



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS TERNÁRIOS CONTENDO
LÍQUIDO IÔNICO (BUTIRATO DE 2-HIDROXIETILAMÔNIO) + ETANOL +
ACETATO (ACETATO DE BUTILA, ACETATO DE PENTILA E ACETATO
DE HEXILA) A 25°C**

Belém

2018

RENATA CRISTINA OLIVEIRA DE SOUZA

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS TERNÁRIOS CONTENDO
LÍQUIDO IÔNICO (BUTIRATO DE 2-HIDROXIETILAMÔNIO) + ETANOL +
ACETATO (ACETATO DE BUTILA, ACETATO DE PENTILA E ACETATO
DE HEXILA) A 25°C**

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
da Universidade Federal do Pará
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra.
Geormenny Rocha dos Santos

Co-orientadora: Profa. Dra.
Roberta Ceriani

Belém

2018



Universidade Federal de Pará
Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Renata Cristina Oliveira de Souza e aprovada em 15 de março de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Geormenny Rocha dos Santos - Orientadora
PPGEQ/ITEC/UFPA

Profa. Dra. Roberta Ceriani – Co-orientadora
PPGEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior – Membro interno
PPGEQ/ITEC/UFPA

Profa. Dra. Luiza Helena Meller da Silva – Membro externo
PPGCTA/ITEC/UFPA

Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PPGEQ/ITEC/UFPA

Data de aprovação: Belém, de de 2018

Rua Augusto Corrêa, 01 - Guamá. CEP 66075-110. Caixa postal 479. Belém - Pará –
Brasil

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permanecer sempre a meu lado, dando-me força, esperança e paz em todos os momentos.

A minha mãe Sra. Benedita Souza e meu pai Sr. José Souza pelo incansável apoio, sendo sempre um exemplo a serem seguidos, que guiam meu caminho durante todos os anos de estudo.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Geormenny Rocha dos Santos e a minha co orientadora Prof^a Dr^a Roberta Ceriani pela confiança e dedicação depositada em mim durante a elaboração deste trabalho, e pela compreensão e apoio durante todos os momentos.

A Prof^a Dr^a Rafaela Rocha Pinto, por toda ajuda e dedicação durante os procedimentos experimentais da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, minha eterna gratidão pela presteza e paciência em me auxiliar durante todas as etapas do curso de Mestrado.

Aos meus amigos, Tatiana Santos, Aline Medeiros, Kelly Oliveira, Manoella Vasconcelos, Vanessa Amaral e Jocelyn Alencar pelo apoio e compreensão em todos os momentos e pela amizade inquestionável que aumenta a cada ano.

A minhas amigas de curso Anny Rodrigues, Ana Carolina, Brenda Honorato, Camila Dias, Creuza Silva e Letícia Santos. Muito obrigada por todo o apoio, pelos momentos de felicidades que compartilhamos, pelo carinho, lealdade e companheirismo.

A UFPA e UNICAMP, instituições educacionais que me receberam e muito colaboraram, através de seus membros e instalações, para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização desta pesquisa.

RESUMO

Líquidos iônicos (LIs) são sais líquidos a temperatura ambiente que podem ser utilizados como substitutos dos compostos orgânicos voláteis como uma opção de solvente de menor impacto ambiental, por conta, principalmente, da sua baixa pressão de vapor. Neste contexto, dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de três sistemas ternários contendo butirato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAB) + etanol + éster (acetato de butila ou acetato de pentila ou acetato de hexila) foram determinados para a temperatura $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica, para avaliar a influência do aumento da cadeia do diluente (éster) na solubilidade do sistema e para possível aplicação do 2-HEAB em um processo de extração e desidratação de etanol. O LI 2-HEAB foi sintetizado em laboratório e a comprovação da eficácia da síntese com a formação dos sais líquidos se deu pelas análises de estruturas pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e de ressonância magnética nuclear (RMN). Os dados de equilíbrio líquido – líquido foram obtidos pela técnica de cloud point e pelo método gravimétrico. Para verificar a qualidade dos dados experimentais foram utilizadas as correlações de Hand e Othmer e Tobias, e a média dos coeficientes de determinação apresentados foram de, respectivamente, 0,99 e 0,96. A partição do soluto (etanol) no solvente (2-HEAB) foi avaliada pelo coeficiente de distribuição para cada sistema nos diferentes diluentes estudados (ésteres) comprovando a seletividade do 2-HEAB pelo etanol. Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL) foram correlacionados utilizando-se os modelos Nonrandom Two-Liquid (NRTL) e UNiversal QUAsiChemical (UNIQUAC) para os coeficientes de atividade. E os resultados indicaram que os modelos foram capazes de descrever os dados de equilíbrio, produzindo desvios médios globais na composição inferiores à 0,97%, para ambos os modelos.

Palavras-chave: líquido iônico, equilíbrio líquido-líquido, ésteres de acetato, NRTL, UNIQUAC

ABSTRACT

Ionic liquids (Lis) are liquid salts at room temperature that can be used as substitutes for volatile organic compounds as a solvent option with a lower environmental impact, mainly because of their low vapor pressure. In this context, liquid-liquid equilibrium (ELL) experimental data of three ternary systems containing 2-hydroxyethylammonium butyrate (2-HEAB) + ethanol + ester (butyl acetate or pentyl acetate or hexyl acetate) were determined for the temperature $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ with $u(T) = 0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ and atmospheric pressure to evaluate the behavior and solvation power of the 2-HEAB ionic liquid in a liquid-liquid extraction separation process. It was also investigated the influence of the carbonic chain of the diluent (ester) on the solubility of the system and, consequently, on the extraction process. The LI 2-HEAB was synthesized in the laboratory and the efficiency of the synthesis with the formation of the liquid salts was verified by the analysis of structures by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR). To verify the quality of the experimental data the correlations of Hand and Othmer and Tobias were used, and the average of the coefficients of determination presented were, respectively, 0.99 and 0.96. The solvent partition (ethanol) in the solvent (2-HEAB) was evaluated by the distribution coefficient for each system in the different diluents studied (esters) proving the selectivity of 2-HEAB by ethanol. The liquid-liquid balance (ELL) experimental data were correlated using the Nonrandom Two-Liquid (NRTL) and UNiversal QUAsiChemical (UNIQUAC) models for the activity coefficients. The calculated data showed good agreement with the experimental results, producing global mean deviations in the composition inferior to 0,97%, for both models.

Keywords: ionic liquid, liquid-liquid balance, acetate esters, NRTL, UNIQUAC

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estrutura dos compostos utilizados na síntese do LI e do 2-HEAB.....	24
Tabela 2.2 – Estudos de ELL envolvendo líquidos iônicos.....	37
Tabela 3.1 -Reagentes utilizados neste estudo.....	50
Tabela 3.2 -Descrição dos equipamentos das análises de FTIR e RMN.....	52
Tabela 3.3 -Parâmetros de volume (r_i) e área superficial (q_i) moleculares	61
Tabela 4.1 – Características da frequência de absorção dos grupos funcionais em análise de FTIR dos líquidos iônicos.....	65
Tabela 4.2 – RMN-1H com deslocamentos químicos (ppm) dos componentes do 2-HEAB a 25 °C.....	66
Tabela 4.3 -RMN-13C com deslocamentos químicos (ppm) dos componentes do 2-HEAB a 25 °C.....	67
Tabela 4.4 -Dados das curvas binodais: fração mássica (w), dos sistemas Líquido Iônico (1) + Acetato de Butila (2) ou Acetato de Pentila (3) ou Acetato de Hexila (4) + Etanol (5) a $T = 25^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica.....	69
Tabela 4.5 – Parâmetros das equações das curvas binodais, seus desvios-padrões (DP) e coeficientes de determinação (R^2).....	70
Tabela 4.6 – Dados de ELL (frações mássicas w e coeficiente de distribuição k_d) para os sistemas etanol (1), éster [acetato de butila (2) ou acetato de pentila (3) ou acetato de hexila (4)] e 2-HEAB (5), a $T = 25^\circ\text{C}$ e sob pressão atmosférica.....	73
Tabela 4.7 -Parâmetros das equações da curva binodal, seus desvios-padrões (DP) e coeficientes de determinação (R^2).....	74
Tabela 4.8 -Parâmetros do modelo NRTL para Etanol (1), [Acetato de Butila (2) ou Acetato de Pentila (3), ou Acetato de Hexila (4)] e 2-HEAB (5).....	75
Tabela 4.9 -Parâmetros do modelo UNIQUAC para Etanol (1), [Acetato de Butila (2) ou Acetato de Pentila (3), ou Acetato de Hexila (4)] e 2-HEAB (5).....	75
Tabela 4.10 -Desvios globais da composição para os modelos NRTL e UNIQUAC para Etanol (1), [Acetato de Butila (2) ou Acetato de Pentila (3), ou Acetato de Hexila (4)] e 2-HEAB (5).....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação de metátese de sais de piridínio.....	19
Figura 2.2 – Sistema fechado com 2 fases.....	29
Figura 2.3 – Diagrama de equilíbrio do tipo I líquido-líquido ternário.....	34
Figura 2.4 – Extração líquido-líquido.....	39
Figura 2.5 – Distribuição gaussiana e distribuição-t com quatro graus de liberdade ('unidade' denota unidade arbitrária).....	43
Figura 2.6 – Distribuição de probabilidade retangular com limites – 0,1 unidade e 0,1 unidade ('unidade' denota unidade arbitrária).....	44
Figura 3.1 – Esquema de síntese do 2-HEAB 1) agitador magnético 2) banho de gelo 3) balão de fundo chato com duas vias 4) funil 5) condensador 6) banho termostático.....	51
Figura 3.2 – Esquema da desidratação dos líquidos iônicos próticos 1) bomba a vácuo 2) kitassato 3) agitador magnético 4) trompa de vácuo.....	52
Figura 3.3 – a) Procedimento de determinação dos pontos de névoa b) Vista lateral da célula de equilíbrio.....	54
Figura 3.4 – Fluxograma do processo de quantificação de fases.....	56
Figura 4.1 - Líquido iônico 2-HEAB.....	63
Figura 4.2 - Espectro de FT-IR do LI 2-HEAB e indicações dos principais picos presentes.....	64
Figura 4.3 - RMN de Hidrogênio 2-HEAB.....	66
Figura 4.4 - RMN de Carbono 2-HEAB.....	67
Figura 4.5 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: Etanol (1) + Acetato de Propila + 2-HEAB (5) a 25 °C e pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (x) curva binodal da literatura; ($\overset{-}{\circ}$) linhas de amarração experimental; (- - ■) linhas de amarração da literatura.....	68
Figura 4.6 - Curvas binodais em fração mássica para os sistemas em estudo:(*) 2-HEAB + etanol + acetato de butila; (x) 2-HEAB + etanol + acetato de pentila; (+) 2-HEAB + etanol + acetato de hexila à T = 298,15 K com u (T) = 0,05.....	71
Figura 4.7 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: Etanol (1) + Acetato de Butila (2) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo NRTL.....	76
Figura 4.8 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: Etanol (1) + Acetato de Butila (2) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo UNIQUAC.....	77

- Figura 4.9 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: etanol (1) + acetato de pentila (3) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo NRTL..... 78
- Figura 4.10 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: etanol (1) + acetato de pentila (3) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo UNIQUAC. 79
- Figura 4.11 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: etanol (1) + acetato de hexila (4) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo NRTL..... 80
- Figura 4.12 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: etanol (1) + acetato de hexila (4) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo UNIQUAC..... 81

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 2.1.....	30
Equação 2.2.....	30
Equação 2.3.....	30
Equação 2.4.....	30
Equação 2.5.....	30
Equação 2.6.....	30
Equação 2.7.....	31
Equação 2.8.....	31
Equação 2.9.....	31
Equação 2.10.....	31
Equação 2.11.....	31
Equação 2.12.....	32
Equação 2.13.....	32
Equação 2.14.....	32
Equação 2.15.....	33
Equação 2.16.....	33
Equação 2.17.....	33
Equação 2.18.....	33
Equação 2.19.....	40
Equação 2.20.....	40
Equação 2.21.....	40
Equação 2.22.....	44
Equação 2.23.....	45
Equação 2.24.....	45
Equação 2.25.....	47
Equação 2.26.....	47
Equação 2.27.....	47
Equação 2.28.....	48
Equação 2.29.....	48
Equação 2.30.....	48
Equação 2.31.....	48

Equação 2.32.....	48
Equação 2.33.....	48
Equação 2.34.....	48
Equação 2.35.....	48
Equação 2.36.....	49
Equação 3.1.....	55
Equação 3.2.....	55
Equação 3.3.....	55
Equação 3.4.....	57
Equação 3.5.....	57
Equação 3.6.....	57
Equação 3.7.....	57
Equação 3.8.....	57
Equação 3.9.....	58
Equação 3.10.....	58
Equação 3.11.....	58
Equação 3.12.....	58
Equação 3.13.....	58
Equação 3.14.....	59
Equação 3.15.....	59
Equação 3.16.....	59
Equação 3.17.....	59
Equação 3.18.....	59
Equação 3.19.....	60
Equação 3.20.....	60
Equação 3.21.....	61
Equação 3.22.....	61
Equação 3.23.....	62
Equação 3.24.....	62

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. PROBLEMA E JUSTIFICATIVA.....	16
1.2. OBJETIVOS.....	17
1.2.1. Objetivo geral:	17
1.2.2. Objetivos específicos:.....	17
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1. LÍQUIDO IÔNICO	18
2.1.1. Uso de líquidos iônicos como solventes.....	22
2.1.2. Butirato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAB).....	24
2.2. DESIDRATAÇÃO	26
2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	26
2.3.1. Espectroscopia de infravermelho (FT-IR):.....	26
2.3.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)	27
2.3.3. Método Karl Fischer	27
2.4. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	28
2.4.1. Equilíbrio líquido-líquido (ELL)	32
2.4.2. Diagrama de Fases	33
2.4.3. Curva binodal.....	35
2.4.4. Métodos de quantificação de fases	35
2.4.5. Equilíbrio líquido-líquido envolvendo LIs	36
2.5. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	38
2.6. QUALIDADE DOS DADOS TERMODINÂMICOS	40
2.7. PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS	41
2.8. MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	45
2.8.1. Modelo NRTL (Non-Random, Two-Liquid).....	46
2.8.2. Modelo UNIQUAC (Universal Quase-Chemical).....	47

3. MATERIAIS E METODOS	50
3.1. REAGENTES	50
3.2. SÍNTESE	50
3.3. DESIDRATAÇÃO	51
3.4. CARACTERIZAÇÃO	52
3.5. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	53
3.5.1. Curva Binodal	53
3.5.2. Quantificação das fases	55
3.5.3. Coeficiente de distribuição (k_d)	57
3.6. QUALIDADE DOS DADOS TERMODINÂMICOS	57
3.7. PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS	58
3.8. MODELAGEM TERMODINÂMICA	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1. SÍNTESE	63
4.2. DESIDRATAÇÃO	63
4.3. CARACTERIZAÇÃO	63
4.3.1. FT-IR	63
4.3.2. RMN	65
4.4. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	68
4.4.1. Validação da Metodologia	68
4.4.2. Curva Binodal	69
4.4.3. Quantificação de Fases	72
4.4.4. Coeficiente de distribuição (K_d)	74
4.5. QUALIDADE DOS DADOS TERMODINÂMICOS	74
4.6. PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS	74
4.7. MODELAGEM TERMODINÂMICA	75
5. CONCLUSÃO	82

REFERÊNCIAS	83
APÊNDICES	91
APÊNDICE I.....	91

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o impacto ambiental de substâncias tem se tornado um aspecto importante para o desenvolvimento correto dos processos industriais. Atualmente, existem vários novos produtos químicos benéficos para o meio ambiente que podem substituir aqueles prejudiciais. Os líquidos iônicos (LIs), compostos de ânions e cátions de natureza hidrofóbica ou hidrofílica, são um bom exemplo desses produtos químicos. Esses compostos estão sendo explorados como solventes de baixo impacto ambiental devido à sua baixa pressão de vapor em comparação aos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), amplamente utilizados como solventes nas indústrias e em produtos químicos (ÁLVAREZ et al., 2010),

Além da baixa pressão de vapor, LIs possuem propriedades únicas, como alta estabilidade química e térmica, ininflamabilidade, alta capacidade de solvatação e baixo custo de síntese (ÁLVAREZ et al., 2010).

Os LI's podem ser classificados em dois tipos, apróticos (LI'sA) e próticos (LI'sP). Sendo este último, formados pela transferência de próton entre uma mistura equimolar de um ácido de Brønsted e de uma base de Brønsted, e tem se mostrado atrativos por possuírem um próton altamente permutável (IGLESIAS et al., 2010). Sua síntese é simples, de baixo custo e que gera um material de alta pureza, a exemplo do LI butirato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAB), obtido a partir de uma amina (etanolamina) e um ácido orgânico (ácido butanoico) (PINTO, 2016).

Há uma variedade de estudos sobre LIs que comprovam sua eficiência em diversas aplicações. Dentre elas, está a capacidade que vários LIs possuem em dissolver uma ampla variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas (FREIRE et al, 2011) e de participar do pré tratamento de biomassa (DADI et al., 2006; LEE et al., 2009). Ademais, o interesse na utilização de LI's como solventes em processos de extração tem sido crescente dada sua eficiência (PINTO, 2016), e estudos vem sendo realizados na área de equilíbrio de fases de misturas multicomponentes. A exemplo, tem-se os estudos de Álvarez (2010), que investigou a remoção de CO₂ de um efluente gasoso e a remoção de compostos sulfurosos do petróleo utilizando LI como solvente no processo de separação; e o trabalho de Kubisa (2004) que avaliou as aplicações de LIs como solventes em processos de polimerização.

Portanto, é notória a importância do estudo de LIs, por razões ecológicas, econômicas e por sua eficiência, a fim de conhecer as diversas aplicações possíveis dos LIs, com atenção àqueles referentes a possibilidade de serem boas opções de substituição dos COVs em processos de extração.

1.1. PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

Uma das preocupações científicas atuais é encontrar substitutos viáveis aos COVs, compostos de alta pressão de vapor. Devido às emissões intensas e descontroladas destes compostos, cidades grandes de países populosos como a China, atualmente, sofrem de poluição fotoquímica severa (LYU et al., 2016), possuindo assim, uma quantidade elevada de compostos tóxicos em sua atmosfera. Fato que afeta diretamente a saúde da população mundial, pois vários COVs presentes na atmosfera são conhecidos ou suspeitos de serem cancerígenos, enquanto outros podem afetar o sistema imunológico, o sistema nervoso central (cérebro), fígado e rins (WU et al., 2012). Além do prejuízo ambiental, COVs também são de difícil manuseio, pois são tipicamente perigosos, explosivos, inflamáveis e tóxicos (LIAO et al., 2013).

Portanto, torna-se evidente a necessidade de estudos que avaliem possíveis alternativas de substituição dos COVs, em processos de extração que causem menos impactos ambientais e ofereçam menos riscos de manipulação. Dentre essas alternativas, LIs têm se mostrado uma ótima opção, pois são pouco voláteis nas CNTP, não são inflamáveis e sua síntese é simples e barata.

Na literatura, há uma escassez de estudos que avaliem a capacidade de líquidos iônicos em processos de extração. Neste trabalho, o LI 2-HEAB foi selecionado pelo levantamento promissor de informações sobre este LI na literatura, evidenciando sua possível capacidade de extração, e pela escassez de estudos sobre o 2-HEAB (PINTO, 2016; RENON e MATTEDI; AZNAR, 2013), em específico em processos de extração líquido-líquido.

Neste contexto, este trabalho visa determinar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários constituídos por etanol + éster + líquido iônico prótico, que podem auxiliar na elaboração e otimização de processos de extração e purificação de etanol, como por exemplo em processos de purificação de biodiesel.

Además, foi realizada a modelagem termodinâmica, visto que após obteno de modelos adequados, a representao de tais sistemas viabiliza a predio de dados de equilíbrio de outros sistemas de interesse semelhantes aos estudados e até mesmo predizer dados que não foram coletados, minimizando assim custos operacionais.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral:

- Estudar os dados do equilíbrio líquido-líquido de três sistemas ternários contendo etanol + (acetato de butila, ou acetato de pentila, ou acetato de hexila) + LI 2-HEAB a 25 °C e pressão ambiente, a fim de verificar a possibilidade da remoo do etanol via extrao líquido-líquido diluído em uma soluço de ster.

1.2.2. Objetivos específicos:

- Determinar a curva de solubilidade dos três sistemas propostos e correlacionar matematicamente as informaçoes das fraoes mássicas de cada soluto com as fraoes mássicas do solvente (ou do diluente) para posterior utilizao na quantificao das fases em equilíbrio nas linhas de amarrao;
- Estudar o efeito do aumento da cadeia do éster sobre a partio do líquido iônico 2-HEAB em sistemas do tipo líquido iônico prtico + éster + etanol  T = 25°C sob pressão atmosférica;
- Avaliar a capacidade dos modelos NRTL e UNIQUAC em descrever o comportamento de fase dos sistemas estudados.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. LÍQUIDO IÔNICO

Líquidos iônicos (LI's) são uma classe diferente de substâncias líquidas a temperatura ambiente que, ao contrário dos líquidos moleculares, são constituídos por íons. Esses sais são compostos por íons de grandes dimensões, que não formam uma rede cristalina bem definida, e assim permanecem líquidos à temperatura ambiente. Apresentam uma fraca interação interiônica, a qual resulta em uma baixa energia do retículo cristalino e baixa temperatura de fusão, o que os difere dos sais comuns. Partindo deste princípio, qualquer composto que apresente uma estrutura cristalina iônica-covalente que esteja em estado líquido, poderia ser considerado um líquido iônico, porém, há um consenso de que o termo “líquido iônico” se refere apenas a compostos iônicos que apresentam ponto de fusão abaixo de 100 °C (KOEL, 2005).

Líquidos iônicos podem ser classificados em dois tipos: líquidos iônicos apróticos (LIAs) e líquidos iônicos próticos (LIPs).

- i. Líquidos iônicos apróticos: LIAs são preparados pela reação de metátese de um sal de halóide. Em geral esta reação pode formar líquidos iônicos miscíveis ou imiscíveis em água, esta informação deve ser conhecida durante a síntese, pois a reação de metátese pode gerar sub-produtos, sendo necessário uma etapa adicional de lavagem do líquido iônico. Se o produto for imiscível em água e o sub-produto residual for ácido livre a lavagem pode ser feita com água (PINTO, 2016).

Líquidos iônicos apróticos possuem algumas desvantagens por conta da sua baixa resistência a fotodegradação e sua baixa biodegradabilidade, transformando-os em poluentes persistentes que atravessam sistemas de tratamentos clássicos em águas materiais, além do alto custo de síntese (ALVAREZ et al., 2010).

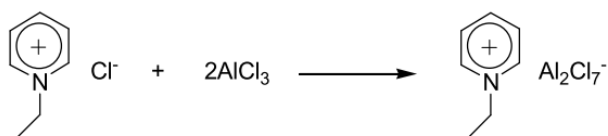
- ii. Líquidos iônicos próticos: LIPs são originados pela transferência de um próton de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted (geralmente, uma amina). Este processo é reversível se a energia que é exigida para o salto do próton de um nível energético para outro é pequena, neste caso, o líquido formado tem condutividade baixa e alta pressão de vapor. Propriedades boas de um LI são

conseguidas quando o próton permanece em grande parte no cátion devido à larga lacuna de energia associada à recuperação do ácido puro e base (STRACKE, 2008). Uma das melhores características dos LIPs é a presença de um próton altamente permutável, alternando o ânion ou o cátion com diferentes cadeias de alquilos (ÁLVAREZ et al., 2010).

