

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

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA
TERNÁRIO ETANOL-ÁGUA-1-ETIL-3-METILIMIDAZÓLIO
ETILSULFATO**

CRISTIANE LEAL

2015



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

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA
TERNÁRIO ETANOL-ÁGUA-1-ETIL-3-METILIMIDAZÓLIO
ETILSULFATO**

CRISTIANE LEAL

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 Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Agosto 2015

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

CRISTIANE LEAL

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 17 de Agosto de 2015

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

Prof^a. Dr^a. Cláudia Míriam Sheid (Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ) (Presidente)

Prof. Dr. Jorge Eduardo da Silva Ourique (Departamento de Engenharia/Escola de Engenharia/UFF)

Dedico esta dissertação a minha família, em especial a minha vó, minhas irmãs e ao meu noivo Bernardo, por me incentivarem e me motivarem em todos os momentos desta jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, eivado pela acendrada confiança no mérito e ética aqui presente.

À minha orientadora Profa. Dra. Marisa Fernandes Mendes, pelo suporte no tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos.

Às minhas irmãs, Camilla e Carina, e prima, Raphaela, que nos momentos em que me vi fraca, eram as pessoas que estavam ao meu lado me incentivando e me mostrando do quanto sou capaz de realizar meus objetivos.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo.

Ao meu namorado, amor, noivo e futuro marido Bernardo Caruso, por demonstrar que tudo é capaz quando se tem determinação, fé e força.

Meu agradecimento aos queridos amigos que me deram apoio e fizeram parte da minha formação, me aturando, se aventurando e ouvindo minhas reclamações, principalmente Ana Souza (Toddynho), Cris Pereira, Gabriel Mahias, Camila Souza, Anahi Carvalho.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

LEAL, Cristiane. **Estudo do Equilíbrio líquido-vapor para sistema ternário etanol-água-1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol, utilizando como matéria prima a cana-de-açúcar. Para produzir o biocombustível, a cana-de-açúcar passa por diversas etapas de produção, após a remoção de impurezas e da fermentação, e é gerada uma mistura de etanol e água como produto. Após este processo, para obter o etanol anidro, a mistura é obrigada a passar por um processo de desidratação, sendo que a presença de um azeótropo (89,4% em massa de etanol, a 351,35 K), inviabiliza a separação completa entre o etanol e água a pressão atmosférica. Para a completa separação entre os dois componentes são utilizadas a destilação azeotrópica ou a extrativa, dependendo da volatilidade da substância. Porém, em ambos os sistemas, é necessário o uso de um terceiro componente, alterando a volatilidade relativa do sistema binário. Devido a isso, dados de equilíbrio do sistema ternário etanol-água-solvente são essenciais para o projeto e síntese dos processos. Vários solventes já foram estudados para a quebra do azeótropo do sistema água-etanol, incluindo sais (NaCl, CaCl₂, acetatos de sódio de potássio), solventes orgânicos (benzeno, etilenoglicol, etc.) e líquidos iônicos (LI). Sendo assim, este trabalho tem como objetivo a medida de dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol-água-1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato, à pressão atmosférica. A escolha deste líquido iônico deve-se à falta de informações na literatura sobre o comportamento desse sistema e à importância da busca de outros solventes que possam ser recuperados e reutilizados para essa separação. Para isso, os dados foram medidos usando-se um ebuliômetro do tipo Othmer e as análises de composição foram feitas usando um densímetro digital. Os experimentos foram realizados, em triplicata, usando diferentes frações mássicas de líquido iônico (20, 30, 40 e 60% m/m), variando-se a concentração de etanol na solução. Os parâmetros energéticos de interação do sistema ternário foram estimados para o modelo NRTL e os desvios relativos médios foram inferiores a 7%, tanto na composição da fase vapor, quanto na pressão. O etanol foi enriquecido usando-se todas as frações mássicas de LI, indicando que a menor fração pode ser utilizada em processos de separação, visto que o azeótropo foi quebrado. Esse estudo mostrou que o LI é um solvente que pode ser utilizado para a produção de etanol anidro com uma pureza elevada e, após o uso, pode ser recuperado do produto para posterior uso, sem ter alteração de suas propriedades.

Palavras -Chave: Etanol anidro, destilação extrativa, líquido iônico, ebuliômetro.

ABSTRACT

LEAL, Cristiane. **Study of the vapor-liquid equilibrium of the ternary system ethanol-water-1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulphate**. Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropedica, RJ, 2015.

Brasil is the world's second largest ethanol producer, using the sugarcane as raw material. There are many steps in the ethanol production through the sugarcane, and the mixture of water and ethanol can be obtained as product after removing the impurities and the fermentation process. After this process, in order to obtain the anhydrous ethanol, the mixture needs to pass through a dehydration process, but the presence of an azeotrope (89,4% to 351,5 K) difficult the complete separation between the ethanol and water under atmospheric pressure. The complete separation between these two products is made by an azeotropic or extractive distillation, and this choice depends on the volatility of the components. Nevertheless, the use of a third component is necessary in both processes, changing the binary system's volatility. Due to that, equilibrium data of the ternary system, ethanol-water-solvent are essential for the project and synthesis of the processes. Many solvents have been studied to break this azeotropic system, including salts (NaCl, CaCl₂, and potassium and sodium acetates); organic solvents as benzene, ethylene glycol, and others; and ionic liquids (IL). Hence, this work aims as objective the measurement of vapor-liquid equilibrium data of the ternary system, ethanol-water-1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulphate, under atmospheric pressure. The choice of this ionic liquid was due to the lack of information in literature about the behavior of this system and the importance of finding other alternative solvents that can be recovered and reutilized for this kind of separation process. The data were measured using an Othmer type ebulliometer, and the composition analysis were made using a digital densimeter. The experiments were done, in triplicate, using different mass fractions of the IL (20, 30, 40, and 60% w/w), varying the ethanol concentration in the solution. The energetic interaction parameters of the ternary system were predicted for the NRTL model, and the relative standard deviations were low than 7% for the vapor phase composition and pressure. The ethanol was enriched in the vapor phase for all the mass fractions of IL investigated, indicating that the lower mass fraction is able to break the azeotrope and can be used in the separation process. This study showed that the IL is a solvent that can be used for the production of anhydrous ethanol with a high purity and can be reutilized, without changing its properties.

