

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA TERNÁRIO
ETANOL + ÁGUA + 1-ETIL-3-METIL IMIDAZÓLIO CLORETO:
EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA.**

CAMILA DE SOUZA SILVA

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA TERNÁRIO
ETANOL + ÁGUA + 1-ETIL-3-METIL IMIDAZÓLIO CLORETO:
EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA.**

CAMILA DE SOUZA SILVA

Sob a Orientação da Professora Dr^a.

Marisa Fernandes Mendes

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência em Engenharia Química, Área de concentração em Processos Químicos.

Seropédica, RJ
Agosto, 2016.

660
S586e
T

Silva, Camila de Souza, 1990-
Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol + água + 1-etil-3-metilimidazólio cloreto: experimental e modelagem termodinâmica / Camila de Souza Silva. - 2016.
86 f.: il.

Orientador: Marisa Fernandes Mendes.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

Bibliografia: f. 61-67.

1. Engenharia química - Teses. 2. Álcool - Separação - Teses. 3. Equilíbrio líquido-vapor - Teses. 4. Azeótropos - Teses. I. Mendes, Marisa Fernandes, 1972- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

CAMILA DE SOUZA SILVA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Processos Químicos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 02 de agosto de 2016

Prof.^a. Dr.^a. Marisa Fernandes Mendes (Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ) (Orientadora)

Prof. Dr. Alexandre Rodrigues Torres (Departamento de Química e Ambiental/FAT/UERJ)

Prof. Dr. André de Almeida (Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

*Dedico esta dissertação à Deus,
aos meus grandes amores, Arthur
e Paulo Tércio, e em especial, aos
meus pais.*

AGRADECIMENTOS

Nenhuma conquista é prazerosa, se não houver esforços, dificuldades e obstáculos a serem enfrentados, entretanto, jamais conquistamos vitórias sem a ajuda de pessoas especiais.

Eu sou grata a Deus, porque Ele foi meu refúgio e fortaleza, bem presente em todos os momentos, até mesmo ao colocar pessoas tão queridas para me ajudar naquilo que necessitei. Agradeço a Ele pelas principais pessoas que Ele colocou em minha vida nesses dois anos e meio.

Ao meu filho, Arthur, que nasceu neste período de mestrado para ser a peça essencial, aquele que tem um poder de me fazer esquecer qualquer problema e preocupação; foi ele que me ajudou a persistir e jamais desistir.

Ao meu marido, Paulo Tarcio, que com grande paciência e amor, me abraçou e foi à força que muitas vezes eu não tinha, por ser um grande amigo e me apoiar com suas palavras de ânimo e ajuda.

Aos meus pais, por serem âncoras, aqueles que eu sei a quem sempre posso recorrer em TODOS os meus momentos, que me ajudaram em tudo, e boa parte do que sou, é devido a eles, não existem palavras suficientes para agradecer-los por tudo que eles fizeram e fazem por mim. Aos meus sogros por serem pessoas maravilhosas e que aprendi a confiar.

À Marisa, minha professora e orientadora, que com tanta paciência me ajudou e ensinou sempre que precisei, com conselhos, puxões de orelha e confiou no meu trabalho; são quase quatro anos sendo orientada por esta pessoa justa e comprometida com o que faz.

Ao meu irmão, Marcos Vinícius, e minhas irmãs de consideração, Nathália e Jenifer, que foram pacientes em ouvir meus desabafos e me fazer sorrir em momentos de desespero. Aos meus amigos de mestrado que me ajudaram nas dúvidas e dificuldades.

À família LTAB, pela nossa união, pelos cafés, festas, desabafos, ajuda, conselhos e risadas, vocês marcaram minha vida e não esquecerei a amizade construída neste laboratório, por nós: Geraldo, Camilla, Renata, Roberta, Amanda, Mari, Vanessa, Dani, Eliana, Ana e Cristianes. Principalmente, à Vanessa e Eliana, que trabalharam comigo e me ajudaram em boa parte do trabalho executado.

Aos professores do DEQ sempre dispostos a ensinar e ajudar, e em especial ao Prof. Meleiro que me ajudou de bom grado nas minhas dúvidas sobre modelagem.

Enfim, esta dissertação não é só minha cada pessoa aqui citada tem uma parcela de ajuda nesta conquista.

RESUMO

SILVA, Camila de Souza. **Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol + água + 1-etil-3-metil imidazólio cloreto: experimental e modelagem termodinâmica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Processos Químicos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Os dados de equilíbrio a pressões baixas e elevadas são importantes para estabelecer as condições corretas de pressão e temperatura para os processos de separação e para fornecer a capacidade do solvente, as composições das fases e a seletividade do solvente. A separação do sistema etanol-água é de grande importância para a indústria devido a numerosas aplicações do etanol anidro. Em todas essas aplicações, o etanol deve ser livre de água e, para isso, é necessário adicionar um terceiro componente na destilação para quebrar o azeótropo. Podem ser adicionados diferentes solventes como o benzeno, hexano, etilenoglicol, sais e, nos últimos anos, tem-se visto muitos estudos com líquidos iônicos. Com isso, o objetivo deste trabalho é a utilização de um líquido iônico (1-etil-3-metil imidazólio cloreto) como terceiro componente, visando a desidratação do etanol, além da avaliação do efeito deste líquido iônico no comportamento do equilíbrio líquido-vapor entre a água e o etanol. Os dados experimentais foram medidos, em triplicata, sob pressão normal, em um ebuliômetro tipo Othmer (300 mL de volume), com dois condensadores, feitos de vidro de borossilicato. As determinações das amostras foram feitas em um densímetro digital. Os dados foram medidos com soluções de etanol-água em diferentes concentrações molares (0,2 a 0,95), variando a fração mássica de líquido iônico de 0,05 a 0,60, para avaliar o comportamento dos dados de equilíbrio do sistema etanol-água-[emim][Cl]. Os resultados mostraram que o [emim][Cl] é um solvente promissor, pois "quebra" o azeótropo entre a água e etanol a partir de 20% de líquido iônico, e a concentração de etanol na fase vapor foi maior com o aumento da fração mássica de LI.O modelo NRTL foi utilizado para correlacionar os dados experimentais de equilíbrio, estimando-se os parâmetros binários, aplicando-se a metodologia do ponto de bolha. Os desvios em relação à temperatura e a composição molar da fase vapor foram 0,147 °C e 0,049, respectivamente. O líquido iônico, recuperado de uma solução para outra, passou por uma análise de RMN para avaliar se não houve alteração na sua estrutura e, constatou-se que, após ser recuperado, e novamente reutilizado, o solvente não perdeu as características originais. As volatilidades relativas foram superiores a 1 para as frações mássicas a partir de 20%, confirmando a quebra do azeótropo. A energia livre de Gibbs em excesso apresentou valores que mostram um desvio positivo para todas as frações mássicas trabalhadas e os dados experimentais foram consistentes termodinamicamente.

Palavras-chave: volatilidade relativa, coeficiente de atividade, NRTL, azeótropo.

ABSTRACT

SILVA, Camila de Souza. **Liquid-vapor equilibrium of the ternary system Ethanol + Water + 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride: experimental and thermodynamic modeling.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Equilibrium data at low and high pressures are important to correct establish conditions of temperature and pressure for separation processes, and to supply the capacity of the solvent, the compositions of the phases and the selectivity of the solvent. The separation of ethanol-water system is of great importance for the industry due to numerous applications of anhydrous ethanol. In all of these applications, ethanol must be free of water and it is necessary to add a third component in the distillation to break the azeotrope. It can be add different solvents, as benzene, hexane, ethyleneglycol, salts, and, in the last years, many studies have been done with ionic liquids. So, the purpose of this work is to use an ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) as the third component, looking for the ethanol dehydration. Because of that, it was done a study to evaluate the effect of this ionic liquid in the liquid-vapor equilibrium behavior between water and ethanol. Experimental data were measured, in triplicate, under normal pressure, in an Othmer-type ebulliometer (300 mL of volume), with two condensers, and made of borosilicate glass. The sample analysis was done in a digital densimeter. The ionic liquid used was recovered from one solution to another, just by adding the required amount to complete each mass fraction. Experimental data was measured with ethanol-water solutions varying the molar concentrations from 0.2 to 0.99, and ionic liquid weight fraction masses from 5 to 60%, to evaluate the behavior of the equilibrium data of the ethanol+water+[emim][Cl] system. The experiments showed that [emim][Cl] with a minimum mass fraction of 20% is a promising solvent because it could “break” the azeotrope between water and ethanol, and higher mass fraction of ionic liquid were better to enrich the vapor phase in ethanol. NRTL model was used to correlate experimental vapor-liquid equilibrium of the ternary system, estimating the binary parameters, applying the bubble point methodology. The deviations of temperature and vapor phase composition were 0.147 °C and 0.049, respectively. The relative volatility was greater than 1 for the mass fractions from 20%. The activity coefficients decrease with the increase in the molar concentration of ethanol. Values of the excess Gibbs free energy show a positive deviation for all mass fractions worked, and the experimental data were consistent thermodynamically.

Keywords: volatility relative, activity coefficient, NRTL, azeotrope.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histórico da produção de etanol nacional (Adaptado de ANP, 2016).....	5
Figura 2 - Maiores Produtores Mundiais de Álcool -Safrá 2014/15 (Adaptado de EPE, 2015).....	6
Figura 3 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação extrativa com solvente líquido: (I) coluna extrativa, (II) Coluna de recuperação, (1) etanol, (2) água e (3) reposição de terceiro componente. (X_f : composição da alimentação) (Adaptado de FIGUEROA, 2011).....	8
Figura 4 - Equilíbrio líquido-vapor para a mistura água-etanol, a 760 mmHg (Dados de equilíbrio adaptado de GMEHLING <i>et al.</i> , 1981).....	9
Figura 5 - Curva de equilíbrio líquido-vapor com etanol-água (Adaptado de LEE E PAHL, 1985)	10
Figura 6 - Representação esquemática do ebuliômetro, com (A) medição de temperatura da fase líquida, (B) célula de equilíbrio, (C) condensador secundário, (D) condensador primário, (E) saída para amostragem da fase vapor, (F) saída para o ar atmosférico, (G) medição de temperatura da fase vapor. (Adaptado de Souza <i>et al.</i> , 2013).....	36
Figura 7 - Ebuliômetro utilizado para as medidas experimentais.....	36
Figura 8 - Curva de calibração do densímetro para diferentes composições da solução etanol(1)-água(2).	37
Figura 9 - Estrutura química do [emim][Cl] puro e recuperado.....	38
Figura 10 - Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol+água+[emim][Cl] em função de x'_1 , para todas as frações mássicas (w_3) de LI. ♦ sistema binário etanol-água (GMEHLING <i>et al.</i> , 1981); ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); x ($w_3=0,20$); * ($w_3= 0,30$); ● ($w_3= 0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3= 0,60$).	46
Figura 11 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,05$	48
Figura 12 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,20$	48
Figura 13 - Coeficientes de atividade experimental do etanol (γ_1) em função da composição molar do etanol na fase líquida, para o sistema ternário etanol(1) + água(2) + [emim][Cl](3), à pressão atmosférica. ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); x ($w_3=0,20$); * ($w_3= 0,30$); ● ($w_3= 0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3= 0,60$).	49
Figura 14 - Coeficientes de atividade experimental da água (γ_2) versus a fração molar do etanol na fase líquida, para o sistema ternário etanol(1) + água(2) + [emim][Cl](3), à pressão atmosférica. ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); x ($w_3=0,20$); * ($w_3= 0,30$); ● ($w_3= 0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3= 0,60$).	51
Figura 15 - Volatilidade Relativa do sistema ternário etanol (1) + água (2) + [emim][Cl], à 101,31 kPa, em função da composição de etanol na fase líquida. ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); x ($w_3=0,20$); * ($w_3= 0,30$); ● ($w_3= 0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3= 0,60$) e ----- (GMEHLING <i>et al.</i> , 1981).	52
Figura 16 - Curvas de ELV experimentais e calculadas (a) $w_3=0,60$; (b) $w_3=0,50$. ▲(dados ELV experimentais) e ●(dados de ELV calculados por NRTL), ----- ($y_1=x'_1$), — (NRTL), - - - - (Sistema binário etanol+água).	54
Figura 17 - Curvas de ELV experimentais e calculadas (a) $w_3=0,40$; (b) $w_3=0,30$; (c) $w_3=0,20$; (d) $w_3=0,10$. ▲(dados ELV experimentais) e ●(dados de ELV calculados por NRTL), ----- ($y_1=x'_1$), — (NRTL), - - - - (Sistema binário etanol+água).	55

Figura 18 - Curvas de ELV experimentais e calculadas para $w_3=0,05$. ▲(dados ELV experimentais) e ●(dados de ELV calculados por NRTL), ----- ($y_1=x'_1$), — (NRTL), - - - - (Sistema binário etanol+água).	56
Figura 19 - Coeficiente de atividade do etanol (γ_1) em função da composição molar do etanol na fase líquida (x'_1). ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); x ($w_3=0,20$); * ($w_3= 0,30$); ● ($w_3= 0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3= 0,60$). — (modelo NRTL).	57
Figura 20 - Energia Livre de Gibbs em excesso calculada por NRTL para o sistema binário etanol+água em função da fração molar de etanol na fase líquida, em base livre de LI. (a) ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); ● ($w_3= 0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3= 0,60$). (b) * ($w_3=0,30$); x ($w_3=0,20$).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Propostas de agentes separadores para desidratação do etanol.	11
Tabela 2 - Polímeros altamente ramificados utilizados na desidratação do etanol.	14
Tabela 3 - Propriedades de alguns líquidos iônicos mais importantes.	18
Tabela 3 - Propriedades de alguns líquidos iônicos mais importantes.	19
Tabela 4 - Líquidos iônicos estudados para separações azeotrópicas.	25
Tabela 4 - Líquidos iônicos estudados para separações azeotrópicas.	26
Tabela 5 - Origem e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho.	35
Tabela 6 - Picos referentes ao δH (ppm) e δC (ppm) para o líquido iônico puro, à 400 MHz. Picos encontrados na literatura para [emim] ⁺ puro, à 300 MHz (Tsanas <i>et al.</i> , 2014).	40
Tabela 7 - Picos referentes ao δH (ppm) e δC (ppm) para o líquido iônico recuperado pela primeira vez.	40
Tabela 8 - Picos referentes ao δH (ppm) e δC (ppm) para o líquido iônico recuperado pela quarta vez.	41
Tabela 9 - Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema etanol+água+[emim][Cl], à P=101,31 kPa, para $w_3=0,05, 0,10, 0,20$ e $0,30$	44

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Critério de isofugacidade.....	31
Equação 2 - Critério de isofugacidade para equilíbrio líquido-vapor.....	31
Equação 3 - Fugacidade do componente i na fase vapor.....	31
Equação 4 - Fugacidade do componente i na fase líquida, com coeficiente de fugacidade.....	32
Equação 5 - Fugacidade do componente i na fase líquida, com coeficiente de atividade.....	32
Equação 6 - Abordagem ϕ - ϕ para o cálculo do ELV.....	32
Equação 7 - Abordagem ϕ - γ para o cálculo do ELV.....	32
Equação 8 - Equação da Lei de Raoult.....	32
Equação 9 - Equação de Antoine.....	33
Equação 10 - Energia Livre de Gibbs em excesso generalizada.....	33
Equação 11 - Energia livre de Gibbs do modelo NRTL para sistemas multicomponentes.....	33
Equação 12 -Equação do coeficiente de atividade do modelo NRTL para sistemas multicomponentes.....	33
Equação 13 - Parâmetro NRTL: parâmetro de interação adimensional (τ_{ij}).....	33
Equação 14 - Parâmetro NRTL: G_{ij}	33
Equação 15 - Função Objetivo.....	34
Equação 16 - Desvio quadrático médio da Temperatura.....	34
Equação 17 - Desvio quadrático médio da composição de vapor.....	34
Equação 18 - Equação da área do teste de Herington (D).....	34
Equação 19 - Equação da Temperatura do teste de Herington (J).....	34
Equação 20 - Equação da volatilidade relativa.....	43

NOMENCLATURA

y_i : Fração molar na fase vapor do componente i .
 ϕ_i : Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor.
 P : Pressão do sistema (kPa).
 f_i : Fugacidade da espécie i pura.
 x_i : Fração molar da fase líquida do componente i .
 γ_i : Coeficiente de atividade do componente i , presente na fase líquida.
 G_i^E : Energia Livre de Gibbs em excesso.
 dG : Variação da energia de Gibbs.
 x'_i : Fração molar do componente i na fase líquida, em base livre de líquido iônico.
 w_i : Fração mássica do componente i .
 α_{12} : Volatilidade relativa do etanol-água.
 τ_{ij} : Parâmetro do modelo NRTL: parâmetro de interação adimensional.
 g_{ij} : Parâmetro do modelo NRTL: energia de interação entre os componentes.
 G_{ij} : Parâmetro do modelo NRTL
 α_{ij} : Parâmetro do modelo NRTL: parâmetro randômico.

Subscritos:

T : Temperatura do sistema.
 N : nº de dados experimentais
 R : Constante ideal dos gases.
 LI : Líquido iônico
 ELV : Equilíbrio líquido-vapor.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Etanol.....	4
2.2. Obtenção do etanol anidro a partir da destilação extrativa.....	7
2.2.1. Agentes separadores para a desidratação do etanol	10
2.3. Histórico dos líquidos iônicos.....	15
2.3.1 Estrutura química dos líquidos iônicos	16
2.3.2. Propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos.....	20
2.3.2.1 Ponto de fusão	20
2.3.2.2 Solubilidade.....	21
2.3.2.3 Estabilidade Térmica.....	21
2.3.2.4 Densidade	21
2.3.2.5 Viscosidade	21
2.3.2.6 Pressão de vapor.....	22
2.3.3. Aplicabilidade dos líquidos iônicos no sistema etanol-água.....	22
2.3.4. Estudos sobre equilíbrio líquido-vapor com líquidos iônicos no sistema etanol-água.....	24
3. MODELAGEM TERMODINÂMICA	31
3.3. Consistência Termodinâmica.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Materiais	35
4.2 Procedimento experimental	35
4.3 Análise experimental	37
4.4 Recuperação do líquido iônico	38
4.5 Análise do Líquido iônico recuperado.....	38
4.6 Análise das incertezas e suas propagações	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.3. Dados de equilíbrio líquido-vapor experimental	43
5.4. Modelagem Termodinâmica	53
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	60
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
ANEXOS.....	68
A. Equações do Cálculo do Ponto de Bolha em T	69
B. Constante de Antoine	70
C. Figuras do espectro de RMN do ¹ H e ¹³ C do [EMIM][Cl]	71

D. Propagação de incertezas para os dados.	78
E. Curvas do ponto de bolha e de orvalho experimentais.....	79
F. Parâmetros estimados pelo modelo NRTL.....	83
G. Dados de ELV do sistema etanol-água-[emim][Cl] obtidos na modelagem termodinâmica	84

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior produtor de etanol no mundo, perdendo apenas para os Estados Unidos. Segundo a UNICA (2007), o país é o maior exportador ao mercado internacional e, por isso, a produção de etanol está em ascensão. Além disso, a escala de consumo do etanol dentro do país aumentou, devido ao uso deste como combustível automotivo, puro (etanol hidratado) ou em misturas à gasolina (etanol anidro).

A produção do etanol hidratado, como combustível para carros com motor *flexfuel*, é muito importante. A produção deste pode ser feita por uma destilação convencional, pois é aceitável uma percentagem de água neste combustível. O etanol anidro, em contrapartida, deve ser composto de 99,3 e 99,8% em massa de etanol, ou seja, ser praticamente isento de água. Ele tem diversas aplicações, porém a mais importante é o seu uso como aditivo à gasolina, em substituição ao chumbo tetraetila.

A produção do etanol anidro, portanto, é mais complexa, pois o etanol e a água formam um azeótropo, em composições próximas a 0,89 em etanol (base molar), e a obtenção de um produto mais concentrado se torna impossível por meio do processo de destilação convencional.

A total separação dos componentes da mistura etanol-água requer a adição de um agente separador, capaz de alterar o equilíbrio líquido-vapor da mistura. Normalmente, a substância adicionada é um agente de separação e este tipo de destilação é denominado destilação extrativa ou azeotrópica, a depender da volatilidade do mesmo. O agente de separação escolhido não deve formar azeótropo com os componentes do sistema e vale lembrar que vários solventes já foram propostos e substituídos ao longo dos anos, sempre com o objetivo de economizar energia ou substituir um composto tóxico.

A desidratação do etanol já foi realizada utilizando-se agentes separadores líquidos ou sólidos. Inicialmente, utilizou-se a cal como agente separador, já que não eram conhecidos produtos químicos eficazes na separação da mistura água-etanol. O benzeno foi o primeiro solvente líquido a ser empregado como separador, também conhecido como benzol (SOARES, 2010). A partir de novas pesquisas, diversos solventes têm sido propostos e testados, de forma a selecionar um agente de separação menos tóxico e mais eficaz para a separação azeotrópica.

O interesse de líquidos iônicos como solvente verde para a destilação extrativa aumentou, nos últimos 10 anos, devido as suas características físicas e químicas, como o ponto de fusão inferior a 100 °C (os tornando líquidos à temperatura ambiente), a pressão de vapor pode ser negligenciada (à temperatura e pressão ambiente), são estáveis térmica e quimicamente, não são voláteis, não são corrosivos, alguns não são tóxicos, podem ser recuperados e reutilizados, não são hidrolisados e apresentam uma ampla solubilidade em água, além de serem excelentes solventes para uma variedade de compostos orgânicos polares e mostram miscibilidade parcial em hidrocarbonetos aromáticos. Essas características têm levado a serem úteis como solventes que poderiam substituir compostos orgânicos voláteis (JIANG *et al.*, 2007; PLECHKOVA e SEDDON, 2008; NEJI *et al.*, 2015).

Apesar de haver um grande interesse nos líquidos iônicos devido às propriedades físicas e químicas, ainda há necessidade de estudo do equilíbrio ELV do sistema etanol-água sob a sua influência, para o conhecimento de faixas de temperatura e pressão, a fim de que eles possam ser utilizados como terceiro componente nos processos de separação. Para a medida dos dados ELV, existe uma infinidade de estudos que utilizam a ebuliometria em sistemas de pressões baixas a moderada (COELHO, 2011).

Trabalhos utilizando a técnica de ebuliometria têm sido realizados para a medida de dados de equilíbrio do sistema etanol-água com diferentes líquidos iônicos. Portanto, o líquido iônico escolhido para este trabalho foi o 1-etil-3-metil imidazólio cloreto ([emim][Cl]). Apenas Ge *et al.* (2008) utilizaram o [emim][Cl] para avaliar o sistema etanol-água, e mostraram um forte efeito na volatilidade relativa, para este líquido iônico, sendo superior a todos os demais LI's estudados. Portanto, este trabalho pretende acrescentar à literatura os dados de equilíbrio de fases do sistema água-etanol-[emim][Cl] para diferentes composições de etanol, variando sete diferentes frações mássicas, bem como a discussão termodinâmica dos dados experimentais estudados e a modelagem termodinâmica, utilizando o NRTL.

Com isso, a dissertação apresenta 6 capítulos. O capítulo 2 relata a revisão bibliográfica que aborda o histórico, as vantagens e a importância do etanol anidro, além dos solventes utilizados para promover a desidratação deste. Mais ainda, esse capítulo apresenta o histórico, a estrutura química, propriedades físicas e químicas e aplicabilidade dos líquidos iônicos e o estudo de ELV de sistemas etanol-água contendo LI's. No capítulo 3 discute-se o modelo termodinâmico utilizado e a consistência

termodinâmica dos dados. No capítulo 4 têm-se todos os materiais que foram utilizados, assim como a unidade e o procedimento experimental, a metodologia de análise das amostras, a recuperação e análise em RMN do líquido iônico puro e recuperado e propagação de incerteza dos dados experimentais. No capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais medidos do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água-[emim][Cl], os cálculos termodinâmicos, a discussão a respeito destes e a modelagem. No capítulo 6 encontram-se conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo de revisão bibliográfica discute-se a importância do etanol e sua participação no mercado econômico, a diferença entre o etanol anidro e o hidrato, bem como a importância do etanol anidro, a sua produção através da destilação extrativa e os agentes de separação usados neste tipo de destilação. Tem-se ainda uma discussão da escolha dos líquidos iônicos como agentes de separação na destilação extrativa, a história, aplicabilidade, estrutura química, propriedades físicas e químicas que os tornam bons solventes na destilação, e conseqüentemente, a importância do estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol+água contendo líquidos iônicos.

2.1. Etanol

O etanol representa 3% dos combustíveis consumidos mundialmente, com grandes possibilidades de expansão no futuro. Os maiores produtores de etanol, EUA e Brasil, são também os maiores consumidores. Portanto, o Brasil como maior produtor de etanol, a partir da cana-de-açúcar, utiliza cerca de 10% de sua área agrícola para o cultivo desta biomassa, gerando uma colheita de 327 milhões de toneladas por ano. Parte desta cana produz açúcar e etanol, sendo que a percentagem destinada para a produção deles depende da demanda e preço de cada um desses produtos no mercado (BAUINAIN e BATALHA, 2007).

Em 1970, cerca de 90% da cana-de-açúcar era para a produção de açúcar. Entretanto, com a criação do Programa Nacional do Álcool – Pro Álcool, em 1975, 80% em média da cana-de-açúcar era para a produção de etanol (BAUINAIN e BATALHA, 2007). A criação do Pro Álcool, no Brasil, tinha como finalidade o estímulo de preço, crédito e garantia de comercialização da produção de álcool anidro para mistura em até 24% na gasolina. Assim, com o programa, nenhum país produzia álcool nas dimensões propostas pelo programa. Em 1979, com a segunda crise do preço do petróleo, a indústria automobilística passou a produzir veículos com adaptações nos motores para melhorar o rendimento da mistura gasolina-álcool e um motor exclusivo para álcool combustível. O Pro Álcool foi extinto em 1990, devido à inflação que o país sofria e queda do preço do petróleo, entretanto a mistura do etanol com a gasolina (20-25%), a fim de reduzir as emissões de dióxido de carbono, foi mantida (KOHLHEPP, 2010).

No início de 2003, a introdução de carros com motores *flex* – movidos por gasolina ou álcool – impulsionou a demanda por este combustível (SOUZA, 2012). Em 2005, o Brasil liderou a produção de etanol combustível, com 16,1 bilhões de litros, seguido de perto pelos Estados Unidos, com 14,7 bilhões de litros. Neste mesmo ano, 50% da cana colhida foi destinada à produção de etanol e o restante para a produção de açúcar (BAUINAIN e BATALHA, 2007).