Há um grande número de LI's encontrados atualmente na literatura, e essa diversidade, assim como a variabilidade de suas aplicações, é devido à grande variedade de cátions, que geralmente possuem grande simetria, como etanolamina, sulfônio, fosfônio, imidazólio e piridina (CASSOL, 2007). A adaptação das propriedades dos LI's por combinação de ânions e cátions permite controlar a formação e o designer de diferentes processos pela manipulação da polaridade, permitindo a síntese de produtos com propriedades únicas, como baixa volatilidade, ininflamabilidade, alta estabilidade térmica e alta capacidade de solvatação. Com o benefício de permanecerem líquidos até uma temperatura de 100°C, LI's possuem um grande controle cinético e fácil separação de moléculas orgânicas por destilação sem perda de produto (ÁLVAREZ et al., 2010; SANTOS et al., 2017).

Sais fundidos a temperatura ambiente não são substâncias novas. A exemplo dos LI's mais antigos tem-se os sais de piridínio resultante da mistura entre cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, como apresentado na Figura 2.1, conhecido no final da década de 40, e o nitrato de etilamônio [C₂H₅NH₃] + [NO₃], com ponto de fusão 12 ° C, descoberto em 1914 (HURLEY; WIER, 1951; RANKE et al., 2009).

Figura 2. 1 - Reação de metátese de sais de piridínio



O interesse pelo estudo de LIs se intensificou a partir do início dos anos 90 como resultado de diversos estudos que mostraram que as possibilidades de aplicações dos líquidos iônicos são numerosas e em diversas áreas, tais como: química sintética (DUPONT; CONSORTI; SPENCER, 2000; WELTON, 1999), catálise (organometálica) (WELTON, 1999; DUPONT; SOUZA; SUAREZ, 2002), nanopartículas de metais de transição (WELTON, 2004), ciências dos materiais (DUPONT; CONSORTI; SPENCER,

2000) e extração e processos de separação (DUPONT; CONSORTI; SPENCER, 2000; ABRAHAM et al., 2003).

No início da década de noventa, foi realizado o estudo do sistema ternário LI cloreto de 1-n-butil-3metilimidazólio (BMIM.Cl) + tricloreto de alumínio + halogeneto de alquilalumínio, a fim de avaliar sua qualidade como solvente para a dimerização catalítica de olefinas em meio bifásico, utilizando catalisadores de níquel. Excelentes resultados foram verificados quanto à atividade e seletividade dos sistemas e quanto à fácil separação entre a fase orgânica, na qual encontram-se os produtos, e a fase iônica, a qual retém os catalisadores em uma proporção superior a 98% (CHAUVIN; EINLOFT; OLIVIER, 1995).

Em 2013, Riberio e colaboradores propuseram a substituição da água utilizada como solvente em um processo de tingimento de tecido por 4 LIs de base dietilamônio (DEA). Como resultado do estudo, verificou-se que foi possível realizar o tingimento têxtil utilizando apenas corante ácido e LI, sem utilização de demais produtos químicos e reagentes, com a vantagem da eliminação total do uso da água durante o processo de tingimento do tecido. Apresentando, assim, vantagens ambientais e econômicas por conta da redução dos tratamentos de efluentes têxteis necessários para sua eliminação no meio ambiente.

As vantagens na utilização de LIs em processos atraíram o setor industrial e em 2003, a empresa BASF anunciou o processo BASIL (Biphasic Acid Scavenging Using Ionic Liquids), primeiro processo industrial patenteado com o uso de líquido iônico (MAASE; MASSONNE, 2005). Com base neste processo, BASF e colaboradores se uniram para desenvolver aplicações adicionais que utilizam líquidos iônicos como eletrólitos. E em 2009, O'mera propôs um novo campo de aplicação ao portfólio da BASF ao acrescentar um processo para a eletrodeposição de alumínio.

Um dos impulsionadores das pesquisas sobre líquidos iônicos é o benefício da substituição dos solventes industriais tradicionais, a maioria dos quais são compostos orgânicos voláteis (COV), por líquidos iônicos não voláteis. Evitando assim, a emissão dos COVs, uma fonte importante de poluição ambiental (ROGERS, 2003). Segundo Bertoti e colaboradores (2009), líquidos iônicos são materiais promissores para serem utilizados como solventes, pois através do estudo de sua estrutura e conhecimento de suas

propriedades pode se desenvolver materiais que sejam ajustáveis às condições de trabalho e às necessidades requeridas.

Quando se refere a estratégias utilizadas para evitar o uso de solventes orgânicos convencionais, os LIs estão presente entre as 4 principais, que são: (i) não utilização de solventes, com em processos de catálise heterogênea, opção central para a indústria petroquímica; (ii) uso da água como solvente, porém muitos compostos orgânicos são de difícil dissociação em meio aquoso e o tratamento e descarte correto de fluxos aquosos contaminados é oneroso. (iii) uso de fluidos supercríticos que têm propriedades semelhantes a gás e líquido e são solventes altamente versáteis para síntese química, e (iv) Líquidos iônicos que juntamente com as demais opções alternativas de solventes oferecem uma variedade de opções para os industriais que procuram minimizar o impacto ambiental de seus processos químicos (ROGERS, 2003).

Perante as demais opções para substituição dos COVs, os LIs possuem as seguintes vantagens:

- i. São solventes excepcionalmente bons para uma ampla gama de materiais inorgânicos, orgânicos e poliméricos. Alta solubilidade implica pequenos volumes de reator.
- ii. Baixa pressão de vapor.
- iii. A sua sensibilidade à água não restringe suas aplicações industriais;
- iv. Em sua maioria, são termicamente estáveis até 100 °C.
- v. São relativamente baratos e fáceis de preparar.

Do ponto de vista químico, que conceitua um solvente “verde” ou “amigo” do meio ambiente como aquele que tem baixa pressão de vapor, LIs podem ser enquadrados nesta categoria. Porém, deve haver muita cautela ao se denominar um LI como substância intrinsecamente "verde", pois alguns são extremamente tóxicos, mas podem ser projetados para serem ambientalmente benignos, com grandes benefícios potenciais para a química sustentável (FREEMANTLE, 1998)

Neste contexto de favorecimento ambiental, é necessário que durante o processo de solvatação haja a preferência pelo uso de solventes que apresentem baixa volatilidade, estabilidade química e térmica, fácil reciclagem e simples manipulação (FONSECA, 2005).

2.1.1. Uso de líquidos iônicos como solventes

i. Baixa volatilidade

A volatilidade de uma substância está relacionada com a pressão exercida por um vapor quando está em equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem, ou seja, quanto maior for a sua pressão de vapor, mais volátil será o líquido (HIMMELBLAU, 2006). Assim, solventes com alta pressão de vapor, como os COVs, amplamente utilizados como solventes nas indústrias e em produtos químicos (ÁLVAREZ et al., 2010), ao entrarem na atmosfera reagem com óxidos de nitrogênio (NOx) na presença de luz solar causando poluição fotoquímica por conta da elevada concentração de O₃ (LYU et al., 2016).

A pressão de vapor de líquidos iônicos é baixa, portanto, contribuem pouco com a emissão de COV para a atmosfera, dessa forma podem ser considerados uma boa opção como substituto dos solventes voláteis (ROGERS, 2003). E assim, a volatilidade dos LIs pode ser considerada insignificante (MIRJAFARI et al., 2012), sendo esta uma das suas maiores vantagens, pois assim há a redução dos riscos de explosões pela distribuição aérea de seus vapores. Esta característica os mostra com uma grande vantagem frente aos compostos orgânicos voláteis (COV) (PINTO, 2016).

ii. Estabilidade química e térmica

São diversos os estudos que apontam a estabilidade térmica e, principalmente, química do LIs (ALVAREZ et al., 2010; ALVAREZ et al., 2011; SANTOS et al., 2017; IGLESIAS et al., 2010; ROGERS, 2003; KOEL, 2005).

Líquidos iônicos têm a vantagem de possuírem maior estabilidade eletroquímica do que a água, oferecendo assim a possibilidade de tensões de atuação mais altas para materiais controlados eletricamente (KOEL, 2005). A exemplo, tem-se o estudo que avaliou o LI [EMIm][N(Tf)₂] usado como eletrólito para atuadores eletromecânicos com base em polipirrole e concluíram que o desempenho do atuador em eletrólitos de LIs é significativamente melhor do que o dos eletrólitos orgânicos e aquosos tradicionais (ANDERSON; ARMSTRONG, 2003).

A influência da estabilidade química dos LIs na sua capacidade de extração também foi avaliada em estudos com o LI trifluorometanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio, onde foi verificado que o LI é um solvente viável para atuadores de polímero Nafion e sensores. Os resultados experimentais indicam que os transdutores Nafion solvatados com este LI melhoraram sua estabilidade quando operados no ar em comparação com os mesmos materiais solvatados com água (BENNETT; LEO, 2004).

Uma das grandes vantagens dos LIs é ter a possibilidade de adaptações em sua estrutura. Deste modo, ainda que um LI não apresente algum aspecto favorável para sua utilização como solvente, este aspecto pode ser alterado, a exemplo, tem-se o estudo apresentado por J. Anderson e D. Armstrong (2003). Neste estudo foram estudados LIs a base de imidazolio, que em sua maioria sofrem de baixa estabilidade térmica e possuem comportamento de retenção desfavorável para algumas classes de moléculas. Assim, dois novos LIs foram projetados e sintetizados para superar essas desvantagens. Estes novos LIs, trifluorometanossulfonato de 1-benzil-3-metilimidazólio e trifluorometanossulfonato de 1-(4-metoxifenil)-3-metilimidazólio são baseados em cátions de imidazolium com ânions de trifluorometanossulfonato e apresentaram boa estabilidade térmica até 260°C (ANDERSON; ARMSTRONG, 2003).

iii. Reciclagem

Dependendo do processo, muitos líquidos iônicos podem ser reciclados e reutilizados (RENNER, 2001; VISSER et al. 2002). A vantagem de ser um material com baixa pressão de vapor fica ainda mais em evidência quando associado a um processo de reaproveitamento de resíduo, como é o caso da produção de álcool de segunda geração. Líquidos iônicos vêm sendo empregados como meio de pré-tratamento, realizado para facilitar a conversão de material lignocelulósico em açúcar redutor que pode ser subsequentemente convertido em bio-etanol por meio de processo de fermentação. Pré-tratamento com líquidos iônicos pode reduzir a cristalinidade da celulose e da hemicelulose e remover parcialmente a lignina sem gerar produtos de degradação, que são inibidores de enzimas ou microorganismos da fermentação (DADI et al., 2006; LEE et al., 2009).

A recuperação de ouro e prata do minério em LI foi relatada pela primeira vez em 2004. No estudo utilizou-se o líquido iônico [BMIm][HSO₄] adicionado a sulfato de ferro (III) e tioureia. A extração seletiva de ouro (> 85%) e prata (> 60%) a partir de minério em pó foi alcançada a temperatura ambiente em 50 h., com outros metais de baixo valor presentes no minério extraídos apenas em percentagens baixas. Ao final do processo foi possível reciclar o LI por extração seletiva do ouro e prata em carvão ativado e garantir sua reutilização em pelo menos quatro tratamentos sucessivos sem perda de eficiência ou degradação (WHITEHEAD; LAWRENCE; MCCLUSKEY, 2004).

iv. Manipulação

Líquidos iônicos podem ser tóxicos depois de sintetizados ou são gerados a partir de reagentes tóxicos, portanto a manipulação de alguns LIs pode requerer cuidados adicionais dependendo da sua toxicidade (PINTO, 2016).

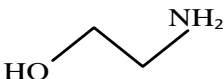
Quanto a facilidade de manuseio durante o processo de síntese de líquidos iônicos próticos, sua preparação, mesmo em grandes quantidades, não apresenta dificuldades inclusive durante o armazenamento do produto final, sendo o LI de pureza satisfatória (>95% em massa), a maioria dos líquidos iônicos pode ser armazenado sem decomposição por longos períodos, embora alguns sejam relativamente higroscópicos (ÁLVAREZ et al., 2010; SANTOS et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2016).

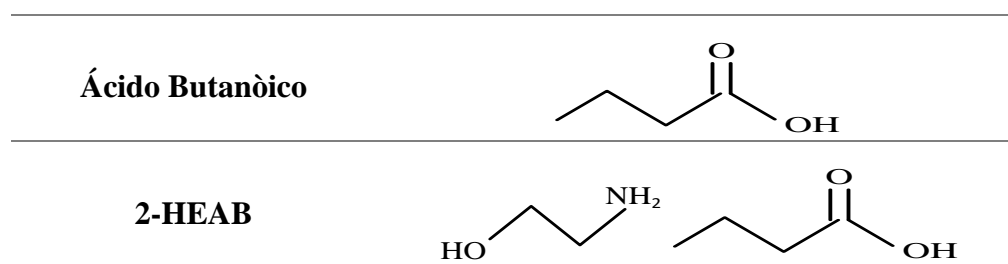
2.1.2. Butirato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAB)

A reação de síntese do 2-HEAB é uma reação de neutralização, que ocorre entre o ácido butanóico, com a liberação do cátion H⁺, e a base etanolamina, com a liberação do ânion OH⁻. Esse tipo de reação é sempre exotérmico, pois ocorre a liberação de calor para o ambiente, visto que parte da energia dos íons é utilizada para formar as ligações.

Na Tabelas 2.1, é apresentado a estrutura do líquido iônico estudado.

Tabela 2. 1 – Estrutura dos compostos utilizados na síntese do LI e do 2-HEAB

Composto	Estrutura
Etanolamina	



Pelo fato dos reagentes utilizados na síntese do 2-HEAB serem voláteis, com diferentes pressões de vapor, qualquer evaporação do reagente ou produto durante a reação pode alterar a composição do LI. Portanto, um condensador deve ser acoplado ao reator e mantido a temperaturas inferiores a 10 °C durante toda a reação para garantir a eficiência da condensação de qualquer vapor dos reagentes que possa ser perdido pela evaporação.

Segundo, Pinto (2016) reações a altas temperaturas de aminas primárias, como a etanolamina, e secundárias com alguns ácidos, podem produzir a desidratação do sal até a amida correspondente, e sendo a reação de síntese do 2-HEAB exotérmica, durante a síntese é necessário que haja o controle da temperatura da reação para que possa garantir a formação do líquido iônico, e não de uma amida.

Estudos fornecidos na literatura indicam que o LI 2-HEAB tem potencial para atuar em diversas aplicações. Amado-González et al (2017), estudou os coeficientes de atividade de NaCl na mistura (2-HEAB + H₂O) por medidas de potencial celular a 25°C e seus resultados indicaram que o uso do LI 2-HEAB pode ser promissor em processos de dessalinização de água. Estudos de Bolie colaboradores (2018) comprovaram através de experimentos de equilíbrio líquido-vapor, que o LI 2-HEAB é eficiente em quebrar a mistura azeotrópica formada por água e isopropanol.

Também há na literatura dados sobre o LI butirato de N-metil-2-hidroxiethylamônio (m-2-HEAB), que difere-se do 2-HEAB pela adição de um radical amino NH₂ em sua estrutura. Oliveira e colaboradores (2016) investigaram a eco(toxicidade) e a biodegradabilidade do m-2-HEAB, e foi observado um baixo perfil tóxico do LI em bactérias marinhas e baixa biodegradabilidade. Álvarez et al (2013), estudou a solubilidade do m-2-HEAB e comprovou que o LI m-2-HEAB apresenta total solubilidade em acetato de metila, acetato de etila e em acetato de propila nas temperaturas de 15; 30 e 35°C, respectivamente.

Embora escassas, as informações encontradas na literatura sobre o LI 2-HEAB, como sua capacidade de separar misturas azeotrópicas (BOLI; DIMOU; VOUTSAS, 2018), assim como a total solubilidade do m-2-HEAB em acetato de metila, em acetato de etila e em acetato de propila (ALVAREZ; MATTEDI; AZNAR, 2013), são indícios que já atestam a qualidade do 2-HEAB como solvente.

2.2. DESIDRATAÇÃO

Muitos dos LI's, especialmente os LIPs de sais de amônio, são fortemente higroscópicos e podem conter uma quantidade significativa de água, podendo estar na superfície do LI, ou em grandes cavidades dentro do composto (ÁLVAREZ, 2010).

Quando a síntese é realizada de forma correta com a formação do sal desejado, a única impureza presente no líquido iônico é a água produzida durante a síntese ou absorvida do ambiente. Visto que, as propriedades físicas dos líquidos iônicos podem ser influenciadas pelo teor de água, os LI devem ser desidratados antes de cada procedimento de análise para a retirada do excesso de água (DE OLIVEIRA, 2009).

Segundo a literatura, a desidratação de líquidos iônicos é feita em alto vácuo a temperatura ambiente ou levemente superior a esta durante várias horas (CARVALHO et al. 2009). Sendo necessário uma bomba de alto vácuo num sistema turbomolecular capaz de atingir a pressão de 1×10^{-4} Pa.

2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1. Espectroscopia de infravermelho (FT-IR):

A técnica de FT-IR é um tipo de espectroscopia de absorção, que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada, um interferograma é gerado e os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma (SKOOG, 2002).

Esta técnica possui algumas características importantes, como alta velocidade, alta resolução, alta sensibilidade e excelente precisão e exatidão em relação ao comprimento de onda. Os espectrômetros com a transformada de Fourier detectam todos os

comprimentos de onda ao mesmo tempo. Apresentam maior aproveitamento da potência luminosa do que os instrumentos dispersivos e conseqüentemente melhor precisão. Embora a computação da transformada de Fourier seja algo complexo, ela é facilmente realizada pelos computadores pessoais modernos de alta velocidade e baixo custo.

2.3.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de espectrometria capaz de determinar o número, a natureza e o ambiente que rodeia os hidrogênios e os carbonos de uma molécula. E a partir dessas informações, pode deduzir a composição química e a estrutura do esqueleto molecular dos constituintes químicos majoritários presentes na amostra (ISENGARD, 2001).

Na análise de RMN cada conjunto de prótons quimicamente equivalentes, ou seja, prótons no mesmo ambiente químico em um composto leva ao aparecimento de um sinal no seu espectro RMN-1H. E no espectro de RMN ¹³C o número de sinais reflete o número de diferentes tipos de carbono. O ponto de referência dos espectros está definido pelo sinal em zero ppm.

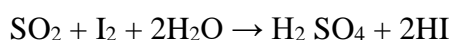
A combinação dos dados de FT-IR e RMN é, muitas vezes, suficiente para determinar completamente a estrutura de uma molécula desconhecida. Assim, diversos pesquisadores utilizam-se destas técnicas para comprovar a eficácia dos procedimentos de síntese de líquidos iônicos com a identificação das estruturas dos mesmos. Santos et al (2017) e Oliveira et al (2016) identificaram pelas técnicas de FT-IR e RMN a estrutura dos LIsm-2HEAA e m2HEAPr, respectivamente, assim como fizeram tantos outros autores, a exemplo de Iglesias et al (2010), Rocha, Costa e Aznar (2014) e Pinto, Matteddi e Arnar (2015) para diversos líquidos iônicos próticos.

2.3.3. Método Karl Fischer

O método Karl Fischer (KF) é uma técnica útil para a determinação da água a longo alcance, desde o nível percentual até rastrear quantidades a nível ppm, com precisão e reprodutibilidade (DECARO; RUEGG; A DEAGOSTINI, 2006). Pode ser utilizado como um método de referência para determinar o teor de água em produtos com uma composição complexa. Suas principais vantagens são referentes às medições realizadas

em poucos minutos, à pouca preparação necessária de amostra e a não perda de componentes em amostras voláteis (ISENGARD, 2001; GERGEN et al., 2006).

O método foi desenvolvido com base na reação de Bunsen, utilizada para a determinação do dióxido de enxofre em soluções aquosas:



Esta reação também pode ser usada para a determinação da água se o dióxido de enxofre estiver presente em excesso, assim os ácidos produzidos são neutralizados por uma base. E deste modo, foi estabelecido o reagente KF clássico como sendo uma solução de iodo e dióxido de enxofre numa mistura de piridina e metanol.

Ao longo dos anos, a formulação dos reagentes e os equipamentos Karl Fischer vêm recebendo inovações e melhorias, atualmente, há duas técnicas de determinação da quantidade de água pelo método KF: a titulação volumétrica KF e a análise coulométrica KF.

Na titulação volumétrica KF a solução de iodo é adicionada durante a titulação por uma bureta motorizada de pistão, esta técnica é adequada para amostras onde a água está presente como componente principal (100 ppm - 100%). Na análise coulométrica KF, o iodo é gerado por oxidação eletroquímica na célula, e é adequada para amostras onde a água está presente em ínfimas quantidades (1 ppm - 5%) (BRUTTEL, 2003).

2.4. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

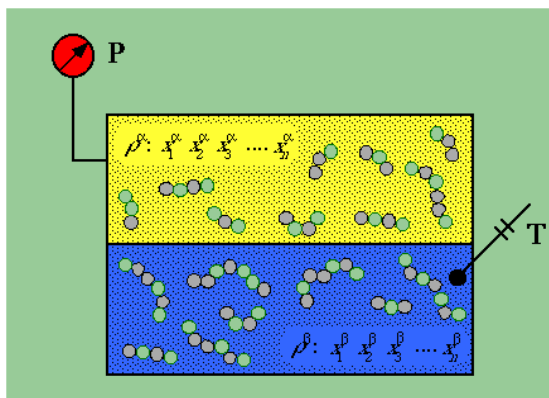
Segundo Treybal (1963), um sistema está em equilíbrio quando não há nenhuma possibilidade dele efetuar trabalho quando isolado do seu meio. Assim, há uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo.

No equilíbrio, não há força motriz que altere o estado termodinâmico do sistema, ou seja todas as forças motrizes que se opõem e que possam provocar alguma modificação no sistema estão equilibradas. Nessas condições, o sistema é considerado uniforme e não existem gradientes de temperatura, pressão e concentração ou velocidade, havendo, portanto, o equilíbrio térmico, o equilíbrio mecânico e o equilíbrio químico (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Ao atingir o equilíbrio estável, o sistema não se modifica espontaneamente, para afetar esse estado é necessário que ocorra interações com a vizinhança capaz de afetar o equilíbrio. Assim, sendo nulos todos os gradientes impostos ao sistema, o princípio de equilíbrio só é atingido em sistemas fechados, uma vez que em sistemas abertos massa flui para dentro e para fora através das fronteiras do sistema.

Para exemplificar a situação de equilíbrio, consideremos um sistema simples constituído por um único componente colocado em um reservatório fechado, apresentado na Figura 2.2. Neste sistema, há limites rígidos e é dividido em dois subsistemas (α e β), sendo os limites entre os subsistemas α e β móveis e permeáveis.

Figura 2. 2 – Sistema fechado com 2 fases



No sistema fechado, representado na Figura 2.2, não há influência das vizinhanças, portanto, temperatura e pressão permanecem constantes, caracterizando o equilíbrio térmico e o equilíbrio mecânico, nestas condições, as duas fases estão a uma mesma temperatura e pressão. Inicialmente, o sistema está em um estado de não-equilíbrio em relação à transferência de massa entre as fases e as reações químicas, porém visto que de acordo com a segunda lei da termodinâmica, sistemas se modificam em direção ao equilíbrio, conseqüentemente, as duas fases do sistema alcançarão o equilíbrio.