Keyword: Anhydrous ethanol, extractive distillation, ionic liquid, ebulliometer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos biocombustíveis	5
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio binário do sistema etanol-água a P=101,3 kPa	7
Figura 3 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação extrativa.....	8
Figura 4 - Estruturas de cátions em LI	11
Figura 5 - Patentes e estudos na literatura aberta dos líquidos iônicos durante os últimos anos	13
Figura 6 - Diagrama esquemático do ebuliômetro	23
Figura 7 - Curva de calibração do densímetro para o sistema etanol-agua	24
Figura 8 - Análise do EMISE puro através do RMN.	24
Figura 9 - Diagrama de consistência termodinâmica	27
Figura 10 - Dados experimentais e preditos para ELV etanol-água-nitrato de cálcio desidratado de composição 30% m/m.	29
Figura 11 - Análise do EMISE recuperado através do RMN.	30
Figura 12 - Diagrama x' -y dos dados de ELV do sistema binário etanol-água em comparação com os dados experimentais medidos com EMISE.....	30
Figura 13 - Diagrama T-x'-y dos dados de ELV do sistema binário etanol-água (GMEHLING <i>et al.</i> , 1981) em comparação com os dados experimentais medidos com EMISE.	32
Figura 14 - Diagrama x' -y para as composições altas de etanol.	32
Figura 15 - Diagrama T-x'-y maximizado em composições altas de etanol.	33
Figura 16 - Coeficiente de atividade experimental de etanol, γ_1 , em função da fração molar de etanol em base livre de LI (x'_1) para a mistura de etanol (1)+água(2)+EMISE(3) a 101,3 kPa.	34
Figura 17 - Coeficiente de atividade experimental de água, γ_2 , em função da fração molar de etanol em base livre de LI (x'_1) para a mistura de etanol (1)+água(2)+EMISE(3) a 101,3 kPa.	34
Figura 18 - Volatilidade relativa experimental de etanol para água, α_{12} , em função da fração molar de etanol na base livre de LI (x'_1), para a mistura de etanol(1)+água(2)+EMISE(3) a 101,3 kPa.	35
Figura 19 - Diagrama x' -y dos dados de ELV preditos e experimentais para o sistema etanol-água-EMISE para fração mássica de EMISE de 20%.....	37
Figura 20 - Diagrama x' -y dos dados de ELV preditos e experimentais para o sistema etanol-água-EMISE para fração mássica de EMISE de 30%.....	37
Figura 21 - Diagrama x' -y dos dados de ELV preditos e experimentais para o sistema etanol-água-EMISE para fração mássica de EMISE de 40%.....	38
Figura 22 - Diagrama x' -y dos dados de ELV preditos e experimentais para o sistema etanol-água-EMISE para fração mássica de EMISE de 60%.....	38
Figura 23 - Diagrama T-x'-y para o sistema ternário com fração mássica de EMISE de 20%.	39
Figura 24 - Diagrama T-x'-y para o sistema ternário com fração mássica de EMISE de 30%.	39
Figura 25 - Diagrama T-x'-y para o sistema ternário com fração mássica de EMISE de 40%.	40
Figura 26 - Diagrama T-x'-y para o sistema ternário com fração mássica de EMISE de 60%.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do etanol.....	4
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de agentes de separação mássica empregados na destilação extrativa do azeótropo etanol/água.....	9
Tabela 3 - Nomes e abreviação dos ânions presentes em LI.....	11
Tabela 4 - Comparação entre os métodos experimentais de dados ELV	16
Tabela 5 - Líquidos iônicos utilizados como agentes de separação mássica na obtenção de etanol anidro e que possuem dados experimentais de equilíbrio líquido vapor	21
Tabela 6 - Propriedades dos componentes puros medidos e comparados com a literatura a T = 298,15 K	22
Tabela 7 - Parâmetros para equação de Antoine	26
Tabela 8 - Dados de ELV para sistema ternário contendo 30% m/m de nitrato de cálcio	28
Tabela 9 - Dados de ELV do sistema etanol(1)-água(2)-EMISE(3) obtidos experimentalmente a pressão atmosférica.....	31
Tabela 10 - Parâmetros energéticos do modelo NRTL obtidos para o sistema ternário etanol-água-EMISE	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	3
2.1	Objetivo Geral.....	3
2.2	Objetivo Específico.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Etanol.....	4
3.2	Processo de Produção do Etanol.....	5
3.3	Destilação Extrativa.....	8
3.4	Líquido Iônico (LI).....	11
3.4.1	Síntese.....	14
3.5	Métodos Experimentais Para Determinação Do Equilíbrio Líquido-Vapor.....	14
3.5.1	Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água-LI.....	16
3.5.2	Conclusões preliminares da revisão bibliográfica.....	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1	Materiais.....	22
4.2	Metodologia Experimental.....	22
4.3	Análise das Amostras.....	23
4.4	Análise do Líquido Iônico.....	24
4.5	Modelagem Termodinâmica.....	25
4.6	Consistência Termodinâmica.....	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1	Validação do Ebuliômetro Tipo Othmer.....	28
5.2	Recuperação do Líquido Iônico.....	29
5.3	Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor para o Sistema Etanol-Água-EMISE.....	30
5.4	Resultados da Modelagem Termodinâmica.....	36
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	41
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	42

1 INTRODUÇÃO

As pesquisas para o desenvolvimento de fontes de energia alternativa, renovável, sustentável, eficiente, de baixo custo e com menores emissões de contaminantes e gases de efeito estufa estão em ascensão em todo mundo. Dentre as alternativas, tem-se o biocombustível, uma fonte de energia menos agressiva ao meio ambiente, além de ser uma escolha vantajosa devido à sua capacidade de renovação, biodegradabilidade e geração de gases de qualidade aceitável.

O Brasil é conhecido mundialmente pela introdução de um biocombustível - o etanol (álcool etílico hidratado ou anidro), produzido a partir da cana-de-açúcar na matriz energética. Sua produção data desde a década de 1970, quando foi lançado o Proálcool, sendo um dos maiores programas de utilização de combustível renovável implantado no mundo.

O etanol hidratado pode ser utilizado em indústrias químicas, farmacêuticas, como combustível, dentre outras funções. Já o etanol anidro, que atualmente tem evoluído muito no mercado industrial, vem sendo utilizado, principalmente, na área de combustíveis, como auxiliar na gasolina, fazendo com que o aumento do número de octano ocorra e promova uma queima superior do combustível, reduzindo assim a emissão de CO e de particulados. Em se tratando de um composto isento de nitrogênio, os compostos nitrogenados da combustão são reduzidos. O etanol hidratado não viabiliza este processo, pois provoca formação de duas fases quando misturado à gasolina, resultando em problemas no motor.

O que difere esses dois tipos do mesmo combustível é um processo de desidratação, que tem por objetivo a separação quase que completa da água. Essa separação não é considerada fácil, visto que a mistura etanol-água apresenta um azeótropo de mínimo na composição de 89,4 mol% etanol a 351,35 K à pressão atmosférica. Esse azeótropo impede a separação completa do etanol por destilação simples, produzindo-se obrigatoriamente etanol anidro, por outro meio de separação à pressão atmosférica.

Em função disso, vários estudos são realizados buscando novas tecnologias que possam ser aplicadas, visando a produção do etanol anidro, com menor custo. Uma das tecnologias mais usadas e pesquisadas em processos de desidratação do etanol atualmente é a destilação extrativa.

Um fator que determina a eficiência da destilação extrativa é o do tipo de solvente extrativo empregado na separação. Destes solventes, os líquidos iônicos têm se destacado como solventes de alta estabilidade ao se misturar com um segundo componente, devido a sua coordenação molecular fraca. Possuindo características positivas, como uma pressão negligenciada e elevada estabilidade térmica, sendo considerado um excelente solvente para processos extrativos.

Apesar do destaque, são escassos na literatura dados de equilíbrio de fases que envolvam o sistema binário em questão (etanol-água) e líquido iônico. Esses dados de equilíbrio são fundamentais para o projeto e síntese dos processos de separação, otimizando condições de temperatura e pressão.

Devido a isso, este trabalho tem como objetivo medir dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol-água-líquido iônico (LI), verificar a capacidade do mesmo em quebrar o azeótropo, avaliar a recuperação e reutilização do LI e modelar termodinamicamente os dados usando o modelo de NRTL, estimando os parâmetros para o sistema ternário.

Com isso, esta dissertação apresenta quatro capítulos. O primeiro trata da revisão da literatura sobre o etanol, sua produção, formas de obtenção do etanol anidro, solventes comumente utilizados na destilação extrativa, estudo sobre os dados de equilíbrio líquido-

vapor do sistema etanol-água contendo o líquido iônico como solvente e uma breve consideração sobre a revisão. O segundo capítulo aborda os materiais e métodos utilizados ao longo da dissertação e no terceiro, seguem os resultados e discussões acerca da metodologia estudada. O quarto capítulo contém as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Medir dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água usando como solvente o 1-Etil-3-Metilimidazólio Etilsulfato como líquido iônico.

