



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

ROSSIMAR DOS SANTOS GOMES

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E ESTUDO DO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS ENVOLVENDO LÍQUIDOS
IÔNICOS PRÓTICOS.**

BELÉM-PA
2017

ROSSIMAR DOS SANTOS GOMES

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E ESTUDO DO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS ENVOLVENDO LÍQUIDOS
IÔNICOS PRÓTICOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como requisito final para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Geormenny Rocha dos Santos.

Co-orientadora: Silvana Mattedi e Silva.

BELÉM-PA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistemas de Biblioteca da UFPA

Gomes, Rossimar dos Santos, 1985-

Determinação de propriedades termofísicas e estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo líquidos iônicos próticos/ Rossimar dos Santos Gomes.- 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 Química, Belém, 2017.

1. Equilíbrio químico 2. Equilíbrio líquido-líquido 3. Modelos matemáticos 4. Solventes I. Título

CDD 23.ed.660.2992

ROSSIMAR DOS SANTOS GOMES

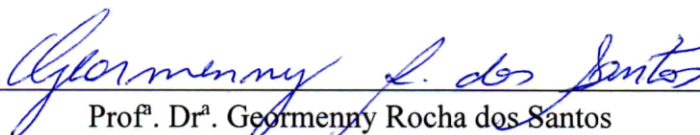
**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E ESTUDO DO
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS ENVOLVENDO LÍQUIDOS
IÔNICOS PRÓTICOS.**

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

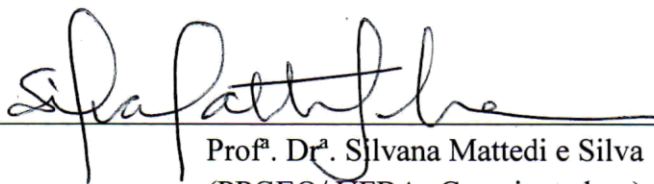
DATA DA DEFESA: 24 de Março de 2017

CONCEITO: APROVADO

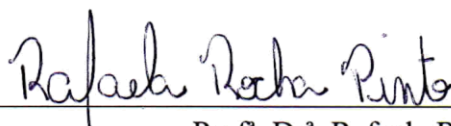
BANCA EXAMINADORA



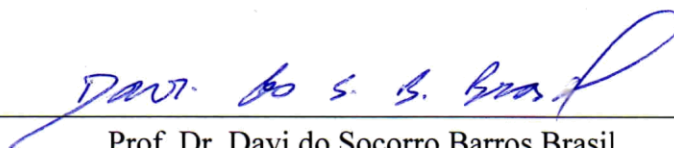
Prof.^a. Dr.^a. Geormenny Rocha dos Santos
(PPGEQ/ ITEC / UFPA- Orientadora)



Prof.^a. Dr.^a. Silvana Mattedi e Silva
(PPGEQ/ UFBA- Co-orientadora)



Prof.^a. Dr.^a. Rafaela Rocha Pinto
(IFTO-Membro)



Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(PPGEQ/ ITEC/ UFPA –Membro)

*A minha querida mãe, Maria
Erotildes com todo amor e gratidão.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde e oportunidades concedidas.

A minha família pelo apoio, incentivo e paciência, em especial a minha mãe Maria Erotildes por todo amor, dedicação e conselhos que me servem de exemplo para ser uma pessoa cada vez melhor.

A prof^a. Dr^a Geormenny Rocha dos Santos pela valiosa orientação, atenção dada e contribuição em todas etapas deste trabalho.

A prof^a. Dr^a Silvana Mattedi por colaborar em meu aprendizado e disponibilizar o laboratório de termodinâmica aplicada para a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, pela amizade, cooperação e experiências trocadas em especial João Paulo Silva pelo companheirismo.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

GOMES, R. S., 2017. Determinação de propriedades termofísicas e estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas envolvendo líquidos iônicos próticos. Defesa de dissertação (Mestrado) -Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará.

RESUMO

Este trabalho consistiu na síntese dos líquidos iônicos próticos (propionato de etil-2-hidroxiethylamônio [E2HEA][PR], propionato de dietilamônio [DEA][PR] e propionato de butilamônio [BA][PR]) e determinação de densidade e viscosidade dos líquidos iônicos próticos [DEA][PR] e [BA][PR] puro e dos sistemas binários formados por estes líquidos iônicos + água a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. Os dados de densidade foram determinados utilizando um densímetro digital e viscosidade pelo viscosímetro, ambos da Anton Paar, os resultados experimentais foram usados para obter o volume molar em excesso (V_m^E), o volume molar aparente ($V_{\phi,1}$), desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) e energia livre de Gibbs em Excesso (ΔG^E), sendo os resultados correlacionados com a equação do tipo Redlich-Kister ou Redlich-Meyer. Os resultados foram comparados e discutidos com base nas interações moleculares entre os componentes estudados. Também foram determinados os dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para sistemas envolvendo 1-butanol + água + líquidos iônicos próticos: [E2HEA][PR] ou [DEA][PR] ou [BA][PR] à 298,15 K, sendo os sistemas quantificados pelo método gravimétrico. A qualidade dos dados de equilíbrio foi verificada pelos métodos semi-empíricos de Othmer-Tobias e Hand. A partir dos dados de equilíbrio obtidos, os valores de coeficiente de distribuição encontrados indicaram o comportamento hidrofílico dos LIs estudados. Os dados de equilíbrio foram correlacionados utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC, o qual foi observado que o modelo NRTL correlacionou de forma mais satisfatória apresentando desvio global de 1,56 % para o NRTL e 1,78 % para o UNIQUAC.

Palavras chaves: Líquidos iônicos próticos, propriedades termofísicas, equilíbrio líquido-líquido, modelagem termodinâmica.

GOMES, R. S., 2017. Determination of thermophysical properties and study of liquid-liquid balance of systems involving protic ionic liquids. Defense of dissertation (Master degree) - Graduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Pará

ABSTRACT

This work consisted of the synthesis of protic ionic liquids (Ethyl 2-hydroxyethylammonium propionate [E2HEAP][PR], Diethylammonium propionate, [DEA][PR] and Butylammonium propionate, [BA][PR] and determination of density and viscosity of protic ionic liquids [DEA] [PR] and [BA] [PR] pure and the binary systems formed by these ionic liquids + water at different temperatures and atmospheric pressure. The density data were determined using a digital densimeter and viscosity by the viscometer, both of Anton Paar, the experimental results were used to obtain excess molar volume (V_m^E), apparent molar volume ($V_{\phi,1}$), viscosity deviation ($\Delta\eta$) and excess Gibbs free energy (ΔG^E), being the results correlated with the Redlich-Kister or Redlich-Meyer equation. The results were compared and discussed based on the molecular interactions between the studied components. It was also made the study of liquid-liquid equilibrium data (LLE) for systems, involving 1-butanol + water + protic ionic liquids: [E2HEA][PR] or [DEA][PR] or [BA][PR] K and atmospheric pressure, being the systems quantified by the gravimetric method. The quality of the equilibrium data was verified by the semi-empirical methods of Othmer-Tobias and Hand. From the obtained equilibrium data, the values of the distribution coefficient found indicated the hydrophilic behavior of the LIs studied. Data liquid-liquid equilibrium was correlated by the NRTL and UNIQUAC thermodynamic models, which was observed that the NRTL model correlated in a more satisfactory way the results presenting global deviation of 1,56% for NRTL and 1,78% for UNIQUAC.

Keywords: protic ionic liquids, thermophysical properties, liquid-liquid equilibrium, thermodynamic modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Número de publicações científicas relacionadas ao termo ionic liquid, conforme pesquisa realizada na ferramenta Base Scopus.	18
Figura 2.2: Algumas das possíveis aplicações de líquidos iônicos.	19
Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio de fases do tipo retangular.	27
Figura 3.1: Aparato experimental utilizado para a síntese de Líquidos iônicos próticos.	33
Figura 3.2: Diagrama esquemático para determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.	37
Figura 4.1: Influência da temperatura na densidade dos LI: (○) [DEA][PR], (●) [BA][PR], as linhas correspondem ao ajuste da equação 3.1.	42
Figura 4.2: Influência da temperatura na viscosidade dos LI's: (□) DEAPR, (■) BAPR, as linhas correspondem ao ajuste da equação 3.2.	43
Figura 4.3: Volume de excesso molar (V_m^E) de misturas binárias [DEA][PR] (1) + ÁGUA (2): (■) 393,15 K; (□) 298,15 K; (▲) 303,15 K; (Δ) 308,15 K; (●) 313,15 K; (○) 318,5 K; (*) 323,15 K. As linhas sólidas correspondem ao ajuste da equação de Redlich-Kister.	45
Figura 4.4: Volume de excesso molar (V_m^E) de misturas binárias [BA][PR] (1) + ÁGUA (2): (■) 393,15 K; (□) 298,15k K; (▲) 303,15 K; (Δ) 308,15 K; (●) 313,15 K; (○) 318,5 K; (*) 323,15 K. As linhas sólidas correspondem ao ajuste da equação de Redlich-Kister.	46
Figura 4.5: Volume mola aparente ($V_{(\phi,1)}$) para o sistema [DEA][PR] (1) + água (2) á: (■) 393,15 K; (□) 298,15 K; (▲) 303,15K; (Δ) 308,15 K; (●) 313,15 K; (○) 318,15 K; (*) 323,15K, As linhas sólidas correspondem o ajuste da equação de Redlich-Meyer.	47
Figura 4.6: Volume mola aparente ($V_{(\phi,1)}$) para o sistema [BA][PR] (1) + água (2) á: (■) 393,15 K; (□) 298,15 K; (▲) 303,15K; (Δ) 308,15 K; (●) 313,15 K; (○) 318,15 K; (*) 323,15K, As linhas sólidas correspondem o ajuste da equação de Redlich-Meyer.	48
Figura 4.7: Desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) em função da composição para o sistema [BA][PR] + água de 283,15 K a 343, 15 K e pressão atmosférica. As linhas sólidas foram obtidas por ajuste da equação de Redlich-Kister.	52
Figura 4.8: Desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) em função da composição para o sistema [DEA][PR] + água de 283,15 K a 343, 15 K e pressão atmosférica. As linhas sólidas foram obtidas por ajuste da equação de Redlich-Kister.	52

Figura 4.9: Energia livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) em função da composição para o sistema [DEA][PR] (1) + água de 283,15 K a 343,15 K e pressão atmosférica. As linhas sólidas foram obtidas por ajuste da equação de Redlich-Kister.	55
Figura 4.10: Energia livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) em função da composição para o sistema [BA][PR] (1) + água de 283,15 K a 343,15 K e pressão atmosférica. As linhas sólidas foram obtidas por ajuste da equação de Redlich-Kister.	55
Figura 4.11: Curva binodal para sistemas LI (1) + 1-BUTANOL (2) + ÁGUA (3) a T= 298,15 K, Líquidos iônicos: (■) [E2HEA][PR]; (○) [DEA][PR]; (▲) [BA][PR].	64
Figura 4.12: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa (●) e linhas de amarração (-) a 298,15 K sistemas compostos por: 1-BUTANOL (1) + ÁGUA (2) + [E2HEA][PR].	66
Figura 4.13: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa (●) e linhas de amarração (-) a 298,15 K sistemas compostos por: 1-BUTANOL (1) + ÁGUA (2) + [DEA][PR] (3).	67
Figura 4.14: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa (●) e linhas de amarração (-) a 298,15 K sistemas compostos por: 1-BUTANOL (1) + ÁGUA (2) + [BA][PR](3).	67
Figura 4.15: Correlação dos dados de equilíbrio pelo modelo Othmer-Tobias para o ELL do sistema [E2HEA][PR] (■) ou [DEA][PR] (○) ou [BA][PR] (▲) + 1-butanol + água a 298,15 K.	69
Figura 4.16: Correlação dos dados de equilíbrio pelo modelo Hand para o ELL do sistema [E2HEA][PR] (■) ou [DEA][PR] (○) ou [BA][PR] (▲) + 1-butanol + água a 298,15K.	69
Figura 4.17: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema 1-BUTANOL (1) + ÁGUA(2) + líquidos iônicos próticos (3): a) [E2HEA][PR]; b) [DEA][PR]; c)[BA][PR] a 298,15 K. Dados experimentais (○--) e valores calculados para o modelo NRTL (●--).	72
Figura: 4.18: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema 1-BUTANOL (1) + ÁGUA (2) + líquidos iônicos próticos (3): a) [E2HEA][PR]; b) [DEA][PR]; c)[BA][PR] a 298,15 K. Dados experimentais (■--) e valores calculados para o modelo UNIQUAC (□--).	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades termofísicas envolvendo líquidos iônicos próticos publicada na literatura.....	24
Tabela 3.1: Reagentes químicos utilizados.	31
Tabela 3.2: Nomes, abreviaturas, estruturas, massa molar, pureza em fração mássica dos líquidos iônicos sintetizados.....	32
Tabela 4.1: Valores de densidade (ρ) em função da temperatura para [DEA][PR], [BA][PR] e água.	42
Tabela 4.2: Parâmetros de ajuste obtidos por regressão linear para os dados de densidade em função da temperatura.....	43
Tabela 4.3: Valores de densidade (η) para os componentes puros de Líquidos iônicos a diferentes temperaturas.....	44
Tabela 4.4: Coeficientes de ajuste obtidos pela equação de Arrhenius e desvio médio padrão para os dados de viscosidades puros.....	44
Tabela 4.5: Parâmetros (A_i) estimados para o volume de excesso molar (V_m^E) das misturas binárias a diferentes temperaturas, juntamente com os desvio médio padrão.	46
Tabela 4.6: Coeficientes de equação de Redlich-Meyer para o volume aparente molar de líquidos iônicos próticos + água de 393,15 K a 323,15 K e seus respectivos desvios padrão.	48
Tabela 4.7: Valores de densidade (ρ), volume de excesso molar (V_m^E) e volume molar aparente $V_{(\emptyset,1)}$ para misturas de [DEA][PR] + água de 293,15 K a 323,15 K e pressão atmosférica.....	49
Tabela 4.8: Valores de densidade (ρ), volume de excesso molar (V_m^E) e volume molar aparente $V_{(\emptyset,1)}$ para misturas de [BA][PR] + água de 293,15 K a 323,15 K e pressão atmosférica.....	50
Tabela 4.9: Coeficiente (A_i) da equação de Redlich-Kister para o desvio de viscosidade a diferentes temperaturas do sistema [DEA][PR] + água.....	53
Tabela 4.10: Coeficiente (A_i) da equação de Redlich-Kister para o desvio de viscosidade a diferentes temperaturas para o sistema [BA][PR] + água.....	54
Tabela 4.11: Coeficiente (A_i) da equação de Redlich-Kister para Energia livre de Gibbs em excesso a diferentes temperaturas para o sistema [DEA][PR] + água.....	56
Tabela 4.12: Coeficiente (A_i) da equação de Redlich-Kister para Energia livre de Gibbs em excesso a diferentes temperaturas para o sistema [BA][PR] + água.	57

Tabela 4.13: Valores de viscosidade (η), desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) e energia livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) para misturas de [DEA][PR] + água.	58
Tabela 4.14: Valores de viscosidade (η), desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) e energia livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) para misturas de [BA][PR] + água.....	61
Tabela 4.15: Dados experimentais das curvas binodais do sistema 1-butanol (1) + água (2) + Líquido iônico (3) a T= (298,15 K) ^b	65
Tabela 4.16: Parâmetros das equações das curvas binodais dos sistemas 1-butanol (1) + água (3) + Líquido iônico (3).	66
Tabela 4.17: Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, coeficiente de distribuição (K_i) para o sistemas 1-butanol (1) + água (2) + Líquido Iônico ([E2HEA][PR], [DEA][PR] OU [BA][PR]) (3) 298,15 K.	68
Tabela 4.18: Parâmetros e coeficiente de correlação (R^2) das correlações de Othmer-Tobias e Hand, para os sistemas Líquido iônico (1) + 1-butanol (1) + água (2) + líquido iônico (3) a 298,15 K.....	70
Tabela 4.19: Parâmetros de interação binária estimados para modelo NRTL e UNIQUAC: Água (1), [E2HEA][PR] (2), [DEA][PR] (3), [BA][PR] (4), Butanol (5). 70	
Tabela 4.20: Parâmetros r_k e q_k do modelo UNIQUAC.....	71
Tabela 4.21: Desvios médios quadráticos (%) entre dados experimentais e calculados para NRTL e UNIQUAC a 298,15 K.	71

NOMENCLATURA

K_i	Coefficiente de distribuição
i	Componente
w	Fração mássica
A_i	Parâmetro de ajuste
m	Molalidade
N	Número de componentes
P	Pressão
q	Parâmetro estrutural da superfície
r	Parâmetro estrutural de volume
T	Temperatura
x_i	Fração molar
α_{ij}	Parâmetro de não randomicidade da mistura, modelo NRTL
σ	Desvio médio padrão
ρ	Densidade
μ	Viscosidade
γ	Coefficiente de atividade
S	Superior
I	Inferior
G	Global
π	Fase π
R_k	Parâmetro do volume de grupo
Q_k	Parâmetro de superfície de grupo
τ_{ji}	Parâmetro de interação energética do binário ij do modelo NRTL
A_{ij}	Parâmetro de interação binário UNIQUAC
θ'	Fração de superfície da molécula i
ϕ'_i	Fração de volume da molécula i
f_i	Fugacidade do componente i em uma mistura
NRTL	Non-Random Two-Liquid
UNIQUAC	Universal Quase-Chemical

Sumário

Capítulo 1 -INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	15
Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Líquidos iônicos.....	17
2.2 Propriedades físico-químicas	19
2.2.1 Densidade	20
2.2.2 Viscosidade.....	20
2.2.3 Propriedades em Excesso e o formalismo termodinâmico.....	21
2.2.4 Propriedades de transporte.....	22
2.3 Equilíbrio de fases.....	25
2.3.1 Equilíbrio líquido-líquido.....	25
2.4 Modelagem termodinâmica	28
2.4.1 Modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid).....	28
2.4.2 Modelo UNIQUAC (Universal Quase-Chemical)	29
Capítulo 3 –MATERIAS E MÉTODOS.....	31
3.1 MATERIAS E MÉTODOS	31
3.1.1 Materiais	31
3.1.2 Síntese de Líquidos iônicos próticos (LIP).....	32
3.1.3 Teor de água	33
3.1.4 Caracterização	33
3.2 Metodologia empregada para obtenção de propriedades.....	34
3.2.1 Preparo de soluções	34
3.2.2 Medidas de propriedades físico-químicas e correlação dos dados	34
3.2.3 Determinação de propriedades em excesso, desvio de viscosidade, volume molar aparente e correlação de dados	35
3.3 Metodologia empregada par dados de equilíbrio líquido-líquido.....	37
3.3.1 Determinação da curva binodal	37
3.3.2 Quantificação dos dados de equilíbrio.....	38
3.3.3 Verificação da qualidade dos dados	39
3.3.4 Modelagem Termodinâmica.....	39
Capítulo 4 –RESULTADO E DISCUSSÕES.....	41
4.1 Líquidos iônicos.....	41
4.2 medidas de propriedades físico-químicas e correlação dos dados.....	41
4.2.1 Componentes puros	41
4.3 Determinação de Propriedade em excesso.....	44

4.3.1	Volume de excesso molar.....	44
4.3.2	Volume molar aparente	47
4.3.3	Desvio de viscosidade	51
4.4	Resultado do estudo de equilíbrio líquido-líquido.....	64
4.4.1	Curvas binodais	64
4.4.2	Linhas de amarração.....	66
4.4.3	Modelagem termodinâmica	70
Capítulo 5 - CONCLUSÃO		74
Capítulo 6: Sugestões para trabalhos futuros		75
REFERÊNCIAS.....		76
ANEXOS.....		83

Capítulo 1 -INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A utilização dos solventes moleculares nos processos industriais tem causado grande apreensão, pelos possíveis impactos ambientais que possa causar. Ciente destes riscos e problemas, a comunidade científica e industrial ganharam rapidamente interesse em investigar solventes com implicações ambientais reduzidas, dentre os quais destacam-se os líquidos iônicos. Como o nome sugere, líquidos iônicos (LIs) são compostos constituídos de cátions inorgânicos pequenos e ânions orgânicos volumosos, assimétricos, cujo ponto de fusão está 373,15 K e são líquidos a temperatura ambiente (CAPELO, 2012; ANOUTI, 2010).

Portadores de características únicas, estes líquidos se tornam adequados em inúmeras aplicações nas quais muitos solventes convencionais não são aplicáveis, sendo por isso estudado em vários âmbitos científicos (SHAH, 2016). Os LIs também são amplamente reconhecidos por apresentarem variação em suas propriedades, isto significa que podem ser adaptável para realizar um requisito específico na indústria ou na pesquisa acadêmica (CASTRO, 2016; ALVAREZ, 2010).

Para entender melhor a natureza dos mesmos e expandir suas aplicações um conhecimento detalhado do comportamento termodinâmico faz-se necessário. Desta forma, a compreensão das propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos, desempenham um papel importante para que estes compostos possam ser conscientemente utilizados em reações químicas e processos industriais, tais como: no processo de extração, síntese e separação. (SILVA, 2010). Além disso, para a avaliação de qualquer operação unitária ou processo químico que envolva o contato entre duas fases, há a necessidade de conhecer o comportamento das fases postas em contato e, portanto, os dados de equilíbrio de fases, assim como é desejável que existam modelos capazes de descrever ou prever estes dados para suprir a falta de dados experimentais previamente determinados.

Diante do exposto, os objetivos principais deste trabalho foram:

- Determinar dados experimentais de propriedades físicas e termodinâmicas de líquidos iônicos próticos (Propionato de Etil-2-hidroxiethylamônio [E2HEA][PR], Propionato de dietilamônio [DEA][PR] e Propionato de Butilamônio [BA][PR]) e água,

– Determinação de dados inéditos de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários formados por 1-butanol + água + líquidos iônicos próticos a 298,15 K e pressão atmosférica, sendo os líquidos iônicos investigados Propionato de Etil-2-hidroxiethylamônio [E2HEA][PR], Propionato de Dietilamônio [DEA][PR] e Propionato de Butilamônio [BA][PR] e realiar a modelagem termodinâmica para os sistemas estudados empregando os modelos NRTL e UNIQUAC.

Os objetivos específicos consistiram:

– Sintetizar líquidos iônicos próticos: Propionato de Etil-2-hidroxiethylamônio [E2HEA][PR], Propionato de Dietilamônio [DEA][PR] e Propionato de Butilamônio [BA][PR].

– Determinar dados experimentais de densidade, viscosidade de componentes puros e misturas binárias de [DEA][PR] + água e [BA][PR] + água a diferentes temperaturas.

– Calcular as propriedades, volume molar em excesso, energia livre de Gibbs em excesso e desvio de viscosidade, e correlacionadas com a equação de Redlich-Kister e o volume molar aparente com a equação de Redlich-Meyer, de modo a compreender melhor o comportamento das interações intermoleculares.

– Determinar os dados de equilíbrio líquido-líquido dos três sistemas em estudo e quantificar as fases em equilíbrio pelo método gravimétrico proposto por Merchuck et al. (1998).

– Avaliar a qualidade dos dados obtidos de ELL pelos testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1942).

– Modelar termodinamicamente os dados de equilíbrio líquido-líquido, através dos modelos NRTL e UNIQUAC.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados tópicos referentes aos líquidos iônicos, sua síntese e características, bem como suas propriedades com ênfase no estudo de grandezas termodinâmicas. Também será abordado tópicos relacionados ao equilíbrio de fases de sistemas líquidos e a relevância da modelagem termodinâmica.

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são sais formados por cátion orgânicos e ânions orgânico ou inorgânico que fundem a 373, 15 K ou abaixo e com baixa coordenação, razão pelo qual são frequentemente fluidos a temperatura ambiente (SAMPAIO, 2016; MAI, 2014). Embora, os primeiros relatos dos líquidos iônicos seja a síntese de nitrato de etilamônio por Walden (1914), só a partir da década de 90 foi iniciado e permanece em desenvolvimento uma nova era em solventes, com os trabalhos de Wilkes (1992) que descreveu a síntese de líquidos iônicos estáveis em ar e água (1-ethyl- 3-methylimidazolium tetrafluoroborato) (CAPELO, 2012).

O atual interesse gerado em torno deste composto, deve-se as suas principais características que incluem: estabilidade térmica e química, reciclabilidade, volatilidade desprezível, não inflamabilidade, alta condutividade iônica, miscibilidade com água e solventes orgânicos, capacidade de dissolver muitas substâncias orgânicas, inorgânicas e organometálicas. Eles também são “ajustáveis”, o que significa que suas propriedades podem ser projetadas para uma finalidade desejada (ANDRADE, 2016; ANOUTI, 2010).