A totalidade da energia atrelada a um sistema termodinâmico disponível para execução de trabalho, a temperatura e pressão constante, é a energia livre de Gibbs, representada pela equação 2.1.

$$G = \left(\frac{dG}{dT}\right)_{p,n_\alpha,n_\beta} dT + \left(\frac{dG}{dP}\right)_{T,n_\alpha,n_\beta} dP + \left(\frac{dG}{dn_\alpha}\right)_{T,p,n_\beta} dn_\alpha + \left(\frac{dG}{dn_\beta}\right)_{T,p,n_\alpha} dn_\beta \quad (2.1)$$

Nas condições de temperatura e pressão constante, a força motriz que impulsiona a transferência de um constituinte de uma fase para a outra fase está relacionada com a natureza química, em particular relacionada ao potencial químico, grandeza termodinâmica não diretamente mensurável.

O potencial químico de uma substância, μ , é definido como a variação na energia livre de Gibbs em relação a quantidade de matéria, a pressão e temperatura constantes.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \quad (2.2)$$

Para substâncias puras o μ é a energia livre de Gibbs molar, à medida que a quantidade de material varia. Portanto, consideremos a mudança de estado associada com a transferência de dn moles da fase α para a fase β , enquanto temperatura e pressão permanecem constantes. Assim,

$$dn^\alpha = -dn^\beta \quad (2.3)$$

A função de Gibbs para cada sistema é dada em função de:

$$G = f(T, p, n^\alpha, n^\beta) \quad (2.4)$$

Onde n^α e n^β indicam o número de moles em cada subsistema.

A temperatura e pressão são constantes, sendo assim, no equilíbrio:

$$dG_{T,p} = 0 \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n^\alpha}\right)_{T,p,n^\beta} = \left(\frac{\partial G}{\partial n^\beta}\right)_{T,p,n^\alpha} \quad (2.6)$$

Isto é, quando fases diferentes de uma substância pura estão em equilíbrio, cada fase apresenta o mesmo valor de função de Gibbs por unidade de massa e a variação de energia livre de Gibbs é igual a zero (Eq. 2.4). Dessa forma, o equilíbrio químico é

estabelecido. E assim, o sistema apresentado na Figura 2.2, está em equilíbrio termodinâmico.

Quando o sistema envolve uma mistura, ou seja, um sistema de multicomponentes, o potencial químico é trabalhado de uma forma diferente de que é feita quando o sistema apresenta um componente puro. Pois, para sistemas com mais de um componente cada componente interage com os outros, o que afeta a energia total do sistema. Neste caso, é necessário rotular o potencial químico para especificar a qual componente se refere. Portanto, considerando que o exemplo citado seja constituído de 3 componentes (I, II e III) e 2 fases (α e β) estando a temperatura e pressão constantes, a função de Gibbs é trabalhada da seguinte forma:

Sabe-se que para sistemas fechados:

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.7)$$

O sistema possui 3 componentes e 2 fases a temperatura e pressão constante, portanto:

$$dG = \cancel{-SdT} + \cancel{VdP} + \sum_{i=\alpha}^{\beta} \sum_{i=I}^{III} \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

Sendo:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,p,n_i} \quad (2.9)$$

Dessa forma:

$$\sum_{i=\alpha}^{\beta} \sum_{i=I}^{III} \mu_i dn_i = 0 \quad (2.10)$$

Desenvolvimento:

$$\mu_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} \mu_i^{\beta} = 0 \quad (2.11)$$

De acordo com o balanço material, a diferencial do componente i na fase β é igual ao negativo da diferencial do componente i na fase α

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha = dn_i \quad (2.12)$$

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)dn_i = 0 \quad (2.13)$$

A diferencial do i não é nula, é infinitesimal, porém não-nula. Portanto, para a equação 2.13 ser verdadeira, o termo $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)$ deve ser zero. Assim, é apresentado na equação 2.14 o critério de equilíbrio químico para um sistema de multicomponentes, em que os potenciais químicos dos componentes são iguais em todas as fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.14)$$

Diante do exposto, se duas ou mais substâncias estão presentes em um sistema o equilíbrio termodinâmico será alcançado quando o sistema apresentar temperatura e pressão constante (equilíbrio térmico e mecânico) e quando os potenciais químicos dos componentes forem iguais em todas as fases.

Deve-se saber que a nível microscópico as condições não são estáticas. As moléculas que constituem uma fase em um dado instante não são as mesmas que em outro momento ocuparão a mesma fase, pois moléculas próximas da interface com velocidades suficientemente altas superam as forças superficiais e passam para a outra fase. Porém, a taxa média de passagem de moléculas é mesma nas duas direções do sistema.

2.4.1. Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

Quando a situação envolve dois ou mais líquidos, tem-se um sistema de equilíbrio líquido-líquido (ELL), e o critério de equilíbrio químico da equação 2.14 pode ser apresentado em termos de fugacidade (Eq. 2.15). Assim, para o ELL em um sistema com N espécies a temperatura e pressão constantes, em um sistema composto por duas fases (α, β), a fugacidade em solução (\hat{f}) do componente i é igual em todas as fases, e o critério de equilíbrio químico é escrito na forma:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.15)$$

Com a introdução dos coeficientes de atividade e a fração mássica do componente i :

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^\beta \quad (2.16)$$

No entanto se cada espécie pode existir como líquido na temperatura do sistema:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i \quad (2.17)$$

Consequentemente, a equação 2.16 resulta em:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.18)$$

Assim, o sistema é dividido em duas fases líquidas com composições diferentes. E estando as fases em equilíbrio termodinâmico, o fenômeno é um exemplo de equilíbrio líquido-líquido.

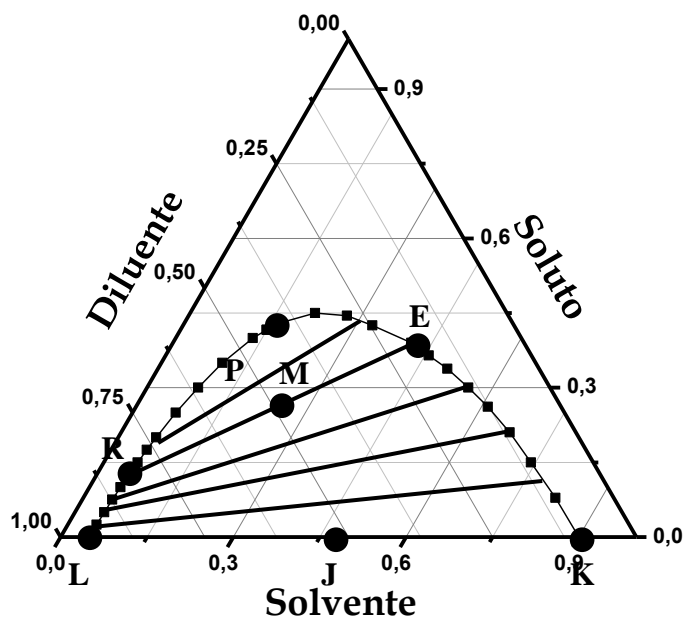
A inclusão do coeficiente de atividade (γ) dependente da composição possui a capacidade de representar o comportamento real das soluções. Geralmente, o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida faz uso de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs. A uma dada temperatura, a energia livre de Gibbs de uma mistura sofre maior efeito da composição do que da pressão do sistema. Portanto, a baixas e médias pressões é aceitável desprezar a dependência da energia de Gibbs em relação a pressão, já que o efeito é suficientemente pequeno. Dessa forma, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida, ficam em função apenas da temperatura e da composição. Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). Alguns modelos para coeficiente de atividade são o modelo NRTL e o modelo UNIQUAC, e são abordados na sessão 2.8.

2.4.2. Diagrama de Fases

Segundo Treybal (1981), em um sistema composto por três componentes, o diagrama de fases pode ser representado em coordenadas triangulares à temperatura constante, onde os vértices do triângulo representam os compostos puros e, as arestas, as

misturas binárias, como apresentado na Figura 2.3. Em coordenadas retangulares, escalas desiguais podem ser usadas para expandir o diagrama da forma desejada, onde a abscissa e a ordenada apresentam as misturas binárias solvente/diluyente e soluto/diluyente, respectivamente.

Figura 2. 3 - Diagrama de equilíbrio do tipo I líquido-líquido em coordenadas triangulares.



Fonte: Autor

O sistema apresentado nas Figuras 2.3 envolve três líquidos com um par parcialmente solúvel e é o tipo mais comum. Os três líquidos envolvidos nos sistemas, são: o soluto, substância que está dissolvida; o diluyente, substância em que o soluto está diluído; e solvente, substância capaz de extrair o soluto do diluyente.

Cada vértice do triângulo representa um componente puro. Qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária. O soluto se dissolve completamente tanto no diluyente quanto no solvente. A mistura binária diluyente-solvente é parcialmente solúvel, sendo a parte mais solúvel representada pela extensão da linha LK que são os pontos mais próximos dos vértices. A curva LRPEK é chamada de curva binodal ou curva de solubilidade, e indica a separação da região monofásica da região bifásica abaixo da curva binodal. A mistura ternária no ponto M irá separar-se em duas fases, uma fase rica no diluyente, ponto R; e outra, rica no solvente, ponto E. Cada um desses pontos representa as composições das fases em equilíbrio e a linha que une esses pontos é denominada linha de amarração ou *tie line*. O ponto P, conhecido como ponto

crítico ou “plait point”, é a última das *tie lines* e onde o valor do soluto é máximo na curva de solubilidade.

2.4.3. Curva binodal

A curva binodal é a região limite entre a fase homogênea e heterogênea do sistema. Esta curva é determinada experimentalmente através de pontos que delimitam o diagrama de fases. Estes pontos são conhecidos como pontos de névoa, devido à técnica utilizada para determiná-los, tanto na região rica em solvente quanto na região rica em diluente.

A técnica do ponto de névoa é bastante difundida na literatura e consiste em titular lentamente o terceiro componente em uma mistura binária até que a mistura ternária apresente um aspecto turvo, formando uma leve névoa. Este aspecto turvo ou de névoa indica que o sistema já não é mais homogêneo, ou seja, o sistema está saturado.

Cada componente da mistura binária inicial deve ter sua quantidade (em gramas) conhecida e o terceiro componente, assim que notado o surgimento do ponto de névoa, também deve ter sua quantidade quantificada. Assim, o procedimento de quantificação de cada componente é feito em diversos pontos durante toda a extensão da curva binodal.

2.4.4. Métodos de quantificação de fases

Ao conhecer a curva limitante entre as regiões homogênea e heterogênea é possível iniciar os procedimentos para determinação das linhas de amarração, que são obtidas através de misturas dos componentes dentro da região de imiscibilidade. Essas concentrações são chamadas de pontos de mistura, pois são os pontos nos quais as linhas de amarração devem passar mais centralmente possível, quando conectarem uma região a outra. Segundo Merchuk (1998), as composições de cada componente em cada fase em equilíbrio podem ser obtidas por gravimetria, determinando as frações mássicas pelas relações existentes entre as composições oriundas da regra da alavanca.

A quantificação das fases pelo método indireto proposto por Merchuk (1998), consiste na obtenção de uma equação que relaciona dois dos compostos da mistura ternária, comumente a fração mássica do soluto em função da fração mássica do solvente, a qual pode ser obtida pelo ajuste dos dados da curva binodal. As outras frações mássicas são determinadas utilizando-se as equações provenientes da regra da alavanca. Para esse método, além da equação relacionando os dois compostos, faz-se necessária a pesagem

das massas das fases em equilíbrio, sendo essas massas necessárias para a determinação das concentrações não conhecidas dos componentes do sistema (HOMRICH, 2015).

2.4.5. Equilíbrio líquido-líquido envolvendo LIs

É possível encontrar na literatura um acervo significativo de estudos dos dados de ELL envolvendo líquidos iônicos. Santos e colaboradores (2010) investigaram a solubilidade da mistura binária LI ([C_nMIM][TF₂N] (n = 4, 8, 12) ou [C₄PY][TF₂N] ou [C₈MIM][OTF]) +hidrocarbonetos (n-heptanos ou tolueno ou o-xylene) ou H₂O e verificaram que a solubilidade dos sistemas aumenta com a temperatura e que o LI [C₁₂MIM] [TF₂N] é completamente solúvel em tolueno e em o-xylene entre 273,15 e 373,15 K a 1 bar.

Marciniak e Królikowski (2012) estudaram o sistema ternário composto por [COC₂mMOR][NTf₂] ou [COC₂mPIP] [NTf₂] ou [COC₂mPYR][NTf₂] tiofeno + heptano a T + 298,15 K, e todos os sistemas apresentaram alta solubilidade do tiofeno e baixa solubilidade do heptano nos LI's estudados.

Estudos dos dados de equilíbrio envolvendo os sistemas ternários LI ([Im₄,1]⁺ [CF₃SO₃]⁻ ou [Im₄,1]⁺ [N(CN)₂]⁻ ou [Im₄,1]⁺ [SCN]⁻ ou [Im₄,1]⁺ [CH₃SO₄]⁻ ou [Mo₄,1]⁺ [CF₃SO₃]⁻ ou [P₁₄,1]⁺ [CF₃SO₃]⁻ ou [Im₂,1]⁺ [CF₃SO₃]⁻ ou [Im₂O₁,1]⁺ [CF₃SO₃]⁻) +1,3propanodiol + H₂O foram estudados por Müller e Górak (2012), com o objetivo de investigar a capacidade dos líquidos iônicos miscíveis em água em construir sistemas aquosos de duas fases para a separação de 1,3-propanodiol, visto que a separação do 1,3-propanodiol da água é desafiadora devido à sua alta polaridade e alto ponto de ebulição. E os resultados indicaram que todos os sistemas aquosos estudados são adequados para a extração de 1,3-propanodiol.

A obtenção de dados de equilíbrio envolvendo LI's também foi essencial no estudo de Zhou e colaboradores (2012), em que três líquidos iônicos ([Bmim] [BF₄], [Bpy] [BF₄] e [Bmim] [SCN]) foram investigados como solventes na extração de benzeno do ciclo-hexano, E foi verificado que todos os LI's estudados são solventes adequados para a separação extrativa de benzeno do ciclo-hexano, e sua eficiência de separação pode ser geralmente classificada como [Bmim] [BF₄] > [Bpy] [BF₄] > [Bmim] [SCN]. Este estudo mostra-se importante pelo fato da separação de benzeno do ciclo-

hexano ser um dos processos mais importantes e difíceis na indústria petroquímica, especialmente para baixa concentração de benzeno.

Como pode ser observada, a obtenção de dados de equilíbrio em sistemas envolvendo líquidos iônicos é de fundamental importância para estudar e identificar a aplicabilidade dessas substâncias.

Na Tabela 2.2 são apresentados mais estudos de dados de equilíbrio líquido-líquido envolvendo LI's.

Tabela 2. 2 – Estudos de ELL envolvendo líquidos iônicos

Sistema	Autor	Ano
Sistema ternário: tioxantona + benzil (difeniletanodiona ou dibenzoil) + LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [bmim. PF6]	Bertoti, A. R. e Neto-Ferreira, J. C.	2009
Sistema binário: [C _n MIM][TF2N] (n = 4, 8, 12) ou [C4PY][TF2N] ou [C8MIM][OTF] +hidrocarbonetos (n-heptanos ou tolueno ou o-xylene) ouH ₂ O	Santos et al	2015
Sistema binário: metano + (m2HEAPr), (BHEAPr)ou (2HEAPr)	Oliveira et al	2016
Sistema binário: 2-HEAA + (H ₂ O ou metanol ou etanol	Álvarez et al.	2011
24 sistemas ternários, entre eles: [emim][BF4] ou [bmim][BF4] +tetrahidrofurano + H ₂ O e[omim][Cl] ou [bmim][TfO] + éter etílico + etanol	Aznar	2007
Sistemas binários: [C6mim][BF4] ou [C8mim][BF4] + H ₂ O	Maia et al.	2010
Sistema quaternário: EMIM][OAc] ou [EMIM][MeSO3] + tiofeno + piridina + isoocetano	Anantharaj, R. e Banerjee, T.	2011
Sistema ternário: [Im4,1] ⁺ [CF3SO3] ⁻ ou [Im4,1] ⁺ [N(CN)2] ⁻ ou [Im4,1] ⁺ [SCN] ⁻ ou [Im4,1] ⁺ [CH3SO4] ⁻ ou [Mo4,1] ⁺ [CF3SO3] ⁻ ou [P14,1] ⁺ [CF3SO3] ⁻ ou [Im2,1] ⁺ [CF3SO3] ⁻ ou [Im2O1,1] ⁺ [CF3SO3] ⁻ ou 1,3propanodiol + H ₂ O	Müller eGórák	2012
Sistema ternário: [C2mim]BF4 ou [C3mim]BF4 + sal orgânico + H ₂ O	Han et al.	2011

Sistemas ternários: [Mo10.1] ⁺ [tcb] ⁻ ou [Im10.1] ⁺ [ntf2] ⁻ ou [Im10.1] ⁺ [tcb] ⁻ ou [Mo10.1] ⁺ [ntf2] ⁻ + 1-butanol + H ₂ O	Nann et al.	2013
Sistemas ternários: [Bmim][SCN] ou [Bpy][BF ₄] ou [Bmim][BF ₄] + benzeno + ciclohexano	Zhou et al.	2012
Sistemas ternários: [COC ₂ mMOR][NTf ₂] ou [COC ₂ mPIP][NTf ₂] ou [COC ₂ mPYR][NTf ₂] tiofeno + heptano	MarciniakKrólikowski	2012
Sistemas ternários: [P _{666,14}]Cl ou [P _{666,14}][NTf ₂] ou [C ₄ mmim][NTf ₂] ou [C _n mim][NTf ₂](n = 2, 4, 6, 8, ou 10) ou [C ₄ mpyrr][NTf ₂] ou [N ₁₁₁₄][NTf ₂] ou [C ₂ mim][EtSO ₄] + ácido acético + H ₂ O	Wang et al.	2017
Sistemas ternários: EMIM][DMP]ou [EEIM][DEP] ou [BEIM][DBP] + compostos de enxofre aromáticos (3-MT ou BT ou DBT) + combustível	Jiang et al.	2008
Sistema binário: 2-HE2AB + éster (acetato de metila ou acetato de etila ou acetato de propila)	Álvarez et al.	2013
Sistemas ternários: m-2-HEAA ou m-2-HEAB ou m-2-HEAH + dibenzotiofeno + n-Dodecano	Oliveira et al.	2012
Sistema ternário: DES glicerina + biodiesel	Hayyan et al.	2010

2.5. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

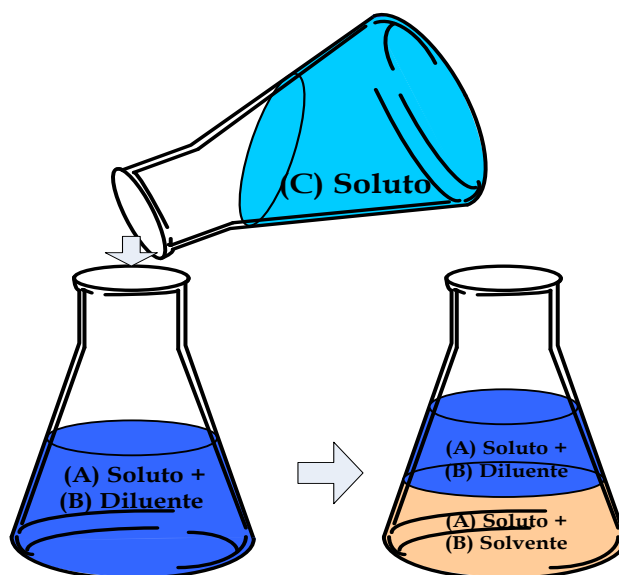
Entender o comportamento de fases de sistemas com multicomponentes é importante, porque diversos processos industriais envolve o contato entre diferentes fases, como destilação, adsorção e extração líquido-líquido. Nesses processos, o contato entre as fases promove a transferência de substâncias, e a troca de constituintes é a característica principal dos processos de separação. Sendo assim, o conhecimento do equilíbrio de fases é importante tanto pela análise de processos, como também pelos efeitos de projeto, otimização e simulação dos mesmos.

A extração líquido-líquido com solventes orgânicos é uma operação muito utilizada na indústria química como técnica de separação. Ela consiste na separação dos

componentes por transferência de massa, de uma solução líquida pelo contato com outro líquido imiscível, ou parcialmente imiscível (TREYBAL, 1963).

Do ponto de vista químico, na extração líquido-líquido é importante o conhecimento da composição, das propriedades e das interações mútuas entre os diferentes componentes. A exemplo, tem-se a situação representada na Figura 2.4 com dois líquidos miscíveis A e B, sendo A o líquido de interesse e B o líquido em que A está diluído, assim A e B são chamados, respectivamente, de soluto e diluente. Para propiciar o processo de separação necessário para a extração líquido-líquido, é adicionado um terceiro líquido C, chamado de solvente. Quanto maior a afinidade do solvente com o líquido A de interesse, mais eficiente será o processo de separação, pois assim é possível recuperar maior quantidade de soluto. Resultam duas correntes deste processo; o extrato, solução com maior concentração de solvente e que contém o soluto extraído da alimentação; e o refinado, solução residual da alimentação rica em diluente que contém a parcela do soluto não extraído pelo solvente.

Figura 2. 4– Extração líquido-líquido



Fonte: Autor

Uma forma de avaliar o particionamento do soluto dissolvido entre duas fases líquidas (diluente e solvente) é através dos valores do coeficiente de distribuição (K_d), apresentado na equação 2.19.

$$k_d = \frac{w_{sol}^{Solv}}{w_{sol}^{dil}} \quad (2.19)$$

Onde: w_{sol}^{Solv} é a fração mássica do soluto na fase rica em solvente e w_{sol}^{dil} é a fração mássica do soluto na fase rica em diluente.

Portanto, sendo este valor da razão maior que 1 o sistema de extração de um determinado componente é possível, pois indica que o soluto apresenta maior preferência de interação com o solvente, presente no numerador, do que com diluente. Assim, o K_d indica o quanto o solvente removeu de soluto do diluente, uma vez que quanto maior o valor do coeficiente de distribuição para o soluto, maior a extração desse componente pelo solvente.

2.6. QUALIDADE DOS DADOS TERMODINÂMICOS

Geralmente, para a avaliação da qualidade de dados experimentais termodinâmicos são empregados testes de consistência termodinâmica, em que o modelo, a exemplo do teste de Herington, cumpre com as restrições da equação Gibbs-Duhem (KANG et al, 2010). Porém, tais correlações podem ser empregadas apenas em sistemas de equilíbrio líquido-vapor, visto que tais correlações são baseadas na avaliação dos coeficientes de atividade ou da energia livre de Gibbs para uma única fase. Portanto, houve a necessidade de se desenvolver testes empíricos ou semi-empíricos para avaliar a qualidade dos dados do ELL.

Assim, há duas correlações bastante utilizadas em sistemas de ELL propostas por Hand (1930) e Othmer Tobias (1942). Segundo Homrich (2015), a correlação de Hand (1930) é aplicada a sistemas onde o soluto está presente em baixa concentração em ambas as fases, e a de Othmer e Tobias (1942), a sistemas compostos por líquidos muito imiscíveis. Desta forma, a avaliação da consistência dos dados obtidos é feita pela linearização destes, onde a linearidade representa sua qualidade. As correlações de Hand e o de Othmer e Tobias são apresentadas nas Equações 2.20 e 2.21, respectivamente.

$$\log\left(\frac{w_{sol}}{w_{dil}}\right) = k_H \log\left(\frac{w_{sol}}{w_{solv}}\right) + const_H \quad (2.20)$$

$$\log\left(\frac{1-w_{dil}}{w_{dil}}\right) = k_{OT} \log\left(\frac{1-w_{sol}}{w_{sol}}\right) + const_{OT} \quad (2.21)$$

Onde: w_{ij} é a fração mássica do componente i na fase rica em j .

