

Li, C. X.; Han, J.; Wang, Y.; Yan, Y. S.; Pan, J. M.; Xu, X. H.; Zhang., Z. L. Phase behavior for the aqueous two-phase systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and kosmotropic salts. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 1087–1092.

Li, Y.; Zhang, M.; Sua, H.; Liua, Q.; Shen, C. Liquid–liquid equilibria of ionic liquid 1-butylpyridinium tetrafluoroborate and ammonium citrate/trisodium citrate/sodium succinate/sodium acetate aqueous two-phase systems at 303.15 K: Experiment and correlation. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, vol. 199, 115–122.

Maase, M.; Massonne, K. Biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids: The first commercial process with ionic liquids. *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*. 2009, chapter 10, 126-132.

Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1981, vol. 20, 331–339.

Malekghasemi, S.; Mokhtarani, B.; Hamzehzadeh, S.; Mirzaei, A. S. M. Liquid–liquid equilibria of aqueous biphasic systems of ionic liquids and dipotassium hydrogen phosphate at different temperatures: Experimental study and thermodynamic modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 219, 95–103.

Maduro, R.M., Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos + hidrocarbonetos alifáticos + líquidos iônicos, Tese de doutorado, FEQ/UNICAMP, 2009.

Meireles, M. A. de A.; Pereira, C. G.. Fundamentos de Engenharia de Alimentos. Coleção Ciência, Tecnologia, Engenharia de Alimentos e Nutrição. São Paulo: Editora Atheneu, 2013, vol. 6, página 295-297.

Merchuk, J. C.; Andrews, B. A.; Asenjo, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation studies on phase inversion. *J. Chromatogr. B*, 1998, vol. 711, 285–293.

Mirjafari, A.; Pham, L. N.; McCabe, J. R.; Mobarrez, N.; Salter, E. A.; Wierzbicki, A.; West, K. N.; Sykora, R. E.; Davis JR., J. H. Building a bridge between aprotic and protic ionic liquids. *Royal Society of Chemistry*, v. 3, p. 337-40, 2013.

Moraes, M. R.; Biggi, A. B.; Ribeiro, F. R. G.; Croscato, G. D. S.; Mattedi, S.; Da Silva, C.; Cardozo-filho, L. Avaliação da eficiência do tingimento de fibras têxteis utilizando líquidos iônicos próticos com base catiônica 2-hidroxi trietilamônio. *Química Têxtil*, 2014, vol. 117, p. 6-19.

Novák, J. P.; Matous, J.; Pick, J. *Liquid–Liquid Equilibrium*. Elsevier: Amsterdam, 1987.

Oliveira, L. H.; Álvarez, V. H.; Aznar, M. Liquid–Liquid Equilibrium in N-Methyl-2-hydroxyethylammonium Acetate, Butanoate, or Hexanoate Ionic Liquids + Dibenzothiophene + n-Dodecane Systems at 298.2 K and Atmospheric Pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, vol. 57, 744 – 750.

Othmer, D. F.; Tobias, P. E. Tie-line Correlation. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1942, v. 34, p. 693-6.

Pereiro, A. B.; Araújo, J. M. M.; Esperança, J. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. *J. Chem. Thermodynamics*, 2012, vol. 46, 2–28.

Pinto, R. R.; Santos, D.; Mattedi, S.; Aznar, M. Density, refractive index, apparent volumes and excess molar volumes of four protic ionic liquids + water at $t=298.15$ and 323.15 K. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2015, vol. 32, pp. 671 - 682.

Pinto, R. R. “Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Ternários com Líquidos Iônicos baseados no Íon Amônio, incluindo a Síntese e Purificação dos Mesmos”. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – São Paulo, 2016.

Quental, M. V.; Passos, H.; Kurnia, K. A.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G. Aqueous Biphasic Systems Composed of Ionic Liquids and Acetate Based Salts: Phase Diagrams, Densities, and Viscosities. *J. Chem. Eng. Data*, 2015, vol. 60, 1674–1682.

Rama, N. M.; Naidoo, P.; Letcher, T.M.; Ramjugernath, D. (Liquid + liquid) equilibria for mixtures of dodecane and ethanol with alkylsulfate-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodynamics*, 2015, vol. 81, 95–100.