Por estes motivos, estes sais ganharam rapidamente atenção tanto da comunidade industrial quanto da comunidade acadêmica, como uma alternativa mais ecológica para uma gama de aplicações (SHAH, 2016). E de fato, o campo dos líquidos iônicos tornou-se uma das mais populares áreas de investigação, o qual pode ser evidenciada na figura 2.1 que traz o número de publicações relacionadas ao termo “*ionic liquid*” desde dos primeiros relatos até o momento (05 de fevereiro de 2017), é de 71270 publicações.

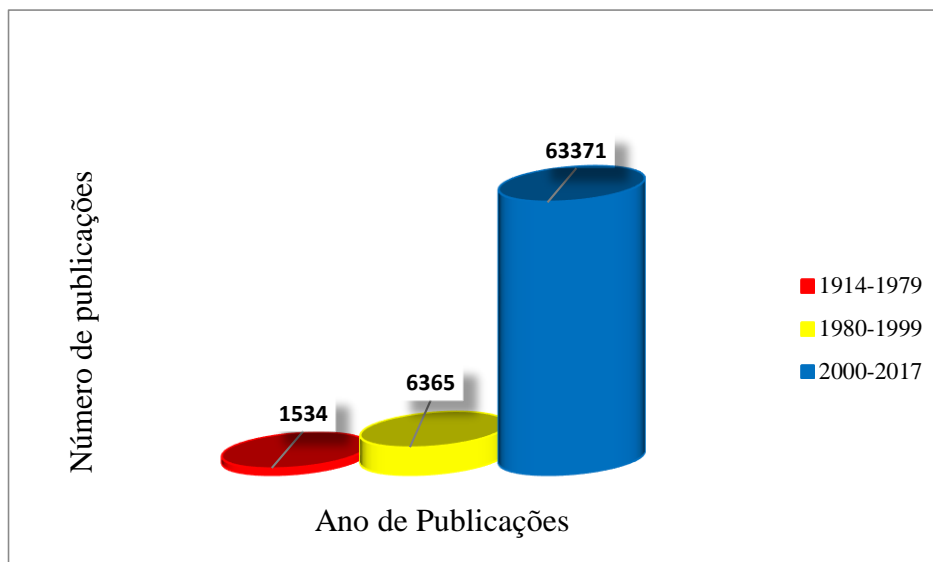


Figura 2.1: Número de publicações científicas relacionadas ao termo *ionic liquid*, conforme pesquisa realizada na ferramenta Base Scopus.

Os Líquidos iônicos produzidos pela transferência de prótons entre uma mistura equimolar de ácido e base de Bronsted formam um subconjunto práticos na classe dos líquidos iônicos, chamados de líquidos iônicos práticos (LIP) (ANOUTI, 2010). Este líquido constitui uma nova classe de compostos que tem sido amplamente utilizados em diferentes campos da indústria e desempenham um papel importante na síntese química, separação e extração de solventes (CAPELO, 2012; CHORATAYA e GARDAS, 2015). Entre outras vantagens os LIP está relacionado pelo baixo custo de preparação, síntese simples e alta pureza. (ALVAREZ, 2010).

Entretanto, conforme Pinto (2016) existem questões importantes a serem analisadas ao preparo dos líquidos iônicos práticos, tais como:

- As aminas primárias e secundárias podem formar uma amida em vez de um sal, quando combinado com certos ácidos.

Pode haver evaporação do reagente ou do produto durante a síntese, devido a diferença de pressão de vapor dos componentes envolvidos, alterando sua composição. Sendo assim, uma vez sintetizados os líquidos iônicos devem passar por análise de identificação e caracterização para confirmação da sua estrutura, dentre os métodos estão as análises de RMN de ^{13}C e ^1H e FT-IR.

O uso dos líquidos iônicos tem sido amplamente utilizados em diferentes campos e desempenham um papel importante na síntese química, separação e extração de

processos (OLIVEIRA, 2012), incluindo aplicações na biotecnologia e bioquímica, em processos de purificação de proteínas (TAHA, 2015); Cromatografia gasosa (POOLE, 2011); eletroquímica (BRANCO, 2011); solvente para os tingimentos têxteis (MORAES, 2014); Química farmacêutica tais como: solvente alternativos na síntese de alguns fármacos e desenvolvimento de Líquidos iônicos farmacêuticos (MARRUCHO, 2014). As suas funcionalidades são vastas e a figura 2.2 apresenta de forma sintetizada algumas das principais aplicações para líquidos iônicos em diversos processos.



Figura 2.2: Algumas das possíveis aplicações de líquidos iônicos.
Fonte: (BRANCO, 2015).

2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Como já relatado, uma das inúmeras características dos LIs é que suas propriedades podem ser modificadas variando o tipo de cátion e ânion contido na sua estrutura, isto resulta em uma grande variedade de LIs, com diferentes propriedades tais como: hidrofobicidade, viscosidade, densidade, e poder de solvatação (SALARGARCÍA, 2017; ÁLVAREZ, 2011). Desta forma, a compreensão das propriedades e comportamento dos LIs é importante para que estes compostos possam ser conscientemente utilizados em reações químicas e processos industriais, além disso é necessário dispor de um grande banco de dados de propriedades físico-químicas de vários líquidos iônicos (SILVA, 2010).

O comportamento das propriedades termofísicas de solventes puros e mistos tem sido estudados por muitas razões, uma das mais importantes é que essas propriedades podem fornecer informações sobre a natureza da interação e dos fenômenos moleculares nestas misturas (KINART, 2012). Os dados experimentais de densidade e viscosidade puros ou em soluções aquosas são importantes para projetar, simular e otimizar processos industriais, bem como dimensionamento de equipamentos e tubulações industriais, cálculos de outras propriedades e também útil nas aplicações do fluxo de fluidos. A seguir um estudo sobre algumas propriedades analisadas (FAN, 2009; HOGA, 2015).

2.2.1 *Densidade*

A densidade é uma propriedade fundamental na maioria dos materiais e mede a massa que um composto possui por unidade de volume. Esta propriedade define a aplicabilidade de uma substância em diversas situações, tais como: em sistemas extrativo, cálculo para escoamento de fluidos e concepção de equipamentos. O conhecimento da mesma também permite determinar outras propriedades, a exemplo o volume molar e pode ser medida precisamente utilizando dispositivos apropriados, como o densímetro (CARRERA, 2009). Em geral, os líquidos iônicos dependem do tipo de cátion e ânion e o comprimento da cadeia tem um efeito significativo, pois quanto mais volumoso for o cátion menor será sua densidade (WILKES, 2002).

2.2.2 *Viscosidade*

O entendimento sobre a viscosidade é de primordial relevância em processos industriais, pois este desempenha um papel importante na agitação da mistura e as operações de bombeamento. A maioria dos LIs são mais viscosos que a água e solventes orgânicos tradicionais, isso requer custos adicionais relacionados ao bombeamento e agitação das misturas dessa substâncias, sendo uma característica indesejável desses compostos (PADUSZYŃSKI; DOMAŃSKA, 2014). A variação nos valores de viscosidade de líquidos iônicos deve-se a possibilidade de formação de interações forte do tipo ligação de hidrogênio e ao tipo de cátion e ânion que compõe a molécula (BARBOSA, 2012).

2.2.3 Propriedades em Excesso e o formalismo termodinâmico

A predição das grandezas em excesso proporciona um excelente caminho para verificar se aproximações teóricas conseguem descrever de forma aceitável o comportamento de um dado sistema (HOGA, 2010; TORRES, 2004). O conceito de função em excesso é aplicável para propriedades extensivas e intensivas, molares e parciais molares de soluções.

Seja, M uma propriedade termodinâmica extensiva com m componentes, a propriedade em excesso M^E pode ser representada pela equação 2.1. Em que M é a grandeza da solução e M^{id} é a grandeza de solução ideal, definindo-se o sistema a partir das variáveis dependentes T, P, n , tem-se $M = f(T, P, n)$ (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2007; HOGA, 2010).

$$M^E[T, P, n] = M[T, P, n] - M^{id}[T, P, n] = \Delta M[T, P, n] - \Delta M^{id}[T, P, n] \quad (2.1)$$

A maioria das expressões termodinâmicas para as propriedades em excesso possuem relações análogas as relações termodinâmicas usuais. Alguns exemplos são:

$$H = U + PV \rightarrow H^E = U^E + PV^E \quad (2.2)$$

$$G = H - TS \rightarrow G^E = H^E - TS^E \quad (2.3)$$

As derivadas parciais das grandezas em excesso são análoga a funções extensivas, como exemplo a derivada da equação 2.3 em relação a T fornece:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} = -S \rightarrow \left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,x} = -S^E \quad (2.4)$$

Dentre as funções em excesso, o volume de excesso molar é uma propriedade complexa, uma vez que o seu comportamento não depende somente das interações soluto-soluto, solvente-solvente, soluto-solvente, mas também do efeito de empacotamento das espécies e efeito estrutural decorrentes dos componentes presentes na solução (TÔRRES; MALCHIORE; VOLPE, 2006). O volume de excesso molar pode ser entendida como o resultado de diferentes efeitos, os quais incluem físico e químico. Interações físicas que incluem interações não específicas, contribuem positivamente nos valores de V_m^E e

interações químicas ou específicas, como a formação de complexo de solvatação e formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas em solução contribuem negativamente no valor de V_m^E (FAN, 2009; MAGALHÃES, 2008). Sua facilidade de obtê-lo experimentalmente e com boa precisão faz do volume de excesso molar seja uma grandeza de grande utilidade no desenvolvimento e teste de modelos.

O volume molar aparente é uma propriedade que está relacionada com o volume parcial molar, entretanto de pouca utilidade na termodinâmica essa grandeza geralmente é utilizada como alternativa para calcular volume parcial molar (HOGA, 2010).

2.2.4 Propriedades de transporte

Nas propriedades de transporte a viscosidade é indispensável no desenvolvimento de projetos em equipamento importantes de várias operações unitárias da indústria química e alimentícia. As propriedades derivadas dela, como o desvio de viscosidade e a energia livre de Gibbs podem ajudar a compreender fenômenos presentes em sistemas líquidos e desenvolver modelos teóricos para sua descrição, bem como analisar as forças intermoleculares em suas misturas (HOGA, 2010; AL-JIMAZ, 2004).

A energia livre de Gibbs apresenta uma importância especial por estar diretamente relacionada à fugacidade da fase líquida, apresentada na equação abaixo. (SMITH; VAN NESS; ABBOT, 2007):

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.5)$$

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.6)$$

Onde γ_i é o coeficiente de atividade da espécie “i” na solução e é definido como a razão entre a fugacidade real da mistura (\hat{f}_i) e a fugacidade que a solução ideal teria na composição da mistura (\hat{f}_i^{ideal}), como pode ser observado na equação 2.7.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{ideal}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.7)$$

Verifica-se que as equações 2.5 e 2.6 oferece o coeficiente de atividade para qualquer um dos componentes da mistura (γ_i), fornecendo a fugacidade desse componente no líquido (f_i) (KORETSKY, 2007) que são dados essenciais para o cálculo do equilíbrio de fases, conforme será descrito no item 2.2.

Apesar de ser importante analisar os líquidos iônicos e suas interações, valores precisos para maioria de suas propriedades físico-químicas são escassos ou mesmo ausentes. Em virtude dessa escassez de dados e caracterização termodinâmica para misturas contendo LIP, faz-se necessário entender a interação entre esses compostos. Atualmente, alguns artigos já foram publicados com ênfase na densidade, viscosidade e propriedades em excesso para misturas envolvendo LIP conforme mostrado na tabela 2.1

Tabela 2.1: Propriedades termofísicas envolvendo líquidos iônicos próticos publicada na literatura

Sistema	Propriedades estudadas	Autor
2HEAA+ água/metanol/etanol	Volumétricas e acústicas	ALVAREZ <i>et al.</i> , 2011
[Pyrr][NO ₃]/[Pyrr][HSO ₄]/[Pyrr][HCOO]/[Col][HCOO]/[DIPEA][HCOO] + água	Volumétricas, desvio do índice de refração e capacidade térmica	ANOUTI <i>et al.</i> , 2009
[Im][C ₇ CO ₂] + água/ acetronitrila /etanol/ octanol	Volumétricas, viscosimétricas e capacidade térmica	ANOUTI <i>et al.</i> , 2010
[N ₂ Ac]/ [N ₃ Ac] + água	Volumétricas e desvio do índice de refração	HOU <i>et al.</i> , 2013
HHex(TFA)/HOct(TFA)/HEtHex(TFA)/HHex(TFS)/HOct(TFS) /HEtHex(TFS)	Densidade e viscosidade	ER <i>et al.</i> , 2016
[DIPEA][C ₆ COO] / [DIPEA][C ₇ COO] + água	Volumétricas e viscosimétricas	JACQUEMIN <i>et al.</i> , 2011
(BDMAA) / (BDMAP) / (BDMAH) + água/etanol	Volumétricas e acústicas	KESHAPOLLA, 2015
2-HDEAL + água /metanol /etanol	Volumétricas e acústicas	KULHAVY <i>et al.</i> , 2016
[BHEAP] + metanol /etanol / propanol, [HEF] / [HEA] / [HEP] / [HEL] + metanol [BHEMF] + metanol /etanol / propanol [BHEAA] + metanol /etanol / propanol m2HEAPr + água	Volumétricas, viscosimétricas e desvio do índice de refração. Volumétricas e acústicas	KURNIA <i>et al.</i> , 2011 LI <i>et al.</i> , 2015
m2HEAB / m2HEAP + água	Volumétricas e acústicas	LI <i>et al.</i> , 2016
2-HEAB / 2-HEAP / 2-HEAH / 2-HDEAH + água	Volumétricas	PINTO <i>et al.</i> , 2015
[DEAA][Pro] + ácido ascórbico [3HPAF] + sacarose	Volumétricas e acústicas	SINGH <i>et al.</i> , 2015

2.3 EQUILÍBRIO DE FASES

Na indústria é comum a existência de processos onde ocorre a transferência de massa entre substâncias, fazendo-se necessário o conhecimento dos dados termodinâmicos de equilíbrio de fases dos sistemas, sendo que esses podem ser obtidos por meio determinação de dados experimentais e de modelos termodinâmicos cujos parâmetros são regredidos a partir de dados experimentais.

2.3.1 Equilíbrio líquido-líquido

Compostos líquidos, ou às vezes sólidos, quando misturados em uma dada temperatura e pressão, e de acordo com a composição de cada um na mistura, formam uma solução líquida heterogênea com duas fases de composições diferentes. A diferença de densidade entre as fases é tal, que há formação de uma interface bem definida entre elas e diz que as fases estão em equilíbrio líquido-líquido. Um sistema estando em equilíbrio requer igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças (OLIVEIRA, 2009).

Assumindo, o equilíbrio entre as fases líquidas (I, II, ..., π), no qual a temperatura (T) e pressões (P) de cada uma das fases são uniformes e com diferentes composições (x_i), portanto para cada componente i distribuído entre as fases do sistema, o potencial químico (μ_i) também é uniforme em todas as fases envolvidas, conforme as equações 2.8, 2.9 e 2.10 (SANDLER, 2006).

$$T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (2.8)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad (2.9)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.10)$$

Uma função auxiliar conhecida como fugacidade (f) é proposta em termos do potencial químico, desta forma, pode-se utilizar como critério de equilíbrio a condição de isofugacidade dada pela equação 2.11.

$$f^I = f^II = \dots = f^\pi \quad (2.11)$$

Considerando um sistema composto por duas fases e relacionando a fugacidade em solução do componente i com o coeficiente de atividade e fração mássica do componente i , tem-se (Equação 2.12).

$$(\gamma_i x_i f_i^\circ)^I = (\gamma_i x_i f_i^\circ)^II \quad (2.12)$$

Sabendo que a fugacidade no estado padrão (f_i°) do componente i nas duas fases são iguais e considerando como cada espécie pura existe como líquido na temperatura do sistema, os coeficientes de atividades e as concentrações do componente i nas duas fases estão relacionadas da seguinte forma (Equação 2.13):

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^II \quad (2.13)$$

Os coeficientes de atividade são importantes para o cálculo de equilíbrio líquido-líquido, pois medem o afastamento da solução do comportamento ideal e estão relacionados com o arranjo molecular na solução e com a formação ou quebra de ligações no processo de misturas das espécies puras, determinando suas interações moleculares (SANDLER, 2006). Diversos modelos têm sido propostos na literatura para correlacionar os coeficientes de atividade, a composição e temperatura da mistura e alguns deles serão descritos na seção seguinte.

O dados de equilíbrio líquido-líquido, podem ser visualizados utilizando diagramas de equilíbrio de fases obtidos a temperatura e pressão constante, cuja finalidade é expor a região o qual coexistem fases em equilíbrio, como também os componentes presentes nesta fase. A figura 2.3 ilustra de forma representativa o diagrama de equilíbrio, expresso em coordenadas retangulares. Neste diagrama a curva binodal \overline{ABC} corresponde as mínimas composições de equilíbrio, os quais o sistemas apresenta com duas fases.

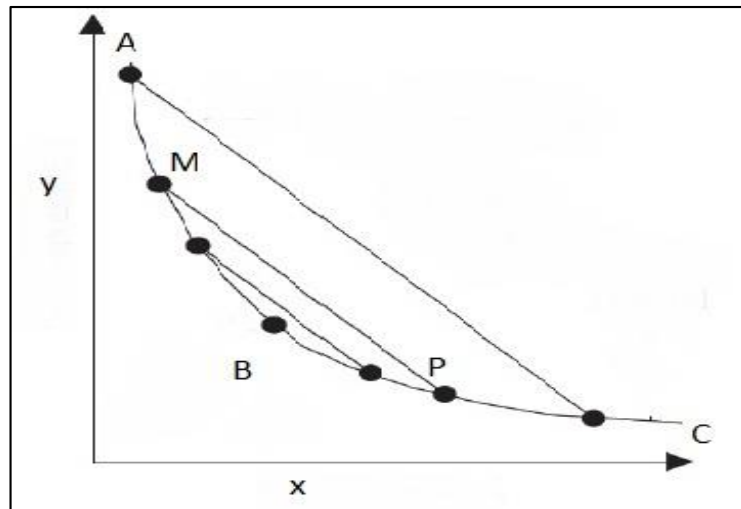


Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio de fases do tipo retangular. Fonte: Adaptado (SILVA E LOH, 2006).

A região situada abaixo da binodal, encontram-se os três componentes totalmente miscíveis e o sistema se mantém homogêneo, na região sob a curva binodal há uma mistura heterogênea dividida em duas fases, fase superior e fase inferior. Desta forma, as misturas em que as composições dos componentes estiverem situadas na região acima da curva binodal ocorrerá a separação do sistema em duas fases, neste tipo de diagrama, observa-se que quanto maior a área da região da mistura heterogênea ao longo linha (\overline{AC}), maior será a imiscibilidade entre os componentes x e y . No interior a curva binodal existem inúmeras linhas de amarração (\overline{MP}), que são retas que ligam pontos do diagrama delimitados pela composições da fase superior e inferior (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER, AZEVEDO, 1999).

Um dos parâmetros a ser avaliado nos estudos de equilíbrio líquido-líquido e o coeficiente de distribuição (K_i), sendo definido pela razão da concentração, em fração mássica (w_i) deste componente entre as fases superior e fase inferior, conforme a equação 2.14. Neste trabalho, o coeficiente de distribuição pode ser útil para indicar a mobilidade dos líquidos iônicos entre as fases líquidas, revelando o comportamento hidrofóbico/hidrofílico dos mesmos.

$$K_i = \frac{w_i^S}{w_i^I} \quad (2.14)$$

2.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

2.4.1 Modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid)

O modelo NRTL desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968) baseia-se no conceito de composição local para expressar a dependência do coeficiente de atividade com a composição. Este conceito considera que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula diverge bastante de sua composição global, devido as forças intermoleculares.

Este modelo apresenta algumas vantagens, tais como: Para misturas fortemente não-ideais o modelo NRTL muitas vezes fornece uma boa representação dos dados experimentais, o conceito de composição local permite uma redução do número de parâmetros ajustáveis e a generalização das equações no NRTL a sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários (CRUZ E RENON, 1978). As equações do modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade em sistemas multicomponentes é realizada por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^c \frac{\tau_{ji} G_{ji} W_j}{M_j}}{\sum_j^c \frac{G_{ji} W_j}{M_j}} + \sum_j^c = 1 \left[\frac{G_{ji} W_j}{M_j \sum_k^n \frac{G_{kj} W_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \frac{\tau_{kj} G_{kj} W_k}{M_k}}{\sum_k^c \frac{G_{kj} W_k}{M_k}} \right) \right] \quad (2.15)$$

Onde:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (2.16)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (2.17)$$

Sendo, G_{ij} são parâmetros de energia i e j , o parâmetro α_{ij} está relacionado com a não aleatoriedade da mistura, o qual os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas seguem um padrão ditados pela composição local. Pode-se representar o termo $(g_{ij} - g_{jj})/R$ por A_{ij} e $(g_{ij} - g_{ii})/R$ por A_{ji} , onde R é a constante dos gases e A_{ij} e A_{ji} são parâmetros de interação e depende da temperatura.

2.4.2 Modelo UNIQUAC (Universal Quase-Chemical)

A equação UNIQUAC desenvolvida por Abrams e Prausnitz (1975) está baseada no conceito de composição local e possui base na mecânica estatística. Este modelo para a energia livre de Gibbs em excesso é formada por duas partes, uma combinatória e outra residual. A combinatória leva em consideração o tamanho, a composição e a forma das moléculas, sendo necessário apenas dados do componente puro. No entanto a parte residual, depende das forças intermoleculares necessitando dois parâmetros binários para cada par de moléculas.

O cálculo do coeficiente de atividade γ_i pelo modelo UNIQUAC é dado por um termo combinatorial (γ_c) e por um termo residual (γ_R) descritas na equação abaixo

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (2.18)$$

A parte combinatorial, em termos de fração mássicas assume a seguinte forma:

$$\ln\gamma_i^C = \ln\left(\frac{\zeta\phi'_i M_i}{w_i}\right) + 1 - \frac{\zeta\phi'_i M_i}{w_i} + \frac{z}{2} M_i q'_i \ln\left(\frac{\theta'_i}{\phi'_i}\right) - \frac{z}{2} M_i q'_i \left(1 - \frac{\phi'_i}{\theta'_i}\right) \quad (2.19)$$

Onde:

$$\zeta = \sum_j^c \frac{w_j}{M_j} \quad (2.20)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i w_i}{\sum_j^c q'_j w_j} \quad (2.21)$$

$$\phi'_i = \frac{r'_i w_i}{\sum_j^c r'_j w_j} \quad (2.22)$$

$$r'_i = \frac{1}{M} \sum_K^G v_k^{(i)} R_k \quad (2.23)$$

$$q'_i = \frac{1}{M} \sum_K^G v_k^{(i)} Q_k \quad (2.24)$$

Os parâmetros R_k e Q_k são tabelados para a maioria dos compostos e estão disponíveis na literatura (MAGNUSSEN, 1981). A contribuição residual referente as interações energéticas das moléculas é representada pela seguinte equação.

$$\ln \gamma_i^R = M_i q'_i \left[1 - \ln \left(\sum_j^C \theta'_j \tau_{ji} \right) - \sum_j^C \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_k^C \theta'_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.25)$$

Nesta equação os parâmetros de interação energética entre pares de moléculas são dadas por dois parâmetros ajustáveis τ_{ij} e τ_{ji} definidos como:

$$\tau_{ij} = \exp - \left(\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT} \right) = \exp - \left(\frac{A_{ij}}{T} \right) \quad (2.26)$$

$$\tau_{ji} = \exp - \left(\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) = \exp - \left(\frac{A_{ji}}{T} \right) \quad (2.27)$$

Os parâmetros A_{ij} e A_{ji} estão relacionados com a energia de interação entre as moléculas do tipo i e j e são dependente da temperatura.

Capítulo 3 –MATERIAS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os reagentes, equipamentos e metodologia empregada para a síntese de líquidos iônicos práticos, bem como a suas propriedades físico-químicas puros e em misturas com água. Na sequência, são descritos os métodos de obtenção do ponto de névoa e determinação das linhas de amarração para os sistemas investigados. Por fim, é apresentado a modelagem termodinâmica dos dados utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC. O presente trabalho foi desenvolvido no laboratório de termodinâmica aplicada na Universidade Federal da Bahia (UFBA) e o tratamento de dados realizado na Universidade Federal do Pará (UFPA).

3.1 MATERIAS E MÉTODOS

3.1.1 *Materiais*

Todos os reagentes utilizados neste trabalho (Numero de registro CAS pureza em fração mássica, nomes IUPAC e fornecedores) são listados na tabela 3.1. Todos os produtos químicos foram utilizados sem qualquer passo de purificação adicional.

Tabela 3.1: Reagentes químicos utilizados.

