



JULLES MITOURA DOS SANTOS JUNIOR

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS
ENVOLVENDO LÍQUIDOS IÔNICOS: UM ESTUDO ACERCA
DA MODELAGEM TERMODINÂMICA**

JULLES MITOURA DOS SANTOS JUNIOR

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM SISTEMAS
ENVOLVENDO LÍQUIDOS IÔNICOS: UM ESTUDO ACERCA
DA MODELAGEM TERMODINÂMICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas

São Luís
2019

Mitoura, Jules.

Equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos: uma abordagem acerca da modelagem termodinâmica / Jules Mitoura. - 2019.

74 p.

Orientador(a): Antônio Carlos Daltro de Freitas.
Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2019.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. GRG. 3. Líquidos iônicos. 4. Microsoft Office Excel. 5. Modelo NRTL. I. Carlos Daltro de Freitas, Antônio. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. Valter Nunes Trindade Junior
DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. Jaiver Efren James Figueroa
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

16 de dezembro de 2019

Julles Mitoura dos Santos Junior

NASCIMENTO 02/12/1996 – SÃO LUIS / MA

FILIAÇÃO Julles Mitoura dos Santos
Francisca Maria Macedo Andrade

2015/2019 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

DEDICATÓRIA

A minha mãe querida, que sempre abriu mão de muito para me dar tudo.

Aos meus avós, que sempre me disseram que a educação me abriria portas.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar, agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter me iluminado nesta jornada.

A minha querida mãe, exemplo de garra e honestidade.

A minha família por ser meu porto seguro, meu aconchego.

A minha tia Silvana, que me abraçou como um filho e sempre me deu todo o suporte necessário para que meus sonhos fossem possíveis.

Aos meus irmãos, João Pedro, Jean Pablo e Júlio Cesar, os mais certos das horas incertas.

Aos meus avós, João e Maria, exemplos de carinho, dedicação, caráter, respeito, simplicidade, bondade e acima de tudo, exemplos de amor, o amor que no qual acredito, o amor que tenho como objetivo para a vida.

Aos amigos que estão comigo deste o início, Vinicius Bandeira, Nathalia Lima, Emilio Xavier, Ronaldo Maison e Jessiane Cardoso. O companheirismo de vocês me fortaleceu nessa caminhada.

Aos amigos que aos poucos tomaram parte do meu coração, Vanessa Sousa, Carla Maria, Cairo Rafael, Demétrio Marques, Antônio Victor.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Daltro de Freitas, pela sua orientação em todos os momentos da minha formação, pois vai muito além deste trabalho. Agradeço por ter sido um catalisador no meu desenvolvimento como profissional.

Ao Prof. Dr. Harvey Alexander Villa Vellez por ter guiado os meus primeiros passos como pesquisador.

Aos meus professores, Harvey Alexander, Valter Trindade, Antônio Carlos, Jaiver Figueroa, Heloisa Helena e Ana Célia, pois um bom professor deixa em cada um dos seus alunos uma marca indestrutível, um pedaço do seu 'eu'.

*“Só é grande e perfeito o que nos vem
Do que em nós é Divino e imortal!
Cega de luz e tonta de ideal
Busca em ti a Verdade e em mais ninguém!”*

Florabela Espanca

MITOURA, J. **Equilíbrio Líquido-Líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos: um estudo acerca da modelagem termodinâmica**. 2019. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

Os solventes mais utilizados no processo de extração líquido-líquido, são solventes orgânicos com baixa pressão de vapor, emitindo assim componentes tóxicos para o meio ambiente. Este fato justifica a busca por solventes menos nocivos, como os líquidos iônicos, que são compostos químicos que apresentam pressão de vapor a níveis desprezíveis. Este trabalho apresenta o comportamento de líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio combinados com os ânions sulfato de metila (M_eSO_4) e hexafluorofosfato (PF_6) como solventes extratantes para o sistema acetato de etila + 2-propanol em sistemas ternários de equilíbrio líquido-líquido. Os resultados indicam que os coeficientes de seletividade na extração do componente 2-propanol são influenciados pelo volume do ânion. O comprimento da cadeia alquil do anel imidazólio dos líquidos iônicos RMIM PF_6 influencia de forma negativa a capacidade deste solvente de purificar o 2-propanol. O líquido iônico MMIM PF_6 apresenta índices mais altos de seletividade devido ao fato deste conter menos grupos $-CH_3$ que os líquidos iônicos envolvendo o ânion PF_6 . Os resultados obtidos para as correlações de Othmer-Tobias e Hand indicam boa confiabilidade ao conjunto de dados experimentais obtidos na literatura. Por fim, os dados experimentais foram correlacionados através do modelo NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade. O desvio global com 34 linhas de amarração para os sistemas verificados foi de 4,26%, este resultado indica uma melhoria de 8% em relação aos dados calculados pelo modelo NRTL utilizando os parâmetros de interação energética apresentados pelo autor do artigo de onde o conjunto de dados experimentais foi extraído. Dessa forma, pode-se inferir que os resultados obtidos para os parâmetros de interação energética obtidos com o software Microsoft Office Excel® são confiáveis e que este método pode ser empregado para a solução de problemas de ELL utilizando o modelo NRTL.

Palavras-chave: Líquidos iônicos. Equilíbrio líquido-líquido. modelo NRTL. Otimização de parâmetros. Microsoft Office Excel®. Método GRG.

MITOURA, J. **Liquid-liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: a study about thermodynamic modeling.** 2019. 69 p. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

The most commonly used solvents in the liquid-liquid extraction process are organic solvents with low vapor pressure, thus emitting environmentally toxic components. This fact justifies the search for less harmful solvents, such as ionic liquids, which are chemical compounds that present vapor pressure at negligible levels. This work presents the behavior of imidazole cation-based ionic liquids combined with methyl sulfate (M_eSO_4) and hexafluorophosphate (PF_6) anions as extracting solvents for the ethyl acetate + 2-propanol system in liquid-liquid ternary equilibrium systems. The results indicate that the selectivity coefficients in the extraction of the 2-propanol component are influenced by the anion volume. The length of the imidazole ring alkyl chain of the RMIM PF_6 ionic liquids negatively influences the ability of this solvent to purify 2-propanol. MMIM PF_6 ionic liquid has higher selectivity indices because it contains fewer $-CH_3$ groups than ionic liquids involving PF_6 anion. The results obtained for the Othmer-Tobias and Hand correlations indicate good reliability to the experimental data set. Finally, the experimental data were correlated through the NRTL model to calculate the activity coefficients. The global deviation with 34 tie-lines for verified systems was 4.26%, this result indicates an 8% improvement over the data calculated by the NRTL model using the dynamic interaction methods shown by the author of the article from which the set experimental data was extracted. Thus, it can be inferred that the results obtained for the energy interaction parameters applied with the Microsoft Office Excel® software are recorded and that this method can be used to solve ELL problems using the NRTL model.

Keywords: Ionic liquids. Liquid-liquid equilibrium. NRTL model. Parameter optimization. Microsoft Office Excel®. GRG method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio.....	19
Figura 2 - Reação de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio.....	20
Figura 3 - Preparação de LIs utilizando o sal de amônio	21
Figura 4 - Cátion 1-etil-3-metilimidazólio e ânion tetracloroaluminato	21
Figura 5 - Diferentes cátions e ânions que podem configurar LIs.....	22
Figura 6 - Dependência da densidade com o aumento na cadeia alquila dos substituintes presentes no anel imidazólio (T= 60°C)	25
Figura 7 - Variação da densidade e da massa molar com o aumento da cadeia alquil para os LIs baseados no cátion imidazólio (T= 30°C)	25
Figura 8 - Estruturas em 3D para os baseados no cátion imidazólio com os ânions sulfato de metila (MeSO ₄) e hexafluorofosfato (PF ₆).....	26
Figura 9 - Comportamento da solubilidade de 1-octeno em diferentes tosilatos de tris-n-alquilmetilamônio a 80°C.....	28
Figura 10 - Representação das variáveis de composição em sistemas ternários	34
Figura 11 - Diagramas ternários de ELL (a: Tipo 0; b: Tipo 1; c e d: Tipo 2; e: Tipo 3)	36
Figura 12 - Diagrama ternário do tipo 1	36
Figura 13 - Curvas de distribuição para sistemas ternários do tipo 1	38
Figura 14 - Conceito de composição local (a: molécula do componente 1 no centro; b: molécula do componente 2 no centro)	39
Figura 15 - Fluxograma da metodologia desenvolvida em Excel para o cálculo ELL em sistemas ternários	45
Figura 16 - Diagramas ternários para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + {BMIM PF ₆ (●) e HMIM PF ₆ (○)}	48
Figura 17 - Coeficiente de distribuição (β_1) do 2-propanol para os sistemas para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + {MMIM MeSO ₄ (○), BMIM PF ₆ (Δ), ou HMIM PF ₆ (●)}	50
Figura 18 - Coeficiente de distribuição (β_2) do Acetato de Etila para os sistemas para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + {MMIM MeSO ₄ (○), BMIM PF ₆ (Δ), ou HMIM PF ₆ (●)} ...	51
Figura 19 - Coeficiente de seletividade (S) do 2-propanol para os sistemas para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + {MMIM MeSO ₄ (○), BMIM PF ₆ (Δ), ou HMIM PF ₆ (●)}	51
Figura 20 - Verificação de confiabilidade para o sistema 2-propanol + Acetato de Etila + {a: MMIM MeSO ₄ ; b: BMIM PF ₆ ; c: ou HMIM PF ₆ } segundo as correlações de Othmer-Tobias (○) e Hand (●).....	53

Figura 21 - Variação dos parâmetros de interação energética do modelo NRTL apresentados em função do líquido iônico que constitui o sistema (a: Δg_{ij} ; b: Δg_{ji}).....	55
Figura 22 - Ajuste linear para o grau de não-randomicidade (α_{ij}) em função do número de carbonos dos líquidos iônicos.....	56
Figura 23 - Desvio dos resultados preditos para as composições molares do sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila + MMIM MeSO ₄ (3)	58
Figura 24 - Diagramas ternários para o sistema Acetato de Etila (1) + 2-propanol (2) + MMIM MeSO ₄ (3)	58
Figura 25 - Desvio dos resultados preditos para as composições molares do sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF ₆ (3).....	59
Figura 26 - Diagramas ternários para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF ₆ (3).....	59
Figura 27 - Desvio dos resultados preditos para as composições molares do sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF ₆ (3).....	60
Figura 28 - Diagramas ternários para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF ₆ (3).....	60
Figura 29 - Planilha para o cálculo dos parâmetros do modelo NRTL	61
Figura 1A - Diagrama ternário para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila + MMIM MeSO ₄ (3)	69
Figura 2A - Diagrama ternário para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF ₆ (3)	69
Figura 3A - Diagrama ternário para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF ₆ (3)	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Verificação do ponto de fusão de brometos de tetraalquilamônio com o aumento da cadeia alquílica	23
Tabela 2 : Viscosidade do líquido iônico [EMIM]Cl/AlCl ₃ para diferentes frações molares do ânion a 25°C	27
Tabela 3 : Propriedades físicas dos reagentes puros a 25°C	42
Tabela 4 : Propriedades físicas dos reagentes puros a 25°C	42
Tabela 5 : Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário 2-propanol (1) Acetato de Etila (2) + MMIM MeSO ₄ (3) a 25 °C	46
Tabela 6 : Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF ₆ (3) a 25 °C	47
Tabela 7 : Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF ₆ (3) a 25 °C	47
Tabela 8 : Coeficientes de distribuição e de seletividade para os sistemas verificados a 25°C	49
Tabela 9 : Constantes das equações de Othmer-Tobias e Hand e coeficiente de determinação (R ²) para os sistemas ternários verificados a 25°C	52
Tabela 10 : Parâmetros de ajuste e desvio padrão dos dados de ELL preditos pelo modelo NRTL para os sistemas verificados a 25°C	55
Tabela 11 : Desvio dos dados de ELL preditos pelo modelo NRTL com os dados experimentais para os sistemas verificados a 25°C	57
Tabela 1B: Dados experimentais e calculados para fase rica em líquido iônico para o sistema ternário formado por Acetato de Etila (1) + 2-propanol (2) + MMIM MeSO ₄ (3) a 25°C.....	71
Tabela 2B: Dados experimentais e calculados para fase rica em líquido iônico para o sistema ternário formado por 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF ₆ (3) a 25°C	71
Tabela 3B: Dados experimentais e calculados para fase rica em líquido iônico para o sistema ternário formado por 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF ₆ (3) a 25°C	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ELL – Equilíbrio líquido-líquido

LIs – Líquidos iônicos

GRG – Gradiente reduzido generalizado

MMIM MeSO₄ – metanosulfonato de 1-metil-3-metilimidazólio

BMIM PF₆ – hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

HMIM PF₆ – hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio

NRTL – Non-Randon-Two-Liquid

LISTA DE SÍMBOLOS

f_i	Fugacidade do componente i puro
f_i	Fugacidade do componente i em solução
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar da propriedade parcial do componente i em solução
\bar{G}_i^R	Energia de Gibbs parcial molar do componente i em solução
\bar{G}_i^{id}	Energia de Gibbs parcial molar ideal do componente i em solução
\bar{G}_i^E	Energia de Gibbs parcial molar excedente do componente i
G_{ij}	Termo no modelo NRT
$\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}$	Parâmetro ajustável para o par binário ij do modelo NRT
N	Número de fases em equilíbrio
n	Número de mol
P	Pressão
R	Constante universal dos gases ideais
S	Função objetivo
T	Temperatura
V	Volume
Δx	Comparações entre as composições experimentais e calculadas
x_i	Fração molar na fase líquida do componente i
x_{ij}	Fração molar do componente i na fase rica do componente j
α_{ij}	Parâmetro de não aleatoriedade modelo NRTL
β_i	Coefficiente de distribuição para o componente i
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
μ	Potencial químico
μ_i^{id}	Potencial químico do componente i na solução ideal
ρ	Densidade
τ_{ji}	Parâmetro de interação no modelo NRTL

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
DADOS CURRICULARES.....	iii
DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPÍGRAFE.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivos gerais	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Líquidos Iônicos	19
3.1.2 ESTRUTURA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	21
3.1.3 PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	22
3.3 Fundamentos Termodinâmicos.....	29
3.2.1 CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO	30
3.2.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	31
3.2.3 SISTEMAS TERNÁRIOS	33
3.2.3 CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO E EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	37
3.2.4 MODELOS TERMODINÂMICOS	38
3.2.5 MODELO NRTL.....	40
4 METODOLOGIA.....	42
4.1 Dados experimentais.....	42
4.2 Avaliação da qualidade dos dados experimentais	43
4.3 Otimização de parâmetros dos modelos termodinâmicos	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46

5.1 Sistemas ternários	46
5.2 Coeficientes de distribuição e seletividade.....	48
5.3 Correlações de Othmer-Tobias e Hand	52
5.4 Modelagem termodinâmica	54
6 CONCLUSÕES.....	62
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
7.1 Verificação de outros modelos termodinâmicos	63
7.2 Simulação computacional.....	63
REFERÊNCIAS	64
APÊNDICE A - DIAGRAMAS TERNÁRIOS PARA O CONJUNTO DE DADOS EXPERIMENTAIS PARA OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE TRABALHO	69
APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS SEGUNDO O MODELO NRTL PARA AS COMPOSIÇÕES NA FASE RICA EM LÍQUIDO IÔNICO PARA OS SISTEMAS TERNÁRIOS VERIFICADOS	71

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento do equilíbrio de fases é fundamental para o projeto e operação de sistemas de separação e purificação de produtos, pois segundo Mafra (2005), cerca de 70% dos custos do projeto de uma indústria química estão relacionados com as unidades de separação e purificação, cujos princípios estão fundamentados no particionamento diferenciado de cada componente entre as fases em equilíbrio. A necessidade de aumentar a eficiência destes processos de forma a obter produtos com maior grau de pureza, justifica a necessidade do estudo do equilíbrio de fases dos componentes envolvidos no mesmo.

Os solventes orgânicos, comumente utilizados em processos de extração líquido-líquido, possuem características preocupantes a nível ambiental, tais como toxicidade elevada, alta volatilidade e inflamabilidade. Este conjunto de aspectos justificam a necessidade da busca por um novo composto que apresente baixos índices de emissão de poluentes e que seja eficiente como solvente de extração. Dentro desse contexto, os líquidos iônicos (LIs) apresentam-se como uma alternativa sustentável, pois são termicamente estáveis, possuem alta polaridade, permanecem inalterados quando misturados com diferentes compostos orgânicos e catalisadores, possuem pressão de vapor desprezível, são líquidos em uma ampla faixa de temperatura e apresentam boas propriedades de solvência, podendo solubilizar com eficiência compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros. Além disso, as propriedades dos LIs podem ser manipuladas através da seleção do par iônico que compõe este. Por estes motivos, os LIs são considerados os mais adequados substitutos dos solventes orgânicos voláteis (CARDIANO; MINEO; NERI; SCHIAVO *et al.*, 2008; PHAM; CHO; YUN, 2010; VALDERRAMA; ROJAS, 2009).

Tendo em vista que as propriedades dos LIs tendem a variar com a estrutura iônica do mesmo, é de grande interesse verificar a eficiência de diversos LIs como extratantes em sistemas de ELL. Os modelos termodinâmicos apresentam-se como uma importante ferramenta para a predição do comportamento de equilíbrio de fases de forma que não seja necessário a realização de um número excessivo de experimentos. Através dos modelos termodinâmicos para o cálculo dos coeficientes de atividade, é possível escrever as composições de equilíbrio em função de parâmetros ajustáveis. Diferentes modelos como UNIFAC, UNIQUAC e NRTL, podem ser utilizados para determinação das frações molares dos componentes que constituem o sistema em equilíbrio.

Neste trabalho, foram verificados os LIs baseados no cátion imidazólio com os ânions sulfato de metila (M_eSO_4) e hexafluorofosfato (PF_6) como componentes extratantes para a separação da mistura azeotrópica formado por acetato de etila + 2-propanol. Este azeótropo está presente na extração com solvente de óleos comestíveis (BERA; LAHIRI; DE LEONARDIS; DE *et al.*, 2006).

Este trabalho apresenta uma alternativa para a otimização dos parâmetros de interação energética do modelo NRTL utilizando o software *Microsoft Office Excel*® com auxílio da ferramenta *solver*, baseado no método de busca GRG para os sistemas ternários contendo LIs anteriormente descritos. Espera-se contribuir com a elaboração de uma rotina de cálculo e otimização de parâmetros utilizando uma ferramenta amplamente difundida (software *Microsoft Office Excel*®), e que apresente confiabilidade e robustez para aplicações futuras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O conhecimento do equilíbrio de fases é de fundamental importância para o projeto e operação de processos. No entanto, nem sempre é possível se obter um vasto conjunto de dados que represente todas as composições de todos os componentes do sistema, então, se faz necessário modelar termodinamicamente estes sistemas para assim escrever as composições de equilíbrio em função de parâmetros. A solução para o problema de equilíbrio de fases nem sempre é uma tarefa fácil, pois na maioria dos casos o desvio da idealidade dos sistemas de interesse faz com que seja necessário o uso de modelos termodinâmicos complexos onde inúmeros parâmetros precisam ser otimizados simultaneamente. Problemas dessa natureza requerem alto esforço computacional atrelados ao uso de softwares robustos. Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho é apresentar uma alternativa para a solução de modelos termodinâmicos utilizados para o cálculo dos coeficientes de atividade com o uso do software Microsoft Office Excel®. Serão verificados os sistemas ternários formados por Acetato de Etila + 2-propanol + MMIM MeSO₄, Acetato de Etila + 2-propanol + BMIM PF₆, Acetato de Etila + 2-propanol + HMIM PF₆ e Acetato de Etila + 2-propanol + OMIM PF₆, todos a temperatura ambiente utilizando o modelo NRTL.