Renner, R., Ionic liquids: an industrial cleanup solution. *Environmental Science & Technology*, 2001, v. 35, p. 410A-413A.

Renon, H; Prausnitz, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 1968, v. 14, p. 135-144.

Rosatella, A. A.; Branco, L. C.; Afonso, C. A. M. Studies on dissolution of carbohydrates in ionic liquids and extraction from aqueous phase. *Green Chem.*, 2009, vol. 11, 1406–1413.

Sales, I. C. Estudo do equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo líquido iônico prótico à base de 2-hidroxi-etilamina. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia. Mestrado em engenharia química. Salvador – BA, 2016.

Santiago, R. S.; Santos, G. R.; Aznar, M. UNIQUAC correlation of liquid-liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT-PCM approach. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, v. 278, p. 54–61.

Sato, B. M. Síntese e Propriedades de Líquidos Iônicos e Tensoativos. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Mestrado em Química. São Paulo – SP, 2011.

Seddon, K. R. Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 68, p. 351-56, 1997.

Sidhpuria, K. B.; Daniel-da-Silva, A. L.; Trindade, T.; Coutinho, J. A. P. Supported ionic liquid silica nanoparticles (SILnPs) as an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Green Chem.*, 2011, vol. 13, 340–349.

Silva, L. H. M.; Loh, W. Sistemas Aquosos Bifásicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Química Nova*, 2006, v. 29, p. 1345- 1351.

Smith, J. M.; Van, N. H., Abbott, M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6th edition, McGraw Hill, New York, 2006.

Stragevitch, L.; d'Ávila, S. G. Application of a Generalized Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-liquid Equilibrium data. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, São Paulo, vol. 14, n.1, 1997.

Treybal, R.E..*Liquid Extraction*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963.

Treybal, R.E. *Mass Transfer Operations*. 3 ed. New York: McGraw-hill, 1980.

Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, JR.J. H.; Rogers, R. D. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: synthesis, characterization, and extraction studies, *Environmental Science & Technology*, 2002, v.36, p. 2523- 2529.

Wasserscheid, P.; Keim, W. Ionic liquids - new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, v.39, p. 3772-3789.

Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. 2nd ed., Wiley-VCH: Weinheim, v. 1, 2002.

Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 965.

Wilkes, J. S. Introduction, in *Ionic liquids in synthesis*, edited by Peter Wasserscheid, Thomas Welton, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2002.

Zaslavsky, B.Y. *Aqueous Two-Phase Partitioning, Physical chemistry and bioanalytical applications*. New York: Marcel Decker, 1995, p. 696.

ANEXOS

I. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS

Análises de RMN de ^1H e ^{13}C dos 3 líquidos iônicos próticos estudados foram utilizadas para comprovar a formação dos sais. As Figuras AI a AVI mostram os espectros de RMN de cada LIP.