A correlação linear para o teste de Hand é feita graficamente com a relação $\log(w_{sol}/w_{dil})$ versus $\log(w_{sol}/w_{solv})$. E para o teste de Othmer e Tobias, graficandolog $[(1 - w_{dil}/w_{dil})]$ versus $\log[(1 - w_{sol}/w_{sol})]$. Onde w_{sol} corresponde a fração molar do soluto, w_{dil} a fração molar do diluente e w_{solv} a fração molar do solvente. E com a aplicação da regressão de mínimos quadrados com as constantes k_H , $cont_H$, k_{OT} e $cont_{OT}$, a correlação linear é gerada, com o coeficiente de determinação, R^2 , indicando a qualidade dos dados obtidos.

Pelo método proposto por Merchuck (1998), se tratar de uma análise gravimétrica analítico quantitativa cujo processo envolve a separação e pesagem das fases, torna-se necessário uma metodologia matemática para comprovar a confiabilidade dos valores obtidos. Assim, os dados de equilíbrio devem ser avaliados por uma metodologia que avalie a incerteza dos dados coletados em laboratório, como a metodologia da propagação de incertezas.

2.7. PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS

Atualmente, diferentes setores da indústria utilizam resultados de análises obtidos em laboratórios químicos para auxiliar durante as tomadas de decisões. Podendo ser um fator decisivo na rejeição ou aceitação de propostas que interferem diretamente um processo produtivo. Dada a importância da qualidade desses resultados, os valores das análises precisam apresentar uma qualidade aceitável em função dos objetivos requeridos (CHUI; ZUCCHINI; LICHTIG, 2001).

O resultado de uma medida realizada em laboratório é apenas uma aproximação ou estimativa do valor mensurado. Portanto, para representar o valor do mensurando é necessário que se tenha uma expressão completa com a inclusão da incerteza da medição, pois resultados médios sem as respectivas incertezas carecem de significado por não

darem a informação completa da medição (CHUI; ZUCCHINI; LICHTIG, 2001; ÁVILA et al, 2004).

Dada a importância em se conhecer a incerteza das medições, é necessário que haja um procedimento prontamente implementado, facilmente compreendido e de aceitação geral para caracterizar a qualidade dos resultados de medição, avaliando de maneira eficaz seus comportamentos estatísticos e, finalmente, expressando coerentemente a incerteza associada a tais resultados com um determinado nível de confiança. Diante deste propósito, em 1978, o Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) reconhecendo a falta de um consenso internacional para a expressão da incerteza de medição solicitou ao Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM) que tratasse o problema em conjunto com os laboratórios nacionais de metrologia e que fizesse uma recomendação. Este grupo concluiu que havia necessidade de se obter um procedimento internacionalmente aceito para expressar a incerteza de medição e para combinar os componentes individuais da incerteza em uma única incerteza total. Assim, o BIPM convocou uma reunião com o propósito de chegar a um procedimento uniforme e de aceitação geral para a especificação da incerteza, a qual foi assistida por especialistas de 11 laboratórios e, em 1980, houve o desenvolvimento da “Recomendação INC-1, Expressão de Incertezas Experimentais”. O CIPM aprovou a recomendação em 1981 e a ratificou em 1986 (GROSSI, 2008).

Baseado nesta recomendação, o CIPM solicitou à Organização Internacional de Normalização (ISO) o desenvolvimento de um guia detalhado para expressão de incerteza. A responsabilidade foi conferida ao ISO Technical Advisory Group on Metrology (TAG 4). E assim, em 1995, foi criado o Guia para Expressão de Incertezas de Medição, ISO/BIPM-GUM, comumente tratado como Guia, o qual estabelece regras sobre a incerteza de medição para a utilização em normalização, calibração, credenciamento de laboratórios e serviços de metrologia (GROSSI, 2008).

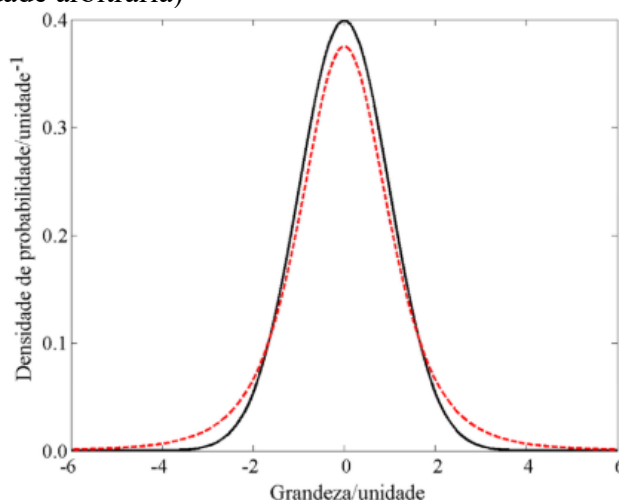
Há uma preocupação da ciência de medição química quanto a associação dos dados obtidos experimentalmente com o cálculo das incertezas, visto a controvérsia existente no meio científico acerca do significado do termo “incerteza”, muitas vezes confundido com a repetitividade (HORWITZ; ALBERT, 1997; INMATRO, 1995].

De acordo com o Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (1995), a incerteza de uma medição é um parâmetro associado ao resultado, que caracteriza a dispersão dos valores obtidos em torno da média.

Para estabelecer a estimativa de incerteza de medição é necessário identificar as variáveis que contribuem para a incerteza e seus valores. Na medição química é possível citar diversos fatores que contribuem para a estimativa da incerteza, tais como: amostragem não representativa, homogeneidade da amostra, soluções padrões de valores inexatos, estabilidade da solução, definição incompleta do mensurando, pesagem, pureza dos reagentes etc. Baseados no método de avaliação, os componentes da incerteza podem ser classificados em Tipo A, quando a avaliação é realizada pela análise estatística de uma série de observações da grandeza medida, isto é, quando as medições são obtidas sob condições de repetitividade ou a do Tipo B, quando se assume que cada grandeza de entrada tem uma distribuição e um intervalo de dispersão (ELLISON; WILLIAMS, 2012)

Nas avaliações de incerteza de medição do Tipo A é muitas vezes feita a suposição de que a distribuição que melhor descreve uma grandeza de entrada X , havendo repetidos valores de indicação da mesma (obtidos independentemente), é uma distribuição gaussiana. Quando a incerteza é avaliada a partir de um pequeno número de valores de indicação, a distribuição correspondente pode ser tomada como uma distribuição-t. A Figura 2.5 mostra uma distribuição gaussiana (curva preta contínua) e uma distribuição-t (curva tracejada) com quatro graus de liberdade.

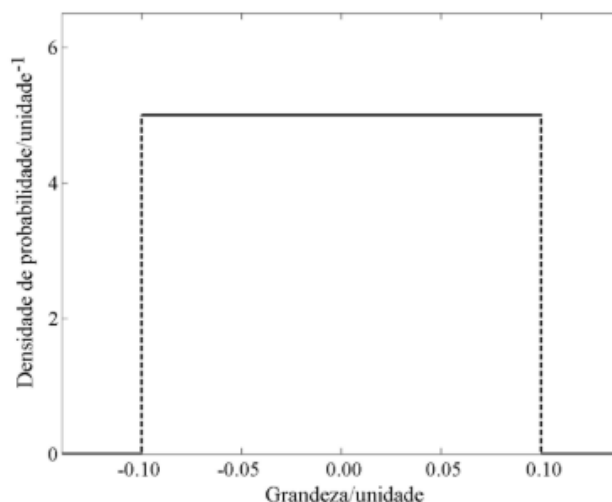
Figura 2. 5- Distribuição gaussiana e distribuição-t com quatro graus de liberdade ('unidade' denota unidade arbitrária)



Fonte: INMETRO (2009)

Para uma avaliação do Tipo B da incerteza, muitas vezes a única informação disponível é que X está contido em um intervalo especificado $[a, b]$. Neste caso o conhecimento da grandeza pode ser caracterizado por uma distribuição de probabilidade retangular com limites a e b , como apresentado na Figura 2.5.

Figura 2. 6 - Distribuição de probabilidade retangular com limites $-0,1$ unidade e $0,1$ unidade ('unidade' denota unidade arbitrária).



Fonte: INMETRO (2009)

Tendo identificadas as fontes de incerteza (tipo A ou B) e consideradas as suas contribuições pode-se estimar a incerteza padrão combinada (u_c). Segundo Vuolo (1996), uma grandeza y (grandeza de saída), que é calculada como função de outras grandezas x_1, x_2, \dots, x_N (grandezas de entrada), pode ser calculada por:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.22)$$

As grandezas x_1, x_2, \dots, x_N , são admitidas como grandezas experimentais, sendo u_1, u_2, \dots, u_N , as incertezas padrões correspondentes.

As estimativas das entradas x_i e suas respectivas incertezas padrão associadas, $u(x_i)$, podem ser obtidas por meio de duas maneiras que estimam a distribuição de probabilidade da grandeza de entrada X_i :

- i) Experimentalmente, através de uma série de medições ou observações de cada grandeza de entrada (Avaliação Tipo A).
- ii) Avaliação a priori, através de julgamento científico sobre a possível variabilidade das grandezas de entrada (Avaliação Tipo B).

Se os erros nas variáveis x_1, x_2, \dots, x_N são completamente independentes entre si, a incerteza padrão em y é, em primeira aproximação, dada por:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{dy}{dx_i} \right)^2 u^2(u_i) \quad (2.23)$$

Geralmente, u_c é utilizada para expressar a incerteza em um resultado de medição, mas em algumas aplicações comerciais, industriais, regulamentares e quando a segurança e a saúde estão em foco, é às vezes necessário se dar uma incerteza que defina um intervalo em torno do resultado de medição. Neste caso espera-se que este intervalo englobe uma grande porção da distribuição de valores que podem ser razoavelmente ser atribuídos ao mensurado e então é denominada de incerteza expandida (U). A incerteza expandida é estimada pela multiplicação da incerteza padrão combinada pelo respectivo fator de abrangência, k , que é escolhido com base no nível de confiança requerido para expressão do resultado de medição (ÁVILA et al, 2004). Na maioria dos casos, usa-se o valor de $k = 2$ correspondente ao estabelecimento do nível de confiança de aproximadamente 95% (CHUI; ZUCCHINI; LICHTIG, 2001).

$$U = K u_c \quad (2.24)$$

2.8. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Após a obtenção das frações mássicas das fases em equilíbrio serem determinadas, é importante que esses dados sejam correlacionados pela utilização de modelos termodinâmicos afim de possibilitar o projeto de equipamentos de extração, bem como a otimização e a simulação.

A descrição da não-idealidade de uma fase líquida pode ser feita por meio de um modelo de energia de Gibbs de excesso. Vários são os modelos de energia de Gibbs de excesso propostos com o objetivo de calcular o coeficiente de atividade, como o modelo de Non Random Two Liquid - NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) que utiliza o conceito de composição local e o método UNIQUAC (Universal Quase-Chemical), modelo que tem como base teórica a Mecânica Estatística (PINTO, 2016). Esses modelos termodinâmicos são modelos moleculares para os quais os parâmetros ajustáveis e as interações acontecem entre as moléculas das espécies da mistura, baseando-se no conceito

de composição local. Conceito de composição, o qual estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma dada molécula não é igual à composição global do sistema, por causa das forças intermoleculares (GITIRANA, 2007).

Na literatura, é possível encontrar estudos que correlacionam dados experimentais de equilíbrio para sistemas contendo líquidos iônicos. Para o modelo NRTL, Aznar (2007) e Maia *et al* (2010) estudaram os sistemas ternários contendo etanol + heptano, ou ciclo-hexano, ou ciclo-heptano + LI's com desvios globais inferiores a 1,4% e o sistema binário $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ + água com desvio global de 0.87%, respectivamente. De acordo com Anantharaj e Banerjee (2011), para sistemas quaternários compostos por PLI's + tiofeno + piridina + 2,2,4-trimetilpentano, os desvios globais encontrados para os modelos NRTL e UNIQUAC foram de 0.87% e 1.2%, respectivamente. Porém, observa-se que existem poucos estudos com informações sobre os benefícios da modelagem termodinâmica em trabalhos de equilíbrio líquido-líquido, esses estudos reduzem mais em se tratando de trabalhos envolvendo o sistema LI's + álcool + ésteres. Portanto, torna-se necessário a investigação de dados de ELL destes sistemas quando se tem interesse em avaliar a capacidade de extração dos sais iônicos para processos de purificação de álcool.

Neste estudo, os modelos para as correlações termodinâmicas escolhidos foram o NRTL e o método UNIQUAC.

2.8.1. Modelo NRTL (Non-Random, Two-Liquid)

O conceito de composição local foi apresentado em 1964 por Wilson, relacionando a energia livre de Gibbs com as frações molares. Este conceito estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição global do sistema, por causa das suas forças intermoleculares. Numa mistura binária, se a atração entre as moléculas de tipo 1 é maior que a atração entre as moléculas de 1 e 2, então a "fração molar local" de 1 em torno de uma molécula tipo 1 será maior que a fração molar global de 1 na mistura. Se, por exemplo, 1 é água e 2 é benzeno, a mistura se distancia tanto da mistura aleatória que os componentes são apenas parcialmente miscíveis, devido às forças preferenciais de atração entre as moléculas de água, que tendem a manter estas moléculas juntas, prevenindo a mistura aleatória com as moléculas de benzeno. A equação de Wilson apresenta a vantagem de ser facilmente

estendida para soluções multicomponentes, mas apresenta também a desvantagem de não ser capaz de prever miscibilidade parcial, ou seja, não pode ser utilizada em cálculos de equilíbrio líquido-líquido (GASCHI, 2013). Portanto, em 1968 Renon e Prauznits desenvolveram a equação Non Random Two Liquid (NRTL), modelo baseado no conceito de composição local com aplicabilidade em sistemas de miscibilidade parcial.

A equação do modelo NRTL tem sua aplicabilidade estendida para sistemas de líquidos imiscíveis pela inserção de uma terceira constante desenvolvida experimentalmente para pares binários. A equação NRTL pode ser aplicada para sistemas multicomponentes vapor-líquido, líquido-líquido e vapor-líquido-líquido.

O modelo NRTL para o coeficiente e atividade de sistemas multicomponentes é apresentado na equação 2.25.

$$\ln y_i^\alpha = \frac{\sum_j^C \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_k^C \frac{\tau_{ki} G_{ki} w_k}{M_k}} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{G_{ji} w_j}{M_j \sum_k^C \frac{G_{jk} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_j^C \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_k^C \frac{G_{ki} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (2.25)$$

Sendo: γ_i : coeficiente de atividade; M: massa molar; w: fração mássica

Há três parâmetros ajustáveis (Δg_{ij} , Δg_{ji} e α_{ij}) para cada par binário. Δg_{ij} e Δg_{ji} são parâmetros relacionados à energia característica de interação entre moléculas de tipo i e j. Visto que, os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, porém seguem um padrão ditado pela composição local, há o parâmetro α_{ij} relacionado a não-randomicidade da mistura.

$$\tau_{ij} = \frac{A g_{ij}}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (2.26)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji}) \quad (2.27)$$

2.8.2. Modelo UNIQUAC (Universal Quase-Chemical)

A equação do Modelo UNIQUAC foi desenvolvida por Abrams e Prausnitz (1975), e o cálculo do coeficiente de atividade (Eq. 2.14), considera dois efeitos: o termo

combinatorial, o qual está relacionado com o tamanho e forma das moléculas dos componentes da mistura e um termo residual, levando em consideração a energia de interação dos componentes das fases.

$$\ln y_i = \ln y_i^{comb} + \ln y_i^{res} \quad (2.28)$$

O termo combinatorial pode ser determinado pela Equação 2.5.

$$\ln y_i^{comb} = \frac{\ln \psi'_i}{\ln \left(\frac{w_i}{\varepsilon \bar{M}_i} \right)} + 1 - \frac{\varepsilon \bar{M}_i \psi'_i}{w_i} + \frac{z}{2} \bar{M}_i q'_i \ln \left(\frac{\theta'_i}{\psi'_i} \right) - \frac{z}{2} \bar{M}_i q'_i \left(1 - \frac{\psi'_i}{\theta'_i} \right) \quad (2.29)$$

Sendo,

$$\varepsilon = \sum_{j=l}^k \frac{w_j}{M_j} \quad (2.30)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i w_i}{\sum_{j=l}^k q'_j w_j} \quad (2.31)$$

$$q'_i = \frac{1}{M_j} \sum_k v_k^{(1)} Q_k \quad (2.32)$$

$$\psi'_i = \frac{r'_i w_i}{\sum_{j=l}^k r'_j w_j} \quad (2.33)$$

$$r'_i = \frac{1}{M_j} \sum_k v_k^{(1)} R_k \quad (2.34)$$

O termo residual pode ser identificado pela equação seguinte:

$$\ln y_i^{res} = \bar{M}_i q'_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=l}^k \theta'_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=l}^k \theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{j=l}^k \theta'_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.35)$$

Sendo,

$$\tau_{ij} = -\frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT} \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right) \quad (2.36)$$

3. MATERIAIS E METODOS

3.1. REAGENTES

Os sistemas ternários estudados foram formados por butirato de 2-hidroxiethylamonio (LI à base de etanolamina e ácido carboxílico butanoico), por etanol e por acetato de butila ou acetato de pentila ou acetato de hexila. Os reagentes utilizados na síntese do LI assim como os demais envolvidos nos sistemas ternários foram usados sem prévia purificação.

A Tabela 3.1 lista todos os reagentes utilizados neste estudo (massa molar, fornecedores, números de registro CAS, pureza e ponto de ebulição).

Tabela 3. 1– Reagentes utilizados neste estudo.

Reagentes	Massa Molar (g/mol)	Marca	Número* CAS	Pureza (m/m)	Ponto de ebulição (°C)*
Etanolamina	61,08	Sigma-Aldrich	141-43-5	99,5%	170,05
Ácido Butanoico	88,11	Sigma-Aldrich	107-92-6	99,0%	162,85
Etanol	46,07	Sigma-Aldrich	64-17-5	99,5%	78,35
Acetato de Butila	116,16	Sigma-Aldrich	64-19-7	99,5%	126,00
Acetato de Pentila	130,18	Sigma-Aldrich	628-63-7	99,5%	149,00
Acetato de Hexila	144,21	Sigma-Aldrich	142-92-7	99,5%	171,5

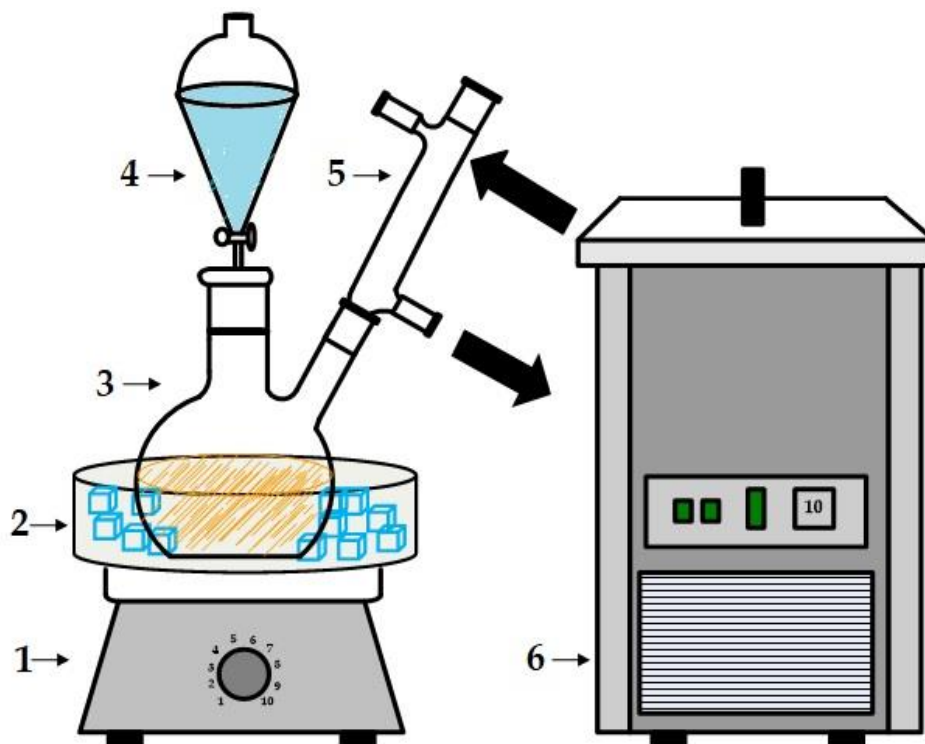
*Fonte: Banco de dados NIST (2018).

3.2. SÍNTESE

Para a síntese do 2-HEAB, a etanolamina foi acondicionada em um balão de fundo chato de duas saídas mantido em um agitador magnético. Um condensador de refluxo e um funil de controle de gotejamento foram acoplados nas saídas do balão e ao condensador foi conectado um banho criostático à 10 °C. O ácido butanoico foi acondicionado no funil de gotejamento e com uma frequência de, aproximadamente, 1 gota por segundo, foi adicionado à base. A temperatura foi monitorada durante toda a reação com o balão dentro de um banho de gelo, mantido em temperaturas inferiores à 10

°C. Após o término da adição do ácido à base, o LI foi mantido em agitação por 24h. É apresentado na Figura 3.1 o esquema do sistema montado para a síntese do LI.

Figura 3. 1– Esquema de síntese do 2-HEAB 1) agitador magnético 2) banho de gelo 3) balão de fundo chato com duas vias 4) funil 5) condensador 6) banho termostático

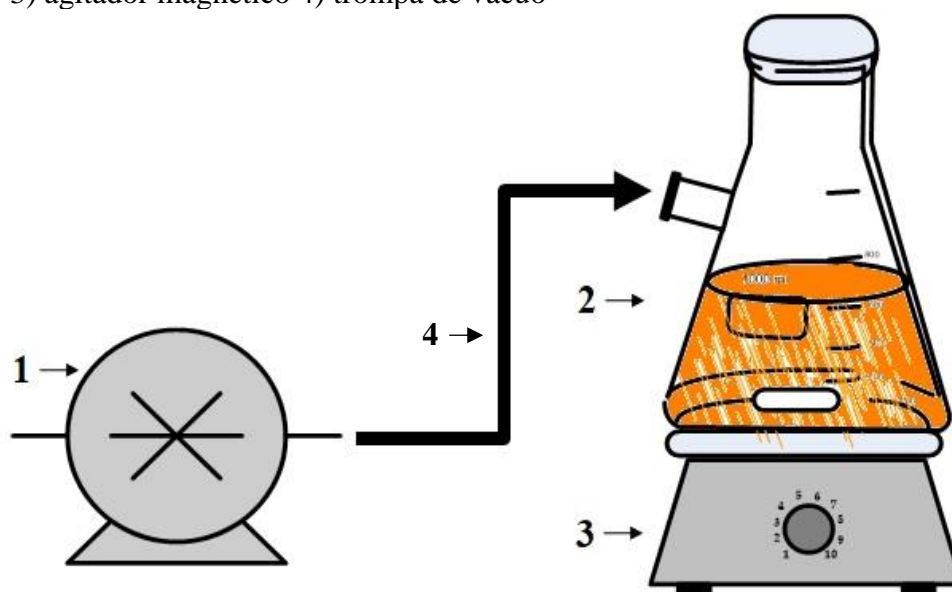


Fonte: Autor

3.3. DESIDRATAÇÃO

Para a eliminação da água, o LI foi submetido a forte agitação a temperatura de 60 °C em um agitador magnético, como descrito por Alvarez et al. (2010) para a desidratação de líquidos iônicos (Figura 3.2). O vácuo foi mantido durante todo o procedimento que teve a duração de 8 horas à pressão absoluta de 70 Pa. O teor de água presente no 2-HEAB foi determinado por titulação Karl Fisher, de acordo com AOCS método Ca 23–55, com o KF Coulométrico (Metrohm, Modelo 831).