Em 2008, o país registrou um consumo de álcool superior ao da gasolina, devido ao percentual de veículos *flex* ter chegado a 90%. Com este contexto favorável, o Brasil se deparava com o desafio de consolidar o álcool como uma *commodity* internacional. Órgãos governamentais, relacionados ao setor energético, afirmavam que investimentos em biocombustíveis, desde o cultivo da biomassa até a tecnologia final da produção, levariam o país para um melhor nível mundial (SOUZA, 2012).

A demanda do etanol hidratado aumentou ao longo do ano de 2012 a 2015 (Figura 1), conforme relata a ANP no histórico da produção de etanol anidro e hidratado no Brasil.

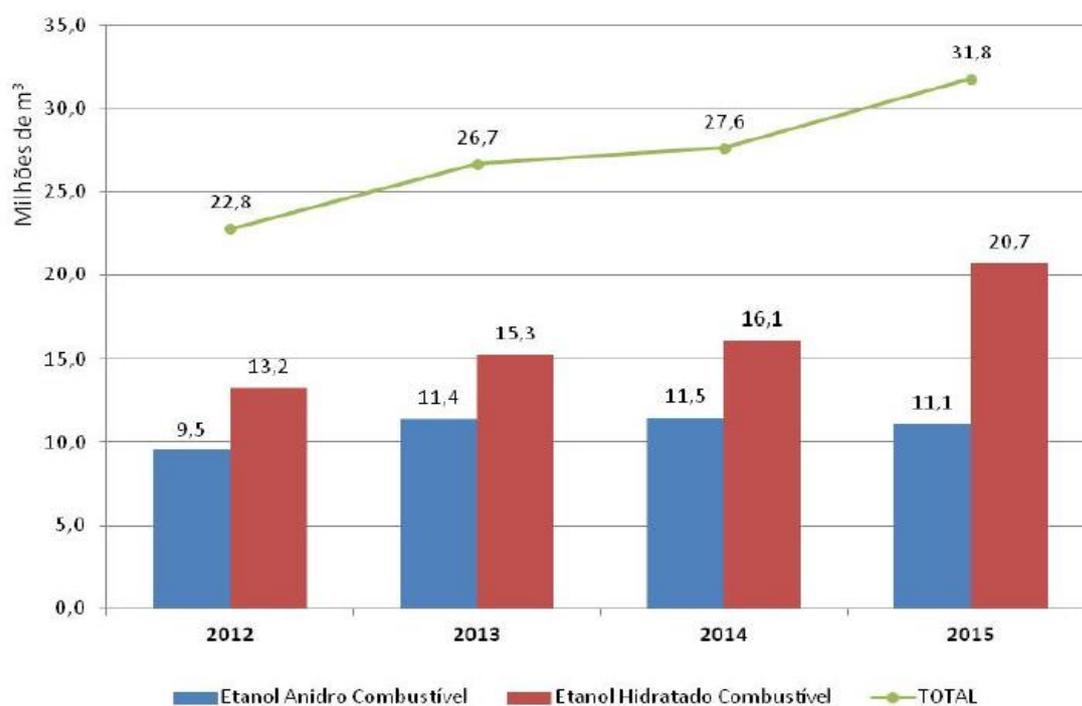


Figura 1 - Histórico da produção de etanol nacional (Adaptado de ANP, 2016).

Em 2015, o volume de etanol total produzido foi 6% superior ao ano de 2014, que se deve a influência de diversos fatores como: o desestímulo da produção do açúcar

devido à queda de preço no mercado internacional, o aumento do preço da gasolina gerando um reajuste no preço do etanol hidratado, e a elevação de 25 para 27% do percentual de mistura do etanol anidro na gasolina. No entanto, percebe-se uma redução do consumo do volume de etanol anidro (Figura 1), do ano de 2014 para o ano de 2015, que é explicado principalmente pela redução do consumo da gasolina (EPE, 2015).

O crescimento acentuado do etanol hidratado e anidro, no Brasil, fez com ele se tornasse o segundo maior produtor mundial de etanol, conforme pode-se observar na Figura 2.

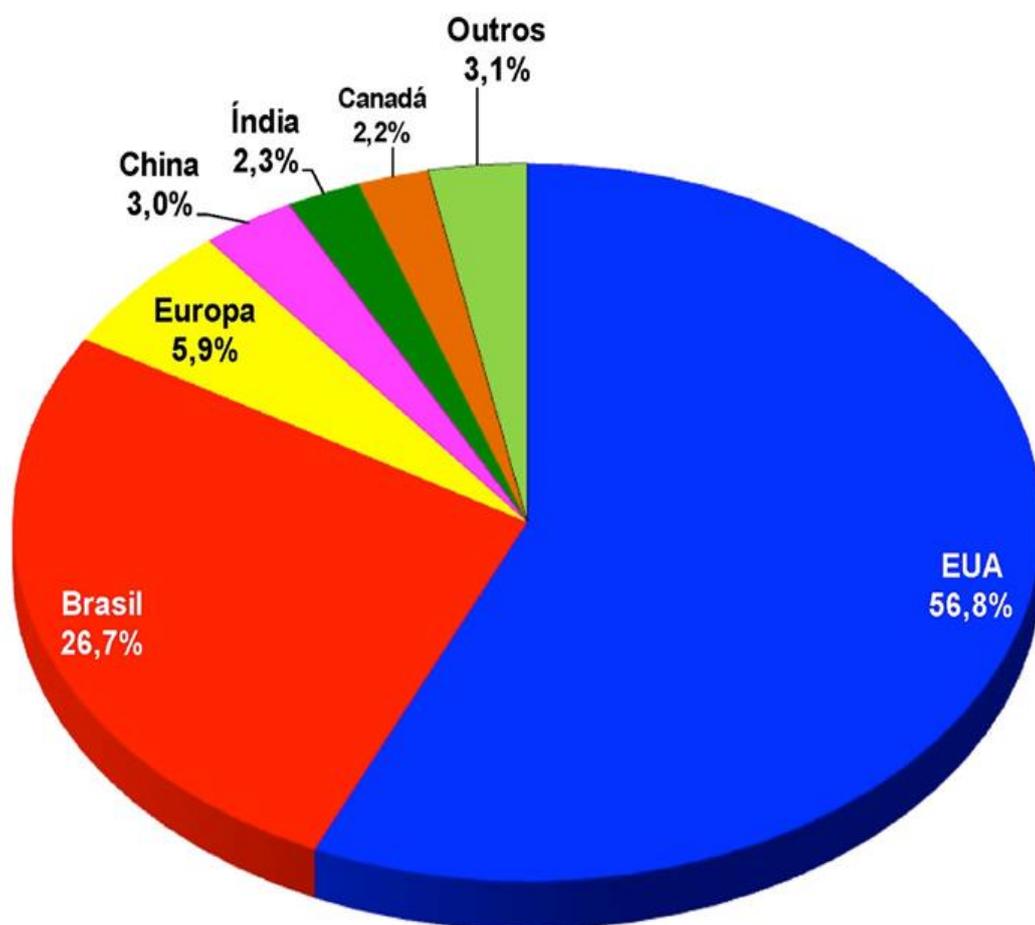


Figura 2 - Maiores Produtores Mundiais de Álcool -Safra 2014/15 (Adaptado de EPE, 2015).

Existem 383 unidades aptas a produzir o etanol anidro e o hidratado, para atender à exigência de produção do etanol no Brasil. A capacidade de produção dessas usinas é

de, aproximadamente, 116 mil m³/dia, para etanol anidro e 213 mil m³/dia, para etanol hidratado (EPE, 2015).

A produção total do etanol tem como principal objetivo o uso como combustível em substituição à gasolina e como aditivo da mesma em substituição ao chumbo. Entretanto, estas não são as únicas aplicações, apresentando outras aplicações como a utilização deste como reagente na produção do biodiesel, uso doméstico e síntese para vários outros insumos químicos (RAVAGNANI *et al.*, 2010 apud SOARES, 2010). Dentre as aplicações citadas, o etanol deve estar isento de água, ou seja, deve ser utilizado como etanol anidro.

O etanol anidro ganhou destaque, em 1992, quando passou a ser utilizado como aditivo da gasolina em substituição do poluente chumbo tetraetila, e o Brasil foi o primeiro a eliminar totalmente este componente tóxico da gasolina. Diante disto, o governo brasileiro controla, até hoje, na porcentagem de etanol anidro à gasolina (ALVES, 2014).

Na mistura etanol-gasolina, o etanol anidro é usado para aumentar os níveis de octanagem da gasolina e promover uma combustão mais completa, que reduz a emissão de gases nocivos no tubo de escape. Nesta mistura, se houver pequenas quantidades de água pode causar uma separação de fases, a qual por sua vez, pode causar problemas no motor, portanto o etanol deve ser desidratado antes da mistura com a gasolina (PEQUENÍN *et al.*, 2011).

A mistura etanol-água tem um comportamento não-ideal, gerando a formação de um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição, e isto torna o processo de separação complexo. A pesquisa de interesse, portanto, é o estudo de técnicas de separação, economicamente viáveis, para uma mistura azeotrópica. Vários métodos têm sido adaptados para a separação deste tipo de mistura (LAI *et al.*, 2013).

2.2. Obtenção do etanol anidro a partir da destilação extrativa

O etanol tem atraído interesse crescente nos seguintes países: EUA, Brasil, China, Canadá, Alemanha, entre outros, como um substituto ou aditivo aos combustíveis tradicionais à base de petróleo. Para a produção do etanol anidro, o etanol deve ser separado da mistura de etanol- água. De acordo com as atuais normas internacionais, o teor máximo de água permitido é 0,2% v/v (EN 15376, Europa), 0,4% v/v (ABNT /

Resolução ANP n°. 36/2005, Brasil apud PLA-FRANCO *et al.*, 2013), ou 1,0 % v/v (ASTM D 4806, EUA apud PLA-FRANCO *et al.*, 2013) (PLA-FRANCO *et al.*, 2013).

Para isso, processos especiais estão disponíveis para essa separação como: pervaporação, adsorção, extração líquido-líquido, destilação com variação de pressão, destilação à vácuo, destilação extrativa, destilação azeotrópica, bem como métodos híbridos, que combinam estas opções. No entanto, a destilação extrativa continua sendo o método mais amplamente usado para se obter o etanol anidro, na maioria das indústrias de etanol (PLA-FRANCO *et al.*, 2013).

O método alternativo e mais utilizado, devido ao baixo consumo de energia, investimentos e custos operacionais, para a produção do etanol absoluto é a destilação extrativa (Figura 3), já que pelo método convencional (destilação comum, à pressão atmosférica), devido a presença do azeótropo, não se tem separação (SOUZA, 2012).

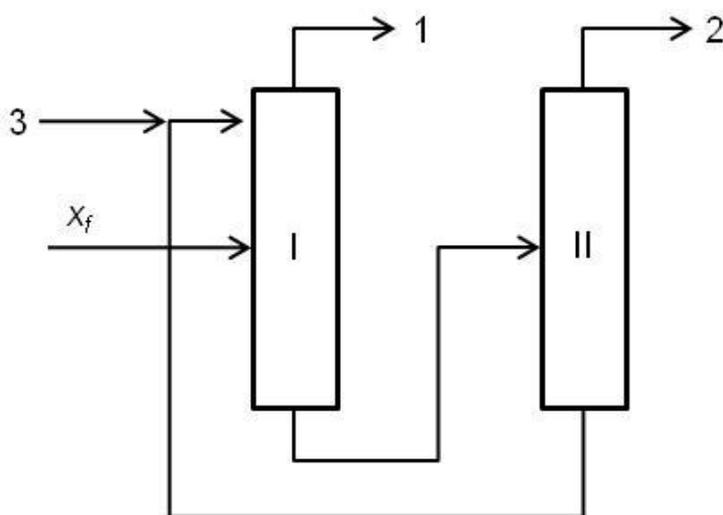


Figura 3 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação extrativa com solvente líquido: (I) coluna extrativa, (II) Coluna de recuperação, (1) etanol, (2) água e (3) reposição de terceiro componente. (X_f : composição da alimentação)
(Adaptado de FIGUEROA, 2011).

A destilação extrativa utiliza duas colunas de destilação para separação de componentes, como se pode observar na Figura 3: a primeira coluna, chamada de extrativa, tem a função de “quebrar” o azeótropo; enquanto que a segunda coluna é utilizada para recuperar o solvente usado no processo (BRITO, 1997).

O azeótropo ocorre quando o ponto de ebulição de uma mistura permanece constante, e a composição da fase vapor se iguala ao da fase líquida. O gráfico da Figura 4 representa a curva de ELV sistema etanol-água, mostrando a formação do azeótropo formado por este sistema na composição molar de 0,89 de etanol e 0,11 de água, a 78,2 °C e 101,31 kPa. Assim sendo, a obtenção do etanol absoluto requer um método de destilação extrativa para a desidratação total do etanol (SOARES, 2010).

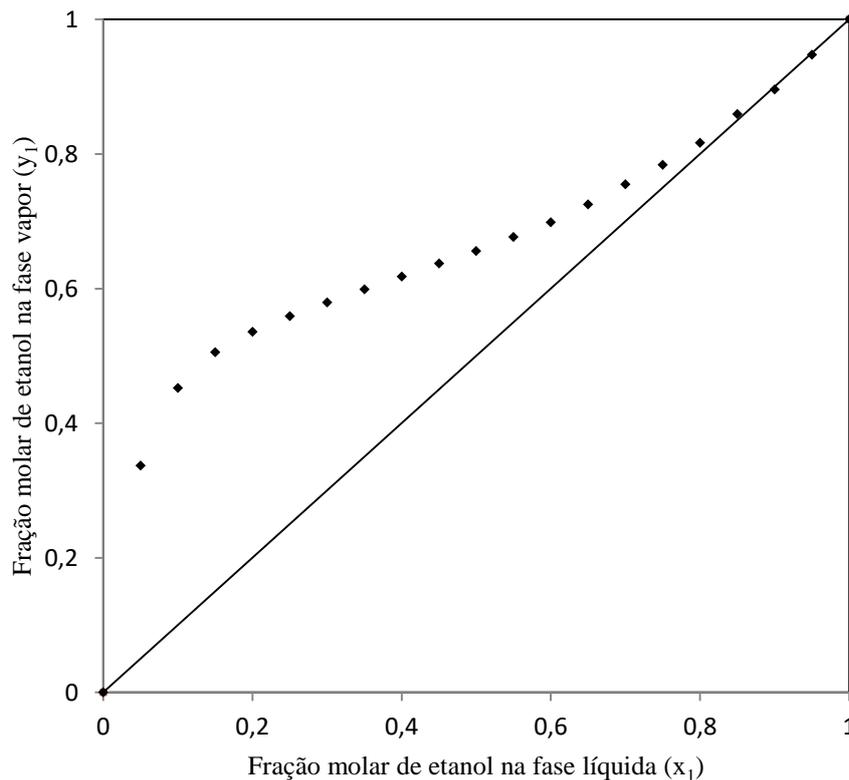


Figura 4 - Equilíbrio líquido-vapor para a mistura água-etanol, a 760 mmHg (Dados de equilíbrio adaptado de GMEHLING *et al.*, 1981).

Na destilação extrativa ocorre à adição de um terceiro componente, conhecido como agente de separação ou co-solvente, cujo ponto de ebulição é elevado e muda a volatilidade da mistura original. O mecanismo associado a este fenômeno é a associação molecular entre o solvente e um dos componentes da mistura na fase líquida. Como resultado, pode-se alterar o tamanho da coluna de destilação, utilizando uma menor que é capaz de quebrar ou deslocar o azeótropo. Vale ressaltar que vários agentes podem ser usados para a desidratação do etanol, a fim de poupar energia e/ou substituição de um solvente tóxico (SOUZA, 2012).

Segundo Figueroa (2011), a separação do etanol e da água acontece, pois o terceiro componente adicionado à coluna aumenta a volatilidade relativa do etanol. Então, o produto obtido no topo da coluna extrativa é o etanol desidratado, enquanto a água e o terceiro componente são levados por uma corrente a uma coluna de recuperação, onde a água é recuperada e o terceiro componente é reciclado.

2.2.1. Agentes separadores para a desidratação do etanol

O agente de separação escolhido deve minimizar os custos de produção, ter baixo custo, ter características que possibilitem um melhor desempenho do processo, separar o máximo de etanol e o mínimo de água, ter um baixo calor de vaporização, separar facilmente o álcool da água e ser inerte ao material da coluna (LUCAS, 1981 apud SOARES, 2010).

O objetivo desta investigação é sugerir uma nova opção de agente de separação para a destilação extrativa, a fim de eliminar o azeótropo etanol-água, obter um condensado apenas com etanol e alterar o deslocamento da curva de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de forma a favorecer a destilação, como mostrado na Figura 5 (LEE e PAHL, 1985).

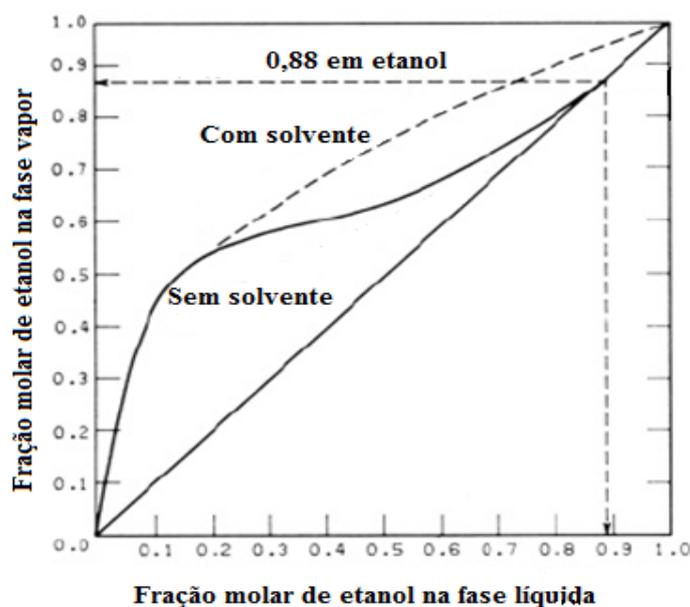


Figura 5 – Curva de equilíbrio líquido-vapor com etanol-água (Adaptado de LEE E PAHL, 1985)

A desidratação do álcool pode ser com agentes separadores líquidos ou sólidos. A cal foi o primeiro agente de separação utilizado, visto que não eram conhecidos outros produtos químicos eficazes na separação da mistura água-etanol (SOARES, 2010). A Tabela 1 retrata alguns agentes separadores propostos, selecionados por Berg *et al.* (1987) retirado da dissertação de Souza (2012), para a desidratação do etanol. Figueroa (2011) também seleciona uma série de agentes de separação que podem ser utilizados como terceiro componente na destilação extrativa. Entre eles estão o solvente líquido, o sal dissolvido, o sal dissolvido em solvente líquido, polímeros altamente ramificados e os líquidos iônicos (LI's) (FIGUEROA, 2011).

Tabela 1 - Propostas de agentes separadores para desidratação do etanol.

AUTORES	ANO	AGENTE SEPARADOR PROPOSTO
Schneible	1923	Glicerina
Smith e Carlson	1951	Etóxietanol e butóxietanol
Catterall	1952	Gasolina
Drout&Dowling	1953	Glicóis, glicol-éteres/ésteres
Washall	1969	Usou etilenoglicol para desidratar álcools de cadeias maiores
Catterall	1952	Pentanol, butanol e hexanol
Kirschenbaum	-	Ácido sulfúrico, acetona e furfural
Brandt <i>et al.</i>	-	Etilenoglicol
Mikitenko	-	Etanol-amina
Braithwaite	-	Tetraborato de sódio em etilenoglicol, fosfato de potássio em glicerina
Zudkevich	-	Fenil-ciclohexanona, ciclohexil-ciclohexanol, di-isopropil-fenol

Fonte: BERG et al. (1987) apud SOUZA (2012).

Entretanto, o empenho dos pesquisadores, atualmente, é encontrar um solvente para a desidratação do etanol e da água que não seja tóxico, que não afete à natureza e não também a saúde dos seres humanos, características essas consideradas de um solvente-verde.

2.2.1.1 Solventes líquidos

O benzeno foi o primeiro solvente líquido a ser empregado como separador, também conhecido como benzol (SOARES,2010). Segundo Ligerio e Ravagnani (2003), o benzeno era o solvente líquido mais amplamente utilizado, porém a partir de novas pesquisas e outros solventes líquidos propostos e testados, o benzeno tem sido progressivamente eliminado devido ao seu efeito cancerígeno.

Segundo Ribeiro (2009) citado por Soares (2010), com o benzeno abolido, 70% das usinas fizeram uso do ciclohexano na produção brasileira de etanol anidro, que embora permitido, também pode causar sérios danos à saúde humana, além de ser extremamente inflamável.

Atualmente, um típico solvente utilizado na destilação extrativa é o etileno-glicol, contudo traz sérios problemas ambientais, visto que o produto de sua desidrogenação pode causar depressão no sistema nervoso central e insuficiência cardiopulmonar e renal. Por conta desta toxicidade, daqui a alguns anos, o etileno-glicol poderá ser restringido (RAVAGNANI *et al.*, 2010 apud SOARES, 2010).

A glicerina, a gasolina e o tetraetilenoglicol também são solventes empregados na destilação extrativa para a desidratação do etanol (FIGUEROA, 2011).

2.2.1.2 Sais

Os sais são agentes de separação utilizados, não tóxicos, e que favorecem a “quebra” do azeótropo entre o etanol e a água.

Um sal dissolvido em uma mistura de solventes é capaz, por intermédio de efeitos sobre a estrutura da fase líquida, de alterar a composição do equilíbrio líquido-vapor, fornecendo assim uma técnica potencial para a destilação extrativa (FURTER, 1972 apud SOARES, 2010).

O equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água-sal é estudado por alguns autores, conforme estão citadas em algumas publicações descritas abaixo.

As medidas do ELV, com várias razões álcool/água à pressão atmosférica, de Merenda e Furter (1966) apud Soares (2010), do sistema etanol-água saturado com acetato de potássio proporcionou o efeito *salting out* do etanol para fase vapor, principalmente às baixas razões de álcool/água. Novamente, Merenda e Furter (1971)

apud Soares (2010) mediram o ELV, à pressão atmosférica, do sistema etanol-água com acetatos de bário, cálcio, sódio e potássio. Os dois primeiros não foram capazes de “quebrar” o azeótropo, enquanto que os dois últimos apresentaram um resultado satisfatório eliminando o azeótropo. Os mesmos autores, em 1974, mediram o ELV, do sistema etanol-água saturado com cloreto cúprico, à pressão atmosférica, cujas frações mássicas foram medidas por densidade, e constataram a eficiência na “quebra” do azeótropo.

Nishi (1975) mediu os dados de ELV para o sistema etanol-água com cloreto de cálcio anidro e dihidratado, nas contrações mássicas 2, 4, 7, 10, 13 e 16,7% em base livre de sal, à pressão atmosférica, e os resultados mostraram que ambos os sais são capazes de quebrar o azeótropo na concentração de 16,7%.

Zemp (1989) mediu os dados de ELV, à pressão atmosférica, para o sistema água-etanol-acetato de potássio, para as concentrações molares 0,025, 0,05, 0,066, 0,085 e 0,15, em base livre de sal. Os resultados obtidos revelaram que, a partir de concentrações molares de 0,066 de acetato de potássio, em base livre de sal, é possível quebrar o azeótropo.

Diante de tantos estudos a respeito dos sais como agente de separação, estes ainda apresentam certas desvantagens, pois acarretam problemas na operação e no transporte. Devido a isso, é importante conhecer a solubilidade dos mesmos na solução etanol-água e garantir a completa dissolução dos mesmos.

2.2.1.3 Polímeros altamente ramificados

Os polímeros altamente ramificados (PAR) são macromoléculas ramificadas que, ao contrário dos polímeros lineares, são seletivos, têm baixa viscosidade e alta estabilidade térmica. Devido a isto, o PAR foi sugerido como agente de separação na destilação extrativa para a desidratação do etanol (FIGUEROA, 2011).

Alguns autores, listados na Tabela 2, estudaram o equilíbrio de fases líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-líquido para o sistema ternário etanol-água-PAR's e verificaram a eficiência que os polímeros altamente ramificados provocaram na separação do azeótropo etanol-água.

Tabela 2 - Polímeros altamente ramificados utilizados na desidratação do etanol.

PAR	ANO	AUTOR
Poli-(etilenoglicol)	2000	Al Amer
Poli-(ácido acrílico)		
Poliésteres	2002	Seiler <i>et al.</i>
Poliéster amidas		
Poliglicerol altamente ramificado	2004	Seiler <i>et al.</i>

Fonte: FIGUEROA, 2011.

2.2.1.4 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são uma nova classe de solventes seletivos não voláteis, com ampla solubilidade, baixa viscosidade em solução e baixa toxicidade, atestando a capacidade deles de serem bons solventes na destilação extrativa (FIGUEROA, 2011).

Os líquidos iônicos foram redescobertos como solventes que podem substituir os voláteis. Como ao longo do século passado, a tecnologia evoluiu de maneira ineficaz, tendo consequências negativas para o meio ambiente, neste novo século, percebe-se a preocupação do desenvolvimento tecnológico com a segurança do meio ambiente. Os problemas que o meio acadêmico e as indústrias químicas enfrentam é o grande volume estocado de solventes tóxicos, perigosos, inflamáveis e prejudiciais ao meio ambiente (PANDEY, 2006).

Além da destilação extrativa existem outras áreas químicas em que os líquidos iônicos tem se beneficiado academicamente e ganho a atenção da indústria, por serem capazes de substituir solventes orgânicos, nas áreas como: catálise (ZHAO *et al.*, 2002) síntese (LIYING *et al.*, 2011), eletroquímica (VILA *et al.*, 2007; CÂNDIDO, 2012; KANAKUBO *et al.*, 2007), fluido supercrítico (DICKMANN *et al.*, 2015), adsorção (SPRYNSKYY *et al.*, 2015) e polimerização (KOWSARI, 2011; OCHĘDZAN-SIODŁAK, 2011).

2.3. Histórico dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos tem uma história recente, foram descobertos por volta do século XIX, a partir de um estudo com sal fundido. Os sais fundidos antecederam aos líquidos iônicos, e ambos têm uma característica em comum: temperatura de fusão abaixo do ponto de ebulição da água (BODO e MIGLIORATI, 2011). Entretanto, o que diferencia os líquidos iônicos dos sais fundidos, é que estes são obtidos a altas temperaturas e são corrosivos. Por conta disto, não possuem muitas aplicações (CÂNDIDO, 2012), enquanto que os LI's têm características muito importantes como as fortes interações iônicas que ocasionam numa pressão de vapor negligenciável e uma enorme faixa de temperatura entre o ponto de fusão e ebulição (BODO e MIGLIORATI, 2011).