2.2 Objetivos Específicos

- Medir experimentalmente os dados de equilíbrio de fases usando diferentes frações mássicas do LI;
- Analisar a composição química do solvente utilizado através do RMN (ressonância magnética nuclear) verificando a pureza e sua estrutura molecular;
- Estimar parâmetros para prever a modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio de fases através do modelo NRTL;
- Realizar teste de consistência termodinâmica dos dados de equilíbrio de fases medidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica serão apresentados conceitos gerais sobre etanol e seu processo de produção, uma revisão sobre líquidos iônicos em geral e suas propriedades, os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) existentes envolvendo etanol, água e líquido iônico e os modelos termodinâmicos utilizados comumente empregados para correlacionar esses dados de equilíbrio.

3.1 Etanol

O etanol é um composto orgânico oxigenado de fórmula química (C_2H_5OH) e o mais comum da família dos álcoois. Suas principais propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 1.

O etanol é considerado altamente inflamável e tóxico em seu estado puro. Já em mistura de baixo teor, pode ser utilizado para consumo humano em quantidades moderadas e também pode ser utilizado em outras aplicações, como bebidas destiladas, combustíveis, tintas e produtos que o tenham como matéria-prima, sendo todos provenientes do mesmo etanol, produzido por fermentação de açúcares ou sintetizados em laboratório, diferenciando somente no processo de pós-produção do etanol (NOVACANA, 2015).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do etanol

Fórmula molecular	C_2H_5OH
Peso molecular	46,07 g/gmol
Ponto de ebulição a pressão atmosférica	78,4 °C
Ponto de fusão a pressão atmosférica	-114,3 °C
Massa específica a 25 °C	0,7854 g/cm ³

Fonte: NOVACANA, 2015.

No Brasil, a maior produção de etanol é voltada a sua utilização como combustível automotivo em duas versões:

- Álcool etílico hidratado carburante (AEHC), o qual possui teor entre 92,6 e 93,8% em massa de etanol (ANP, 2005) e pode ser utilizado diretamente em motores movidos a álcool ou gasolina (“*flex fuel*”);
- Álcool etílico anidro carburante (AEAC), que é praticamente puro, com teor alcoólico entre 99,3 e 99,8% em massa de etanol. É utilizado como aditivo, aumentando o teor de oxigenados na gasolina. A partir da publicação da Portaria nº 143 de 2007 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, toda gasolina vendida no Brasil deve conter entre 20 e 25% de AEAC.

O etanol é um composto conhecido como biocombustível, que na literatura é dividido em dois tipos de classificação: primários e secundários. Os primários são usados em uma forma não processada, principalmente para aquecer, produzir eletricidade, tais como lenha, lascas de madeira e para cozinhar. Os secundários são produzidos através do processamento de biomassa, como biodiesel, etanol, dimetil éter, etc., podendo ser utilizado em veículos e em processos industriais. O secundário é subdividido em primeira, segunda e terceira gerações, com base nas matérias-primas e na tecnologia utilizada para sua produção, como ilustrado na Figura 1 (NIGAM E SINGH, 2011).

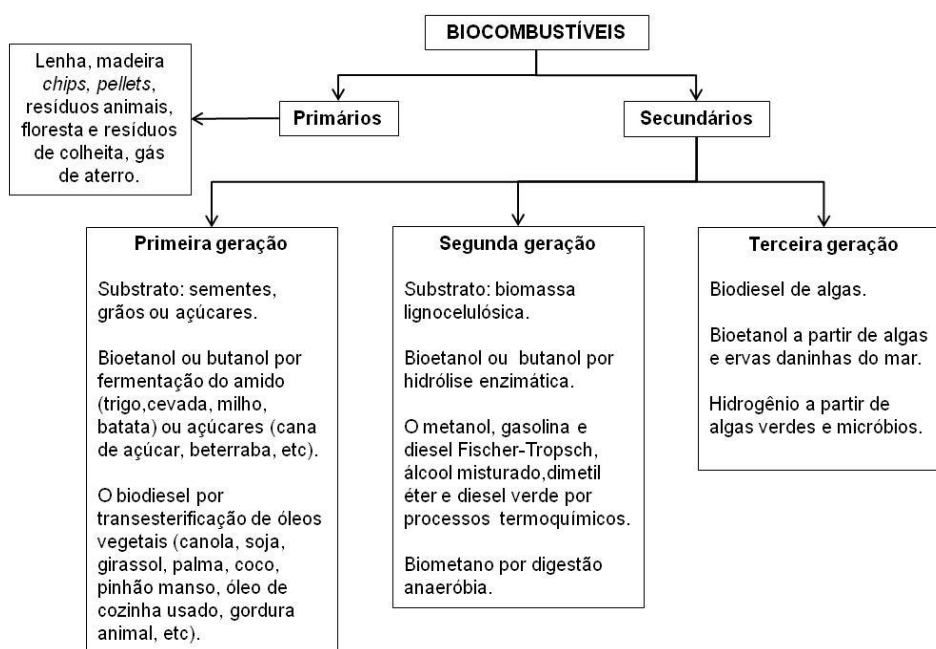


Figura 1 - Classificação dos biocombustíveis (Adaptado de NIGAM E SINGH, 2011).

De acordo com Santos *et al.* (2007), a produção de etanol no Brasil teve início em 1975 com a introdução do programa PROÁLCOOL, em meio a crise do petróleo, que tinha como objetivo a produção a partir da cana-de-açúcar, para ser utilizado como combustível. Na década de 90, houve uma reorganização econômica na constituição federal brasileira em virtude da demanda de produção e comercialização do etanol no país. Em 1993, foi deliberada uma lei que estipulava prazos para que as empresas se regulamentassem a ter veículos dentro do limite de emissão de gases poluentes e que o percentual de etanol anidro obrigatório misturado na gasolina fosse estipulado em 22% para todo o país. Uma lei foi instituída em 1997, que considerava uma nova política energética nacional e que criaria o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e a Agência Nacional de Petróleo (ANP), sendo em 2005 modificada para Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (NOVACANA, 2015).

Em 2005, a produção de etanol aumentou consideravelmente no mundo, sendo o Brasil, através da cana-de-açúcar, e dos EUA, através do milho, os maiores produtores mundiais no mercado do etanol, com cerca de 72% da produção (ANP, 2005).

A ANP, em 2012, regulamentou um sistema de atividades de produção de etanol, incluindo construção, aumento de capacidade, modificação e operação de planta de produção do etanol. A porcentagem de etanol anidro na gasolina comercial já tem sofrido diversas alterações ao longo dos anos (NOVACANA, 2015). Porém, de acordo com Ministério de Minas e Energia (2015), o governo e os fabricantes automotivos verificaram a viabilidade técnica e ambiental, e em 2014, através da Lei nº 13.033, que foi validada em março de 2015, modificaram a porcentagem de etanol anidro na mistura da gasolina de 25 para 27%, fazendo com que o aumento deste produto, proporcionasse novas oportunidades de negócio para produtores rurais e industriais.

3.2 Processo de Produção do Etanol

A produção de etanol pode ser feita a partir de qualquer matéria prima oriunda de carboidratos; dentre os mais utilizados estão os açúcares, os amidos e a celulose. Os açúcares, cana-de-açúcar, melão, beterraba e frutas, podem ser diretamente fermentados usando

levedura para produção de etanol. Já o amido é proveniente do milho e outros grãos, tem de batata e algumas raízes. A celulose pode ser retirada da madeira, de resíduos agrícolas e de gramíneo que devem primeiro ser convertidos em açúcares, para depois serem fermentados (DEMIRBAS, 2011).

No Brasil, a principal rota de produção do etanol usa a cana-de-açúcar como matéria-prima. O processo para produção do etanol de primeira geração é desenvolvido pelas seguintes etapas: recepção da cana-de-açúcar, limpeza, tratamento do caldo, clarificação, concentração e esterilização (DIAS *et al.*, 2009) para, posteriormente, com uma concentração de xarope alta, passar para o processo fermentativo, onde é convertida a glicose em etanol.