2.2 Objetivos específicos

- Estimar os parâmetros de interação energética para o modelo termodinâmico NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade a partir dos dados experimentais, verificando assim a viabilidade do uso deste modelo para representar os sistemas ternários em questão;
- Validar a metodologia para estimativa dos parâmetros de interação binária obtidos com auxílio do suplemento Solver do Excel® utilizando o método GRG respeitando o critério de isofugacidade para os sistemas ternários envolvidos;
- Verificar a influência da estrutura dos LIs na eficiência destes como extratantes para os sistemas verificados obtidos na literatura.

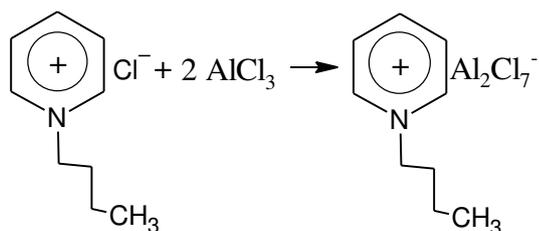
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Líquidos Iônicos

Em 1914, Paul Walden apresentou o primeiro líquido iônico conhecido à temperatura ambiente ao sintetizar o nitrato de atilamônio. Este sal apresentou ponto de fusão igual a 12°C e pequena higroscopicidade. Foi preparado com o intuito de ser utilizado para medições de condutividade elétrica (ANDRADE, 2008; WALDEN, 1914; WASSERSCHIED; WELTON, 2008).

Em 1951, Hurley e Wier (1951) sintetizaram um sal com baixo ponto de fusão contendo íons cloroaluminatos para fins eletroquímicos, baseado na mistura de cátions de haletos de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio como apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Reação de cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio



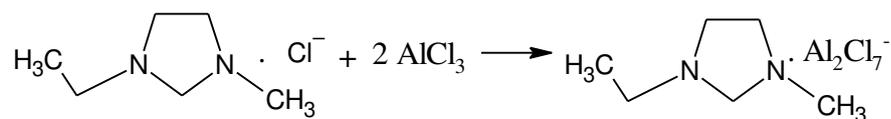
Fonte: (HURLEY; WIER, 1951)

A partir da década de 60, houve um aumento considerável nos estudos sobre LIs devido às propriedades energéticas destes para aplicações na área de baterias e eletroquímica (WILKES, 2002).

Durante a década de 70, os LIs foram utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solventes para diversas reações (CONSORTI; SOUZA; DUPONT; SUAREZ, 2001).

Na década de 80, os sais obtidos pela reação de cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio (Figura 2) apresentaram temperaturas de fusão inferiores aos seus análogos contendo o cátion alquilpiridínio (Figura 1). Estes compostos despertaram muito interesse para aplicações em baterias, solventes para análise espectroscópica de componentes metálicos, eletroquímica e como catalisadores para reações orgânicas (EARLE; SEDDON; ADAMS, 1998; HOWARTH; HANLON; FAYNE; MCCORMAC, 1997; HUSSEY, 1988; KOCH; MILLER; OSTERYOUNG, 1976; WILKES; LEVISKY; WILSON; HUSSEY, 1982).

Figura 2 - Reação de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio



Fonte: O autor (2019)

No início da década de 90, misturas contendo cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl), tricloreto de alumínio e um halogeneto de alquilalumínio (AlR_xCl_{3-x}) foram verificadas como solventes para a dimerização catalítica de olefinas em meio bifásico contendo catalisadores de níquel. Verificou-se bons resultados com respeito às seletividades dos sistemas e fácil separação entre a fase orgânica e a fase iônica (CHAUVIN; EINLOFT; OLIVIER, 1995; CONSORTI; SOUZA; DUPONT; SUAREZ, 2001).

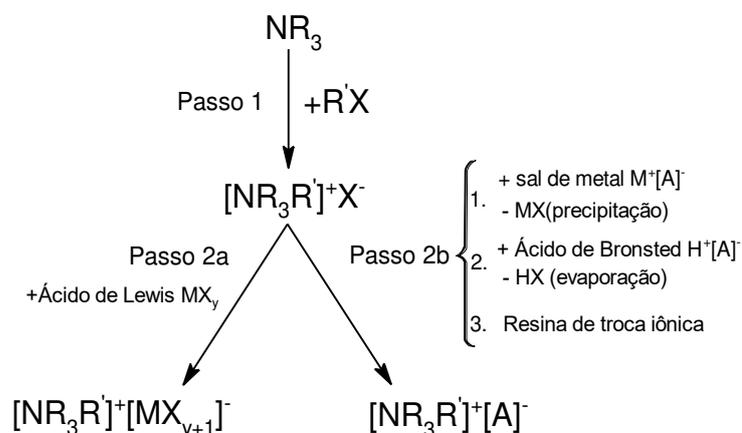
De forma geral, o grande interesse nos LIs decorre do fato de que através da escolha dos componentes que constituem o mesmo, é possível ajustar as propriedades do líquido para fins específicos. Líquidos iônicos têm sido reportados como solventes “ecológicos” devido às suas baixas pressões de vapor quando comparados aos solventes orgânicos (MENDES, 2014).

3.1.1 PREPARAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Desde que Walden preparou o primeiro líquido iônico em 1914, pela adição de ácido nítrico concentrado e etilamina, formando assim o nitrato de etilamônio, o primeiro passo para a síntese de LIs mantém-se praticamente o mesmo, sendo a protonação ou quaternização de uma amina ou fosfina para a formação do cátion. Quando a reação de quaternização não forma o ânion desejado ou quando este se torna instável, o segundo passo na preparação dos LIs ocorre. A segunda etapa consiste na reação do haleto do cátion orgânico com um ácido de Lewis (Figura 3, passo 2a) ou através da metátese de um ânion por outro (Figura 3, passo 2b) (WASSERSCHIED; KEIM, 2000).

Foram publicadas novas metodologias para o preparo de LIs baseados no cátion 1-alkuil-3-metilimidazólio utilizando fontes alternativas, como micro-ondas e ultrassom (NAMBOODIRI; VARMA, 2002; VARMA, 2001).

Figura 3 - Preparação de LIs utilizando o sal de amônio

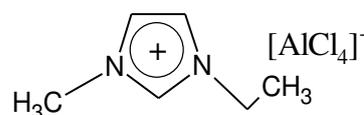


Fonte: (WASSERSCHIED; KEIM, 2000; WASSERSCHIED; WELTON, 2008)

3.1.2 ESTRUTURA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os LIs são formados por pares iônicos de cátions e ânions, onde estes podem ser modificados quimicamente e estruturalmente, originando assim uma imensa gama de produtos com características físico-químicas distintas. A maioria dos cátions que compõem os LIs têm natureza aromática de nitrogênio no anel, enquanto os ânions são geralmente compostos por elementos químicos distintos (SPEZIALI; SINISTERRA, 2015). A Figura 4 apresenta um cátion e um ânion que formam um líquido iônico.

Figura 4 - Cátion 1-etil-3-metilimidazólio e ânion tetracloroaluminato



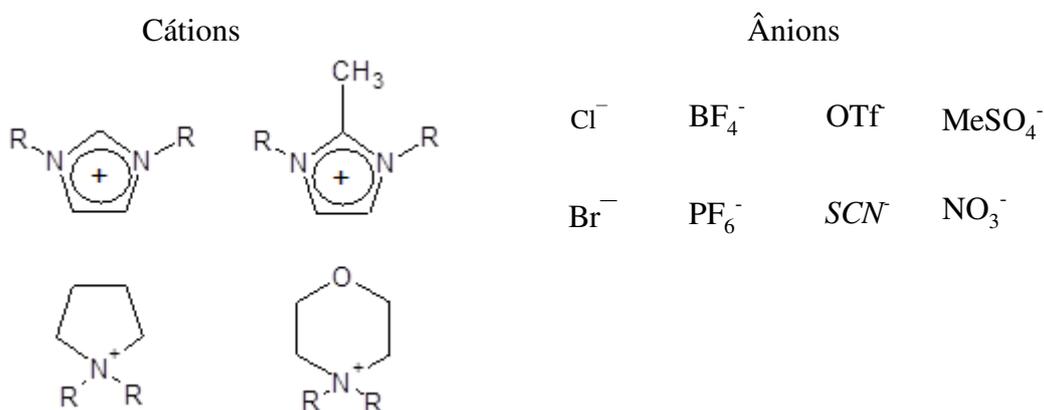
Fonte: O autor (2019)

Os LIs são sais fundidos formados por íons assimétricos e grandes de forma que as forças atrativas entre os ânions e cátions são mais fracas que as forças envolvidas nos sais fundidos convencionais. O cátion é o principal responsável pelo comportamento químico e o ânion fornece ao líquido iônico a maioria das propriedades físicas (SALVADOR, 2008).

Devido a existência de um grande número de ânions e cátions para projetos LIs, é possível combinar estes de forma a adequar o líquido iônico aos requisitos de uma determinada

aplicação. As Figura 5 apresenta cátions e ânions que podem ser combinados gerando um grande número de LIs.

Figura 5 - Diferentes cátions e ânions que podem configurar LIs



Fonte: O autor (2019)

Os LIs podem ser classificados como simples ou binários. Os simples são LIs formados por um cátion e um ânion, temos como exemplo o $[\text{EtNH}_3]^+ \text{NO}_3^-$. São ditos líquidos iônicos binários, onde um equilíbrio é envolvido, temos como exemplo a mistura entre tricloreto de alumínio e cloreto de 1,3-dialquilimidazólio, onde as propriedades físico-químicas do mesmo dependem da fração dos constituintes (SEDDON, 1997; WASSERSCHIED; WELTON, 2008).

Os cátions utilizados nos LIs comumente possuem anéis aromáticos que dispersam a carga positiva. Dessa forma, o cátion apresenta baixa polarização em sua densidade de carga na superfície. Os ânions empregados na síntese de LIs devem ter alta simetria e carga negativa dispersa sobre os quatro ou seis átomos ligados ao átomo central. Essas condições são necessárias para que os constituintes do líquido iônico não apresentem forte polarização de carga em sua superfície, e assim, impossibilitando a agregação de íons e, conseqüentemente, a formação de cristais.

3.1.3 PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Como já mencionado, as propriedades físico-químicas dos LIs sofrem influência da variação da sua estrutura iônica. Devido a essa possibilidade, propriedades como ponto de fusão, viscosidade, solubilidade e densidade, entre outras, podem ser ajustadas de acordo com

a necessidade a qual o líquido iônico será aplicado. Dessa forma, se faz necessário verificar a influência da estrutura atômica dos LIs nas suas propriedades físico-químicas. A seguir são discutidas algumas propriedades importantes dos LIs.

a) Ponto de fusão

Dentre as propriedades dos LIs, a temperatura de fusão é uma característica muito importante. Apesar dos LIs serem comumente definidos como tendo pontos de fusão abaixo de 100°C, esta propriedade física pode ser ajustada através de variações na estrutura iônica (BITTENCOURT, 2017).

Os LIs tendem a apresentar ponto de fusão decrescente com o aumento do tamanho e simetria do cátion, o que resulta numa melhor distribuição de carga, diminuindo assim a atração entre os íons (WASSERSCHEID; WELTON, 2008). A Tabela 1 apresenta a variação do ponto de fusão dos sais de tetraalquilamônio com aumento da cadeia alquílica.

Tabela 1 : Verificação do ponto de fusão de brometos de tetraalquilamônio com o aumento da cadeia alquílica

Cátion	Ponto de Fusão (°C)
$[NMe_4]^+$	> 300
$[NEt_4]^+$	284
$[NBu_4]^+$	124 - 128
$[NHex_4]^+$	99 - 100
$[NOct_4]^+$	95 - 68

Fonte: O autor (2019)

Verificando a Tabela 1, nota-se uma variação no ponto de fusão com a variação da quantidade de carbonos dos grupos alquílicos. Variando o tamanho da cadeia alquílica, varia-se conseqüentemente a liberdade de rotação da mesma, o que resulta em estruturas sólidas distintas, e conseqüentemente, diferentes pontos de fusão. Quanto maior a cadeia alquílica, maior será a dificuldade de empacotamento da rede cristalina, tendo como resultado o aumento do ponto de fusão (WASSERSCHEID; WELTON, 2008).

Além do tamanho, a simetria do cátion apresenta relação direta com o ponto de fusão. A diminuição da simetria causa um desvio do empacotamento ideal dos íons no estado sólido, diminuindo assim a energia de ligação e, conseqüentemente, também o ponto de fusão (WASSERSCHEID; KEIM, 2000).

De forma análoga aos cátions, o tamanho dos ânions também influencia no ponto de fusão. Geralmente, quanto maior o ânion, menor será o ponto de fusão do líquido iônico (WASSERSCHEID; KEIM, 2000).

b) Volatilidade

Dentre as propriedades físicas e químicas favoráveis dos LIs, a sua pressão de vapor desprezível estimula o interesse do mesmo seguindo o contexto da indústria “verde”. Os LIs podem ser considerados solventes não voláteis, pois estes apresentam pressão de vapor praticamente zero em temperaturas altas ou ambiente (BITTENCOURT, 2017). No entanto, deve se considerar a liberação de vapores de LIs quando estes são utilizados em temperaturas elevadas (MOHAMMAD, 2012).

c) Densidade

Assim como as demais propriedades, a densidade dos LIs também é dependente do tipo de cátion e ânion que formam o mesmo. De modo geral, pode se inferir que a densidade dos LIs diminui com o aumento do volume do cátion. Para o cátion imidazólio, verificou-se que a densidade apresentou um comportamento linear decrescente com o aumento do número de carbonos da cadeia alquílica (WASSERSCHEID; WELTON, 2008).

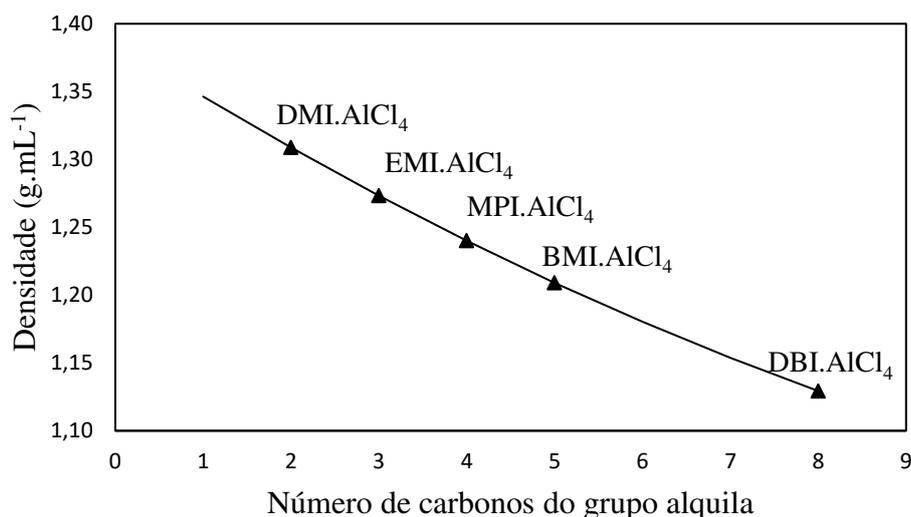
Wilkes *et al.* (1984) verificaram que a densidade dos sais 1,3-dialquilimidazólio apresenta comportamento linear como o aumento do número de carbonos no radical alquila da posição 1 e com a fração molar em alumínio. O aumento do comprimento da cadeia alquila implica no aumento da massa do cátion, diminuindo assim a densidade. A Figura 6 apresenta a dependência da densidade com o aumento de cadeias dos substituintes presentes no anel imidazólio.

Ainda tratando dos LIs baseados no cátion imidazólio, o aumento da fração molar de alumínio implica no aumento do peso do ânion, aumentando assim a densidade. A densidade apresenta comportamento crescente com o aumento da massa do ânion. Isso ocorre por que há pouca influência do ânion nos graus de liberdade das cadeias alquílicas do cátion, aumentando somente a massa e, conseqüentemente, a densidade (CONSORTI; SOUZA; DUPONT; SUAREZ, 2001; WASSERSCHEID; WELTON, 2008).

A Figura 7 apresente o comportamento da massa molar, a 30°C, para os LIs baseados no cátion imidazólio com os ânions sulfato de metila (M_eSO_4) e hexafluorofosfato (PF_6). Verifica-se que existe um comportamento linear do peso molecular do componente como o comprimento

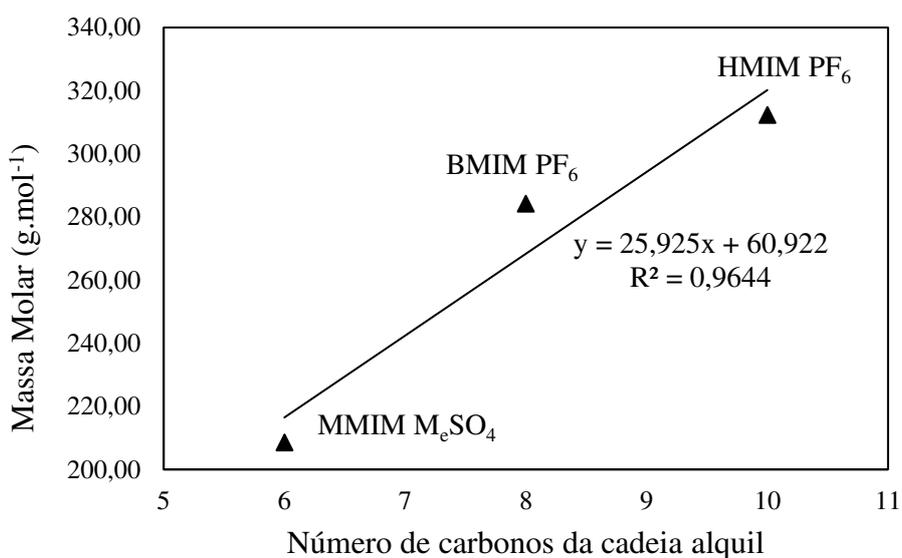
da cadeia alquil do anel imidazólio, dessa forma, o aumento do número de carbonos ocasiona o aumento do peso molecular dos componentes. A Figura 8 apresenta as estruturas em 3D para estes LIs onde pode-se verificar o aumento da cadeia alquil do anel imidazólio.

Figura 6 - Dependência da densidade com o aumento na cadeia alquila dos substituintes presentes no anel imidazólio (T= 60°C)



Fonte:(FANNIN; FLOREANI; KING; LANDERS *et al.*, 1984)

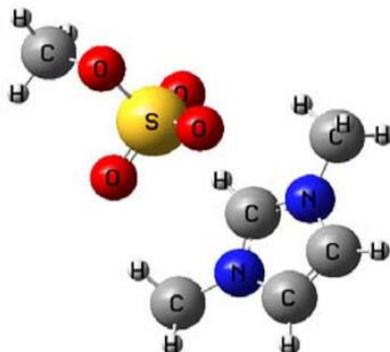
Figura 7 - Variação da densidade e da massa molar com o aumento da cadeia alquil para os LIs baseados no cátion imidazólio (T= 30°C)



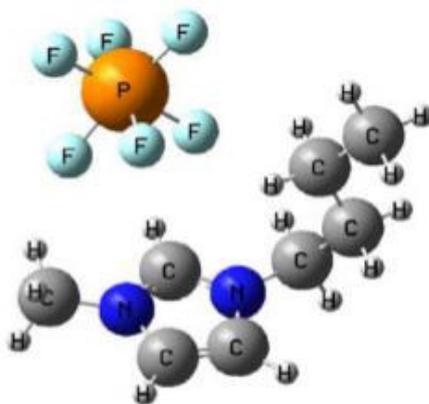
Fonte: O autor (2019)

Figura 8 - Estruturas em 3D para os baseados no cátion imidazólio com os ânions sulfato de metila (MeSO_4) e hexafluorofosfato (PF_6)

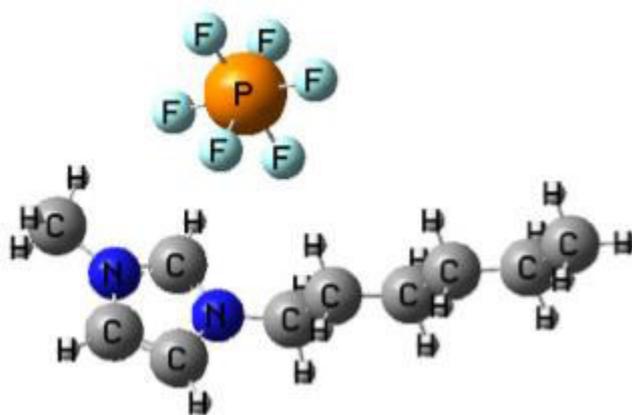
a) MMIM MeSO_4 (metanosulfonato de 1-metil-3-metilimidazólio)



b) BMIM PF_6 (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio)



c) HMIM PF_6 (hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio)



d) Viscosidade

Quando se considera o escalonamento das aplicações industriais dos LIs, a viscosidade é a propriedade física mais importante, pois para o design de extratores líquido-líquido, colunas de destilação, reatores e outras unidades presentes nas indústrias químicas, o conhecimento da viscosidade dos fluidos e das suas misturas se faz extremamente importante (BITTENCOURT, 2017).