O primeiro sal fundido considerado líquido iônico com ponto de fusão de 12 °C foi criado por Paul Waden, em 1914, e foi o nitrato de etil-amônio. Somente após 26 anos que o primeiro estudo sobre líquidos iônicos foi realizado por Frank Hurley e Tom Weir, em 1940. Entretanto, foi em 1980, o grande crescimento da pesquisa sobre líquidos iônicos, com os sais de alquil imidazólio. O primeiro a surgir foi o cloro aluminato de 1-etil-3-metil-imidazólio, porém devido à alta reatividade com a água, a sua utilização tornou-se limitada. A criação de líquidos iônicos, estáveis ao ar e a água, que estimulou o avanço na descoberta e pesquisa de novos líquidos iônicos, e um dos primeiros exemplos de líquidos iônicos estáveis são os compostos de imidazólio com ânions fracamente complexados (CÂNDIDO, 2012).

O primeiro campo que surgiu e que gerou amplo interesse por estudos a respeito dos líquidos iônicos foi a partir da eletroquímica, apesar de haver uma desvantagem na produção industrial, devido a ser muito sensível ao ar e água. Entretanto, em 1992, foi criado o 1-etil-3metil imidazólio, por Wilkes e Zaworotko, o primeiro cátion estável ao ar e a água (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Portanto, mesmo Walden sendo o precursor da descoberta dos líquidos iônicos em 1914, foi somente em 1999, que passaram a ser produzidos comercialmente, depois da criação destes compostos estáveis ao ar e água. Foi então, que despertou maior interesse da indústria e de várias áreas da química por serem capazes de substituir solventes voláteis e tóxicos, usados em síntese, purificação, separação e até como eletrólito, por conta das suas propriedades físicas e químicas (JORK *et al.*, 2004).

A síntese de novos LI's atraiu considerável interesse por estudos científicos, principalmente em eletroquímica e química orgânica. Em 2008, era possível encontrar mais de 8000 trabalhos científicos envolvendo líquidos iônicos, e surgia de dois a três trabalhos por dia a respeito dos líquidos iônicos (BODO e MIGLIORATI, 2011).

Apesar desse grande interesse nos líquidos iônicos, ainda há pouco conhecimento devido às suas propriedades físicas, o que tem atrasado a sua aplicação na área de separação. Entretanto, o estudo realizado por Visser *et al.* (2000) facilitou o uso de alguns líquidos iônicos em processos de separação e também para outras aplicações, como estudos sobre a miscibilidade em água, solubilidade, propriedade físicas e partição dos solutos dos cátions: 1-butil-3-metil imidazólio, 1-hexil-3-metil imidazólio, 1-octil-3-metil imidazólio e 1-decil-3-metil imidazólio.

2.3.1 Estrutura química dos líquidos iônicos

Baseado no comportamento químico, os líquidos iônicos podem ser divididos em dois grupos: próticos e apróticos. Os apróticos são considerados clássicos, e tem a estrutura baseada principalmente em cátions orgânicos volumosos, como o imidazólio, piridínio (MAI *et al.*, 2014) e fosfório (WANG *et al.*, 2007) e uma grande variedade de ânions. Os próticos são preparados por meio de uma reação de neutralização entre ácido e base orgânica ou, em outras palavras, através da transferência de um próton de um ácido de Bronsted para uma base de Bronsted (MAI *et al.*, 2014).

Atualmente, a maior atenção está voltada para os líquidos iônicos apróticos embora, recentemente, os líquidos iônicos próticos tem tido uma escala maior de interesses (MAI *et al.*, 2014), por sua produção ser mais vantajosa economicamente.

Novas classes de cátions tem sido desenvolvidas, baseadas em fosfônio e pirrolidínio. Com isso, fica claro que cerca de um milhão de líquidos iônicos podem ser sintetizados (PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

Em 2008, segundo Plechkova e Seddon, apenas 300 líquidos iônicos eram conhecidos, já Farahani *et al.* (2012) conseguiram prever o ponto de fusão para 808 líquidos iônicos. Por isso, os líquidos iônicos são conhecidos com solventes “projetados”, devido às diversas combinações para uma aplicabilidade específica.

Os líquidos iônicos mais usados têm cátion orgânico e ânions inorgânicos ou orgânicos. Na maioria dos casos, são sais baseados na combinação entre cátion de

imidazólio ou piridínio; e ânions inorgânicos, com os haletos. Os ânions orgânicos são poliatômicos, exceto os haletos (NEGI *et al.*, 2015). Consistem, tipicamente, de um cátion heterocíclico orgânico contendo nitrogênio e ânions inorgânicos (ZHAO *et al.*, 2002).

Os líquidos iônicos são gerados por ligações iônicas, em que a maioria dos ânions inorgânicos utilizados é: $[PF_6]^-$, $[NTF_2]^-$, $[BF_4]^-$, Br, Cl; enquanto que os cátions são assimétricos e orgânicos tais como: alquilamônio, alquifosfônio, N,N-dialquilimidazólio, e N-alquilpiridínio (BODO e MIGLIORATI, 2011).

O fato promissor dos líquidos iônicos, portanto, é que as suas propriedades podem ser ajustadas alterando a combinação dos seus constituintes iônicos para que as propriedades físicas, químicas e biológicas desejadas venham a ser alcançadas. Em outras palavras, as propriedades físicas dos líquidos iônicos dependem fortemente da natureza do ânion e cátion e estas podem ser alteradas intencionalmente. O maior desafio é fazer uma combinação apropriada, de maneira a produzir um líquido iônico com propriedade favorecida, devido ao enorme número de possíveis líquidos iônicos, cerca de 10^{18} . (FARAHANI *et al.*, 2012; CÂNDIDO, 2012; JORK *et al.*, 2004; PLECHKOVA e SEDDON, 2008).

A Tabela 3 mostra as combinações entre os cátions e ânions, que formam os líquidos iônicos mais importantes. Nesta tabela estão também apresentados o ponto de fusão, o peso e a fórmula molecular destes.

Tabela 3 - Propriedades de alguns líquidos iônicos mais importantes.

Líquido iônico	Cátion	Ânion	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Ponto de fusão
1-Etil-3-metil imidazólio acetato	1-Etil-3-metil imidazólio	Acetato	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	170,21	>30
1-Etil-3-metil imidazólio cloreto	1-Etil-3-metil imidazólio	Cloreto	C ₆ H ₁₁ C ₁ N ₂	146,62	77-79
1-Butil-3-metil imidazólio cloreto	1-Butil-3-metil imidazólio	Cloreto	C ₈ H ₁₅ C ₁ N ₂	174,67	≈ 70
1-Butil-3-metil imidazólio acetato	1-Butil-3-metil imidazólio	Acetato	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	198,26	<-20
1-Hexil-3-metil imidazóliotri-flúor metano sulfanato	1-Hexil-3-metil imidazólio	Metano sulfanato	C ₁₁ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₃ S	316,34	-
1-Butil-3-metil imidazólio metil-sulfato	1-Butil-3-metil imidazólio	Metil sulfato	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	250,32	<-20
1-Butil-3-metil imidazólio metano sulfato	1-Butil-3-metil imidazólio	Metano sulfanato	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	234,32	75-80
1-(2-(2-Hidróxietóxi)etil)-imidazólio acetato	1-(2-(2-Hidróxietóxi)etil)-imidazólio	Acetato	C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₄	216,23	-
1-Etil-piridínio cloreto	1-Etil-piridínio	Cloreto	C ₇ H ₁₀ C ₁ N	143,61	-

Fonte: NEJI *et al.*, 2015.

Tabela 3 - Propriedades de alguns líquidos iônicos mais importantes.

Líquido iônico	Cátion	Ânion	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Ponto de fusão
1-Butil-3-metil imidazólio hidrogenosulfato	1-Butil-3-metil imidazólio	Sulfato	$C_4H_6N_2H_2SO_4$	180,18	28
1-Alil-3-metil imidazólio cloreto	1-Alil-3-metil imidazólio	Cloreto	$C_7H_{11}ClN_2$	158,63	49-51
1-Butil-3-metil imidazólio brometo	1-Butil-3-metil imidazólio	Brometo	$C_8H_{15}BrN_2$	219,12	-
Tetra-butyl-fosfônio formato	Tetra-butyl-fosfônio	Formato	$CHO_2C_{16}H_{36}P$	304,45	-
Tetra-butyl-amônio Formato	Tetra-butyl-amônio	Formato	$C_{17}H_{37}NO_2$	287,48	-
Tetra-metil-guanidínio acetato	Tetra-metil-guanidínio	Acetato	$C_7H_{17}N_3O_2$	175,22	-
1-Butil-2,3-dimetil imidazólio tetra-flúor boreto	1-Butil-2,3-dimetil imidazólio	tetra-flúor boreto	$C_9H_{17}N_2BF_4$	240,05	38-40
1-Butil-3-metil imidazólio tetra-flúor boreto	1-Butil-3-metil imidazólio	tetra-flúor boreto	$C_8H_{15}BF_4N_2$	226,02	-75
1-Butil-3-metil imidazólio hexa-flúor fosfato	1-Butil-3-metil imidazólio	hexa-flúor fosfato	$C_8H_{15}F_6PN_2$	284,18	6-10
1-Etil-3-metil imidazólio di-etil fosfato	1-Etil-3-metil imidazólio	di-etil fosfato	$C_{10}H_{21}N_2O_4P$	264,25	19 - 21
1-Butil-3-metil imidazólio acesulfamato	1-Butil-3-metil imidazólio	acesulfamato	$C_{12}H_{19}N_3O_4S$	301,36	80

Fonte: NEJI *et al.*, 2015.

2.3.2. Propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos

As principais características e mais citadas dos líquidos iônicos são ponto de fusão abaixo de 373,15 K, pressão de vapor baixa e negligenciada (à temperatura e pressão ambiente). Outras características também são definidas, como: serem estáveis térmica e quimicamente, não serem voláteis, não serem corrosivos, poderem ser recuperados e reutilizados, não serem hidrolisados e apresentam uma ampla faixa de solubilidade em água, além de serem excelentes solventes para uma variedade de compostos orgânicos polares e mostram miscibilidade parcial em hidrocarbonetos aromáticos. Todas essas características têm levado a serem considerados solventes ambientalmente benignos que poderiam substituir compostos orgânicos voláteis (LIU *et al.*, 2014; JIANG *et al.*, 2007; NEJI *et al.*, 2015; PANDEY *et al.*, 2006).

As propriedades químicas e físicas que deram aos líquidos iônicos diversas aplicabilidades e grande conhecimento no meio químico e industrial estão descritas a seguir.

2.3.2.1 Ponto de fusão

O baixo ponto de fusão dos líquidos iônicos é uma propriedade muito importante, uma vez que, que a maioria destes são líquidos à temperatura ambiente. Portanto, os líquidos iônicos com baixo ponto de fusão têm a seguinte característica: baixa simetria, fraca força intermolecular e distribuição unificada da carga catiônica (WANG *et al.*, 2007).

O ponto de fusão dos líquidos iônicos é a propriedade mais importante que levou a ampla utilização dos líquidos iônicos nas diversas áreas químicas. Segundo Plechkova e Seddon (2008), os líquidos iônicos têm um ponto de fusão inferior a 373,15 K.

Entretanto, um estudo realizado por Farahani *et al.* (2012), mostrou que a maior parte dos líquidos iônicos possui ponto de fusão na faixa de 250 a 350 K. Eles abordaram um relacionamento quantitativo de estrutura e propriedade, a fim de desenvolver um modelo confiável para a previsão dos pontos de fusão de líquidos iônicos; este modelo se baseia na otimização da estrutura entre cátions e ânions. Neste trabalho, os autores predisseram o ponto de fusão de 705 líquidos iônicos e os valores variaram de 200 a 500 K.

2.3.2.2 Solubilidade

Os líquidos iônicos são capazes de se dissolver em compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros, por isso, são bons solventes em muitas reações químicas. A capacidade de dissolução dos mesmos depende das propriedades dos cátions e ânions. Ainda, os mesmos podem ser hidrofóbicos ou hidrofílicos (LE, 2007).

2.3.2.3 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é definida pela interação entre heteroátomos e átomos de carbono e forças de interação entre heteroátomos e ligações de hidrogênio. Também está ligada à estrutura dos cátions e ânions presentes nos líquidos iônicos. Por exemplo, usando óxido de alumínio como ânion para o cátion imidazólio, a decomposição térmica foi de 400°C. Mantendo o ânion e alterando o cátion para alquil, a decomposição térmica foi melhorada. Portanto, a ordem para estabilidade térmica dos ânions corresponde a $PF_6^- > BF_4^- > Me^- \approx AsF_6^- \geq I, Br, Cl$, assim como o efeito da água tem um ligeiro efeito na estabilidade térmica do líquido iônico (LE, 2007).

Calvar *et al.* (2006) citam que a estabilidade térmica dos líquidos iônicos faz com que eles não modifiquem sua estrutura química, mesmo estando presentes em altas temperaturas.

2.3.2.4 Densidade

A densidade está ligada diretamente ao volume dos cátions e ânions. Os cátions orgânicos tem maior volume, logo conferem menor densidade ao líquido iônico. Sendo assim, a densidade pode ser ajustada pela estrutura dos cátions. Os ânions têm efeito óbvio sobre a densidade; quanto maior o volume do ânion, maior a densidade. Portanto, para projetar a densidade de um líquido iônico, devem-se selecionar diferentes cátions e ânions (LE *et al.*, 2007 e MARTINS *et al.*, 2016).

2.3.2.5 Viscosidade

A viscosidade está relacionada à capacidade de formação de ligações de hidrogênio e a magnitude das forças de van der Waals. A relação entre as forças de van

der Waals e a viscosidade está relacionada com os ânions escolhidos (DYMEK e STEWART, 1989).

A viscosidade dos líquidos iônicos provoca grande influência nos sistemas em que é adicionado. Segundo Maldonado *et al.* (2013), a viscosidade dos líquidos iônicos, numa coluna de destilação, provoca mudanças nas propriedades físicas e no transporte mássico do sistema estudado.

Com aumento da quantidade de LI na solução, a propriedade mais influente é a viscosidade. Geralmente, quando a viscosidade é mais elevada pode ser vantajosa para a lubrificação, contudo uma baixa viscosidade é desejada para aplicações de LI como solventes, a fim de aumentar a taxa de transferência de massa e para minimizar os custos de bombeamento. A viscosidade dos LI's são largamente dependentes do tipo de cátion e ânion e são relativamente elevadas quando comparadas aos solventes moleculares comuns (MARTINS *et al.*, 2016).

2.3.2.6 Pressão de vapor

Os outros solventes em comparação com os líquidos iônicos têm uma grande força Coulomb em seu interior. A interação entre um ânion monovalente e um cátion chega a ser de 100 kJ/mol, dez vezes maior que da água. Os líquidos iônicos apresentam uma pressão de vapor muito baixa mesmo a uma maior temperatura (REICHARDT *et al.*, 1987).

A pressão de vapor dos líquidos iônicos, por serem muito baixas, são negligenciadas em muitos estudos e cálculos envolvendo modelos termodinâmicos, como o de Visser *et al.* (2000); Calvar *et al.* (2006); Zhao *et al.* (2006b) e Maldonado *et al.* (2014).

2.3.3. Aplicabilidade dos líquidos iônicos no sistema etanol-água

Figuroa *et al.* (2012) desenvolveram um estudo computacional para melhorar as propriedades de separação na destilação extrativa utilizando líquido iônico, tendo como objetivo modelar os líquidos iônicos para simular um sistema de duas colunas de destilação (colunas de purificação de etanol e recuperação do LI), utilizando LI's como solventes para efetuar a separação do etanol da água. Oito líquidos iônicos foram utilizados para a simulação deste processo, sendo eles: 1-butil-3-metil imidazólio

cloreto ([bmim][Cl]), 1-etil-3-metil imidazólio cloreto ([emim][Cl]), 1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato ([bmim][MSO₄]), 1-etil-3-metil imidazólio tetrafluoroboreto ([emim][BF₄]), 1-butil-3-metil imidazólio acetato ([bmim][OAc]), 1-butil-3-metil imidazólio tetrafluoroboreto ([Bmim][BF₄]), 1-butil-3-metil imidazólio diacianeto ([bmim][N(CN)₂]) e 1-hexil-3-metil imidazólio cloreto ([hmim][Cl]).

Eles concluíram que o ASPEN Plus TM demonstrou ser uma ferramenta apropriada para o estudo do processo de destilação extrativa, mesmo as propriedades do LI não estando na base de dados do simulador. Isto demonstra a importância dos dados obtidos a partir da literatura, bem como a escolha do modelo termodinâmico. Portanto, o processo de simulação mostrou a possibilidade de quebra do azeótropo nestas misturas e a utilização do LI como solvente de desidratação no processo de destilação, o que permite uma produção de etanol de alta pureza com porcentagens de recuperação acima de 96% em peso (FIGUEROA *et al.*, 2012).

Maldonado *et al.* (2013) também aplicaram um líquido iônico (1-etil-3-metil imidazólio diacianeto) e etilenoglicol no etanol-água, em uma planta piloto de coluna de destilação extrativa. Esta coluna é equipada com recheio estruturado (Mellapak 750Y) e opera em modo contínuo. Os autores concluíram que não há diferença significativa entre os solventes, nos perfis de concentração e nem na taxa de destilado. As diferenças se encontram nos perfis de temperatura e na transferência de massa. Enquanto o etilenoglicol promove maior temperatura, o líquido iônico melhora a transferência de massa para uma razão solvente/alimentação ($S/F = 1-3$).

Um dos estudos de simulação foi realizado por Maldonado *et al.* (2014), que estudaram o efeito dos líquidos iônicos na transferência de massa na coluna de destilação por intermédio da simulação pelo ASPEN Plus. Os autores analisaram o efeito de três líquidos iônicos: 1-etil-3-metil imidazólio cloreto ([emim][Cl]), 1-etil-3-metil imidazólio acetato ([emim][AOc]) e 1-etil-3-metil imidazólio dicianamida ([emim][DCA]), no sistema etanol-água e compararam com o solvente de referência (etilenoglicol). A viscosidade do líquido iônico dentro da coluna teve um impacto no coeficiente de transferência de massa. Quando aumentou a razão solvente/alimentação, houve uma diminuição no coeficiente de transferência de massa e, esse decaimento, foi mais acentuado em pratos perfurados do que em recheios estruturados (Mellapak250Y). No entanto, devido ao aumento da volatilidade relativa, houve um aumento da eficiência de transferência de massa quando se utiliza líquidos iônicos.

O comportamento de outro líquido iônico foi analisado no sistema etanol-água, através de simulação no ASPEN Plus e desenvolvido por Alves (2014). O LI usado foi o metil-imidazólio cloreto ([mim][Cl]) e fez-se comparação com o monoetilenoglicol, a partir de dados da literatura. O autor verificou que o [mim][Cl] tem vantagens significativas frente ao monoetilenoglicol, como a redução da carga de solvente adicionada à coluna de destilação extrativa, redução de refluxo e, conseqüentemente, redução da carga térmica do retervedor.

As vantagens e os benefícios dos líquidos iônicos como agentes de separação na destilação extrativa o fizeram adquirir grande importância e interesse, visto que são capazes de provocar um efeito *salting out* evidente sobre as propriedades do equilíbrio líquido-vapor e ter vantagens de um bom solvente. A partir disto, Corona *et al.* (2015) aplicaram o metil imidazólio cloreto [mim][Cl] e o 1-butil-3-metil imidazólio cloreto ([bmim][Cl]) em uma coluna extrativa para a separação do etanol e água. As frações molares dos líquidos iônicos utilizados variaram de 0 a 0,3, e quanto maior a fração molar, maior o efeito *salting out* promovido pelos dois líquidos iônicos. A partir dos resultados, verificaram que o parâmetro mais importante é a concentração molar do líquido iônico. O processo pode ser intensificado com o uso de apenas uma coluna, mesmo para soluções mais diluídas. O [mim][Cl] promoveu um maior efeito *salting out* frente ao [bmim][Cl].

2.3.4. Estudos sobre equilíbrio líquido-vapor com líquidos iônicos no sistema etanol-água

A necessidade de um amplo estudo para obtenção dos dados de equilíbrio do sistema ternário (etanol + água + LI) é interessante, visto que o líquido iônico além de ser um solvente inovador como já comentado anteriormente, também promove o efeito *salting out* no sistema etanol-água. Portanto, quanto maior o número de LI's estudados, melhor será a caracterização dos cátions e ânions que são capazes de aumentar a volatilidade relativa do sistema etanol-água.

Devido à importância da separação do sistema azeotrópico etanol-água, diversos trabalhos tem sido feitos envolvendo a medida de dados de equilíbrio do sistema etanol-água, com diferentes líquidos iônicos, visando à implementação dos mesmos na destilação extrativa (GE *et al.*, 2008), como pode-se observar na Tabela 4.

Tabela 4 - Líquidos iônicos estudados para separações azeotrópicas.

Autor	Ano	Azeotropia	Agente de separação	Modelo termodinâmico
Jork et al.	2004	Etanol+Água	[emim][BF ₄]; [bmim][Cl]; [bmim][BF ₄]	NRTL
Zhao et al.(a)	2006	Etanol+Metanol Etanol+Água	[mmim][DMP]; [emim][DEP]; bBmim][DBP]	NRTL
Zhao et al.(b)	2006	Etanol+Água	[mmim][DMP]; [emim][DEP]; [bmim][Cl]; [bmim][Br]; [bmim][PF ₆]	NRTL
Calvar et al.	2006	Etanol + água Etanol+Água	[bmim][Cl]	NRTL e NRTL-e
Jiang et al.	2007	Etanol+Metanol Metanol+Água	[ecim][DEP]	NRTL
Calvar et al.	2007	Etanol+Água Etanol+Água	[hmim][Cl]	NRTL
Wang et al.	2007	Etanol+Metanol Metanol+Água	[emim][ES]	NRTL
Ge et al.	2008	Etanol+Água	[Bmim][BF ₄]; [emim][BF ₄]; [bmim][N(CN) ₂]; [emim][N(CN) ₂]; [bmim][OAc]; [emim][OAc]; [bmim][Cl]; [emim][Cl]	NRTL

Tabela 4 - Líquidos iônicos estudados para separações azeotrópicas.

Autor	Ano	Azeotropia	Agente de separação	Modelo termodinâmico
Calvar <i>et al.</i>	2009	Etanol+Água	[bmim][mSO ₄]	NRTL
Geng <i>et al.</i>	2010	Etanol+Água	[bmim][Cl]	NRTL
Calvar <i>et al.</i>	2010	Etanol+Água	[empy][eSO ₄] [emim][Cl]; [bmim][Cl];	NRTL
Orchilles <i>et al.</i>	2010	Etanol+Água	[emim][OAc]; [bmim][OAc]; [emim][triflate]. [htea][BF ₄];	NRTL
Shen <i>et al.</i> (a)	2011	Etanol+Água	[hdea][BF ₄]; [hmea][BF ₄].	NRTL
Shen <i>et al.</i> (b)	2011	Etanol+Água	[mim][Cl]	NRTL
Deng <i>et al.</i>	2011	Etanol+Água	[bmim][OAc]	NRTL
Tsanas <i>et al.</i>	2014	Etanol+Água	[bmim][Br] e [bmim][Br]	NRTL

A obtenção dos dados de equilíbrio com líquidos iônicos cresceram nos últimos dez anos, como foi verificado na tabela 4. Esses estudos com líquidos iônicos realizados, ao longo desta década, verificaram que eles são plenamente capazes de agir como substituto dos solventes convencionais voláteis na destilação extrativa de diversos sistemas.

O trabalho de Jork *et al.* (2004) estudou como que os líquidos iônicos (1-etil-3-metil imidazólio tetra-flúor boreto, 1-butil-3-metil imidazólio tetra-flúor boreto, 1-metil-3-octil imidazólio tetra-flúor boreto e 1-butil-3-metil imidazólio cloreto) influenciam na separação do sistema etanol-água, utilizando três frações molares diferentes de LI (0,10, 0,30 e 0,50). Os autores trabalharam a duas temperaturas constantes diferentes (337,15 K e 363,15 K), sendo que a pressão do sistema foi variando ao longo do experimento. Todos foram capazes de quebrar o azeótropo para

todas as frações molares dos líquidos iônicos utilizadas, porém o mais efetivo foi o 1-butil-3-metilimidazólio cloreto.

O 1-butil-3-metilimidazólio cloreto novamente promoveu o melhor efeito *salting out* entre os cinco líquidos iônicos estudados por Zhao *et al.* (2006a) no sistema etanol-água. Os cinco diferentes tipos de líquidos iônicos utilizados foram: n-metil-metilimidazólio dimetil-fosfato, 1-etil-3-metilimidazólio dietil-fosfato, 1-butil-3-metilimidazólio cloreto, 1-butil-3-metilimidazólio brometo e o 1-butil-3-metilimidazólio hexa-flúorofosfato. Os experimentos foram realizados à pressão atmosférica, variando a temperatura e três diferentes valores de frações mássicas: 0,10, 0,20 e 0,30. Foi observado que, para todas elas, os LI's estudados foram capazes de promover a separação do etanol e da água.

Zhao *et al.* (2006b) também utilizaram o 1-butil-3-metilimidazólio cloreto, à pressão atmosférica, no sistema etanol-água, e estudaram seu efeito no ELV do sistema ternário entre o etanol + água+ 1-butil-3-metilimidazólio cloreto, variando a fração mássica de líquido iônico em 0,10, 0,30 e 0,50. Os resultados foram satisfatórios para o 1-butil-3-metilimidazólio cloreto, visto que ele foi capaz de quebrar o azeótropo entre a água e o etanol.

Calvar *et al.* (2007) também trabalharam com o sistema etanol-água, em que utilizaram três diferentes frações mássicas (0,10, 0,30 e 0,50) do 1-hexil-3-metilimidazólio cloreto, à pressão atmosférica. Os autores compararam os resultados obtidos com o trabalho de Calvar *et al.* (2006), que utilizou 1-butil-3-metilimidazólio cloreto como agente de separação do sistema etanol-água. Eles concluíram que apesar do 1-butil-3-metilimidazólio cloreto ser satisfatório na quebra do azeótropo, o 1-hexil-3-metilimidazólio cloreto deslocou a composição azeotrópica para uma maior fração molar de etanol. Isso ocorreu devido à mudança do cátion utilizado, pois com o aumento de carbono no cátion, houve uma diminuição da interação com a água e, conseqüentemente, da volatilidade relativa.

O 1-etil-3-metilimidazólio etil-sulfato [emim][ES] foi estudado por Wang *et al.* (2007), à pressão e temperatura variáveis e fração mássica de 0,50, em três diferentes sistemas: etanol-água, etanol-metanol e metanol-água. Foi observado que a afinidade do líquido iônico segue a tendência: [emim][ES]+água > [emim][ES]+metanol > ([emim][ES])+etanol. Portanto, a volatilidade relativa do etanol aumenta nos sistemas etanol-água e etanol-metanol. Quanto menor for a afinidade do LI com o etanol, maior

será a sua volatilidade relativa, por isso que o azeotrópo da primeira mistura (etanol-água) pode ser quebrado.