Reagentes	Fabricante	Massa molar (g/mol)	Número CAS	Pureza em fração mássica
Etil-2hidroxietilamina	Aldrich Chemistry	89,13	110-73-6	≥ 0,98
Dietilamina	Synth	73,14	109-89-7	≥ 0, 99
Butilamina	Sigma-Aldrich	73,14	109-73-9	≥ 0,995
1-Butanol	Synth	74,12	71-36-3	≥ 0, 99
Ácido propanóico	Sigma-Aldrich	74,08	79-09-4	≥ 0, 998
Água deionizada	-	18,01	-	-

3.1.2 Síntese de Líquidos iônicos próticos (LIP)

Os líquidos iônicos contendo cátion amônio [E2HEA][PR] propionato de etil-2-hidroxiethylamônio, [BA][PR] propionato de butilamônio e [DEA][PR] propionato de dietilamônio foram sintetizados com quantidades equimolares de ácido e base pelo método de neutralização ácido-base, descrita por Álvarez *et al.*, 2010, com pequenas modificações. Neste processo, a base é inserida em um reator de três vias e o ácido gotejado lentamente no reator através de uma bureta e acoplado a um condensador refluxo, sob agitação mecânica constante e com uso de atmosfera inerte de nitrogênio, como observado na figura 3.1. Esta reação foi realizada em um sistema fechado, e resfriado com um banho termostático (Tecnal TE-180) à 283,15 K, essa temperatura é necessária para minimizar reações paralelas e evitar a perda de ácido por evaporação. A fim de diminuir o teor de água usou-se a metodologia de purificação dos líquidos iônicos, que consiste no aquecimento de 323,15 K sob vácuo de 8 kPa e agitação constante durante 48 horas.

Na tabela 3.2 estão representadas as estruturas, nomes, abreviatura de nomes, massa molar, pureza em fração mássica dos líquidos iônicos sintetizados.

Tabela 3.2: Nomes, abreviaturas, estruturas, massa molar, pureza em fração mássica dos líquidos iônicos sintetizados.

Compostos	M (g/mol)	Pureza em fração mássica	Estruturas
Propionato de etil-2-hidroxiethylamônio [E2HEA][PR] ^a	163,21	≥ 0,99 ^b	
Propionato de Dietilamônio [DEA][PR] ^a	147,22	≥ 0,99 ^b	
Propionato de Butilamônio [BA][PR] ^a	147,22	≥ 0,99 ^b	

^a Sintetizado para este trabalho; ^b pureza em relação ao teor de água medido por titulação Karl Fisher.



Figura 3.1: Aparato experimental utilizado para a síntese de Líquidos iônicos próticos.

3.1.3 *Teor de água*

O teor de água foi analisado pela técnica de titulação de Karl-Fischer (Metler Toledo – V20). As amostras de LI, ou solvente foi dissolvida em metanol e titulada com passos de $0,0025 \text{ cm}^3$. O erro no teor de água foi de $\pm 10 \times 10^{-6}$ para os 3 cm^3 de LI injetado. O teor de água nos LIs e nos solventes utilizados foi inferior a 0,3 % e consideradas no cálculo.

3.1.4 *Caracterização*

Para verificar a estrutura dos líquidos iônicos sintetizados foram utilizados as técnicas de Ressonância magnética nuclear (RMN) e Espectroscopia de infravermelho. As análises de Ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio ^1H e Carbono ^{13}C foram realizadas através de amostras dissolvidas em metanol deuterado utilizando o equipamento Bruker Avance 500 MHz.

Para os experimentos de Espectroscopia de infravermelho, utilizou-se espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, com espectros registrados na faixa de $4000\text{-}675 \text{ cm}^{-1}$. Todas as análises foram realizadas no laboratório de recursos analíticos e de calibração (LRAC), no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2 METODOLOGIA EMPREGADA PARA OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES

3.2.1 *Preparo de soluções*

As propriedades dos LIs variam com a mudança do cátion ou do ânion e pode-se fazer combinações destas estruturas para se obter características específicas previamente desejadas para um dado processo (WASSERSCHIED e KEIM, 2002), neste estudo utilizamos dois líquidos iônicos: [DEA][PR] e [BA][PR], no intuito de avaliar o comportamento dos mesmos puros e em soluções. As misturas binárias de líquido iônico + água foram preparadas em várias composições pela pesagem direta dos compostos envolvidos, em uma balança analítica (Ohaus, AR2140) cuja precisão é de 0,0001g, as amostras foram preparadas em vials e tampadas, afim de evitar perda por evaporação e absorção de umidade durante o preparo e armazenamento das soluções. Em seguida, foram agitadas por 5 minutos para garantir total interação molecular entre os componentes envolvidos. Cada análise foi realizada em duplicata à temperaturas previamente estabelecida e seus resultados considerados para cálculo das propriedades.

3.2.2 *Medidas de propriedades físico-químicas e correlação dos dados*

As medições de densidade (ρ) foram medidos utilizando um densímetro (Anton Paar DSA 5000) com tubo vibratório em formato de U, precisão de 0,000001 g/cm³. A faixa de temperatura verificada foram de 293,15 K a 323,15 K, com passo de 5K em cada temperatura. Este densímetro foi calibrado com água deionizada e ar seco a pressão e temperatura conhecida.

Para a viscosidade as amostras de líquidos iônicos foram analisadas por um viscosímetro (Anton Paar, modelo SVM 3000) com rolamento de esfera automático no intervalo de temperaturas 283,15 K à 343,15 K, com passo de 2,5 K a cada medida, e uma incerteza de 0,01 K.

A densidade medida para os líquidos iônicos puros foram correlacionados com um polinômio de segunda ordem em função da temperatura de acordo com a equação 3.1.

$$z = A_0T^2 + A_1T + A_2 \quad (3.1)$$

As medidas experimentais de viscosidade foram correlacionadas aplicando a equação de Arrhenius (Equação 3.2), frequentemente utilizada em fluidos newtonianos.

$$\eta = A_0 e^{A_1/T} \quad (3.2)$$

Em que z é a densidade em (g/cm³), η viscosidade em (mPa.s), T é a temperatura em K e A_0 , A_1 e A_2 são os parâmetros de ajuste obtidos.

3.2.3 Determinação de propriedades em excesso, desvio de viscosidade, volume molar aparente e correlação de dados

Com os dados de densidade coletados para sistemas binários de Líquido iônico + água, o volume de excesso molar (V_m^E), e o volume molar aparente ($V_{\phi,1}$) foram calculados usando a equação 3.3 e 3.4, respectivamente.

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (3.3)$$

$$V_{\phi,1} = \frac{M_1}{\rho} + \frac{1000}{M} \left(\frac{\rho_2 - \rho}{m \rho \rho_2} \right) \quad (3.4)$$

Sendo, x_1 , ρ_1 e M_1 , as frações molares, densidade e massas molares do líquido iônico, respectivamente, e x_2 , ρ_2 e M_2 são frações molares, densidade e massa molar da água, respectivamente, ρ a densidade da solução e m a molalidade (mol kg⁻¹) da mistura de líquido iônico + água.

O desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) de misturas binárias de LIP + água foram determinados através da equação 3.5.

$$\Delta\eta(\text{mPa.s}) = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (3.5)$$

Sendo, x_1 e x_2 são as frações molares dos LI e água e η , η_1 , η_2 são as viscosidades da solução, do LI puro e da água, respectivamente. E para a energia de livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) foi calculado a partir das viscosidades dos componentes puros e suas respectivas soluções usando a equação 3.6.

$$\Delta G^E (\text{J. mol}^{-1}) = RT \left[\ln \left(\frac{\eta V}{\eta_2 V_2^0} \right) - x_1 \ln \left(\frac{\eta_1 V_1^0}{\eta_2 V_2^0} \right) \right] \quad (3.6)$$

No qual, R é a constante dos gases ($\text{J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta. ΔG^E , η_1 , η_2 , V , V_1^0 e V_2^0 são as viscosidades (mPa.s) e os volumes molares ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) da mistura binária, LI e água respectivamente.

Os valores experimentais das propriedades em soluções foram ajustados através da equação de Redlich-Kister (equação 3.7), vários trabalhos utilizam esse polinômio para descrever o comportamento de funções em excesso (ALVAREZ, 2010; SINGH, 2012, PINTO, 2015, BAHADUR, 2015).

$$Y_m^E = x_1 x_2 \sum A_i (x_1 - x_2)^i \quad (3.7)$$

Onde, Y_m^E representa V_m^E ou $\Delta\eta$ ou ΔG^E , x_1 e x_2 são as frações molares do líquido iônico e água respectivamente, i é o grau de expansão polinomial e o coeficiente A_i são os parâmetros ajustáveis. Os dados de volume molar aparente ($V_{\phi,1}$) foi ajustados em função da molalidade conforme a equação 3.8 de Redlich-Meyer (ÁLVAREZ, 2010; DE OLIVEIRA, 2011; PINTO, 2015).

$$V_{\phi,1} = V_0 + S_V \sqrt{m} + B_V m \quad (3.8)$$

No qual, V_0 , S_V , B_V são parâmetros da equação 3.8. A correlação dos modelos investigados para todos os sistemas foi avaliada pelo desvio médio padrão (σ) conforme a equação 3.9.

$$\sigma = \left[\sum_i^N \frac{(y_{exp} - y_{calc})^2}{N - m} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Para y_{calc} e y_{exp} representa os valores de propriedades calculados e experimentais, respectivamente e N o número de pontos experimentais e m o número de ajustes da curva.

3.3 METODOLOGIA EMPREGADA PARA DADOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

3.3.1 Determinação da curva binodal

As curvas binodais dos sistemas estudados foram determinadas pelo uso do método de titulação cloud point à $T = 298,15\text{K}$ precisão de $\pm 0,1\text{ K}$. Esse método consiste em preparar uma mistura de composição conhecida de líquido iônico + álcool em vials, tampado com septo e previamente pesado utilizando balança analítica (Shimadzu- AX200, precisão de $\pm 0,0001\text{ g}$) e este vial era introduzido em uma célula encamisada, com capacidade de 50 ml preenchida com água. Temperatura foi sempre mantida a $298,15\text{ K}$, com auxílio de um banho termostático (Tecnal TE-2005) precisão de $\pm 0,1\text{ K}$ e também monitorada por um termômetro de mercúrio. Em seguida, água era adicionada gravimetricamente no vial com o auxílio de uma seringa até obter a turvação da mistura. Posteriormente, era adicionado líquido iônico até o sistema torna-se límpido. Em processo análogo, para a região rica em água, o álcool foi adicionado em mistura de líquido iônico + água com o turvamento a partir da adição de álcool, este procedimento foi repetido por diversas vezes sob agitação constante de um agitador magnético (Nova Ética – NI1102) até obter uma curva binodal representativa para cada sistema ternário.

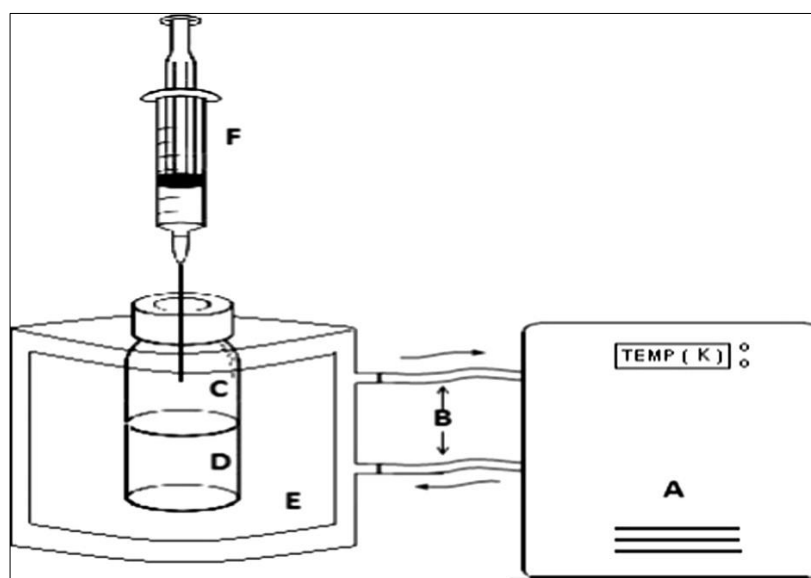


Figura 3.2: Diagrama esquemático para determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido. **A:** banho termostático; **B:** circulação de água; **C:** fase rica em álcool; **D:** fase rica em água; **E:** célula encamisada; **F:** seringa para coleta. Fonte: Adaptado (Shiozawa, 2016).

Os dados das curvas binodais dos sistemas 1-butanol + água + Líquido iônico ([E2HEA][PR] ou [DEA][PR] ou [BA][PR]) à 298,15 K foram correlacionados utilizando as equações 3.10, 3.11 e 3.12, respectivamente.

$$w_1 = a \exp(bw_2^{0,5} - cw_2^3) \quad (3.10)$$

$$w_1 = a + bw_2 + cw_2^2 + dw_2^3 + ew_2^4 \quad (3.11)$$

$$w_1 = a + bw_2 + cw_2^2 + dw_2^3 + ew_2^4 + fw_2^5 \quad (3.12)$$

Onde, w_1 é a fração mássica do álcool, w_2 a fração mássica da água e a, b, c, d, e, f são os parâmetros de ajuste.

3.3.2 Quantificação dos dados de equilíbrio

A determinação da composições das fases foi determinada por gravimetria, o qual foram escolhidos pontos de mistura dentro da região de imiscibilidade. Desta forma, preparou-se massas conhecidas dos três componentes (1-butanol, água e líquido iônico) em tubos de ensaios, agitados vigorosamente e deixados em repouso por 24h submersos em um banho termostático (Tecnal TE-2005) à 298,15 K para a completa separação de duas fases do sistema. Após a divisão das fases, a camada superior correspondia a fase rica em álcool e a camada inferior para a fase rica em água. Nesse momento, as duas fases foram cuidadosamente coletadas usando seringas e pesadas. Cada linha de amarração foi quantificadas pela aplicação da regra da alavanca demonstrada por Merchuk *et al.*, 1998. Com base nas equações provenientes das curvas binodais de cada sistema e a regra da alavanca, as composições em equilíbrio foram calculados pela resolução de um sistema de quatro equações, duas delas correspondentes a equação de ajuste da curva binodal, referente a fase superior e inferior de cada sistema equação (3.10 ou 3.11 ou 3.12) e as outras duas oriundas da regra da alavanca, conforme Equações (3.13 e 3.14).

$$w_1^S = \frac{w_1^G}{\alpha} - \frac{1-\alpha}{\alpha} w_1^I \quad (3.13)$$

$$w_2^S = \frac{w_2^G}{\alpha} - \frac{1-\alpha}{\alpha} w_2^I \quad (3.14)$$

Sendo, w_1 a fração mássica do álcool, w_2 a fração mássica da água e w_3 a fração mássica do líquido iônico e os sobrescritos G , S e I são pontos que representam a fase global, a fase superior e a fase inferior, respectivamente. O α é determinado pela razão da massa fase superior e da massa da mistura. Com as concentrações das fases determinadas, foram obtidas para cada linha de amarração o coeficiente de distribuição (K_i) por meio da equação 3.15.

$$K_i = \frac{w_i^S}{w_i^I} \quad (3.15)$$

3.3.3 Verificação da qualidade dos dados

A qualidade dos dados de equilíbrio líquido-líquido foram verificadas utilizando as equações semi-empíricas de Othmer-Tobias (Equação 3.16) e Hand (Equação 3.17). Estas metodologias permitem avaliar a qualidade dos dados experimentais por meio de ajuste linear dos pontos (OTHMER, 1942; HAND, 1930).

$$\ln\left(\frac{1-w_1^S}{w_1^S}\right) = A + B * \ln\left(\frac{1-w_2^I}{w_2^I}\right) \quad (3.16)$$

$$\ln\left(\frac{w_3^S}{w_2^S}\right) = A + B * \ln\left(\frac{w_3^I}{w_1^I}\right) \quad (3.17)$$

Onde w_1 , w_2 , w_3 representam o equilíbrio das composições (em fração mássica) do 1-butanol (1) + água (2) e líquido iônico (3) e S, I fase superior e inferior, respectivamente.

3.3.4 Modelagem Termodinâmica

Os dados de equilíbrio foram correlacionados com os modelos NRTL e UNIQUAC. Os parâmetros dos modelos foram estimados usando o programa TML-LLE 2.0 desenvolvido por Stragevitch *et al.*, 1997 baseado no método simplex modificado e consiste na minimização dos parâmetros da função objetivo S dada por:

$$S = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ (x_{ijk}^{Iexp} - x_{ijk}^{Icalc})^2 + (x_{ijk}^{IIexp} - x_{ijk}^{IIcalc})^2 \right\} \quad (3.18)$$

Sendo, D é o número do conjunto de dados, N e M é o número de componentes e linhas de amarração em cada conjunto de dados, os sobrescritos I e II as duas fases líquidas em equilíbrio, enquanto o subescrito 'exp' e 'calc' referem-se aos valores experimentais e calculados das concentrações das fases.

Os valores dos desvio médio quadrático (*rmsd*) foram calculados a partir da diferença entre as composições experimental e calculada de acordo com equação (3.19).

$$rmsd = 100 \sqrt{\frac{(x_{exp}^I - x_{calc}^I)^2 + (x_{calc}^{II} - x_{calc}^{II})^2}{2MN}} \quad (3.19)$$

Capítulo 4 –RESULTADO E DISCUSSÕES

Neste capítulo é apresentado os resultados obtidos das síntese e purificação dos líquidos iônicos, bem como suas propriedades termofísicas puros e em misturas com água. São apresentados também os resultados referentes aos dados de equilíbrio líquido-líquido utilizando 1-butanol, água e líquidos iônicos próticos. Ao final são apresentados os dados correlacionados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, permitindo a avaliação do melhor modelo que descreveu os dados experimentais.

4.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

As reações de ácido (ácido propanóico) e base (Etil-2hidroxiethylamina, dietilamina e butilamina) formaram os seguintes líquidos iônicos próticos: [2HEA][PR] e [DEA][PR] e [BA][PR], após o processo de purificação o teor de água dos líquidos iônicos obtidos foi de 0,2023; 0,2979 e 0,2650 para o [DEA][PR], [BA][PR] e [E2HEA][PR], respectivamente. As estruturas dos LIP foram confirmadas por análises de Ressonância magnética nuclear (RMN), no qual mostraram que a síntese e a purificação dos mesmos foram eficientes. A formação de alguns líquidos iônicos, também foram confirmadas pela análise de espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), onde os líquidos iônicos apresentaram características específicas do sal. Os resultados de RMN e FT-IR dos líquidos iônicos estudados encontram-se no anexo deste trabalho.

4.2 MEDIDAS DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E CORRELAÇÃO DOS DADOS

4.2.1 Componentes puros

As densidades de componentes puros dos líquidos iônicos próticos sintetizados registradas em função da temperatura no intervalo de 293,15 K à 323,15 K e pressão atmosférica, estão sumarizados na tabela 4.1, juntamente com densidade da água.

Tabela 4.1: Valores de densidade (ρ) em função da temperatura para [DEA][PR], [BA][PR] e água.

T (K)	$\rho(\text{g/cm}^3)$		
	[DEA][PR]	[BA][PR]	H ₂ O
293,15	0,9407	0,9423	0,9982
298,15	0,9373	0,9393	0,9971
303,15	0,9337	0,9363	0,9957
308,15	0,9300	0,9333	0,9940
315,15	0,9262	0,9301	0,9922
318,15	0,9226	0,9269	0,9902
323,15	0,9187	0,9236	0,9880

Na figura 4.1, pode ser observado que as densidades dos líquidos iônicos diminuem com o aumento da temperatura, seguindo a ordem [BA][PR] > [DEA][PR] e tal comportamento pode ser atribuído ao rearranjo do grupo NH_n na cadeia do líquido iônico, a densidade de carga positiva do [DEA][PR] é menos elevada havendo uma menor interação entre os componentes e conseqüentemente uma diminuição na sua densidade. No entanto, a falta de dados para os mesmos cátions impede uma análise mais conclusiva, na tabela 4.2 encontram-se os parâmetros ajustados pela equação 3.1.

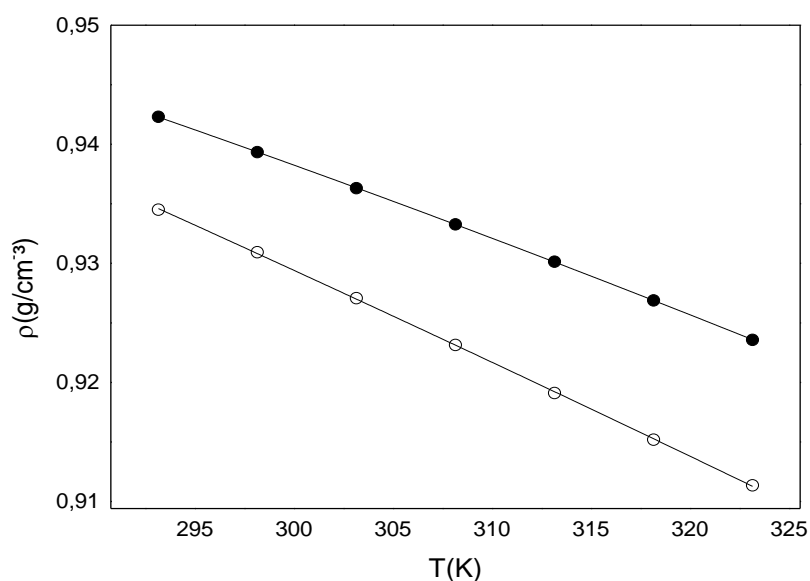


Figura 4.1: Influência da temperatura na densidade dos LI: (○) [DEA][PR], (●) [BA][PR], as linhas correspondem ao ajuste da equação 3.1.

Tabela 4.2: Parâmetros de ajuste obtidos por regressão linear para os dados de densidade em função da temperatura.

Líquidos Iônicos	A ₀	A ₁	A ₂	Desvio
DEAPR	$-8,528 \cdot 10^{-5}$	$-2,519 \cdot 10^{-4}$	1,0817	0,0248
BAPR	$-1,449 \cdot 10^{-6}$	$2,700 \cdot 10^{-4}$	0,9877	0,9625

As viscosidades dos LIPs puros estudados foram determinadas a pressão atmosférica na faixa de temperatura (283,15 K á 343.15 K) com passo 2,5 K e estão listados na tabela 4.3, os parâmetros de ajuste e o desvio padrão médio para todas as temperaturas estudadas são fornecidas na tabela 4.4. Conforme a figura 4.2, ambos líquidos iônicos exibem um comportamento newtoniano e os seus valores variam exponencialmente com a temperatura semelhantes os resultados de Álvarez *et al.*, 2010; embora ele tenham trabalhado com outros líquidos iônicos próticos. Para a propriedade analisada, foi seguida a ordem [BA][PR] > [DEA][PR], este comportamento indica que a carga do [DEA][PR] está melhor distribuída e, conseqüentemente haverá formações de ligações de hidrogênio fracas levando a uma menor viscosidade.

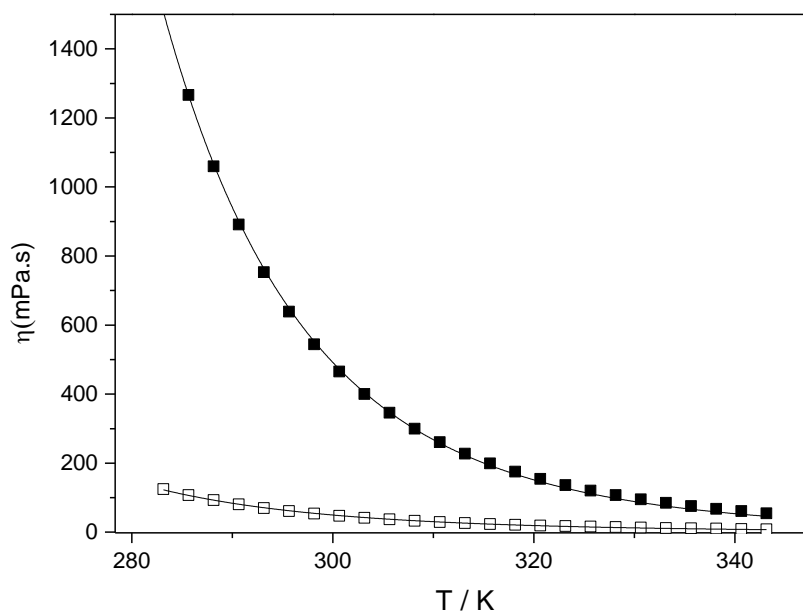


Figura 4.2: Influência da temperatura na viscosidade dos LI's: (□) DEAPR, (■) BAPR, as linhas correspondem ao ajuste da equação 3.2.

Tabela 4.3: Valores de densidade (η) para os componentes puros de Líquidos iônicos a diferentes temperaturas.