Os LIs apresentam alta viscosidade sendo mais comparados aos óleos do que aos solventes orgânicos. Esta propriedade é determinada principalmente pela formação de ligações de hidrogênio e interações de van der Waals (MARSH; BOXALL; LICHTENTHALER, 2004).

A viscosidade é fortemente influenciada pela estrutura do cátion, pois o aumento das cadeias dos grupos alquílicos aumenta a viscosidade, e isso decorre das interações tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas. Os ânions influenciam na viscosidade interagindo com os cátions pelas ligações de hidrogênio e interações de van der Waals. As ligações de hidrogênio são formadas pelo íon cloreto básico e pelos hidrogênios do cátion, então quanto menor for a quantidade de íons cloreto, melhor estará distribuída a carga, formando assim ligações de hidrogênio fracas e, conseqüentemente, menor viscosidade (CONSORTI; SOUZA; DUPONT; SUAREZ, 2001). A Tabela 2 a viscosidade do [EMIM]Cl/AlCl₃ para diferentes frações molares variando assim a viscosidade.

A adição de pequenas quantidade de solventes e o aumento da temperatura podem diminuir drasticamente a viscosidade dos LIs (WASSERSCHEID; KEIM, 2000) .

Tabela 2 : Viscosidade do líquido iônico [EMIM]Cl/AlCl₃ para diferentes frações molares do ânion a 25°C

Líquido iônico	Fração molar do ânion (%)	Viscosidade (10 ³ kg cm ⁻¹)
[EMIM]Cl/AlCl ₃	40	47
	50	18
	66	14

Fonte: (WASSERSCHEID; WELTON, 2008)

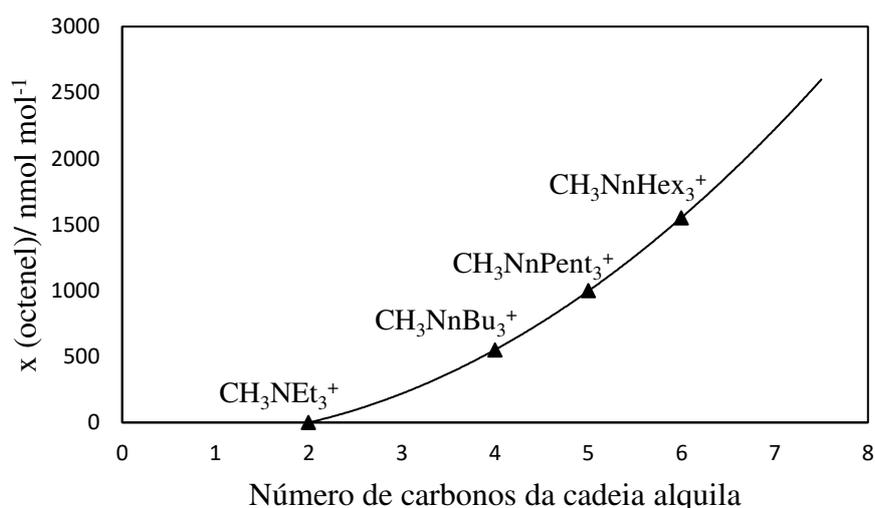
e) Solvatação e solubilidade

Em geral, os LIs podem ser considerados solventes polares, ficando entre a água e os solventes orgânicos clorados, dependendo da natureza do íon que constitui o mesmo (WASSERSCHEID; WELTON, 2008).

Para a verificação da influência do cátion na solubilidade em compostos polares, será utilizado como exemplo os sais de tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio. Quando a cadeia alquílica deste apresenta menos que seis carbonos, este sal é miscível em água, porém, acima de seis carbonos na cadeia alquílica formam-se duas fases quando misturado com água. Dessa forma, com o aumento da cadeia polar do cátion, a solubilidade em solventes polares diminui (EARLE; SEDDON; ADAMS, 1998).

Ainda sobre o efeito do cátion na solubilidade, pode-se tomar como exemplo a influência da cadeia alquílica na solubilidade de 1-octeno combinado com diferentes tosilatos de tris-n-alkilmetilamônio. A Figura 9 ilustra o comportamento da solubilidade do 1-octeno no líquido iônico. Verifica-se que com o aumento da cadeia apolar do cátion, a solubilidade de 1-octano no líquido iônico tende a crescer exponencialmente.

Figura 9 - Comportamento da solubilidade de 1-octeno em diferentes tosilatos de tris-n-alkilmetilamônio a 80°C



Fonte: (WASSERSCHEID; KEIM, 2000)

A depender do ânion que forma o líquido iônico, a miscibilidade com água pode variar de total miscibilidade para total imiscibilidade. Tomando como exemplo os LIs contendo o cátion [BMIM], quando contém o ânion Br^- são altamente solúveis em água, enquanto os sais que contém o ânion PF_6^- são insolúveis. A característica de solvatação está relacionada especialmente à formação de ligações de hidrogênio entre o cátion e ânion (WASSERSCHEID; KEIM, 2000).

3.1.4 APLICAÇÕES DOS LÍQUIDOS

O alto custo de produção dos LIs é o principal impedimento para a utilização do mesmo em processos industriais. Porém, alguns processos químicos industriais como a BASF, com o processo BASIL (Biphasic Acida Scavenging utilizang Ionic Liquids), mostram que os LIs já desempenham um papel importante na indústria química (PREDEL; SCHLÜCKER; WASSERSCHIED; GERHARD *et al.*, 2007).

Dentre as mais importantes aplicações dos LIs em processos industriais, podem-se destacar a transferência de calor entre fluidos, quebra de misturas azeotrópicas, eletrólitos, solubilizador de celulose e destilação extrativa de etanol/água (BITTENCOURT, 2017).

Como já mencionado, as propriedades dos LIs variam em função da estrutura iônica do mesmo, dessa forma, deve-se verificar a influência da estrutura do mesmo sobre os parâmetros relevantes para aplicações em processos químicos, como a estabilidade térmica, corrosão, compressibilidade e estabilidade química de forma a buscar condições ótimas de operação e evitar acidentes.

O desenvolvimento de LIs para fins específicos vem crescendo nos últimos anos, pois além de enfrentar os desafios dos processos é atende as tendências de redução de impactos ambientais.

Autores como Maduro (2009) e Cassol (2007) verificaram a eficiência de diferentes LIs como extratantes em sistemas ternários de interesse industrial e ambos obtiveram resultados satisfatórios com altos valores para os coeficientes de distribuição e seletividade.

3.3 Fundamentos Termodinâmicos

O estado de equilíbrio é um dos conceitos mais importantes da termodinâmica. A palavra equilíbrio denota estabilidade e ausência de desvios. Na termodinâmica, o equilíbrio significa também que as propriedades de um sistema se tornam invariáveis com o tempo, quando não há fluxos líquidos de energia e massa através dos limites do sistema (SANDLER, 1994). O equilíbrio é buscado por sistemas que estão submetidos a gradientes de temperatura, pressão ou composição, que são forças motrizes para os processos de transferência de calor, quantidade de movimento e massa. Qualquer tendência de mudança é causada por alguma força motriz, dessa forma, o estado de equilíbrio indica que todas as forças se encontram perfeitamente equilibradas (PEREIRA, 2001; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

3.2.1 CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO

A condição de equilíbrio baseia-se na condição de minimização da função termodinâmica característica do processo. Utiliza-se dos quatro potenciais termodinâmicos extensivos: energia interna (U), entalpia (H), energia de Helmholtz (A) e energia de Gibbs (G). No entanto, é mais útil trabalhar em termos das propriedades intensivas: temperatura, pressão e potencial químico (μ_i). As variáveis de maior interesse na engenharia química são a temperatura e pressão, e a facilidade em trabalhar com estas juntamente do potencial químico, torna a energia de Gibbs a mais utilizada para o cálculo do equilíbrio de fases.

Dado um sistema fechado, o estado de equilíbrio é aquele no qual a energia de Gibbs total é um mínimo em relação a todas as possíveis mudanças de temperatura e pressão (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (1)$$

Ao se misturar duas ou mais substâncias, dG é definido como a diferença entre a energia de Gibbs da solução e dos componentes puros. Se $dG \leq 0$, forma-se uma solução monofásica estável, porém se $dG \geq 0$, a solução é homogênea e instável e o sistema tende a se dividir em duas ou mais fases, a fim de minimizar a energia de Gibbs. Dessa forma, a Equação 1 é uma condição necessária para garantir o estado de equilíbrio e instabilidade do sistema, além de indicar que todos os processos são irreversíveis.

Um sistema homogêneo formado por duas ou mais fases é um sistema fechado e cada fase deste é um outro sistema homogêneo aberto dentro do sistema fechado. Um sistema desse tipo deve ser analisado por três processos: transferência de calor, deslocamento de fronteira e transferência de massa. Estes processos decorrem de gradientes de temperatura, pressão e potencial químico, respectivamente. Para que exista equilíbrio mecânico e térmico, a pressão e temperatura do sistema deve ser uniforme em todas as fases. O potencial químico também deve ter um valor uniforme em todas as fases que compõem o sistema. Portanto, a condição de equilíbrio é atingida quando as expressões apresentadas na Equação 2 são satisfeitas.

$$\begin{aligned}
 \text{Equilíbrio Térmico: } T^I &= T^{II} = \dots = T^\pi \\
 \text{Equilíbrio Mecânico: } P^I &= P^{II} = \dots = P^\pi \\
 \text{Equilíbrio Químico: } \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

onde os sobrescritos representam as fases e os subscritos representam os componentes.

O potencial químico fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases, no entanto, devido às suas características, este é difícil de ser mensurado. Portanto, é necessário expressá-lo em termos de alguma função auxiliar que possa ser facilmente mensurada. É possível relacionar o potencial químico a grandezas fisicamente mensuráveis como pressão, temperatura e composição através do conceito de fugacidade (f). Partindo do gás ideal, de forma genérica, a Equação 3 relaciona o potencial químico com a fugacidade de Lewis.

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right)
 \tag{3}$$

Agora, a igualdade entre os potenciais químicos (Eq. 4) utilizados no cálculo do equilíbrio pode ser obtida a partir da igualdade de suas fugacidades (Eq. 5).

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi
 \tag{4}$$

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^\pi
 \tag{5}$$

Dessa forma, as múltiplas fases de um sistema nas mesmas condições de pressão e temperatura estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie da solução é a mesma em todas as fases (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

3.2.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Muitos pares de espécies químicas, quando misturadas em certas proporções e para condições específicas de temperatura e pressão, acabam não formando uma única fase líquida, mas duas fases líquidas com diferentes composições. Este fato decorre do estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado de equilíbrio líquido-líquido (ELL). O fenômeno de ELL é importante para inúmeras operações industriais e principalmente em operações envolvendo extração líquido-líquido (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Para o ELL, devem ser respeitados os critérios de uniformidade de temperatura, pressão e fugacidade para cada substância química presente em ambas as fases. O critério de equilíbrio é apresentado na Equação 6 onde as fases líquidas são denotadas pelos sobrescritos I e II.

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (6)$$

Da definição de potencial químico:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} = \bar{G}_i \quad (7)$$

A Equação 7 indica que cada termo possui a forma de uma propriedade parcial molar. Dessa forma, a energia de Gibbs molar pode ser escrita como:

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (8)$$

onde os sobrescritos *R* e *id* indicam, respectivamente, a energia de Gibbs residual e para um gás ideal.

A energia de Gibbs parcial molar pode ser escrita da seguinte forma:

$$\bar{G}_i = RT \ln(f_i) \quad (9)$$

Escrevendo a energia de Gibbs parcial molar para uma solução ideal:

$$\bar{G}_i^{id} = RT \ln(x_i f_i) \quad (10)$$

Uma forma importante de avaliar o comportamento de soluções é por meio das propriedades de excesso. Estas medem o afastamento do comportamento de uma solução real comparado ao de uma solução ideal. Estas são definidas com a diferença entre o valor real da propriedade de uma solução real e o valor que ela teria em uma solução real nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Dessa forma, a energia de Gibbs em excesso é escrita como:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (11)$$

Da diferença entre as equações 9 e 10, obtém-se:

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \left(\frac{f_i}{x_i f_i} \right) \quad (12)$$

onde o argumento do logaritmo é denominado como coeficiente de atividade da espécie i na solução (γ_i).

Dessa forma:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i} \quad (13)$$

Reescrevendo a energia de Gibbs de excesso em função do coeficiente de atividade:

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (14)$$

Segundo Sandler *et al.*(1994) a energia de Gibbs em excesso é uma função da temperatura, pressão e composição. Porém, a pressão é um parâmetro de baixa influência sobre a energia de Gibbs de excesso, por ter efeito relativamente baixo sobre o volume do sistema.

Introduzindo o coeficiente de atividade na Equação 5 tem-se:

$$(\gamma_i x_i f_i)^I = (\gamma_i x_i f_i)^{II} \quad (15)$$

Se o sistema estiver em equilíbrio, da Equação 5 verifica-se que $f_i^I = f_i^{II} = f_i$, então a Equação 15 pode ser reescrita como:

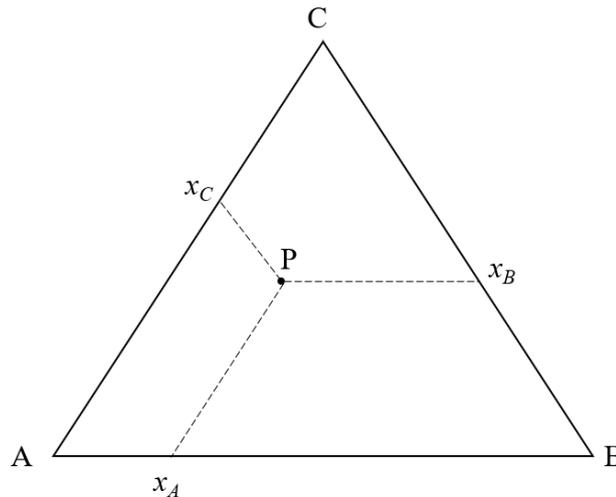
$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (16)$$

3.2.3 SISTEMAS TERNÁRIOS

A concentração e as quantidades das substâncias envolvidas em sistemas de equilíbrio de três componentes, podem ser representados através de um sistema de coordenadas num triângulo retângulo equilátero chamado de diagrama ternário como apresentado na Figura 10 (TREYBAL, 1968).

Na Figura 10, um ponto P qualquer dentro do diagrama ternário, fornece a composição de uma mistura três componentes, mas que não necessariamente é uma fase homogênea, podendo representar a composição global de uma mistura de mais de uma fase. Os lados do triângulo (AB, AC e BC) representam as misturas binárias e os vértices (A, B e C) representam os componentes puros.

Figura 10 - Representação das variáveis de composição em sistemas ternários



Fonte: O autor (2019).

Cada fase de um sistema em equilíbrio pode ser caracterizada por $n+2$ variáveis, sendo estas a pressão, a temperatura e o potencial químico de cada um dos n componentes da fase. A equação de Gibbs-Duhem (Eq. 17) apresenta a forma como essas variáveis estão relacionadas.

$$VdP - SdT + \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (17)$$

A equação de Gibbs-Duhem estabelece uma restrição na variação simultânea da temperatura, pressão e potencial químico para uma fase simples. Esta restrição faz com que uma das variáveis seja dependente. Assim, das $n+2$ variáveis que podem ser utilizadas para caracterizar cada fase, apenas $n+1$ são independentes. Dessa forma, cada fase tem $n+1$ graus de liberdade (HACKBART, 2007).

Se cada fase do sistema está em equilíbrio, então o número total de variáveis independentes é $\pi(n+1)$. Para um sistema heterogêneo em equilíbrio, então são $(\pi-1)(n+2)$ relações de equilíbrio entre as $\pi(n+1)$ variáveis dadas pelos critérios de equilíbrio apresentados na Equação 5. Dessa forma, o número de graus de liberdade é:

$$F = n + 2 - \pi \quad (18)$$

A Equação 18 é conhecida como a regra das fases de Gibbs.

Aplicando a regra das fases de Gibbs (Eq. 18) para um equilíbrio ternário ($n=3$) tem-se que $F = 5 - \pi$, e para sistemas condicionados a temperaturas e pressões constantes, tem-se que $F = 3 - \pi$. Se a mistura apresenta uma única fase líquida então, $F=2$, nesse caso há uma região homogênea e é necessário conhecer duas composições para a caracterização do sistema. Se a mistura apresenta duas fases, $F=1$, então é necessário conhecer a composição de apenas um dos componentes de uma determinada fase para assim determinar a composição das fases conjugadas. Se o sistema apresenta três fases, $F=0$, então a composição das três fases é fixa e nenhuma mistura dentro dessa região permite outra razão de quantidade nas três fases em equilíbrio (MADURO, 2009).

A curva que separa a região bifásica da região monofásica é denominada curva binodal ou curva de solubilidade, esta representa os limites de miscibilidade. Esta curva é determinada pelos pontos que delimitam o diagrama de fases.

Segundo Treybal (1968), os diagramas ternários podem ser divididos em quatro tipos, desconsiderando o quinto tipo que se refere a formação da fase sólida. Estes são mostrados na Figura 11.

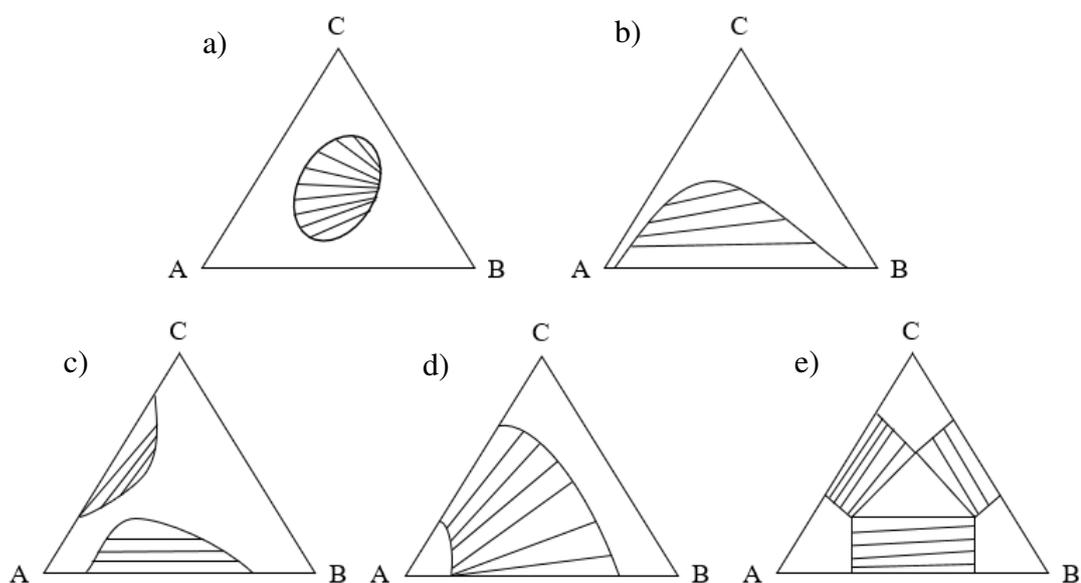
- Tipo 0: Não há formação de nenhum par miscível.
- Tipo 1: Formação de um par parcialmente miscível (Figura 12).
- Tipo 2: Formação de dois pares parcialmente miscíveis.
- Tipo 3: Formação de três pares parcialmente miscíveis.