Figura 3. 2- Esquema da purificação dos líquidos iônicos práticos 1) bomba a vácuo 2) kitassato 3) agitador magnético 4) trompa de vácuo



Fonte: Autor

3.4. CARACTERIZAÇÃO

A análise estrutural do LI sintetizado se deu pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho e de Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C). As descrições dos equipamentos utilizados na caracterização são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2 – Descrição dos equipamentos das análises de FTIR e RMN

Análise	Descrição
Espectroscopia de Infravermelho	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo IR Prestige-21, da marca Shimadzu, com espectros registrados na faixa de 4000 a 600 cm^{-1}
Ressonância Magnética Nuclear	Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C) foram realizadas em espectrômetro Bruker DRX-500, modelo 11.7, operando em 250MHz para análises de ^1H e 600 MHz para análises de ^{13}C .

Não foi necessária nenhuma preparação prévia das amostras para as análises de FT-IR. Para os experimentos de RMN, a preparação das amostras consistiu em dissolver 10 mg, para análise de ^1H , e 40 mg, para análise de ^{13}C , em 600 μL de metanol deuterado.

As análises de FT-IR foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química, e as análises de RMN foram realizadas na Central Analítica (CA) do Instituto de Química, ambos pertencentes à Universidade de Campinas (UNICAMP).

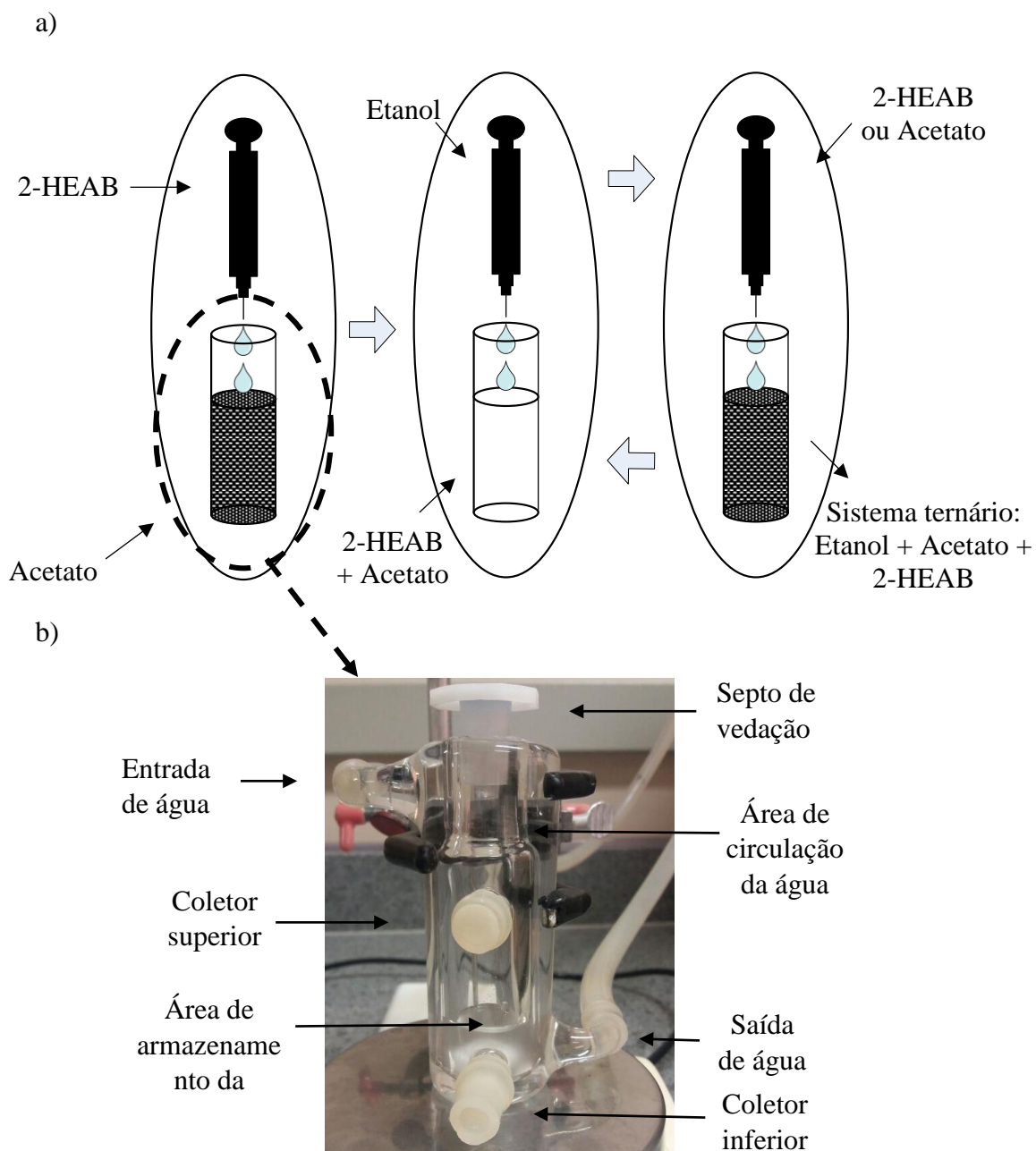
3.5. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

3.5.1. Curva Binodal

A determinação dos pontos de névoa da fase rica em LI foi determinada experimentalmente utilizando o método de titulação, com a adição gota a gota de quantidades conhecidas de acetato em uma mistura de composição também conhecida de 2-HEAB + etanol, até que a solução resultante da mistura apresentasse um aspecto turvo (mantida em agitação por 30 minutos), em seguida, é feita a adição de uma quantidade conhecida de etanol até que a mistura fique translúcida. Este procedimento foi repetido sucessivas vezes até a obtenção da quantidade de pontos suficientes para delimitar a região da curva binodal para a fase rica em 2-HEAB. Os pontos da fase rica em acetato foram determinados de forma similar, com a adição de quantidades de líquido iônico em uma mistura conhecida de acetato + etanol. O desenho esquemático do sistema montado para a identificação do ponto de névoa é apresentado na Figura 3.3.

O procedimento de determinação dos pontos de névoa é realizado em células encamisadas com coletores superiores e inferiores (Figura 3.1). As células foram conectadas a um banho termostático da marca Tecnal, modelo TE-184, mantido a temperatura de 25 °C e pressão atmosférica. Para gotejar as amostras foram utilizadas seringas HSW de 5 e 10 mL, sem o pistão de borracha. Os componentes foram pesados em balança analítica da marca Shimadzu, modelo AX-200, com precisão de 0,0001 g.

Figura 3. 3 - a) Procedimento de determinação dos pontos de névoa b) Vista lateral da célula de equilíbrio:



Fonte: Autor

Antes das titulações, as misturas binárias (2-HEAB + etanol e acetato + etanol) permaneceram sob agitação, em agitador magnético, por 30 minutos para garantir a homogeneidade.

Os dados experimentais da curva binodal foram correlacionados no software Statistica com as seguintes equações:

$$w_1^{FE} = k_1 - A * Exp(B * (w_5^{FE})^3) \quad (3.1)$$

$$w_1^{FR} = C / (w_5^{FR})^{k_2} + D \quad (3.2)$$

Onde w_1 é a fração mássica do soluto (etanol), w_5 é a fração mássica do solvente (2-HEAB). A , B , C e D são parâmetros ajustáveis, k_1 é uma constante, k_2 e k_3 são expoentes; e os sobrescritos FE e FR referem-se a fase extrato e a fase refinado, respectivamente.

Para atestar o ajuste das equações nos dados da curva binodal, foi calculado o desvio padrão (DP) entre os dados experimentais e calculados, pela seguinte equação:

$$DP = \sum_{i=1}^N \left[(w_1^{exp} - w_1^{calc})_i^2 / M \right]^{0,5} \quad (3.3)$$

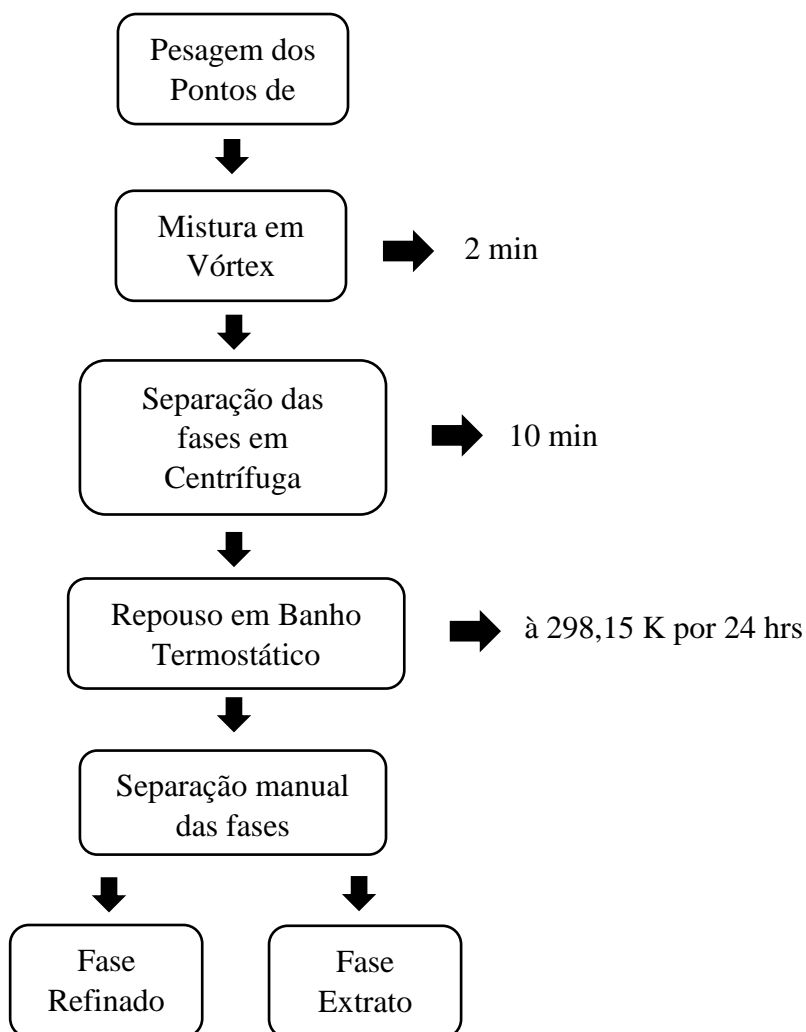
Onde, w_1^{exp} é a fração mássica experimental do etanol, w_1^{calc} é a fração mássica calculada do etanol, usando as equações 3.1 e 3.2. M é o número de pontos da binodal para cada sistema da Tabela 4.4.

3.5.2. Quantificação das fases

Após a determinação das curvas de equilíbrio, as linhas de amarração foram obtidas utilizando o método gravimétrico descrito por Merchuk et al (1998).

O fluxograma referente ao procedimento para a quantificação das fases é apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Fluxograma do processo de quantificação de fases.



A partir de concentrações pré-definidas da região heterogênea de cada sistema, os pontos de mistura foram preparados com a pesagem dos componentes para uma massa total de 10 g, em tubos de centrífuga graduados de volume de 15 mL. Os tubos foram agitados vigorosamente (Labnet, modelo VX-200) por 2 minutos, e então centrifugados (FANEM, Excelsa II206 BL) a 3500 rpm por 5 minutos. Posteriormente, os tubos foram mantidos em repouso durante 24 horas em um banho termostático (Tecnal, modelo TE-184) a 25 °C (precisão de $\pm 0,01$ °C). Após o período especificado, os volumes das fases foram medidos e as fases, então, separadas e pesadas.

Os constituintes foram pesados em balança analítica da marca Shimadzu, modelo AX-200, com precisão de 0,0001 g. E para a coleta das fases durante a separação foram utilizadas seringas HSW de 5 e 10 mL, não equipadas com pistão de borracha.

A obtenção das frações mássicas do soluto e do solvente na fase leve (fase refinado, rica no acetato) e na fase pesada (fase extrato, rica no LI) foi realizada a partir de um sistema de quatro equações (Eqs. 3.1; 3.2; 3.4; 3.5) com quatro incógnitas (w_1^{FE} , w_1^{FR} , w_5^{FE} , w_5^{FR}). O parâmetro α das equações 3.4 e 3.5 é a proporção entre a massa da fase extrato com a massa da fase do ponto de mistura (PM) (HOMRICH, 2015).

$$w_1^{FE} = \frac{w_1^{PM}}{\alpha} - \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right) * w_1^{FR} \quad (3.4)$$

$$w_5^{FE} = \frac{w_5^{PM}}{\alpha} - \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right) * w_5^{FR} \quad (3.5)$$

3.5.3. Coeficiente de distribuição (k_d)

O particionamento do soluto entre as fases em equilíbrio pode ser avaliado pelo seu coeficiente de distribuição (k_d), definido pela equação 3.6.

$$k_d = \frac{w_1^{FE}}{w_1^{FR}} \quad (3.6)$$

3.6. QUALIDADE DOS DADOS TERMODINÂMICOS

As equações empíricas propostas por Hand (1930) e Othmer e Tobias (1942) representadas nas equações 3.7 e 3.8 foram utilizada para avaliar a qualidade dos dados experimentais de ELL, de acordo com o coeficiente de correlação (R^2) da expressão a seguir:

$$\log \left(\frac{w_1^{FE}}{w_5^{FE}} \right) = k_H * \log \left(\frac{w_1^{FR}}{w_5^{FR}} \right) + C_H \quad (3.7)$$

$$\log \left[\frac{(1 - w_{2,3,4}^{FR})}{w_{2,3,4}^{FR}} \right] = k_{OT} * \log \left[\frac{(1 - w_5^{FE})}{w_5^{FE}} \right] + C_{OT} \quad (3.8)$$

Onde k_H , C_H , k_{OT} e C_{OT} são parâmetros ajustáveis.

3.7. PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS

Conforme indicado por Homrich e Ceriani (2016), as incertezas sobre as composições das tie-lines (σ_{w_i}) nas fases extrato e refinado dependem das incertezas associadas a variável w_1^{PM} , a α , e aos coeficientes das equações 3.1, 3.2, 3.4 e 3.5. As incertezas foram obtidas a partir da propagação de erros no cálculo da raiz quadrada positiva da variância combinada, dada por:

$$(\sigma_{w_i^{FE}})^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(w_i^{FE})}{\partial k} \right)^2 (\sigma_k)^2 \quad (3.9)$$

$$(\sigma_{w_i^{FR}})^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(w_i^{FR})}{\partial k} \right)^2 (\sigma_k)^2 \quad (3.10)$$

Sendo i referente ao soluto, solvente e diluente (acetato de butila, acetato de pentila e acetato de hexila).

O desenvolvimento dos cálculos segue o seguinte procedimento:

Para otimizar os cálculos, os termos fixos relacionados ao α das equações 3.4 e 3.5 são trabalhados como constantes e retomados ao final dos cálculos, assim:

$$w_1^{FE} = \left(\frac{w_1^{PM}}{\alpha} \right) - \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) * w_1^{FR} \quad \Rightarrow \quad w_1^{FE} = E - F * w_1^{FR} \quad (3.11)$$

$$w_5^{FE} = \left(\frac{w_5^{PM}}{\alpha} \right) - \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) * w_5^{FR} \quad \Rightarrow \quad w_5^{FR} = G - F * w_5^{FR} \quad (3.12)$$

Sendo:

$$E = \frac{w_1^{PM}}{\alpha} \quad (3.13)$$

$$F = -\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right) \quad (3.14)$$

$$G = \frac{w_5^{PM}}{\alpha} \quad (3.15)$$

A combinação das equações 3.4 e 3.5 em 3.1, fornece uma nova equação para a variável w_1^{FR}

$$w_1^{FR} = \left(\frac{k_1 - E}{F}\right) - \frac{A}{F} \exp[B * (G + Fw_5^{FR})^3] \quad (3.16)$$

Dessa forma, há 2 equações para a variável w_1^{FR} em função da variável w_5^{FR} . Assim, pode-se calcular a incerteza por um sistema formado pelas equações 3.2 e 3.15:

$$\left\{ \begin{array}{l} w_1^{FR} = C / (w_5^{FR})^{k_2} + D \quad (3.2) \\ w_1^{FR} = \left(\frac{k_1 - E}{F}\right) - \frac{A}{F} \exp[B * (G + Fw_5^{FR})^3] \quad (3.16) \end{array} \right.$$

O sistema acima possui 2 equações e 2 incógnitas (w_1^{FR} e w_5^{FR}), portanto por esse sistema é possível calcular as incertezas das duas incógnitas aplicando a equação da propagação de erros da fase refinado (Eq. 3.10), com uma função objetivo (FOB) de:

$$(FOB) = w_1^{FR} - w_1^{FR} = 0 \quad (3.17)$$

Para a equação 3.2:

$$(\sigma w_1^{FR})^2 = \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial C} \sigma C\right)^2 + \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial D} \sigma D\right)^2 + \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial w_5^{FR}} \sigma w_5^{FR}\right)^2 \quad (3.18)$$

Para a equação 3.15:

$$\begin{aligned}
(\sigma w_1^{FR})^2 = & \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial A} \sigma A \right)^2 + \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial B} \sigma B \right)^2 + \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial E} \sigma E \right)^2 + \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial F} \sigma F \right)^2 \\
& + \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial G} \sigma G \right)^2 + \left(\frac{\partial w_1^{FR}}{\partial w_5^{FR}} \sigma w_5^{FR} \right)^2
\end{aligned} \tag{3.19}$$

As incertezas das constantes A, B, C e D são fornecidas pelo software utilizado no ajuste das equações e são apresentados na Tabela 4.5. As incertezas de E, F e G (Eqs. 3.13, 3.14 e 3.15), também são calculadas pela equação da propagação de erros de forma similar a calculada nas equações do sistema, e sendo α e a fração molar do ponto de mistura (w_5^{PM}) medidas de peso feitas em balança analítica, o valor de suas incertezas é o referente a incerteza de medidas do equipamento utilizado ($\sigma = 0,0001$).

Obtido σw_5^{FR} pela resolução do sistema, é possível encontrar σw_5^{FE} pela propagação de erros da equação 3.11. Encontrado σw_5^{FE} , calcula-se a incerteza de σw_1^{FE} pela propagação de erros da equação 3.1.

As incertezas das frações mássicas dos ésteres das duas fases são calculadas pela propagação de erros da diferença entre o somatório das frações mássicas dos demais compostos (etanol + LI) e a unidade.

O procedimento é feito para todos os sistemas e desta forma, as incertezas de todos os compostos das duas fases são obtidas.

3.8. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Neste trabalho o modelo NRTL (*Non Random, TwoLiquid*) e o modelo UNIQUAC (*Universal Quase-Chemical*) foram utilizados para correlacionar os dados experimentais de ELL. Na tabela 3.3 são apresentados os parâmetros de volume (r_i) e área superficial (q_i) moleculares e são calculados pelas equações 3.8 e 3.9, respectivamente, considerando os grupos funcionais k estabelecidos por Magnussen et al. (1981).

$$r_i = \frac{1}{M} \sum_K^G v_k^{(i)} R_k \tag{3.20}$$

$$q_i = \frac{1}{M} \sum_K^G v_k^{(i)} Q_k \quad (3.21)$$

onde $v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i , Q_k é o volume do grupo k e R_k é a área superficial do grupo k

Tabela 3.3 – Parâmetros de volume (r_i) e área superficial (q_i) moleculares

Substância i	Grupos funcionais	r_i	q_i
Etanol	CH ₃ , CH ₂ , OH	2,5753	4,1970
Acetato de Butila	CH ₃ , CH ₂ , COO	4,8206	4,1934
Acetato de pentila	CH ₃ , CH ₂ , COO	5,4940	4,7389
Acetato de Hexila	CH ₃ , CH ₂ , COO	6,1718	5,2777
2-HEAB	CH ₃ , CH ₂ , OH, COONH ₃	6,7881	6.0422

Os parâmetros de interação dos modelos moleculares para os coeficientes de atividade foram estimados utilizando o programa TML-LLE 2.0 (STRAGEVITCH e d'AVILA, 1997) implementado em linguagem Fortran. O procedimento é baseado no método Simplex Modificado proposto por Nelder e Mead (1965) e consiste na minimização da função objetivo F , baseada na composição das fases (SØRENSEN et al., 1979), dada pela Equação 3.10.

$$F = \frac{\left(\sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ (w_{i,n}^{FR,exp} - w_{i,n}^{FR,calc})^2 + (w_{i,n}^{FE,exp} - w_{i,n}^{FE,calc})^2 \right\} \right)}{(2MN)} \quad (3.22)$$

Onde D é o número de conjunto de dados, N e M são os números de componentes e *tie lines* para cada sistema, os sobrescritos FR e FE são as fases em equilíbrio, e os sobrescritos *exp* e *calc* referem-se aos valores experimentais e calculados das frações molares das fases líquidas.

Os desvios globais (δw), entre o valor experimental (*exp*) e o valor calculado (*calc*) das frações mássicas foram calculados utilizando a eq. 3.11 para avaliar qualidade dos ajustes dos modelos UNIQUAC e para NRTL.

$$F = \frac{\left(\sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ (w_{i,n}^{FR,exp} - w_{i,n}^{FR,calc})^2 + (w_{i,n}^{FE,exp} - w_{i,n}^{FE,calc})^2 \right\} \right)}{(2MN)} \quad (3.23)$$

$$F = 100 \left[\frac{\left(\sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ (w_{i,n}^{FR,exp} - w_{i,n}^{FR,calc})^2 + (w_{i,n}^{FE,exp} - w_{i,n}^{FE,calc})^2 \right\} \right)}{(2MN)} \right]^{0,5} \quad (3.24)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SÍNTESE

Para uma produção de, aproximadamente, 150 mL de 2-HEAB o tempo de síntese foi de, em média, 7h, na proporção de 1 mol de ácido para 1 mol de base. Durante a reação, principalmente nas 3 primeiras horas, o líquido apresentou uma viscosidade baixa, aumentando gradativamente ao decorrer da síntese.

O produto final foi um líquido viscoso levemente amarelado, como apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Líquido iônico 2-HEAB



4.2. DESIDRATAÇÃO

Ao final da síntese do 2-HEAB, a quantidade de água presente foi analisada pelo método de titulação Karl Fischer e foi verificado que o LI apresentava logo após a síntese uma quantidade de, aproximadamente, $9,0 \% \pm 0,02$ como resultado da reação de neutralização.

Após desidratação do 2-HEAB, o LI apresentou uma concentração de $0,4 \% \pm 0,02$. Desta forma, a quantidade de água presente oferece mínima ou nenhuma influência no processo de extração líquido-líquido do 2-HEAB.