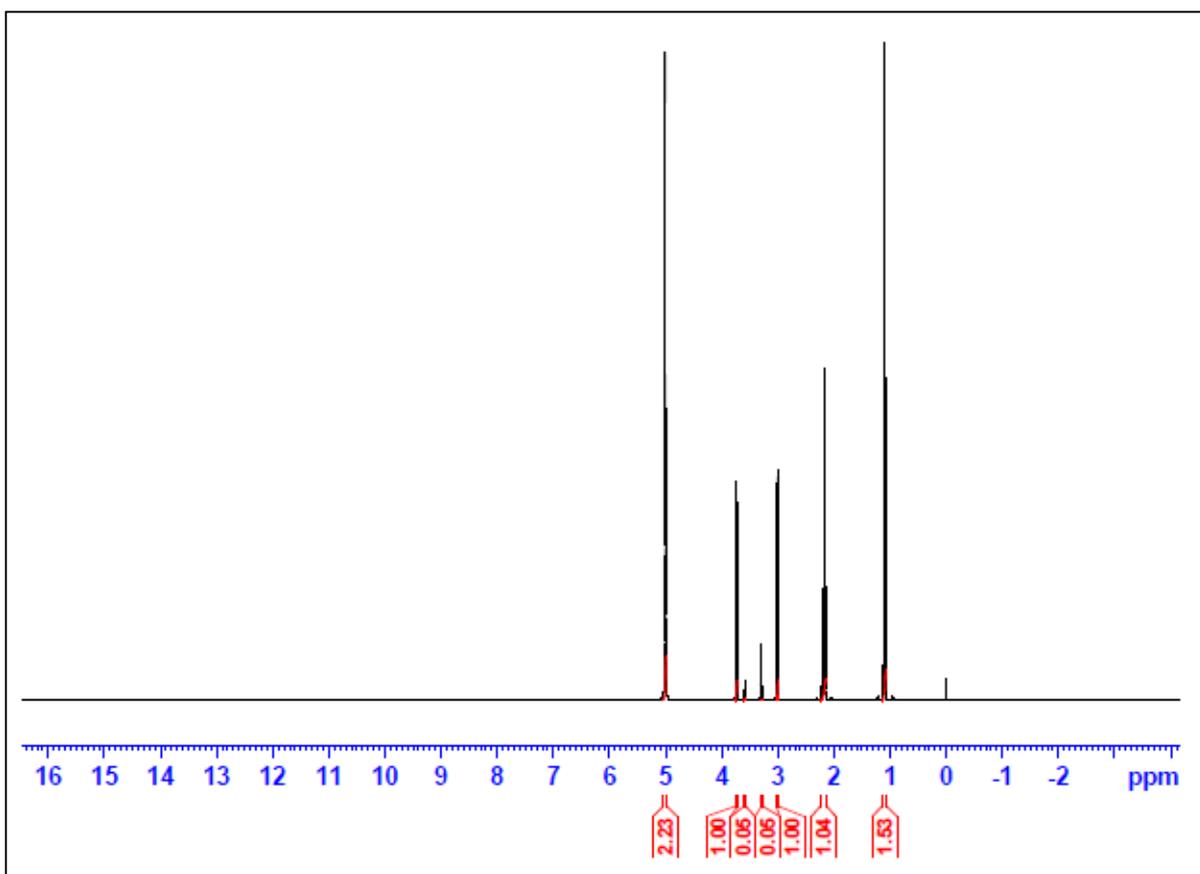


Figura AI – Espectro ^1H -RMN para [2HEA][Pr].