Calvar *et al.* (2008) também utilizaram o 1-etil-3-metil imidazólio etil-sulfato ([emim][ES]), à pressão atmosférica, com as seguintes frações mássicas de LI: 10, 20 e 30%. Eles observaram a quebra do azeótropo para todas as frações mássicas estudadas.

Outro líquido iônico foi estudado por Jiang *et al.* (2007), que aplicaram o 1-etil-3-etil imidazólio dietil-fosfato ([eeim][DEP]) para os mesmos sistemas que Wang *et al.* (2007). Concluíram que [eeim][DEP] reduz a pressão de vapor do etanol, água e metanol, porém em diferentes intensidades, devido à diferença de afinidade do líquido iônico com os diferentes solventes, e o [eeim][DEP] não foi capaz de quebrar o azeótropo entre o etanol e a água.

Ge *et al.* (2008) trabalharam com oito tipos de líquidos iônicos (1-butil-3-metil imidazólio tetra-flúorboreto, 1-etil-3-metil imidazólio tetra-flúorboreto, 1-butil-3-metil imidazólio dicianamida, 1-etil-3-metil imidazólio dicianamida, 1-butil-3-metil imidazólio cloreto, 1-etil-3-metil imidazólio cloreto, 1-butil-3-metil imidazólio acetato e 1-etil-3-metil imidazólio acetato) à pressão de 100 kPa variando a temperatura. A fração mássica de LI foi variada (0,10 a 0,60), mas a composição molar do etanol foi fixa em 0,95. Todos os LI's "quebraram" o azeótropo, contudo o estudo concluiu que o [emim][Cl] apresentou maior volatilidade relativa.

Visto que os estudos dos dados de equilíbrio líquido-vapor com o líquido iônico têm grande interesse, Calvar *et al.* (2009) deram continuidade aos estudos utilizando desta vez o 1-butil-3-metil imidazólio metil-sulfato ([bmim][mSO₄]), à pressão atmosférica e três diferentes frações mássicas (0,10, 0,20 e 0,30). Este líquido iônico foi capaz de quebrar o azeótropo sendo, portanto, mais uma alternativa como solvente na destilação extrativa.

Calvar *et al.* (2010) propuseram uma nova alternativa de líquido iônico como agente separador para a quebra do azeótropo do sistema etanol-água, o 1-etil-3-metil piridínio etil-sulfato ([empy][eSO₄]). Os dados de equilíbrio foram obtidos a uma pressão de 101,31 kPa, com três diferentes frações mássicas (0,10, 0,20 e 0,30) de líquido iônico. Após os experimentos, foi verificado que os LI's tiveram eficiência na quebra do azeótropo, ou seja, no enriquecimento do etanol.

Novamente, o sistema ternário etanol+água+1-butil-3-metil imidazólio cloreto foi estudado. Desta vez, Geng *et al.* (2010) trabalharam com propriedades químicas diferentes de Zhao *et al.* (2006b). Geng *et al.* (2010) obtiveram os dados de equilíbrio do

sistema ternário, para seis diferentes frações mássicas de líquido iônico e uma pressão diferente para cada fração mássica, da seguinte maneira: 0,10 (P=100 kPa); 0,30 (P=100 kPa); 0,50 (P=100 kPa); 0,60 (P=40 kPa); 0,70 (P=30 kPa); 0,80 (P=30 kPa). Os autores concluíram que, ao aumentarem a fração mássica do líquido iônico, a volatilidade relativa também aumentou. O azeótropo entre o etanol e água foi quebrado para todas as frações mássicas e, para uma maior quantidade de líquido iônico, obteve-se o maior efeito *salting out*.

Orchilles *et al.* (2010) estudaram o sistema ternário etanol+água+1-etil-3-metilimidazólio trifluor metano sulfonato ([emim][triflate]), à pressão constante de 100 kPa, variando a fração molar do LI de 0,054; 0,10 e 0,215. Os autores verificaram que com o aumento da fração molar, aumentou o efeito *salting out* na região rica em etanol, sendo capaz de quebrar o azeótropo para todas as frações molares. Os autores também compararam o efeito deste LI frente ao [emim][Cl], [bmim][Cl], [emim][OAc] e [bmim][OAc], e verificaram que o [emim][triflate] tem um efeito ligeiramente menor e um preço relativamente mais alto que os demais LI's.

A eficiência de três líquidos iônicos protônicos (mono-, di- or tri-etanol amônio tetra-fluor boreto) foi comparada por Shen *et al.* (2011a), no sistema aquoso com etanol, num intervalo de temperatura entre 318,24 e 356,58 K, fração mássica de 30% e à pressão atmosférica (101,31 kPa). Foi verificado que os líquidos iônicos promoveram um aumento na volatilidade relativa e o desaparecimento do azeótropo na mistura. O efeito *salting out* dos líquidos iônicos protônicos na mistura etanol-água seguiu a ordem de [htea][BF₄] > [hdea][BF₄] > [hmea][BF₄]. Outro trabalho de Shen *et al.* (2011b), verificaram que o 1-metilimidazólio cloreto ([mim]Cl) foi capaz de quebrar o azeótropo do sistema etanol-água e que, conforme aumenta-se a fração mássica do LI, maior é o efeito *salting out* para as frações mássicas de 0,10, 0,30 e 0,50.

Deng *et al.* (2011) estudaram o efeito provocado pelo 1-butil-3-metilimidazólio acetato no sistema etanol-água. Eles trabalharam com as mesmas frações mássicas e pressões que o trabalho de Geng *et al.* (2010) e verificaram que, ao aumentar a fração mássica do líquido iônico, aumenta-se a volatilidade relativa, provocando um efeito *salting out* na região rica em etanol.

Outros dados de equilíbrio do sistema ternário etanol-água-líquido iônico foram analisados, desta vez por Tsanas *et al.* (2014), que mediram os dados de ELV com as seguintes pressões: 66,6 kPa e a 101,31 kPa, para os líquidos iônicos 1-butil-3-metilimidazólio brometo ([bmim][Br]) e 1-etil-3-metilimidazólio brometo ([emim][Br]),

variando as frações mássicas em 0,05, 0,10 e 0,15 . Foi verificado que estes líquidos iônicos promoveram um aumento na volatilidade relativa, causaram efeito *salting out* e, conseqüentemente, a quebra do azeótropo etanol-água, sendo que o efeito de interação entre o [emim][Br] com a água foi superior ao [bmim][Br].

Todos os autores citados neste tópico correlacionaram os dados experimentais usando o modelo termodinâmico de NRTL. Apesar dos sistemas citados serem eletrolíticos, o NRTL correlaciona muito bem o sistema ternário etanol-água-LI. Alguns autores até compararam os modelos NRTL e NRTL-e, este para sistemas eletrolíticos, e verificaram que o efeito do NRTL é superior ao do NRTL-e (CALVAR *et al.*, 2008; CALVAR *et al.*, 2009; DENG *et al.*, 2010).

Alguns autores citados acima mediram os dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário, etanol-água-líquido iônico, utilizando a técnica ebulliométrica, foram eles: Zhao *et al.* (2006a) e Zhao *et al.* (2006b), Jiang *et al.* (2006), Wang *et al.* (2007), Ge *et al.* (2008), Geng *et al.* (2010) e Deng *et al.* (2011).

3. MODELAGEM TERMODINÂMICA

O desenvolvimento e simulação de um processo como a destilação extrativa dependem do cálculo correto das propriedades que descrevem o comportamento termodinâmico dos sistemas (MENDES, 1998).

Para o estudo completo do comportamento do ELV é preciso antes de tudo correlacionar os dados experimentais disponíveis. Com isso, noções básicas de equilíbrio termodinâmico são importantes.

Smith, Van Ness e Abbott (2005), Renon e Prausnitz (1968) designam um estado em equilíbrio, quando não se observa quaisquer modificações num sistema, ao longo de um período. Logo, suas propriedades podem ser medidas, ou calculadas, por meio de todo o sistema obtendo-se um conjunto de valores que descrevem completamente sua condição ou estado. Todas as propriedades, num sistema em equilíbrio, têm valores fixos, e ao alterar o valor de uma propriedade, então o sistema muda de estado. Então, as equações de equilíbrio de fases podem ser escritas, baseada no critério da igualdade dos potenciais químicos:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \rightarrow e \rightarrow f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (i = 1,2,3 \dots, N) \quad (1)$$

Tais equações relacionam P, T e composição, em virtude do potencial químico e a fugacidade serem funções dessas variáveis.

Existem duas abordagens no ELV: ϕ - ϕ e γ - ϕ . Para o caso específico de um equilíbrio líquido-vapor multicomponente, então a equação 1 se torna:

$$f_i^v = f_i^L \quad (i = 1,2,3 \dots, N) \quad (2)$$

Sabendo que a fugacidade do componente i na fase vapor pode ser definida por:

$$f_i^v = y_i \cdot \phi_i^v \cdot P \quad (3)$$

Enquanto que, a fugacidade do componente i na fase líquida pode ser definida de duas formas:

$$f_i^l = x_i \cdot \phi_i^l \cdot P \quad (4)$$

$$f_i^l = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (5)$$

Embora o coeficiente de fugacidade da espécie i (ϕ_i) seja mais utilizado para representar a não idealidade da fase vapor, ele também pode ser utilizado para representar a não idealidade de soluções líquidas. Portanto, a abordagem de ELV utilizando ϕ - ϕ pode ser descrita pela equação 6. Os valores de ϕ_i são facilmente obtidos por equações de estado.

$$x_i \cdot \phi_i^v \cdot P = x_i \cdot \phi_i^l \cdot P \quad (6)$$

Em contrapartida, a abordagem de ELV utilizando γ - ϕ , pode ser descrita da seguinte maneira:

$$y_i \cdot \phi_i^v \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (7)$$

Como o interesse deste trabalho está ligado a problemas que podem ser tratados sob-baixas pressões, escolheu-se a abordagem γ - ϕ . Como os dados foram medidos a pressão atmosférica, considerou a fase vapor ideal e o ELV foi obtido pela seguinte expressão:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (8)$$

O cálculo de equilíbrio líquido-vapor de qualquer sistema pode ser feito com a equação 8, a partir de variáveis mensuráveis, como a temperatura e composição das fases. A pressão de saturação é função da temperatura e o coeficiente de atividade (γ_i) é função da temperatura e das composições dos componentes na fase líquida.

A pressão de vapor de uma espécie pura é calculada pela equação de Antoine, equação 9, cujas constantes usadas neste trabalho encontram-se no ANEXO B. Os coeficientes de atividade dos compostos presentes na mistura podem ser determinados através de energia livre de Gibbs em excesso, equação 10. Existem, portanto vários tipos de modelos dos quais se pode determinar o coeficiente de atividade (SMITH E VAN NESS, 2005).

$$\ln P_i^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial(G_i^{exc}/RT)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \ln \gamma_i \quad (10)$$

Como praticamente todos os trabalhos citados no capítulo anterior usaram o modelo de NRTL, que correlaciona bem o sistema etanol-água, neste trabalho também se fará uso do mesmo.

A energia de Gibbs em excesso (G^{exc}) para este modelo NRTL, em sistemas multicomponentes é dada pela equação 11.

$$\frac{G^{exc}}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \quad (11)$$

O modelo NRTL é uma equação que representa bem o comportamento da fase líquida (SANTANA, 2005) e, por isso, ele foi utilizado nesta dissertação para o cálculo do coeficiente de atividade. O cálculo do coeficiente de atividade, segundo este modelo, é representado pela equação 12, para sistemas de multicomponentes.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (12)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (13)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (14)$$

Os parâmetros binários do NRTL, α_{ij} , Δg_{ij} e Δg_{ji} , precisam ser estimados, pois não são conhecidos na literatura. Contudo, os parâmetros (α_{12} , Δg_{21} e Δg_{12}) para o sistema binário etanol (1) + água (2) foram retirados da literatura (DENG *et al.*, 2011), a fim de facilitar a estimação. Os demais parâmetros binários do NRTL para etanol (1) + [emim][Cl] (3) e água (2) + [emim][Cl] (3) não são conhecidos na literatura para a pressão atmosférica e, por isso, foram estimados utilizando o método dos mínimos quadrados não linear. A minimização feita foi obtida pela seguinte função objetivo:

$$FO = \sum_{i=1}^N (y_{i,cal} - y_{i,exp}) + \sum_{i=1}^N (T_{i,cal} - T_{i,exp}) \quad (15)$$

A temperatura e a composição da fase vapor estimadas são comparadas aos dados experimentais por intermédio do desvio da raiz média quadrática, utilizando as seguintes equações:

$$\delta_T/K = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(T_{i,calc} - T_{i,exp})^2}{N}} \quad (16)$$

$$\delta_y = \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_{i,calc} - y_{i,exp})^2 / N} \quad (17)$$

3.3. Consistência Termodinâmica

O teste de consistência termodinâmica, criado por Herington (WISNIAK, 1994) tem sido amplamente utilizado para testar a consistência de dados de equilíbrio líquido-vapor em sistemas isobáricos. O teste de Herington está em conformidade com a equação de Gibbs-Duhem, tem uma implementação simples como vantagem de uso e pode ser descrito pelas seguintes equações.

$$D = 100 \times \frac{\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \cdot dx_1}{\int_0^1 |\ln(\gamma_1/\gamma_2)| \cdot dx_1} \quad (18)$$

$$J = 150 \times \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}} \quad (19)$$

A T_{max} e T_{min} são medidas experimentais das temperaturas de bolha máxima e mínima para o sistema, respectivamente; e γ_i , foi calculado segundo a equação (8). Segundo Herington, $|D-J| < 10$ a condição para que os dados experimentais sejam considerados consistentes termodinamicamente (WISNIAK, 1994).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados bem como a forma como foram medidos os dados de ELV experimental para o sistema ternário etanol (1) + água (2) + 1-etil-3-metil-imidazólio cloreto (3). O procedimento experimental e o aparato experimental utilizado também são apresentados. A recuperação e reutilização do líquido iônico, tal como a determinação do LI puro e recuperado, também são discutidos.

4.1 Materiais

Foram utilizadas soluções de etanol-água nas frações molares de 0,2 a 0,99 em etanol e a fração mássica do líquido iônico 1-etil-3-metil-imidazólio cloreto variou em 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% e 60%.

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 5, assim como sua origem e pureza.

Tabela 5 - Origem e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Origem	Pureza
Etanol (EtOH) (1)	ISOFAR Market	99,8%
Água (H ₂ O) (2)	Destilada	100%
[emim][Cl] (3)	Sigma-Aldrich	98%

4.2 Procedimento experimental

Para a obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor foi utilizado um ebulliômetro semelhante ao de Othmer (Figura 6 e 7), a pressão atmosférica constante, com refluxo total, feito de vidro borossilicato, com dois condensadores e capacidade de 300 mL. Este ebulliômetro foi projetado, no próprio laboratório, com base em outras literaturas, e testado em outros sistemas estudados anteriormente (benzeno-tolueno, benzeno-heptano, etanol-água-glicerol (Souza *et al.*, 2013). A eficiência deste ebulliômetro foi comprovada com o estudo de Souza *et al.* (2013) para o estudo do sistema ternário etanol-água-glicerina.

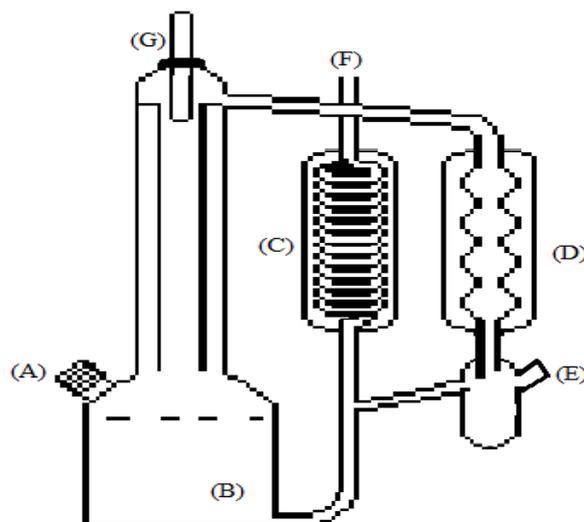


Figura 6 - Representação esquemática do ebuliômetro, com (A) medição de temperatura da fase líquida, (B) célula de equilíbrio, (C) condensador secundário, (D) condensador primário, (E) saída para amostragem da fase vapor, (F) saída para o ar atmosférico, (G) medição de temperatura da fase vapor. (Adaptado de Souza *et al.*, 2013).



Figura 7 – Ebuliômetro utilizado para as medidas experimentais.

O procedimento experimental inicia-se com a alimentação do etanol, [emim][Cl] e da água destilada, de acordo com a proporção indicada pelas concentrações estudadas.

Pequenas esferas de vidro e agitador magnético foram postas junto com a solução, a fim de homogeneizar a ebulição. Após o início da circulação de água pelos condensadores do ebulliômetro, o aquecimento do sistema é iniciado pela placa de aquecimento, visto que o ebulliômetro é revestido com material isolante para evitar a perda de calor. A temperatura do ponto de bolha foi monitorada em intervalos de 10 minutos, com um termopar ($\pm 0,01$ °C), e após a mesma permanecer constante durante 30 minutos, admite-se que o equilíbrio foi estabelecido. A partir desse momento, amostras da fase vapor são coletadas e determinadas em um densímetro digital (Gehaka, DSL 920). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.3 Análise experimental

A concentração das amostras oriundas do equilíbrio líquido-vapor foi determinada por meio de um densímetro digital, que utiliza o método gravimétrico para a medição, o princípio do empuxo e apresenta erro experimental de 10^{-5} g/cm³. De posse da massa específica das amostras, a concentração das mesmas foi obtida através de uma curva de calibração (Figura 8) que descreve a variação da massa específica por toda a faixa de concentração do sistema etanol-água.

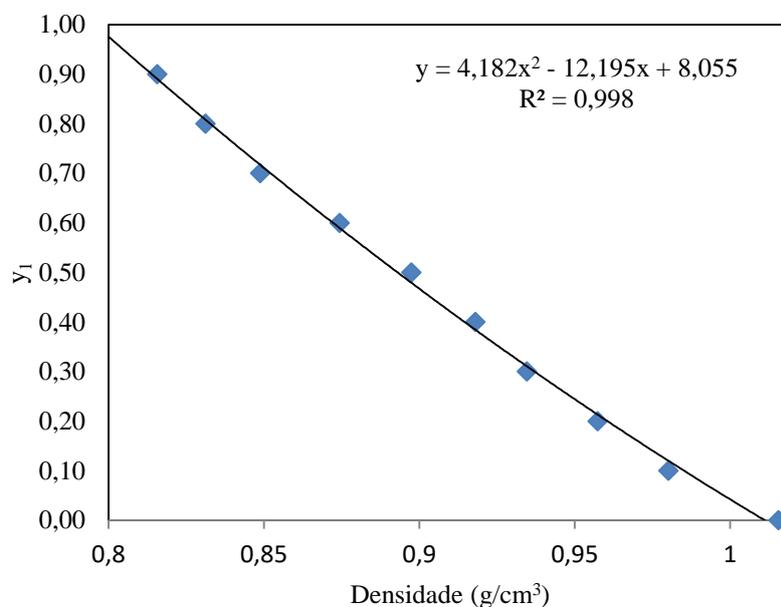


Figura 8 - Curva de calibração do densímetro para diferentes composições da solução etanol(1)-água(2).

Esta curva de calibração foi construída anteriormente com a mistura de etanol-água com composições molares conhecidas e utilizada no trabalho de Souza *et al.*(2013) e nos demais gerados pelo mesmo grupo de pesquisa.

4.4 Recuperação do líquido iônico

Após a utilização do líquido iônico no experimento, este foi recuperado fazendo-se uso do seguinte procedimento: a solução contendo água + etanol + [emim][Cl] foi colocada em um recipiente e foi deixada na estufa por cerca de uma hora e meia, à temperatura de 200 °C. Após, a mesma foi deixada no dessecador durante alguns dias, para que o líquido iônico fosse novamente reutilizado.

O [emim][Cl] recuperado foi determinado em RMN para verificar se houve ou não alteração na estrutura química do líquido iônico.

4.5 Análise do Líquido iônico recuperado

O [emim][Cl] puro e o recuperado, Figura 9, foram analisados em RMN Brucker AVANCE-400 MHz para verificar se houve ou não alteração na estrutura química do líquido iônico. As análises de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H) e Carbono (^{13}C) dos LI's foram feitas com o solvente DMSO-D₆, e comparadas às análises do líquido iônico puro e do recuperado.

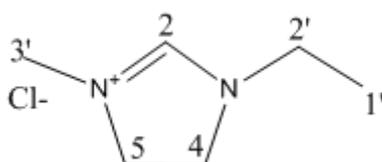


Figura 9- Estrutura química do [emim][Cl] puro e recuperado.

A Figura C1, no ANEXO C, mostra o RMN ^1H do [emim][Cl] puro. O [emim][Cl] é muito sensível a presença da água e o solvente (DMSO-D₆) utilizado para a determinação contém água. Por conta disto, um pico extra referente à água é observado no RMN ^1H . O motivo dos sinais de RMN ^1H puro ficarem acoplados é devido à ressonância causada pelas duplas conjugadas e o par de elétrons livres do nitrogênio. Conseqüentemente, a presença da água implica em ligações de hidrogênio;

com este par de elétrons livres de nitrogênio e o hidrogênio da água, pode-se observar por meio dos sinais que se trata dos prótons da estrutura química original. Para confirmar se o componente químico determinado trata-se mesmo do [emim][Cl], o espectro de RMN ^{13}C foi feito e encontra-se na Figura C2 (ANEXO C). Os sinais de carbono no espectro são referentes aos carbonos presentes no líquido iônico.

As Figuras C3 e C4 (ANEXO C) mostram como é o espectro de RMN ^1H do líquido iônico recuperado pela primeira e quarta vez, respectivamente, devido à presença da água provocar interações intermoleculares, do tipo ligações de hidrogênio, entre o líquido iônico e a água. Por isso, são observados os deslocamentos químicos com valores diferentes do líquido iônico puro. O espectro mostra a presença de impurezas devido à recuperação do líquido iônico; esta impureza trata-se do etanol, que também influencia de forma branda nos deslocamentos químicos pelas interações intermoleculares que podem formar. A presença do etanol no LI recuperado fez com que o pico da água sofresse um deslocamento.

As Figuras C5 e C6 (ANEXO C) mostram como é o espectro de RMN ^{13}C , pois por intermédio deste pode-se confirmar que se trata da estrutura do [emim][Cl]. Logo, estas análises mostraram que não houve alteração nas características físicas e químicas do [emim][Cl], sendo observados os mesmos picos característicos do LI “in natura”, apesar da presença do etanol na amostra recuperada.

As Tabelas 6, 7 e 8 são referentes aos picos de δH (ppm), no RMN ^1H , e δC (ppm), no RMN ^{13}C para o líquido iônico puro comparado com o de Tsanas *et al.* (2014), recuperado pela primeira vez e recuperado pela quarta vez, respectivamente.

A Tabela 6 mostra que os deslocamentos químicos característicos do líquido iônico puro, encontrados neste trabalho, são bem próximos aos deslocamentos químicos encontrados por Tsanas *et al.* (2014) em seu trabalho. Devido a inexistência da análise de RMN para o [emim][Cl] na literatura, foi decidido comparar os resultados com outro LI, [emim][Br] (Tsanas *et al.*, 2014). Isto é possível porque o RMN faz a análise apenas dos íons de hidrogênio e carbono presente no componente.

As Tabelas 7 e 8 mostram que os deslocamentos químicos característicos do líquido iônico permanecem bem próximos para o [emim][Cl] puro e os recuperados, indicando que não houve alteração na estrutura química no líquido iônico, ou seja, ele se manteve o mesmo, aplicando as condições químicas e físicas da recuperação.

Tabela 6 - Picos referentes ao δH (ppm) e δC (ppm) para o líquido iônico puro, à 400 MHz. Picos encontrados na literatura para [emim]⁺ puro, à 300 MHz (Tsanas *et al.*, 2014).

	Neste trabalho		Tansas <i>et al.</i> (2014)	
	δH (ppm)	δC (ppm)	δH (ppm)	δC (ppm)
CH ₃				
2'	1,36	15,8	1,59	15,81
3'	3,90	36,26	4,10	36,90
CH ₂				
1'	4,24	44,54	4,40	45,50
CH				
2	9,74	136,96	10,37	137,46
4	8,04	122,50	7,51	121,90
5	7,92	123,96	7,51	123,70

Tabela 7 - Picos referentes ao δH (ppm) e δC (ppm) para o líquido iônico recuperado pela primeira vez.

	δH (ppm)	δC (ppm)
CH ₃		
2'	1,33	15,76
3'	3,95	36,27
CH ₂		
1'	4,24	44,57
CH		
2	9,63	136,79
4	8,02	122,42
5	7,89	123,89
Etanol		
1	3,30	56,28
2	0,90	18,78

Tabela 8 - Picos referentes ao δH (ppm) e δC (ppm) para o líquido iônico recuperado pela quarta vez.

	δH (ppm)	δC (ppm)
CH ₃		
2'	1,32	15,72
3'	3,91	36,23
CH ₂		
1'	4,25	44,52
CH		
2	9,67	136,78
4	8,06	122,42
5	7,93	123,84
Etanol		
1	3,29	56,23
2	0,89	18,74

Entretanto, a recuperação traz duas impurezas, o etanol e a água, como se pode observar nos picos dos espectros de RMN ¹H e ¹³C. Contudo, essas impurezas não afetam na estrutura e nem na atuação do líquido iônico, como agente de separação, nas soluções de etanol-água preparadas, podendo concretizar esta afirmação nos resultados e discussões que serão apresentados.

4.6 Análise das incertezas e suas propagações

O levantamento da propagação de incertezas dos dados experimentais de densidade, temperatura e composição de etanol na fase vapor, encontra-se no ANEXO D. A incerteza da composição de etanol na fase vapor trata-se da incerteza combinada, visto que esta é obtida a partir de outros valores de incerteza. O cálculo das incertezas foi retirado do trabalho de Baratto *et al.* (2008).