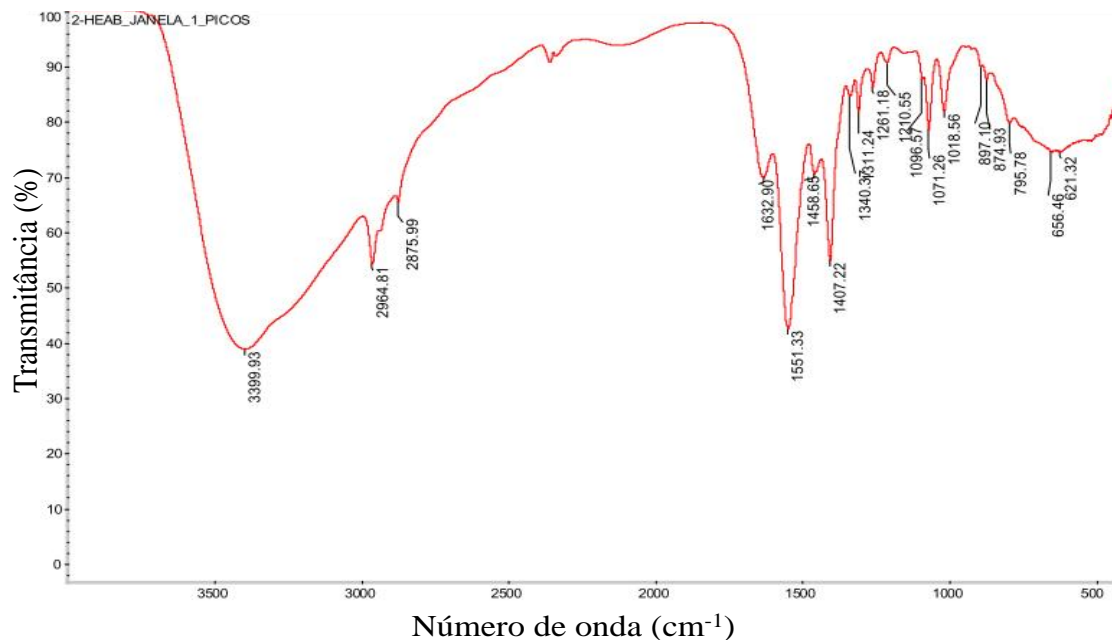
4.3. CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. FT-IR

A análise de Espectroscopia de Infravermelho permitiu verificar a formação da

estrutura do líquido iônico 2-HEAB, através da identificação das bandas apresentadas nos espectros (Figura 4.2).

Figura 4.2 – Espectro de FT-IR do LI 2-HEAB e indicações dos principais picos presentes



Na Figura 4.1 foram observadas as bandas compreendidas entre a faixa 3500-2400 cm^{-1} , e a banda próxima a 1600 cm^{-1} , que indicam a vibração de alongamento O-H, e a estrutura N-H, respectivamente. Segundo Álvarez et al. (2010), Iglesias et al. (2010) e PINTO (2016) estas bandas estão sempre presentes na formação de líquidos iônicos neutralizados a base de amônia, como a etamolamina.

O espectro do LI em estudo está de acordo com trabalhos encontrados na literatura, como os de Álvarez et al. (2010), Iglesias et al. (2010) e Pinto (2016) que também sintetizaram LIP's a base de amônia e encontraram o mesmo comportamento de FT-IR, com estruturas em bandas nas faixas de 3500-2400 e 1600 cm^{-1} .

Ademais, também é possível fazer a identificação de bandas referentes a estrutura do ânion, quanto a sua natureza e tamanho.

- Bandas 2970 cm^{-1} (banda 2) e 2880 cm^{-1} (banda 3), referentes a vibrações de alongamento CH_2 assimétrica e simétrica, respectivamente.
- Banda de amplitude média e que emite vibração do tipo estiramento, na faixa 1630 cm^{-1} (banda 4), referentes a vibração do alongamento $\text{C}=\text{O}$ do grupo carboxílico em ésteres.

- Banda em 1400 cm⁻¹ (banda 6), referente a vibração de deformação angular (tesoura) -CH₂.
- Bandas entre 1000 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹ (bandas 7 e 8) referentes às vibrações -CH₂.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as bandas demonstradas nos espectros, com seus respectivos grupos funcionais, tipos de vibração, número de onda (absorção) e intensidade

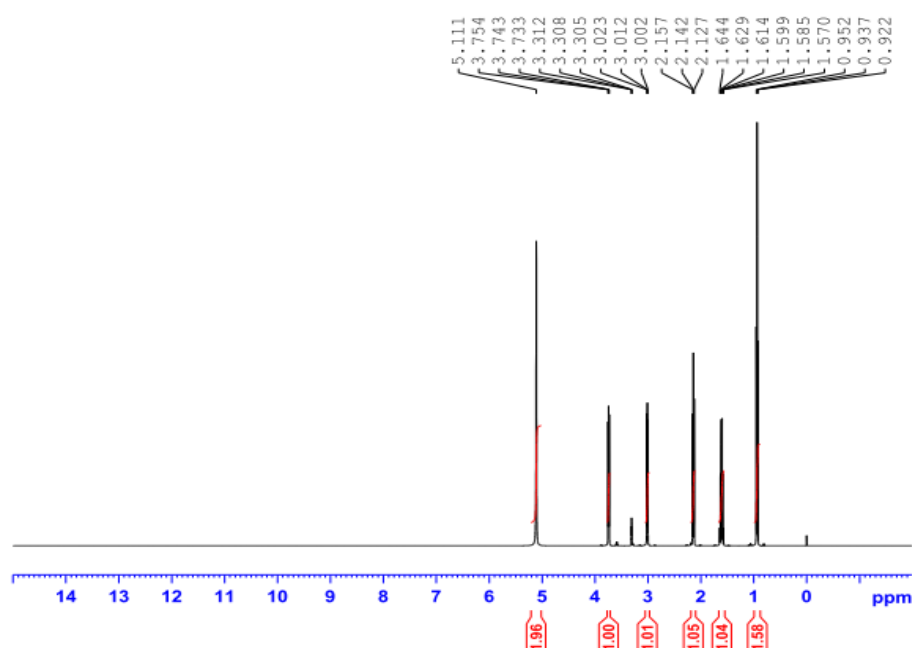
Tabela 4.1 – Características da frequência de absorção dos grupos funcionais em análise de FTIR dos líquidos iônicos.

Banda	Grupo funcional	Vibração característica	Absorção (cm ⁻¹)	Intensidade
1	O-H	Estiramento	3500-2400	Ampla
2	CH ₂	Estiramento assimétrico	2970	Variável
3	CH ₂	Estiramento simétrico	2880	Variável
4	C=O	Estiramento	1630	Media
5	N-H	Deformação	1600	Media
6	CH ₂	Deformação	1400	Variável
7	CH ₂	Deformação	1100	Variável
8	CH ₂	Deformação	1000	Variável

4.3.2. RMN

As análises de RMN fornecem uma visão do arranjo estrutural do líquido iônico sintetizado. Os picos apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4, são referentes a disposição do esqueleto hidrocarbônico, ou seja, às diferentes situações de ambientes químicos dos átomos de hidrogênio e carbono na estrutura. São apresentados também os picos referentes ao solvente utilizado na análise.

Figura 4.3 - RMN de Hidrogênio 2-HEAB



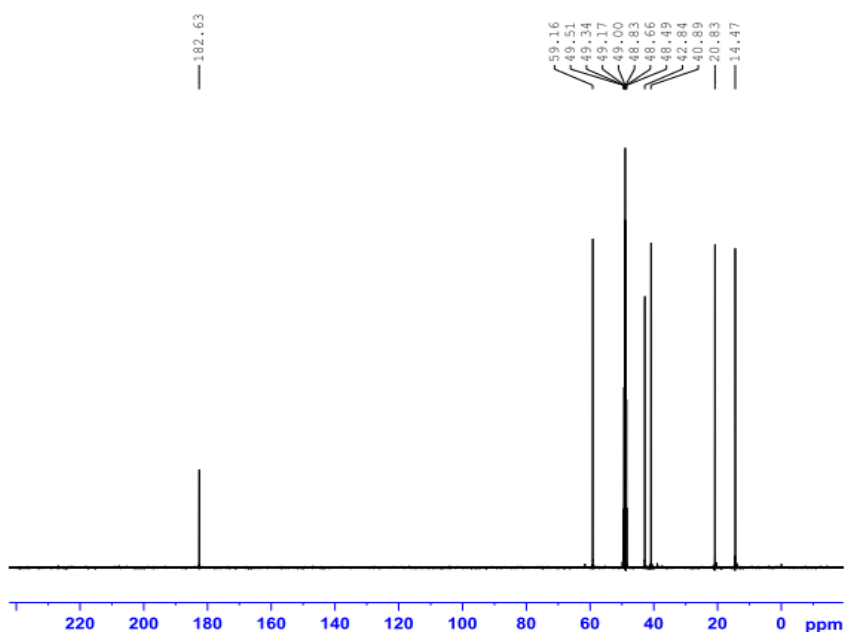
Na Tabela 4.2 são apresentados os 7 sinais no espectro de RMN-1H, referentes ao ânion e ao cátion do LI 2-HEAB, com 3 e 4 prótons em ambientes químicos diferentes, respectivamente. Devido ao rápido deslocamento, os sinais dos prótons OH^- e NH_3^+ sobrepõem-se e aparecem juntos no espectro.

Tabela 4.2 – RMN-1H com deslocamentos químicos (ppm) dos componentes do 2-HEABa 25 °C.

Cátion	
Sinal (ppm)	Tipo de próton
≈ 0,9	CH_3^-
≈ 1,6	$-\text{CH}_2^-$
≈ 2,2	$-\text{CH}_2\text{-COO}$
Ânion	
Sinal (ppm)	Tipo de próton
≈ 3,1	$\text{CH}_2\text{-NH}_3$
≈ 3,8	OH-CH_2
≈ 5,2	OH^- e NH_3^+

O pico localizado em, aproximadamente, 3,4 ppm refere-se ao pico do metanol deuterado, solvente utilizado na análise.

Figura 4.4 - RMN de Carbono 2-HEAB.



Na Tabela 4.3 são apresentados os 6 sinais no espectro de RMN-13C, referentes ao ânion e ao cátion do LI 2-HEAB, com 4 e 2 tipos de carbono, respectivamente. Pode ser observado 1 sinal em, aproximadamente, 50 ppm referente ao solvente metanol deuterado utilizado durante a análise.

Tabela 4.3 – RMN-13C com deslocamentos químicos (ppm) dos componentes do 2-HEABa 25 °C.

Cátion	
Sinal (ppm)	Tipo de próton
10 - 20	CH ₃ -
≈ 20	CH ₃ -CH ₂ -
≈ 40	-CH ₂ -COO
≈ 180	-CH ₂ -COO
Ânion	
Sinal (ppm)	Tipo de próton
≈ 42	CH ₂ -NH ₃
≈ 60	OH-CH ₂

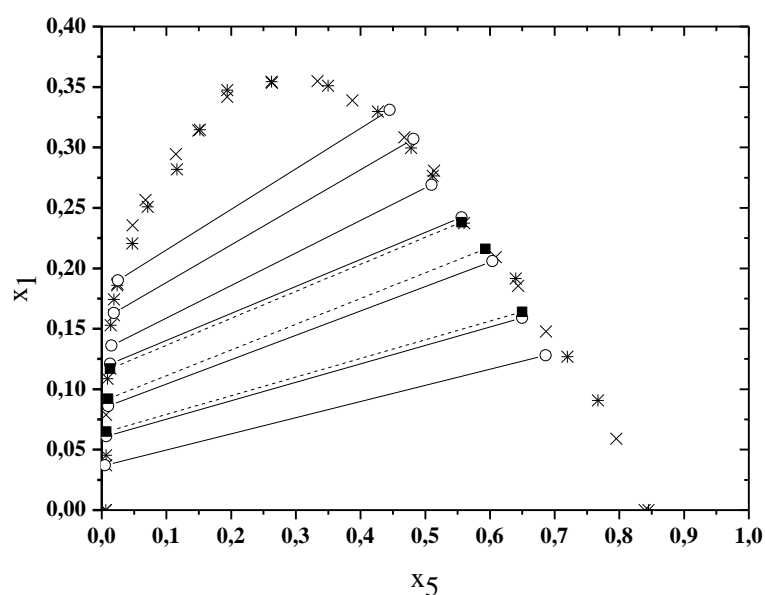
4.4. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

4.4.1. Validação da Metodologia

Os dados de equilíbrio obtidos neste estudo são inéditos na literatura, portanto para testar a metodologia dos dados experimentais de ELL do sistema em estudo adotou-se a prática de comparar os dados experimentais com o de outro autor. Para isso, um sistema teste foi selecionado na literatura e medido experimentalmente usando a referida metodologia e aparatos laboratoriais propostos. O sistema teste selecionado foi aquele considerado o mais similar aos sistemas de estudo.

Na Figura 4.5 são apresentadas, em fração molar, a curva binodal e as linhas de amarração do sistema teste fornecido pela literatura (PINTO, 2016) e pela metodologia deste estudo para o sistema constituído por etanol + acetato de propila + 2-HEAB, a temperatura de 25 °C e pressão atmosférica.

Figura 4.5 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: Etanol (1) + Acetato de Propila + 2-HEAB (5) a 25 °C e pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (x) curva binodal da literatura; (—○) linhas de amarração experimental; (- - -■) linhas de amarração da literatura.



Pode-se observar na Figura 4.5 que existe concordância entre os dados experimentais deste trabalho e os dados da literatura (PINTO, 2016). A curva de

solubilidade experimental sobrepôs os dados da literatura, e as linhas de amarração, embora não tenham coincidido completamente com os dados da literatura, apresentaram a mesma tendência com inclinação positiva. Dessa forma, a metodologia deste estudo é validada para o sistema etanol + éster + 2-HEAB, a temperatura de 25 °C e pressão atmosférica e pode-se assumir que a unidade experimental utilizada neste trabalho é apropriada para realizar o estudo do ELL dos sistemas presentes neste estudo.

No Apêndice I são apresentados os dados de equilíbrio experimentais para a curva de solubilidade e linhas de amarração do sistema etanol + acetato de propila + 2-HEAB.

4.4.2. Curva Binodal

Na Tabela 4.4 é apresentado os dados da curva binodal para os sistemas estudados.

Tabela 4.4 - Dados das curvas binodais: fração mássica (w), dos sistemas Etanol (1) + Acetato de Butila (2) ou Acetato de Pentila (3) ou Acetato de Hexila (4) + 2-HEAB (5) a $T = 25^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica.

Acetato de butila		Acetato de pentila		Acetato de hexila	
w_1	w_5	w_1	w_5	w_1	w_5
0,0000	0,0280	0,0000	0,9273	0,0000	0,0259
0,0316	0,0308	0,0304	0,8801	0,0965	0,0389
0,0932	0,0389	0,0519	0,8407	0,1341	0,0615
0,1305	0,0768	0,0730	0,8130	0,1460	0,0767
0,1495	0,1367	0,0951	0,7779	0,1561	0,0960
0,1478	0,1366	0,1127	0,7486	0,1667	0,1243
0,1539	0,1612	0,1304	0,7206	0,1783	0,1631
0,1554	0,1699	0,1455	0,6895	0,1856	0,1876
0,1594	0,1886	0,1468	0,6841	0,1982	0,2324
0,1698	0,2350	0,1592	0,6514	0,2002	0,2417
0,1757	0,2664	0,1706	0,6209	0,2126	0,2906
0,1845	0,3120	0,1812	0,5866	0,2178	0,3195
0,1900	0,3559	0,1895	0,5553	0,2235	0,3527
0,1921	0,3892	0,1898	0,5581	0,2274	0,4024
0,1939	0,4286	0,1954	0,5180	0,2261	0,4629
0,1929	0,4725	0,2028	0,4651	0,2174	0,5267
0,1883	0,5011	0,2053	0,4172	0,2182	0,5262
0,1745	0,5639	0,2045	0,3836	0,2086	0,5698
0,1557	0,6288	0,2019	0,3502	0,1926	0,6189
0,1376	0,6787	0,1980	0,3211	0,1819	0,6442
0,1025	0,7457	0,1920	0,2869	0,1596	0,6955
0,0660	0,8099	0,1852	0,2548	0,1278	0,7470
0,0262	0,8705	0,1789	0,2265	0,1014	0,7837
0,0000	0,9218	0,1720	0,1956	0,0403	0,8834
-	-	0,1640	0,1630	0,0000	0,9594
-	-	0,1553	0,1322	-	-
-	-	0,1444	0,1048	-	-

-	-	0,1319	0,0759	-	-
-	-	0,1140	0,0529	-	-
-	-	0,0958	0,0410	-	-
-	-	0,0754	0,0378	-	-
-	-	0,0485	0,0338	-	-
-	-	0,0361	0,0311	-	-
-	-	0,0000	0,0277	-	-

^a Incertezas padrões: $u(T) = 0,05$ K, $u(w_i) = 0,0001$, para $i = 1$ a 5

Os dados das curvas binodais foram correlacionados pelas equações 3.1 e 3.2 para todos os sistemas, fornecendo coeficientes de determinação, R^2 , maiores que 0,992 e desvio padrão, DP, menores que 0,0097. Os parâmetros ajustados para essas equações são apresentados na Tabela 4.5.

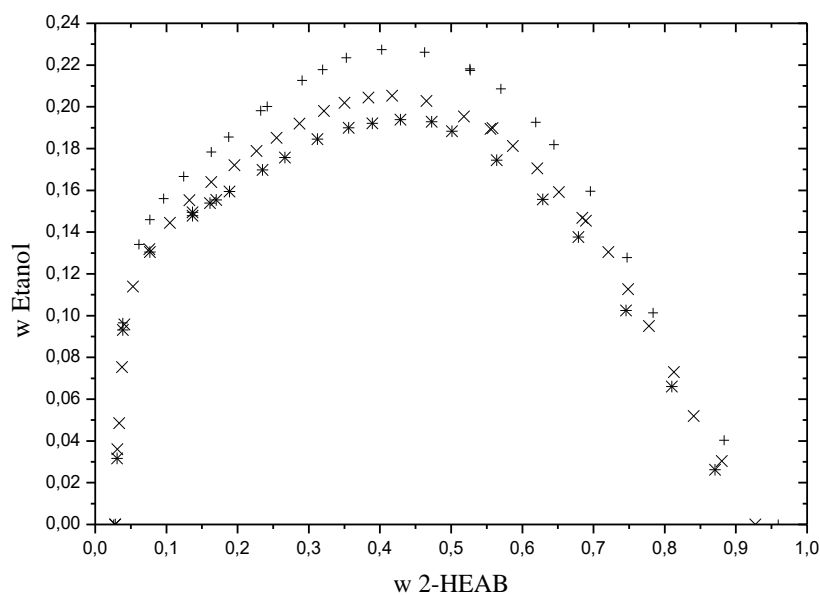
Tabela 4.5 - Parâmetros das equações das curvas binodais, seus desvios-padrões (DP) e coeficientes de determinação (R^2).

Fase Extrato ^b						
Diluyente (acetato)	A	Limites de confiança a 95%	B	Limites de confiança a 95%	DP ^a	R^2
butila (2)	0,7896	(0,7817; 0,7975)	0,3056	(0,2808; 0,3305)	0,0082	0,992
pentila (3)	0,7716	(0,7663; 0,7769)	0,3303	(0,3136; 0,3470)	0,0097	0,995
hexila (4)	2,8855	(2,8772; 2,8938)	0,1002	(0,0933; 0,1070)	0,0071	0,995
Fase Refinado ^c						
Diluyente (acetato)	C	Limites de confiança a 95%	D	Limites de confiança a 95%	DP ^a	R^2
butila (2)	0,0000	(0,0000; 0,0000)	0,1482	(0,1408; 0,1556)	0,0050	0,996
pentila (3)	0,0000	(0,0000; 0,0000)	0,1345	(0,1246; 0,1444)	0,0049	0,994
hexila (4)	-0,0001	(-0,0001; -0,0001)	0,1663	(0,1599; 0,1727)	0,0024	0,9991

^a Desvio Padrão $DP = \sum_{i=1}^N [(w_1^{exp} - w_1^{calc})_i^2 / M]^{0,5}$, onde w_1^{exp} é a fração mássica experimental do etanol, w_1^{calc} é a fração mássica calculada do etanol usando as equações 3.1 e 3.2 e M é o número de pontos da binodal para cada soluto da Tabela 4.4; ^b Constante k_1 : para acetato de butila e acetato de pentila $k_1 = 1$, para o acetato de hexila $k_1 = \pi$; ^c Expoente k_2 : para acetato de butila e acetato de pentila $k_2 = 3$ e para acetato de hexila $k_2 = 2$.

A Figura 4.6 apresenta as curvas binodais para os três sistemas investigados: etanol (1) + acetato de butila (2) ou acetato de pentila (3) ou acetato de hexila (4) + 2-HEAB (5).

Figura 4.6 – Curvas binodais em fração mássica para os sistemas em estudo: (*) 2-HEAB + etanol + acetato de butila; (x) 2-HEAB + etanol + acetato de pentila; (+) 2-HEAB + etanol + acetato de hexila a $T = 298,15$ K com $u(T) = 0,05$.



Pode-se observar na Figura 4.6 que a região de imiscibilidade aumenta com o aumento da cadeia carbônica do éster, dada a diminuição da polaridade do diluente (acetatos). Ademais, esse efeito é quase imperceptível nas misturas pobres em 2-HEAB (até cerca de 5 % em massa) sendo esta região da curva binodal similar para os três sistemas estudados, apresentando dados sobrepostos em diversos pontos deste trecho da curva binodal, indicando que o limite de solubilidade da mistura etanol + éster + 2-HEAB já foi alcançado e o aumento da cadeia carbônica do diluente não mais produz efeito nesta região. O efeito da polaridade dos diluentes também é pouco evidente em misturas ricas em 2-HEAB (acima de 75 % em massa), porém diferente do apresentado na fase rica em diluente, o aumento da cadeia carbônica do éster ainda provoca pequenas alterações na solubilidade da mistura na fase rica em LI.

O aumento da cadeia carbônica do éster afeta o sistema com a diminuição da solubilidade mútua do par diluente-solvente, sendo esse efeito mais evidente em misturas

ricas em 2-HEAB. A região bifásica do diagrama foi maior quanto maior a cadeia carbônica do diluente, sendo assim, para um dado ponto de mistura, a extração do soluto será em maior quantidade quanto maior for a cadeia carbônica do éster.

É possível encontrar na literatura sistemas com comportamento semelhante ao obtido neste trabalho tanto para LIAs quanto para LIPs. Em estudos realizados por Jiang et al (2008), a capacidade dos LIAs [EMIM][DMP], [EEIM][DEP] e [BEIM][DBP] de atuarem como solventes da gasolina diluída em metiltiofeno ou benzotiofeno ou dibenzotiofeno foi avaliada. E a região de imiscibilidade para os três LIs estudados aumentou de acordo com o aumento da cadeia carbônica do diluente, na ordem: metiltiofeno (C_5H_6S) > benzotiofeno (C_8H_6S) > dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$). Pinto (2016) obteve comportamento semelhante em seus resultados para os sistemas etanol ou metanol ou água + éster (acetato de metila ou acetato de etila ou acetato de propila) + LIPs (2-HEAB ou 2-HEAP ou 2-HEAA).

4.4.3. Quantificação de Fases

Na Tabela 4.3 são apresentadas as frações mássicas dos pontos de mistura, da fase refinado e da fase extrato, as incertezas calculadas nas composições das fases em equilíbrio por propagação de erros e o coeficiente de distribuição (k_d) para os sistemas etanol (1), éster [acetato de butila (2) ou acetato de pentila (3) ou acetato de hexila (4)] e 2-HEAB (5).