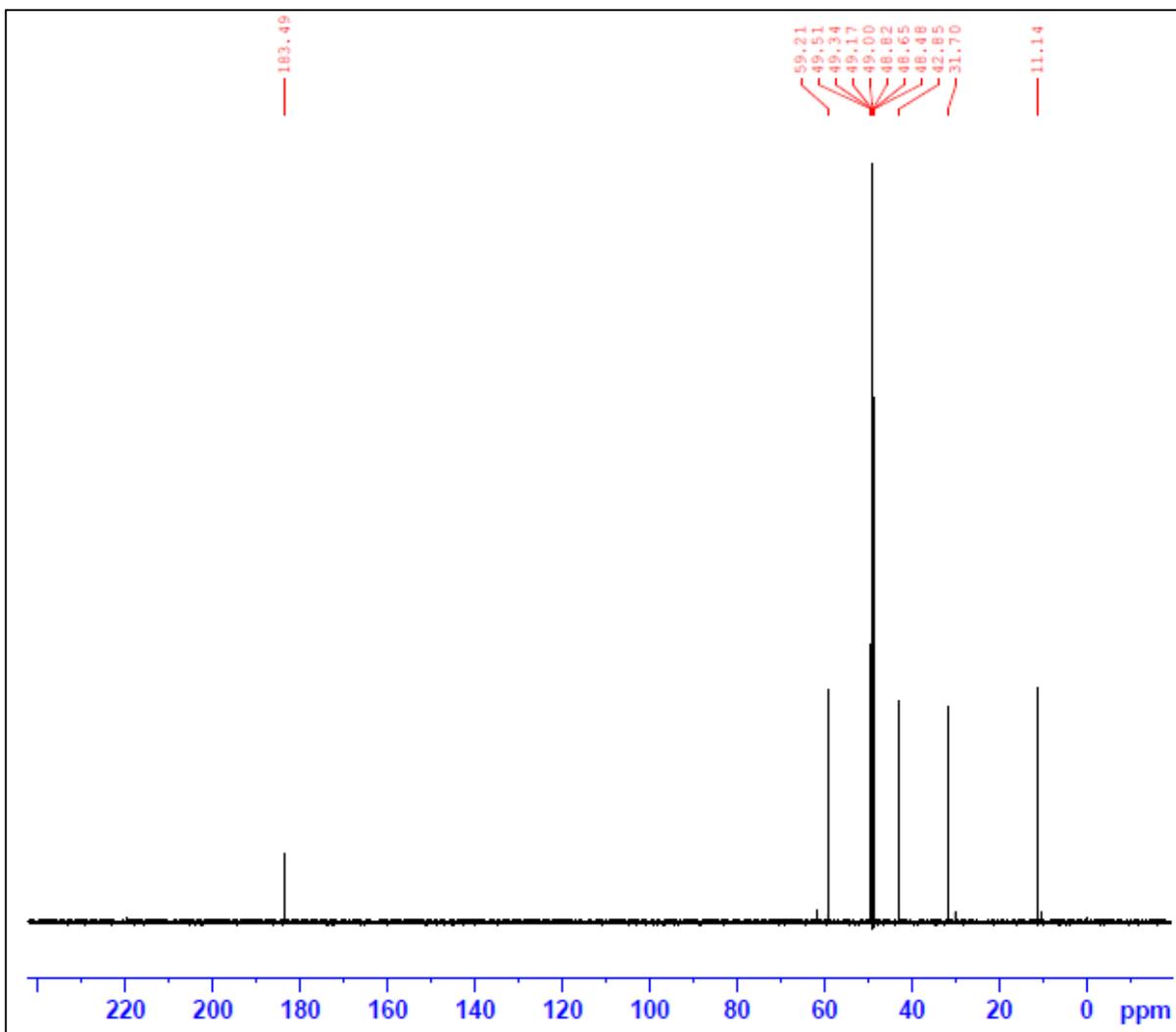


Figura AII – Espectro ^{13}C -RMN para [2HEA][Pr].