A Tabela G mostra a incerteza-padrão da massa específica ($u(d_i)$) e da temperatura ($u(t_i)$), e também a incerteza combinada de composição na fase vapor ($u_c(d_i)$) medidos para cada fração mássica de líquido iônico utilizada. Observa-se no ANEXO D que a incerteza da massa específica está na faixa de $8,5 \cdot 10^{-5}$ a $1,192 \cdot 10^{-3}$, já a composição de

vapor está na faixa de $2,9 \cdot 10^{-3}$ a $3,24 \cdot 10^{-2}$ e a incerteza da temperatura se encontra no intervalo de $6 \cdot 10^{-4}$ a $2,86 \cdot 10^{-2}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta os resultados encontrados neste trabalho, bem como as discussões a respeito dos mesmos. A discussão deste capítulo é sobre a influência que o [emim][Cl], como terceiro componente, pode causar no equilíbrio líquido-vapor, nos coeficientes de atividade e na volatilidade relativa. Os dados de ELV experimentais foram correlacionados utilizando o modelo de NRTL. A consistência termodinâmica dos dados de ELV experimental para este sistema ternário também é avaliada neste capítulo.

5.3. Dados de equilíbrio líquido-vapor experimental

A média das triplicatas dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol (1) + água (2) + [emim][Cl] (3), à 101,31 kPa, e a avaliação da consistência termodinâmica podem ser encontrados nas Tabelas 9 e 10. Os dados foram medidos para diferentes frações mássicas de líquido iônico ($w_3=0,05$ a $0,60$), variando a fração molar do etanol na fase líquida, x'_1 , de $0,20$ a $0,99$, em base livre de líquido iônico. O coeficiente de atividade do etanol (γ_1) e da água (γ_2) e a volatilidade relativa do etanol em água (α_{12}) são apresentados. A volatilidade relativa foi calculada segundo a equação 20.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x'_1}{y_2/x'_2} \quad (20)$$

Os dados experimentais ainda passaram por uma avaliação acerca de consistência termodinâmica. Os resultados deste teste para o sistema ternário estudado estão nas Tabelas 9 e 10, e observa-se que todos deram inferiores a 10, concluindo que os dados experimentais são consistentes termodinamicamente e, por isso, pode-se seguir com as análises dos resultados.

Tabela 9 - Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema etanol+água+[emim][Cl], à P=101,31 kPa, para $w_3=0,05, 0,10, 0,20$ e $0,30$.

x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}	D-J	x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}	D-J
$w_3=0,05$							$w_3=0,20$						
0,20	0,6448	355,08	2,78	0,88	7,26		0,20	0,7012	354,51	3,10	0,76	9,39	
0,40	0,7377	353,15	1,72	0,93	4,21		0,40	0,7444	352,77	1,76	0,92	4,37	
0,60	0,7495	352,16	1,21	1,39	1,99		0,60	0,7405	351,85	1,21	1,46	1,90	
0,80	0,8440	351,52	1,05	1,78	1,35	2,54	0,80	0,8755	351,46	1,09	1,42	1,76	5,13
0,90	0,8621	351,55	0,95	3,14	0,69		0,90	0,9171	351,37	1,02	1,90	1,23	
0,95	0,9108	351,50	0,95	4,07	0,54		0,95	0,9596	351,48	1,00	1,85	1,25	
0,99	0,9558	351,36	0,96	10,15	0,22		0,99	0,9953	351,37	1,00	1,08	2,13	
$w_3=0,10$							$w_3=0,30$						
0,20	0,6490	355,14	2,80	0,86	7,39		0,20	0,7248	354,06	3,26	0,71	10,54	
0,40	0,7261	352,88	1,71	0,99	3,98		0,40	0,7770	353,04	1,82	0,80	5,23	
0,60	0,7631	352,10	1,23	1,32	2,15		0,60	0,8110	351,9	1,32	1,06	2,86	
0,80	0,8363	351,47	1,04	1,87	1,28	0,04	0,80	0,8898	351,57	1,10	1,25	2,02	5,89
0,90	0,8540	351,36	0,95	3,35	0,65		0,90	0,9059	351,51	1,00	2,15	1,07	
0,95	0,9277	351,50	0,97	3,30	0,68		0,95	0,9611	351,52	1,00	1,77	1,30	
0,99	0,9626	351,38	0,97	8,58	0,26		0,99	0,9962	351,32	1,01	0,88	2,62	

Tabela 10 - Dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema etanol+água+[emim][Cl], à P=101,31 kPa, para $w_3=0,40$, 0,50 e 0,60.

x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}	D-J	x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}	D-J
$w_3=0,40$							$w_3=0,60$						
0,20	0,7245	354,93	3,15	0,68	10,52		0,20	0,7431	355,48	3,16	0,62	11,57	
0,40	0,7575	352,78	1,79	0,88	4,69		0,40	0,7780	352,38	1,87	0,82	5,26	
0,60	0,8164	352,05	1,32	1,02	2,96		0,60	0,8377	352,35	1,34	0,89	3,44	
0,80	0,9149	351,56	1,13	0,97	2,69	3,80	0,80	0,9246	351,91	1,13	0,85	3,07	3,61
0,90	0,9398	351,62	1,03	1,37	1,73		0,90	0,9260	351,59	1,02	1,68	1,39	
0,95	0,9532	351,81	1	2,13	1,07		0,95	0,9772	351,71	1,01	1,03	2,26	
0,99	0,9967	351,28	1,01	0,76	3,05		0,99	0,9960	351,29	1,01	0,92	2,52	
$w_3=0,50$													
0,20	0,7306	354,29	3,25	0,67	10,85								
0,40	0,7858	353,14	1,83	0,76	5,5								
0,60	0,8379	351,91	1,37	0,91	3,45								
0,80	0,9142	351,74	1,12	0,97	2,66	6,69							
0,90	0,9277	351,63	1,02	1,64	1,43								
0,95	0,9738	351,74	1,01	1,18	1,96								
0,99	0,9943	351,36	1,00	1,32	1,75								

A Figura 10 mostra os dados de equilíbrio líquido-vapor em função da fração molar de etanol na fase líquida, em base livre de LI, para todas as frações mássicas de líquido iônico avaliadas.

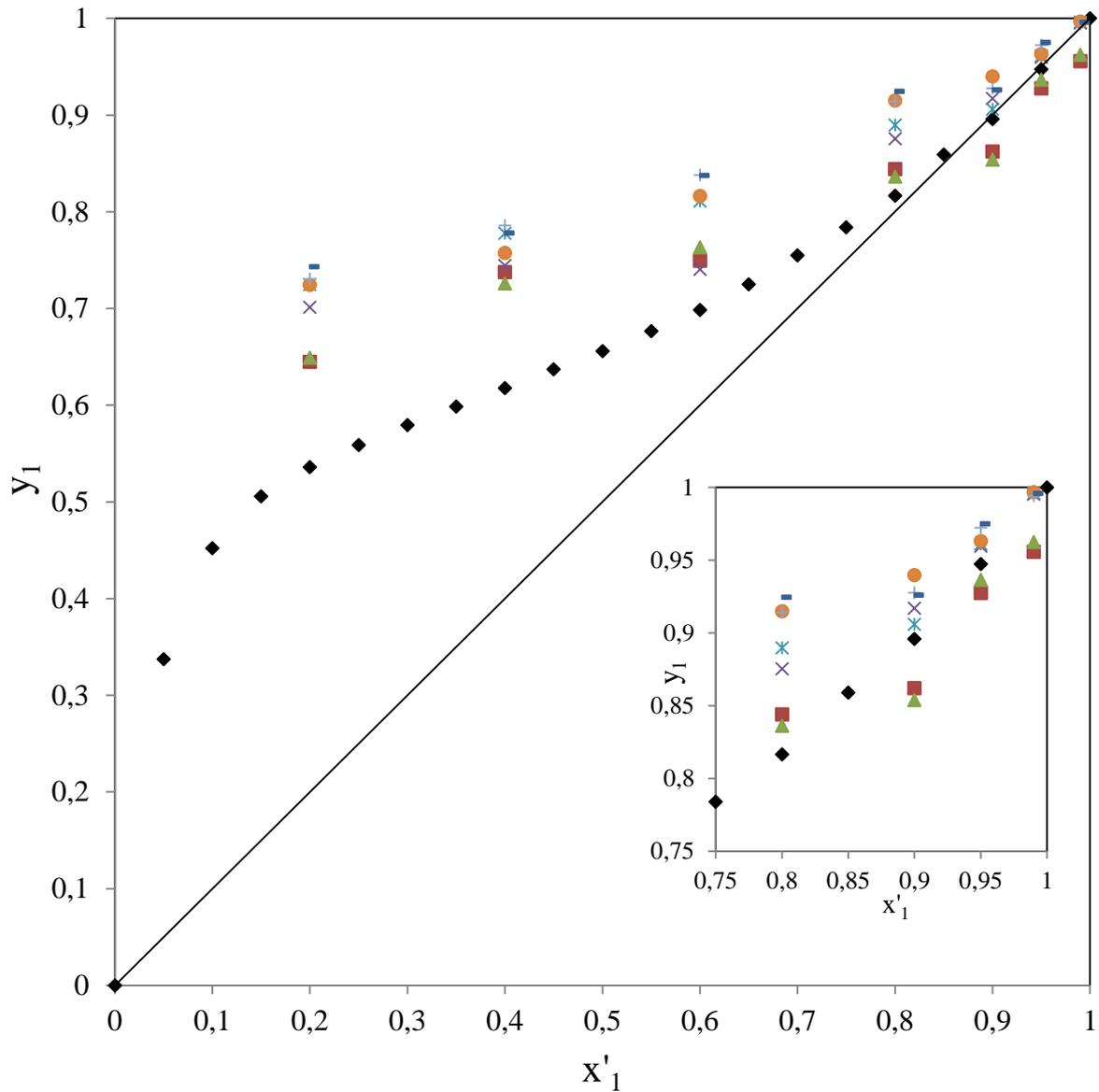


Figura 10 -Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol+água+[emim][Cl] em função de x'_1 , para todas as frações mássicas (w_3) de LI. \blacklozenge sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); \blacksquare ($w_3=0,05$); \blacktriangle ($w_3=0,10$); \times ($w_3=0,20$); $*$ ($w_3=0,30$); \bullet ($w_3=0,40$); $+$ ($w_3=0,50$) e $-$ ($w_3=0,60$).

De acordo com a Figura 10 pode-se observar, na região rica em água, que para todas as frações mássicas de líquido iônico, a composição de etanol na fase vapor

aumenta (y_1) à medida que w_3 aumenta. Na região rica em etanol, observa-se que ocorre o efeito *salting in* para as frações mássicas de líquido iônico de 0,05 e 0,10. O efeito *salting in* ocorre quando o líquido iônico não provoca uma ligação efetiva com a água a ponto de promover um bom enriquecimento do etanol na fase vapor, por isso não houve a “quebra” do azeótropo nesses casos. O efeito *salting in* foi detectado por alguns autores, porém eles observaram este efeito na região rica em água. Zhao *et al.* (2006b), Jiang *et al.* (2007) e Wang *et al.* (2007) observaram este efeito para a fração mássica de 0,50 de [mmim][DMP], [eeim][DEP] e [emim][ES], respectivamente, enquanto que Orchilles *et al.* (2010) observaram para as frações mássicas de 0,054, 0,10 e 0,215 de [emim][triflate].

A Figura 10, na região rica em etanol, mostra o efeito *salting out* provocado pelas frações mássicas de 0,20 a 0,60. Este efeito promove um bom enriquecimento do etanol na fase vapor, pois tem quantidade suficiente de líquido iônico para interagir com as moléculas de água. Estas não se ligam às moléculas de etanol e, por isso, este se vaporiza mais facilmente, provocando a quebra do azeótropo. Este efeito foi, também, observado por Zhao *et al.* (2006), Jiang *et al.* (2007), Calvar *et al.* (2009, 2010) e Geng *et al.* (2010).

As Figuras 11 e 12 apresentam as curvas de ponto de bolha e ponto de orvalho experimental, para as frações mássicas 0,05 e 0,20, respectivamente, e as demais curvas de ponto de bolha e orvalho se encontram no ANEXO E.

Observa-se um comportamento irregular da temperatura nas soluções cujas frações molares são 0,95 e 0,99. Devido à baixa quantidade de água a temperatura aumenta e decresce em 0,99. Outros autores obtiveram o mesmo comportamento (DENG *et al.*, 2011 e 2014).

O aumento da fração molar de etanol da fase líquida (x'_1) e da fase vapor (y_1) faz com que a temperatura diminua, isto ocorre devido ao aumento da quantidade de etanol em x'_1 , logo em y_1 , a temperatura tende a ficar próxima a temperatura de vapor do etanol puro, indicando que o componente que prevalece na fase vapor é o etanol.

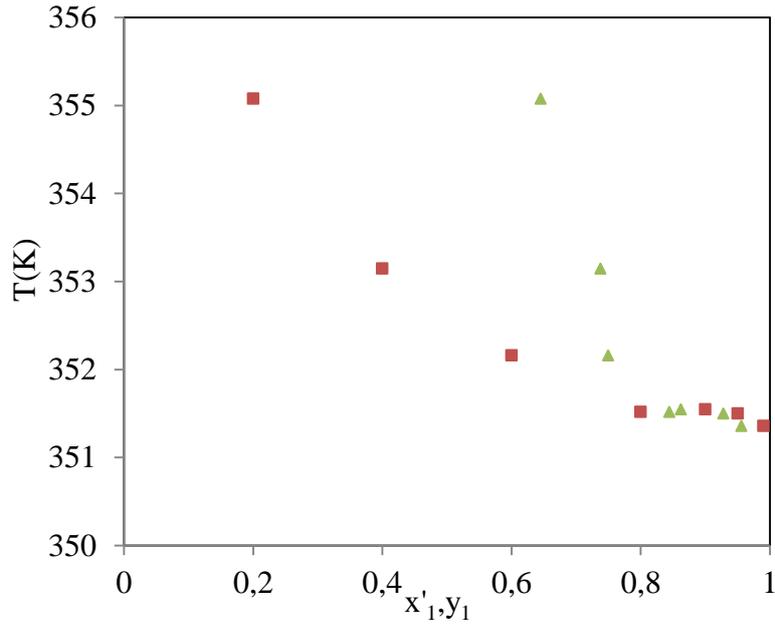


Figura 11- Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,05$.

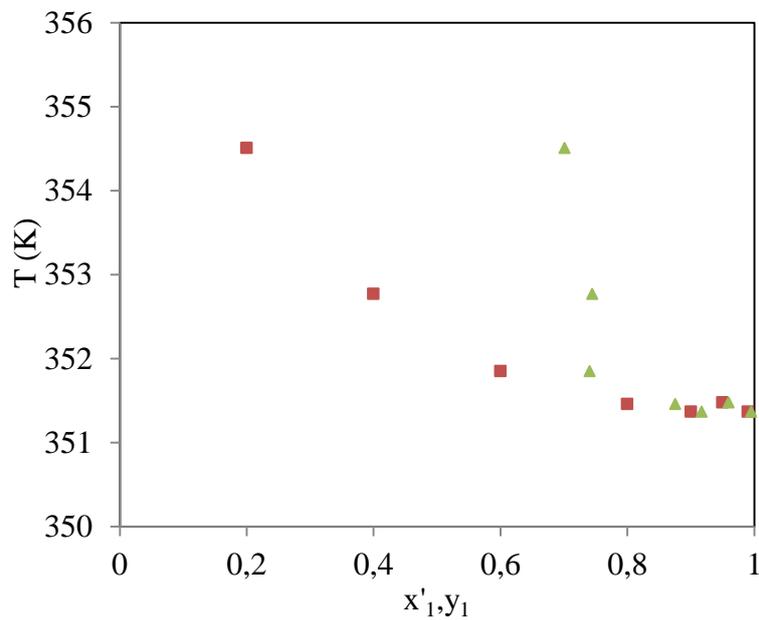


Figura 12 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,20$.

A Figura 13 exibe como o coeficiente de atividade do etanol (γ_1) se comporta frente a composição molar do etanol na fase líquida (x'_1), em base livre de líquido iônico.

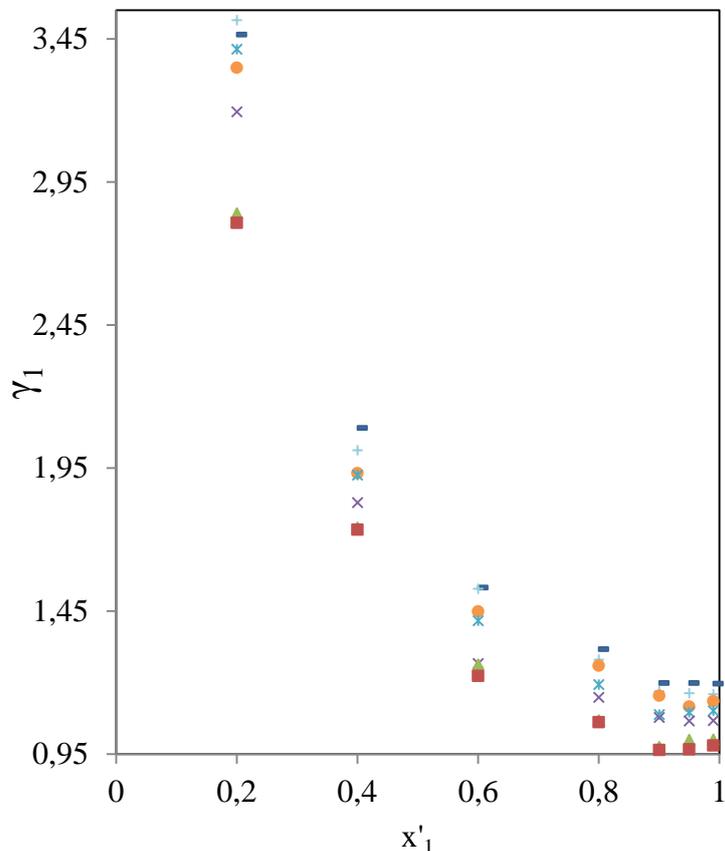


Figura 13 - Coeficientes de atividade experimental do etanol (γ_1) em função da composição molar do etanol na fase líquida, para o sistema ternário etanol(1) + água(2) + [emim][Cl](3), à pressão atmosférica. ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); × ($w_3=0,20$); * ($w_3=0,30$); ● ($w_3=0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3=0,60$).

Em primeiro lugar, pode-se notar que a maioria dos coeficientes de atividade são maiores do que a unidade, apresentando, assim, um desvio positivo da lei de Raoult. O comportamento do coeficiente de atividade do etanol frente à composição molar do etanol, observado na Figura 13, mostra que, ao aumentar a fração molar do etanol, o γ_1 diminui. Isto indica que, com o aumento de x'_1 , ocorre o aumento da interação dos íons do líquido iônico com o etanol. Este mesmo comportamento foi apresentado por outros autores (GENG *et al.*, 2010; DENG *et al.*, 2011; SHEN *et al.*, 2011b). Entretanto, Geng *et al.* (2010) discutem que a diminuição do coeficiente de atividade do etanol com o aumento de x'_1 não é favorável, pois aumenta a idealidade da solução e diminui a

capacidade do etanol em se volatilizar, devido à interação do etanol com o [emim][Cl]. Ge *et al.* (2008) já discutem que os íons [emim][Cl] tem uma forte interação tanto com etanol, quanto com a água, comprovando o motivo pela qual ocorre a diminuição de γ_1 com o aumento de x'_1 .

O aumento de w_3 provoca o aumento de γ_1 , ao contrário do que acontece com Ge *et al.* (2008), Geng *et al.* (2010) e Deng *et al.* (2011). Contudo, Geng *et al.* (2010) discutem que ao aumentar a w_3 , aumenta a não idealidade, diminui-se a interação entre o etanol e o líquido iônico, e tem-se o aumento da capacidade do etanol em volatilizar.

A Figura 14 mostra como o coeficiente de atividade da água se comporta em função da composição do etanol na fase líquida, de acordo com as frações mássicas estudadas. Conforme se observa na Figura 14, o coeficiente de atividade da água aumenta, com o aumento da fração molar do etanol, mas somente para as menores frações mássicas (0,05 e 0,10). Geng *et al.* (2010) observaram o mesmo em seu trabalho.

As menores frações mássicas (0,05 e 0,10) provocam um aumento de γ_2 , conseqüentemente um aumento da não idealidade da solução, ou seja, na região rica em etanol, os γ_2 aumentam, indicando que a interação com a água e os íons do [emim][Cl] é pequena, devido a pequena quantidade de LI presente na solução.

Para as frações mássicas de 0,20 a 0,60, o comportamento de γ_2 ocorre de maneira mais irregular. O coeficiente de atividade da água aumenta até $x'_1=0,90$ e após, diminui para $x'_1=0,95$ e 0,99. Este aumento e redução do γ_2 , na região rica em etanol, acontece devido a grande quantidade de LI presente na solução com baixa quantidade de água. Segundo Shen *et al.* (2011a), em regiões muito ricas em etanol, a baixa quantidade de água é imobilizada pelo LI, atrelada à forte afinidade eletrostática, provocando uma diminuição do γ_2 .

As maiores frações mássicas (0,40; 0,50 e 0,60) provocaram um conseqüente menor valor de γ_2 , pois aumentando a quantidade de LI, ocorre maior interação entre os íons do [emim][Cl] com a água. É válido acrescentar que a redução do γ_2 é favorável, pois aumenta a idealidade da solução, confirmada por Geng *et al.* (2010).

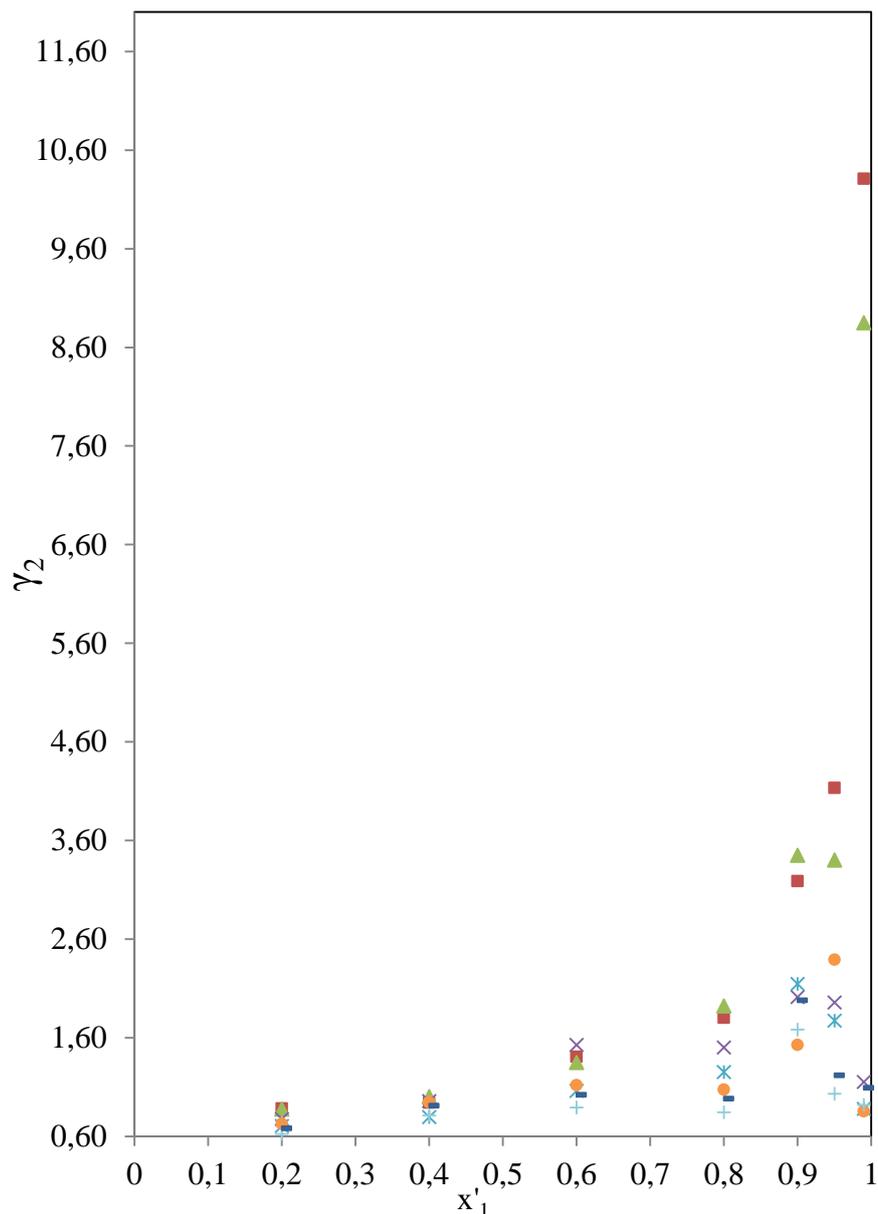


Figura 14 - Coeficientes de atividade experimental da água (γ_2) versus a fração molar do etanol na fase líquida, para o sistema ternário etanol(1) + água(2) + [emim][Cl](3), à pressão atmosférica. ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); × ($w_3=0,20$); * ($w_3=0,30$); ● ($w_3=0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3=0,60$).

O efeito da volatilidade relativa (α_{12}) em função da fração molar do etanol na fase líquida (x'_1) é mostrado pela Figura 15. A volatilidade relativa do sistema binário (etanol+água), calculado a partir dos dados de Gmehling *et al.*(1981), foi inferior a 1, cerca de 0,9, indicando ainda a presença de azeótropo. Ge *et al.* (2008) e Geng *et al.* (2010) também confirmaram isto em seus trabalhos. Os valores de α_{12} na região rica em etanol, para w_3 superiores a 0,20, ficaram superiores a 1, indicando a quebra do

azeótropo. Entretanto, para valores de w_3 inferiores a 0,10, os valores de α_{12} ficaram inferiores a 1, indicando que não foi possível quebrar o azeótropo.