Ao chegar à usina, a cana colhida no campo passa por uma etapa de limpeza, que pode ser realizada utilizando água ou a seco. A cana picada é enviada para extração do caldo que ocorre em moendas, na maioria das usinas. O caldo extraído é enviado aos processos de produção de açúcar e etanol, enquanto o bagaço é utilizado em um sistema de cogeração, operando com um ciclo a vapor. O caldo encaminhado para a produção de açúcar e etanol é tratado em processos distintos para a remoção de impurezas solúveis e insolúveis. A principal diferença entre os dois processos de tratamento é a realização da sulfitação do caldo para fabricação do açúcar (UDOP, 2013).

O caldo clarificado para produção de açúcar é concentrado utilizando evaporadores de múltiplo efeito obtendo-se o xarope. Este passará pelas etapas de cozimento, cristalização e secagem para obtenção do açúcar. A mistura do caldo clarificado com melaço e parte do xarope forma o mosto. Dependendo da concentração do mosto, este é concentrado em um evaporador de simples efeito para atingir a concentração adequada para a fermentação. Após estar completamente puro, o caldo é levado a domas (tanques) no qual é misturado e adicionado um fermento com leveduras (fungos, sendo mais comum a levedura *Saccharomyces cerevisia*). Esse micro-organismo se alimenta do açúcar presente no caldo. Nesse processo, as leveduras quebram as moléculas de glicose, produzindo etanol e gás carbônico. O processo de fermentação dura diversas horas e, como resultado, produz o vinho, chamado também de vinho fermentado, que possui leveduras, açúcar não fermentado e cerca de 10% de etanol. O vinho obtido após a fermentação é encaminhado para destilação para a obtenção de etanol hidratado. Uma vez produzido o etanol, este é centrifugado para a separação da levedura (UDOP, 2013).

Após a produção do etanol hidratado, que tem uma concentração molar em torno de 93% de etanol, é necessária uma nova etapa para a obtenção do etanol anidro, que é um líquido homogêneo e incolor, livre de matéria suspensa e que contém uma porcentagem de água em volume de no máximo 0,5 a 288,75 K e sua máxima densidade é de 0,7961 g/cm³ (SOLOMONS, 2001). Porém, a mistura etanol-água, em pressão atmosférica, apresenta comportamento específico quando ocorre a vaporização. Nesta pressão, o ponto de ebulição permanece constante, a temperatura e a composição da fase vapor passam a se igualar a da fase líquida que a originou, denominando assim o ponto de azeotropia. Na Figura 2, os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema binário etanol-água do DECHEMA foram plotados a fim de demonstrar a localização do azeótropo na mistura etanol-água. O azeótropo é facilmente identificado quando a curva de equilíbrio alcança a reta de referência $x=y$, na composição molar de 89,4% de etanol e 10,6% de água a 78,2 °C e 101,3 kPa de pressão (TREYBALL, 1980 apud JAIMES FIGUEROA, 2011). Devido à presença do azeótropo, etanol e água não são separados pelo método de destilação convencional, a pressão atmosférica.

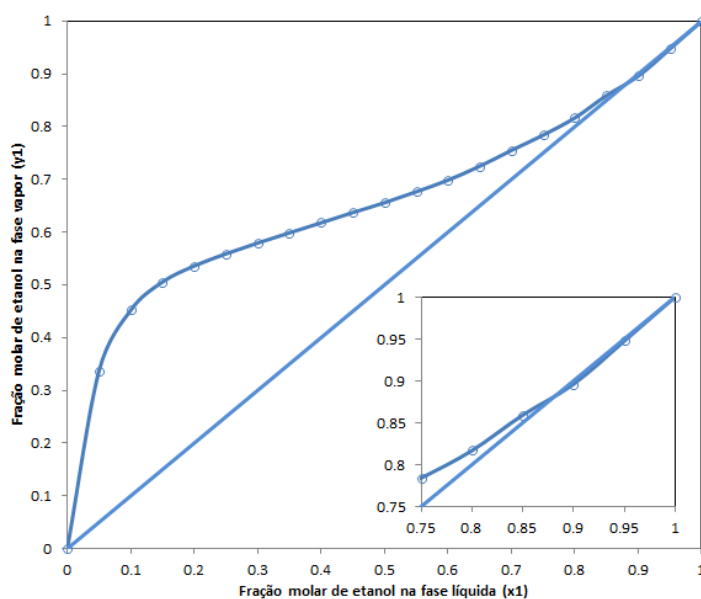


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio binário do sistema etanol-água a $P=101,3$ kPa (Adaptado de GMEHLING *et al.*, 1981).

Existem vários processos de produção de etanol anidro, que são aplicados dependendo da demanda de quantidade e qualidade do produto. Dentre os mais conhecidos, encontra-se a destilação à vácuo, destilação com variação de pressão, destilação azeotrópica e a destilação extrativa.

A concentração do etanol no azeótropo etanol-água varia com relação à pressão, sendo que em pressões abaixo de 11,5 kPa, o etanol e a água não formam azeótropo. Neste caso, a desidratação com a destilação a vácuo pode ser utilizada. A separação por este método envolve um arranjo de duas colunas: a primeira que trabalha a pressões moderadas, levando a mistura até a concentração próxima ao azeótropo. A segunda coluna que trabalha a vácuo é onde ocorre a quebra do azeótropo, separando assim o etanol da água. Este processo requer temperatura de condensação de 24,5 °C a 9,3 kPa (KUMAR *et al.*, 2010).

A operação sob alta pressão também quebra o azeótropo, mas pode levar à decomposição térmica. De acordo com Black (1980), quando o processo ocorre em baixas pressões, em uma determinada condição, a coluna de destilação precisa de sessenta estágios. O autor conclui que a produção de etanol anidro não é prática, porque requer além de alto número de estágios, grandes razões de refluxo, coluna com diâmetro grande e quantidades excessivas de vapor.

Como a composição do etanol no azeótropo etanol-água varia com as mudanças de pressão, a destilação com variação de pressão é realizada com arranjos de colunas que operam a diferentes pressões e assim, viabilizam a quebra do azeótropo, sendo um método utilizado para obter etanol anidro a partir de caldos de fermentação. Este processo trabalha com duas colunas em série: a pressão da segunda coluna é maior que a da primeira.

Já a destilação azeotrópica tem a necessidade da adição de um componente químico ou de agente de extração que, presente na fase líquida, altera o coeficiente de atividade de forma diferente para cada componente. Nesse processo, a volatilidade do componente adicionado é similar a de outro componente (GOMIS *et al.*, 2005) que, pela proximidade de volatilidade com o outro composto, forma um novo azeótropo com um ou mais destes. O sistema necessita de duas colunas: coluna azeotrópica, onde o etanol é retirado pelo fundo (por ter uma composição maior e pelo fato da água formar a mistura de água-solvente) e pequenas quantidades de etanol são retiradas pelo topo. A corrente do topo entra em um

decantador, no qual se formam duas fases, orgânica e aquosa, sendo esta última enviada para a segunda coluna, em que ocorre a recuperação do solvente (KUMAR *et al.*, 2010).

Antigamente, o principal solvente utilizado na destilação azeotrópica era o benzeno. Porém, devido ao seu efeito cancerígeno, este solvente foi sendo substituído pelo ciclohexano e, em 2014, um projeto de lei 2989/2014 na Assembleia Legislativa do Estado do Rio de Janeiro foi sancionado e, com isso, foi vetado o uso do benzeno, devido a sua natureza cancerígena. O sistema de duas colunas e azeotrópica mencionado acima têm a desvantagem pela exigência de alta energia, custo de capital grande, e preocupações da saúde e segurança com o armazenamento de solvente cancerígeno (benzeno) ou facilmente inflamável (ciclohexano). Por estes motivos, o método é menos aplicado na produção de etanol (HUANG *et al.*, 2008).