Segundo Seader et al. (2006) somente os diagramas dos tipos 1 e 2, dependendo da temperatura podem ser aplicados em misturas ternárias em que o solvente é completamente ou parcialmente miscível. Os diagramas dos tipos 0 e 3 representam, respectivamente, misturas em que os componentes não são miscíveis ou são todos miscíveis. A Figura 12 apresenta um diagrama ternário do tipo 1, o caso mais comum para extração líquido-líquido.

As coordenadas A, B e C representam respectivamente, o diluente, o solvente e o soluto. Os pontos sob a curva binodal FRP representam a fase rica de refinado, rica em diluente e os pontos sob a curva binodal PEG representam a fase de extrato, rica em solvente. O ponto P é o

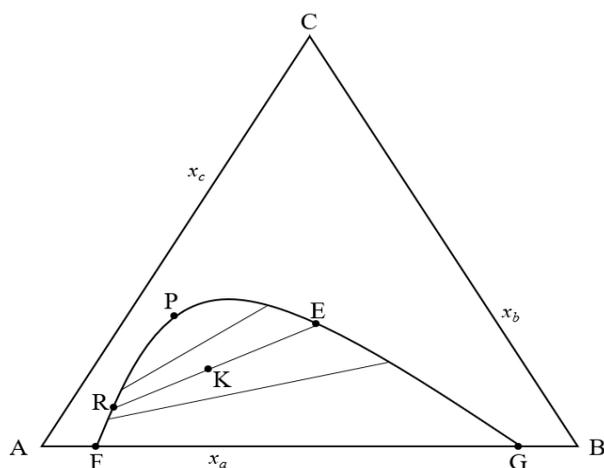
ponto crítico, este representa a interseção das duas fases, onde estas são idênticas. (SEADER et al., 2006). A reta que une os pontos R e E é uma das *tie-lines* ou linhas de amarração, estas descrevem a composição de duas fases em equilíbrio (extrato e refinado) e são delimitadas pela zona bifásica. As linhas de amarração são caracterizadas em termos do coeficiente de distribuição, da sua inclinação e da seletividade.

Figura 11 - Diagramas ternários de ELL (a: Tipo 0; b: Tipo 1; c e d: Tipo 2; e: Tipo 3)



Fonte: (TREYBAL, 1968).

Figura 12 - Diagrama ternário do tipo 1



Fonte: (TREYBAL, 1968)

3.2.3 CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO E EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido, ou extração por solvente, é uma operação unitária baseada no princípio de que o soluto se distribui entre dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis através do contato entre as fases. O solvente ideal para aplicação em um processo específico de extração líquido-líquido é aquele que apresenta grande afinidade com o soluto e que seja totalmente imiscível com o diluente (PINTO, 2016).

A extração líquido-líquido é uma operação isotérmica, dessa forma, o agente de separação no processo de extração é o novo solvente líquido a ser adicionado, o que caracteriza este processo como sendo um dos que mais depende das propriedades físicas e químicas dos solventes para obtenção do efeito desejado para a separação de misturas líquidas complexas (LETCHER; REDDY, 2004).

A Figura 13 apresenta a curva de distribuição para sistemas ternários do tipo 1. As curvas de distribuição representam a concentração do componente que é solúvel nas duas fases parcialmente miscíveis, uma em função da outra. Na Figura 11 é apresentado a concentração do componente C na fase rica em B (x_{CB}) em função da concentração de equilíbrio do componente C na fase rica em A (x_{CA}). A curva que inclui o ponto D representa todas as linhas de amarração do sistema. O coeficiente de distribuição (β) é descrito em função das composições de um dos componentes do sistema nas duas fases em equilíbrio, dessa forma, o coeficiente de distribuição é encontrado em algum ponto da curva pela razão x_{CA}/x_{CB} (SANDLER, 1994). A seletividade (S) é a razão entre os coeficientes de distribuição do soluto e do diluente, esta indica o grau que o solvente solubiliza preferencialmente o soluto com respeito ao diluente, apresentando assim uma medida de eficiência do solvente.

Para os sistemas verificados neste trabalho (2-propanol + acetato de etila + líquido iônico), serão calculados os coeficientes de distribuição para o 2-propanol (β_1) e acetato de etila (β_2). Dessa forma, os coeficientes de distribuição para um soluto entre o solvente e diluente pode ser definido como:

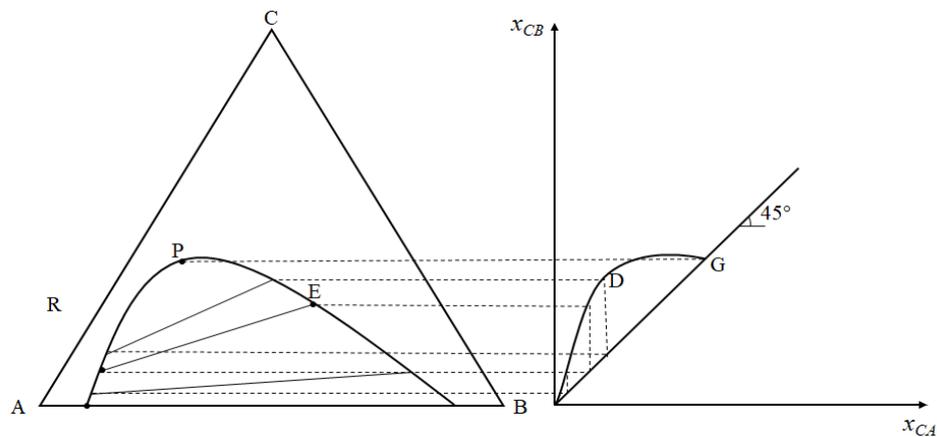
$$\begin{aligned}\beta_1 &= \frac{x_1^{II}}{x_1^I} \\ \beta_2 &= \frac{x_2^{II}}{x_2^I}\end{aligned}\tag{19}$$

O coeficiente de distribuição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande, de modo que uma baixa razão solvente/alimentação possa ser utilizada, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada (PERRY; GREEN, 1984).

A seletividade do soluto com respeito ao diluente é apresentada na Equação 20, que indica a eficiência de extração do soluto pelo solvente.

$$S = \frac{\beta_1}{\beta_2} \quad (20)$$

Figura 13 - Curvas de distribuição para sistemas ternários do tipo 1



Fonte: O autor (2019)

3.2.4 MODELOS TERMODINÂMICOS

Os modelos termodinâmicos são de fundamental importância para a simulação de processos que exijam o conhecimento do equilíbrio de fases dos componentes do sistema, pois a predição do comportamento real de mistura é de extrema importância, tendo em vista que nem sempre é possível obter todos os dados experimentais do equilíbrio de fases para distintas condições de temperatura, pressão e composição.

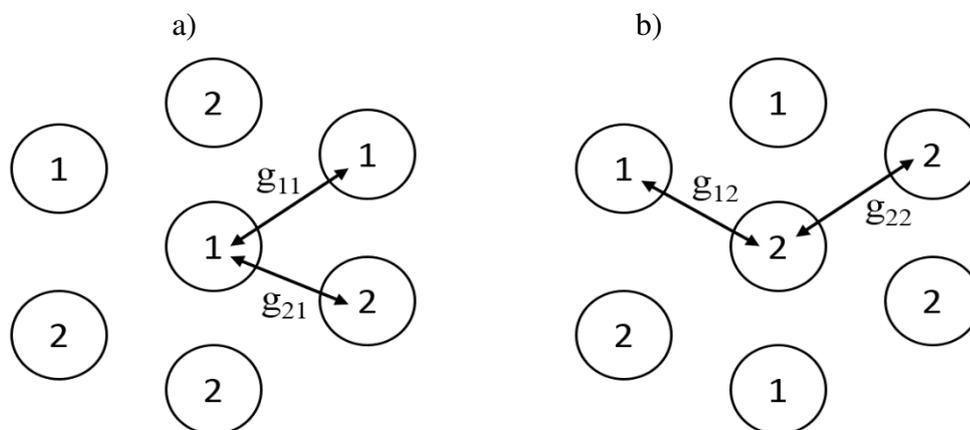
Com o intuito de calcular os coeficientes de atividade dos componentes da fase líquida, são empregados modelos originados das expressões dadas para a energia de Gibbs de excesso (G^E). Para cada condição de temperatura, a energia de Gibbs em excesso é uma função da composição, e em menor grau, da pressão. Dessa forma, os modelos adotados para a estimativa

dos coeficientes de atividade da fase líquida ficam em função da temperatura e da composição do sistema. Estes modelos são escritos em função de parâmetros binários que levam em conta a energia de interação entre as moléculas e a forma como estas se organizam na mistura. Os modelos de Wilson (1964) e Non Random Two-Liquid – NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968), utilizam do conceito de composição local. Os modelos UNIFAC (FREDENSLUND; GMEHLING; MICHELSEN; RASMUSSEN *et al.*, 1977) e ASOG (KOJIMA; TOCHIGI, 1979) utilizam do conceito de contribuição de grupos, em que seus parâmetros apresentam relação com os grupos funcionais dos quais as moléculas são constituídas. O modelo UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) apresenta embasamento teórico a mecânica estatística.

Wilson em 1964 introduziu o conceito de composição local, relacionando a energia de Gibbs com as frações molares. As composições locais são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares não-aleatórias e interações de curto alcance que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Dado um sistema binário, se a atração das moléculas do tipo 1 é maior que a atração entre as moléculas 1 e 2, então, a fração molar local de 1 em torno de uma molécula tipo 1 será maior que a fração global da 1 na mistura. A molécula 1 é circundada e interage tanto com molécula 1 quanto pela molécula 2, e da mesma forma, a molécula 2 interage e é rodeada tanto pela molécula 2 quanto pela molécula 1 (PEREIRA, 2001). A Figura 14 apresenta dois tipos de células de acordo com a teoria a interação de componentes de misturas binárias de Scott (1956).

Figura 14 - Conceito de composição local (a: molécula do componente 1 no centro; b: molécula do componente 2 no centro)



Fonte: (RENON; PRAUSNITZ, 1968)

Renon e Prausnitz (1968) desenvolveram o modelo NRTL partindo também do conceito de composição local, diferindo do modelo de Wilson por ser aplicável a sistemas parcialmente miscíveis.

3.2.5 MODELO NRTL

O conceito de composição local tem como fundamento que no interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares e que a não aleatoriedade é resultado dos diferentes tamanhos das moléculas e das forças intermoleculares destas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Renon e Prausnitz (1968) propuseram o modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid) baseados no conceito de composição local. Esta ideia considera que as moléculas presentes em uma fase líquida multicomponente não se encontram aleatoriamente distribuídas. Tal ordem, ou não aleatoriedade, é fruto das interações existentes entre as moléculas que provoca o surgimento de regiões com composições distintas dentro de um mesmo sistema.

O modelo NRTL pode fornecer bons ajustes para dados experimentais do equilíbrio de sistemas fortemente não ideais. Para casos de sistemas ideais ou moderadamente ideais, o modelo NRTL pode ser substituído por modelos de menor complexidade

Segundo Cruz e Renon (1968), o modelo NRTL apresenta as seguintes vantagens:

- Capacidade de correlacionar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrólitos fortemente não ideais;
- O conceito de composição local permite a redução do número de parâmetro ajustáveis;
- A aplicação do modelo NRTL a sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários.

A Equação 21 apresenta o cálculo da energia de Gibbs para o modelo NRTL.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (21)$$

O coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo NRTL é apresentado na Equação 22:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k \tau_{ki} G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r \tau_{ri} G_{ri} x_r}{\sum_k G_{ki} x_k} \right) \quad (22)$$

onde x_i representa a fração molar como componente i e os termos G_{ij} e τ_{ij} são descritos pelas seguintes equações:

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (23)$$

$$G_{ji} = e^{-\alpha_{ji} \tau_{ji}} \quad (24)$$

Os termos Δg_{ij} e τ_{ji} representam as interações energéticas entre os componentes i e j , o parâmetro α_{ij} , está relacionado com a não randomicidade (não-aleatoriedade) da mistura, diz respeito ao comportamento dos componentes que seguem um padrão segundo o conceito de composição local. Dessa forma, o modelo NRTL apresenta três parâmetros ajustáveis para cada par binário (Δg_{ij} , Δg_{ji} e α_{ij}).

Autores como Crosthwaite *et al.* (2005); Domanska *et al.* (2005); Pei *et al.* (2007); e Trindade *et al.* (2010) utilizaram o modelo NRTL para representar o equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários envolvendo LIs baseados no cátion imidazólio. Todos os autores mencionados obtiveram bons resultados para o ajuste dos dados experimentais.

4 METODOLOGIA

Neste trabalho foram verificados os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários formados por Acetato de Etila + 2-propanol + MMIM MeSO₄, Acetato de Etila + 2-propanol + BMIM PF₆ e Acetato de Etila + 2-propanol + HMIM PF₆, todos a 25°C.

4.1 Dados experimentais

Os dados experimentais utilizados para a abordagem termodinâmica do equilíbrio de fases foram obtidos por Pereiro *et al.*, (2007). Estes verificam a eficiência de diferentes LIs para a separação da mistura azeotrópica de acetato de etila + 2-propanol. Este azeótropo está presente na extração com solvente de óleo comestíveis (DE BERA *et al.*, 2006). Os LIs verificados são baseados no cátion imidazólio e em diferentes ânions de sulfato de metila (MeSO₄) e hexafluorofosfato (PF₆). As Tabelas 3 e 4 apresentam especificações e propriedades física dos componentes utilizados neste trabalho.

Tabela 3 : Propriedades físicas dos reagentes puros a 25°C

	ρ (g .cm ⁻³)	M (g.mol ⁻¹)	Referência
Acetato de Etila	0,894	88,100	(TABLES, 1994)
Isopropanol	0,781	60,100	(RITZOULIS; FIDANTSI, 2000)
MMIM MeSO ₄	1,328	208,240	(KATO; KRUMMEN; GMEHLING, 2004)
BMIM PF ₆	1,367	284,186	(HARRIS; WOOLF; KANAKUBO, 2005)
HMIM PF ₆	1,293	312,240	(LETCHER; REDDY, 2004)

Fonte: O autor (2019)

Tabela 4 : Propriedades físicas dos reagentes puros a 25°C

Composto Químico	Fabricante	Pureza (% em massa)
Acetato de Etila	Fluka	99,8
2-propanol	Merck	99,7
MMIM MeSO ₄	Green Solutions Chemicals S.L.	> 98,0
BMIM PF ₆	Green Solutions Chemicals S.L.	> 98,0
HMIM PF ₆	Green Solutions Chemicals S.L.	> 98,0

Fonte: O autor (2019)

As composições das extremidades experimentais para as misturas ternárias de (acetato de etila + 2-propanol + MMIM MeSO₄), (2-propanol + acetato de etila + BMIM PF₆) e (2-propanol + acetato de etila + HMIM PF₆) foram realizadas em T = 298,15 K sob pressão atmosférica, e são apresentados no capítulo 5 deste trabalho.

4.2 Avaliação da qualidade dos dados experimentais

Duas correções muito utilizadas em sistemas de ELL são as correlações propostas por Othmer-Tobias (1942) e Hand (1930). Estas são representações das linhas de amarração de forma linear. As expressões matemáticas para as correlações de Othmer-Tobias e Hand, são apresentadas nas Equações 25 e 26, respectivamente.

$$\log\left(\frac{1-w_1^I}{w_1^I}\right) = a + b \log\left(\frac{1-w_3^{II}}{w_3^{II}}\right) \quad (25)$$

$$\log\left(\frac{w_2^I}{w_1^I}\right) = a + b \log\left(\frac{w_2^{II}}{w_3^{II}}\right) \quad (26)$$

onde a e b são parâmetros de ajuste, w é a fração mássica dos componentes, os subscritos 1, 2 e 3 se referem ao primeiro componente (inerte), segundo componente (soluto) e ao líquido iônico, respectivamente. Os sobrescritos I e II indicam as fases ricas em composto orgânico (refinado) e líquido iônico (extrato), respectivamente.

Estas correlações são aplicadas a sistemas líquido-líquido em que o solvente e diluente são pouco solúveis entre si, sendo que a correlação de Hand tem melhor resposta para sistemas em que o soluto está presente em pequenas quantidades em cada fase (HOMRICH, 2015).

Da aplicação da regressão de mínimos quadrados, obtém-se os parâmetros a e b de ajuste para as correlações de Othmer-Tobias e Hand. O valor do coeficiente de determinação (R^2) para os ajustes dos dados é um indicativo da qualidade dos dados experimentais para o equilíbrio líquido-líquido.

4.3 Otimização de parâmetros dos modelos termodinâmicos

O algoritmo utilizado para convergência foi o Método GRG (Gradiente reduzido generalizado) não linear. Carpentier et al., (1966) apresentaram o método GRG para resolução de problemas de programação não-linear. De forma geral, o GRG é uma extensão do método

simplex para programação linear e objetiva manter a viabilidade das restrições no decorrer do processo iterativo de otimização.

O algoritmo de gradientes reduzidos generalizados (GRG) proposto por Carpentier e Abadie (1966) trata da solução de problemas de otimização não lineares nos quais a função objetivo pode ter não-linearidades de qualquer forma, contanto que essa função seja diferenciável. O algoritmo trata de problemas gerais de otimização restrita da forma:

$$\begin{aligned} \text{Função a ser minimizada:} & \quad f(x) \\ \text{sujeito a:} & \quad g(x) = 0 \\ & \quad a \leq x \leq b \end{aligned}$$

O *Excel*[®] versão 2016 foi o programa utilizado para o ajuste dos parâmetros. A ferramenta utilizada foi o Solver. Selecionaram-se os parâmetros do modelo NRTL a serem otimizados e com o objetivo de minimizar a função objetivo S (Eq. 27). O critério de isofugacidade (Eq. 5) juntamente das restrições $\sum_i x_i^I = 1$ e $\sum_i x_i^{II} = 1$, constituem o sistema de restrições para a estimativa dos parâmetros do modelo NRTL. A Figura 15 apresenta um fluxograma simplificado do desenvolvimento da metodologia para o cálculo de ELL em sistemas ternários utilizando o software *Microsoft Office Excel*[®].

$$S = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} [(x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc})^2 + (x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc})^2] \quad (27)$$

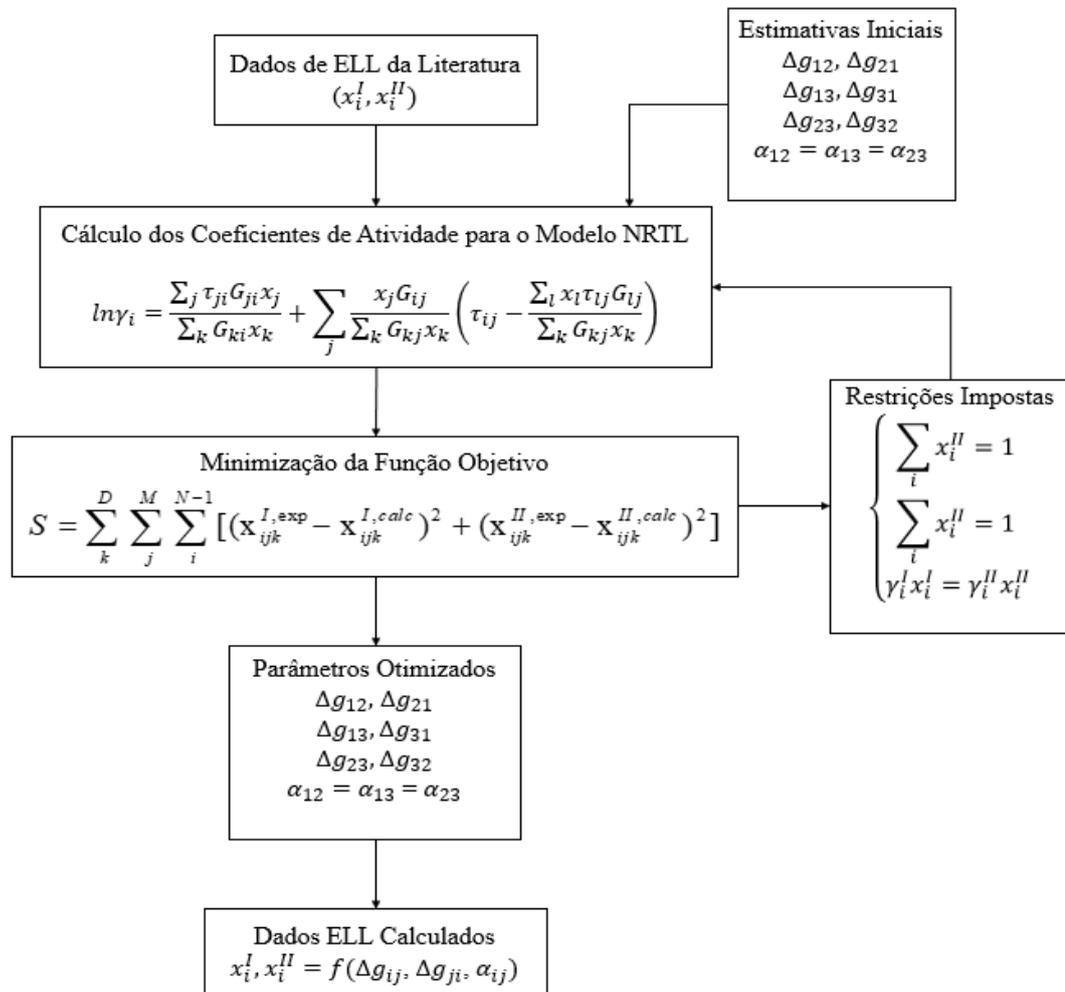
onde D corresponde ao número de conjunto de dados, N e M são o número de componentes e linhas de amarração para cada conjunto de dados, os sobrescritos I e II referem-se as fases em equilíbrio e os sobrescritos “*exp*” e “*calc*” referem-se aos valores experimentais e calculados das frações molares das fases líquidas.