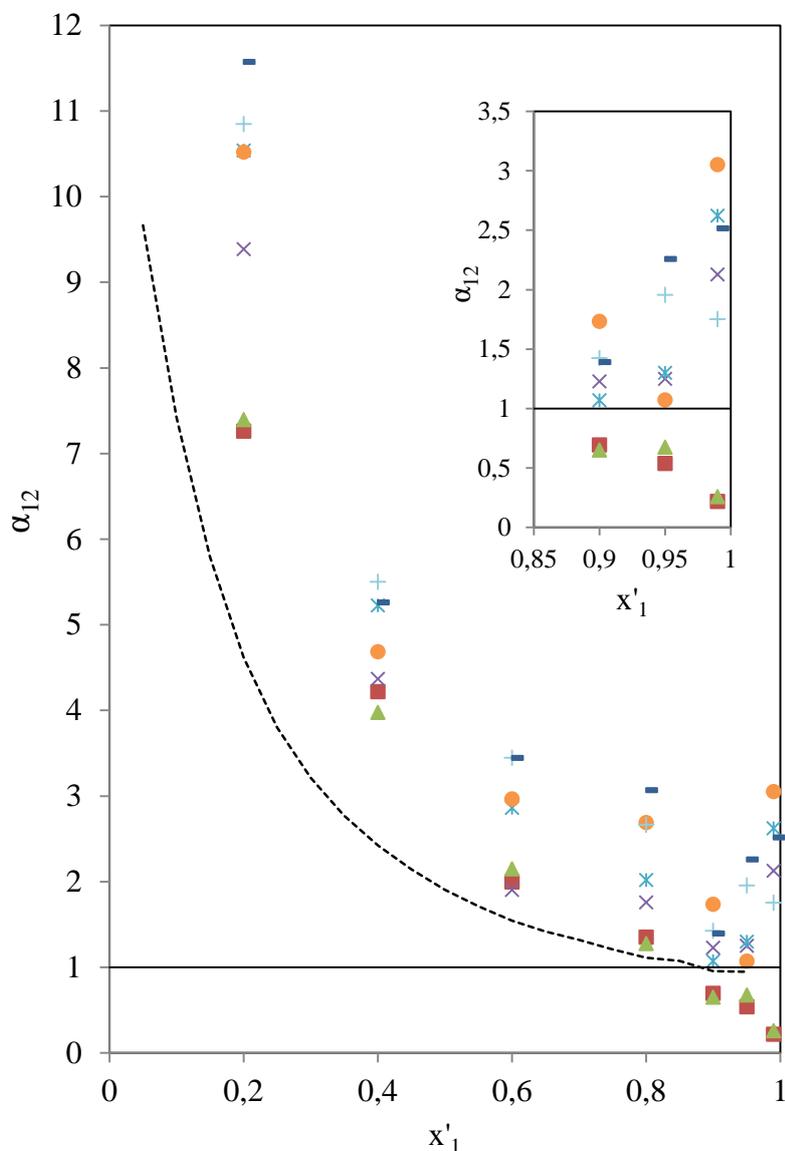


Figura 15 - Volatilidade Relativa do sistema ternário etanol (1) + água (2) + [emim][Cl], à 101,31 kPa, em função da composição de etanol na fase líquida. ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); x ($w_3=0,20$); * ($w_3=0,30$); ● ($w_3=0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3=0,60$) e ---- (GMEHLING *et al.*, 1981).

O decréscimo da α_{12} com o aumento de x'_1 ocorre devido à interação que os íons de [emim][Cl] tem com o etanol, explicado na Figura 14, cujo γ_1 diminui com o aumento de x'_1 . Geng *et al.* (2010) e Zhao *et al.* (2006a) verificaram este mesmo

comportamento para os LI's trabalhados por eles, em que a volatilidade relativa diminui nas regiões em que há alta concentração molar de etanol.

Nas regiões ricas em água, os íons $[\text{emim}]^+[\text{Cl}]^-$ são preferencialmente ligados às moléculas de água. Entretanto, com o aumento da concentração molar de etanol, os íons do $[\text{emim}][\text{Cl}]$ se ligam, também, às moléculas de etanol; com isso, a volatilidade relativa do etanol diminui. Em contrapartida, na região rica em etanol, com fração molar 0,95 (para $w_3=0,50$ e 0,60) e 0,99 (para todas as w_3), a volatilidade relativa aumenta devido a grande quantidade de etanol presente.

Zhao *et al.* (2006a), Ge *et al.* (2008), Tsanas *et al.* (2010), Geng *et al.* (2010) e Deng *et al.* (2011) observaram em seu trabalhos, usando diversos tipos de líquidos iônicos, que ao aumentar a fração mássica dos LI's, na região rica em etanol, a volatilidade relativa também aumentava. Zhao *et al.* (2006a) tentaram explicar este comportamento, com base no fato do LI ser considerado um sal fundido, e seu efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor ser atribuído à afinidade entre os íons. Ainda, os íons do líquido iônico tem mais forte atração pelos íons da água do que pelo do etanol, devido a maior polaridade da água, que leva a uma solvatação preferencial de íons e o aumento da volatilidade relativa do etanol.

Ge *et al.* (2008) estudaram como a fração mássica de $[\text{emim}][\text{Cl}]$ afeta na volatilidade relativa, para a composição molar de 0,95, e verificaram que o aumento da w_3 aumenta a α_{12} . Neste trabalho, observou-se o efeito da fração mássica de $[\text{emim}][\text{Cl}]$ na α_{12} é mais complexo. Observa-se que na região rica em etanol, ocorre um *crossover* entre as curvas das frações mássicas de LI variando de 0,20 a 0,40 e a curva das frações mássicas de LI de 0,5 e 0,6. Isto acontece devido à grande quantidade de líquido iônico e a baixa quantidade de água, que leva a saturação do LI no sistema, pois o $[\text{emim}][\text{Cl}]$ além de se ligar a água tende a se ligar também ao etanol, impedindo que parte deste seja volatilizado. Ge *et al.* (2008) estudaram o efeito dos íons $[\text{emim}][\text{Cl}]$ e relataram que tanto com o cátion (emim^+) quanto o ânion (Cl^-) interagem muito bem com água e com o etanol.

5.4. Modelagem Termodinâmica

Os parâmetros do NRTL obtidos com na modelagem termodinâmica e o δT e δy , que são a raiz média quadrática da temperatura e da composição da fase vapor, respectivamente, estão dispostos no ANEXO F. A Tabela F mostra os parâmetros do

modelo NRTL obtidos para diferentes frações mássicas e composição molar. O intervalo de x'_1 , entre 0,2 e 0,4, para todas as w_3 apresentaram um único valor de parâmetro NRTL. Foi observado que, para o intervalo de x'_1 entre 0,6 e 0,99, os parâmetros do modelo NRTL obtidos na estimação variaram para cada valor de w_3 .

Os resultados do desvio quadrático médio, abaixo de 0,147 K e 0,049, no intervalo de x'_1 de 0,6 a 0,99, e 0,4 K e 0,063, no intervalo de x'_1 de 0,20 a 0,40, mostram que o modelo de NRTL correlacionam bem os dados de equilíbrio.

Alguns autores obtiveram desvio quadrático médio, de δ_T e δ_y , na mesma ordem de grandeza do obtido neste trabalho para sistemas ternários de etanol+água+LI, com LI's diferentes deste trabalho (Calvar *et al.*; 2006, 2007, 2008 e 2009). Os desvios relativos obtidos neste trabalho foram maiores para a região rica em água.

As Figuras 16, 17 e 18 mostram, para cada fração mássica estudada, a composição dos dados experimentais e calculados. Observa-se que os valores de y_1 calculados foram mais bem estimados para os altos valores de w_3 e foram superiores aos experimentais.

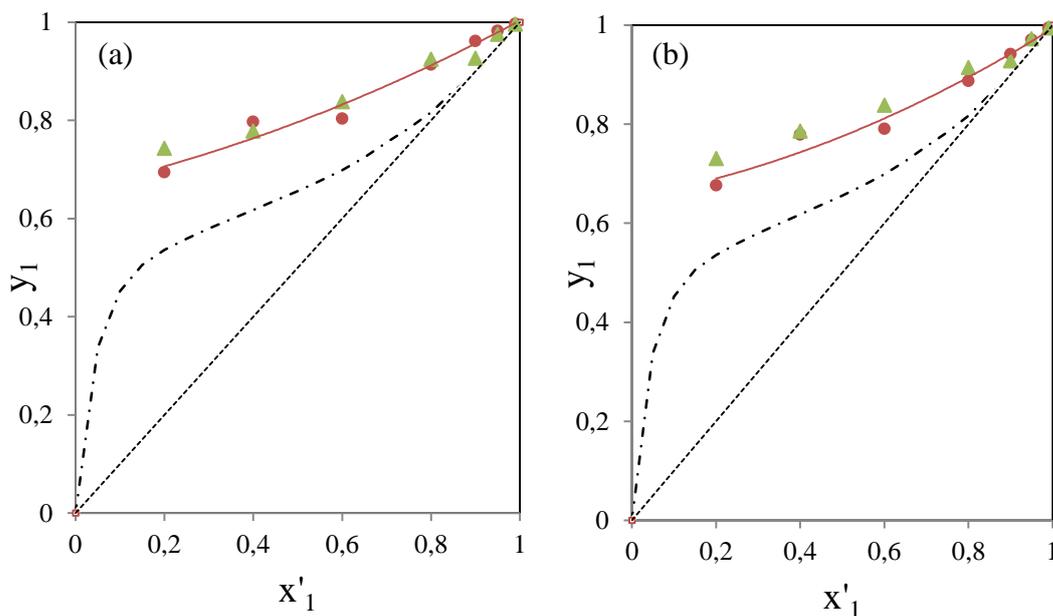


Figura 16 – Curvas de ELV experimentais e calculadas (a) $w_3=0,60$; (b) $w_3=0,50$.

▲ (dados ELV experimentais) e ● (dados de ELV calculados por NRTL), ----- ($y_1=x'_1$), — (NRTL), - - - - (Sistema binário etanol+água).

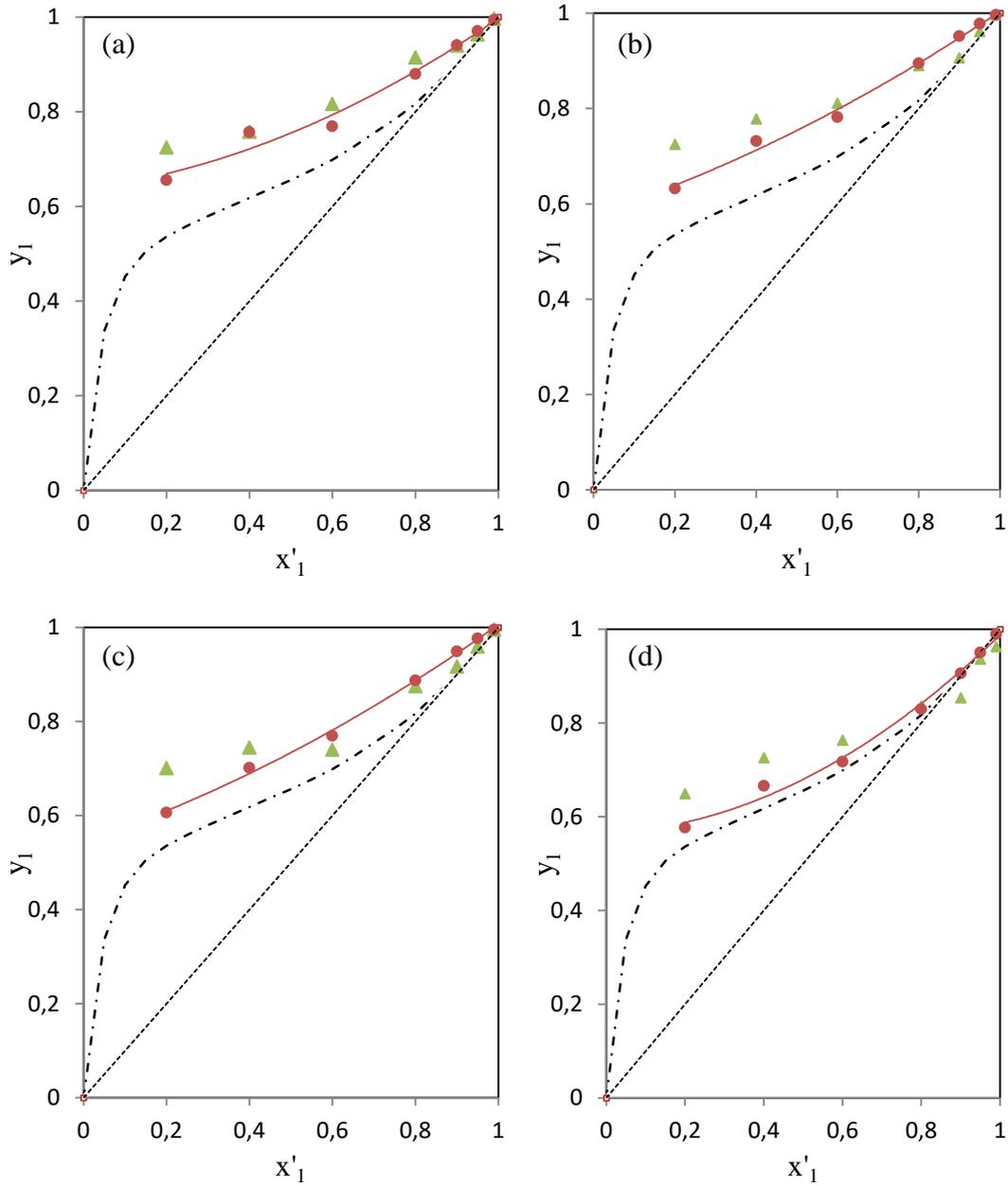


Figura 17 – Curvas de ELV experimentais e calculadas (a) $w_3=0,40$; (b) $w_3=0,30$; (c) $w_3=0,20$; (d) $w_3=0,10$. \blacktriangle (dados ELV experimentais) e \bullet (dados de ELV calculados por NRTL), ----- ($y_1=x'_1$), — (NRTL), - - - - (Sistema binário etanol+água).

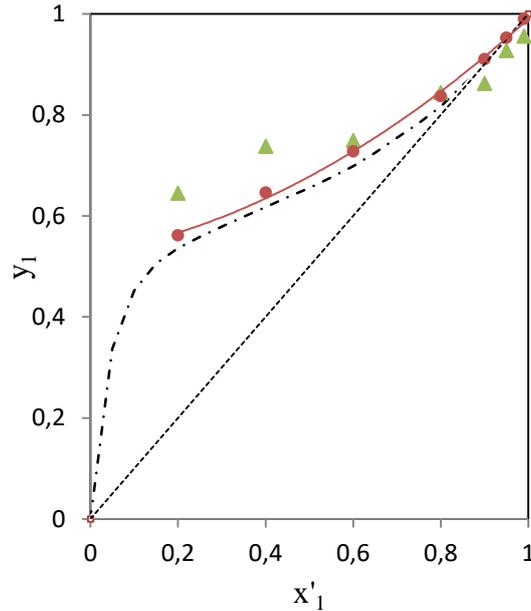


Figura 18 - Curvas de ELV experimentais e calculadas para $w_3=0,05$. \blacktriangle (dados ELV experimentais) e \bullet (dados de ELV calculados por NRTL), ----- ($y_1=x'_1$), — (NRTL), - - - - (Sistema binário etanol+água).

Os dados de ELV calculados correlacionam com os experimentais, apesar de serem maiores. Para as frações mássicas de 0,05 e 0,10, a presença do azeótropo ainda pode ser vista nas Figuras 17d e 18, enquanto que para as demais frações fica clara a quebra do mesmo (Figuras 16 e 17). Mais ainda, observam-se nos dados calculados os fenômenos do *salting in* e *salting out* explicados anteriormente.

A Figura 19 mostra como o coeficiente de atividade do etanol (γ_1) experimental e calculado por meio do modelo NRTL, se comportam frente a composição da fase líquida (x'_1). Pode-se observar, por esta Figura 19, que conforme, aumenta a fração mássica de LI, o γ_1 aumenta. Este comportamento é desejável, segundo Geng *et al.* (2010), pois aprimora o aumento da volatilidade relativa.

O aumento de x'_1 faz com que o coeficiente de atividade do etanol diminua. Isto é observado em alguns trabalhos contendo líquidos iônicos (DENG *et al.*, 2011; GENG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2006). Ge *et al.* (2008) explicam que o decréscimo do γ_1 na região rica em etanol acontece devido a interação iônica que os íons do [emim][Cl] tem com o etanol. Esta diminuição não é favorável para a volatilidade relativa e, com isso, a volatilidade relativa também diminui, conforme foi discutido e visto no tópico anterior.

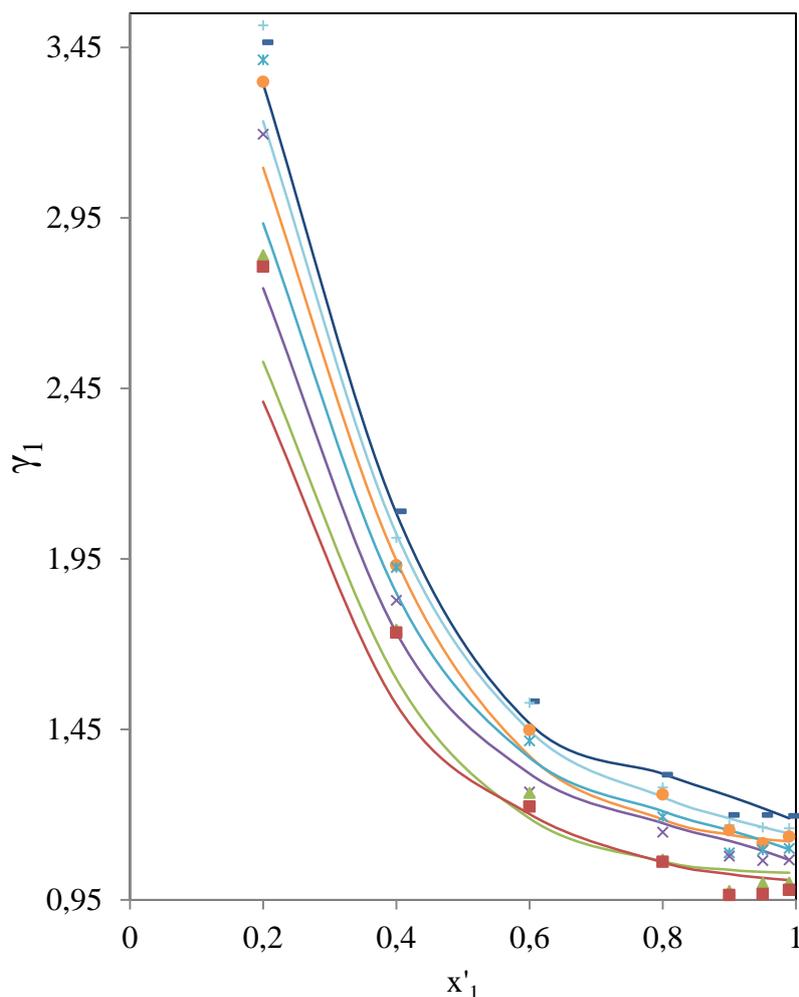


Figura 19 - Coeficiente de atividade do etanol (γ_1) em função da composição molar do etanol na fase líquida (x'_1). ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); × ($w_3=0,20$); * ($w_3=0,30$); ● ($w_3=0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3=0,60$). — (modelo NRTL).

A Figura 20 relata como a energia de Gibbs em excesso varia em função da composição de etanol na fase líquida (x'_1), em base livre de líquido iônico.

A energia de Gibbs em excesso (G^{exc}) é de particular interesse para a termodinâmica de soluções; com ela é possível calcular o desvio do comportamento de solução ideal. A Figura 20a representa o comportamento de G^{exc} para as frações mássicas de 0,60, 0,50, 0,40, 0,10 e 0,05, e a Figura 20b para w_3 igual a 0,30 e 0,20.

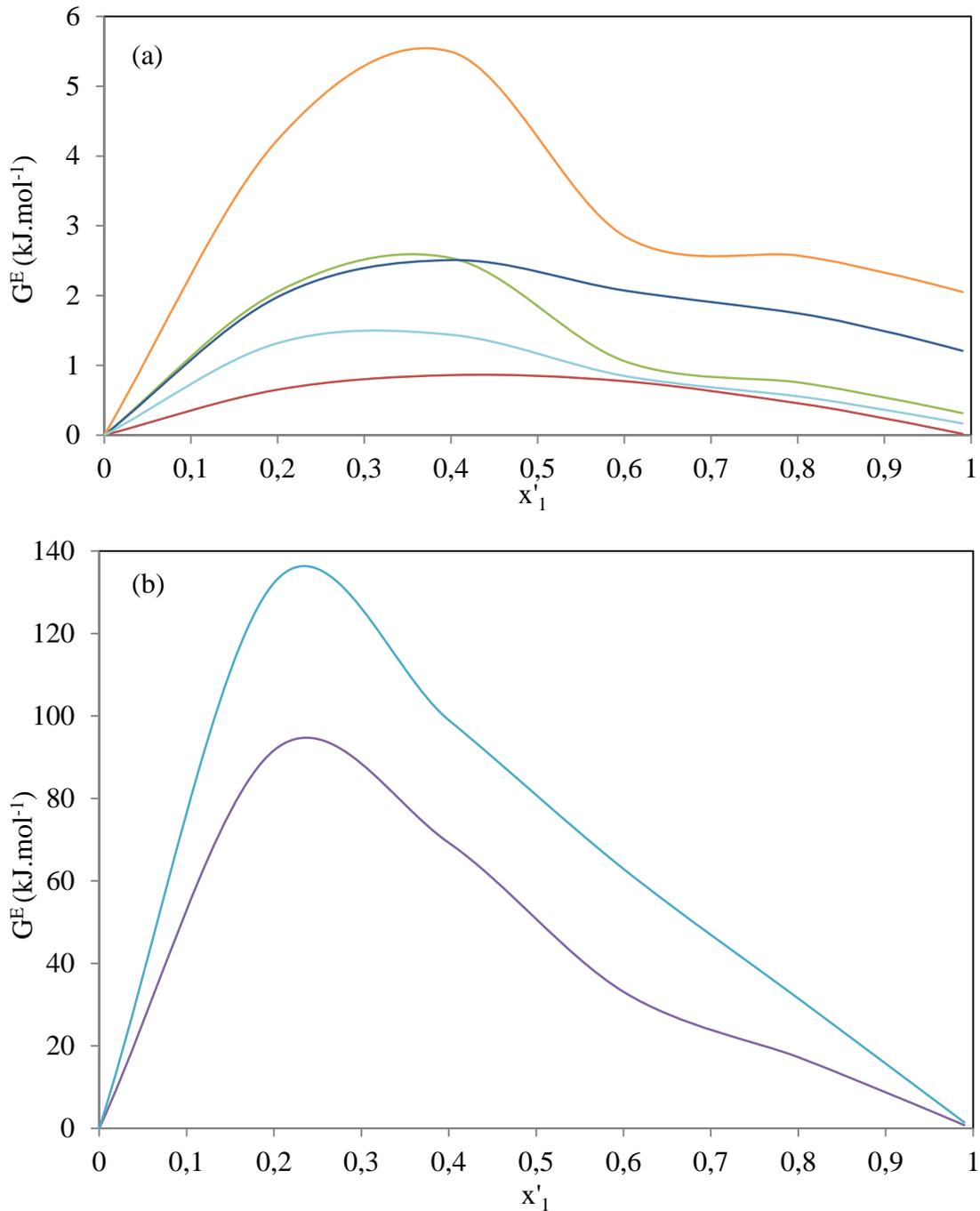


Figura 20 - Energia Livre de Gibbs em excesso calculada por NRTL para o sistema binário etanol+água em função da fração molar de etanol na fase líquida, em base livre de LI. (a) ■ ($w_3=0,05$); ▲ ($w_3=0,10$); ● ($w_3= 0,40$); + ($w_3=0,50$) e - ($w_3= 0,60$). (b) * ($w_3=0,30$); x ($w_3=0,20$).

Os valores da G^{exc} foram positivos para o sistema estudado. Quanto maior for o valor de G^{exc} , mais não ideal é a solução, visto que a energia livre de Gibbs em excesso é a diferença entre a variação da energia de Gibbs molar da mistura da solução real e da

mesma solução, assumindo o comportamento ideal. No caso de uma solução real, se a G^{exc} for positiva, é possível que a solução se torne instável, devido à energia de interação entre as moléculas na solução (SIQUEIRA, 2005).

Outros sistemas com LI também obtiveram desvio positivo para G^{exc} (VATAŠČIN *et al.*, 2015 e CHEN *et al.*, 2015). Chen *et al.* (2015) explicam que estes desvios positivos são devido à interação entre íons de LI e água que formam ponte de hidrogênio. Os desvios positivos de G^{exc} , explicam Maciel (1985) e Araújo (1990), constituem valores de coeficientes de atividade maiores que a unidade. Isto significa que as forças intermoleculares dos componentes diminuem quando formam a solução, ou seja, são menores do que quando os componentes estão puros e, como consequência, a volatilidade de cada componente aumenta.

Pela Figura 20b conclui-se que o maior valor de G^{exc} (kJ/mol) foi encontrado para as soluções com 0,30 de LI. Esse dado afirma o fato do mesmo estar saturado em solução.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir dos dados experimentais de ELV obtidos para o sistema ternário etanol+água+[emim][Cl], observa-se que houve um aumento da fração molar de etanol na fase vapor para todas as frações mássicas a partir de 0,20 de [emim][Cl]. Conclui-se que o aumento da fração mássica de LI, melhora a volatilidade do etanol, comprovando que o líquido iônico utilizado é capaz de quebrar o azeótropo formado pela mistura etanol-água, possibilitando a obtenção de etanol desidratado.

O *salting in* ocorreu com as frações mássicas de 0,05 e 0,10 e o *salting out* ocorreu para as frações mássicas a partir de 0,20, na região rica em etanol. A volatilidade relativa diminui conforme aumenta a fração molar de etanol, devido a forte interação que o [emim][Cl] tem com o etanol, comprovada pelo coeficiente de atividade do etanol. Contudo, o [emim][Cl] também tem forte interação com a água compensando assim o efeito da volatilidade relativa, e fazendo com que esta fique superior a 1, para as frações mássicas a partir de 0,20.

A energia livre de Gibbs em excesso foi maior para o sistema ternário com fração mássica de 0,30 e este, portanto, foi o sistema mais não ideal. Como os dados experimentais foram consistentes termodinamicamente, os mesmos foram modelados usando o modelo de NRTL, que correlacionou bem os dados de ELV experimentais, como um modelo de efeito local, visto que não abrangeu todos os dados, como uma estimativa global. A melhor correlação foi para a temperatura, sendo que as frações molares de etanol na fase vapor foram superiores às experimentalmente.

Além disso, o resultado da análise RMN mostrou que o LI pode ser reutilizado com a mesma eficiência, garantindo a durabilidade do solvente.

Diante dos resultados experimentais obtidos, sugere-se a aplicação do LI na coluna de destilação recheada, presente no laboratório, na concentração de 0,20, para comprovar a quebra do azeótropo e obtenção do etanol anidro.

Outra sugestão é medir dados de ELV com outros líquidos iônicos não testados para o sistema azeotrópico etanol-água, como o [emim][OAc] que, segundo Ge *et al.* (2008), tem menor viscosidade, menor ponto de fusão e menor custo que o [emim][Cl].

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. *Simulação do Processo de destilação extrativa usando líquido iônico e modelo de não equilíbrio na desidratação do etanol*. 2014. 176f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/alcool_acucar_no_brasil_mapa_000f16j9ex702wyiv80isprrqr3jqt.pdf, acessado em 26 de fevereiro de 2016.

ARAÚJO, M. E. Determinação do excesso de energia livre de Gibbs dos sistemas ciclohexano e n-hexano/2-butanol alifática na faixa de 323,15 a 348,15 K. 1990. 150f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BARATTO, A. C.; DAMASCENO, J. C.; ALVES, J. A. P.; FILHO, T. J.; COUTO, P.R.G.; OLIVEIRA, S. P. Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição, JCGM 100:2008 – GUM 1995 com pequenas correções, 2008.