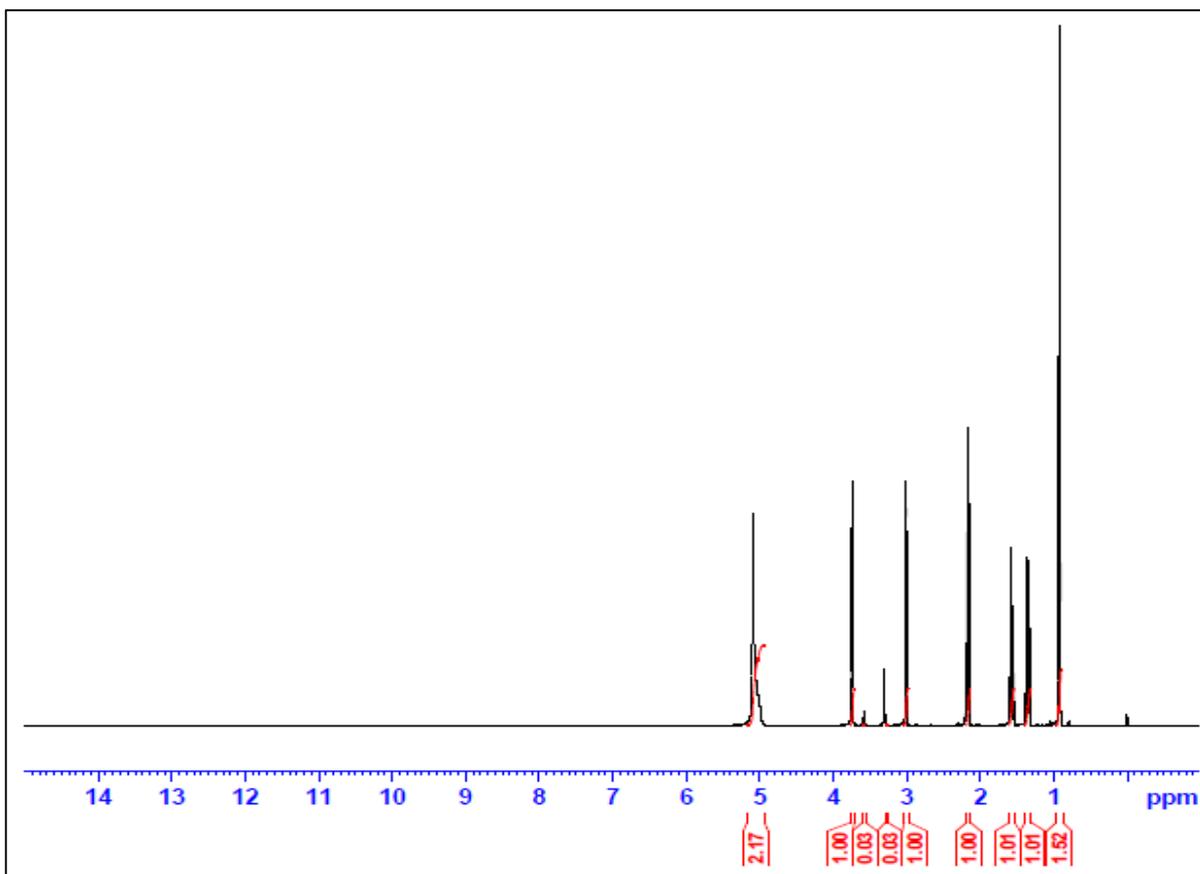


Figura AIII – Espectro ¹H-RMN para [2HEA][Bu].