Assim como na destilação azeotrópica, a destilação extrativa tem a necessidade da adição de um terceiro componente para o auxílio da separação da mistura etanol-água. Esta é considerada uma alternativa para a separação de misturas azeotrópicas; apesar de também ser conhecida há muito tempo, somente na década de 80 ganhou importância industrial. Avaliada como a destilação mais eficiente e com menor gasto, tanto energético, quanto financeiro, este processo é o mais utilizado para o processo de separação da mistura etanol-água.

3.3 Destilação Extrativa

A destilação extrativa é baseada na diferença de volatilidade relativa que o solvente, quando alimentado, causa ao sistema que contém azeotropia. A presença do solvente em concentração adequada altera de forma desigual a volatilidade relativa dos componentes, permitindo assim, a “quebra” do azeótropo. Após o solvente aumentar a volatilidade de um dos componentes, é recuperado posteriormente em uma coluna de retificação para retornar à coluna de destilação, diferentemente da destilação azeotrópica (KUMAR *et al.*, 2010; RAVAGNANI *et al.*, 2010).

De acordo com Brito (1997), na forma convencional da destilação extrativa, o componente mais volátil é removido no topo e usa-se um solvente não volátil que, juntamente com o componente intermediário, é recolhido na base da coluna e enviados para a coluna de recuperação, como apresentado na Figura 3. Em outra situação, o solvente é o componente com menor ponto de ebulição e, devido a isso, é removido pelo topo da coluna, junto com o componente intermediário.

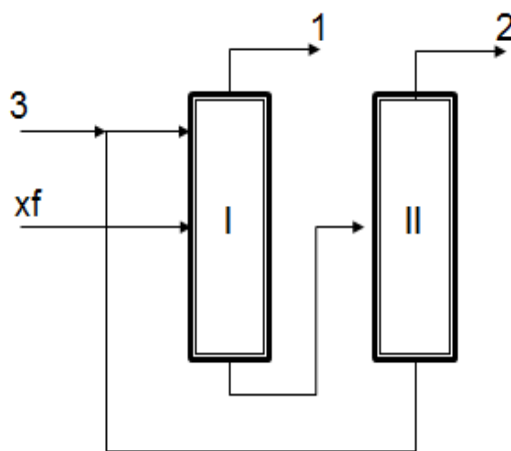


Figura 3 - Diagrama de fluxo da desidratação do etanol, por destilação extrativa: (I) Coluna extrativa, (II) Coluna de recuperação, (1) etanol, (2) água e (3) alimentação de solvente, x_f : composição da alimentação (Adaptado de ARIFEEN *et al.*, 2007).

Para o processo de separação etanol-água, o agente de separação mássico, que é adicionado acima da alimentação da mistura, aumenta a volatilidade do etanol em relação à água, permitindo que a separação possa ser feita por destilação. O etanol anidro é obtido como produto de topo da primeira coluna. A água e o solvente seguem para a segunda coluna para a recuperação e reciclo do solvente (TREYBALL, 1980 apud JAIMES FIGUEROA, 2011).

Para verificar a eficiência do solvente a ser empregado é necessário que haja uma investigação das características para que o composto seja considerado apto ao processo. Dentre elas se destacam: não reagir com nenhuma das espécies da mistura a ser separada, não ser corrosivo e nem tóxico, ser facilmente reciclado ao ser enviado para a coluna de recuperação, baixo custo e calor de vaporização e obter uma separação eficiente com a menor quantidade possível (SOUZA, 2012). Os principais agentes estudados para separação através da destilação extrativa são os solventes líquidos, sais dissolvidos, sais dissolvidos em solventes líquidos e líquidos iônicos (HUANG *et al.*, 2008).

As vantagens e desvantagens de cada um dos agentes de separação empregados na destilação extrativa da mistura etanol-água estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de agentes de separação mássica empregados na destilação extrativa do azeótropo etanol/água

TIPOS DE AGENTES DE SEPARAÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Solvente Líquido	Menor consumo de energia que a destilação azeotrópica por causa do alto ponto de ebulição do solvente adicionado; Flexibilidade na seleção dos possíveis solventes	Alta razão mássica solvente/alimentação o que promove o aumento do consumo de energia
Sal Dissolvido	Alta capacidade de produção e baixo consumo de energia devido à baixa quantidade de sal empregado; Não contamina o produto destilado por baixa volatilidade; Riscos mínimos para a saúde e meio ambiente.	Problemas potenciais na dissolução, transporte, reciclagem do sal e possível corrosão do equipamento.
Sal Dissolvido em Solvente Líquido	Integra as vantagens dos dois anteriores.	Menor disponibilidade de sais adequados; Potencial de corrosão dos sais no equipamento; Possíveis contaminações do produto destilado.
Líquidos Iônicos	Os LIs não contaminam o produto destilado; Apresentam uma redução considerável no consumo de energia por ser não voláteis; Alta seletividade e grande variedade de possibilidades de regeneração.	LIs com ânions contendo halogênio são de elevado custo e tem baixa estabilidade à hidrólise, o que impossibilita o uso por longo prazo; Produção de pequenas quantidades tóxicas e corrosivas durante a hidrólise.

Fonte: Adaptado de HUANG *et al.*, 2008.

Os solventes líquidos usualmente utilizados para o processo de destilação extrativa para a separação do sistema etanol-água são os que têm ponto de ebulição elevado, como por exemplo o etilenoglicol (DIAS *et al.*, 2009, HUANG *et al.*, 2008).

A destilação extrativa com sais dissolvidos é basicamente similar à destilação extrativa com solventes líquidos, ou seja, o sal dissolvido em solução líquida por dois componentes líquidos miscíveis, afeta a atividade de algum dos componentes da mistura. O sal ao se associar com um dos componentes desenvolve diversos efeitos salinos, alguns quantitativos e outros qualitativos, como hidratação, interação eletrostática, forças de van der Waals e pressão interna (SOARES, 2010). O efeito salino normalmente ocorre devido à solvatação preferencial de íons do componente menos volátil da mistura. Em relação ao efeito salino, pode ocorrer um efeito de “*crossover*” na mistura, que significa transição, ou seja, quando o aumento da concentração de sal não enriquece mais o solvente como desejável, e sim fica com uma composição do solvente abaixo de uma concentração de sal menor. E também pode ocorrer “*salting in*” e “*salting out*”, que é quando há um aumento do coeficiente de atividade de não-eletrólitos, com o aumento da concentração do sal ocorre um efeito “*salting-out*” e quando ocorre a diminuição do coeficiente de atividade de não-eletrólitos com este aumento de concentração, é considerado um efeito “*salting-in*” (LLANO-RESTREPO e AGUILAR-ARIAS, 2003).

Em comparação com a destilação extrativa com solvente líquido, este processo possui mais aspectos favoráveis, tais como:

- Produção de um destilado completamente livre de sal;
- Economia de energia devido à ausência do ciclo de condensação - vaporização do sal dentro da coluna;
- Baixo nível de toxicidade de certos sais, em comparação com líquidos utilizados na produção de etanol anidro (LIGERO E RAVAGNANI, 2003).

O método utilizando sais dissolvidos em solventes líquidos combina a destilação convencional extrativa com o efeito do sal e algumas pesquisas têm demonstrado que é possível elevar a volatilidade relativa da mistura etanol/água, quando é agregada a ela uma mistura de solvente (etilenoglicol) e sal (NaCl, CaCl₂, SrCl₂, AlCl₃, KNO₃, Cu(NO₃)₂, Al(CO₃)₃, KCO₂CH₃ e K₂CO₃). Em comparação com a destilação extrativa convencional, a destilação extrativa com sal dissolvido em solvente diminui a quantidade de solvente reciclado, reduz o número de estágios teóricos, levando a uma redução do consumo de energia, bem como a redução do custo de equipamento (LIGERO E RAVAGNANI, 2003; LLANO-RESTREPO E AGUILAR-ARIAS, 2003; PINTO, 2000).