	[DEA][PR]	[BA][Pr]	H ₂ O
T (K)	η (mPa.s)	η (mPa.s)	η (mPa.s)
283,15	124,67	1526,90	1,3474
285,65	107,24	1266,76	1,2575
288,15	92,59	1059,57	1,1768
290,65	80,27	891,39	1,1040
293,15	69,88	752,93	1,0383
295,65	61,08	638,51	0,9787
298,15	53,60	543,98	0,9244
300,65	47,22	465,62	0,8748
303,15	41,76	400,31	0,8293
305,65	37,06	345,64	0,7875
308,15	33,01	299,60	0,7489
310,65	29,50	260,65	0,7133
313,15	26,45	227,57	0,6803
315,65	23,78	199,34	0,6497
318,15	21,44	175,19	0,6214
320,65	19,38	154,37	0,5950
323,15	17,57	136,33	0,5704
325,65	15,97	120,73	0,5473
328,15	14,54	107,18	0,5256
330,65	13,28	95,34	0,5055
333,15	12,12	85,01	0,4862
335,65	11,11	75,91	0,4683
338,15	10,20	67,96	0,4515
340,65	9,39	60,94	0,4353
343,15	8,64	54,74	0,4204

Tabela 4.4: Coeficientes de ajuste obtidos pela equação de Arrhenius e desvio médio padrão para os dados de viscosidades puros.

Líquidos Iônicos	A ₀	A ₁	σ
[DEA][PR]	$1,30 \cdot 10^{-5}$	4545,55	0,571
[BA][PR]	$3,29 \cdot 10^{-6}$	5646,51	0,559

4.3 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADE EM EXCESSO

4.3.1 Volume de excesso molar

Os dados experimentais de densidade para misturas binárias de líquido iônico ([DEA][PR] ou [BA][PR]) + água, a temperatura de 393,15 K a 323,15 K e pressão

atmosférica estão relatados na tabela 4.7 e 4.8, juntamente com os valores de volumes de excesso molar calculados pela Equação 3.3. Os resultados experimentais ajustados pela equação de Redlich-Kister (Equação 3.7), forneceu correlação (R^2) igual a 0,98 fornecido na tabela 4.5, junto com os desvios médio padrão.

Como pode ser visto, a partir da figura 4.3 e 4.4 os parâmetros experimentais do volume de excesso foram correlacionados de forma satisfatória pela equação de Redlich-Kister e volumes de excesso molar, para ambos os casos apresentou-se negativos e assimétricos em toda gama de concentração. Esse comportamento decorre da interação íon-dipolo das moléculas de líquido iônico com a água, produzindo um maior empacotamento de moléculas, sendo assim contribuem negativamente no valor de volume de excesso molar da mistura. Este comportamento é semelhante ao sistema binário de LIP com água observado por vários autores (JACQUEMIN *et al.*, 2011; ALVAREZ *et al.*, 2011; HOU *et al.*, 2013).

Valores mínimo de V_m^E está deslocando para região rica em água e este valor atinge aproximadamente $x_1 = 0,45$ para ambos os sistemas. Nota-se também que os valores de V_m^E cresce com o aumento da temperatura, este fato indica que há contração de volume com aumento da temperatura.

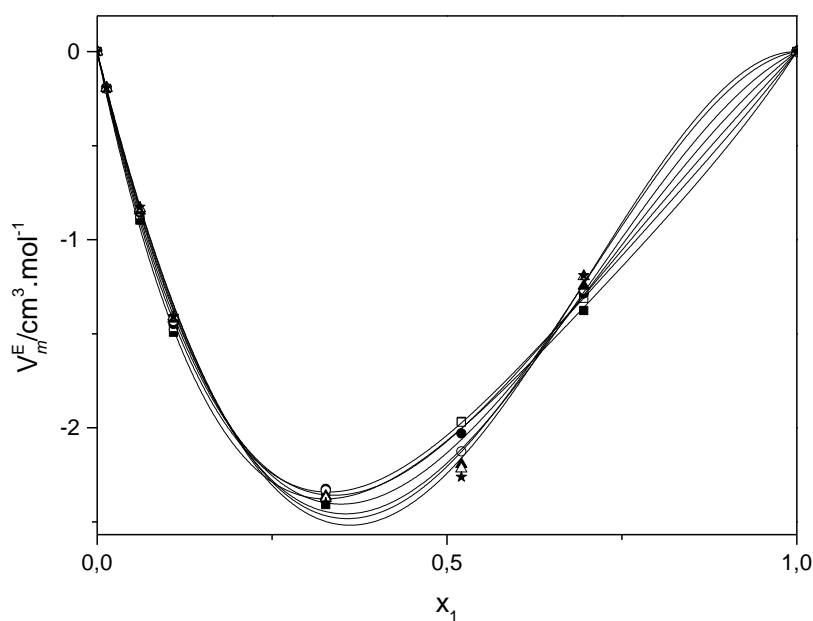


Figura 4.3: Volume de excesso molar (V_m^E) de misturas binárias [DEA][PR] (1) + ÁGUA (2): (■) 393,15 K; (□) 298,15 K; (▲) 303,15 K; (Δ) 308,15 K; (●) 313,15 K; (○) 318,5 K; (*) 323,15 K. As linhas sólidas correspondem ao ajuste da equação de Redlich-Kister.

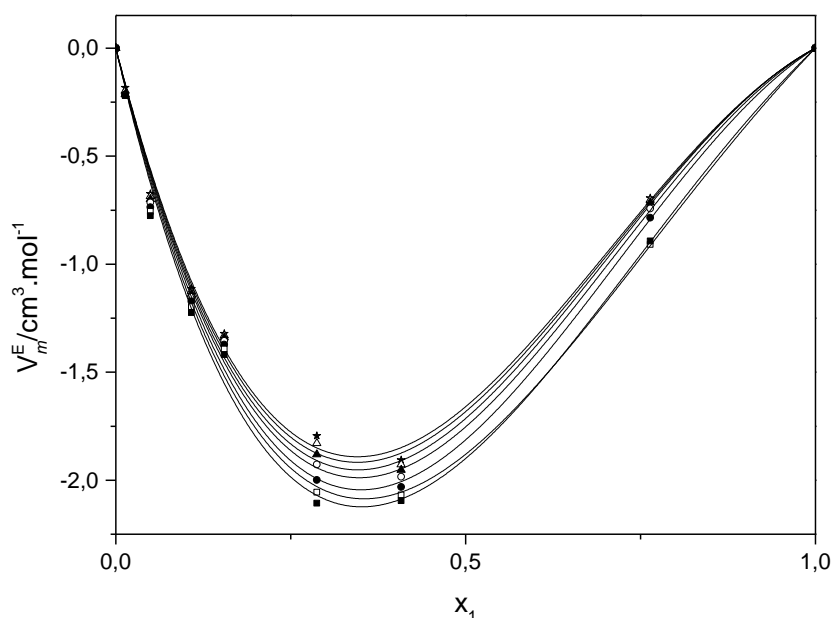


Figura 4.4: Volume de excesso molar (V_m^E) de misturas binárias [BA][PR] (1) + ÁGUA (2): (■) 393,15 K; (□) 298,15k K; (▲) 303,15 K; (Δ)308,15 K; (●) 313,15 K; (○) 318,5 K; (*) 323,15 K. As linhas sólidas correspondem ao ajuste da equação de Redlich-Kister.

Tabela 4.5: Parâmetros (A_i) estimados para o volume de excesso molar (V_m^E) das misturas binárias a diferentes temperaturas, juntamente com os desvio médio padrão.

[DEA][PR] (1) + água (2)							
	393,15T/K	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
A_0	-8,272	-8,1585	-8,2861	-8,5313	-8,7489	-8,8213	-8,9691
A_1	6,1049	6,17727	6,3085	6,5433	6,8727	7,2565	7,4354
A_2	-3,5128	-2,8727	-2,0058	-0,8900	0,1131	0,9875	1,5721
σ	0,1049	0,1187	0,1097	0,2871	0,0832	0,0764	0,0680
[BA][PR] (1) + água (2)							
	393,15T/K	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
A_0	-7,5181	-7,4619	-7,2398	-7,0452	-6,9179	-6,8313	-6,7619
A_1	5,3787	5,1055	5,6322	5,6770	5,7001	5,6524	5,6114
A_2	-1,1205	-1,1281	-0,4466	-0,3772	-0,3266	-0,3017	-0,2663
σ	0,0521	0,0513	0,0513	0,0491	0,0472	0,0405	0,0343

4.3.2 Volume molar aparente

Os valores de volume molar aparente calculados pela equação 3.4 à temperaturas de (393,15 K a 323,15 K), estão apresentados na tabela 4.7 e 4.8, cujos os parâmetros experimentais V_0 , S_v , B_v correlacionados pela equação de Redlich-Meyer são dados na tabela 4.6, com os desvios médio padrão. O volume molar aparente para ambos os sistemas tiveram resultados positivos para ambos os sistemas, isso deve-se a contração do volume. Os parâmetro V_0 está relacionado com as interações íon- solvente, S_v indica as interações de íons na solução e o parâmetro B_v das moléculas de soluto entre si, (PINTO, 2015; TYCZYNSKA, 2014; SINGH, 2015). Os parâmetros V_0 e S_v apresentou-se positivos para toda faixa de concentração, isto sugere forte interação íon-solvente e íon-íon para o sistemas estudados, também foram observados comportamento semelhantes no trabalho de Pinto *et al*, 2015.

Com relação a temperatura, vimos na tabela 4.4 que os valores do parâmetro V_0 aumentam e S_v diminui com aumento da temperatura, indicando aumento nas interações íon-solvente e diminuição na interação íon-íon, Estes sistemas estão representados graficamente na figura 4.5 e 4.6, no qual percebe-se que todos os sistemas exibem comportamento positivo em função da molalidade.

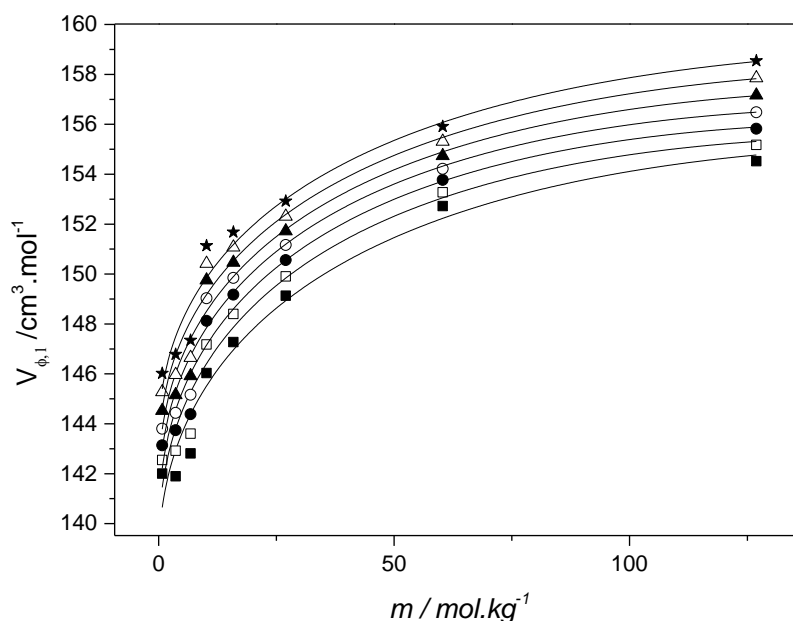


Figura 4.5: Volume molar aparente ($V_{(\phi,1)}$) para o sistema [DEA][PR] (1) + água (2) á: (■) 393,15 K; (□) 298,15 K; (▲) 303,15K; (△)308,15 K; (●) 313,15 K; (○) 318,15 K; (*) 323,15K, As linhas sólidas correspondem o ajuste da equação de Redlich-Meyer.

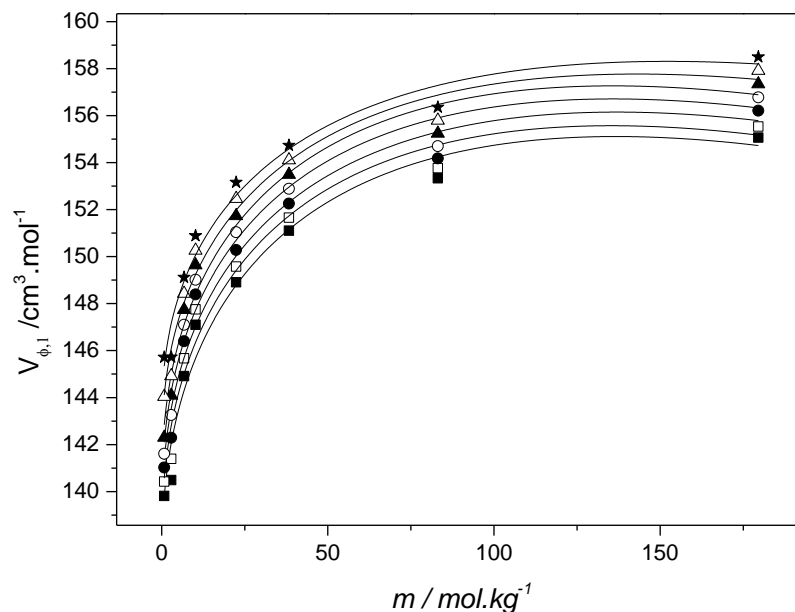


Figura 4.6: Volume mola aparente ($V_{\phi,1}$) para o sistema [BA][PR] (1) + água (2) á: (■) 393,15 K; (□) 298,15 K; (▲) 303,15K; (Δ)308,15 K; (●) 313,15 K; (○) 318,15 K; (*) 323,15K, As linhas sólidas correspondem o ajuste da equação de Redlich-Meyer.

Tabela 4.6: Coeficientes de equação de Redlich-Meyer para o volume aparente molar de líquidos iônicos próticos + água de 393,15 K a 323,15 K e seus respectivos desvios padrão.

[DEA][PR] (1) + água (2)							
T/K	393,15 K	298,15 K	303,15	308,15 K	313,15 K	318,15	323,15 K
V_0	138,56	139,30	140,08	140,89	141,75	142,63	143,48
S_V	2,472	2,545	2,540	2,493	2,415	2,329	2,257
B_V	-0,0918	-0,0998	-0,1009	-0,0985	-0,0931	-0,0871	-0,0820
σ	0,0000	0,0003	0,0006	0,0000	0,0002	0,0005	0,0003
[BA][PR] (1) + água (2)							
	393,15 K	298,15 K	303,15	308,15 K	313,15 K	318,15	323,15 K
V_0	137,23	138,05	138,87	139,65	140,43	141,89	143,30
S_V	3,058	3,010	2,951	2,926	2,889	2,655	2,4325
B_V	-0,1308	-0,1294	-0,1261	-0,1256	-0,1240	-0,1111	-0,0986
σ	0,0006	0,0004	0,0000	0,0006	0,0004	0,0004	0,0007

Tabela 4.7: Valores de densidade (ρ), volume de excesso molar (V_m^E) e volume molar aparente $V_{\phi,1}$ para misturas de [DEA][PR] + água de 293,15 K a 323,15 K e pressão atmosférica.

x_1	m (mol,kg ⁻¹)	ρ (g,cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	$V_{\phi,1}$ (cm ³ mol ⁻¹)	ρ (g,cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	$V_{\phi,1}$ (cm ³ mol ⁻¹)
<i>[DEA][PR] (1) + água (2)</i>							
293,15 K				298,15 K			
0,0135	0,7599	1,0020	-0,1956	142,00	1,0005	-0,1958	142,54
0,0612	3,62	1,0115	-0,8965	141,89	1,0083	-0,8677	142,91
0,1090	6,80	1,0143	-1,4927	142,81	1,0109	-1,4678	143,60
0,3270	26,99	0,9894	-2,4089	149,13	0,9851	-2,3395	149,90
0,5206	60,33	0,9673	-1,9668	152,72	0,9641	-1,9706	153,27
0,6956	126,93	0,9550	-1,3767	154,52	0,9511	-1,3114	155,17
303,15 K				308,15 K			
0,0135	0,7599	0,9989	-0,1961	143,13	0,9969	-0,1956	143,80
0,0612	3,62	1,0054	-0,8543	143,74	1,0027	-0,8500	144,43
0,1090	6,80	1,0075	-1,4487	144,38	1,0040	-1,4328	145,16
0,3270	26,99	0,9814	-2,3256	150,55	0,9779	-2,3326	151,16
0,5206	60,33	0,9611	-2,0308	153,76	0,9585	-2,1262	154,21
0,6956	126,93	0,9473	-1,2861	155,82	0,9434	-1,2660	156,48
313,15 K				318,15 K			
0,0135	0,7599	0,9948	-0,1946	144,52	0,9925	-0,1929	145,27
0,0612	3,62	0,9998	-0,8458	145,15	0,9965	-0,8337	145,96
0,1090	6,80	1,0005	-1,4211	145,92	0,9970	-1,4092	146,64
0,3270	26,99	0,9746	-2,3634	151,72	0,9713	-2,3755	152,30
0,5206	60,33	0,9554	-2,1934	154,74	0,9520	-2,2175	155,31
0,6956	126,93	0,9394	-1,2448	157,16	0,9354	-1,1954	157,85
323,15 K							
0,0135	0,7599	0,9900	-0,1920	146,02			
0,0612	3,62	0,9932	-0,8255	146,78			
0,1090	6,80	0,9936	-1,4077	147,34			
0,3270	26,99	0,9677	-2,3975	152,92			
0,5206	60,33	0,9485	-2,2610	155,91			
0,6956	126,93	0,9314	-1,1892	158,54			

Tabela 4.8: Valores de densidade (ρ), volume de excesso molar (V_m^E) e volume molar aparente $V_{\phi,1}$ para misturas de [BA][PR] + água de 293,15 K a 323,15 K e pressão atmosférica.

x_1	m (mol,kg ⁻¹)	ρ (g,cm ⁻³)	V_m^E (cm ⁻³ mol ⁻¹)	$V_{\phi,1}$ (cm ⁻³ mol ⁻¹)	ρ (g,cm ⁻³)	V_m^E (cm ⁻³ mol ⁻¹)	$V_{\phi,1}$ (cm ⁻³ mol ⁻¹)
<i>[BA]/[PR] + água</i>							
293,15 K				298,15 K			
0,0134	0,7524	1,0034	-0,2194	139,81	1,0019	-0,2178	140,43
0,0493	2,88	1,0125	-0,7761	140,49	1,0098	-0,7558	141,40
0,1082	6,74	1,0070	-1,2250	144,92	1,0038	-1,1964	145,67
0,1552	10,20	0,9998	-1,4184	147,10	0,9967	-1,3929	147,75
0,2874	22,40	0,9909	-2,1063	148,91	0,9872	-2,0559	149,57
0,4080	38,29	0,9779	-2,0952	151,10	0,9746	-2,0682	151,66
0,7637	179,57	0,9511	-0,8923	155,07	0,9483	-0,9089	155,54
303,15 K				308,15 K			
0,0134	0,7524	1,0003	-0,2166	141,02	0,9984	-0,2156	141,61
0,0493	2,88	1,0070	-0,7366	142,29	1,0038	-0,7143	143,26
0,1082	6,74	1,0006	-1,1727	146,39	0,9974	-1,1521	147,10
0,1552	10,20	0,9935	-1,3728	148,38	0,9904	-1,3551	149,02
0,2874	22,40	0,9833	-1,9988	150,27	0,9791	-1,9273	151,04
0,4080	38,29	0,9712	-2,0316	152,25	0,9675	-1,9840	152,88
0,7637	179,57	0,9443	-0,7847	156,20	0,9410	-0,7424	156,77
313,15 K				318,15 K			
0,0134	0,7524	0,9963	-0,2135	142,30	0,9933	-0,1977	144,04
0,0493	2,88	1,0008	-0,6993	144,09	0,9977	-0,6859	144,92
0,1082	6,74	0,9943	-1,1404	147,74	0,9910	-1,1262	148,43
0,1552	10,20	0,9872	-1,3405	149,64	0,9839	-1,3304	150,26
0,2874	22,40	0,9753	-1,8812	151,73	0,9712	-1,8296	152,47
0,4080	38,29	0,9640	-1,9527	153,49	0,9604	-1,9275	154,11
0,7637	179,57	0,9376	-0,7150	157,34	0,9343	-0,7033	157,91
323,15 K							
0,0134	0,7524	0,9902	-0,1829	145,71			
0,0493	2,88	0,9946	-0,6745	145,72			
0,1082	6,74	0,9877	-1,1130	149,12			
0,1552	10,20	0,9806	-1,3222	150,88			
0,2874	22,40	0,9673	-1,7945	153,16			
0,4080	38,29	0,9568	-1,9068	154,73			
0,7637	179,57	0,9309	-0,6934	158,49			

4.3.3 Desvio de viscosidade

Os valores de viscosidades (η) para os líquidos iônicos práticos medidos a 293,15 K a 323,15 K e pressão atmosférica, estão relatados na tabela 4.13 e 4.14, como também os valores de desvio de viscosidades determinados pela equação 3.5, seus parâmetros ajustáveis obtidos pela equação de Redlich-Kister e seus respectivos desvio padrão estão listados na tabela 4.9 e 4.10.

Desvio de viscosidade negativo foi observado para o sistema [BA][PR]+ água como mostra a figura 4.7, nota-se também que conforme aumenta a temperatura, os valores dos desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) tendem a torna-se menos negativo, Esse comportamento depende fortemente de suas interações moleculares, e também do seu tamanho e forma das moléculas (ANOUTI, 2010; DOMAŃSKA, 2014). O sinal negativo é explicado pela presença de forças dispersivas atuando entre as moléculas de Líquido iônico e também pela competição entre as ligações de hidrogênio e a interações de Van de Waals em misturas com uma espécie iônica, havendo predominância das interações de Van der Waals. O valor mínimo da fração em toda região experimental foi próximo de 0,65. Contrariamente, para o sistema [DEA][PR] + água pode ser visto, que $\Delta\eta$ é simetricamente positiva ao longo de todas as composições e diminui com o aumento da temperatura. Este fato esta relacionado pela presença de interações moleculares específicas entres os componentes da mistura que indicam predominância de de ligações de hidrogênio entre os LIs e a água. O mínimo alcançado para o $\Delta\eta$ é observado em $x_1=0,5$ mostrado na figura 4.8 (CHEN, 2015; ANOUTI, 2010).

A tabela 4.13 e 4.14 apresenta os valores calculados da energia livre de Gibbs em excesso nas temperaturas de 283,15K a 343,15 K para as misturas de [DEA][PR] ou [BA][PR] + água. Os valores de ΔG^E estão representados graficamente na figura 4.9 e 4.10. Para a energia de livre de Gibbs em excesso, observou-se que para todos os sistemas estudados apresentaram-se positivos, atingindo um valor máximo próximo a $x_1 = 0,4$ e diminui com o aumento da temperatura, o que indica uma forte interação molecular entre os íons de líquido iônico + água (TIAN, 2013; CHEN, 2015; LI, 2009). Os valores de ajuste estão relatados na tabela 4.11 e 4.12, com seus respectivos desvio padrão.

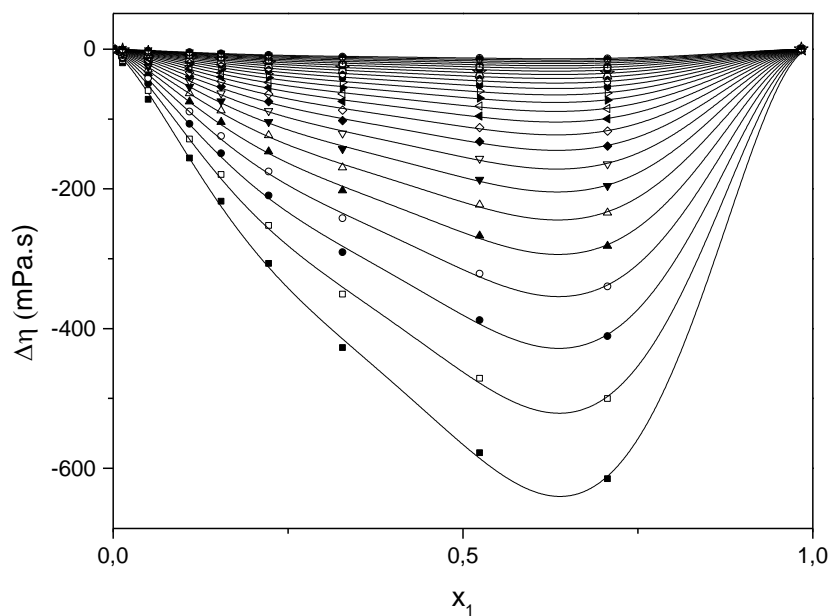


Figura 4.7: Desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) em função da composição para o sistema [BA][PR] + água de 283,15 K a 343,15 K e pressão atmosférica. As linhas sólidas foram obtidas por ajuste da equação de Redlich-Kister.