BAUINAIM, A. M.; BATALHA, M. O. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Secretaria de Política Agrícola (SPA) e Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura (IICA). *Cadeia Produtiva de Agroenergia*, série agronegócios, 110f.,v. 3, 2007.

BRITO, R. P. *Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração*. 1997. 202f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BODO, E. e MIGLIORATI, V. Theoretical Description of Ionic Liquids. *Ionic Liquids: Classes and Properties*, p. 107-126, 2011.

CÂNDIDO, L. G. Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica *Uma descrição através da teoria de Arrhenius deformada*. 2012. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol+Water+1-Butyl-3-methyl imidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data*, n.51, p.2178-2181, 2006.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol–water with imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, n.259, p.51–56, 2007.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor–Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium

Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101.3 kPa. *J. Chem. Thermodynamics*, n. 53, p. 820-825, 2008.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1butyl-3-methyl imidazolium methylsulfate and corresponding binary systems at 101,3 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, n.54, p.1004-1008, 2009.

CALVAR, N.; GÓMEZ, E.; GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, A. Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol+ Water+ 1-Ethyl-3-methyl pyridinium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa: Study of the Effect of the Cation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, n.55,p.2786–2791, 2010.

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

COELHO, R. A. *Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do biodiesel (glicerol ou água) + etanol: dados experimentais e modelagem termodinâmica*, 2011. 84f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CORONA, N. R.; EK, N.; GUTIÉRREZ, A. J. A method for the design of distillation systems aided by ionic liquids. *Chemical Engineering and Processing*, n.87, p.1–8, 2015.

CUSTODIO, A. F. *Proposição de um processo intensificado e via tecnologia verde para a obtenção de acetato de Etila*. 2007. 212f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DENG, D.; WANG, R.; ZHANG, L.; GE, Y.;JI, J. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Modeling for Ternary System Water + Ethanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, n.19, p.703-708, 2011.

DENG, D.; QIAO, Y.; JI,D.; GE, Y.; ZHANG, L. Measurement and Modeling of Vapor-Liquid Equilibrium for Ternary System Water + 2-Propanol + 1-Butyl-3 methyl imidazolium Chloride. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, n. 22, p.164-169, 2014.

DYMEK, C.; STEWART, J. Viscosity ionic liquids based on organic salts of the anion. *Inorg. Chem.*, n.28, p.1472–1476, 1989.

DICKMANN, J. S.; HASSLER, J. C.; KIRAN, E. Modeling of the volumetric properties and estimation of the solubility parameters of ionic liquid + ethanol mixtures with the Sanchez–Lacombe and Simha–Somcynsky equations of state:[EMIM]Ac +

ethanol and [EMIM]Cl + ethanol mixtures. *J. of Supercritical Fluids*, n.98, p. 86–101, 2015.

EMPRESA DE PESQUISA E ENERGIA (EPE), *Análise Da Conjuntura De Biocombustíveis*, Ministério de Minas e Energia, 2015.

FARAHANI, N.; GHARAGHEIZI, F.; MIRKHANI, S. A.; TUMBA, K. Ionic Liquids: Prediction of melting point by molecular-based model. *Thermochimica Acta*, n. 549, p. 17–34, 2012.

FIGUEROA, J. E. J. *Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos*. 2011. 199f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FIGUEROA, J.E. J.; LUNELLI, B. H.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Improvement on an hydro use ethanol production by extractive distillation using ionic liquid as solvent. *Procedia Engineering*, n.42, p.1016–1026, 2012.

GE, Y.; ZHANG, L.; YUAN, X.; GENG, W.; JI, J. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water+ethanol). *J. Chem. Thermodynamics*, n.40, p.1248–1252, 2008.

GMEHLING, V. J.; ONKEN, U.; ARLT, W.; FRANKFURT, M. Vapor–liquid equilibrium data collection, aqueous-organic system (suppl.1), Dechema, vol.1, part1a, 1981.

GENG, W.; ZHANG, L.; DENG, D.; GE, Y.; JI, J. Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for the ternary system water+ethanol+1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *J. Chem. Eng. Data*, n.55, p.1679-1683, 2010.

JIANG, X-C.; WANG, J-F.; LI, C-X.; WANG, L-M.; WANG, Z-H. Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-3-ethylimidazolium diethylphosphate. *J. Chem. Thermodynamic*, n.39, p.841–846, 2007.

JORK, C.; SEILER, M.; BESTE, Y.; ARLT, W. Influence of ionic liquids on the phase behavior of aqueous azeotropic systems. *J. Chem. Eng.*, n.49, p.852-827, 2004.

KANAKUBO, M.; HARRIS, K. R.; TSUCHIHASHI, N.; IBUKI, K.; UENO, M. Temperature and pressure dependence of the electrical conductivity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate. *Fluid Phase Equilibria*, n. 261, p. 414–420, 2007.

KOHLLEPP, G. *Análise da situação da produção do etanol e do biodiesel no Brasil. Estudos Avançados*, n. 24, p. 223-253, 2010.

KOWSARI, E. Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science. *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, p. 4-28, 2011.

- LAI, H-S.; LIN, Y-F.; TUN, C-H. Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol + water + 1,3-propanediol) and three constituent binary systems at $P = 101.3$ kPa. *J. Chem. Thermodynamics*, n. 68, p. 13-19, 2013.
- LE, C. 2007. Ionic Liquids in Organic Synthesis Reactions, East China University of Technology, Press 25. *Solid State Ionics*, n.130, p.90–104, 2004.
- LEE, F.M., PAHL, R.H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev.*, n.24, p. 168-172, 1985.
- LIGERO, E. L.; RAVAGNANI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering and Processing*, n. 42, p. 543-552, 2003.
- LIU, H.; CUI, X.; ZHANG, Y.; FENG, T.; YANG, Z. Isobaric vapor–liquid equilibrium of ethanenitrile + water + 1,2-ethanediol + 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride. *Fluid Phase Equilibria*, n.378, p.13–20, 2014.
- LIYING, G. Synthesis of Ionic Liquids, Solubility for Wood and Its Application for Graft Copolymer with Acrylamide. *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, p. 49-60, 2011.
- MACIEL, M. R. W. *Determinação do excesso de energia livre de Gibbs dos sistemas dos tipo n-hexano/álcool alifática na faixa de 323,15 a 348,15 K e de 30 a 130 kPa*. 1985. 223f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- MAI, N. L.; AHN, K.; KOO, Y-M. Methods for recovery of ionic liquid – A review. *Process Biochemistry*, n. 49, p. 872–881, 2014.
- MALDONADO, E. Q.; AELMANS, T. A. M.; MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. Pilot plant validation of a rate-based extractive distillation model for water–ethanol separation with the ionic liquid [emim][DCA] as solvent. *Chemical Engineering Journal*, n.223, p.287–297, 2013.
- MALDONADO, E, Q.; MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. Ionic liquid effect on mass transfer efficiency in extractive distillation of water–ethanol mixtures. *Computer and Chemical Engineering*, n.71, p.210–219, 2014.
- MARTINS, M. A. R.; NEVES, C. M. S. S.; KURNIA, K. A.; CARVALHO, P. J.; ROCHA, M. A. A.; SANTOS, L. M. N. B. F.; SIMÃO, P. P.; FREIRE, M. G. Densities, viscosities and derived thermophysical properties of water-saturated imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, n. 407, p. 188–196, 2016.
- MENDES, M. F. *Simulação da Separação de uma Mistura Sintética Binária Limoneno/Linalol do Óleo essencial da Laranja usando CO₂ Supercrítico*. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PEQ/ COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NEGI, S.; PANDEY, A. K.; PINOD, D.; LARROCHE, C. In: Ionic Liquid Pretreatment Pretreatment of Biomass. *Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies*. p.137-153, 2015.

NISHI, Y. Vapor-liquid equilibrium relations for the system accompanied by hypothetical chemical reaction containing salt. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, n. 8, p.187-191, 1975.

ORCHILLES, A. V.; MIGUEL, P. J.; VERCHER, E.; MARTÍNEZ-ANDREU, A. Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate as an Entrainer for the Extractive Distillation of Ethanol+Water Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, n. 55, p.1669–1674, 2010.

OCHĘDZAN-SIODŁAK, W. Ionic Liquids in Biphasic Ethylene Polymerisation. *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, p. 30-43, 2011.

PANDEY, S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta*, n.556, p. 38–45, 2006.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J.B. Phase equilibria for the ternary systems ethanol + water + ethyleneglycol or glycerol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, n. 341, p. 54-60, 2013.

PEQUENÍN, A.; ASENSI, J. C.; GOMIS, V. Vapor–liquid–liquid equilibrium and vapor–liquid equilibrium for the quaternary system water–ethanol–cyclohexane–toluene and the ternary system water–cyclohexane–toluene. Isobaric experimental determination at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, n. 309, p. 62-67, 2011.

PLECHKOVA, N. V. e SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.*, n.37, p.123-150, 2008.

REICHARDT, C. Solvent Effects in Organic Chemistry. *Chemical Industry Press*, n.37, p.44–53, 1987.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, n.14, p. 135–144, 1968.

SANTANA, V. R. *Predição de equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes através de redes neurais*. 2005. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SHEN, C.; MA, X-M.; LU, Y-Z.; LI, C-X. Effect of mono-, di- and tri-ethanol ammonium tetrafluoroborate protonic ionic liquids on vapour liquid equilibria of ethanol aqueous solution. *J. Chem. Thermodynamics*, n.43, p.452–457, 2011a.

SHEN, C.; LI, X-M.; LU, Y-Z.; LI, C-X. Effect of ionic liquid 1-methyl imidazolium chloride on the vapour liquid equilibrium of water, methanol, ethanol, and {water + ethanol} mixture. *J. Chem. Thermodynamics*, n.43, p.1748–1753, 2011b.

SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. Editorial McGraw Hill Interamericana, Sétima edição, 2005; Apêndice B.

SIQUEIRA, R. N. C. *Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂: modelo quasi-químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye*, 2005. 271f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio, Rio de Janeiro.

SOARES, R. B. *Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol*, 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

SOUZA, W. L. R. *Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente*, 2012. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

SOUZA, W. L. R.; SILVA, C. S.; MELEIRO, L. A. C.; MENDES, M. F. Vapor-liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. *J. Chem. Thermodynamics*, n. 67, p. 106-111, 2013.

SPRYNSKY, M.; KOWALKOWSKI, T.; TUTU, H.; CUKROWSKA, E. M.; BUSZEWSKI, B. Ionic liquid modified diatomite as a new effective adsorbent for uranium ions removal from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physico Chem. Eng. Aspects*, n.465, p.159–167, 2015.

TSANAS, C.; TZANI, A.; PAPADOPOULOS, A.; DETSI, A.; VOITSAS, E. Ionic liquids as entrainers for the separation of the ethanol/water system. *Fluid Phase Equilibria*, n.379, p.148–156, 2014.

UNICA. Produção e uso do etanol combustível no Brasil. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.unica.com.br/>.

VATAŠČIN, E.; DOHNAL, V. Thermophysical properties of aqueous solutions of the 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquid. *J. Chem. Thermodynamics*, n. 89, p. 169–176, 2015.

VILA, J.; VARELA, L. M.; CABEZA, O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochimica Acta*, n. 52, p. 7413–7417, 2007.

VISSER, E. A.; SWATLOSKI, R. P.; ROGERS, R. D. pH-Dependent partitioning in room temperature ionic liquids. *Green Chemistry*, n. 1, p. 1-4, 2000.

WANG, J. F.; LI, C. X.; WANG, Z. H. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-methyl imidazolium Ethyl Sulfate. *J. Chem. Eng.*, n.52, p.1307-1312, 2007.

WISNIAK, J. The Herington Test for Thermodynamic Consistency *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 33, p.177-180, 1994.

ZEMP, R. J. *Desenvolvimento de um ebulliômetro com recirculação de ambas as fases para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos*. 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia de Campinas, Unicamp. Campinas.

ZHAO, D.; WU, M.; KOU, Y. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today*, n. 74, p. 157–189, 2002.

ZHAO, J.; DONG, C.; LI, C.; MENG, H.; WANG, Z. Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol–water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, n.242, p.147–153, 2006a.

ZHAO, J.; LI, C-X.; WANG, Z-H. Vapor Pressure Measurement and Prediction for Ethanol+ Methanol and Ethanol + Water Systems Containing Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, n.51, p.1755-1760, 2006b.

ANEXOS

- A. Equações do Cálculo do Ponto de Bolha em T.
- B. Constantes de Antoine.
- C. Figuras do espectro de RMN do ^1H e ^{13}C .
- D. Propagação de incertezas para os dados.
- E. Curvas do ponto de bolha e orvalho experimentais.
- F. Parâmetros estimados do modelo NRTL.
- G. Dados de ELV do sistema etanol-água-[emim][Cl] obtidos pela modelagem termodinâmica.

A. Equações do Cálculo do Ponto de Bolha em T

O cálculo do ponto de bolha em T é um calculo feito, nesse caso, com formulação $\gamma_i\phi_i$ e devido a sua funcionalidade complexa requer interação, pois:

$$\phi_i = (T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}) \quad A.1$$

$$\gamma_i = (T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) \quad A.2$$

$$P_i^{sat} = f(T) \quad A.3$$

Neste trabalho, como os dados foram medidos a P atmosférica, ϕ_i pode ser considerado igual a um.

Nos casos em que a temperatura é desconhecida, como ponto de bolha em T, a interação é controlada por T. Portanto, uma estimativa inicial é necessária, em que a temperatura de saturação é calculada pela equação modificada de Antoine (equação A.4) e a temperatura chute é dada pela equação A.5.

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad A.4$$

$$T = \sum_{i=1}^N y_i T_i^{sat} \quad A.5$$

As pressões de vapor individualmente dependem fortemente da temperatura, como se pode observar pela equação de Antoine (equação 6), entretanto quando se faz a razão entre as pressões de vapor, elas não dependem tanto da temperatura, e os cálculos acabam sendo facilitados por conta desta razão, como observa-se na equação A.6.

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum_i (x_i \cdot \gamma_i) \cdot (P_i^{sat} / P_j^{sat})} \quad A.6$$

O somatório é feito sobre uma espécie escolhida arbitrariamente, a espécie j, e então conhecido o P_j^{sat} , um valor de T correspondente é encontrado, pela equação A.7, de Antoine modificada, calculado com a espécie j.

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \quad A.7$$

Toda essa metodologia de cálculo foi adotada segundo Smith e Van Ness, 2005.

B. Constante de Antoine

Tabela B - Constantes de Antoine para pressão de vapor dos componentes puros.

Componentes	Constantes de Antoine ^a			$\Delta T/K$
	A	B	C	
Etanol (1)	16,8969	3803,98	-41,68	270 - 369
Água (2)	16,2886	3816,44	-46,13	284 - 441

^aEquação de Antoine: $\ln(p_i^s/kPa) = A - B / (T/K + C)$, em que p_i^s é a pressão de vapor de em kPa e T é a temperatura de equilíbrio em K.

Os valores das constantes de Antoine foram retirados de Deng *et al.* (2011).

C.Figuras do espectro de RMN do ^1H e ^{13}C do [EMIM][Cl]

Figura C1 - Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO-D6) do [EMIM][Cl] puro.

Figura C2 - Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-D6) do [EMIM][Cl] puro.

Figura C3 - Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO-D6) do [EMIM][Cl] primeira recuperação.

Figura C4 - Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO-D6) do [EMIM][Cl] quarta recuperação.

Figura C5 - Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-D6) do [EMIM][Cl] primeira recuperação.

Figura C6 - Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-D6) do [EMIM][Cl] quarta recuperação.

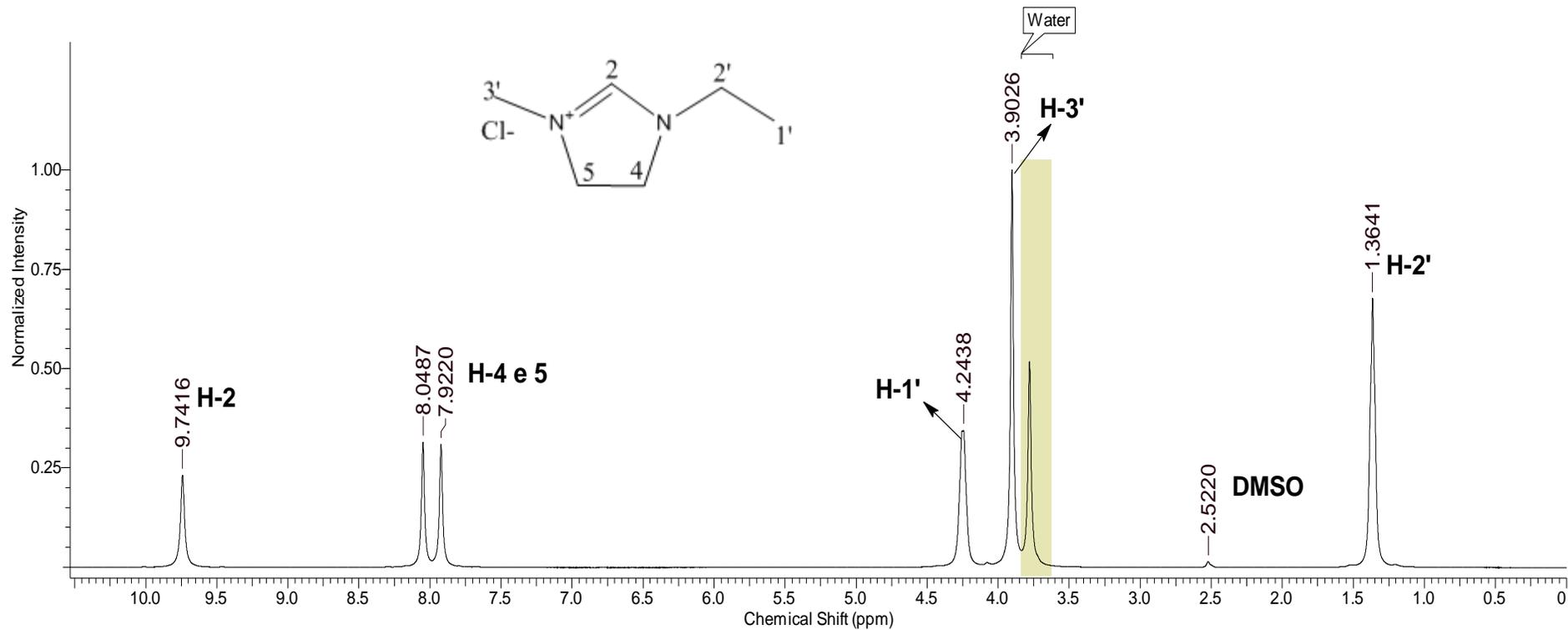


Figura C1 - Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO-D6) do [emim][Cl] puro.

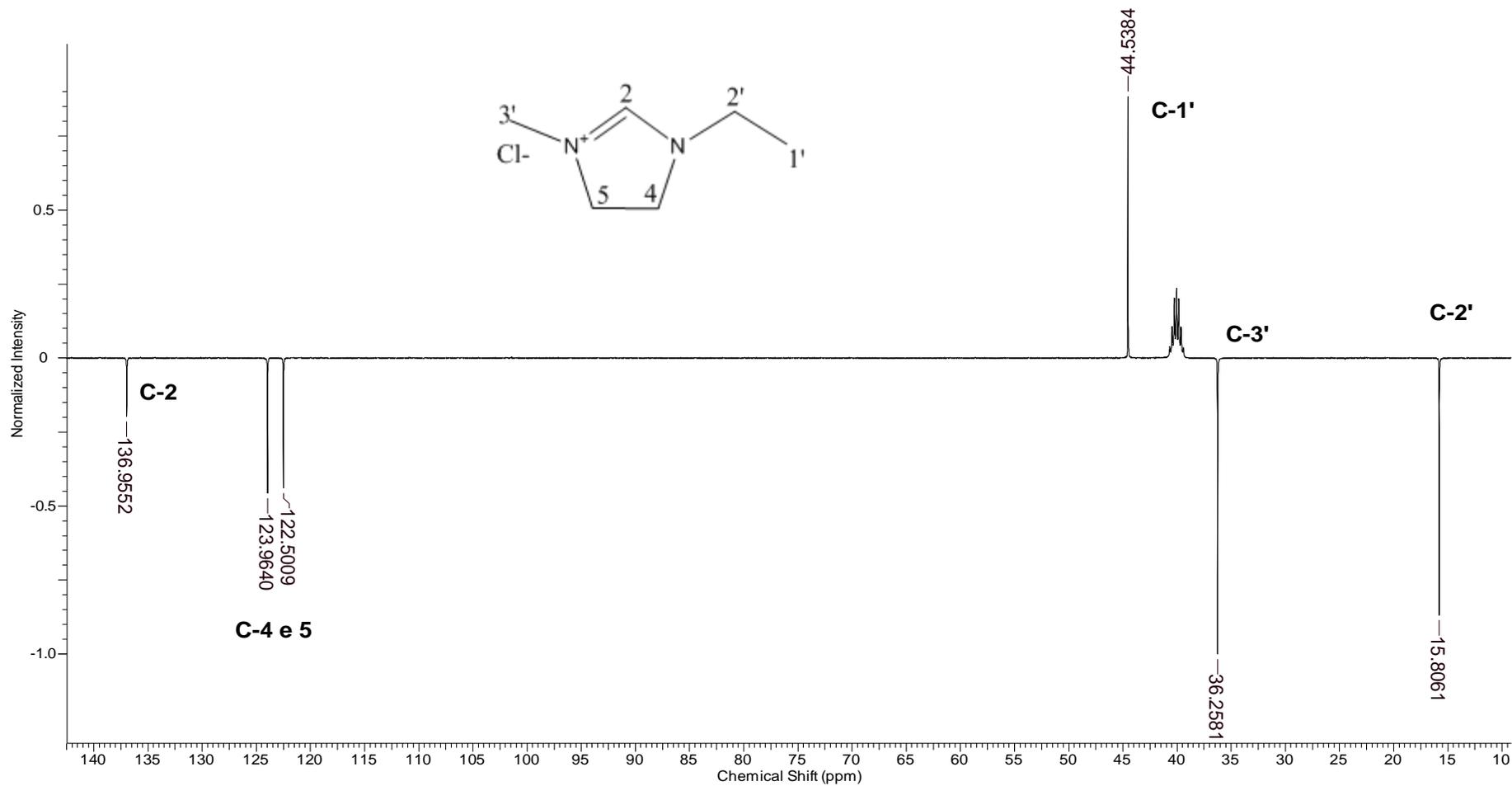


Figura C2 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- D_6) do [emim][Cl] puro.

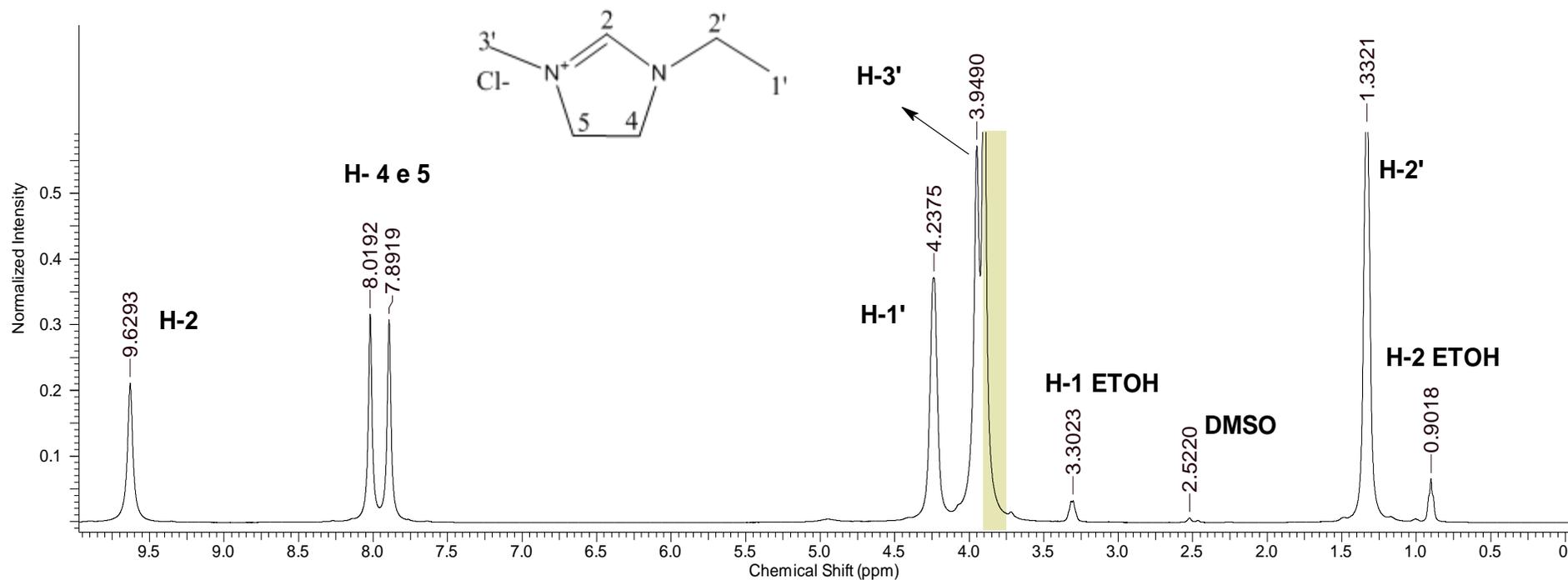


Figura C3 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- D_6) do [emim][Cl] primeira recuperação.