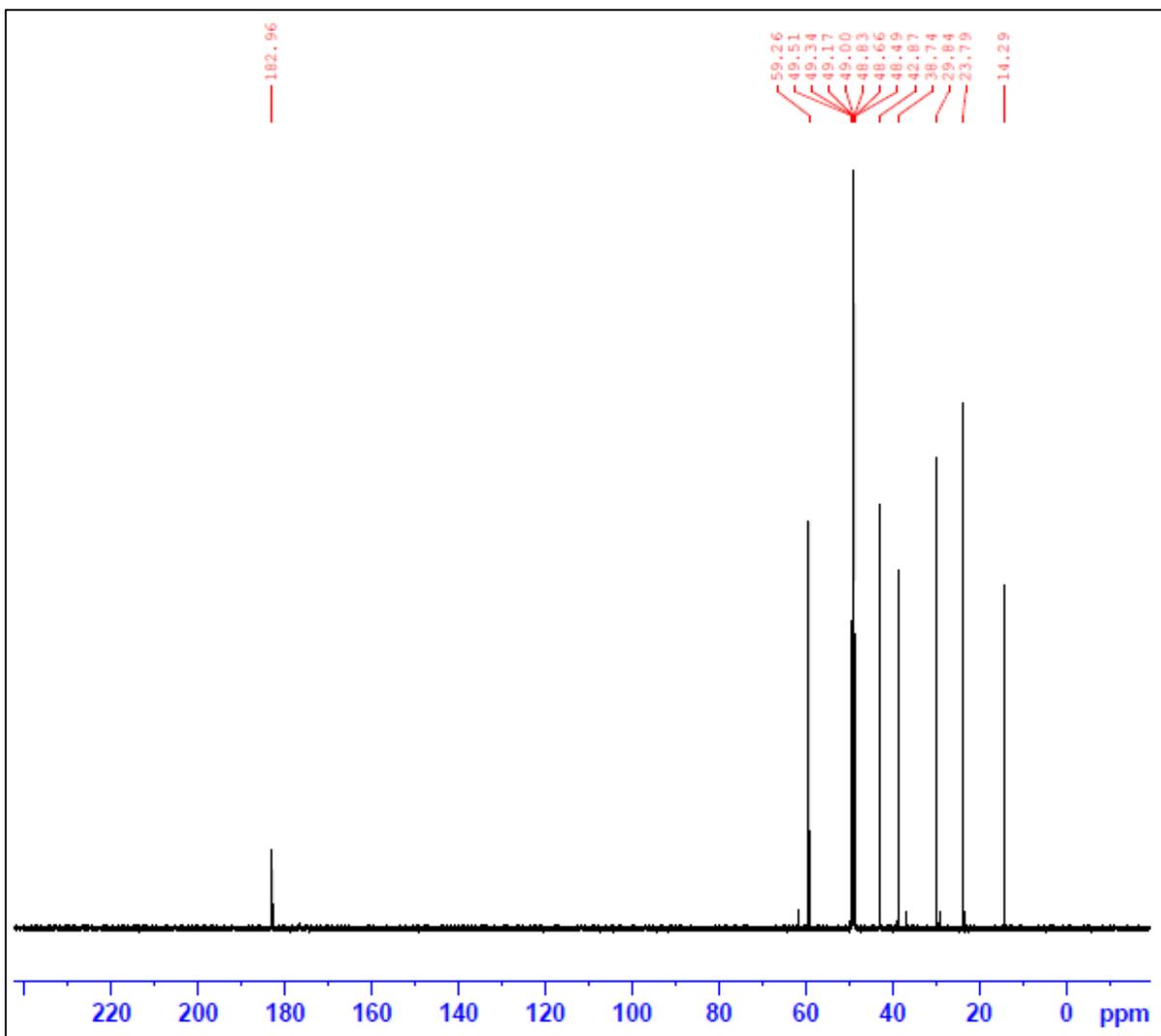


Figura AIV – Espectro ^{13}C -RMN para [2HEA][Bu].

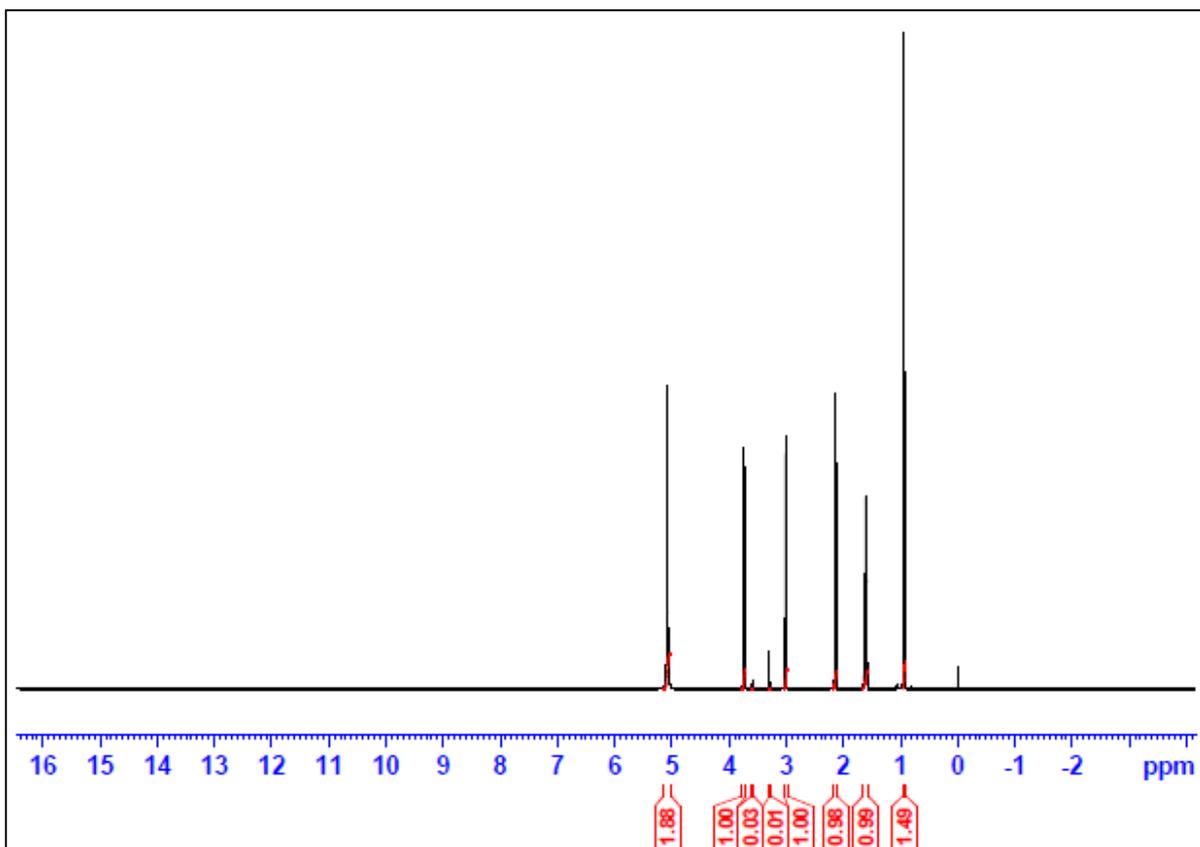


Figura AV – Espectro ^1H -RMN para [2HEA][Pe].