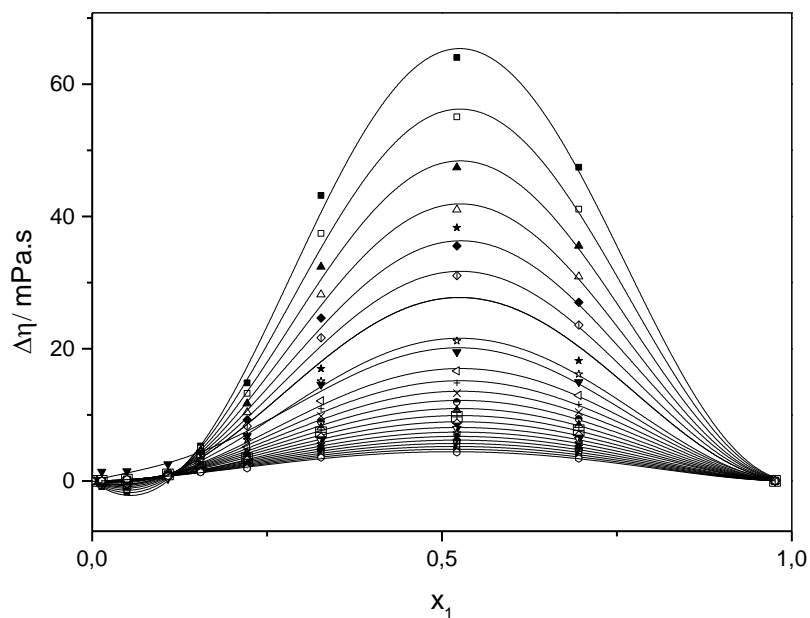


Figura 4.8: Desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) em função da composição para o sistema [DEA][PR] + água de 283,15 K a 343,15 K e pressão atmosférica. As linhas sólidas foram obtidas por ajuste da equação de Redlich-Kister.

Tabela 4.9: Coeficiente (A_i) da equação de Redlich-Kister para o desvio de viscosidade a diferentes temperaturas do sistema [DEA][PR] + água.

T (K)	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	σ^a
283,15	259,72	72,17	-449,01	-29,86	154,47	0,2412
285,65	223,33	61,95	-373,92	-26,33	120,44	0,2206
288,15	192,21	53,44	-315,43	-24,27	98,10	0,1880
290,65	166,37	45,98	-267,32	-22,12	79,95	0,1591
293,15	144,18	40,08	-223,37	-19,74	61,02	0,1477
295,65	125,91	33,72	-192,15	-17,11	51,12	0,1256
298,15	110,27	28,00	-166,21	-14,46	43,55	0,1060
300,65	146,27	30,05	-466,22	-86,49	353,08	0,8809
303,15	85,77	21,21	-121,61	-12,10	26,75	0,0837
305,65	80,10	18,95	-116,09	-29,22	53,39	0,4677
308,15	67,56	16,72	-88,34	-10,31	14,10	0,0727
310,65	60,25	14,17	-75,93	-8,54	9,97	0,0712
313,15	53,92	12,97	-65,79	-8,93	7,14	0,0577
315,65	48,41	11,22	-57,35	-7,96	5,00	0,0520
318,15	43,54	9,76	-49,68	-7,18	2,85	0,0477
320,65	39,31	8,63	-43,32	-6,72	1,31	0,0427
323,15	35,59	7,56	-38,47	-6,04	0,76	0,0416
325,65	32,21	5,93	-32,51	-1,83	-4,59	0,0853
328,15	29,38	5,82	-30,17	-5,49	-0,44	0,0303
330,65	26,83	4,82	-26,85	-4,69	-0,87	0,0288
333,15	24,61	4,14	-23,98	-4,37	-1,19	0,0259
335,65	22,59	3,45	-21,53	-3,91	-1,33	0,0237
338,15	20,79	2,85	-19,37	-3,53	-1,42	0,0215
340,65	19,15	2,33	-17,44	-3,18	-1,47	0,0198
343,15	17,65	1,88	-15,46	-2,85	-1,78	0,0189

^a Desvio padrão calculados pela equação 3.9

Tabela 4.10: Coeficiente (A_i) da equação de Redlich-Kister para o desvio de viscosidade a diferentes temperaturas para o sistema [BA][PR] + água.

T (K)	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	σ^a
283,15	-2265,95	-1865,99	-1478,56	3129,67	4272,96	2,57
285,65	-1850,29	-1497,76	-1207,47	2544,19	3492,77	2,11
288,15	-1524,19	-1216,62	-1002,03	2089,08	2887,81	1,75
290,65	-1262,96	-995,47	-837,44	1727,11	2403,00	1,47
293,15	-1050,31	-816,19	-697,88	1433,06	2002,07	1,22
295,65	-876,18	-670,83	-584,77	1192,90	1675,15	1,03
298,15	-734,12	-554,40	-492,68	998,29	1408,30	0,87
300,65	-617,51	-460,97	-419,87	839,84	1192,31	0,74
303,15	-521,65	-385,44	-360,71	709,76	1015,27	0,63
305,65	-442,80	-322,73	-307,66	602,15	864,89	0,54
308,15	-377,27	-271,44	-263,35	513,02	739,55	0,46
310,65	-322,23	-229,86	-229,67	438,95	638,02	0,40
313,15	-276,21	-195,03	-198,94	377,01	550,25	0,35
315,65	-237,39	-165,76	-172,89	324,47	476,03	0,30
318,15	-204,51	-141,65	-151,72	280,44	414,07	0,26
320,65	-176,45	-120,73	-132,72	242,43	360,11	0,23
323,15	-152,54	-103,51	-116,77	210,47	314,28	0,20
325,65	-131,92	-88,77	-103,98	182,70	275,87	0,18
328,15	-114,43	-76,32	-92,03	159,18	242,04	0,16
330,65	-99,30	-65,56	-81,44	138,80	212,47	0,14
333,15	-86,42	-56,65	-71,92	121,65	186,75	0,12
335,65	-75,04	-48,57	-63,93	106,12	164,42	0,11
338,15	-65,31	-42,23	-57,84	93,18	146,07	0,10
340,65	-56,87	-36,42	-51,61	81,71	129,29	0,08
343,15	-49,58	-31,66	-46,24	71,98	114,58	0,08

^a Desvio padrão calculados pela equação 3.9

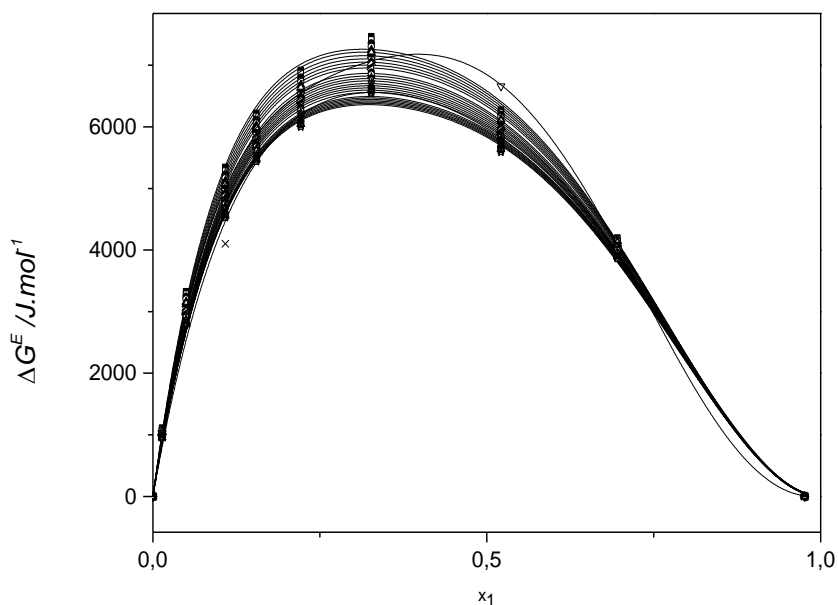


Figura 4.9: Energia livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) em função da composição para o sistema [DEA][PR] (1) + água de 283,15 K a 343,15 K e pressão atmosférica. As linhas sólidas foram obtidas por ajuste da equação de Redlich-Kister.

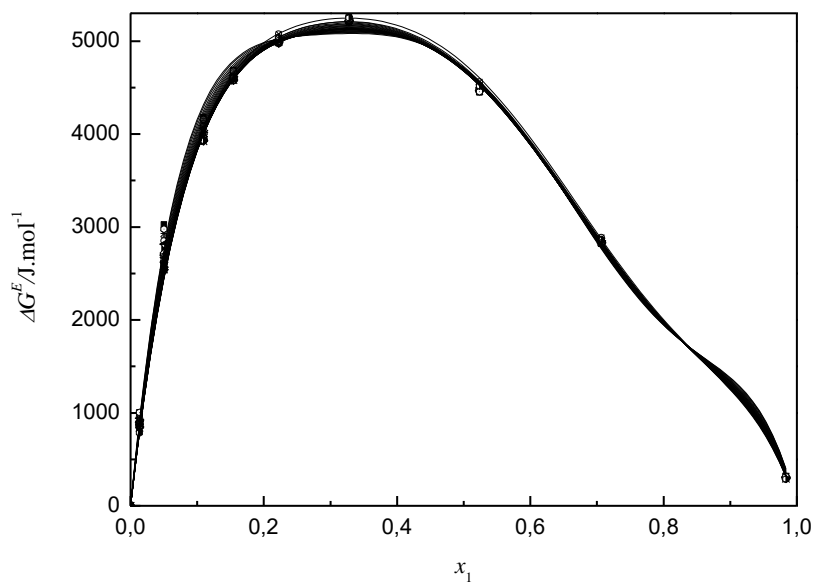


Figura 4.10: Energia livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) em função da composição para o sistema [BA][PR] (1) + água de 283,15 K a 343,15 K e pressão atmosférica. As linhas sólidas foram obtidas por ajuste da equação de Redlich-Kister.

Tabela 4.11: Coeficiente (A_i) da equação de Redlich-Kister para Energia livre de Gibbs em excesso a diferentes temperaturas para o sistema [DEA][PR] + água.

T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ^a
283,15	26330,60	-15142,42	1870,15	-24271,48	12036,62	65,09
285,65	26171,98	-14989,63	2075,39	-23902,68	11379,81	64,15
288,15	25999,04	-14796,92	2083,84	-23575,45	10964,05	62,37
290,65	25832,08	-14626,98	2181,64	-23254,28	10449,67	60,88
293,15	25653,32	-14447,68	2406,85	-22921,93	9810,47	59,79
295,65	25495,82	-14321,85	2425,15	-22611,37	9454,63	59,02
298,15	25335,27	-14212,59	2449,67	-22319,19	9129,03	57,87
300,65	27385,78	-13801,70	-11890,88	-25373,72	22909,33	13,46
303,15	25040,11	-13897,08	2738,33	-21921,47	8284,77	56,99
305,65	24914,29	-13826,59	2459,32	-21703,09	8429,89	55,95
308,15	24757,50	-13688,67	2690,55	-21548,90	7985,99	55,41
310,65	24624,67	-13527,98	2952,36	-21391,32	7543,63	56,18
313,15	24493,05	-13267,39	3125,61	-21491,04	7248,18	55,32
315,65	24365,02	-13168,48	3267,21	-21301,56	6895,34	55,08
318,15	24237,17	-13054,60	3382,35	-21198,15	6665,89	54,99
320,65	24119,55	-12918,56	3460,51	-21142,88	6481,25	54,64
323,15	24019,21	-12795,71	3246,75	-20995,27	6617,34	56,35
325,65	23906,08	-13416,10	4285,34	-17189,52	2472,96	103,07
328,15	23801,41	-12556,32	3303,45	-20992,83	6439,04	56,14
330,65	23707,22	-12521,33	3341,05	-20857,46	6335,28	56,64
333,15	23635,42	-12430,81	3324,77	-20886,56	6358,57	57,60
335,65	23553,49	-12375,41	3310,85	-20846,79	6367,62	58,11
338,15	23476,52	-12322,40	3273,07	-20832,54	6427,24	58,34
340,65	23405,54	-12267,11	3212,91	-20858,97	6569,88	59,08
343,15	23327,29	-12208,24	3241,23	-20876,10	6608,77	59,14

^a Desvio padrão calculados pela equação 3.9

Tabela 4.12: Coeficiente (A_i) da equação de Redlich-Kister para Energia livre de Gibbs em excesso a diferentes temperaturas para o sistema [BA][PR] + água.

T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ^a
283,15	18833,725	-11353,705	-6210,045	-12454,444	38890,031	38,03
285,65	18844,366	-11405,664	-5854,687	-12128,762	37793,943	39,79
288,15	18835,887	-11472,843	-5494,530	-11731,496	36619,378	38,28
290,65	18820,796	-11542,332	-5141,217	-11380,511	35544,602	36,78
293,15	18799,710	-11607,746	-4680,434	-11058,122	34389,574	34,82
295,65	18791,305	-11647,497	-4380,330	-10774,118	33490,938	32,94
298,15	18776,921	-11709,528	-4008,956	-10468,490	32506,266	31,46
300,65	18777,646	-11783,879	-3770,211	-10169,733	31737,714	30,10
303,15	18769,388	-11851,291	-3513,298	-9917,997	30953,464	28,64
305,65	18751,635	-11856,785	-3283,434	-9748,942	30312,605	27,55
308,15	18728,338	-11866,386	-2999,963	-9614,747	29640,864	26,12
310,65	18723,801	-11909,254	-2873,456	-9438,177	29143,599	25,31
313,15	18712,876	-11948,542	-2634,602	-9294,663	28574,724	24,73
315,65	18705,139	-11960,378	-2435,333	-9225,588	28097,869	23,99
318,15	18706,080	-12006,165	-2263,078	-9107,019	27635,230	23,14
320,65	18712,752	-12021,409	-2055,843	-9028,804	27114,555	22,35
323,15	18709,524	-12072,082	-1773,955	-8870,259	26439,771	21,66
325,65	18736,945	-12093,104	-1730,082	-8851,888	26175,570	21,07
328,15	18750,795	-12115,069	-1584,286	-8821,820	25818,945	20,44
330,65	18767,273	-12127,183	-1433,986	-8797,501	25444,324	19,55
333,15	18780,339	-12154,255	-1281,751	-8795,436	25182,335	19,65
335,65	18816,410	-12147,460	-1188,519	-8853,196	24916,739	19,19
338,15	18831,350	-12206,565	-903,298	-8820,279	24234,075	4,32
340,65	18896,986	-12153,407	-1384,901	-9047,499	25238,929	33,17
343,15	19039,099	-12240,633	-1401,854	-9121,177	25446,919	34,00

^a Desvio padrão calculados pela equação 3.9

Tabela 4.13: Valores de viscosidade (η), desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) e energia livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) para misturas de [DEA][PR] + água.

x_1	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)
	283,15K			285,65K			288,15K			290,65K			293,15K		
0,0138	2,17	-0,8850	1115,79	2,00	-0,7241	1100,47	1,84	-0,6551	1082,86	1,71	-0,4848	1068,99	1,59	-0,3951	1055,22
0,0498	5,79	-1,6902	3328,59	5,22	-1,3069	3288,10	4,72	-1,3931	3245,96	4,28	-0,7639	3201,13	3,89	-0,5741	3156,59
0,1084	15,49	0,7753	5346,78	13,68	0,9370	5287,54	12,12	0,5265	5225,44	10,78	1,1032	5167,34	9,64	1,14	5111,62
0,1550	25,73	5,26	6224,26	22,63	4,95	6172,33	19,92	4,6303	6111,61	17,67	4,2996	6061,82	15,72	4,01	6010,35
0,2217	43,52	14,83	6921,95	38,00	13,240	6870,29	33,12	13,5222	6804,30	29,01	10,35	6741,93	25,52	9,22	6681,30
0,3270	84,83	43,15	7465,68	73,32	37,415	7414,98	63,42	30,4524	7355,89	55,16	28,17	7301,44	48,19	24,64	7247,95
0,5213	129,67	64,03	6274,27	111,57	55,06	6239,07	96,22	48,3908	6199,97	83,40	41,02	6163,08	72,46	35,53	6122,38
0,6956	134,55	47,42	4200,31	116,08	41,10	4186,17	100,30	35,0896	4166,84	87,05	30,88	4148,71	75,93	27,01	4133,01
	295,65 K			298,15 K			300,65 K			303,15 K			305, 65 K		
0,0138	1,490	-0,3209	1043,00	1,39	-0,2591	1032,02	1,309	-0,2081	1021,74	1,23	-0,1654	1012,96	1,160	1,4230	1003,81
0,0498	3,559	-0,4111	3120,75	3,26	-0,2827	3083,70	3,003	-0,1788	3049,83	2,77	-0,0880	3023,94	2,578	1,4813	2999,63
0,1084	8,661	1,1664	5057,40	7,81	1,184	5009,79	7,081	1,1822	4963,54	6,43	1,17	4920,32	5,870	2,5542	4877,98
0,1550	14,054	3,7604	5961,53	12,62	3,532	5916,78	11,379	3,3209	5875,11	10,28	3,11	5832,89	9,353	4,2746	5799,57
0,2217	22,612	8,3068	6627,95	20,08	7,482	6574,28	17,954	6,8025	6528,14	16,12	6,21	6486,10	14,433	6,8277	6428,33
0,3270	42,298	21,6645	7196,77	37,28	19,135	7147,62	32,993	16,9625	7099,44	29,30	15,08	7052,37	26,181	14,590	7013,78
0,5213	63,347	31,0348	6086,84	55,55	27,171	6050,32	63,347	38,3105	6661,11	43,30	21,14	5984,81	38,456	19,511	5953,60
0,6956	66,353	23,5683	4111,66	58,14	20,577	4088,36	51,293	18,1810	4072,87	45,45	16,15	4059,98	40,507	14,967	4033,65

Tabela 4.13(Continuação)

x_1	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)
308,15 K			310,65 K			313,15 K			315,65 K			318,15 K			
0,0138	1,095	-0,1006	996,10	1,036	-0,0758	989,46	0,982	-0,0549	983,99	0,933	-0,0374	978,84	0,887	-0,0230	973,39
0,0498	2,394	0,0398	2973,19	2,233	0,0873	2952,35	2,088	0,1250	2932,95	1,948	0,1471	2904,17	1,828	0,1708	2886,30
0,1084	5,377	1,1301	4841,46	4,938	1,1037	4806,07	4,549	1,07	4775,74	4,202	1,04	4742,92	3,89	1,01	4713,51
0,1550	8,521	2,7720	5764,41	7,791	2,6166	5732,48	7,145	2,47	5702,66	6,570	2,33	5674,96	6,05	2,20	5647,48
0,2217	13,050	5,1470	6390,48	11,817	4,7205	6349,37	10,73	4,34	6310,61	9,764	3,98	6269,99	8,92	3,68	6235,25
0,3270	23,406	12,1063	6967,84	21,074	10,946	6934,04	18,911	9,80	6885,11	17,100	8,88	6849,91	15,49	8,06	6813,65
0,5213	34,203	16,6349	5918,67	30,531	14,810	5885,57	27,39	13,27	5858,58	24,621	11,917	5829,07	22,18	10,71	5799,15
0,6956	36,122	12,9323	4017,86	32,305	11,568	4012,14	29,01	10,41	4007,28	26,102	9,36	3992,84	23,55	8,44	3978,74
320,65 K			323,15 K			325,65 K			328,15 K			330,65 K			
0,0138	0,844	-0,0110	968,09	0,805	-0,0007	963,86	0,769	0,0081	960,89	0,735	0,0155	958,73	0,704	0,0217	955,92
0,0498	1,720	0,1896	2869,16	1,62	0,2042	2853,81	1,529	0,2140	2837,68	1,446	0,2230	2826,54	1,370	0,2291	2814,47
0,1084	3,612	0,9804	4684,89	3,36	0,9473	4658,42	2,574	0,3549	4101,33	2,929	0,8834	4612,46	2,743	0,8524	4590,57
0,1550	5,595	2,0877	5621,41	5,11	1,91	5564,46	4,739	1,80	5534,54	4,410	1,7124	5515,04	4,114	1,6287	5495,76
0,2217	8,171	3,4099	6200,04	7,49	3,15	6165,00	6,913	2,94	6138,90	6,384	2,7507	6112,15	5,912	2,5744	6087,13
0,3270	14,076	7,3363	6777,20	12,81	6,68	6741,25	11,661	6,07	6698,53	10,673	5,5636	6666,94	9,822	5,1394	6643,69
0,5213	20,061	9,6710	5772,34	18,18	8,74	5745,69	16,506	7,92	5717,88	15,066	7,2324	5698,80	13,762	6,5972	5675,39
0,6956	21,318	7,6542	3966,88	19,32	6,93	3952,95	17,565	6,29	3939,29	15,997	5,7215	3925,39	14,600	5,2102	3910,89

Tabela 4.13(Continuação)

x_1	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)
	333,15 K			335,65 K			338,15 K			340,65 K			343,15 K		
0,0138	0,675	0,0279	957,12	0,648	0,0323	956,10	0,622	0,0358	954,52	0,598	0,0388	954,40	0,575	0,0410	951,49
0,0498	1,30	0,2362	2808,86	1,238	0,2396	2801,65	1,17	0,2425	2797,35	1,12	0,2456	2798,59	1,07	0,2482	2800,12
0,1084	2,57	0,8264	4574,16	2,420	0,7981	4557,04	2,28	0,7715	4541,99	2,15	0,7463	4530,25	2,03	0,7226	4518,33
0,1550	3,84	1,55	5481,64	3,600	1,48	5465,83	3,37	1,41	5451,44	3,17	1,34	5438,81	2,98	1,29	5427,61
0,2217	5,48	2,42	6067,30	5,101	2,27	6045,67	4,75	2,13	6025,96	4,43	2,01	6008,70	4,14	1,90	5991,84
0,3270	9,03	4,74	6619,72	8,344	4,39	6596,64	7,71	4,07	6574,48	7,15	3,78	6554,82	6,64	3,53	6535,47
0,5213	12,60	6,05	5658,93	11,568	5,55	5639,12	10,64	5,10	5620,51	9,80	4,69	5602,35	9,03	4,32	5582,44
0,6956	13,35	4,77	3902,20	12,239	4,36	3889,53	11,24	4,00	3876,87	10,34	3,67	3865,37	9,53	3,38	3855,09

Tabela 4.14: Valores de viscosidade (η), desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) e energia livre de Gibbs em excesso (ΔG^E) para misturas de [BA][PR] + água.

x_1	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)
	283,15K			285,65K			288,15K			290,65K			293,15K		
0,0134	2,14	-19,67	1005,00	1,99	-16,24	1003,42	1,84	-13,54	987,51	1,70	-11,34	972,56	1,59	-9,54	957,47
0,0500	5,78	-71,82	3027,60	5,19	-59,32	2978,67	4,68	-49,40	2930,63	4,24	-41,36	2889,72	3,86	-34,76	2848,70
0,1093	12,33	-155,82	4180,87	11,06	-128,56	4158,48	9,93	-106,96	4128,37	8,95	-89,49	4098,73	8,13	-75,11	4080,05
0,1545	19,46	-217,56	4690,31	17,44	-179,33	4680,70	15,64	-149,05	4663,86	14,12	-124,52	4654,78	12,77	-104,42	4642,77
0,2222	33,52	-306,79	5016,52	29,84	-252,60	5013,85	26,65	-209,69	5008,32	23,89	-175,03	5002,22	21,54	-146,57	5002,60
0,3278	73,99	-427,42	5230,77	65,13	-350,95	5231,89	57,48	-290,63	5227,36	50,94	-241,99	5223,47	45,31	-202,19	5220,49
0,5239	222,73	-577,83	4447,07	192,76	-471,47	4455,41	167,55	-388,10	4459,80	146,14	-321,37	4461,84	127,86	-267,09	4462,42
0,7068	464,37	-615,21	2819,72	395,38	-500,31	2825,13	338,23	-411,00	2825,53	290,59	-339,75	2824,36	250,82	-281,64	2825,25
	295,65 K			298,15 K			300,65 K			303,15 K			305,65 K		
0,0134	1,48	-8,05	943,30	1,38	-6,83	929,98	1,30	-5,81	918,23	1,22	-4,97	907,15	1,15	-4,27	898,03
0,0500	3,53	-29,31	2814,61	3,24	-24,83	2780,29	2,99	-21,12	2751,21	2,76	-18,04	2720,51	2,56	-15,47	2696,52
0,1093	7,40	-63,28	4058,36	6,75	-53,55	4037,16	6,18	-45,51	4017,91	5,68	-38,83	4001,95	5,23	-33,26	3985,96
0,1545	11,59	-87,88	4631,41	10,56	-74,26	4622,13	9,65	-63,02	4613,86	8,84	-53,70	4606,34	8,11	-45,95	4596,96
0,2222	19,42	-123,21	4996,51	17,60	-103,98	4994,82	15,99	-88,15	4992,08	14,57	-75,02	4990,01	13,28	-64,13	4983,03
0,3278	40,45	-169,50	5218,61	36,25	-142,68	5217,24	32,63	-120,59	5219,82	29,42	-102,36	5219,18	26,56	-87,27	5214,69
0,5239	112,31	-222,67	4464,47	98,98	-186,45	4465,35	87,60	-156,74	4468,32	77,78	-132,33	4470,18	69,19	-112,27	4468,69
0,7068	217,37	-234,20	2827,18	189,08	-195,67	2828,04	165,06	-164,29	2828,19	144,56	-138,62	2826,42	127,19	-117,33	2827,53