Os resultados obtidos para as frações molares de cada componente em seu determinado sistema estimados através da correlação como os parâmetros de interação energética foram comparados aos dados experimentais expressos como desvios (Δx), calculados com a Equação 28, os resultados são apresentados na Tabela 11.

$$\Delta x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^C \sum_j^{N-1} (x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc})^2 + (x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc})^2}{2CN}} \quad (28)$$

onde C e N são o número de linhas de amarração e o número de componentes do conjunto de dados.

Figura 15 - Fluxograma da metodologia desenvolvida em Excel para o cálculo ELL em sistemas ternários



Fonte: O autor (2019)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados para os sistemas ternários Acetato de Etila + 2-propanol + MMIM MeSO₄, 2-propanol + Acetato de Etila + BMIM PF₆ e 2-propanol + Acetato de Etila + HMIM PF₆. Os comportamentos destes sistemas são apresentados em diagramas ternários em condições de pressão ambiente e temperatura a 25 °C. As correlações de Othmer-Tobias e Hand foram utilizadas para a verificar a confiabilidade dos dados experimentais. Utilizou-se o modelo de interação energética NRTL para correlacionar os dados termodinâmicos dos sistemas em estudos.

5.1 Sistemas ternários

Nesta seção serão apresentados os dados experimentais de ELL para os sistemas ternários apresentados por Pereiro *et al.*, (2007). As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam os resultados de ELL para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + MMIM MeSO₄, 2-propanol + Acetato de Etila + BMIM PF₆ e 2-propanol + Acetato de Etila + HMIM PF₆, respectivamente.

Tabela 5 : Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário 2-propanol (1) Acetato de Etila (2) + MMIM MeSO₄ (3) a 25 °C

Fase rica em composto orgânico			Fase rica em líquido iônico		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
<i>Acetato de Etila (1) + 2-propanol (2) + MMIM MeSO₄ (3)</i>					
0,981	0,019	0,000	0,183	0,033	0,784
0,958	0,041	0,001	0,188	0,055	0,757
0,933	0,067	0,000	0,193	0,081	0,726
0,911	0,089	0,000	0,198	0,121	0,681
0,890	0,110	0,000	0,206	0,171	0,623
0,872	0,127	0,001	0,232	0,240	0,528
0,860	0,139	0,001	0,276	0,288	0,436
0,839	0,159	0,002	0,324	0,327	0,349
0,819	0,175	0,006	0,378	0,346	0,276
0,781	0,203	0,016	0,419	0,347	0,234
0,715	0,255	0,030	0,507	0,336	0,157

Fonte: Adaptado de Pereiro *et. al* (2007)

Tabela 6 : Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF₆ (3) a 25 °C

Fase rica em composto orgânico			Fase rica em líquido iônico		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
<i>2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF₆ (3)</i>					
0,954	0,045	0,001	0,348	0,008	0,644
0,926	0,073	0,001	0,363	0,112	0,525
0,897	0,101	0,002	0,375	0,139	0,486
0,864	0,132	0,004	0,385	0,172	0,443
0,853	0,142	0,005	0,389	0,194	0,417
0,836	0,159	0,005	0,394	0,210	0,396
0,809	0,183	0,008	0,404	0,242	0,354
0,781	0,209	0,010	0,416	0,276	0,308
0,764	0,222	0,014	0,430	0,297	0,273
0,730	0,247	0,023	0,452	0,315	0,233
0,701	0,267	0,032	0,479	0,330	0,191
0,669	0,290	0,041	0,493	0,346	0,161

Fonte: Adaptado de Pereiro *et. al* (2007)

Tabela 7 : Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF₆ (3) a 25 °C

Fase rica em composto orgânico			Fase rica em líquido iônico		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
<i>2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF₆ (3)</i>					
0,988	0,010	0,002	0,516	0,008	0,476
0,987	0,010	0,003	0,520	0,012	0,468
0,984	0,012	0,004	0,527	0,035	0,438
0,979	0,015	0,006	0,528	0,065	0,407
0,975	0,019	0,006	0,532	0,084	0,384
0,955	0,038	0,007	0,540	0,106	0,354
0,927	0,065	0,008	0,555	0,132	0,313
0,895	0,093	0,012	0,574	0,158	0,268
0,882	0,104	0,014	0,585	0,171	0,244
0,845	0,129	0,026	0,609	0,188	0,203
0,804	0,158	0,038	0,650	0,200	0,150

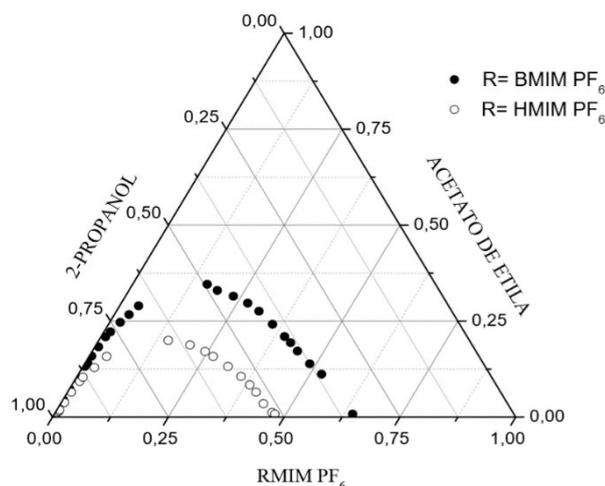
Fonte: Adaptado de Pereiro *et. al* (2007)

Observando o comportamento do ELL para os sistemas apresentados nas Tabela 5 a 7, verifica-se que o líquido iônico MMIM M_eSO₄ extrai o componente 2-propanol, no entanto, quando se utilizam os LIs BMIM PF₆ e HMIM PF₆, o componente extraído é o acetato de etila.

A Figura 16 apresenta o diagrama ternário para os sistemas contendo os LIs BMIM PF₆ e HMIM PF₆. Verifica-se que a região de miscibilidade diminui quando o comprimento da

cadeia alquil no anel imidazólio diminui, este efeito está relacionado ao caráter hidrofóbico do grupo alquil que reduz o caráter polar do grupo OH do 2-propanol, pois quando maior a cadeia alquil do anel imidazólio, menor será a quantidade de grupos $-CH_3$, apresentando assim menor redução no caráter polar do componente 2-propanol.

Figura 16 - Diagramas ternários para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + {BMIM PF₆ (●) e HMIM PF₆ (○)}



Fonte: O autor (2019)

O apêndice A deste trabalho apresenta os diagramas ternários para ambos os sistemas verificados neste trabalho.

5.2 Coeficientes de distribuição e seletividade

Uma forma de verificar a eficiência dos LIs MMIM MeSO₄, BMIM PF₆ e HMIM PF₆ em separar a mistura formada por Acetato de metila e 2-propanol é através dos valores dos coeficientes de distribuição para o 2-propanol e acetato de etila, β_1 e β_2 , respectivamente, além dos coeficientes de seletividade (S). Como mencionado no Capítulo 3 deste trabalho, estes são calculados pelas Equações 19 e 20. Os resultados para os coeficientes de distribuição e de seletividade são apresentados na Tabela 8.

Dos resultados apresentados na Tabela 8, nota-se que os valores para o coeficiente de distribuição não são constantes, o que é justificado pelas mudanças na solubilidade dos outros dois compostos com o aumento da concentração do componente de interesse (TREYBAL, 1968).

De forma geral, os coeficientes de distribuição de 2-propanol são maiores que 1 para ambos os sistemas verificados. Dessa forma, o 2-propanol será maior na fase rica em solvente de extração do que na fase que se deseja menor quantidade possível de soluto. Os valores para

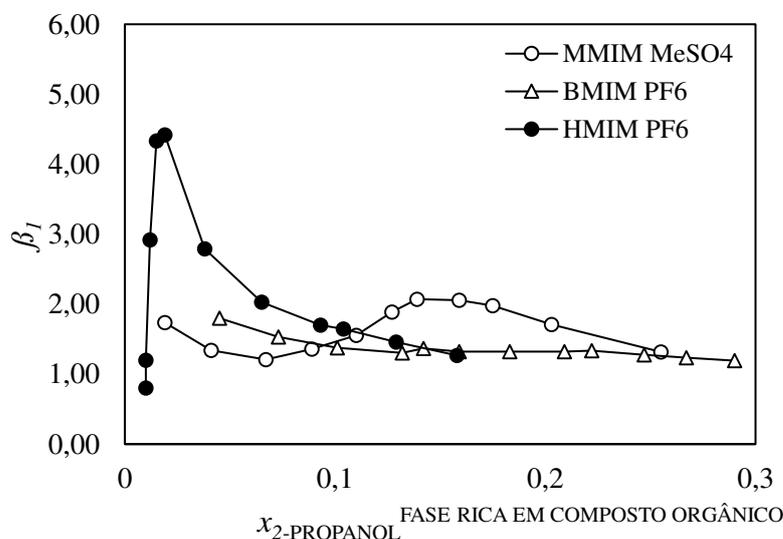
os coeficientes de distribuição para o Acetato de Etila são menores que 1 para ambos os solventes utilizados, o que implica em baixo poder de extração deste componente pois o mesmo encontra-se em baixas concentrações na fase rica dos solventes utilizados para extração. Os resultados para os coeficientes de distribuição do 2-propanol (β_1) e do acetato de etila (β_2) podem ser verificados nas Figuras 17 e 18.

Tabela 8 : Coeficientes de distribuição e de seletividade para os sistemas verificados a 25°C

β_1	β_2	$S (\beta_1/\beta_2)$
<i>2-propanol + Acetato de Etila + MMIM MeSO4</i>		
1,74	0,19	9,31
1,34	0,20	6,84
1,21	0,21	5,84
1,36	0,22	6,26
1,55	0,23	6,72
1,89	0,27	7,10
2,07	0,32	6,46
2,06	0,39	5,33
1,98	0,46	4,28
1,71	0,54	3,19
1,32	0,71	1,86
<i>2-propanol + Acetato de Etila + BMIM PF6</i>		
1,80	0,36	4,93
1,53	0,39	3,91
1,38	0,42	3,29
1,30	0,45	2,92
1,37	0,46	3,00
1,32	0,47	2,80
1,32	0,50	2,65
1,32	0,53	2,48
1,34	0,56	2,38
1,28	0,62	2,06
1,24	0,68	1,81
1,19	0,74	1,62
<i>2-propanol + Acetato de Etila + HMIM PF6</i>		
0,80	0,52	1,53
1,20	0,53	2,28
2,92	0,54	5,45
4,33	0,54	8,03
4,42	0,55	8,10
2,79	0,57	4,93
2,03	0,60	3,39
1,70	0,64	2,65
1,64	0,66	2,48
1,46	0,72	2,02
1,27	0,81	1,57

Fonte: O autor (2019)

Figura 17 - Coeficiente de distribuição (β_1) do 2-propanol para os sistemas para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + {MMIM MeSO₄ (○), BMIM PF₆ (Δ), ou HMIM PF₆ (●)}



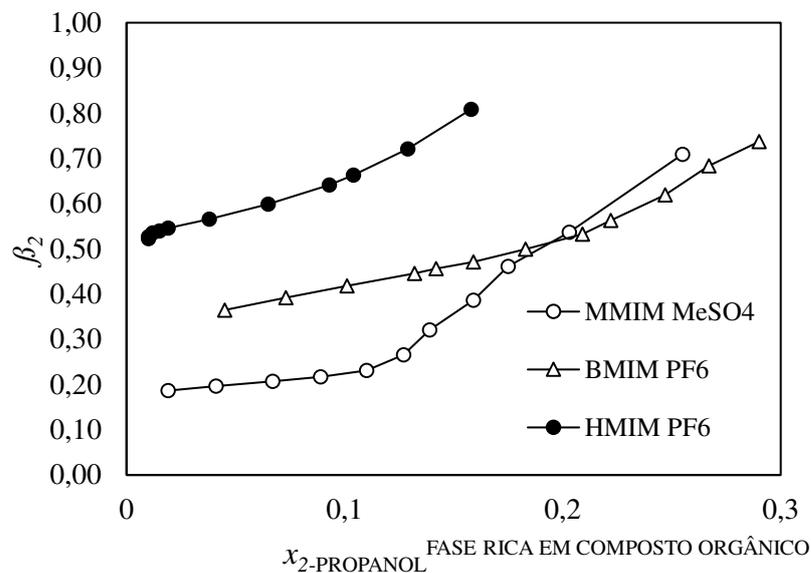
Fonte: O autor (2019)

Da Figura 17 observa-se que os valores para o coeficiente de distribuição do 2-propanol (β_1) para o sistema contendo o solvente HMIM PF₆ apresenta comportamento crescente para baixas concentrações e decresce rapidamente com o aumento da concentração de 2-propanol na fase rica em composto orgânico. Para baixas concentrações, o HMIM PF₆ apresenta boa capacidade de extração de 2-propanol, porém, com o aumento da concentração, o líquido iônico MMIM MeSO₄ apresenta valores superiores aos demais solventes verificados.

A Figura 18 apresenta os valores para os coeficientes de distribuição do acetato de etila para ambos os solventes verificados. Nota-se que o líquido iônico HMIM PF₆ possui maior capacidade de extração do acetato de etila quando comparado aos demais solventes verificados.

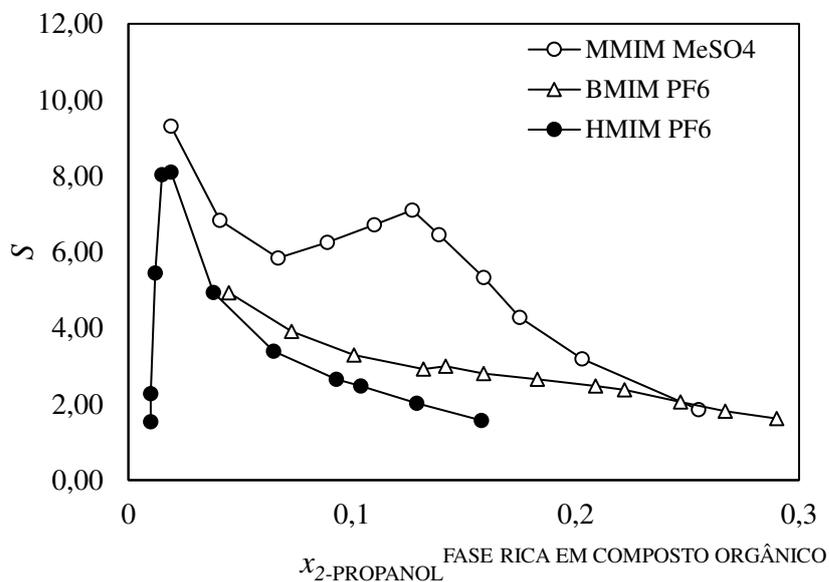
A Figura 19 apresenta os valores de seletividade, para ambos os sistemas verificados estes são maiores que 1, dessa forma, pode-se inferir que ambos os solventes apresentam capacidade de extração do soluto do sistema azeotrópico. O líquido iônico MMIM MeSO₄ apresenta valores mais altos de seletividade quando comparado aos demais sistemas. Verifica-se que o líquido iônico BMIM PF₆ apresenta valores de seletividade superiores ao HMIM PF₆, este resultado indica que o aumento da cadeia alquil do anel imidazólio apresenta papel negativo na capacidade do RMIM PF₆ em extrair o 2-propanol. De forma geral, o uso do líquido iônico MMIM MeSO₄ como solvente proporciona valores mais altos de distribuição e seletividade para a extração do 2-propanol do que os demais LIs sendo assim, o para processos de extração líquido-líquido, o líquido iônico MMIM MeSO₄ apresenta maior eficiência.

Figura 18 - Coeficiente de distribuição (β_2) do Acetato de Etila para os sistemas para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + {MMIM MeSO₄ (○), BMIM PF₆ (Δ), ou HMIM PF₆ (●)}



Fonte: O autor (2019)

Figura 19 - Coeficiente de seletividade (S) do 2-propanol para os sistemas para os sistemas 2-propanol + Acetato de Etila + {MMIM MeSO₄ (○), BMIM PF₆ (Δ), ou HMIM PF₆ (●)}



Fonte: O autor (2019)

5.3 Correlações de Othmer-Tobias e Hand

Conforme o apresentado no Capítulo 3, a confiabilidade do conjunto de dados experimentais de ELL pode ser verificada através das correlações de Othmer-Tobias e Hand. A linearidade destas correlações indica o grau de consistência dos dados (HACKBART, 2007). Assim, para o conjunto de dados experimentais retirados da literatura, analisados neste trabalho foram aplicadas as correlações de Othmer-Tobias e Hand, os coeficientes A , B e o coeficiente de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 9.

Verifica-se que para os sistemas envolvendo os LIs BMIM PF₆ e HMIM PF₆, a correlação de Othmer-Tobias apresenta os valores para os coeficientes de determinação mais próximos de 1 ($R^2 > 0,98$), o que é esperado pois os dados experimentais de ELL são do tipo 1 segundo Treybal *et al.*, (1951) e a correlação de Othmer-Tobias tem uma melhor representação para sistemas do tipo 1 (DE DOZ; BONATTI; SÓLIMO, 2003) . O sistema envolvendo o líquido iônico MMIM MeSO₄ apresenta melhores resultados para a correlação de Hand ($R^2 > 0,95$).