Tabela 4.6 – Dados de ELL (frações mássicas w e coeficiente de distribuição k_d) para os sistemas etanol (1), éster [acetato de butila (2) ou acetato de pentila (3) ou acetato de hexila (4)] e 2-HEAB (5), a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}^a$ e sob pressão atmosférica.

Ponto de mistura (PO) ^a			Fase Extrato (FE)						Fase Refinado (FR)						k_d
w_1	w_2	w_5	w_1	$\sigma(w_1)$	w_2	$\sigma(w_2)$	w_5	$\sigma(w_5)$	w_1	$\sigma(w_1)$	w_2	$\sigma(w_2)$	w_5	$\sigma(w_5)$	
0,0204	0,5794	0,4002	0,043	0,008	0,100	0,008	0,8572	0,0005	0,002	0,007	0,970	0,007	0,0274	0,0004	19,8
0,0401	0,5606	0,3993	0,077	0,007	0,124	0,007	0,7994	0,0004	0,006	0,006	0,966	0,006	0,0276	0,0004	13,0
0,0576	0,6212	0,3212	0,115	0,006	0,165	0,006	0,7209	0,0003	0,016	0,004	0,956	0,004	0,0283	0,0002	7,2
0,1056	0,5997	0,2947	0,165	0,004	0,267	0,004	0,5679	0,0003	0,048	0,004	0,920	0,004	0,0311	0,0003	3,4
0,1087	0,4946	0,3967	0,151	0,004	0,231	0,004	0,6180	0,0004	0,038	0,007	0,932	0,007	0,0301	0,0006	4,0
0,1463	0,5441	0,3096	0,185	0,004	0,344	0,004	0,4712	0,0006	0,081	0,007	0,883	0,007	0,035	0,001	2,3
w_1	w_3	w_5	w_1	$\sigma(w_1)$	w_3	$\sigma(w_3)$	w_5	$\sigma(w_5)$	w_1	$\sigma(w_1)$	w_3	$\sigma(w_3)$	w_5	$\sigma(w_5)$	
0,0202	0,5798	0,4000	0,0445	0,0059	0,0943	0,0059	0,8611	0,0002	0,0006	0,0047	0,9721	0,0047	0,0273	0,0002	12,1
0,0493	0,5512	0,3995	0,0945	0,0047	0,1198	0,0047	0,7858	0,0002	0,0058	0,0044	0,9664	0,0044	0,0278	0,0002	8,8
0,0694	0,5262	0,4044	0,1198	0,0041	0,1402	0,0041	0,7400	0,0002	0,0130	0,0045	0,9584	0,0045	0,0285	0,0002	7,0
0,0816	0,5112	0,4072	0,1332	0,0038	0,1541	0,0038	0,7127	0,0002	0,0178	0,0047	0,9532	0,0047	0,0290	0,0002	6,2
0,1021	0,4914	0,4066	0,1539	0,0034	0,1814	0,0034	0,6647	0,0002	0,0264	0,0050	0,9435	0,0050	0,0300	0,0003	4,7
0,1219	0,4756	0,4026	0,1699	0,0031	0,2102	0,0031	0,6199	0,0003	0,0399	0,0054	0,9282	0,0055	0,0318	0,0005	3,7
0,1411	0,4562	0,4028	0,1795	0,0029	0,2327	0,0030	0,5878	0,0003	0,0649	0,0065	0,8989	0,0066	0,0361	0,0007	3,3
w_1	w_4	w_5	w_1	$\sigma(w_1)$	w_4	$\sigma(w_4)$	w_5	$\sigma(w_5)$	w_1	$\sigma(w_1)$	w_4	$\sigma(w_4)$	w_5	$\sigma(w_5)$	
0,0205	0,5794	0,4001	0,044	0,008	0,065	0,008	0,8918	0,0006	0,003	0,006	0,971	0,006	0,0261	0,0004	14,7
0,0409	0,5572	0,4020	0,079	0,007	0,080	0,007	0,8407	0,0005	0,008	0,006	0,965	0,006	0,0265	0,0005	9,7
0,0599	0,5422	0,3978	0,109	0,006	0,099	0,006	0,7916	0,0005	0,014	0,006	0,959	0,006	0,0270	0,0005	8,0
0,0809	0,5178	0,4013	0,134	0,005	0,121	0,005	0,7456	0,0005	0,024	0,006	0,949	0,006	0,0279	0,0006	5,7
0,0918	0,6021	0,3062	0,163	0,005	0,156	0,005	0,6812	0,0005	0,039	0,004	0,931	0,004	0,0295	0,0003	4,2
0,1011	0,4976	0,4013	0,156	0,005	0,146	0,005	0,6984	0,0005	0,032	0,006	0,939	0,006	0,0228	0,0006	4,8
0,1399	0,5603	0,2998	0,203	0,004	0,231	0,004	0,5658	0,0007	0,077	0,004	0,888	0,004	0,0352	0,0007	2,6
0,1403	0,6597	0,2000	0,218	0,004	0,275	0,004	0,5068	0,0002	0,100	0,002	0,859	0,002	0,0409	0,0001	2,2
0,1502	0,4499	0,3999	0,195	0,004	0,211	0,004	0,5938	0,0007	0,066	0,008	0,901	0,008	0,033	0,001	3,0
0,1503	0,6497	0,2000	0,224	0,004	0,295	0,004	0,4816	0,006	0,110	0,002	0,846	0,002	0,0443	0,0003	2,0
0,1563	0,5308	0,3128	0,212	0,004	0,254	0,004	0,5342	0,0009	0,087	0,005	0,875	0,005	0,038	0,001	2,4

^aIncertezas padrões u e σ são $u(T) = 0,05 \text{ K}$, $u(w_i^{PM}) = 0,0001$

4.4.4. Coeficiente de distribuição (K_d)

De uma forma geral, o soluto etanol independente do éster em solução apresentou maior solubilidade no LI 2-HEAB, uma vez que os coeficientes de distribuição (k_d) foram sempre maiores que 1. O efeito observado com o aumento da concentração do soluto no PM, nos três sistemas estudados, é a diminuição do valor de k_d , revelando que a afinidade do etanol com a fase rica em LI é maior em concentrações mais baixas do soluto.

4.5. QUALIDADE DOS DADOS TERMODINÂMICOS

Na Tabela 4.7, são apresentadas as constantes do teste de Hand e Othmer– Tobias, juntamente com o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 4.7 - Constantes e coeficientes de determinação, (R^2) para a correlação de Hand

Solutos	Teste de Hand			Teste de Othmer– Tobias		
	k_H	C_H	R^2	k_{OT}	C_{OT}	R^2
Acetato de Butila	1,8400	-0,2922	0,997	0,7837	-0,9616	0,9724
Acetato de Pentila	1,5156	-0,4965	0,990	0,6880	-0,9639	0,9579
Acetato de Hexila	1,7034	-0,3243	0,998	0,8804	-0,8093	0,9726
Média			0,9940			0,9676

Como pode ser observado na Tabela 4.4, os coeficientes de determinação obtidos pela linearização dos dados das frações mássicas determinadas para os três sistemas são satisfatórios, em especial o obtido pelo sistema contendo acetato de pentila pelo teste de Hand, possibilitando, assim, atestar a qualidade dos dados determinados para o sistema etanol + éster + LI 2-HEAB.

Entre os testes de qualidade empregados, a correlação de Othmer-Tobias apresentou menor R^2 . O teste de Othmer-Tobias pode não representar bem os resultados do sistema em estudo pelo sistema se tratar de uma mistura composta por líquidos muito miscíveis, pois segundo Homrich (2015), a correlação de Othmer-Tobias é aplicada em sistemas compostos por líquidos muito imiscíveis.

4.6. PROPAGAÇÃO DE INCERTEZAS

Pode ser observado também na Tabela 4.3 que a incerteza calculada para todas as *tie lines* apresentam-se na terceira casa decimal, atestando assim a boa qualidade dos dados obtidos.

4.7. MODELAGEM TERMODINÂMICA

As Tabelas 4.8 e 4.9 apresentam os parâmetros ajustados para os modelos NRTL e UNIQUAC, respectivamente.

Tabela 4.8 - Parâmetros do modelo NRTL para Etanol (1), [Acetato de Butila (2) ou Acetato de Pentila (3), ou Acetato de Hexila (4)] e 2-HEAB (5).

$i-j$	τ_{ij} [J.mol ⁻¹]	τ_{ji} [J.mol ⁻¹]	a_{ji}
1-2	407,85	8650,5	0,3000
1-3	529,80	8877,3	0,3000
1-4	479,65	4750,2	0,3000
1-5	1111,0	-635,86	0,3000
2-5	8650,5	407,85	0,3000
3-5	8877,3	529,80	0,3000
4-5	4750,2	479,65	0,3000

Tabela 4.9 - Parâmetros do modelo UNIQUAC para Etanol (1), [Acetato de Butila (2) ou Acetato de Pentila (3), ou Acetato de Hexila (4)] e 2-HEAB (5).

$i-j$	τ_{ij} [J.mol ⁻¹]	τ_{ji} [J.mol ⁻¹]
1-2	-169,38	8,4036
1-3	-142,50	-23,964
1-4	-73,609	-134,20
1-5	-249,59	-130,49
2-5	102,41	113,63
3-5	87,975	106,15
4-5	102,70	91,473

Na Tabela 4.10 são apresentados os desvios globais entre as composições experimentais e calculadas obtidas pelos modelos NRTL e UNIQUAC.

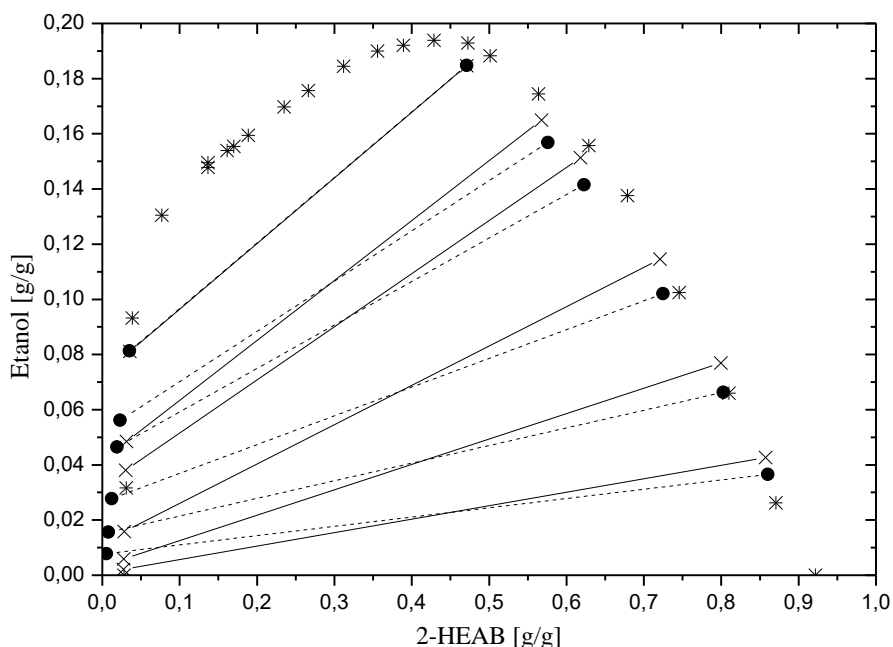
Tabela 4.10- Desvios globais da composição para os modelos NRTL e UNIQUAC para Etanol (1), [Acetato de Butila (2) ou Acetato de Pentila (3), ou Acetato de Hexila (4)] e 2-HEAB (5).

Soluto	δ_w	
	NRTL	UNIQUAC
Acetato de Butila (2)	0,89	0,39
Acetato de Pentila (3)	0,97	0,42
Acetato de Hexila (4)	0,77	0,36
Desvio Médio Global	0,86	0,39

Os desvios médios globais entre os dados experimentais e calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC foram de 0,86 e 0,39%, respectivamente, para o sistema etanol + éster + 2-HEAB.

As Figuras 4.7-4.12 apresentam os diagramas de fase para os sistemas ternários compostos pelo líquido etanol (1) + éster [acetato de butila (2) ou acetato de pentila (3) ou acetato de hexila (4)] + 2-HEAB (5) à $T = 25 \text{ °C} \pm 0,05$ e sob pressão atmosférica.

Figura 4.7 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: Etanol (1) + Acetato de Butila (2) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo NRTL.



Todas as *tie lines* obtidas (Figs. 4.7-4.12) possuem inclinação positiva, comprovando uma afirmação já apresentada pela análise do coeficiente de distribuição, k_d que o soluto etanol possui maior afinidade pelo LI 2-HEAB do que pelos ésteres. Esse comportamento das tie-lines corrobora os achados de Pinto (2016) para sistemas semelhantes (etanol como soluto e 2-HEAB como solvente) contendo acetatos de cadeia carbônica menor (acetato de metila ou acetato de etila ou acetato de propila). E evidencia-se assim que o 2-HEAB é um solvente promissor para a extração de etanol de misturas em acetatos.

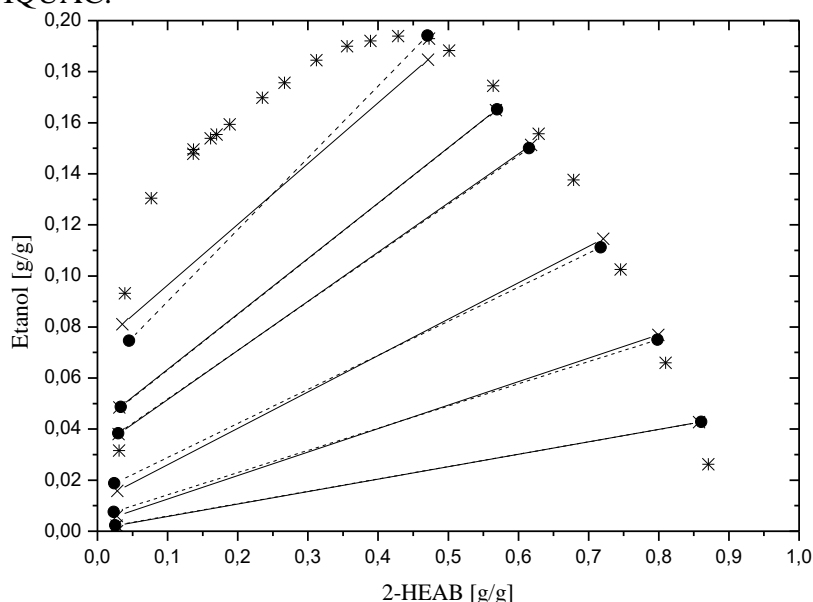
Como pode ser observado na Figura 4.7 a metodologia experimental descrita foi adequada para a determinação dos dados de equilíbrio na região mais afastada ao ponto

crítico, visto que as extremidades da linha de amarração tanto na fase rica em LI quanto na fase rica em acetato se aproximaram bastante da curva binodal. Nas regiões mais próximas ao ponto crítico, as extremidades das linhas de amarração da fase rica em líquido iônico não coincidiram com a linha da curva de solubilidade. Isso pode ser atribuído ao fato da equação de ajuste não ter sido adequada para descrever esta região da curva binodal.

Observa-se também na Figura 4.7 que as linhas de amarração calculadas cruzam as linhas de amarração experimentais e das 6 linhas de amarração obtidas, apenas 1 coincidiu completamente com os dados experimentais. Portanto, embora o desvio global seja pequeno, o modelo NRTL não descreve bem os dados experimentais.

Na Figura 4.8 é apresentado os dados de equilíbrio para o sistema etanol + acetato de butila + 2-HEAB dos valores experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC.

Figura 4.8 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: Etanol (1) + Acetato de Butila (2) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo UNIQUAC.

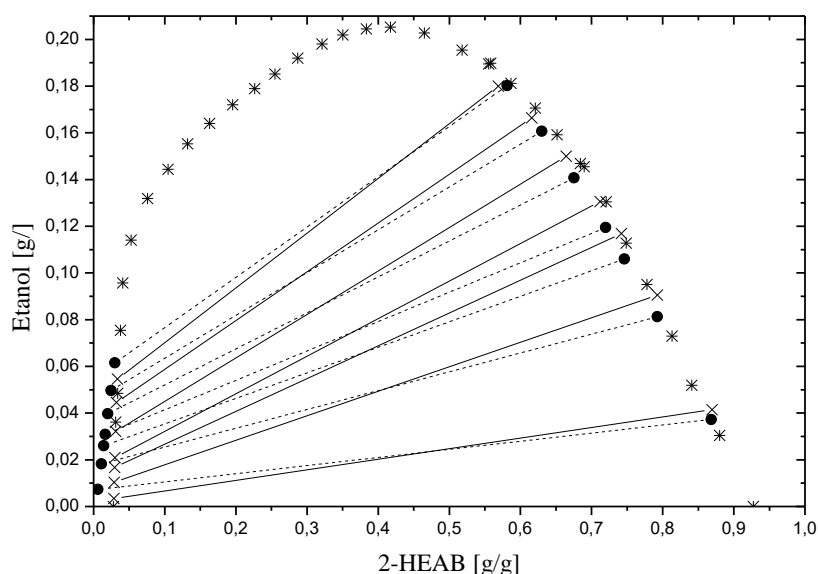


É possível observar na Figura 4.8, que para o modelo UNIQUAC, das 6 linhas de amarração estudadas, apenas a linha de amarração próxima ao ponto crítico cruza a *tie line* experimental com desvio acentuado. As demais linhas de amarração calculadas apresentam concordância com as experimentais, comprovando que o modelo UNIQUAC representa os dados experimentais de maneira mais adequada que o modelo NRTL para

o sistema etanol + acetato de butila + 2-HEAB a temperatura de 25 °C e pressão atmosférica.

Na Figura 4.9 é apresentado os dados de equilíbrio para o sistema etanol + acetato de pentila + 2-HEAB dos valores experimentais e calculados pelo modelo NRTL.

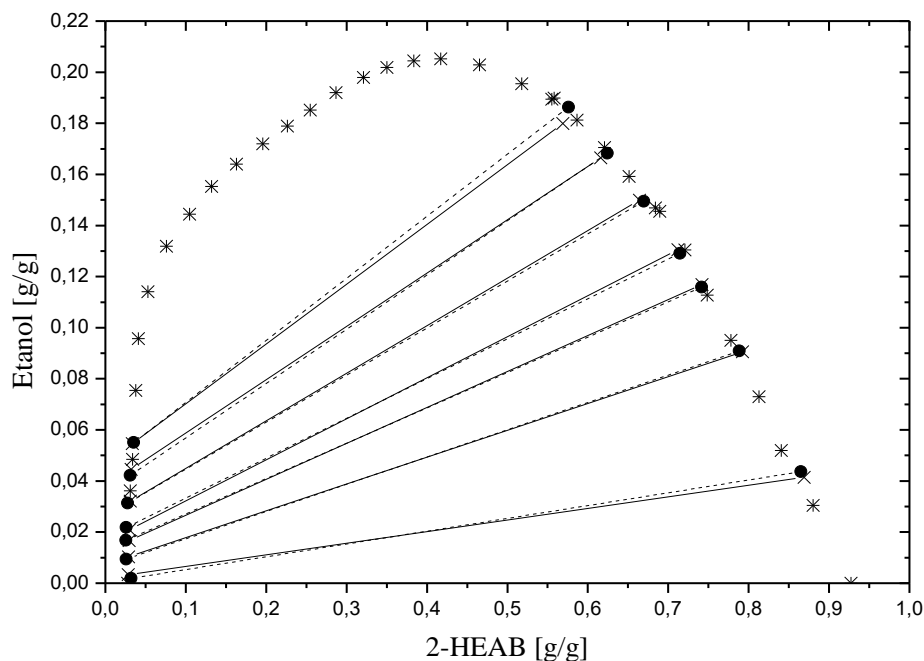
Figura 4.9 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: etanol (1) + acetato de pentila (3) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo NRTL.



Pode-se observar na Figura 4.9 que as extremidades das linhas de amarração experimentais coincidem com a curva binodal, comprovando que a equação utilizada para ajuste dos dados foi adequada ao sistema etanol + acetato de pentila + 2-HEAB a temperatura de 25 °C a temperatura ambiente. Nota-se também que todas as *tie lines* calculadas pelo modelo NRTL cruzam os dados experimentais, portanto o modelo NRTL não representa adequadamente o sistema.

Na Figura 4.10 é apresentado os dados de equilíbrio para o sistema etanol + acetato de pentila + 2-HEAB dos valores experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC.

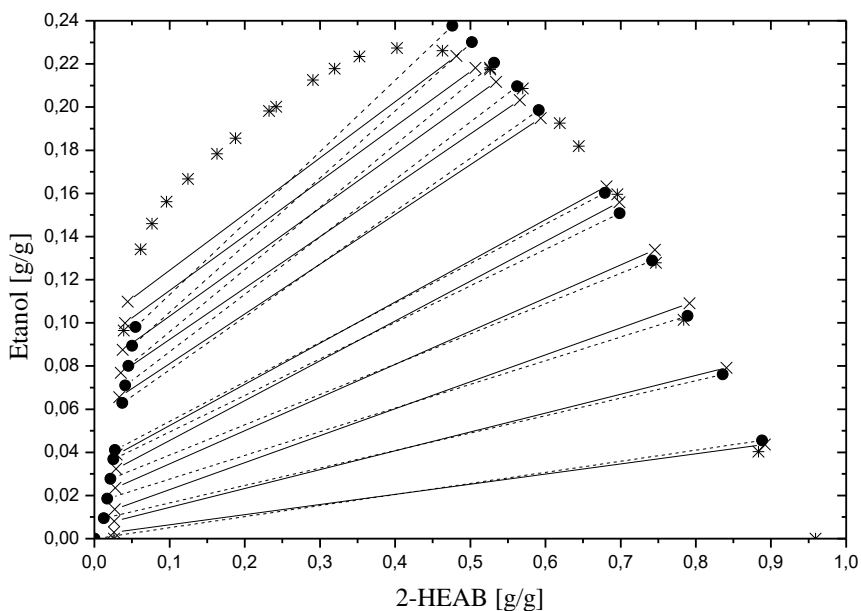
Figura 4.10 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: etanol (1) + acetato de pentila (3) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo UNIQUAC.



Todas as linhas de amarração calculadas pelo modelo UNIQUAC apresentadas na Figura 4.10 estão em concordância com os dados experimentais. Portanto, para o sistema Etanol (1) + Acetato de Pentila (3) + 2-HEAB (5) a temperatura de 25 °C a temperatura ambiente o modelo UNIQUAC é mais adequado para representar este sistema do que o modelo NRTL.

Na Figura 4.11 é apresentado os dados de equilíbrio para o sistema etanol + acetato de hexila + 2-HEAB dos valores experimentais e calculados pelo modelo NRTL.

Figura 4.11 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: etanol (1) + acetato de hexila (4) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (--- ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo NRTL.