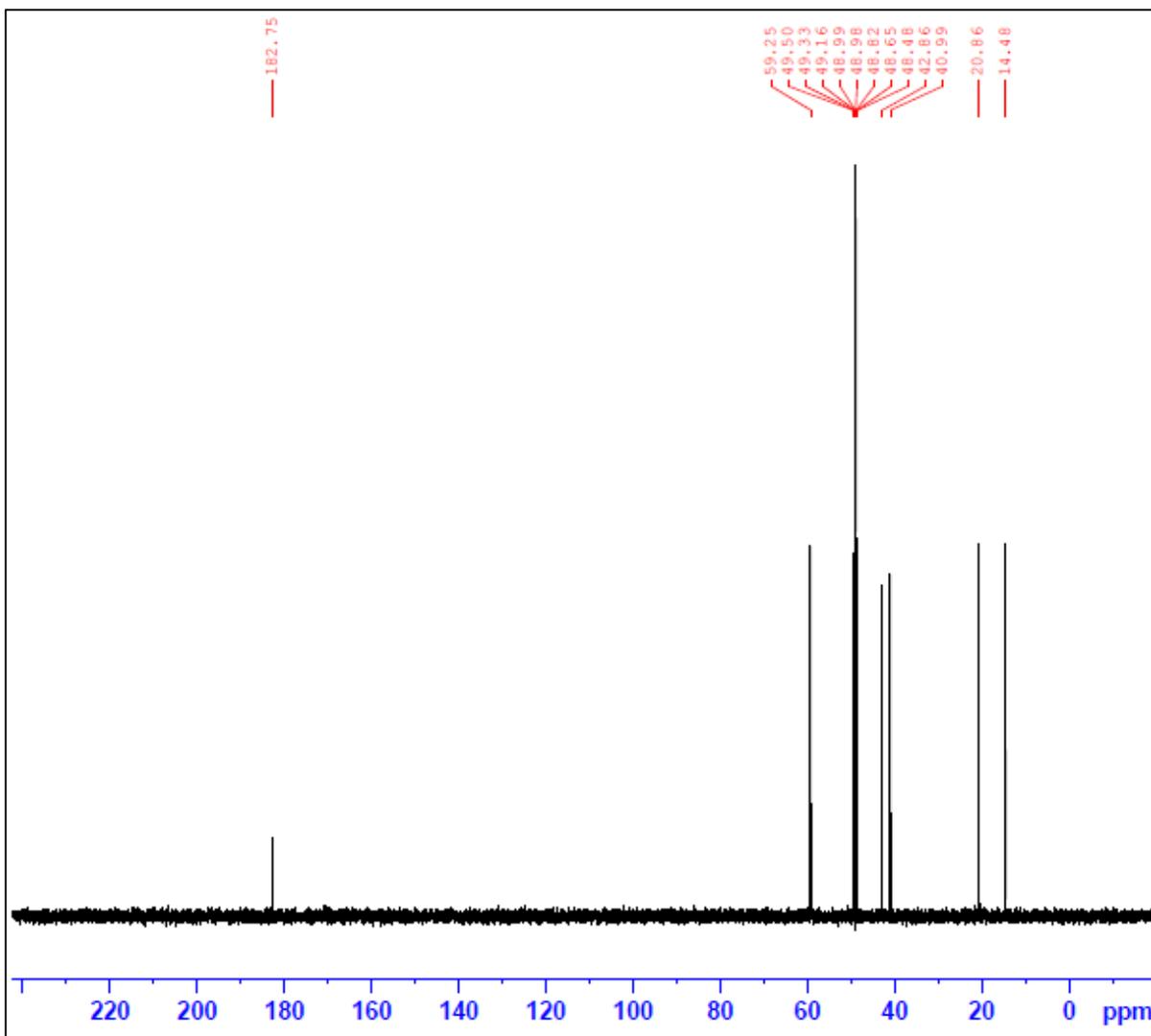


Figura AVI – Espectro ^{13}C -RMN para [2HEA][Pe].