Tabela 4. 14 (Continuação)

x_1	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)
	308,15 K			310,65 K			313,15 K			315,65 K			318,15 K		
0,0134	1,08	-3,67	888,79	1,02	-3,18	881,41	0,97	-2,75	875,46	0,92	-2,39	869,92	0,88	-2,09	863,40
0,0500	2,38	-13,31	2673,82	2,22	-11,49	2652,67	2,07	-9,95	2634,66	1,94	-8,64	2620,58	1,83	-7,52	2607,38
0,1093	4,84	-28,58	3974,00	4,48	-24,65	3961,04	4,17	-21,32	3952,86	3,88	-18,49	3945,83	3,62	-16,08	3937,98
0,1545	7,48	-39,44	4591,97	6,90	-33,97	4583,73	6,38	-29,35	4579,52	5,93	-25,42	4578,33	5,51	-22,08	4577,62
0,2222	12,15	-55,00	4978,40	11,15	-47,32	4975,03	10,27	-40,83	4976,86	9,47	-35,33	4977,30	8,76	-30,65	4980,38
0,3278	24,05	-74,66	5210,53	21,85	-64,07	5209,34	19,92	-55,14	5209,39	18,18	-47,60	5208,37	16,66	-41,18	5210,69
0,5239	61,71	-95,60	4466,20	55,29	-81,61	4467,37	49,63	-69,92	4466,93	44,69	-60,06	4467,45	40,36	-51,71	4469,62
0,7068	112,27	-99,70	2828,12	99,32	-85,11	2826,18	88,21	-72,84	2826,36	78,59	-62,49	2827,68	70,20	-53,80	2827,80
	320,65 K			323,15 K			325,65 K			328,15 K			330,65 K		
0,0134	0,83	-1,82	857,68	0,79	-1,60	852,16	0,76	-1,40	848,75	0,73	-1,23	845,34	0,69	-1,08	840,18
0,0500	1,72	-6,56	2591,75	1,61	-5,74	2567,25	1,52	-5,03	2558,35	1,44	-4,42	2549,09	1,37	-3,88	2541,51
0,1093	3,39	-14,02	3931,87	3,18	-12,24	3928,20	2,99	-10,70	3926,34	2,81	-9,38	3926,21	2,65	-8,23	3923,00
0,1545	5,14	-19,21	4577,35	4,79	-16,75	4573,09	4,48	-14,63	4574,75	4,20	-12,80	4577,50	3,95	-11,21	4580,94
0,2222	8,12	-26,64	4983,14	7,54	-23,19	4987,28	7,02	-20,23	4991,94	6,54	-17,68	4997,27	6,11	-15,47	5002,52
0,3278	15,29	-35,71	5212,73	14,06	-31,01	5215,02	12,97	-26,97	5219,91	11,98	-23,51	5224,76	11,09	-20,51	5229,22
0,5239	36,57	-44,58	4473,97	33,17	-38,52	4476,26	30,22	-33,29	4484,95	27,55	-28,86	4490,03	25,16	-25,03	4495,99
0,7068	62,94	-46,34	2831,82	56,49	-40,03	2833,23	50,85	-34,64	2836,29	45,88	-30,03	2839,81	41,50	-26,04	2844,64

Tabela 4.14 (Continuação)

x_1	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)	η (mPa,s)	$\Delta\eta$ (mPa,s)	ΔG^E (J,mol ⁻¹)
	333,15 K			335,65 K			338,15 K			340,65 K			343,15 K		
0,0134	0,67	-0,95	840,16	0,64	-0,84	838,28	0,60	-0,76	783,48	0,60	-0,65	890,80	0,57	-0,58	899,63
0,0500	1,30	-3,41	2539,25	1,24	-3,00	2534,90	1,18	-2,65	2535,22	1,13	-2,33	2537,60	1,08	-2,06	2556,72
0,1093	2,50	-7,23	3926,16	2,36	-6,35	3928,70	2,24	-5,59	3932,28	2,12	-4,93	3938,34	2,02	-4,34	3967,86
0,1545	3,71	-9,83	4587,76	3,50	-8,63	4594,31	3,30	-7,58	4601,00	3,12	-6,66	4610,54	2,95	-5,86	4645,12
0,2222	5,72	-13,55	5010,90	5,36	-11,88	5019,27	5,03	-10,43	5028,00	4,72	-9,16	5039,31	4,45	-8,04	5077,01
0,3278	10,28	-17,92	5236,61	9,54	-15,66	5243,59	8,88	-13,70	5250,85	8,27	-12,00	5260,22	7,71	-10,52	5299,63
0,5239	23,00	-21,77	4499,56	21,11	-18,89	4510,49	19,39	-16,43	4519,08	17,84	-14,29	4527,94	16,43	-12,45	4561,82
0,7068	37,58	-22,64	2848,59	34,14	-19,65	2856,59	31,02	-17,15	2858,15	28,27	-14,93	2866,43	25,78	-13,03	2888,26

4.4 RESULTADO DO ESTUDO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

4.4.1 *Curvas binodais*

Os diagramas de fases dos sistemas ternários 1-butanol (1), água (2) e ([E2HEA][Pr] ou [DEA][Pr] ou [BA][Pr]) (3) à $T = 298,15$ K a pressão atmosférica são apresentados na Tabela 4.15, As equações 3.1, 3.2 e 3.3 ajustaram bem os dados das binodais estudadas, fornecendo coeficiente de determinação, R^2 , maior que 0,997. Os parâmetros das equações 3.10, 3.11 e 3.12 são apresentados na Tabela 4.16, juntamente com os desvio médio padrão. As curvas binodais dos sistemas estudados são representadas na figura 4.11.

Na figura 4.11 é possível observar que os LIs estudados aumentam a região de imiscibilidade na seguinte ordem E2HEAPR > DEAPR > BAPR, pressupondo assim que, com aumento da cadeia carbônica do cátion, há um aumento na solubilidade.

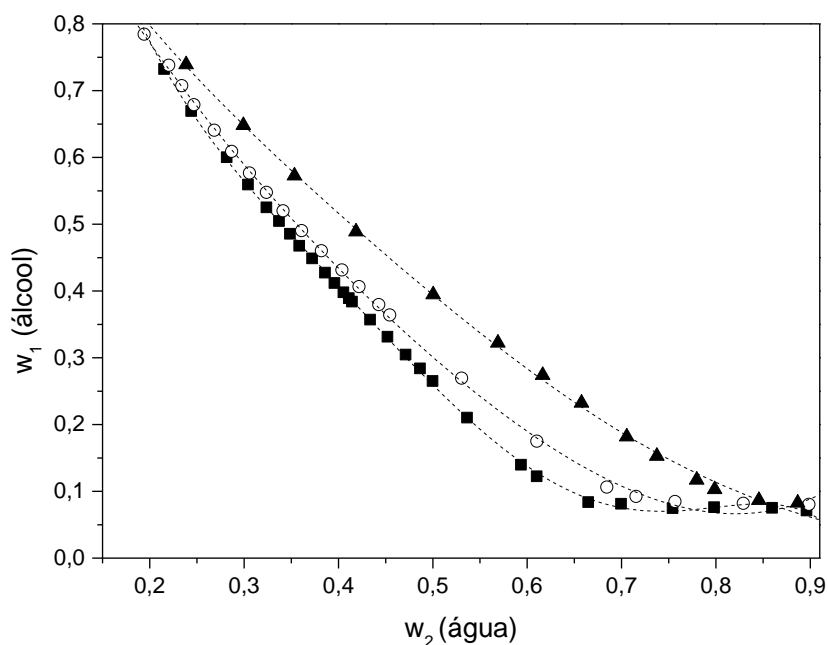


Figura 4.11: Curva binodal para sistemas LI (1) + 1-BUTANOL (2) + ÁGUA (3) a $T=298,15$ K, Líquidos iônicos: (■) [E2HEA][PR]; (○) [DEA][PR]; (▲) [BA][PR].

Tabela 4.15: Dados experimentais das curvas binodais do sistema 1-butanol (1) + água (2) + Líquido iônico (3) a T= (298,15 K)^b.

[2HEA][PR]			[DEA][PR]			[BA][PR]		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
0,7325	0,2152	0,0523	0,7846	0,1941	0,0213	0,7392	0,2386	0,0222
0,6694	0,2439	0,0867	0,7379	0,2202	0,0419	0,6481	0,2992	0,0527
0,6002	0,2816	0,1181	0,7074	0,2340	0,0586	0,5725	0,3534	0,0741
0,5593	0,3042	0,1365	0,6789	0,2468	0,0742	0,4888	0,4187	0,0926
0,5251	0,3237	0,1512	0,6408	0,2684	0,0908	0,3947	0,5004	0,1049
0,5048	0,3370	0,1582	0,6090	0,2868	0,1042	0,3222	0,5689	0,1089
0,4856	0,3486	0,1658	0,5765	0,3058	0,1177	0,2739	0,6164	0,1097
0,4676	0,3585	0,1739	0,5477	0,3237	0,1285	0,2324	0,6575	0,1101
0,4487	0,3721	0,1792	0,5199	0,3413	0,1388	0,1819	0,7055	0,1126
0,4275	0,3858	0,1867	0,4904	0,3610	0,1486	0,1528	0,7374	0,1097
0,4118	0,3957	0,1925	0,4603	0,3820	0,1578	0,1171	0,7796	0,1033
0,3979	0,4053	0,1968	0,4314	0,4037	0,1648	0,1029	0,7987	0,0985
0,3891	0,4110	0,1998	0,4064	0,4219	0,1717	0,0867	0,8456	0,0677
0,3840	0,4143	0,2017	0,3796	0,4428	0,1776	0,0826	0,8866	0,0307
0,3570	0,4335	0,2095	0,3641	0,4543	0,1815	-	-	-
0,3316	0,4519	0,2165	0,2695	0,5305	0,2000	-	-	-
0,3047	0,4712	0,2241	0,1751	0,6102	0,2147	-	-	-
0,2841	0,4865	0,2294	0,1063	0,6843	0,2093	-	-	-
0,2651	0,4998	0,2351	0,0922	0,7154	0,1924	-	-	-
0,2103	0,5363	0,2534	0,0847	0,7566	0,1587	-	-	-
0,1398	0,5935	0,2667	0,0804	0,8986	0,0210	-	-	-
0,1225	0,6101	0,2674	-	-	-	-	-	-
0,0838	0,6647	0,2514	-	-	-	-	-	-
0,0814	0,6995	0,2191	-	-	-	-	-	-
0,0748	0,7541	0,1711	-	-	-	-	-	-
0,0762	0,7980	0,1258	-	-	-	-	-	-
0,0752	0,8594	0,0653	-	-	-	-	-	-
0,0712	0,8960	0,0328	-	-	-	-	-	-

^a: propionato de etil-2-hidroxiethylamônio; ^b: propionato de dietilamônio; ^c: propionato de butilamônio; ^b incerteza padrão u são u(T) = 0,01 K, u(P) = 0,25 kPa e u(w) = 0,002

Tabela 4.16: Parâmetros das equações das curvas binodais dos sistemas 1-butanol (1) + água (3) + Líquido iônico (3).

LI	a	b	c	d	e	f	R^2	SD^a
[E2HEA][PR]	2,1184	-13,35	50,03	-103,34	102,93	-38,5	0,997	0,0335
[DEA][PR]	1,272	-3,1490	4,0395	-4,5395	2,5727	-	0,999	0,0030
[BA][PR]	1,6727	-1,6118	2,4379	-	-	-	0,998	0,0003

^a $SD = (\sum_{i=1}^n (W_1^{cal} - W_1^{exp})^2 / n - m)^{0,5}$, onde W_1^{exp} é a fração mássica experimental do 1-butanol na tabela 4.15 e W_1^{cal} corresponde a fração mássica do 1-butanol calculada pela eq. 3.10, 3.11 e 3.12, n representa o número de dados da curva binodal e m é o número de parâmetros da curva ajustada.

4.4.2 Linhas de amarração

Os dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários 1-butanol + água + LI ([E2HEA][PR] ou [DEA][PR] ou [BA][PR]) são apresentados na tabela 4.17 e as figuras (4.12-4.14) representam o comportamento das linhas de amarração obtidas para cada sistema. Conforme apresentado na tabela 4.17, verificou-se que as moléculas de LIs migraram em maior quantidade para as moléculas de água, isto é um forte indício que os líquidos iônicos tem um comportamento hidrofílico para estes sistemas, tal afirmação é evidenciada pelo coeficiente de distribuição (K_i) apresentando valores menor que 1.

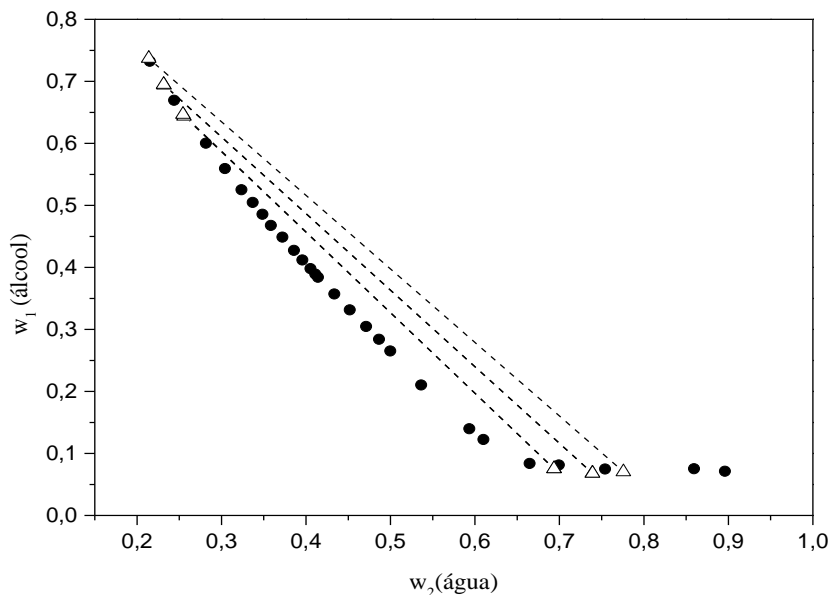


Figura 4.12: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa (●) e linhas de amarração (-) a 298,15 K sistemas compostos por: 1-BUTANOL (1) + ÁGUA (2) + [E2HEA][PR].

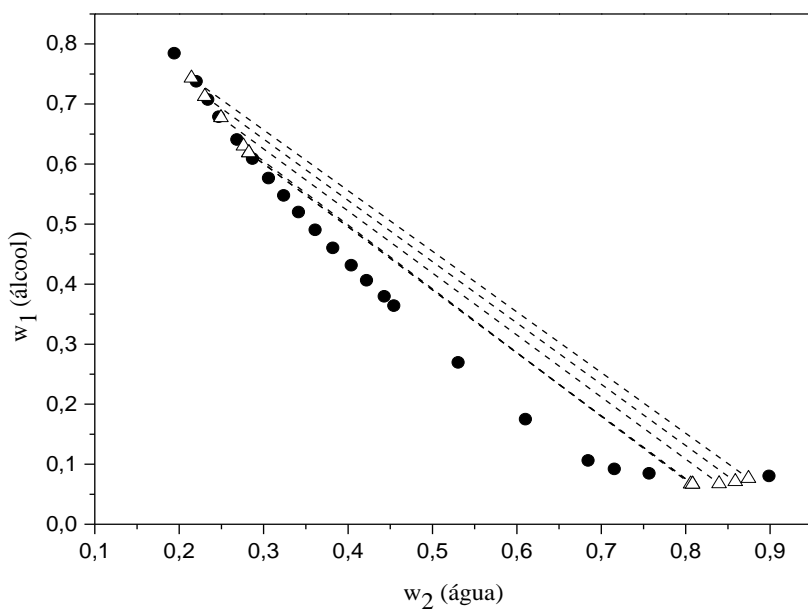


Figura 4.13: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa (●) e linhas de amarração (-) a 298,15 K sistemas compostos por: 1-BUTANOL (1) + ÁGUA (2) + [DEA][PR] (3).

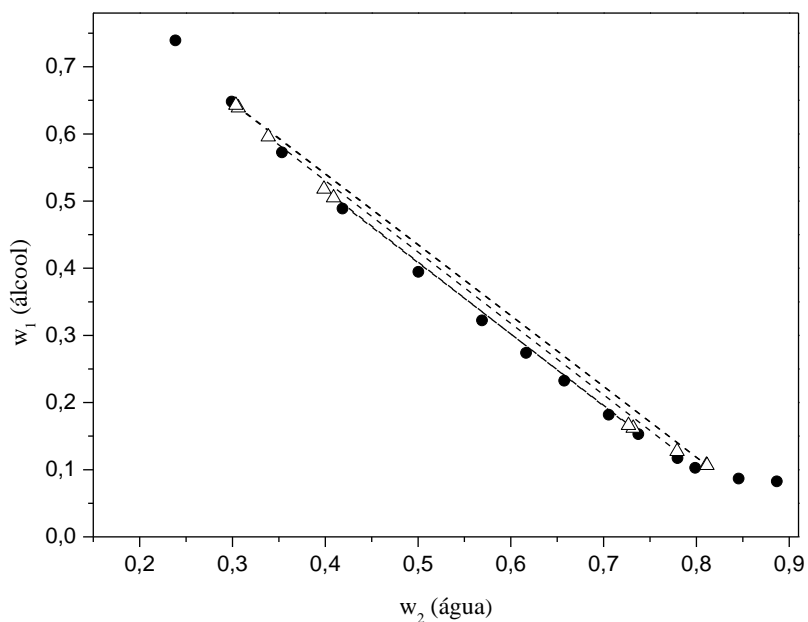


Figura 4.14: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido com os pontos de névoa (●) e linhas de amarração (-) a 298,15 K sistemas compostos por: 1-BUTANOL (1) + ÁGUA (2) + [BA][PR] (3).

Tabela 4.17: Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, coeficiente de distribuição (K_i) para o sistemas 1-butanol (1) + água (2) + Líquido Iônico ([E2HEA][PR], [DEA][PR] OU [BA][PR]) (3) 298,15 K.

Fase álcool			Fase água			K_i
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
[E2HEA][PR]						
0,6439	0,2557	0,1004	0,0753	0,6939	0,6690	0,15
0,6467	0,2543	0,0989	0,0754	0,6935	0,6703	0,15
0,6940	0,2320	0,0740	0,0681	0,7390	0,7000	0,11
0,6950	0,2315	0,0735	0,0681	0,7391	0,7004	0,10
0,7371	0,2139	0,0491	0,0703	0,7757	0,7158	0,07
[DEA][PR]						
0,6188	0,2826	0,0986	0,0669	0,8082	0,1248	0,79
0,6300	0,2761	0,0938	0,0672	0,8058	0,1270	0,74
0,6774	0,2495	0,0731	0,0675	0,8395	0,0930	0,79
0,7128	0,2304	0,0568	0,0713	0,8588	0,0699	0,81
0,7432	0,2145	0,0423	0,0763	0,8744	0,0493	0,86
[BA][PR]						
0,6390	0,3064	0,0546	0,1069	0,8107	0,0824	0,66
0,6428	0,3036	0,0536	0,1065	0,8114	0,0821	0,65
0,5051	0,4090	0,0860	0,1620	0,7319	0,1061	0,81
0,5180	0,3987	0,0833	0,1661	0,7267	0,1072	0,78
0,5957	0,3386	0,0657	0,1273	0,7791	0,0936	0,70

Nas figuras 4.15 e 4.16, pode ser observado que os dados de equilíbrio líquido-líquido de todos os sistemas se ajustaram bem à equação de Othmer-Tobias e Hand com uma boa representação de dependência linear dos dados, o que indicam a boa qualidade dos dados de equilíbrio obtidos conforme a proposta dos testes. Os parâmetros de Othmer-Tobias e Hand e o coeficiente de determinação, R^2 , são dadas na tabela 4.18. Todos os sistemas forneceram valores elevados para o coeficiente de determinação, acima de 0,98.

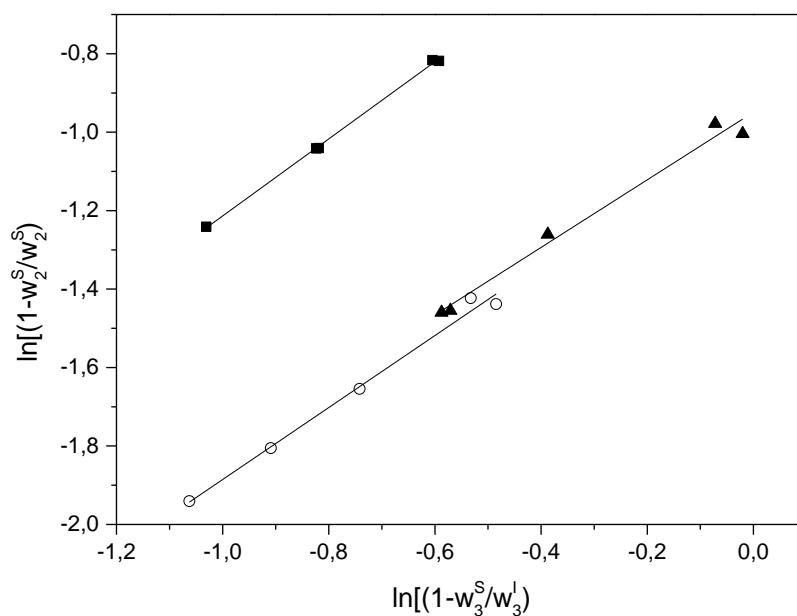


Figura 4.15: Correlação dos dados de equilíbrio pelo modelo Othmer-Tobias para o ELL do sistema [E2HEA][PR] (■) ou [DEA][PR] (○) ou [BA][PR] (▲) + 1-butanol + água a 298,15 K.

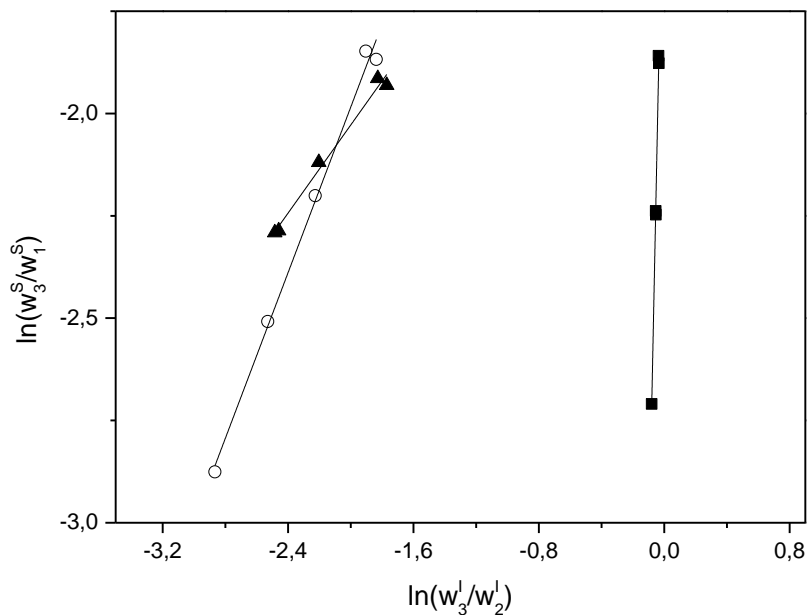


Figura 4.16: Correlação dos dados de equilíbrio pelo modelo Hand para o ELL do sistema [E2HEA][PR] (■) ou [DEA][PR] (○) ou [BA][PR] (▲) + 1-butanol + água a 298,15K.

Tabela 4.18: Parâmetros e coeficiente de correlação (R^2) das correlações de Othmer-Tobias e Hand, para os sistemas Líquido iônico (1) + 1-butanol (1) + água (2) + líquido iônico (3) a 298,15 K.

SISTEMAS	A	B	R^2
Parâmetros de Othmer-Tobias			
[E2HEA][PR] + 1-butanol + água	0,234	1,0166	0,998
[DEA][PR] + 1-butanol + água	1,0383	1,0799	0,991
[BA][PR] + 1-butanol + água	1,0806	1,1436	0,985
Parâmetros da correlação de Hand			
[E2HEA][PR] + 1-butanol + água	-1,2172	18,706	0,993
[DEA][PR] + 1-butanol + água	0,039	1,0116	0,994
[BA][PR] + 1-butanol + água	-0,9582	0,5382	0,988

4.4.3 Modelagem termodinâmica

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários deste trabalho foram correlacionados com os modelos NRTL e UNIQUAC.