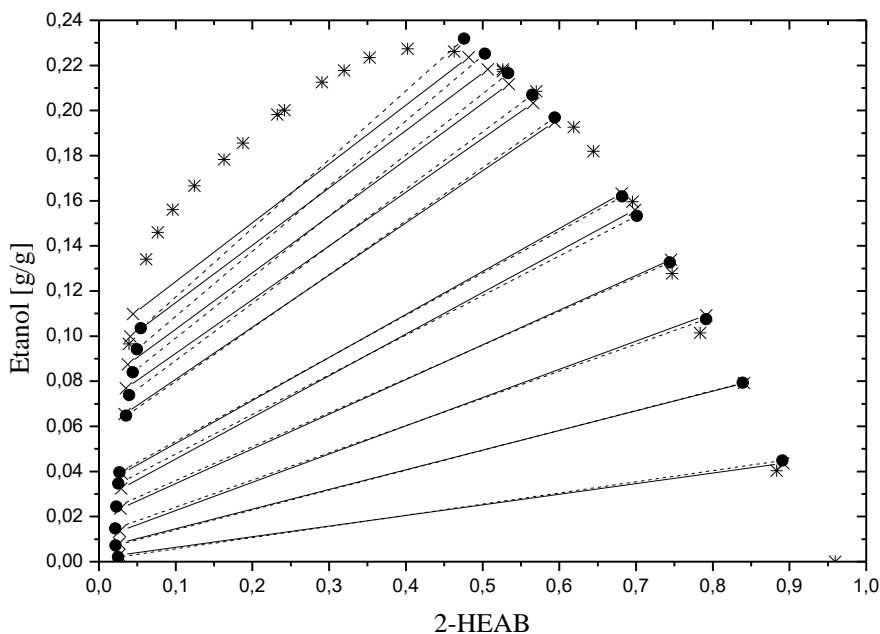


Todos os pontos das extremidades das linhas de amarração experimentais mostradas na Figura 4.11 coincidem com a curva de solubilidade do sistema etanol + acetato de hexila + 2-HEAB a 25 °C sob pressão atmosférica, comprovando que a equação de ajuste é adequada para o sistema.

Ademais, na Figura 4.11 também é possível observar que embora o modelo NRTL tenha apresentado desvio inferior a unidade, alguns pontos das extremidades próximas ao ponto crítico ultrapassam a região bifásica da curva binodal e todas as *tie lines* calculadas pelo modelo cruzam os dados de equilíbrio experimentais de forma acentuada indicando que o modelo não é adequado para representar o sistema.

Na Figura 4.12 é apresentado os dados de equilíbrio para o sistema etanol + acetato de hexila + 2-HEAB dos valores experimentais e calculados pelo modelo UNIQUAC.

Figura 4.12 - Diagrama de fases para sistemas compostos por: etanol (1) + acetato de hexila (4) + 2-HEAB (5) a 25 °C sob pressão atmosférica: (*) curva binodal experimental; (--- x) dados de equilíbrio experimentais; (- - - ●) dados de equilíbrio calculados pelo modelo UNIQUAC.



Como pode ser observado na Figura 4.12, das 11 linhas de amarração apenas 2 lines apresentam uma pequena discordância com os dados experimentais pois suas extremidades próximas ao ponto crítico ultrapassam a região heterogênea da curva de solubilidade. Os demais pontos coincidem com os valores experimentais comprovando que, assim como para os demais sistemas desse estudo, o modelo UNIQUAC representa melhor o sistema etanol + acetato de hexila + 2-HEAB do que o modelo NRTL.

A análise realizada nas Fig. 4.7-4.12 corrobora com os valores de desvio médio padrão apresentados na Tabela 4.10, os quais evidenciam o melhor ajuste do modelo UNIQUAC aos dados experimentais, observado pela maior aproximação das linhas de amarração entre os dados experimentais e calculados. Essa constatação foi observada para todos os sistemas independente do diluente utilizado (acetato de butila ou o acetato de pentila ou acetato de hexila) indicando que o modelo UNIQUAC parece ter uma capacidade de representar os dados experimentais de forma mais fidedigna que o NRTL para sistemas contendo etanol + éster + LI 2-HEAB a temperatura de 25 °C e pressão ambiente.

5. CONCLUSÃO

A síntese do líquido iônico 2-HEAB teve a duração de em média 7 horas, partindo de 1 mol da base etanolamina e de 1 mol do ácido butanoico. O produto final foi um líquido viscoso e de aparência levemente amarelada com teor de água de 0,4%. Foi possível identificar a formação estrutural característica do líquido iônico em estudo pelas análises de FT-IR e de RMN.

O estudo do equilíbrio de fases mostrou que há o aumento da região de imiscibilidade das curvas binodais com o aumento da cadeia carbônica do acetato. As tie-lines dos sistemas em estudo apresentaram inclinação positiva, favorecendo a concentração do soluto etanol na fase extrato e a correlação semi-empírica de Hand e Othmer– Tobias apresentaram R^2 de 0,99 e 0,97, respectivamente, demonstrando a boa qualidade dos dados experimentais, segundo essa metodologia. O resultado do coeficiente de distribuição revela que o soluto tende a solubilizar-se no 2-HEAB mais do que em ésteres (acetato de butila, acetato de pentila e acetato de hexila), corroborando achados anteriores.

Foi feita a correlação dos dados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, sendo observado que o modelo UNIQUAC (0,39%) foi capaz de descrever os dados de equilíbrio de forma mais adequada do que o modelo NRTL (0,86%).

Frente ao exposto, a remoção de etanol presente em ésteres via extração líquida utilizando o líquido iônico 2-HEAB como solvente mostrou-se possível para os três diluentes investigados, indicando possíveis aplicações do 2-HEAB em processos de purificação de etanol.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, Michael H. et al. Some Novel Liquid Partitioning Systems: Water–Ionic Liquids and Aqueous Biphasic Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 42, n. 3, p.413-418, fev. 2003.

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**, 21, 116-128, 1975.

ALVAREZ, V.h.; MATTEDI, S.; AZNAR, M..Density, refraction index and vapor–liquid equilibria of N-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate plus (methyl acetate or ethyl acetate or propyl acetate) at several temperatures. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 62, p.130-141, jul. 2013.

ÁLVAREZ, Víctor H. et al. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. **FluidPhaseEquilibria**, [s.l.], v. 299, n. 1, p.42-50, dez. 2010.

ALVAREZ, Víctor H. et al. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate+(water, methanol, or ethanol)}. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 43, n. 7, p.997-1010, jul. 2011.

ÁLVAREZ, Víctor Hugo et al. Vapor–liquid and liquid–liquid equilibrium for binary systems ester + a new protic ionic liquid. **Ionics**, [s.l.], v. 19, n. 9, p.1263-1269, 24 jan. 2013.

AMADO-GONZÁLEZ, Eliseo; GONZÁLEZ-GUTIERREZ, Irina Lupita; GOMÉZ-JARAMILLO, Wilfred. Mean Activity Coefficients of NaCl in the Mixture of 2-Hydroxyethylammonium Butyrate + H₂O at 298.15 K. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 62, n. 8, p.2384-2391, ago. 2017.

ANANTHARAJ, Ramalingam; BANERJEE, Tamal. Liquid–liquid equilibria for quaternary systems of imidazolium based ionic liquid+thiophene+pyridine+iso-octane at 298.15K: Experiments and quantum chemical predictions. **FluidPhaseEquilibria**, [s.l.], v. 312, p.20-30, dez. 2011.

ANDERSON, Jared L.; ARMSTRONG, Daniel W.. High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 75, n. 18, p.4851-4858, set. 2003.

ÁVILA, A. K.; ARAÚJO, T. O.; COUTO, P. R. G., BORGES, R. M. H. Comparação da estimativa de incerteza de medição na determinação de cobre por espectrometria de absorção atômica com chama por diluição gravimétrica e volumétrica. **Analytica**, 48-51, Jun./Jul.

AZNAR, M.. Correlation of (liquid + liquid) equilibrium of systems including ionic liquids. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.143-149, mar. 2007.

BENNETT, Matthew D.; LEO, Donald J.. Ionic liquids as stable solvents for ionic polymer transducers. **Sensors And Actuators A: Physical**, [s.l.], v. 115, n. 1, p.79-90, set. 2004.

BERTOTI, Ada Ruth; NETTO-FERREIRA, José Carlos. Líquido iônico [bmim.PF6] como solvente: um meio conveniente para estudos por fotólise por pulso de laser. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 7, p.1934-1938, 2009.

BOLI, Elenitsa; DIMOU, Elpianna; VOUTSAS, Epaminondas. Separation of the isopropanol-water azeotropic mixture using ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 456, p.77-83, jan. 2018.

BRUTTEL, P. A.; SCHLINK, R.; “Monografia – Water determination by Karl Fischer Titration”; **Metrohm AG**. Herisau, Switzerland, 2003.

CARNITI, Paolo; CORI, Laura; RAGAINI, Vittorio. A critical analysis of the hand and Othmer-Tobias correlations. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.39-47, jan. 1978.

CARVALHO P.J.; ÁLVAREZ V.H.; MACHADO J.J.B.; PAULY J.; DARIDON J-L.; MARRUCHO I.M.; AZNAR M.; COUTINHO J.A.P. High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids, **J. Supercrit. Fluids**, v. 48, p. 99–107, 2009.

CASSOL, C.C.**Líquidos iônicos em processos de extração seletiva de compostos aromáticos, nitrogenados e sulfurados em frações de petróleo**. 2007. 89 f.Dissertação(Mestrado). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 194f. Porto Alegre. 2007.

CHAUVIN, Yves; EINLOFT, Sandra; OLIVIER, Helene. Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/AlEt_xCl_{3-x} (x = 0, 1) Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 34, n. 4, p.1149-1155, abr. 1995.

CHUI, Queenie S. H.; ZUCCHINI, Ricardo R.; LICHTIG, Jaim. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.374-380, jun. 2001.

DADI, Anantharam P. et al. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step. **Biotechnology And Bioengineering**, [s.l.], v. 95, n. 5, p.904-910, 2006.

- DE OLIVEIRA, L.H. **Estudo Termodinâmico de Equilíbrio Líquido-Líquido visando a Remoção do Enxofre do Óleo Diesel com Líquidos Iônicos**. 2009. 157 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- DECARO, C; RUEGG, K; A DEAGOSTINI,.Coulometric Karl Fischer titration with a diaphragm-free cell: Cell design and applications. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 96, n. 3, p.431-435, jun. 2006.
- DUPONT, Jaírton; CONSORTI, Crestina S.; SPENCER, John. Room temperature molten salts: neoteric. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 11, n. 4, p.337-344, ago. 2000.
- DUPONT, Jairton; SOUZA, Roberto F. de; SUAREZ, Paulo A. Z..Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 102, n. 10, p.3667-3692, out. 2002.
- ELLISON, S. L. R., WILLIAMS, A. **EURACHEM/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, Third edition, (2012)
- FONSECA, Glédison Santos. **Nanopartículas de Iridio em Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização e Aplicação em Reações de Hidrogenação Catalítica**. 2005. 252f. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.
- FREEMANTLE, Michael. DESIGNER SOLVENTS. **Chemical & Engineering News**, [s.l.], v. 76, n. 13, p.32-37, 30 mar. 1998.
- FREIRE, Mara G. et al. Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 56, n. 12, p.4813-4822, 8 dez. 2011.
- GASCHI, Paola dos Santos. Equilíbrio líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido (ELL) de sistemas do biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2013.
- GERGEN, Iosif et al. Determination of water content in bee's pollen samples by Karl Fischer titration. **Food Control**, [s.l.], v. 17, n. 3, p.176-179, mar. 2006.
- GITIRANA, Luciana Lintomen. **Avaliação do Processo de Extração Líquido-Líquido com a Adição de Sais para Recuperação e Purificação de Ácidos Orgânicos**. 2007. 230 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- GROSSI, Pablo Andrade. **Metodologia para Avaliação de Incerteza na Medição de Propriedades Termofísicas pelo Método Flash Laser: Método de Monte Carlo aplicado a Modelos Dinâmicos de Saída Multivariável**. 2008. 205 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

HAN, Juan et al. (Liquid+liquid) equilibrium of (imidazolium ionic liquids+organic salts) aqueous two-phase systems at T=298.15K and the influence of salts and ionic liquids on the phase separation. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 45, n. 1, p.59-67, fev. 2012.

HAND, D. B. Dimeric Distribution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 34, p. 1961-2000, 1930.

HAYYAN, Maan et al. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 91, n. 1, p.116-120, jan. 2010.

HIMMELBLAU, D. M. **Engenharia Química: Princípios e Cálculos**. 6ªed. Editora LTC, 1998.

HOMRICH, P. O. B. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas modelos formados por óleo de semente de girassol + aldeídos + etanol anidro a 25 °C sob pressão atmosférica**. Dissertação de Mestrado. 2015. 174 f. Universidade Estadual de Campinas, 2015.

HORWITZ, W., ALBERT, R. Quality Issues The Concept of Uncertainty as Applied to Chemical Measurements. **The Analyst**, [s.l.], v. 122, n. 6, p.615-617, 1997.

HURLEY, Frank H.; WIER, Thomas P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. **Journal Of The Electrochemical Society**, [s.l.], v. 98, n. 5, p.203-206, 1951.

IGLESIAS, M. et al. Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. **ChemicalEngineeringJournal**, [s.l.], v. 162, n. 2, p.802-808, ago. 2010.

Inmetro/Instituto Nacional de Metrologia; **Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia** - Portaria 029 de 10/03/95, Rio de Janeiro, 1995.

INMETRO- Avaliação de dados de medição: uma introdução ao “Guia para a expressão de incerteza de medição” e a documentos correlatos – INTROGUM 2009. Duque de Caxias, 43 p.2014.

ISENGARD, Heinz-dieter. Water content, one of the most important properties of food. **Food Control**, [s.l.], v. 12, n. 7, p.395-400, out. 2001.

JIANG, Xiaochuan et al. Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids – A potential solvent for extractive desulfurization of fuel. **Fuel**, [s.l.], v. 87, n. 1, p.79-84, jan. 2008.

KANG, Jeong Won et al. Quality Assessment Algorithm for Vapor–Liquid Equilibrium Data. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 55, n. 9, p.3631-3640, 9 set. 2010.

KOEL, Mihkel. Ionic Liquids in Chemical Analysis. **Critical Reviews In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.177-192, jul. 2005.

KUBISA, Przemyslaw. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.3-12, jan. 2004.

LEE, Sang Hyun et al. Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis. **Biotechnology And Bioengineering**, [s.l.], v. 102, n. 5, p.1368-1376, 1 abr. 2009.

LIAO, Hsueh-chung et al. Conjugated Polymer/Nanoparticles Nanocomposites for High Efficient and Real-Time Volatile Organic Compounds Sensors. **Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 85, n. 19, p.9305-9311, 12 set. 2013.

LYU, X.p. et al. Ambient volatile organic compounds and their effect on ozone production in Wuhan, central China. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 541, p.200-209, jan. 2016.

MAASE, Matthias; MASSONNE, Klemens. Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids: The First Commercial Process with Ionic Liquids. **Acs Symposium Series**, [s.l.], p.126-132, 2005

MAGNUSSEN, Thomas; RASMUSSEN, Peter; FREDENSLUND, Aage. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.331-339, abr. 1981.

MAIA, Filipa M.; RODRÍGUEZ, Oscar; MACEDO, Eugénia A..LLE for (water+ionic liquid) binary systems using [C_xmim][BF₄] (x=6, 8) ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 296, n. 2, p.184-191, set. 2010.

MARCINIAK, Andrzej; KRÓLIKOWSKI, Marek. Ternary (liquid+liquid) equilibria of {trifluorotris(perfluoroethyl)phosphate based ionic liquids+thiophene+heptane}. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 49, p.154-158, jun. 2012.

MERCHUK, J. C.; ANDREWS, B. A.; ASENJO, J. A. Aqueoustwo-phase systems for proteinseparation. Studiesonphaseinversion. **JournalChromatography B**, v.711, p.285-293, 1998.

MIRJAFARI, A.; PHAM, L. N.; McCABE, J. R.; MOBARREZ, N.; SALTER, A.; WIERZBICKI, A.; WEST, K. N.; SYKORA, R. E.; DAVIS JR, J. D. Building a bridge between aprotic and protic ionic liquids. **RSC Advances**, v. 3, p. 337-340, 2012.

MÜLLER, Anja; GÓRAK, Andrzej. Extraction of 1,3-propanediol from aqueous solutions using different ionic liquid-based aqueous two-phase systems. **Separation And Purification. Technology**, [s.l.], v. 97, p.130-136, set. 2012.

NANN, Alexander; HELD, Christoph; SADOWSKI, Gabriele. Liquid–Liquid Equilibria of 1-Butanol/Water/IL Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 52, n. 51, p.18472-18481, 13 dez. 2013.

NELDER, J. A.; MEAD, R.A Simplex method for function minimization. **Computer J.**, v 7, p. 308-313, 1965.

OLIVEIRA, Leonardo Hadlich de; ÁLVAREZ, Víctor Hugo; AZNAR, Martín. Liquid–Liquid Equilibrium in N-Methyl-2-hydroxyethylammonium Acetate, Butanoate, or Hexanoate Ionic Liquids + Dibenzothiophene + n-Dodecane Systems at 298.2 K and Atmospheric Pressure. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 57, n. 3, p.744-750, 8 fev. 2012.

OLIVEIRA, Luana M.c. et al. High pressure vapor-liquid equilibria for binary methane and protic ionic liquid based on propionate anions. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 426, p.65-74, out. 2016.

OLIVEIRA, Maria V.s. et al. (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. **Chemosphere**, [s.l.], v. 147, p.460-466, mar. 2016.

O'MEARA, Megan et al. Deposition of aluminum using ionic liquids. **Metal Finishing**, [s.l.], v. 107, n. 7-8, p.38-39, jul. 2009.

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

PINTO, Rafaela Rocha. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos Iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos**. 2016. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

PINTO, Rafaela Rocha; MATTEDDI, Silvana; AZNAR, Martin. Synthesis and physical properties of three protic ionic liquids with the ethylammonium cation. **Chemical Engineering Transactions**, [s.l.], v. 43, p.1165-1170, 2015

RANKE, Johannes et al. Explaining Ionic Liquid Water Solubility in Terms of Cation and Anion Hydrophobicity. **International Journal Of Molecular Sciences**, [s.l.], v. 10, n. 3, p.1271-1289, 18 mar. 2009.

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

RIBEIRO, F.R.G.A,B; CABRAL, V.F.A; SILVA, C.A; ANDREAS, J.C; CARDOZO-FILHO, L.A; CROSCATO, G.S.A, SILVA, A.B.A, MORAES, M. R. A. Alternativa Sustentável de Tingimento Têxtil com Líquido Iônico. In: **4rd International Workshop Advances in Cleaner Production**, 2013, São Paulo, SP. 4rd International Workshop Advances in Cleaner Production, 2031, 2013.

- ROCHA, Enio; COSTA, Aline Carvalho da; AZNAR, Martin. Use of protic ionic liquids as biomass pretreatment for lignocellulosic ethanol production. **Chemical Engineering Transactions**, [s.l.], v. 37, p.397-402, 2014.
- ROGERS, R. D.. CHEMISTRY: Ionic Liquids--Solvents of the Future?. **Science**, [s.l.], v. 302, n. 5646, p.792-793, 31 out. 2003.
- SANTOS, Dheiver et al. Phase Equilibria for Binary Systems Containing Ionic Liquid with Water or Hydrocarbons. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 32, n. 4, p.967-974, dez. 2015.
- SANTOS, Dheiver et al. Properties of aqueous solutions of ammonium-based ionic liquids and thermodynamic modelling using Flory theory. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 229, p.508-513, mar. 2017.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed., Bookman: São Paulo, 2002.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C. e Abbott, M. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7ª Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.
- SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Liquidliquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part II. Correlation. **FluidPhaseEquilib.**, v. 3, p. 47-82, 1979.
- STRACKE, Marcelo Paulo. **Líquidos iônicos: Síntese, caracterização, utilização como reservatórios moleculares de hidrogênio e aplicação em baterias**. 2008. 194 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- STRAGEVITCH L, D'ÁVILA SG., Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Braz J Chem Eng.** 197; 14: 41-52. 1997.
- TREYBAL, R.E..**Liquid Extraction**, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
- WANG, Silu et al. Liquid–Liquid Equilibria of Ionic Liquids–Water–Acetic Acid Mixtures. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 62, n. 2, p.653-664, 11 jan. 2017.
- WELTON, Thomas. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 99, n. 8, p.2071-2084, ago. 1999.
- WELTON, Tom. Ionic liquids in catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 248, n. 21-24, p.2459-2477, dez. 2004.

WHITEHEAD, Jacqueline A.; LAWRENCE, Geoffrey A.; MCCLUSKEY, Adam. 'Green' leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid. **Green Chem.**, [s.l.], v. 6, n. 7, p.313-315, 2004.

WU, Xiangmei (may) et al. Exposures to volatile organic compounds (VOCs) and associated health risks of socio-economically disadvantaged population in a "hot spot" in Camden, New Jersey. **Atmospheric Environment**, [s.l.], v. 57, p.72-79, set. 2012.

ZHOU, Teng et al. Deep Separation of Benzene from Cyclohexane by Liquid Extraction Using Ionic Liquids as the Solvent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 51, n. 15, p.5559-5564, 5 abr. 2012.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Dados de Equilíbrio líquido-líquido para o sistema Etanol + 2-HEAB + Acetato de Propila

AP.1.1 - Dados das curvas binodais: fração molar (x) dos sistemas Etanol (1) + 2-HEAB (5) + Acetato de Propila (6) + a T = 25°C e pressão atmosférica.

x_1	x_5	x_6
0,0000	0,8391	0,1609
0,0591	0,7954	0,1454
0,1479	0,6866	0,1655
0,1854	0,6437	0,1709
0,2093	0,6088	0,1818
0,2808	0,5135	0,2057
0,3085	0,4677	0,2239
0,3388	0,3873	0,2739
0,3550	0,3334	0,3116
0,3535	0,2627	0,3838
0,3418	0,1938	0,4644
0,3140	0,1491	0,5369
0,2944	0,1147	0,5909
0,2566	0,0677	0,6758
0,2355	0,0477	0,7168
0,1873	0,0243	0,7885
0,1612	0,0189	0,8199
0,1169	0,0135	0,8695
0,0787	0,0066	0,9147
0,0370	0,0067	0,9562
0,0000	0,0062	0,9938

^a Incertezas padrões: $u(T) = 0,05$ °C, $u(x_i) = 0,0001$, para $i = 1$ a 5

AP.1.2 - Parâmetros das equações da curva binodal, desvio-padrão (DP) e coeficientes de determinação (R^2).

Fase Extrato					
A	Limites de confiança a 95%	B	Limites de confiança a 95%	DP ^a	R ²
0,6458	(0,6377; 0,6539)	0,7669	(0,7307; 0,8031)	0,0089	0,990
Fase Refinado					
C	Limites de confiança a 95%	D	Limites de confiança a 95%	DP ^a	R ²
-0,6239	(-0,5908; 0,6569)	1,0764	(1,0288; 1,1239)	0,0198	0,989

^a Desvio Padrão DP = $\sum_{i=1}^N [(w_1^{exp} - w_1^{calc})_i^2 / M]^{0,5}$, onde w_1^{exp} é a fração molar experimental do etanol, w_1^{calc} é a fração mássica calculada do etanol usando as equações 1 e 2 e M é o número de pontos da binodal para cada soluto da AP.1.1; ^b Constante $k_1 = 0,1$; ^c Expoente $k_2 = 2$.

AP.1.3 – Dados de ELL (frações molar x) para os sistemas etanol (1) + 2-HEAB (5), + acetato de propila (6) a T = 25 °C e pressão atmosférica.

Fase Refinado			Fase Extrato		
x_1	x_5	x_6	x_1	x_5	x_6
0,065	0,007	0,928	0,164	0,650	0,186
0,216	0,593	0,191	0,092	0,01	0,898
0,238	0,556	0,206	0,117	0,013	0,87