Lei *et al.* (2002) mostraram que a destilação extrativa com etilenoglicol combinado com o cloreto de cálcio foi mais eficiente na separação de etanol/água do que com apenas etilenoglicol, onde utilizou para ambas as combinações uma proporção de 0,1 g/mL a pressão normal e verificou a quebra do azeótropo presente na mistura etanol-água, sendo o efeito do sal dissolvido em solvente líquido no enriquecimento da fase vapor do etanol maior que com a utilização do solvente líquido. Esta conclusão foi também comprovada com os resultados da simulação (Aspen Plus®) de Gil *et al.* (2008).

A destilação extrativa usando líquidos iônicos como agente de separação é uma alternativa recente para a separação do azeótropo (CALVAR *et al.*, 2008, 2009, 2010; TSANAS *et al.*, 2014), podendo ser adequada para a separação de sistemas polares ou para a separação de sistemas não-polares (LEI, 2005).

Os seguintes sistemas polares e não polares foram investigados: etanol-água, acetona-metanol, água-ácido acético, tetrahidrofurano (THF)/água e ciclohexano. Verificou-se que o efeito da separação foi eficiente para estes sistemas, quando os líquidos iônicos são escolhidos corretamente. O líquido iônico adequado teve a solubilidade suficiente para os componentes indicados a serem separados. Sendo escolhido corretamente, o líquido iônico pode aumentar

notavelmente a volatilidade relativa, como por exemplo, do etanol sobre a água, devido ao efeito do LI ser similar ao do sal sólido (LEI, 2005).

Diversas vantagens são citadas para a destilação extrativa com líquido iônico, como a elevada capacidade de separação, facilidade de operação e inexistência de arraste do solvente para o produto de topo da coluna, em comparação com os demais solventes utilizados para este processo de separação (HUANG *et al.*, 2008).

3.4 Líquido Iônico (LI)

O líquido iônico é considerado um sal líquido, no qual os íons que o compõem estão fracamente coordenados. Em sua estrutura existe um cátion orgânico com pelo menos uma carga descolada, e um ânion inorgânico ou orgânico, sendo seus principais ânions e cátions apresentados na Figura 4 e Tabela 3. Esta estrutura evita que se forme uma rede cristalina estável e, com isso, resultam em solventes líquidos altamente iônicos em temperaturas inferiores a 100 °C (ORGANIC CHEMISTRY PORTAL, 2013).

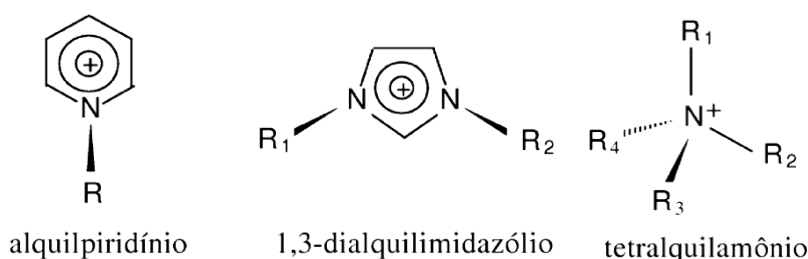


Figura 4 - Estruturas de cátions em LI (R, R1, R2, R3 e R4 = cadeias alquílicas (Adaptado de Franzoi *et al.*, 2011).

Tabela 3 - Nomes e abreviação dos ânions presentes em LI

ÂNIONS	NOME	ABREVIACÃO
Cl ⁻	Cloreto	.Cl
Br ⁻	Brometo	.Br
BF ₄ ⁻	Tetrafluorborato	.BF ₄
PF ₆ ⁻	Hexafluorofosfato	.PF ₆
(CH ₃)SO ₄ ⁻	MetilSulfato	.MeSO ₄
(CH ₃) ₂ SO ₄ ⁻	EtilSulfato	.EtSO ₄
NO ₃ ⁻	Nitrato	.NO ₃
AlCl ₄ ⁻ /Al ₂ Cl ₇ ⁻	Cloroaluminato	.AlCl ₄ /.Al ₂ Cl ₇
CH ₃ CO ₂ ⁻	Acetato	.Ac
CF ₃ CO ₂ ⁻	Trifluoracetato	.TfA
CF ₃ SO ₃ ⁻	Trifluormetilsulfonato	.TfO
(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	Bis(trifluormetilsulfonil)imida	.NTf2
(CF ₅ SO ₂) ₂ N ⁻	Bis(perfluormetilsulfonil)imida	.NTf5

Fonte: Adaptado de FRANZOI *et al.*, 2011.

Em 1992, na Conferência das Nações Unidas no Rio de Janeiro, foi elaborado um conceito relacionado ao Meio Ambiente e Desenvolvimento, chamado Química Verde, que iniciou pesquisas em relação a produtos e processos químicos, com a finalidade de reduzir ou eliminar o uso e gerações de substâncias perigosas, sendo utilizados 12 princípios para se enquadrar ao sistema de química verde, como prevenção, economia atômica, síntese química menos perigosa, concepção de produtos químicos mais seguros, solventes e auxiliares mais seguros, projetos de eficiência energética, utilização de matéria-prima renovável, redução de

derivados, catálise, projeto de degradação, análise em tempo real para prevenção da poluição e química mais segura para evitar acidentes (ANASTAS E EGHBALI, 2010).

Os líquidos iônicos são descritos como solventes “verdes” devido sua capacidade inócua, sendo assim considerados seguros (ZHAO *et al.*, 2007). O grande interesse nestas substâncias deve-se as suas propriedades que estão de acordo com a química verde:

- Os líquidos iônicos apresentam pressão de vapor extremamente baixa, considerada negligenciais, fazendo com que, na prática, não haja perda para o meio ambiente por evaporação (SEILER *et al.*, 2004);

- Suas propriedades físico-químicas podem ser adequadas para um uso específico, por exemplo, a troca de ânion pode determinar a miscibilidade do líquido iônico com água ou outro solvente (LEI, 2005);

- A recuperação dos mesmos, geralmente, é alcançada através da separação de fases ou extração que possibilita a sua reciclagem (LEI, 2005);

- Possuem elevada estabilidade térmica e baixa viscosidade (SEILER *et al.*, 2004).

Segundo Rogers e Seddon (2003), alguns tipos de líquidos iônicos não são intrinsecamente “verdes”, visto que são extremamente tóxicos. Com isso, estes não podem ser designados como benignos ambientalmente e como potenciais para uma química sustentável.

De acordo com Consorti (2001), na década de setenta, líquidos iônicos já eram utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solventes para diversas reações. Como demonstrado na Figura 5, estudos sobre as aplicações e linhas de pesquisa sobre o líquido iônico vêm sido desenvolvidos há muitos anos, dentre descobertas, publicações e patentes. Isso se deve a grande flexibilidade que o material tem em relação a sua utilização, qualidades, composições e finalidades.