Os parâmetros de interação energética binária (a_{ij} e a_{ji}) obtidas para os pares moleculares nos modelos NRTL e UNIQUAC ajustados pela minimização da função objetivo (Equação 3.8) são apresentados na tabela 4.19. Enquanto o parâmetro de não aleatoriedade (α_{ij}) no modelo NRTL foi fixado em 0,3 para reduzir a quantidade de parâmetros ajustáveis do modelo.

Tabela 4.19: Parâmetros de interação binária estimados para modelo NRTL e UNIQUAC: Água (1), [E2HEA][PR] (2), [DEA][PR] (3), [BA][PR] (4), Butanol (5).

Pares ij	NRTL		α_{ij}	UNIQUAC	
	A_{ij}	A_{ji}		A_{ij}	A_{ji}
1 2	-834,03	-3,7022	0,3	46,976	2118,0
1 3	266,34	1785,0	0,3	-284,24	1416,2
1 4	-56,285	-1142,3	0,3	-84,460	1824,7
1 5	1310,9	-140,32	0,3	41,564	619,49
2 5	8999,8	2778,4	0,3	89,567	416,91
3 5	201,81	4618,3	0,3	184,98	-63,640
4 5	-40,119	-1962,5	0,3	161,37	218,08

Na tabela 4.20 podem ser visualizados os valores dos parâmetros de volume (r_k) e área superficial (q_k) moleculares, calculados pelas equações 4.1 e 4.2, sendo que os parâmetros de volume (R_k) e área superficial (Q_k) dos grupos foram retirados de Magnussen *et al*, 1981.

$$r_i = \frac{1}{M} \sum_K^G v_k^{(i)} R_k \quad (4.1)$$

$$q_i = \frac{1}{M} \sum_K^G v_k^{(i)} Q_k \quad (4.2)$$

Tabela 4.20: Parâmetros r_k e q_k do modelo UNIQUAC.

Componente	r_k	q_k
1-Butanol	3,9343	3,668
Água	0,9200	1,400
[E2HEA][PR]	7,0344	6,332
[DEA][PR]	6,4233	5,740
[BA][PR]	6,2619	5,444

A tabela 4.21 é apresentada os desvios médios quadráticos entre os dados de composição experimentais e calculados para todos os sistemas estudados e pode ser observado que, em geral, ambos os modelos correlacionaram os dados experimentais com desvios na composição abaixo de 1,8%. Estes mesmos resultados são representados nas figuras 4.17 para o modelo NRTL e figuras de 4.18 para o UNIQUAC. Pode ser observado que, embora estes modelos tenham conseguido representar os dados de equilíbrio com desvios entorno de 1,6% e 1,8% , estes modelos não conseguiram descrever de forma adequada as composições na fase rica em álcool.

Tabela 4.21: Desvios médios quadráticos (%) entre dados experimentais e calculados para NRTL e UNIQUAC a 298,15 K.

Sistemas	NRTL	UNIQUAC
1-Butanol + água + [E2HEA][PR]	1,65	1,46
1-Butanol + água + [DEA][PR]	1,50	1,57
1-Butanol + água + [BA][PR]	1,53	2,23
Desvio médio Global	1,56	1,78

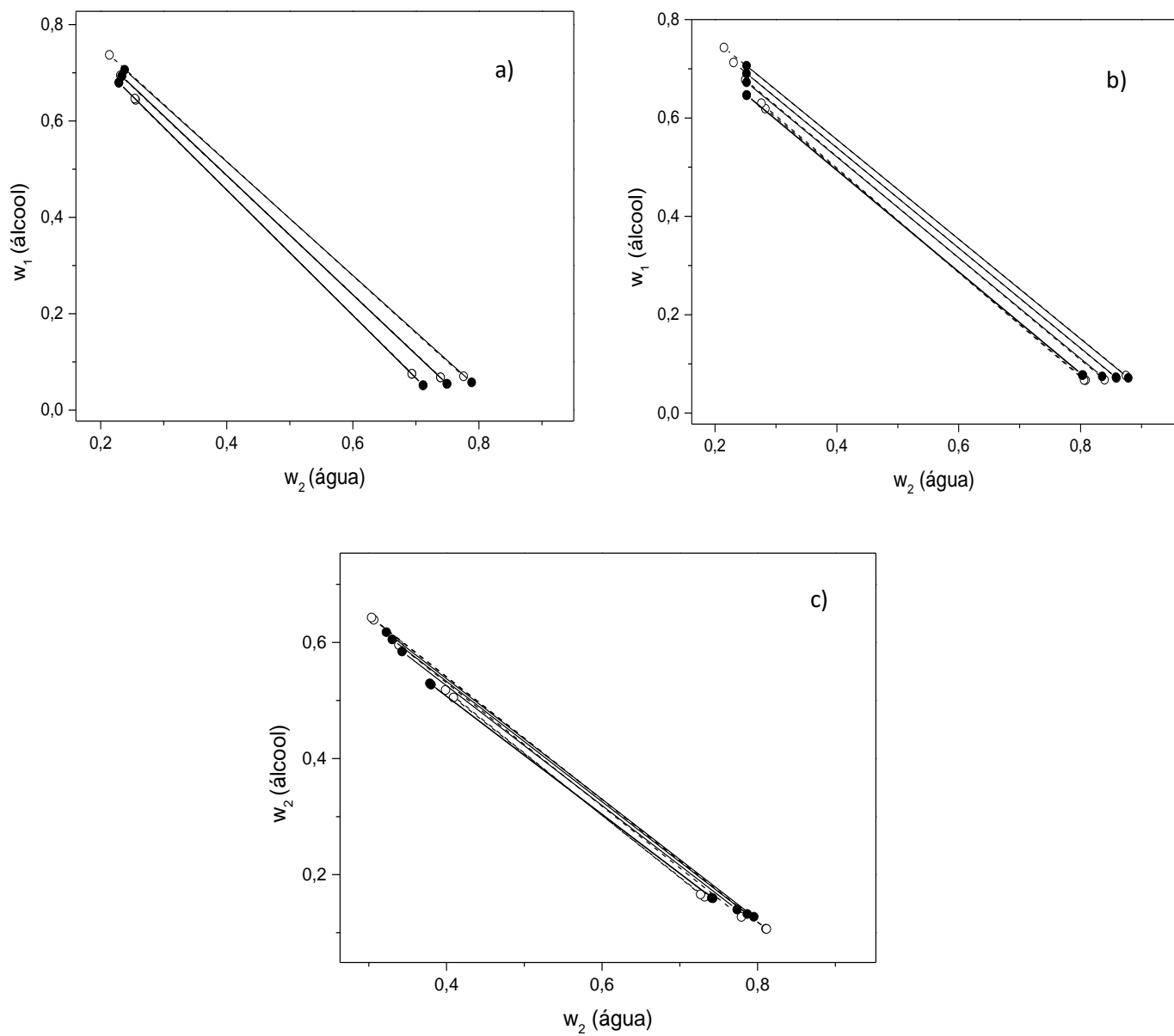


Figura 4.17: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema 1-BUTANOL (1) + ÁGUA(2) + líquidos iônicos próticos (3): a) [E2HEA][PR]; b) [DEA][PR]; c) [BA][PR] a 298,15 K. Dados experimentais (○--) e valores calculados para o modelo NRTL (●--).

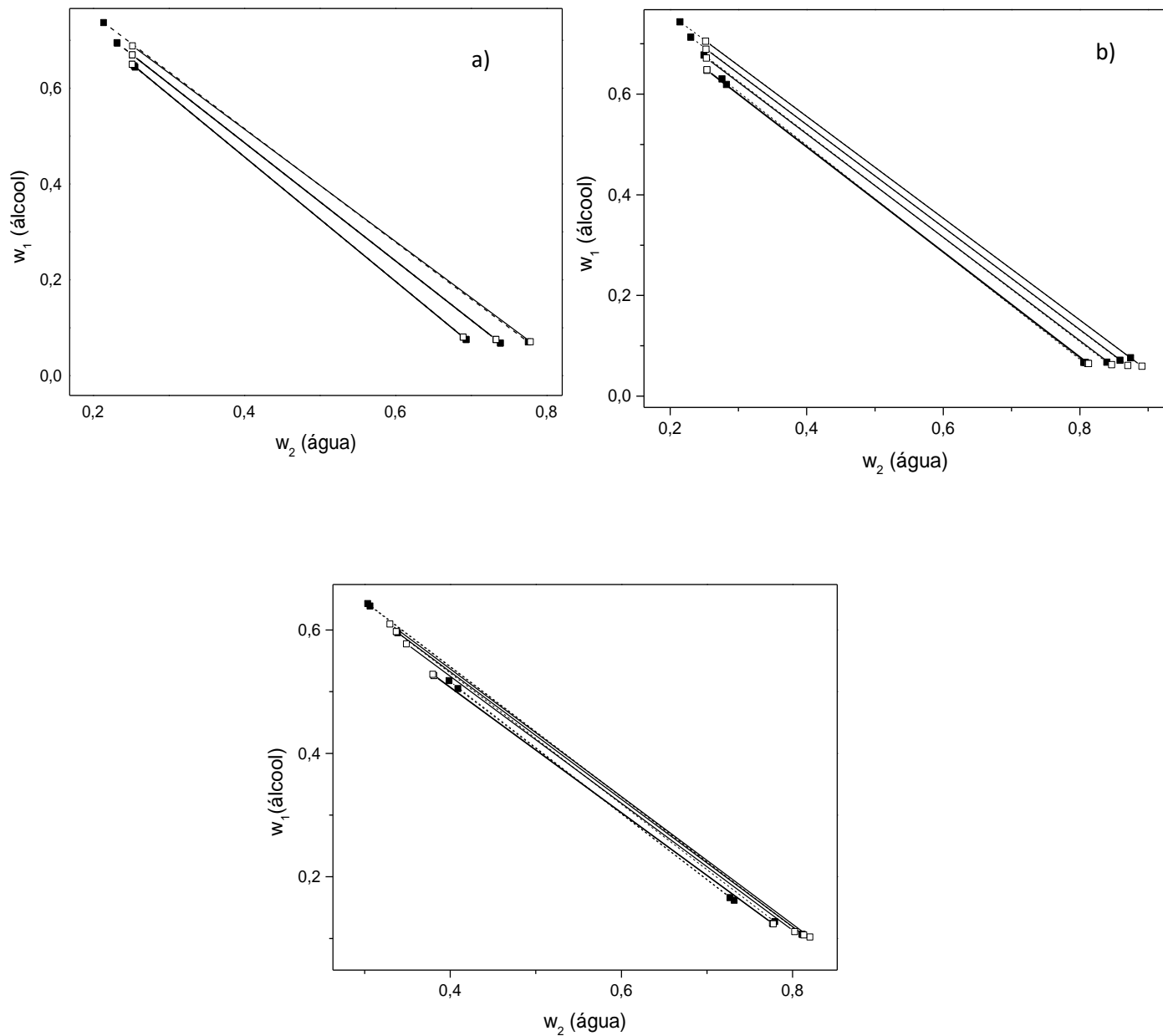


Figura: 4.18: Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema 1-BUTANOL (1) + ÁGUA (2) + líquidos iônicos próticos (3): a) [E2HEA][PR]; b) [DEA][PR]; c) [BA][PR] a 298,15 K. Dados experimentais (■--) e valores calculados para o modelo UNIQUAC (□—).

Capítulo 5 - CONCLUSÕES

As densidades e viscosidades puros e de misturas de líquidos iônicos práticos propionato de dietilamônio [DEA][PR] + água e propionato de butilamônio [DEA][PR] e [BA][PR] + água foram medidos em diferentes temperaturas sob pressão atmosférica. As propriedades volumétrica: volume de excesso molar e volume molar aparente foram deduzidos a partir das densidades e o desvio de viscosidade, energia de ativação de Gibbs em excesso, a partir dos valores de viscosidade. Todas as propriedades em excesso foram relacionadas de forma satisfatória com a equação de Redlich-Kister, com exceção do volume molar aparente que foi correlacionada com equação tipo de Redlich-Meyer. O (V_m^E) apresentou-se negativos para ambos sistema, isto decorre das possíveis interações químicas por ligação de hidrogênio e também a acomodação das moléculas presentes nos sistemas. O ($\Delta\eta$) apresentou comportamento oposto nos sistemas relacionados, isto é atribuído a competição de ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals. O valor de energia livre de Gibbs em excesso foi positivo para todos os sistemas investigados mostrando uma forte interação entre as soluções aquosas.

Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas formados por 1-butanol + água + líquido iônico a 298,15 K e pressão atmosférica foram determinados e quantificados pelo método gravimétrico. As curvas de solubilidade apresentaram uma aumento na região de imiscibilidade com o aumento da cadeia carbônica do cátion dos Líquidos iônicos na ordem [E2HEA][PR] > [DEA][PR] > [BA][PR]. O comportamento das linhas de amarração obtidas apresentaram boa concordância com a curva binodal e mostraram o caráter hidrofílico para todos os sistemas. Os dados experimentais de equilíbrio foram testados utilizando as equações dede Othmer-Tobias e Hand, estes mostraram resultados com valores de coeficiente de determinação próximo a 1 indicando a boa qualidade dos dados obtidos. A modelagem foi realizada utilizando os modelos NRTL e UNIQUAC obtendo-se uma boa representação de dados de equilíbrio líquido-líquido apresentando desvios médios quadráticos global de 1,56% para NRTL e 1,78% para UNIQUAC.

Capítulo 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar experimentos de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica com os mesmos sistemas deste trabalho, mas em diferentes temperaturas.
- Testar outros modelos de coeficiente de atividade.
- Estender os estudos para aquisição de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica de sistemas envolvendo líquidos iônicos próticos.
- Analisar outras propriedades para os mesmos sistemas.
- Realizar uma modelagem molecular, afim de complementar o entendimento de informações experimentais.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v.21, p.116-128, (1975).
- AL-JIMAZ, A. S.; AL-KANDARY, J. A., ABDUL-LATIF, A.-H. M.. Densities and viscosities for binary mixtures of phenetole with 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, and 1-decanol at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 218, p. 247- 260, (2004).
- ALVAREZ V.H., DOSIL N., GONZALEZ-CABALEIRO R., MATTEDI S., MARTIN-PASTOR M., IGLESIAS M., NAVAZA J.M. Bronsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties. **J. Chem. Eng. Data**, v.55, p. 625-632. (2010).
- ÁLVAREZ, V.H.; MATTEDI S.; MARTIN-PASTOR M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Synthesis and Thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with oleate anion. **Fluid Phase Equilibria**, v.299, p. 42-50, (2010).
- ÁLVAREZ, V.H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 43, p. 997-1010, (2011).
- DE ANDRADE NETO, J.C., DE SOUZA CABRAL, A., DE OLIVEIRA, L.R.D., TORRES, R.B., MORANDIM-GIANNETTI, A.D.A. Synthesis and characterization of new low-cost ILs based on butylammonium cation and application to lignocellulose hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**. v. 143, p. 279-287 (2016).
- ANOUTI, M., JACQUEMIN, J., LEMORDANT, D. Volumetric properties, viscosities, and isobaric heat capacities of imidazolium octanoate protic ionic liquid in molecular solvents. **J. Chem. Eng.**, v.55, p. 5719–5728, (2010).
- ANOUTI, M., CAILLON-CARAVANIER, M., DRIDI, Y., JACQUEMIN, J., MHARDACRE, C., LEMORDANT, D., Liquid densities heat capacities refractive index and excess quantities for {protic ionic liquids + water} binary system, **J. Chem. Thermodyn.** v.41, p. 799–808, (2009).
- ÁLVAREZ, V.H.; MATTEDI S.; MARTIN-PASTOR M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Synthesis and Thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with oleate anion. **Fluid Phase Equilibria**, v.299, p. 42-50, (2010).

BARBOSA, M.R. **Determinação de parâmetros de equações de estado para líquidos iônicos a partir de dados de velocidade do som.** 2012 Dissertação de Mestrado-Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas 2012.

BAHADUR, I.; LETCHER, T.M.; SINGH, S.; REDHI, G.G.; VENKATESU, P.; RAMJUGERNATH, D. Excess molar volumes of binary mixtures (an ionic liquid + water): A review, **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.82, 34-46, (2015).

BRANCO, A.; BRANCO, L.C.; PINA, F. Electrochromic and magnetic ionic liquids, **Chem.commun**, v.47, 2300-2302, (2011).

CAPELO, S. B.; MÉNDEZ-MORALES, T., CARRETE, J., LAGO, E.L.L., VILA, J., CABEZA, O., RODRÍGUEZ, J.R., TURMINE, M., VARELA, L.M. Effect of Temperature and Cationic Chain Length on the Physical Properties of Ammonium Nitrate-Based Protic Ionic Liquids. **J. Phys. Chem.** v.116, 11302–11312, (2012).

CASTRO, M.C.; ARCE, A.; SOTO, A.; RODRÍGUES, H. Liquid-liquid equilibria of mutually immiscible ionic liquids with a common anion of basic character. **The Journal of thermodynamics**, v.102, 12-21, (2016).

CARRERA, G.V.S.M. **Propriedades físico-químicas de Líquidos iônicos e estudo químio-informáticos de reatividade química.** 437 f. Tese (Doutorado). Universidade de Lisboa. Faculdade de ciência e tecnologia. Lisboa, 2009.

CHHOTARAY, P. K., GARDAS, R. L. Structural dependence of protic ionic liquids on surface, optical and transport properties. **J. Chem. Eng. Data**, v.60 p.1868-1877, (2015).

CHEN, L.; CHEN, J.; SONG, Z.; CUI, G.; XU, Y.; WANG, X.; LIU, J. Densities, viscosities, and excess properties of binary mixtures of two imidazolidine anion functionalized ionic liquids with water at T=(293.15 to 313.15)K. Densities, viscosities, and excess properties of binary mixtures of two imidazolidine anion functionalized ionic liquids with water at T=(293.15 to 313.15)K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v.91, p. 292-300, (2015).

CROSCATO, G. S.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C.; BIGGI, A. B.; RIBEIRO, F. R. G. Líquidos iônicos próticos aplicados a tingimento de fibras têxteis. **Química Têxtil**, v. 1, p. 46-56, (2014).

CRUZ, J. L.; RENON, H. New thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentration, **AIChE Journal**, 21, 817, (1978).

DE OLIVEIRA, L. H.; AZNAR, M. (Liquid-liquid) Equilibrium of water + phenol + (1-butanol, or 2-butanol, or tert-butanol) Systems. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, p. 1379-85, (2010).

DOMAŃSKA, U.; PAPIS, P.; SZYDŁOWSKI, J.; KRÓLIKOWSKA, M.; KRÓLIKOWSKI, M., Excess Enthalpies of Mixing, Effect of Temperature and Composition on the Density, and Viscosity and Thermodynamic Properties of Binary Systems of {Ammonium-Based Ionic Liquid + Alkanediol}, **J. Phys. Chem.** v. 118, p.12692–12705 (2014).

DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SPENCER, J. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 11, p. 337, (2000).

FAN, W.; ZHOU, Q; SUN, J.; ZHANG, S. Density, excess molar volume, and viscosity for the methyl methacrylate + 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid binary system at atmospheric pressure. **J. Chem. Eng. Data**, v. 54, p. 2307-2311, (2009).

HAND, D. B. Dimeric Distribution. **J. Phys. Chem.**, v.34, p.1961-2000, (1930).

HOGA, H. E. **Grandezas excesso de soluções líquidas binária de glicóis + água a diferentes temperaturas e pressão atmosférica**. 2015. Tese de doutorado-Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas 2015.

HOU, M.; XU, Y.; HAN, Y.; CHEN, B.; ZHANG, W.; YE, Q.; SUN, J. Thermodynamic properties of aqueous solutions of two ammonium-based protic ionic liquids at 298.15K, **Journal of Molecular Liquids**, v. 178, p. 149-155, (2013).

Er, H., Wang, H. Properties of protic ionic liquids composed of *N*-alkyl (=hexyl, octyl and 2-ethylhexyl) ethylenediaminum cations with trifluoromethanesulfonate and trifluoroacetate anion. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 649-656, (2016).

JACQUEMIN, J.; ANOUTI, M.; LEMORDANT, D., Physico-Chemical Properties of Non-Newtonian Shear Thickening Diisopropyl-ethylammonium-Based Protic Ionic Liquids and Their Mixtures with Water and Acetonitrile, **J. Chem. Eng.** v.56, p. 556–564, (2011).

KESHAPOLLA, D., SINGH, V., GUPTA, A., GARDAS, R.L. Apparent molar properties of benzyldimethylammonium based protic ionic liquids in water and ethanol at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 385, p. 92-104, (2015).

KINART, C. M.; MAJ, M.; BALD, A.; KINART, Z. Volumetric properties of ternary mixtures of sulfolane with 2-alkoxyethanols and ethylene glycols at $T = 303.15\text{K}$. **J. Mol. Liq.**, v.169, p. 87–94, (2012).

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC, (2007).

KULHAVY, J.; ANDRADE, R.; BARROS, S.; SERRA, J.; IGLESIAS, M. Influence of temperature thermodynamics of protic ionic liquid 2-hydroxi diethylammonium lactate (2-HDEAL) + short hydroxilic solvents. **Journal of molecular liquids**, v. 213, p. 92-106,(2016).

KURNIA, K. A.; MUTALIB, M. I. A.; Densities and viscosities of binary mixture of the ionic liquids bis (2-hydroxyethyl) ammonium propionate with methanol, ethanol, and 1-propanol at $T = (293.15, 303.15, 313.15 \text{ and } 323.15) \text{ K}$ and at $P = 0.1 \text{ MPa}$. **J. Chem. Eng. Data**, v. 56, p. 79-83, 2011.

LI, Y., FIGUEIREDO, E.J.P., SANTOS, M.J., SANTOS, J.B., TALAVERA-PRIETO, N.M.C., CARVALHO, P.J., FERREIRA, A.G.M., MATTEDI, S. Volumetric and acoustical properties of aqueous mixtures of N-methyl-2-hydroxyethylammonium propionate at $T = (298.15 \text{ to } 333.15) \text{ K}$. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 88, p. 44-60, (2015).

LI, X. X.; ZHOU, W. D.; LI, X. Y.; SUN, J. L.; JIANG, W., Density, viscosity, and excess properties of the binary mixture of diethylene glycol monomethyl ether plus water at $T = (293.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15) \text{ K}$ under atmospheric pressure. **Journal of Molecular Liquids**, 148, (2-3), 73-76 (2009).

LI, Y., FIGUEIREDO, E.J.P., SANTOS, M.J., SANTOS, J.B., TALAVERA-PRIETO, N.M.C., CARVALHO, P.J., FERREIRA, A.G.M., MATTEDI, S. Volumetric and acoustical properties of aqueous mixtures of N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate and N-methyl-2-hydroxyethylammonium pentanoate at $T = (298.15 \text{ to } 333.15) \text{ K}$. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 97, p.191-205, (2016).

MAI, N. L.; AHN, K. KOO, Y. M. Methods for recovery of ionic liquids – A review. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 5, p. 872-881, (2014).

MAGALHÃES, J.G.; TORRES, R.B; VOLPE, P.L.O. Volumetric behaviour of binary mixtures of (trichloromethane + amines) at temperatures between $T = (2008.15 \text{ and } 3030.15) \text{ K}$ at $p = 0.1 \text{ MPa}$, **J. Chem. Thermodyn.** v.40, p. 4002-1417, (2008).

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC Introduction Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** v.20, p.331-339, (1981).

MARRUCHO, L. M.; BRANCO, L.C.; REBELO, L.P. N. Ionic liquid in pharmaceutical applications. **Annu. Rev. Chem.biomol. eng.** 8 (2014), 527-546.

MERCHUK, J.C., ANDREWS B. A., ASENJO J.A., Aqueous two-phase systems for protein separation Studies on phase inversion, **Journal of Chromatography B**, v.711, p. 285–293, (1998).

OLIVEIRA, L. H. **Thermodynamic study of liquid-liquid equilibrium aiming sulfur removal by using ionic liquids**, M. Sc. Dissertation, School of Chemical Engineering, State University of Campinas, Campinas, (2009).

OTHMER, D.F., TOBIAS, P. E. Tie-line Correlation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.34, p. 693-696, (1942).

PADUSZYŃSKI, K.; DOMAŃSKA U. Viscosity of ionic liquids: an extensive database and a new group contribution model based on a feed-forward artificial neural network. **J. Chem. Inf. Model.** v.54 (5), pp 1311–1324, (2014).

PINTO, R. S.; 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**, v. 32, p. 671 - 682, (2015).682.

PINTO, R.P. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos Iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos**. 2016. Tese de doutorado-Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas 2016.