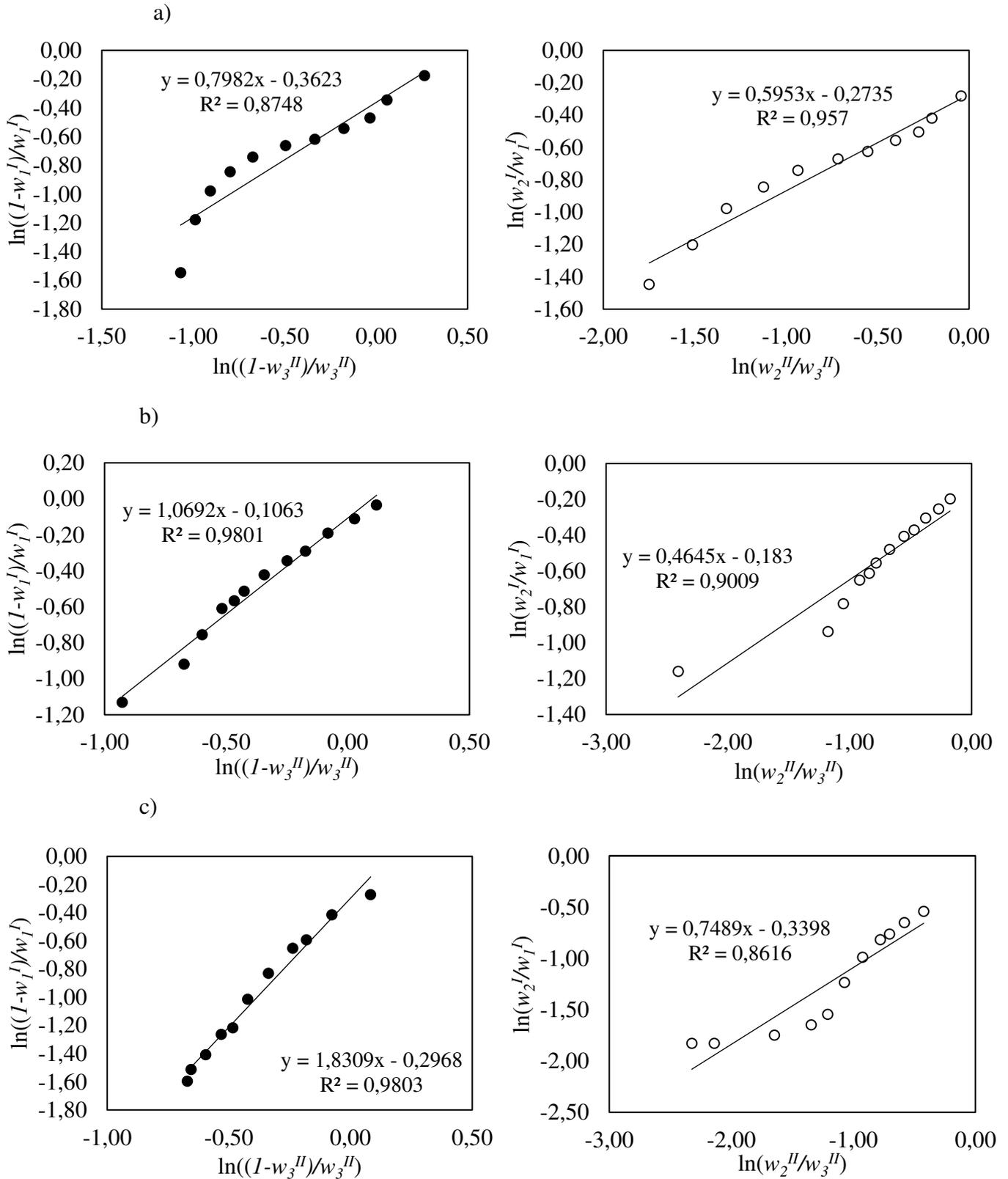
Os resultados para as correlações de Othmer-Tobias e Hand para os sistemas verificados implicam confiabilidade ao conjunto de dados de ELL experimentais, tendo em vista que para ambos os sistemas foram obtidos coeficientes de determinação superiores a 0,95 para pelo menos uma das correlações, valor tomado como referência para que dados possam ser considerados consistentes (PINHEIRO, 2013).

Tabela 9 : Constantes das equações de Othmer-Tobias e Hand e coeficiente de determinação (R^2) para os sistemas ternários verificados a 25°C

Sistema	A	B	R^2
	Othmer-Tobias		
Isopropanol + Acetato de Etila + MMIM MeSO ₄	-0,685	0,858	0,853
Isopropanol + Acetato de Etila + BMIM PF ₆	-0,106	1,069	0,980
Isopropanol + Acetato de Etila + HMIM PF ₆	-0,296	1,83	0,980
	Hand		
Isopropanol + Acetato de Etila + MMIM MeSO ₄	-0,487	0,624	0,957
Isopropanol + Acetato de Etila + BMIM PF ₆	-0,183	0,4645	0,901
Isopropanol + Acetato de Etila + HMIM PF ₆	-0,355	0,753	0,860

Fonte: O autor (2019)

Figura 20 - Verificação de confiabilidade para o sistema 2-propanol + Acetato de Etila + {a: MIM M₂SO₄; b: BMIM PF₆; c: ou HMIM PF₆} segundo as correlações de Othmer-Tobias (○) e Hand (●)



Fonte: O autor (2019)

5.4 Modelagem termodinâmica

É de fundamental importância representar resultados experimentais por meio de um modelo matemático de forma a prever o comportamento do fenômeno em questão sem que sejam necessários gastos excessivos com a realização de experimentos. No caso de equilíbrio de fases, os modelos termodinâmicos servem para descrever o comportamento de um sistema ao longo de toda uma faixa de composição para o sistema de interesse (FRANÇA, 2013).

Ao representar o comportamento das composições no equilíbrio líquido-líquido, utilizam-se modelos de coeficiente de atividade para a correção da não idealidade da fase líquida. Esses modelos contêm parâmetros que se ajustam aos dados experimentais. Dentre os possíveis modelos termodinâmicos que são capazes de representar o comportamento do equilíbrio líquido-líquido, o modelo termodinâmico NRTL é um dos principais modelos sugeridos. A vantagem do mesmo está na extensão dos parâmetros de interação energética obtidos pelo ajuste dos modelos em sistemas binários para o cálculo de equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes (GONÇALVES; MEIRELLES, 2004).

Os parâmetros de interação energética do modelo NRTL foram correlacionados com dados experimentais, com o software *Microsoft Office Excel*® com auxílio da ferramenta *solver*, que soluciona problemas de programação não-linear seguindo métodos pré-definidos. Utilizou-se o método GRG conforme o apresenta no capítulo 4 deste trabalho. Dentre as limitações do método GRG, pode-se enfatizar o fato que é necessário que a estimativa inicial dos parâmetros seja próxima ao valor do ponto ótimo para que se tenha uma garantia de convergência para o ponto ótimo, dessa forma, utilizou-se os parâmetros apresentados por Pereira *et al.*, (2007) como valores de estimativa inicial para a otimização.

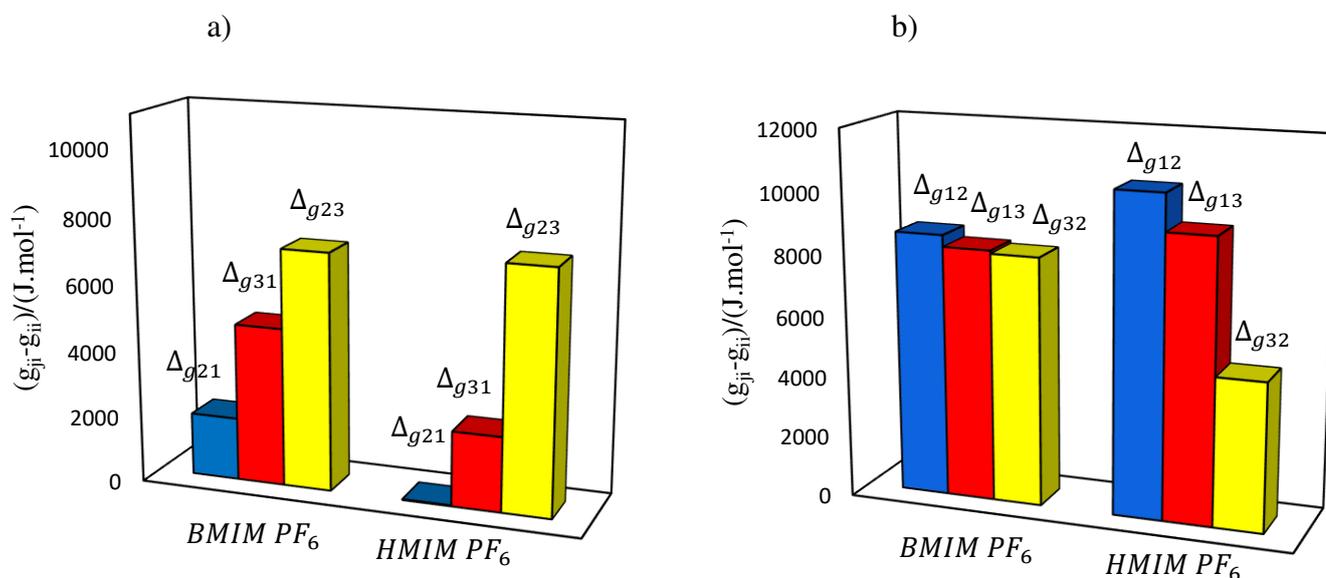
O modelo termodinâmico escolhido para representar a não idealidade dos sistemas analisados neste trabalho foi o NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968). Os parâmetros de interação energética do modelo NRTL para os sistemas são apresentados na Tabela 9.

Analisando os resultados para os parâmetros de interação energética apresentados na Tabela 10, nota-se uma certa tendência de crescimento e decréscimo entre os valores dos parâmetros com respeito ao comprimento da cadeia alquil do anel imidazólio. Este resultado está de acordo com o apresentado por Renon e Prausnitz (1968), pois estes descrevem o parâmetro a_{ij} como uma função da estrutura dos componentes envolvidos no equilíbrio. A Figura 21 apresenta os parâmetros Δg_{ij} e Δg_{ji} para os sistemas contendo os LIs RMIM PF₆.

Tabela 10 : Parâmetros de ajuste e desvio padrão dos dados de ELL preditos pelo modelo NRTL para os sistemas verificados a 25°C

Parâmetros do modelo NRTL			
ij	$\Delta g_{ij}(kJ.mol^{-1})$	$\Delta g_{ji}(kJ.mol^{-1})$	α
<i>Acetato de Etila (1) + Isopropanol (2) + MMIM MeSO₄ (3)</i>			
1-2	2155,157	7452,335	
1-3	6284,702	7554,543	0,409
2-3	6713,221	8118,032	
<i>Isopropanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF₆ (3)</i>			
1-2	1888,571	8595,769	
1-3	4783,348	8218,792	0,417
2-3	7167,665	5654,728	
<i>Isopropanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF₆ (3)</i>			
1-2	23,367	10406,518	
1-3	2261,840	9201,077	0,423
2-3	7286,144	4848,370	

Fonte: O autor (2019)

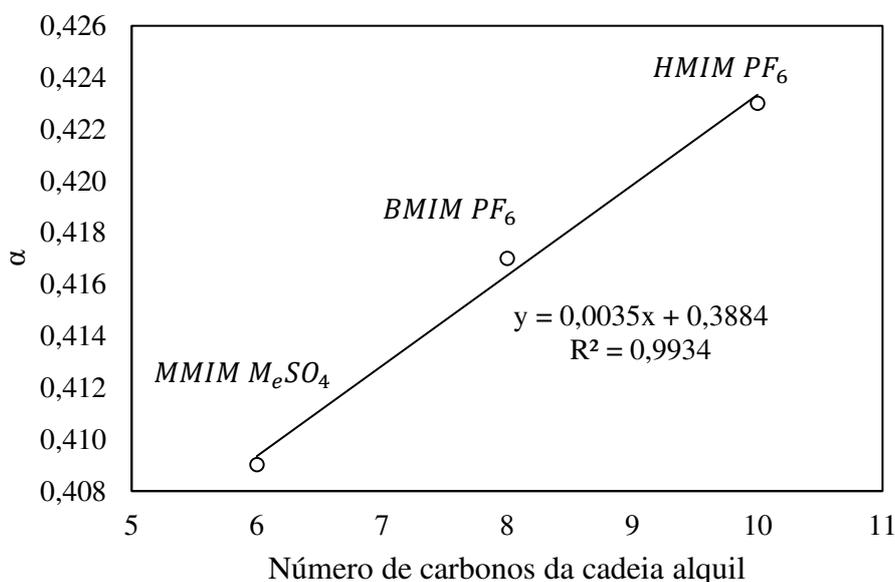
Figura 21 - Variação dos parâmetros de interação energética do modelo NRTL apresentados em função do líquido iônico que constitui o sistema (a: Δg_{ij} ; b: Δg_{ji})

Fonte: O autor (2019)

Verifica-se que o parâmetro Δg_{ij} apresente comportamento decrescente com o aumento do número de carbonos que forma o racial R do líquido iônico RMIM PF₆. O parâmetro Δg_{ji} apresenta comportamento inverso.

A Figura 22 apresenta a variação do parâmetro α_{ij} em função do número de carbonos que constituem os LIs, ou seja, o tamanho deste.

Figura 22 - Ajuste linear para o grau de não-randomicidade (α_{ij}) em função do número de carbonos dos líquidos iônicos



Fonte: O autor (2019)

O resultado apresentado na Figura 22 indica que há uma relação linear entre o número de carbonos com o grau de não-randomicidade (α_{ij}), tendo em vista que o coeficiente de determinação (R^2) é maior que 0,99. Verifica-se que o parâmetro α_{ij} apresenta comportamento crescente com o aumento do número de carbonos presentes no líquido iônico que compõe o sistema, dessa forma, pode-se inferir que o parâmetro α_{ij} cresce proporcionalmente com o aumento de massa dos LIs baseados no cátion imidazólio.

Os resultados para os desvios médios (Eq.28) apresentados na Tabela 11 mostram um bom ajuste entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo NRTL para os sistemas de equilíbrio líquido-líquido verificados neste trabalho. O desvio médio global com 34 linhas de amarração para os sistemas verificados foi de 4,26 %. Os valores experimentais e preditos com o modelo NRTL das frações molares dos sistemas em estudo encontram-se no apêndice B deste trabalho.

Tabela 11 : Desvio dos dados de ELL preditos pelo modelo NRTL com os dados experimentais para os sistemas verificados a 25°C

Sistema	NRTL Δx (%)
Acetato de Etila + Isopropanol + MMIM MeSO ₄	5,83
Acetato de Etila + Isopropanol + BMIM PF ₆	2,68
Acetato de Etila + Isopropanol + HMIM PF ₆	4,25
global (34 linhas de amarração)	4,26

Fonte: O autor (2019)

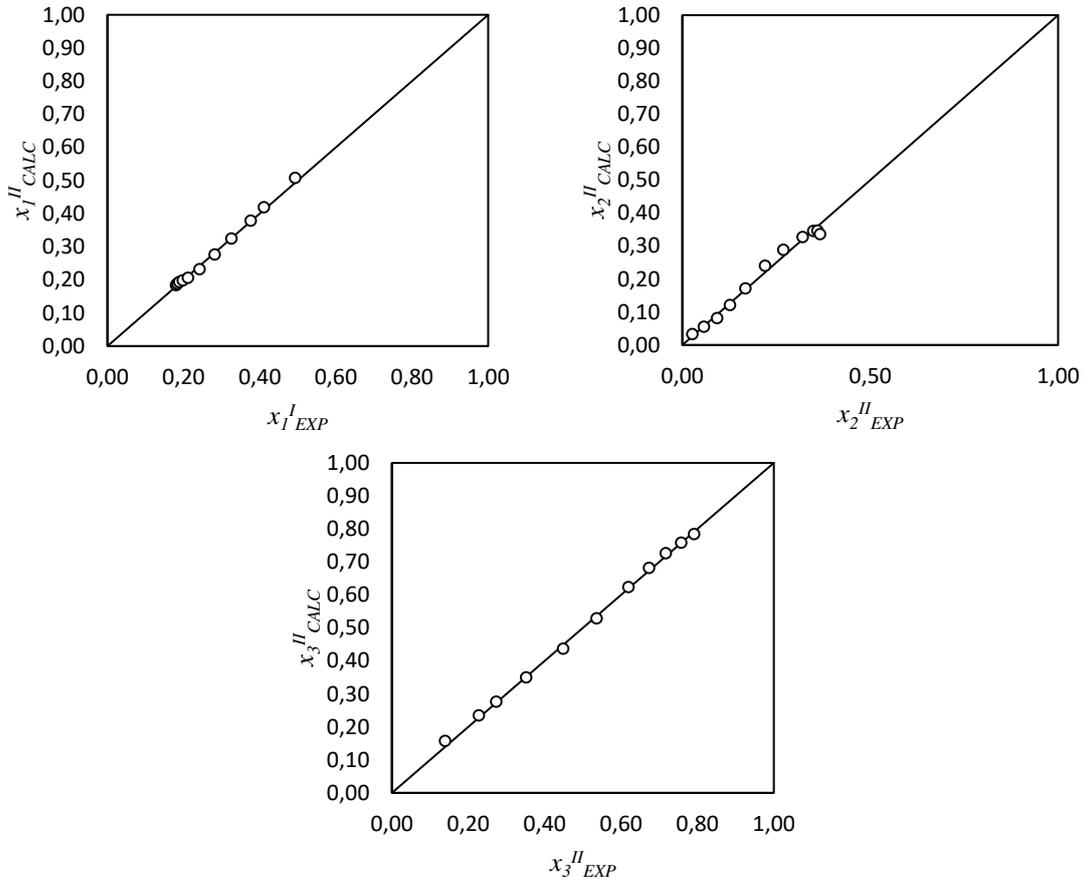
Foram calculados os desvios médios (Eq.28) para as linhas de amarração calculadas utilizando os parâmetros de interação energética reportados por Pereiro *et. al* (2007), para as 34 linhas de amarração, o desvio médio global foi de 12,26%.

As Figuras 23, 25 e 27 apresentam os desvios dos resultados preditos para as composições molares dos sistemas verificados. As Figuras 24, 26 e 28 apresentam os diagramas ternários para as composições de equilíbrio calculadas com os parâmetros de interação energética do modelo NRTL apresentados na Tabela 9 comparados com os resultados experimentais e os calculados com os parâmetros do modelo NRTL apresentados por Pereiro *et al.* (2007).

Dos resultados apresentados nas Figuras 23 a 28, pode-se inferir que as composições calculadas pelo modelo NRTL seguindo a metodologia apresentada neste trabalho são muito próximas do conjunto de dados experimentais apresentados por Pereiro *et al.*, (2007). O desvio global entre as composições experimentais e calculadas utilizando o software Microsoft Office Excel® é de 4,26%, enquanto o desvio global entre as composições experimentais e calculadas seguindo os parâmetros apresentados por Pereiro *et al.*, (2007) é de 12,26%, dessa forma, os resultados calculados para as composições na fase rica em líquido iônico seguindo a metodologia apresentada neste trabalho, indicam uma diminuição dos desvios experimentais e calculados.

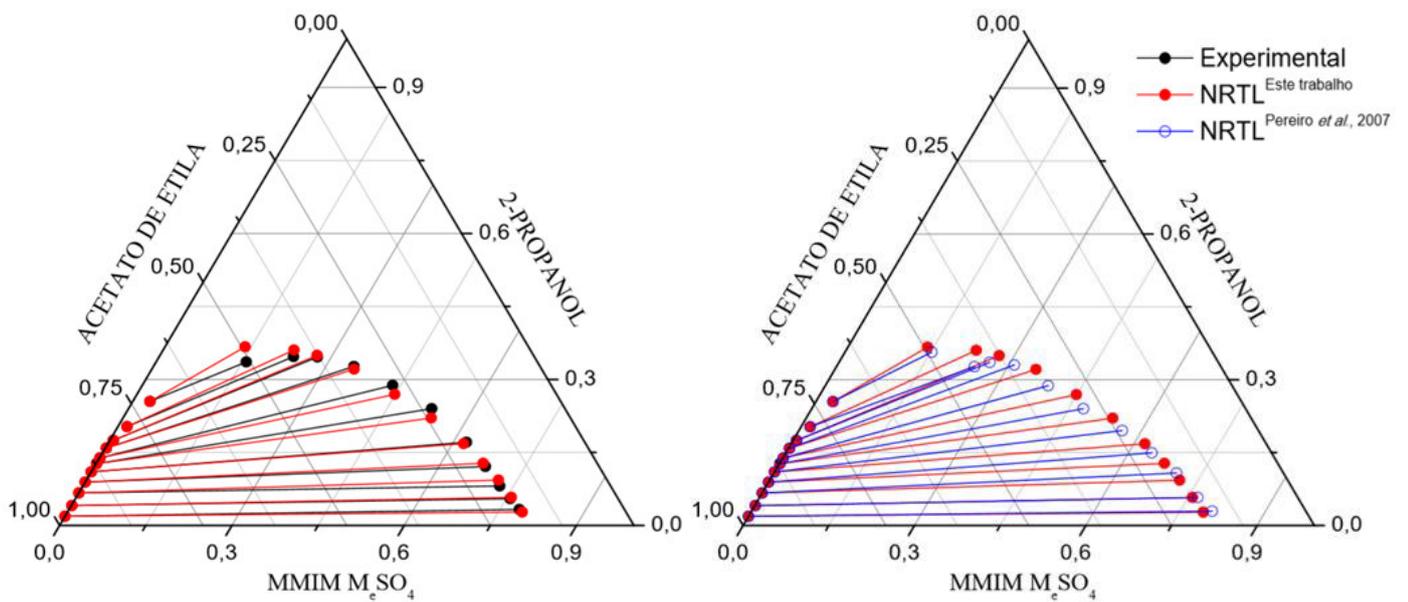
O Figura 29 apresenta a planilha desenvolvida para a otimização dos parâmetros de interação energética do modelo NRTL. As células em azul representam os parâmetros de interação energética a serem otimizados, estes são otimizados de forma a minimizar a função objetivo que está representada na célula em amarelo. As células em verde representam as composições calculadas utilizando os parâmetros otimizados do modelo NRTL.