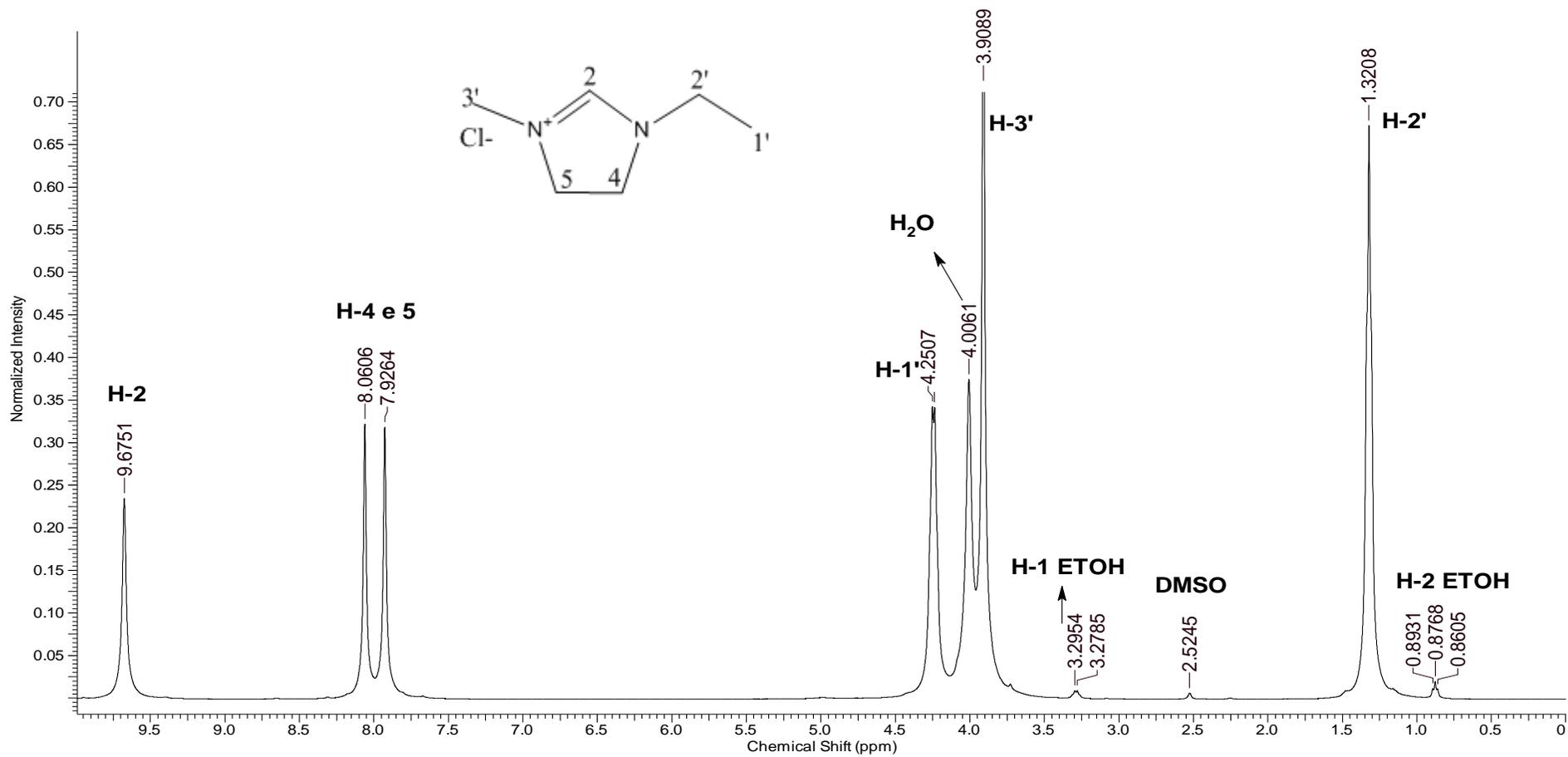


Figura C4 – Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- D_6) do [emim][Cl] quarta recuperação.

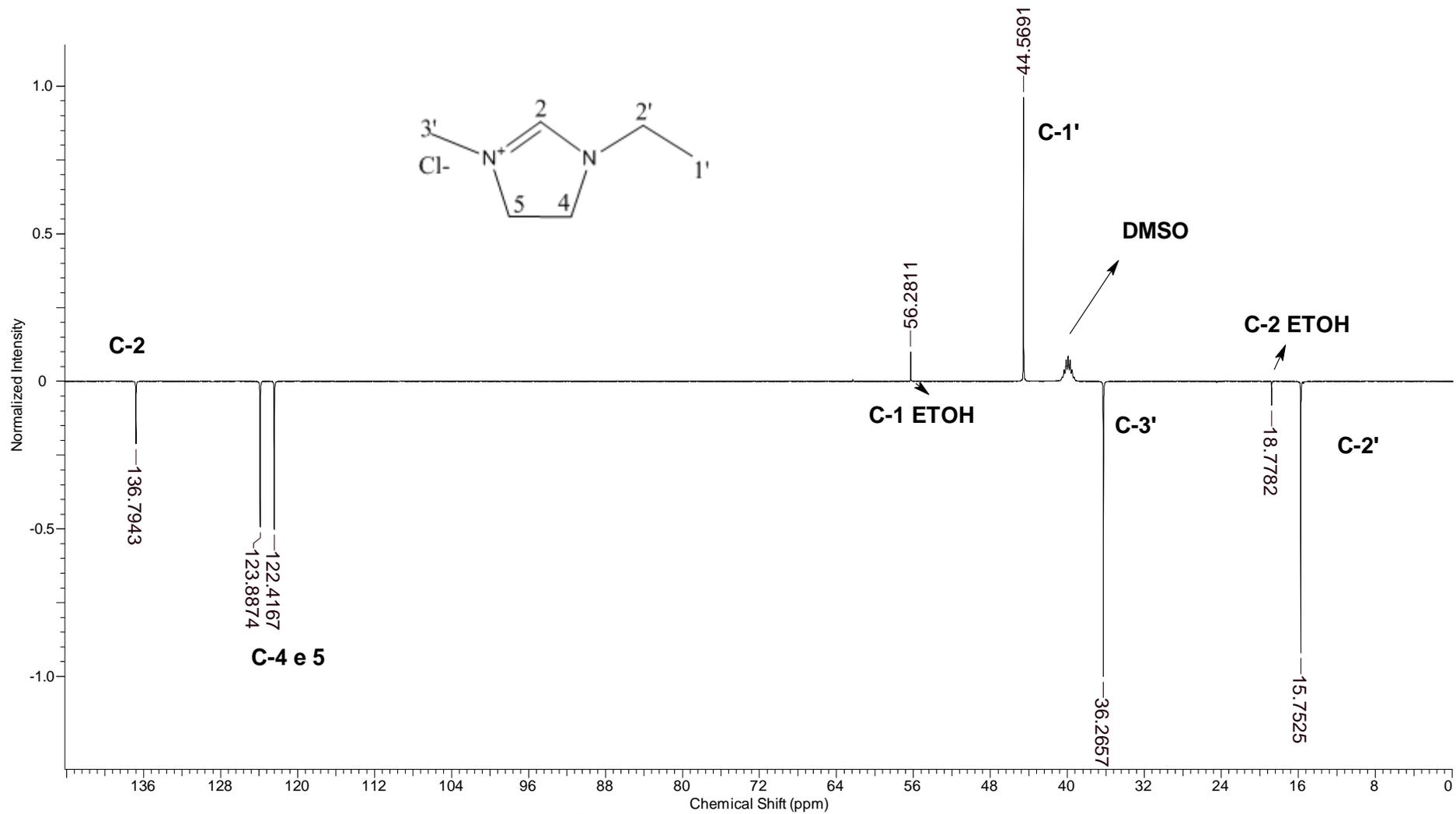


Figura C5 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-D6) do [emim][Cl] primeira recuperação.

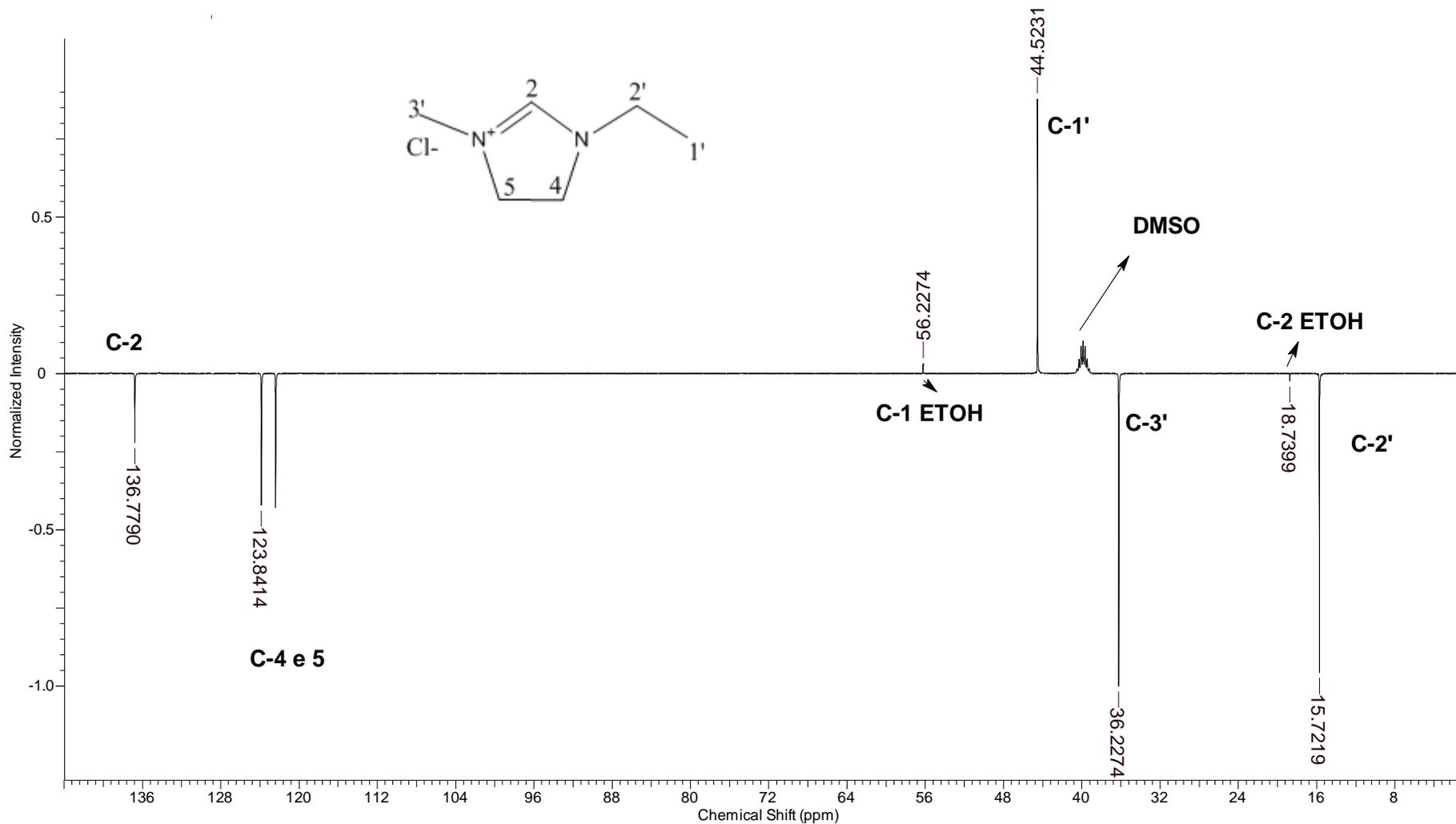


Figura C6 – Espectro de RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO-D6) do [emim][Cl] quarta recuperação.

D.Propagação de incertezas para os dados.

Tabela D - Propagação de incertezas para os dados de densidade, temperatura e composição da fase vapor, para cada fração mássica utilizada.

	x'_1	0,95	0,90	0,80	0,60	0,40	0,20
5%	$u(d_i).10^{-4}$	6,90	7,30	9,70	3,70	0,85	7,60
	$u(t_i).10^{-3}$	3,90	5,90	9,20	6,80	23,9	6,70
	$u_c(d_i).10^{-2}$	1,46	1,09	1,32	0,64	0,35	0,60
10%	$u(d_i).10^{-4}$	5,20	7,20	1,60	4,10	4,50	4,10
	$u(t_i).10^{-3}$	8,50	2,40	2,60	6,90	16,9	13,6
	$u_c(d_i).10^{-2}$	1,69	0,39	0,31	0,91	0,34	0,22
20%	$u(d_i).10^{-4}$	2,50	9,20	9,70	7,50	12,5	9,90
	$u(t_i).10^{-3}$	16,4	5,60	0,80	9,50	16,0	22,3
	$u_c(d_i).10^{-2}$	1,98	0,68	0,67	0,28	0,23	0,45
30%	$u(d_i).10^{-4}$	6,60	2,10	19,2	3,70	7,10	9,90
	$u(t_i).10^{-3}$	5,00	9,80	7,30	12,5	10,0	10,1
	$u_c(d_i).10^{-2}$	0,58	0,29	0,35	0,83	1,09	0,82
40%	$u(d_i).10^{-4}$	1,90	2,10	6,20	7,30	7,00	1,7
	$u(t_i).10^{-3}$	6,30	3,20	3,50	9,30	6,80	12,0
	$u_c(d_i).10^{-2}$	0,32	0,62	1,17	1,07	0,87	0,86
50%	$u(d_i).10^{-4}$	1,70	7,70	7,1	11,0	5,5	5,1
	$u(t_i).10^{-3}$	7,10	3,90	6,8	12,2	27,2	23,9
	$u_c(d_i).10^{-2}$	1,15	0,57	12,9	1,00	0,89	0,48
60%	$u(d_i).10^{-4}$	2,3	11,7	18,4	11,6	3,2	2,6
	$u(t_i).10^{-3}$	0,60	5,90	5,90	6,70	16,2	28,6
	$u_c(d_i).10^{-2}$	3,24	1,03	0,99	0,97	0,81	0,77

E. Curvas do ponto de bolha e de orvalho experimentais.

Figura E1 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,10$.

Figura E2 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,30$.

Figura E3 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,40$.

Figura E4 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,50$.

Figura E5 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,60$.

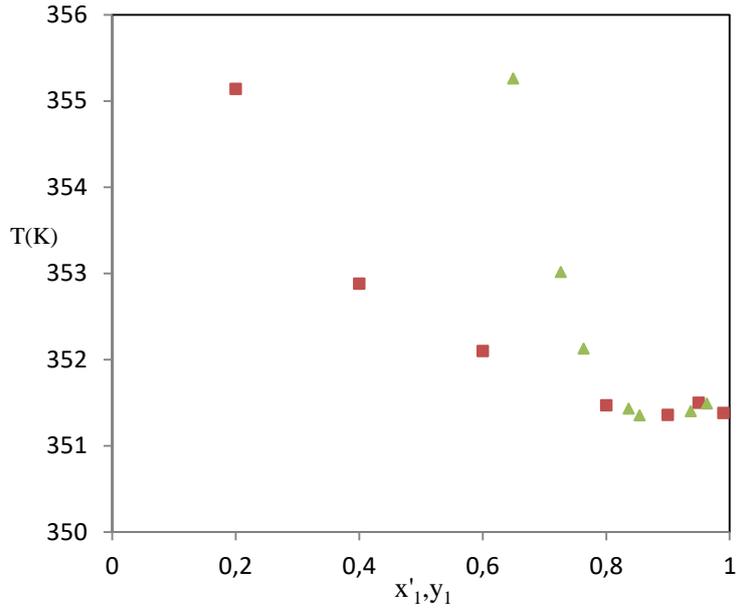


Figura E1 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). \blacktriangle (T em função de y_1) e \blacksquare (T em função de x'_1), para $w_3=0,10$.

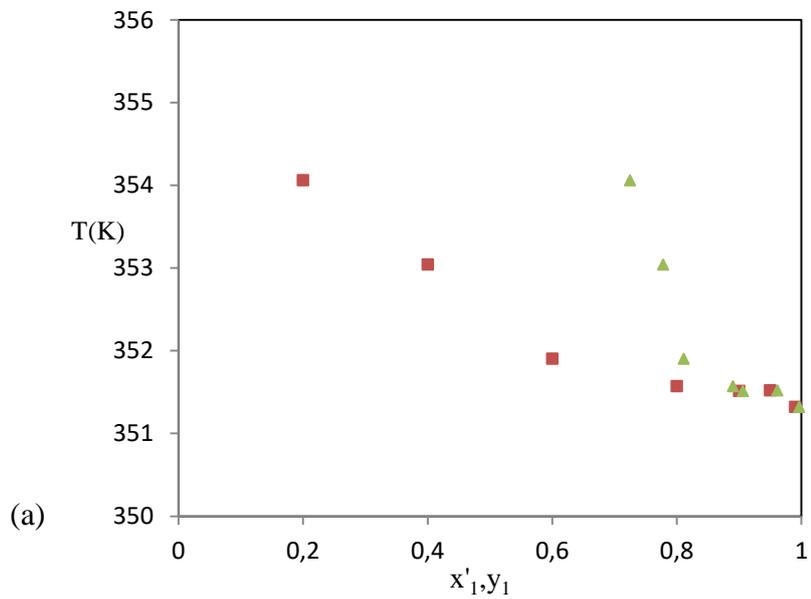


Figura E2 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). \blacktriangle (T em função de y_1) e \blacksquare (T em função de x'_1), para $w_3=0,30$.

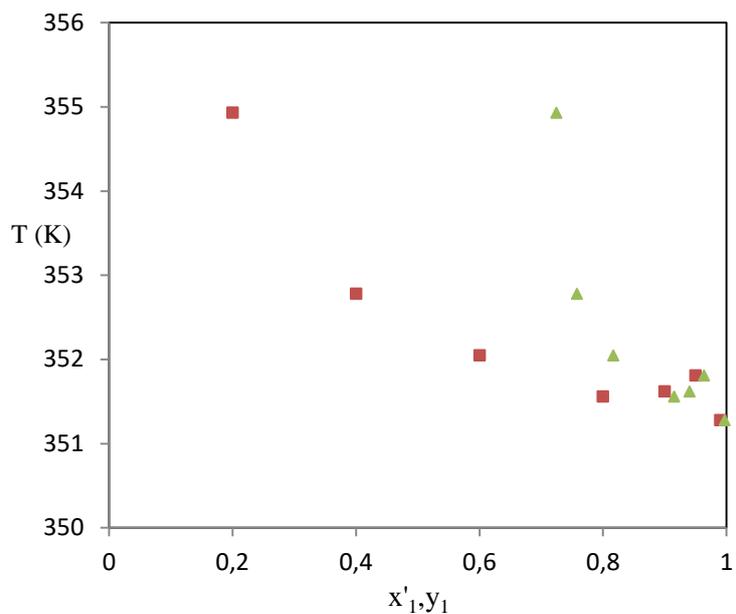


Figura E3 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). \blacktriangle (T em função de y_1) e \blacksquare (T em função de x'_1), para $w_3=0,40$.

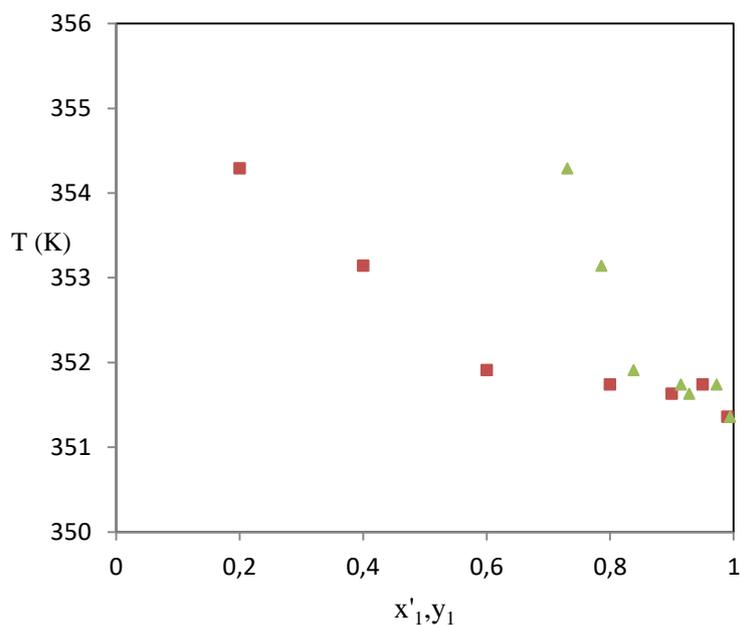


Figura E4 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). \blacktriangle (T em função de y_1) e \blacksquare (T em função de x'_1), para $w_3=0,50$.

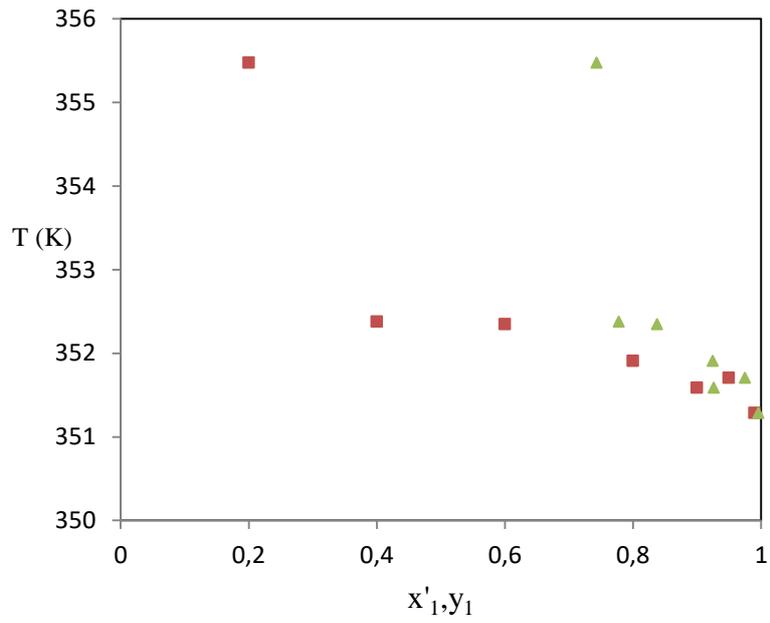


Figura E5 - Curvas das temperaturas de bolha e de orvalho, experimentais, em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). ▲ (T em função de y_1) e ■ (T em função de x'_1), para $w_3=0,60$.

F. Parâmetros estimados pelo modelo NRTL

Tabela F - Parâmetros NRTL, Δg_{ij} , obtidos para correlacionar com os dados de ELV experimentais e o desvio médio quadrático, δT e δy , para o sistema {etanol (1) + água (2) + [emim][Cl] (3)} à $p=101,31$ kPa.

w_3	Parâmetros binários estimados ^a						Desvio Médio Quadrático	
	$\Delta g_{13}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta g_{31}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	α_{13}	$\Delta g_{23}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta g_{32}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	α_{23}	$\delta T/K^b$	δy^c
$x'_1=0,2$ a $0,4$								
0,05 a 0,6	258,89	-4386,38	0,2005	-1091,08	-12952,13	0,2015	0,40	0,063
$x'_1=0,6$ a $0,99$								
0,05	-7106,64	14266,48	-0,2003	-518,44	-28,19	-0,2000	0,075	0,029
0,1	3388,75	21470,47	-0,1013	-539,10	20368,63	-0,1002	0,021	0,031
0,2	22016,98	117378,78	0,1295	-491,96	-2192,68	0,0990	0,048	0,020
0,3	18394,51	171097,84	0,1335	-501,21	-1570,93	0,0991	0,073	0,024
0,4	14092,19	15917,95	0,0629	-5444,18	22932,25	0,0171	0,069	0,026
0,5	-1218,56	8504,93	-0,1999	-799,12	2323,04	-0,2001	0,025	0,049
0,6	15308,83	131,88	0,0697	-4184,72	10385,81	0,0783	0,147	0,024

^aParâmetros Binários para o etanol+água são fixados como $\Delta g_{12} = -3791,4 + 4,1451.T$, $\Delta g_{21} = 4458,8 + 8,4420.T$, e $\alpha_{12} = 0,1448$ (Deng *et al.*, 2011).

$$^b\delta T/K = \sqrt{\sum_{i=1}^N (T_{i,\text{calc}} - T_{i,\text{exp}})^2 / N}$$

$$^c\delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_{i,\text{calc}} - y_{i,\text{exp}})^2 / N}$$

G. Dados de ELV do sistema etanol-água-[emim][Cl] obtidos na modelagem termodinâmica

Tabela G1 - Dados de ELV do sistema ternário calculado a partir dos parâmetros obtidos na modelagem termodinâmica, para $w_3=0,05$ a $0,30$.

w_3	x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}
0,05	0,20	0,5612	355,56	2,41	1,07	5,12
	0,40	0,6463	353,22	1,52	1,27	2,74
	0,60	0,7278	352,01	1,20	1,54	1,78
	0,80	0,8373	351,50	1,06	1,89	1,29
	0,90	0,9105	351,49	1,03	2,08	1,13
	0,95	0,9530	351,57	1,01	2,18	1,07
	0,99	0,9902	351,67	1,01	2,26	1,02
0,10	0,20	0,5770	355,26	2,53	1,06	5,46
	0,40	0,6661	353,02	1,60	1,22	2,99
	0,60	0,7177	352,13	1,19	1,63	1,69
	0,80	0,8297	351,43	1,06	2,04	1,22
	0,90	0,9058	351,36	1,04	2,28	1,07
	0,95	0,9504	351,40	1,03	2,41	1,01
	0,99	0,9896	351,49	1,03	2,52	0,97
0,20	0,20	0,6061	354,82	2,74	1,02	6,16
	0,40	0,7014	352,75	1,73	1,12	3,52
	0,60	0,7696	351,92	1,32	1,36	2,23
	0,80	0,8877	351,39	1,18	1,36	1,98
	0,90	0,9494	351,33	1,12	1,24	2,08
	0,95	0,9769	351,39	1,09	1,13	2,22
	0,99	0,9958	351,51	1,07	1,02	2,39
0,30	0,20	0,6322	354,58	2,93	0,97	6,88
	0,40	0,7314	352,65	1,85	1,04	4,09
	0,60	0,7818	352,00	1,37	1,31	2,39
	0,80	0,8946	351,49	1,21	1,31	2,12
	0,90	0,9520	351,41	1,15	1,20	2,20
	0,95	0,9777	351,44	1,12	1,11	2,31
	0,99	0,9959	351,52	1,10	1,03	2,44

Tabela G2 - Dados de ELV do sistema ternário calculado a partir dos parâmetros obtidos na modelagem termodinâmica, para w_3 igual 0,40, 0,50 e 0,60.

w_3	x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}
0,40	0,20	0,6554	354,51	3,10	0,93	7,61
	0,40	0,7570	352,71	1,95	0,95	4,67
	0,60	0,7694	351,98	1,37	1,41	2,22
	0,80	0,8798	351,67	1,19	1,52	1,83
	0,90	0,9400	351,58	1,14	1,53	1,74
	0,95	0,9703	351,57	1,13	1,52	1,72
	0,99	0,9941	351,58	1,12	1,50	1,71
0,50	0,20	0,6761	354,59	3,23	0,88	8,35
	0,40	0,7787	352,90	2,02	0,88	5,28
	0,60	0,7904	351,95	1,45	1,32	2,51
	0,80	0,8868	351,67	1,25	1,46	1,96
	0,90	0,9412	351,70	1,19	1,53	1,78
	0,95	0,9700	351,76	1,16	1,56	1,70
	0,99	0,9939	351,82	1,15	1,59	1,65
0,60	0,20	0,6944	354,80	3,34	0,84	9,09
	0,40	0,7972	353,21	2,08	0,81	5,90
	0,60	0,8032	352,52	1,47	1,23	2,72
	0,80	0,9136	351,69	1,32	1,14	2,64
	0,90	0,9613	351,53	1,25	1,04	2,76
	0,95	0,9819	351,54	1,22	0,98	2,86
	0,99	0,9966	351,60	1,19	0,92	2,96