POOLE, C.F., POOLE, S.K. Ionic liquid stationary phases for gas chromatography, **Journal of Separation Science**. v.34, p. 888-900, (2011).

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3th. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, (1999).

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

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions, algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Ing. Eng. Chem.**, v. 40, p. 345–348, (1948).

REDLICH, O.; MEYER, D. M. The Molal Volumes of Electrolytes. **Chem. Rev.**, v. 64, p.221-227, (1964).

SALAR-GARCÍA, M.J, ORTIZ-MARTÍNEZ, V.M, HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.J, DE LOS RÍOS, AP., QUESADA-MEDINA, J. Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs). **Journal of Hazardous Materials**, v.321, 5, p.484-499, (2017).

SAMPAIO, D.A. **Avaliação da partição da cafeína em sistema de duas fases aquosas convencional (S DFA) e composto por líquido iônico (LI-S DFA)**. 2016. Tese de doutorado-Universidade Federal do Paraná. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Curitiba (2016).

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**.4a Edição. EUA: John Wiley & Sons Inc., Cap. 11, p. 593-621, (2006).

SILVA, J. F. C. **Caracterização de líquidos iônicos do tipo $[NR_1R_2R_3R_4]^+[Tf_2N]^-$ e suas misturas com etanol**. 2010. 151 f. Dissertação (mestrado). Universidade de Lisboa. Departamento de química e bioquímica, Faculdade de ciência. Lisboa, 2010.

SILVA, L. H. M. D.; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1345-1351, (2006).

SHAH, S.N., MUTALIB, M.I.A., ISMAIL, M. F., SULEMAN, H., LETHESH, K. C., PILUS, R.B.M. Thermodynamic modelling of liquid-liquid extraction of naphthenic acid from dodecane using imidazolium based phenolate ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 513-525 (2016).

SINGH, S.; AZNAR, M.; DEENADAYALU, N.; Densities, speeds of sound, and refractive indices for binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulphate ionic liquid with alcohols at $T=(298.15, 303.15, 308.15, \text{ and } 313.15)K$. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 57, p. 238-247, (2013).

SINGH, V.; CHHOTARAY, P.K.; BANIPAL, P.K.; BANIPAL, T.S.; GARDAS, R.L. Volumetric properties of amino acids in aqueous solutions of ammonium based protic ionic liquids, **Fluid Phase Equilibria**, v. 385, p. 258-274, (2015).

SMITH, J. M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

STRAGEVITCH, L., D'ÁVILA, S.G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.14, p. 41-52, (1997).

TAHA, M. ALMEIDA, M.R.; SILVA, F.A.; DOMINGUES, P.; VENTURA, S.P.M.; COUTINHO, J.A.P.; FREIRE, M.G. Biocompatible and self-buffering ionic liquids for biopharmaceutical applications. **Chem. Eur. J.** v. 21(12), p. 4781-4788, (2015).

TIAN, S.; REN, S.; HOU, Y.; WU, W.; PENG, W., Densities, Viscosities and Excess Properties of Binary Mixtures of 1, 1, 3, 3-Tetramethylguanidinium Lactate + Water at T = (303.15 to 328.15) K, *J. Chem. Eng.* v.58, p. 1885–1892 (2012).

TÔRRES, B. R. **Efeito da hidratação hidrofóbica e da interação hidrofóbica sobre o volume molar em excesso de soluções líquidas binárias de água-álcool a diferentes temperaturas a pressão atmosférica: estudo experimental e modelagem**, UNICAMP, 2004. Tese (Doutorado).

TÔRRES, R. B.; MARCHIORE, A. C. M.; VOLPE, P. L. O. Volumetric Properties of Binary Mixtures of (water +organic solvents) at Temperatures between T = 288.15 K and T = 303.15 K at P = 0.1 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*,v. 38, p. 526–541, (2006).

TYCZYNSKA, M.; JÓZWIAK, M. Partial molar volumes of 15-Crown-5 Ether in Mixtures of N, N-Dimethylformamide with Water. *J Solution Chem*, v.43, p.388–403, (2014).

WALDEN, P. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze (Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts). *Bulletin del'Academie Imperiale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, v. 8, p. 405-422, (1914).

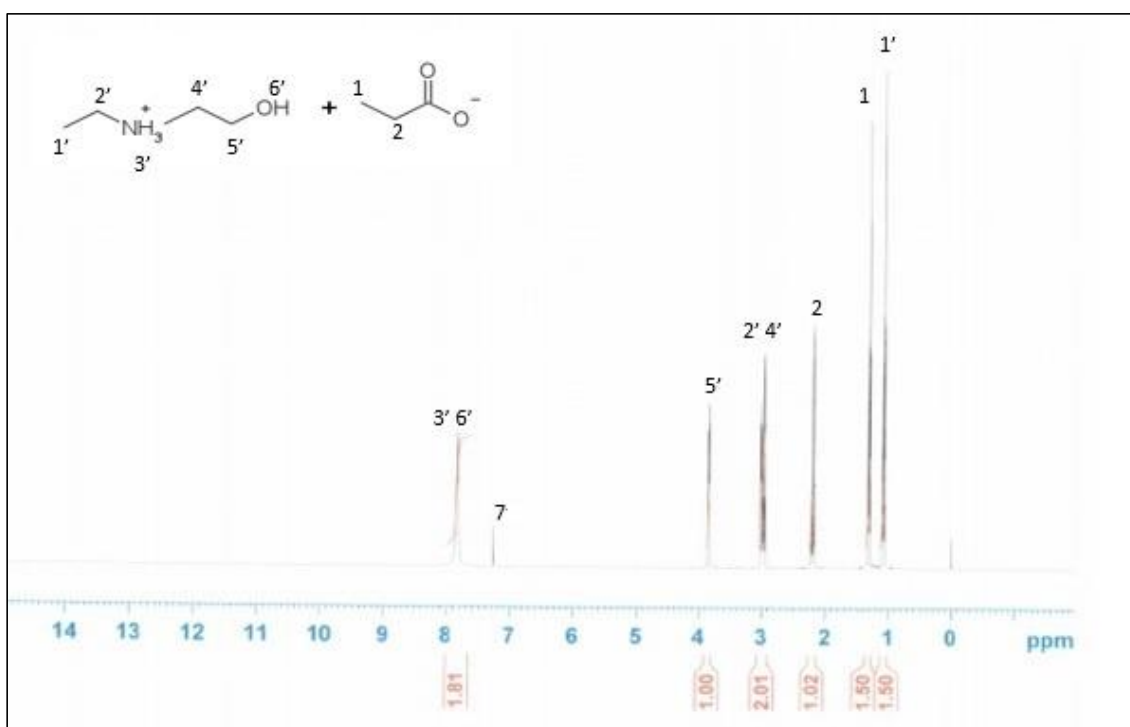
WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**. Alemanha, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.

WILKES, J.S.; ZAWOROTKO, M.J. Air and water stable 1-methyl-3-ethylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 65-967, (1992).

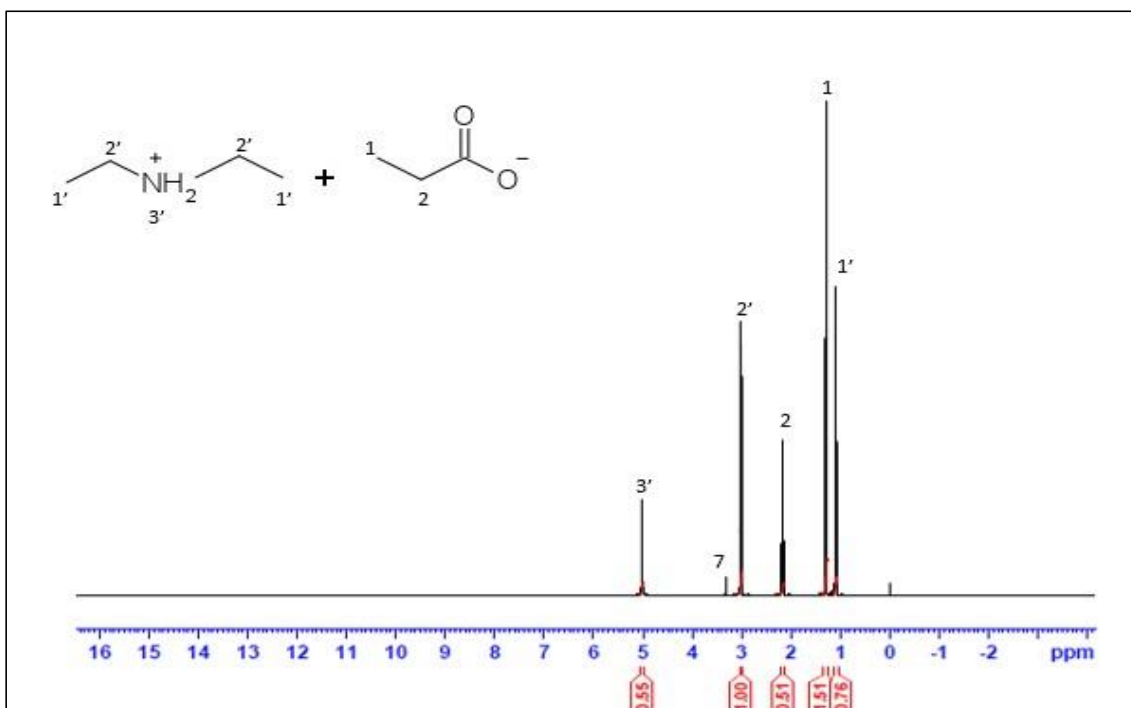
Anexos

I. Caracterização dos líquidos iônicos próticos.

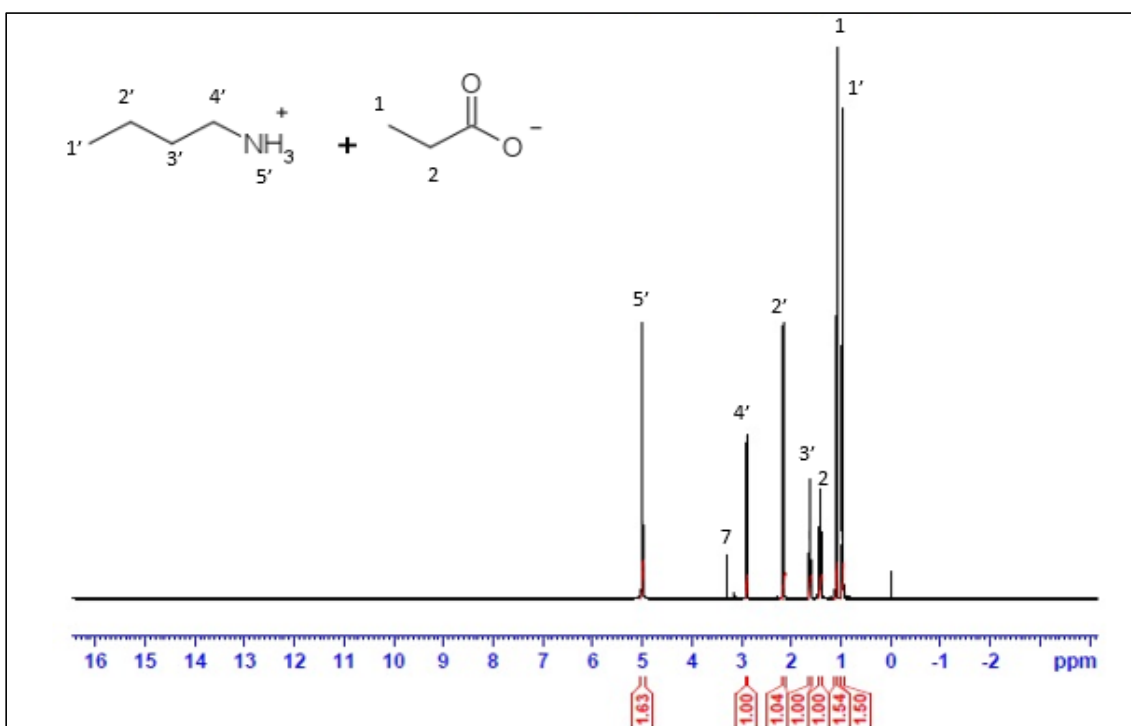
As análises de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e de ressonância magnética Nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C permitiu a identificação das estruturas dos líquidos iônicos produzidos. Nas figuras anexo A1 a A5 mostram os picos referentes aos espectros de RMN ^1H e ^{13}C e a tabela 1 estão os desvios químicos encontrados em partes por milhão (ppm).



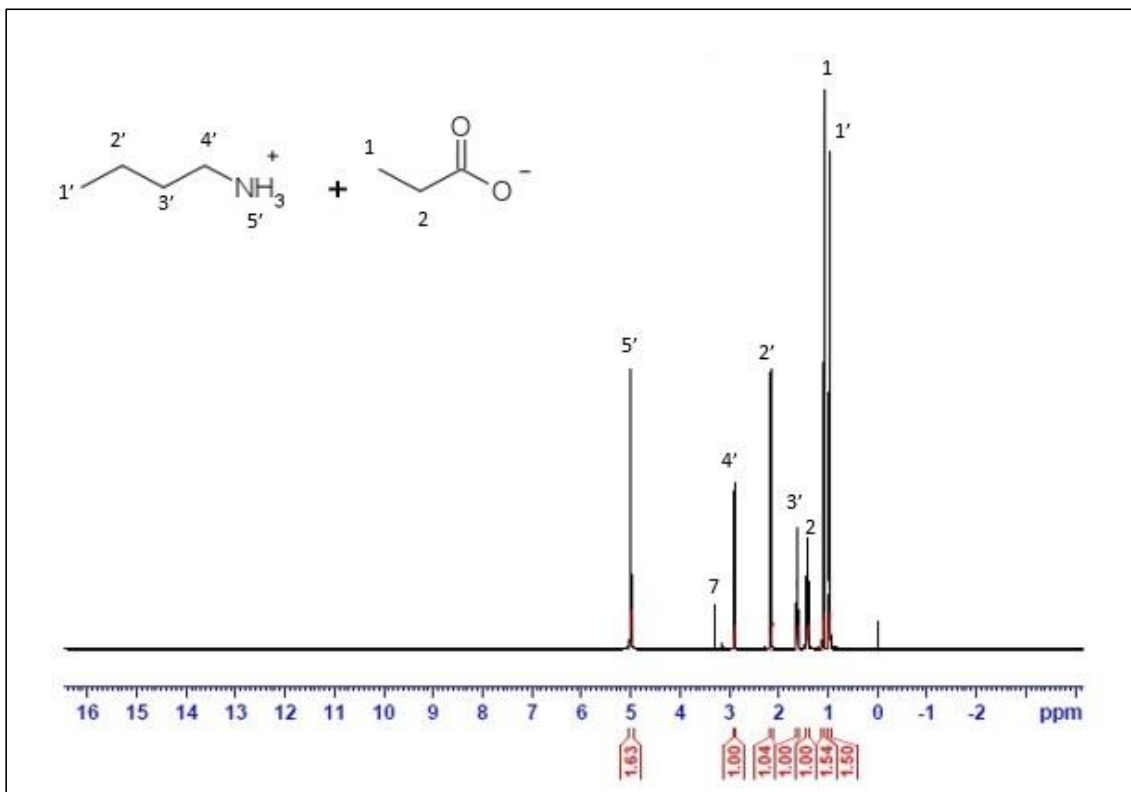
Anexo A 1: Espectro de RMN ^1H de Propionato de etil-2-hidroxietilamônio [E2HEA][PR].



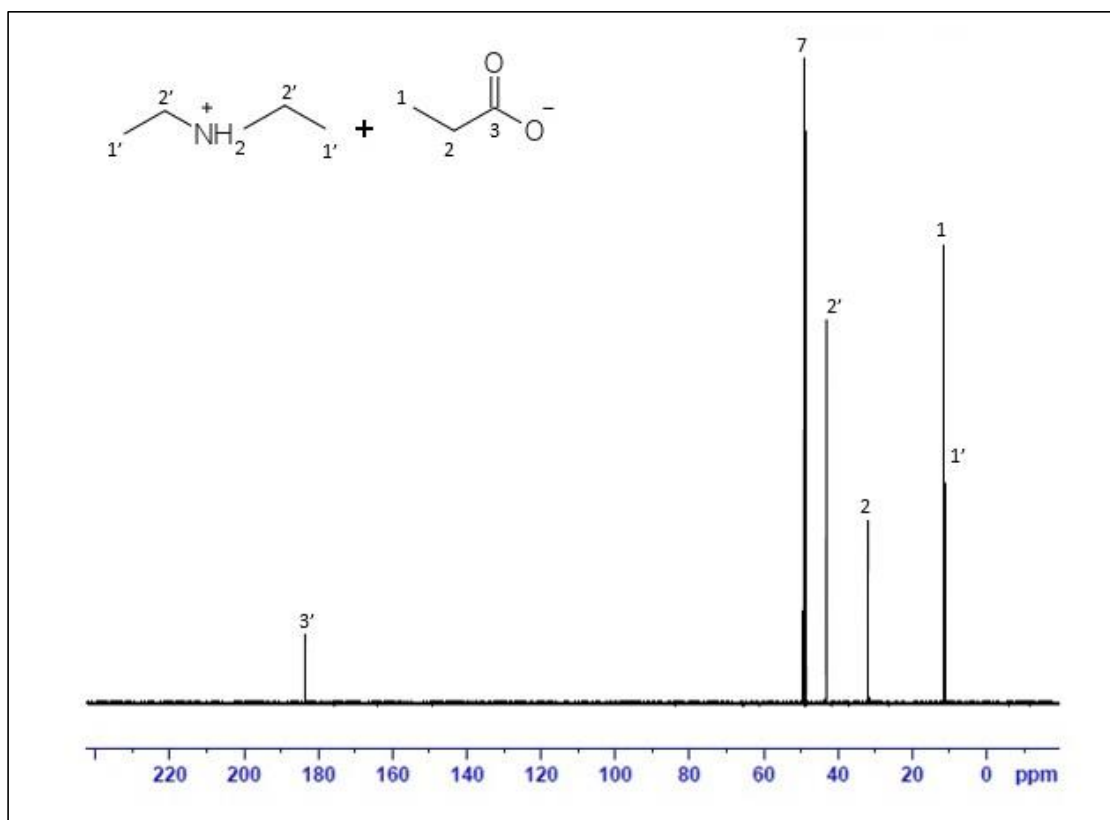
Anexo A 2: Espectro de RMN 1H de Propionato de Dietilamônio [DEA][PR].



Anexo A 3: Espectro de RMN 1H de Propionato de Butilamônio [BA][PR].

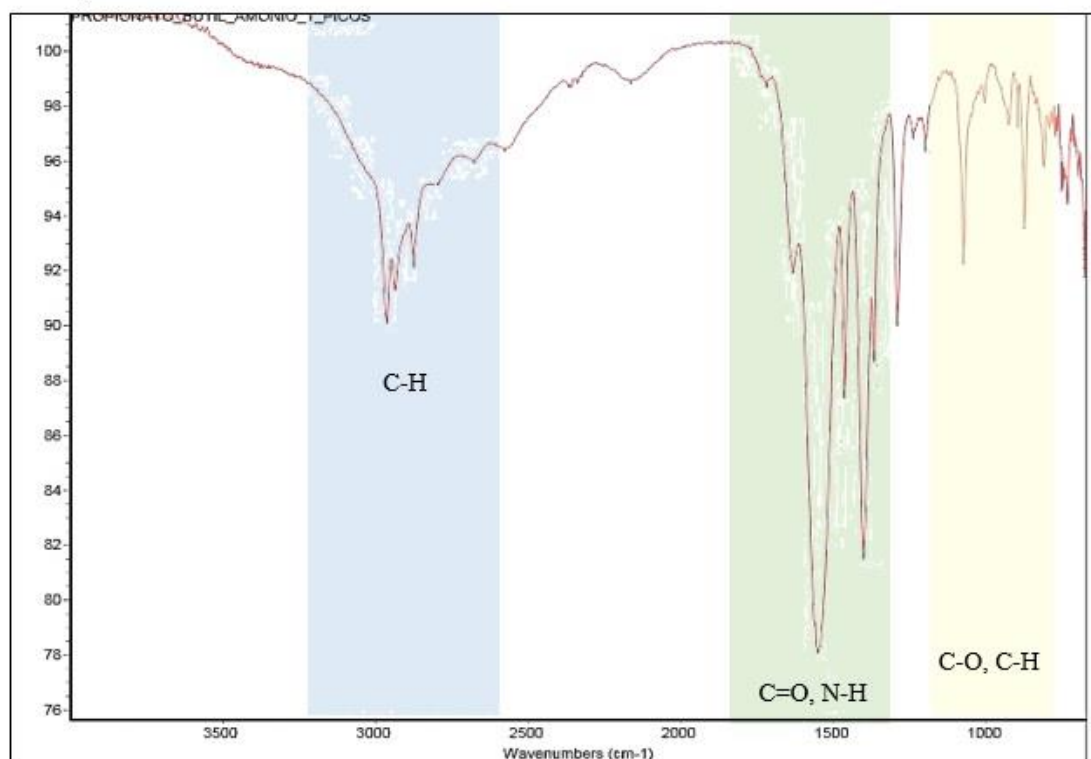


Anexo A 4: Espectro de RMN 13C de Propionato de Butilamônio [BA][PR].

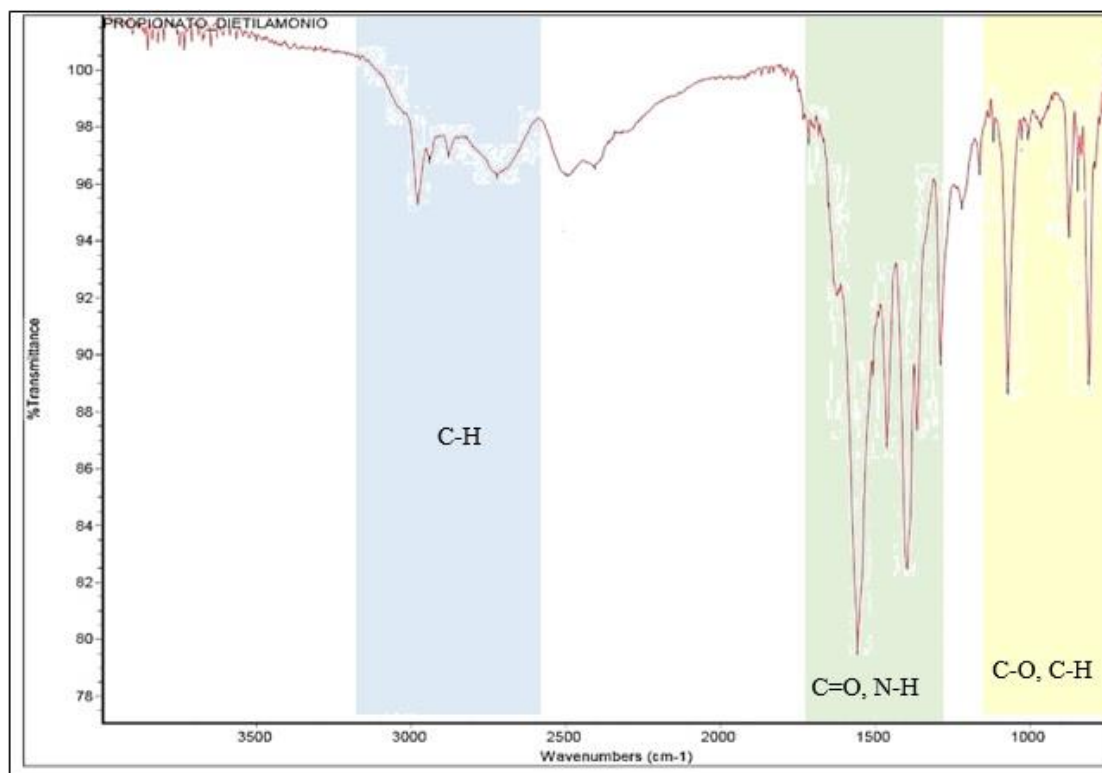


Anexo A 5: Espectro de RMN 13C de Propionato de Dietilamônio [DEA][PR].

Na figura anexo A6 e A7 são apresentados os espectros de FT-IR dos líquidos iônicos [BA][PR] e [DEA][PR], observar-se que as bandas demonstradas nos espectros apresentaram resultados similares. A tabela A1 demonstra resumidamente as principais bandas com seus respectivos grupos funcionais, vibrações características e número de onda.



Anexo A 6: Espectroscopia de infravermelho para o Propionato de Butilamônio [BA][PR].



Anexo A 7: Espectroscopia de infravermelho para o Propionato de dietilamônio [DEA][PR]

Tabela A1: Análise de FT-IR dos líquidos iônicos.

Grupo funcional	Vibração característica	Absorção (cm ⁻¹)
CH₂	estiramento	2979
CH₂	estiramento	2942
C=O	estiramento	1630
N-H	deformação	1560
C-O	estiramento	1300
CH₂	deformação	1000