Figura 23 - Desvio dos resultados preditos para as composições molares do sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila + MMIM M_eSO_4 (3)



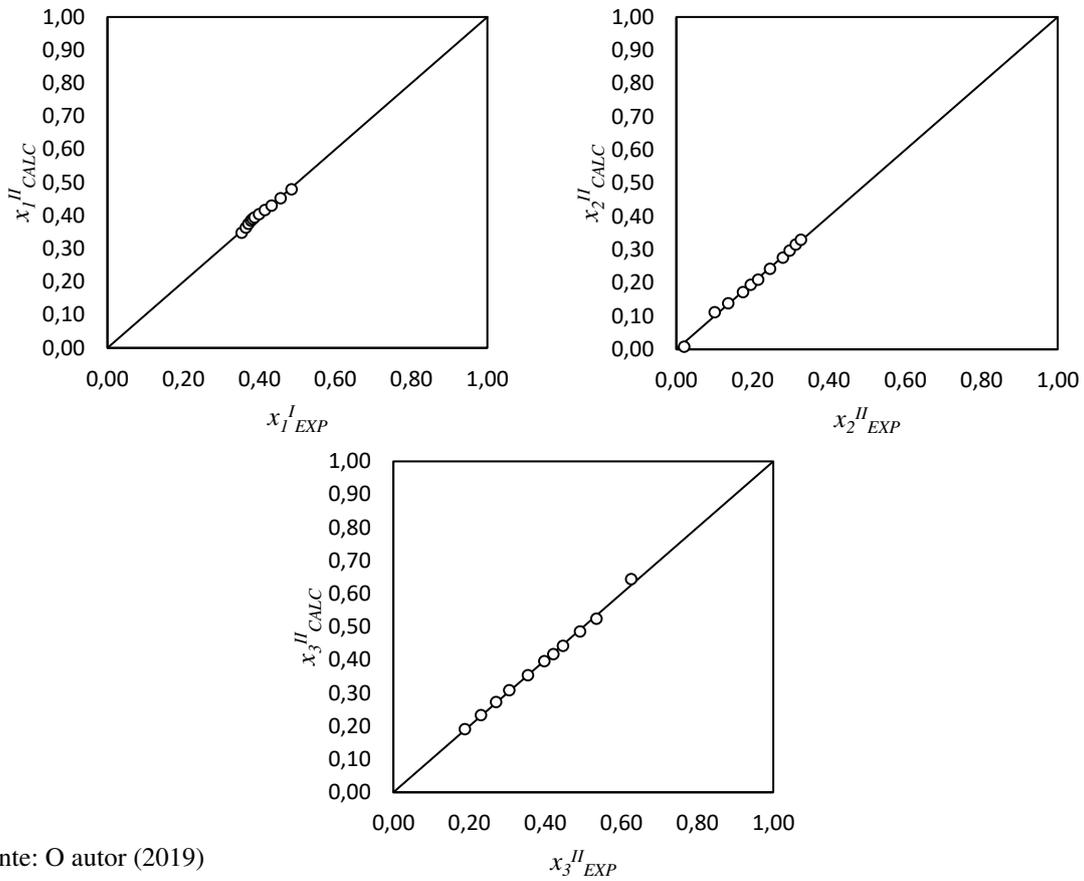
Fonte: O autor (2019)

Figura 24 - Diagramas ternários para o sistema Acetato de Etila (1) + 2-propanol (2) + MMIM M_eSO_4 (3)



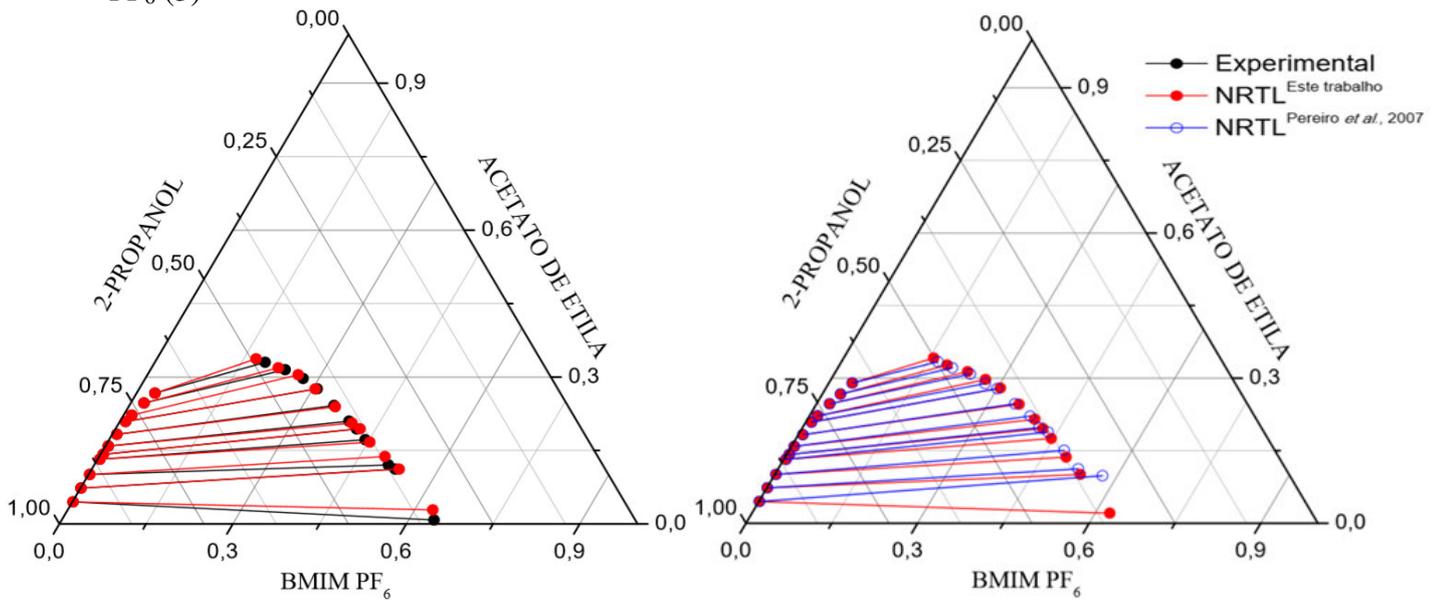
Fonte: O autor (2019)

Figura 25 - Desvio dos resultados preditos para as composições molares do sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF₆ (3)



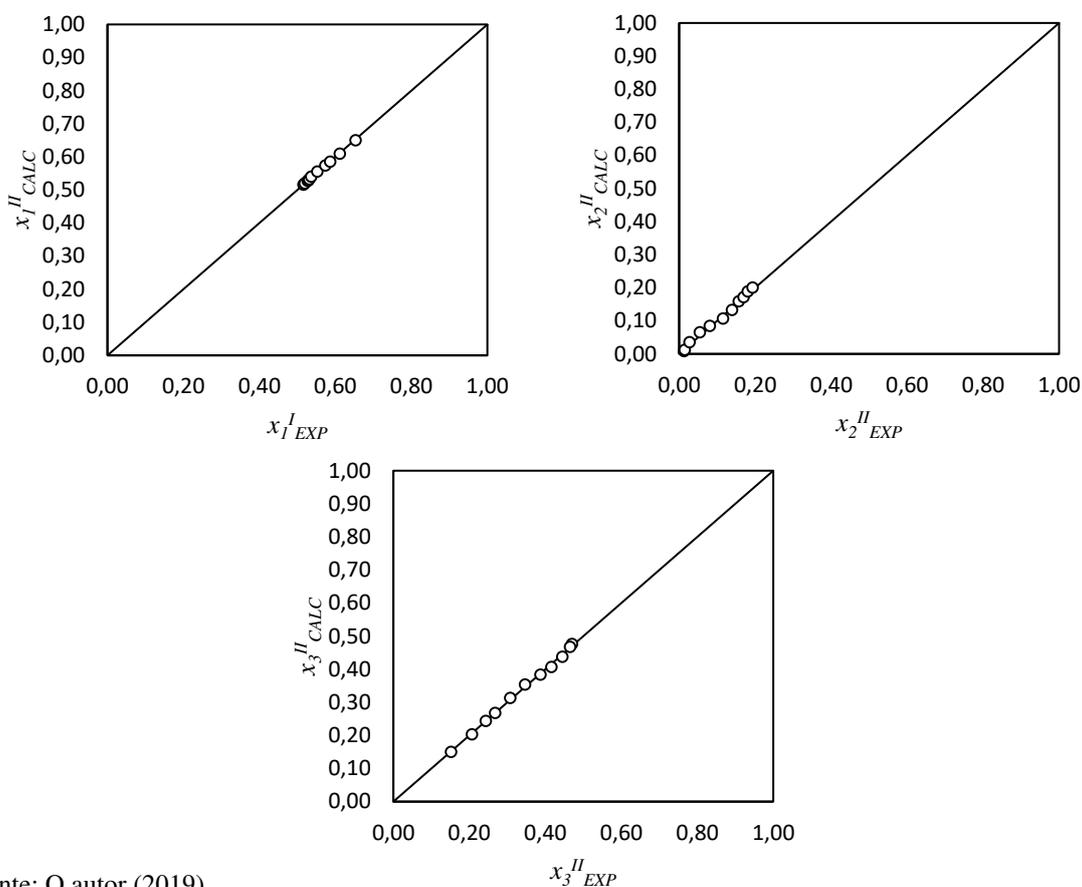
Fonte: O autor (2019)

Figura 26 - Diagramas ternários para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF₆ (3)



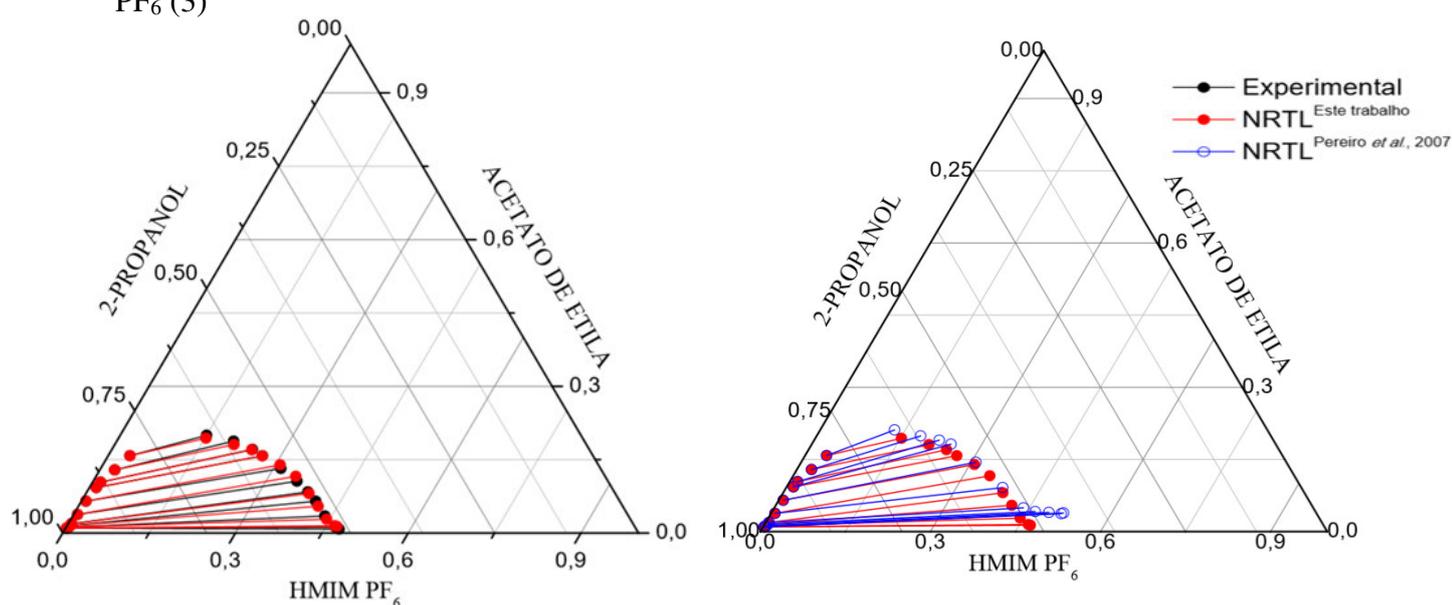
Fonte: O autor (2019)

Figura 27 - Desvio dos resultados preditos para as composições molares do sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF₆ (3)



Fonte: O autor (2019)

Figura 28 - Diagramas ternários para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF₆ (3)



Fonte: O autor (2019)

Figura 29 - Planilha para o cálculo dos parâmetros do modelo NRTL

Ternary (liquid + liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T = 298.15 K						Calculo do coeficiente de atividade utilizando os resultados experimentais e os parâmetros otimizados utilizando o NRTL									
Dados experimentais do equilíbrio de liquido-liquido															
Organic-rich phase			Ionic Liquid-rich phase												
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}	x_1^I	x_2^I	x_3^I	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	$\ln \gamma_3$	γ_1	γ_2	γ_3	
Ethyl(1) + 2-propanol(2) + MMMIM MeSO ₄ (3)															
0,981	0,019	0,000	0,183	0,033	0,784	0,981	0,019	0,000	3,96E-03	3,34E+00	3,16E+00	1,00E+00	2,82E+01	2,35E+01	
0,958	0,041	0,001	0,188	0,055	0,757	0,958	0,041	0,001	1,67E-02	2,92E+00	3,09E+00	1,02E+00	1,86E+01	2,19E+01	
0,933	0,067	0,000	0,193	0,081	0,726	0,933	0,067	0,000	3,96E-02	2,52E+00	3,06E+00	1,04E+00	1,24E+01	2,13E+01	
0,911	0,089	0,000	0,198	0,121	0,681	0,911	0,089	0,000	6,38E-02	2,23E+00	3,03E+00	1,07E+00	9,34E+00	2,07E+01	
0,890	0,110	0,000	0,206	0,171	0,623	0,890	0,110	0,000	8,97E-02	2,00E+00	3,01E+00	1,09E+00	7,38E+00	2,03E+01	
0,872	0,127	0,001	0,232	0,24	0,528	0,872	0,127	0,001	1,12E-01	1,83E+00	2,98E+00	1,12E+00	6,24E+00	1,97E+01	
0,860	0,139	0,001	0,276	0,288	0,436	0,860	0,139	0,001	1,29E-01	1,72E+00	2,98E+00	1,14E+00	5,61E+00	1,96E+01	
0,839	0,159	0,002	0,324	0,327	0,349	0,839	0,159	0,002	1,57E-01	1,56E+00	2,95E+00	1,17E+00	4,76E+00	1,91E+01	
0,819	0,175	0,006	0,378	0,346	0,276	0,819	0,175	0,006	1,81E-01	1,44E+00	2,87E+00	1,20E+00	4,23E+00	1,77E+01	
0,781	0,203	0,016	0,419	0,347	0,234	0,781	0,203	0,016	2,27E-01	1,26E+00	2,70E+00	1,26E+00	3,52E+00	1,48E+01	
0,715	0,255	0,030	0,507	0,336	0,157	0,715	0,255	0,030	3,17E-01	9,89E-01	2,48E+00	1,37E+00	2,69E+00	1,20E+01	
Parâmetros de ajuste e desvio padrão do equilíbrio liquido-liquido por meio do NRTL															
Ethyl(1) + 2-propanol(2) + MMMIM MeSO ₄ (3)															
$(g_{ij} - g_{jj})/(J.mol^{-1})$		$(g_{ji} - g_{ii})/(J.mol^{-1})$		α											
12	2031,08	7874,88082	0,40902												
13	5900,61	7617,38154													
23	6904,21	8020,09108													
τ_{11}	0	G_{11}	1,00E+00												
τ_{12}	3,176867896	G_{12}	2,73E-01												
τ_{13}	3,072988076	G_{13}	2,85E-01												
τ_{21}	0,819372894	G_{21}	7,15E-01												
τ_{22}	0	G_{22}	1,00E+00												
τ_{23}	3,235448316	G_{23}	2,66E-01												
τ_{31}	2,380411664	G_{31}	3,78E-01												
τ_{32}	2,785280445	G_{32}	3,20E-01												
τ_{33}	0	G_{33}	1,00E+00												
x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}	$(x_1^{II-exp} - x_1^{II-calc})^2$	$(x_2^{II-exp} - x_2^{II-calc})^2$	$(x_3^{II-exp} - x_3^{II-calc})^2$										
0,183	0,030	0,788	1,40E-07	1,44E-05	0,00E+00										
0,187	0,057	0,756	4,32E-07	8,85E-07	0,00E+00										
0,193	0,083	0,724	2,68E-11	4,43E-06	0,00E+00										
0,199	0,120	0,680	1,66E-06	2,70E-07	0,00E+00										
0,208	0,168	0,623	5,22E-06	2,04E-07	0,00E+00										
0,233	0,238	0,529	1,79E-06	3,11E-07	0,00E+00										
0,275	0,289	0,436	1,30E-06	6,88E-09	0,00E+00										
0,323	0,328	0,349	1,70E-06	3,17E-10	0,00E+00										
0,377	0,350	0,273	1,12E-06	7,13E-06	0,00E+00										
0,418	0,346	0,237	1,11E-06	6,46E-06	0,00E+00										
0,510	0,333	0,157	9,49E-06	5,88E-09	0,00E+00										
														S	0,000176

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram verificados os sistemas ternários formados por acetato de etila + 2-propanol + MMIM MeSO₄, acetato de etila + 2-propanol + BMIM PF₆, acetato de etila + 2-propanol + HMIM PF₆, todos a 25°C.

Os resultados indicaram que o aumento da cadeia alquil do anel imidazólio implicam em efeitos negativos na capacidade dos LIs em purificar o componente 2-propanol. Este efeito está relacionado ao caráter hidrofóbico do grupo alquil que reduz o caráter polar do grupo OH do 2-propanol. Por este motivo o líquido iônico MMMIM MeSO₄ apresenta índices mais elevados para os coeficientes de distribuição e seletividade em comparação aos LIs BMIM PF₆ e HMIM PF₆, pois o líquido iônico MMMIM MeSO₄ possui menos grupos -CH₃ que os demais.

A qualidade dos dados experimentais foi verificada através das correlações de Othmer-Tobias e Hand, uma vez que correlações de consistência termodinâmica derivadas da equação de Gibbs-Duhem não podem ser utilizadas para analisar sistemas de equilíbrio líquido-líquido. Com base nos resultados obtidos dos coeficientes de determinação dos ajustes dos dados de ELL, pode-se inferir que o conjunto de dados utilizados neste trabalho podem ser considerados confiáveis, tendo em vista que para ambos os sistemas foram obtidos coeficientes de determinação superiores a 0,95 para pelo menos uma das correlações.