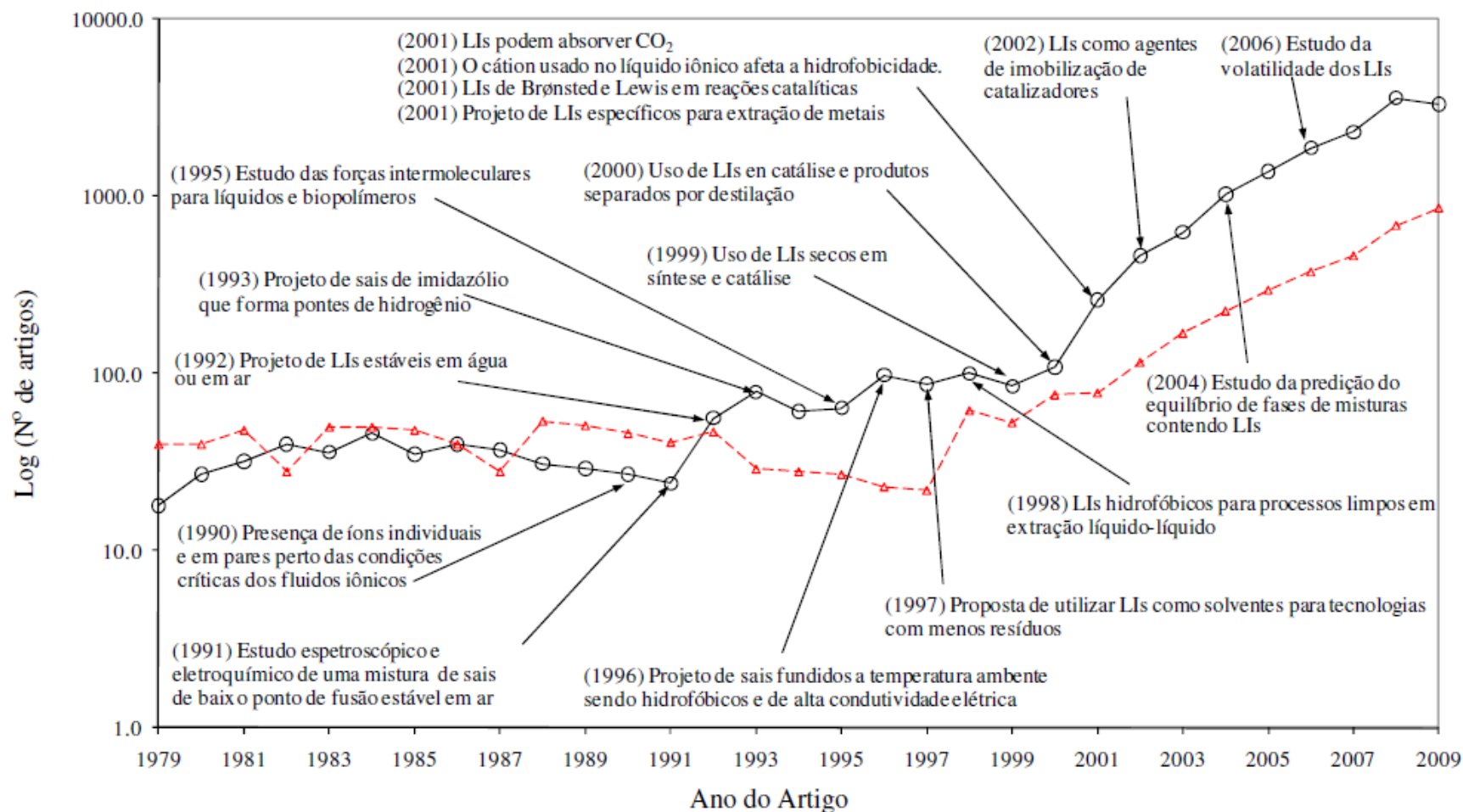


Figura 5 - Patentes (Δ) e estudos na literatura aberta (o) dos líquidos iônicos durante os últimos anos (Adaptado de Web of Science, 2010 apud Álvarez, 2010).

A utilização deste solvente possui uma infinidade de aplicações no domínio da ciência. Suas principais aplicações estão relacionadas a técnicas industriais, processos catalíticos, remoções de íons metálicos, purificação de gases e degradação fotocatalítica (ÁLVAREZ, 2010). Porém, dependendo de qual composição e aonde será utilizado, existe o risco de toxicidade e deve ser levada em consideração a investigação para prever seu impacto sobre a saúde humana e o meio ambiente (FRADE E AFONSO, 2010).

Pelo estudo de Álvarez (2010), as pesquisas mais importantes para esta dissertação, foram às relacionadas ao projeto de estabilidade de LI's em água e ar de Wilkes e Zaworotko, em 1992 e a primeira modelagem do ELV de misturas contendo líquido iônico por Shariati e Peters, em 2003. A diferença de tempo entre a descoberta do LI estável em água e o início do estudo do ELV contendo o LI, só enfatiza o desenvolvimento de projetos e o interesse de pesquisadores na área que envolve os LI's.

Devido a sua versatilidade e propriedades interessantes do ponto de vista químico, tecnológico e ambiental, o estudo sobre a produção de líquidos iônicos sintéticos é de extrema importância.

3.4.1 Síntese

Têm sido desenvolvidas formas padrões de síntese e purificação de líquidos iônicos a fim de assegurar a qualidade destas substâncias.

O líquido iônico comumente investigado para a separação da mistura etanol-água devido à eficiência que demonstrou possuir nas pesquisas de ELV para o sistema ternário etanol-água-líquido iônico foi o que contém o radical imidazólio. Este foco se deve à estabilidade em água e sua relativa facilidade de síntese e, atualmente, são comercialmente disponíveis.

Este processo pode ser dividido em duas etapas que compreendem a formação do cátion desejado e a troca aniônica, quando necessária, para formar o produto. De acordo com Welton (1999), existem três formas básicas de sínteses utilizadas até os dias de hoje: metátese de um sal haleto com ânion desejado, reações de neutralização ácido-base e combinação direta de um sal haleto com um metal haleto, sendo a metátese (dupla troca) o mais utilizado.

3.5 Métodos Experimentais Para Determinação Do Equilíbrio Líquido-Vapor

Dados de equilíbrio de fases são essenciais para o projeto e síntese de diversos processos de separação, como por exemplo, adsorção, extração supercrítica e destilação.

O estado de equilíbrio é aquele em que as propriedades térmicas, mecânicas e potencial químico não variam com o tempo e são iguais em diferentes fases, para um determinado componente (SANDLER, 2006).

Na maioria dos processos acima citados, tem-se um problema clássico de equilíbrio líquido-vapor, quando a fase líquida de um sistema está em equilíbrio com a fase vapor quanto ao seu equilíbrio térmico (T), mecânico (P) e potencial químico (μ_i).

Para garantir que todas essas propriedades se mantenham constantes, existem diversos métodos experimentais que são utilizados para a medida dos dados de equilíbrio de fases. De acordo com Dorau *et al.* (1983), os métodos experimentais dependem das condições de operação (temperatura e pressão), propriedades das substâncias investigadas e na experiência e meios financeiros do investigador. Sendo assim, o autor cita Hála *et al.* (1967) como os autores que melhor descrevem os métodos experimentais de determinação do ELV. Em condições isobárica e isotérmica esses métodos são divididos em estáticos e dinâmicos: (1) método da destilação; (2) método estático; (3) método do ponto de bolha e orvalho; (4) método de fluxo; (5) método da recirculação.