Os dados de ELL para os sistemas ternários verificados foram correlacionados pelo modelo NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade. Os parâmetros de interação energética foram otimizados utilizando o software *Microsoft Office Excel*® com auxílio da ferramenta solver. Os resultados para todas as correlações foram verificados através dos desvios (Δx) entre os dados experimentais e preditos pelo modelo NRTL para as composições na fase rica em líquido iônico sendo os resultados satisfatórios. O desvio global com 34 linhas de amarração para os sistemas verificados foi de 4,26%, este resultado indica uma melhoria de 8% em relação aos dados calculados pelo modelo NRTL utilizando os parâmetros de interação energética apresentados pelo autor do artigo de onde o conjunto de dados experimentais foi extraído. Dessa forma, pode-se inferir que os resultados obtidos para os parâmetros de interação energética obtidos com o software *Microsoft Office Excel*® são confiáveis e que este método pode ser empregado para a solução de problemas de ELL utilizando o modelo NRTL.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo tem como objetivo apresentar sugestões para continuação deste trabalho. Com base nos resultados obtidos, as sugestões são apresentadas nos seguintes tópicos:

7.1 Verificação de outros modelos termodinâmicos

Dentre os resultados apresentados neste trabalho, a otimização dos parâmetros de interação energética para o modelo NRTL apresenta maior mérito, tendo em vista que estes foram obtidos utilizando o software Microsoft Office Excel®, um software de acesso comum entre os estudantes de engenharia. Tendo em vista que os resultados preditos utilizando os parâmetros otimizados neste trabalho apresentam ótimo ajuste dos resultados experimentais apresentados por Pereiro *et al.*, (2007), propõe-se que sejam verificados outros modelos termodinâmicos para o cálculo dos coeficientes de atividade. Ainda utilizando os sistemas verificados neste trabalho, os modelos UNIQUAC e UNIFAC seriam de interesse para o desenvolvimento de um futuro trabalho.

7.2 Simulação computacional

Com os parâmetros do modelo NRTL obtidos para os sistemas verificados, seria possível a realização de simulação computacional do processo de extração líquido-líquido considerando escalas industriais. A simulação apresentaria resultados mais claros para a verificação do desempenho dos solventes no processo.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, 21, n. 1, p. 116-128, 1975.
- AGUIAR, R. S. d. S. Modelagem termodinâmica de equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos com modelos de composição local/contribuição de grupo e estruturas moleculares determinadas via química quântica. 2009.
- ANDRADE, J. d. Líquidos iônicos: desenvolvimento de campo de força e estudo das propriedades físicas e estruturais. 2008.
- BERA, D.; LAHIRI, D.; DE LEONARDIS, A.; DE, K. *et al.* A novel azeotropic mixture for solvent extraction of edible oils. **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, 2006.
- BITTENCOURT, S. S. Propriedades termodinâmicas e espectroscópicas de soluções binárias de líquidos iônicos baseados em n-butilamônio com álcoois. 2017.
- CARDIANO, P.; MINEO, P. G.; NERI, F.; SCHIAVO, S. L. *et al.* A new application of ionic liquids: hydrophobic properties of tetraalkylammonium-based poly (ionic liquid) s. **Journal of Materials Chemistry**, 18, n. 11, p. 1253-1260, 2008.
- CARPENTIER, J.; ABADIE, J., 1966, **Generalisation de la• methode du gradient reduit de Wolfe au cas de contraintes nonlineaires.**
- CASSOL, C. C. Líquidos iônicos em processos de extração seletiva de compostos aromáticos, nitrogenados e sulfurados em frações de petróleo. 2007.
- CHAUVIN, Y.; EINLOFT, S.; OLIVIER, H. 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**, 34, n. 4, p. 1149-1155, 1995.
- CONSORTI, C. S.; SOUZA, R. F. d.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química nova. São Paulo. Vol. 24, n. 6 (nov./dez. 2001), p. 830-837, 2001.**
- CROSTHWAITE, J. M.; AKI, S. N. V. K.; MAGINN, E. J.; BRENNECKE, J. F. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions. **Fluid Phase Equilibria**, 228-229, p. 303-309, 2005/02/01/ 2005.
- DE DOZ, M. B. G.; BONATTI, C. M.; SÓLIMO, H. N. Liquid-liquid equilibria of ternary and quaternary systems with two hydrocarbons, an alcohol, and water at 303.15 K: systems containing 2, 2, 4-trimethylpentane, toluene, methanol, and water, or 2, 2, 4-trimethylpentane, toluene, ethanol, and water. **Fluid phase equilibria**, 205, n. 1, p. 53-67, 2003.

DOMAŃSKA, U.; MARCINIAK, A. Liquid phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 37, n. 6, p. 577-585, 2005/06/01/ 2005.

EARLE, M.; SEDDON, K.; ADAMS, C. Friedel–Crafts reactions in room temperature ionic liquids. **Chemical communications**, n. 19, p. 2097-2098, 1998.

FANNIN, A. A.; FLOREANI, D. A.; KING, L. A.; LANDERS, J. S. *et al.* Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities. **The Journal of Physical Chemistry**, 88, n. 12, p. 2614-2621, 1984/06/01 1984.

FRANÇA, B. B. **Levantamento experimental e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel de soja**. 2013. -, Tese (Doutorado)–COPPE, UFRJ.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; MICHELSEN, M. L.; RASMUSSEN, P. *et al.* Computerized design of multicomponent distillation columns using the UNIFAC group contribution method for calculation of activity coefficients. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, 16, n. 4, p. 450-462, 1977.

GONÇALVES, C. B.; MEIRELLES, A. J. Liquid–liquid equilibrium data for the system palm oil+ fatty acids+ ethanol+ water at 318.2 K. **Fluid phase equilibria**, 221, n. 1-2, p. 139-150, 2004.

HACKBART, L. M. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica. 2007.

HAND, D. B. Dimeric Distribution. **The Journal of Physical Chemistry**, 34, n. 9, p. 1961-2000, 1930/09/01 1930.

HARRIS, K. R.; WOOLF, L. A.; KANAKUBO, M. Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 50, n. 5, p. 1777-1782, 2005.

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. 2015.

HOWARTH, J.; HANLON, K.; FAYNE, D.; MCCORMAC, P. Moisture stable dialkylimidazolium salts as heterogeneous and homogeneous Lewis acids in the Diels-Alder reaction. **Tetrahedron letters**, 38, n. 17, p. 3097-3100, 1997.

HURLEY, F. H.; WIER, T. P. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. **Journal of the Electrochemical Society**, 98, n. 5, p. 207-212, 1951.

HUSSEY, C. L. Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry. **Pure and applied Chemistry**, 60, n. 12, p. 1763-1772, 1988.

KATO, R.; KRUMMEN, M.; GMEHLING, J. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, 224, n. 1, p. 47-54, 2004.

KOCH, V.; MILLER, L.; OSTERYOUNG, R. Electroinitiated Friedel-Crafts transalkylations in a room-temperature molten-salt medium. **Journal of the American Chemical Society**, 98, n. 17, p. 5277-5284, 1976.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K. **Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method**. Elsevier Scientific Pub. Co., 1979.

LETCHER, T. M.; REDDY, P. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate)+ ethanol+ an alkene at T= 298.2 K. **Fluid phase equilibria**, 219, n. 2, p. 107-112, 2004.

MADURO, R. M. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromaticos+ hidrocarbonetos alifaticos+ líquidos iônicos. 2009.

MAFRA, M. R. Estudo Experimental e modelagem termodinamica do equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) de sistemas de interesse da industria de fenol. 2005.

MARSH, K.; BOXALL, J.; LICHTENTHALER, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. **Fluid phase equilibria**, 219, n. 1, p. 93-98, 2004.

MENDES, T. C. Desenvolvimento e aplicação de líquidos iônicos na extração e eletrodeposição de metais: estudo de caso da recuperação eletrolítica de cobre proveniente de resíduo sólido industrial. 2014.

MOHAMMAD, A. **Green solvents II: properties and applications of ionic liquids**. Springer Science & Business Media, 2012. 9400728905.

NAMBOODIRI, V. V.; VARMA, R. S. Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids. **Organic letters**, 4, n. 18, p. 3161-3163, 2002.

OTHMER, D.; TOBIAS, P. Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation. **Industrial & Engineering Chemistry**, 34, n. 6, p. 693-696, 1942/06/01 1942.

PEI, Y.; WANG, J.; LIU, L.; WU, K. *et al.* Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Biphasic Systems Containing Selected Imidazolium Ionic Liquids and Salts. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 52, n. 5, p. 2026-2031, 2007/09/01 2007.

PEREIRA, M. A. P. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com alcoois secundario e terciario. 2001.

PEREIRO, A. B.; RODRÍGUEZ, A. Ternary (liquid+liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate+2-propanol) with different ionic liquids at T=298.15K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 39, n. 12, p. 1608-1613, 2007/12/01/ 2007.

PERRY, R.; GREEN, D. Perry's Chemical Engineer's Handbook Pdf. 1984.

PHAM, T. P. T.; CHO, C.-W.; YUN, Y.-S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. **Water research**, 44, n. 2, p. 352-372, 2010.

- PINTO, R. R. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos Iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos. 2016.
- PREDEL, T.; SCHLÜCKER, E.; WASSERSCHIED, P.; GERHARD, D. *et al.* Ionic Liquids as Operating Fluids in High Pressure Applications. **Chemical Engineering & Technology**, 30, p. 1475-1480, 11/01 2007.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE journal**, 14, n. 1, p. 135-144, 1968.
- RITZOULIS, G.; FIDANTSI, A. Relative permittivities, refractive indices, and densities for the binary mixtures N, N '-dimethylacetamide with methanol, ethanol, 1-butanol, and 2-propanol at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 45, n. 2, p. 207-209, 2000.
- SALVADOR, A. R. Líquidos iônicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. **Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.(Esp)**, 102, n. 1, p. 79-90, 2008.
- SANDLER, S. I. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. Dekker, 1994. 0824791304.
- SCOTT, R. L. Corresponding states treatment of nonelectrolyte solutions. **The Journal of Chemical Physics**, 25, n. 2, p. 193-205, 1956.
- SEDDON, K. R. Ionic liquids for clean technology. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology**, 68, n. 4, p. 351-356, 1997.
- SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª edição. **LTC, Rio de Janeiro**, 200, 2007.
- SPEZIALI, M. G.; SINISTERRA, R. D. Buscas de informações tecnológicas com base em dados de patentes: estudo de caso dos líquidos iônicos no Brasil. **Quim. Nova**, p. 1132-1138, 2015.
- TABLES, T. T. Thermodynamic Research Center. **Texas A&M University: College Station, TX**, 1994.
- TREYBAL, R. Liquid Extraction. Me. Graw-Hill. Book Company. **Inc. New York, Toronto, London**, 1951.
- TREYBAL, R. E. **Extracción en fase líquida**. 1968.
- TRINDADE, C. A. S.; VISAK, Z. P.; BOGEL-ŁUKASIK, R.; BOGEL-ŁUKASIK, E. *et al.* Liquid-Liquid Equilibrium of Mixtures of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Propanediols or Glycerol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49, n. 10, p. 4850-4857, 2010/05/19 2010.
- VALDERRAMA, J. O.; ROJAS, R. E. Avances en la prediccion de propiedades fisicas, fisico-quimicas y de transporte de liquidos ionicos. **Información tecnológica**, 20, n. 4, p. 149-160, 2009.

VARMA, R. S. Solvent-free accelerated organic syntheses using microwaves. **Pure and Applied Chemistry**, 73, n. 1, p. 193-198, 2001.

WALDEN, P. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. **Известия Российской академии наук. Серия математическая**, 8, n. 6, p. 405-422, 1914.

WASSERSCHEID, P.; KEIM, W. Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 39, n. 21, p. 3772-3789, 2000.

WASSERSCHEID, P.; WELTON, T. **Ionic liquids in synthesis**. John Wiley & Sons, 2008. 3527621202.

WILKES, J. S. Ionic liquids in perspective: the past with an eye toward the industrial future. *In*: : ACS Publications, 2002.

WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. **Inorganic Chemistry**, 21, n. 3, p. 1263-1264, 1982.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of the American Chemical Society**, 86, n. 2, p. 127-130, 1964.

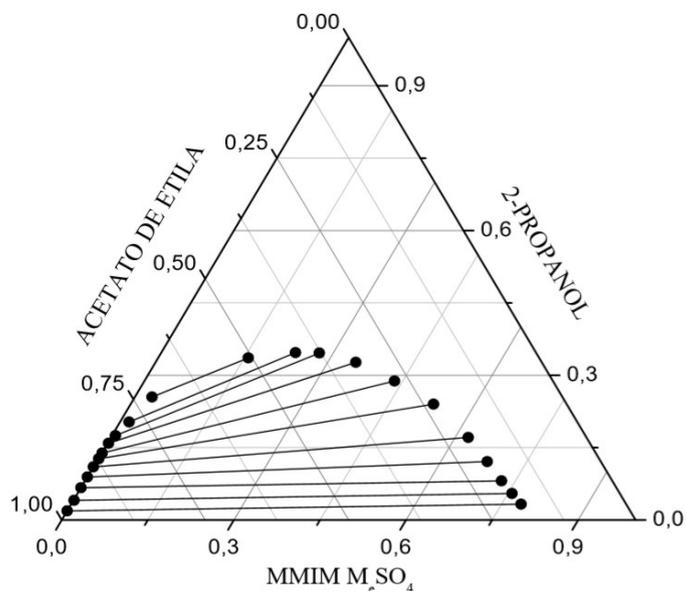
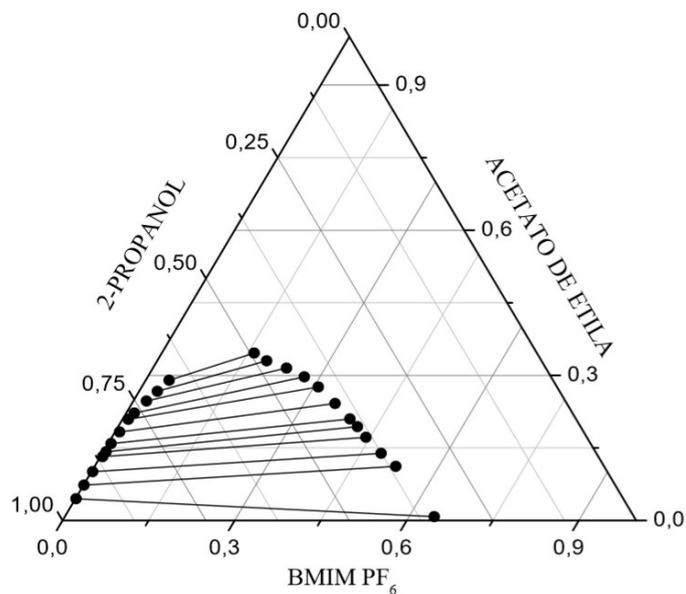
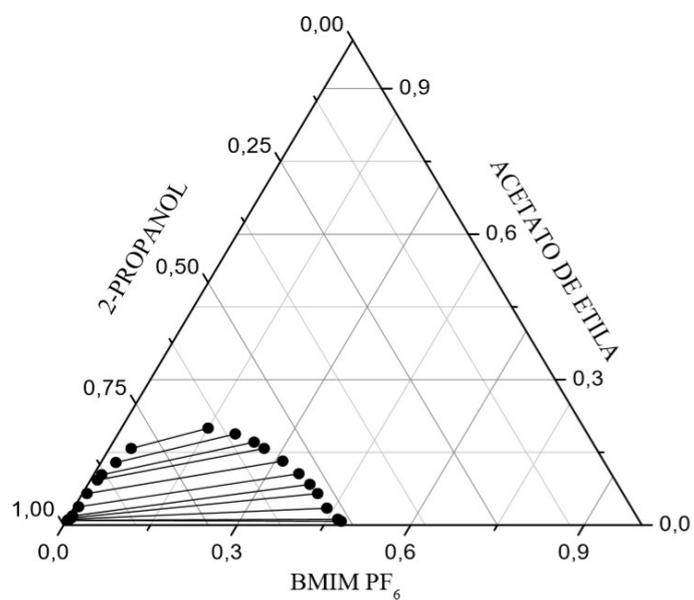
APÊNDICE A - DIAGRAMAS TERNÁRIOS PARA O CONJUNTO DE DADOS EXPERIMENTAIS PARA OS SISTEMAS DISCUTIDOS NESTE TRABALHOFigura 1A - Diagrama ternário para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila + MMIM MeSO₄ (3)Fonte: Adaptado de Pereiro *et. al* (2007)Figura 2A - Diagrama ternário para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF₆(3)Fonte: Adaptado de Pereiro *et. al* (2007)

Figura 3A - Diagrama ternário para o sistema 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF₆(3)



Fonte: Adaptado de Pereiro *et. al* (2007)

APÊNDICE B – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E PREDITOS SEGUNDO O MODELO NRTL PARA AS COMPOSIÇÕES NA FASE RICA EM LÍQUIDO IÔNICO PARA OS SISTEMAS TERNÁRIOS VERIFICADOS

Tabela 1B: Dados experimentais e calculados para fase rica em líquido iônico para o sistema ternário formado por Acetato de Etila (1) + 2-propanol (2) + MMIM MeSO₄ (3) a 25°C

Fase rica em líquido iônico					
$x_1^{II,exp}$	$x_1^{II,NRTL}$	$x_2^{II,exp}$	$x_2^{II,NRTL}$	$x_3^{II,exp}$	$x_3^{II,NRTL}$
0,183	0,183	0,033	0,030	0,784	0,788
0,188	0,187	0,055	0,057	0,757	0,756
0,193	0,193	0,081	0,083	0,726	0,724
0,198	0,199	0,121	0,120	0,681	0,680
0,206	0,208	0,171	0,168	0,623	0,623
0,232	0,233	0,24	0,238	0,528	0,529
0,276	0,275	0,288	0,289	0,436	0,436
0,324	0,323	0,327	0,328	0,349	0,349
0,378	0,377	0,346	0,350	0,276	0,273
0,419	0,418	0,347	0,346	0,234	0,237
0,507	0,510	0,336	0,333	0,157	0,157

Fonte: O autor (2019)

Tabela 2B: Dados experimentais e calculados para fase rica em líquido iônico para o sistema ternário formado por 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + BMIM PF₆ (3) a 25°C

Fase rica em líquido iônico					
$x_1^{II,exp}$	$x_1^{II,NRTL}$	$x_2^{II,exp}$	$x_2^{II,NRTL}$	$x_3^{II,exp}$	$x_3^{II,NRTL}$
0,348	0,344	0,008	0,026	0,644	0,630
0,363	0,361	0,112	0,118	0,525	0,521
0,375	0,373	0,139	0,143	0,486	0,485
0,385	0,383	0,172	0,172	0,443	0,445
0,389	0,387	0,194	0,195	0,417	0,418
0,394	0,394	0,210	0,209	0,396	0,397
0,404	0,405	0,242	0,240	0,354	0,356
0,416	0,419	0,276	0,273	0,308	0,308
0,430	0,434	0,297	0,295	0,273	0,271
0,452	0,457	0,315	0,311	0,233	0,232
0,479	0,485	0,330	0,327	0,191	0,189
0,493	0,500	0,346	0,342	0,161	0,158

Fonte: O autor (2019)

Tabela 3B: Dados experimentais e calculados para fase rica em líquido iônico para o sistema ternário formado por 2-propanol (1) + Acetato de Etila (2) + HMIM PF6 (3) a 25°C

Fase rica em líquido iônico					
$x_1^{II,exp}$	$x_1^{II,NRTL}$	$x_2^{II,exp}$	$x_2^{II,NRTL}$	$x_3^{II,exp}$	$x_3^{II,NRTL}$
0,516	0,516	0,008	0,013	0,476	0,470
0,520	0,520	0,012	0,015	0,468	0,465
0,527	0,528	0,035	0,029	0,438	0,444
0,528	0,529	0,065	0,055	0,407	0,416
0,532	0,532	0,084	0,081	0,384	0,388
0,540	0,537	0,106	0,116	0,354	0,347
0,555	0,553	0,132	0,140	0,313	0,308
0,574	0,574	0,158	0,158	0,268	0,268
0,585	0,586	0,171	0,170	0,244	0,244
0,609	0,612	0,188	0,181	0,203	0,207
0,650	0,654	0,200	0,194	0,150	0,152

Fonte: O autor (2019)