1- O método de destilação é considerado o mais antigo e em desuso. É baseado em destilar uma pequena quantidade de líquido encontrado em um recipiente que contém uma

carga grande. Ao estabelecer uma determinada pressão no destilador, inicia-se o aquecimento e agitação do sistema. O fluxo da fase líquida deve permanecer constante e a fase vapor condensada é retirada na saída do condensador após a estabilidade da temperatura da destilação. Grandes erros podem ocorrer devido à condensação do vapor nas paredes frias do frasco no começo do experimento (CANO, 1985);

2- No método estático, a solução é carregada dentro de um cilindro evacuado, mantido em agitação e este é colocado em um banho termostato, para que possa determinar a temperatura do sistema. O recipiente se mantém em agitação até que as fases líquida e vapor entrem em equilíbrio e, após o mesmo, são feitas amostragens de ambas as fases. Como pode haver variação do equilíbrio no momento da amostragem da fase vapor, essa seria a principal dificuldade de uso deste método para baixas e médias pressões. Com isso, foram estudadas técnicas em escala semi-micro baseadas em análise cromatográfica de pequenos volumes da fase vapor para uso em baixas a médias pressões (MIGUEL, 2001);

3- O método do ponto de bolha e ponto de orvalho consiste inicialmente da construção das curvas de equilíbrio em um gráfico P-x-y. A construção das curvas de equilíbrio é feita através da medida da pressão e das composições das duas fases em equilíbrio mantendo o sistema a uma determinada temperatura constante. O equipamento consiste basicamente de uma bomba de equilíbrio submersa em banho termostático, onde são anotadas as pressões em que ocorrem os pontos de bolha e de orvalho (CANO, 1985 e MIGUEL, 2001);

4- Para sistemas de miscibilidade limitada da fase líquida e/ou sistema reativo foi desenvolvido o método do fluxo contínuo. Com o mesmo princípio do método de recirculação que será explicitado a seguir, porém a alimentação do compartimento de equilíbrio é feito com uma corrente de composição constante, que pode ser tanto a fase líquida, a fase vapor ou a combinação de ambas. Já o método de recirculação é bastante utilizado nas regiões de baixa e média pressão e pode ser dividido em dois tipos: recirculação da fase vapor e recirculação das fases líquida e vapor condensado;

5- De acordo com Oliveira (1980) e Miguel (2001), o método de recirculação da fase vapor, como o nome já diz, condiz da fase vapor entrar em reciclo no sistema através da condensação do vapor até que atinja o equilíbrio. Caso não haja a condensação do vapor, este precisará ser bombeado desta fase, o que torna a manutenção da temperatura e pressão um pouco difícil. Para o método de recirculação da fase vapor utilizando a condensação da fase, o diferencial da pressão é obtido pela condensação do mesmo na parte superior do equipamento fazendo com que não tenha necessidade de uma bomba. Os primeiros aparelhos para este método foram propostos por Jamaguchi (1913) e Sameshima (1918), porém, o primeiro que funcionou satisfatoriamente foi em 1928 construído por Othmer. Os dados de equilíbrio publicados têm sido obtidos pelo aparelho de Othmer ou uma de suas modificações. Jones e colaboradores, em 1943, propuseram introduzir um misturador para melhor homogeneizar o sistema e, assim, não haver gradiente de concentração, devido ao retorno do condensado na fase líquida.

O método para circulação em ambas as fases, líquida e vapor, é considerado quando o vapor aquecido é condensado e retorna ao recipiente em aquecimento, porém, pode-se ter uma quantidade da mistura na fase líquida conjunta da fase vapor, havendo assim, necessidade de remoção da fase líquida para que retorne ao processo inicial. Este processo de retorno da fase líquida foi desenvolvido em 1919 por Cottrell, que emprega uma bomba de expansão térmica para carrear o líquido, fazendo com que faça a leitura da temperatura estabelecida no estado de equilíbrio em ambas as fases. Esta bomba proporciona o contato e a área disponível para a troca de calor e massa entre as fases até que entrem em equilíbrio e tem o nome de tubo de Cottrell (MIGUEL, 2001). Foi o primeiro quem utilizou este procedimento, que teve duas modificações por Gillespie (1946), onde desenvolveu a separação das correntes de líquido e

do vapor e a facilidade de efetuar a retirada sem a interrupção da circulação. Depois outros autores tiveram estudos e modificações simples, relacionadas somente ao método de retirada das amostras e retorno ao frasco de ebulição, como citado por Marconsin (1980).

Os métodos apresentam vantagens e desvantagens, como apresentado na Tabela 4, e devem ser escolhidos de acordo com a necessidade.

Tabela 4 - Comparação entre os métodos experimentais de dados ELV

Método	Faixa de Pressão	Faixa de Temperatura	Vantagens	Desvantagens
Destilação	Pequena	Baixas temperaturas	Simplicidade de construção	Baixa exatidão
Estático	Ampla	Ampla	Grande exatidão	Dificuldade na retirada de amostrar e medida da pressão total
Ponto de bolha e orvalho	Ampla	Baixas temperaturas	Pequena quantidade de amostra; não requer análise química das fases	Construção e alimentação difíceis
Fluxo	Ampla	Baixas temperaturas	Tempo reduzido para estabelecimento do equilíbrio	Exige grande controle do processo
Recirculação	Pequena (baixas e médias)	Baixas temperaturas	Atinge rapidamente o equilíbrio	Uso de soluções homogêneas e não reativas

Fonte: Adaptado de CANO, 1985 e MIGUEL, 2001.

De acordo com Dias (2011), os métodos estáticos e de recirculação da fase vapor condensada são os mais utilizados. O equipamento utilizado para medir o equilíbrio líquido-vapor é denominado ebuliômetro. Existem vários tipos de ebuliômetros que são destinados para funções diferentes. Nesta dissertação será utilizado um ebuliômetro de recirculação de fase vapor condensado, construído para operar com componentes que apresentam diferença na volatilidade.

3.5.1 Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água-LI

Até o presente momento, diversos autores mediram dados de equilíbrio do sistema etanol-água, usando líquidos iônicos contendo como principal cátion, o imidazólio, devido a sua maior estabilidade com a água e maior força intermolecular.

Dentre as pesquisas relacionadas a este ELV com líquidos iônicos, Jork *et al.* (2004) realizaram experimentos investigando 4 tipos distintos de líquido iônico com o mesmo radical, ou seja, imidazólio, a fim de verificar a influência da variação dos cátions e ânions na base imidazólio. Os autores, a partir de um solvente base, o butil-metilimidazólio tetrafluorborato [BMIM][BF₄], conseguiram sintetizar mais três diferentes compostos para desenvolver sua pesquisa, dentre eles o etil-metilimidazólio tetrafluorborato [EMIM][BF₄], butil-metilimidazólio cloreto [BMIM][Cl] e metil-octilimidazólio tetrafluorborato [OMIM][BF₄]. A medida do ELV para o sistema ternário etanol-água-[BMIM][BF₄] foi feita usando cromatografia gasosa combinada à técnica do “*headspace*”, a T=363,15 K, variando a pressão abaixo da pressão atmosférica e a fração molar dos LI's em 0,1, 0,3 e 0,5. Concluiu-se que todos os LI's tiveram êxito no enriquecimento da fração molar da fase vapor e houve a quebra do azeótropo com todas as frações molares de LI estudadas. Porém, a fração molar dos LI's de 0,5 obteve um enriquecimento maior do etanol em comparação com as demais

frações. Entre os solventes com radicais $[BF_4]$, o que obteve maior atração com a água foi o $[BMIN][BF_4]$. Porém, quando comparado com o solvente que contém cloro, foi nítida a variação de interação devido a modificação do seu radical, comprovando que o cloro tem uma atração mais intensa devido ao aumento de volatilidade do que o tetrafluorborato.

A partir de Jork *et al.* (2004), Calvar *et al.* (2006), se baseando no melhor solvente utilizado por Jork *et al.* (2004), $[BMIM][Cl]$, usando as mesmas composições molares, utilizaram o ebuliômetro Fischer de vidro com tubo de Cottrell, onde mediram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário etanol-água- $[BMIM][Cl]$ à pressão atmosférica e modelaram os dados usando o modelo NRTL, estimando primeiramente os parâmetros binários, para posteriormente efetuar a estimação dos parâmetros para o sistema ternário. Como resultado pode-se verificar a eficiência do $[BMIM][Cl]$ na quebra do azeótropo presente na mistura etanol-água. A estimação dos parâmetros para o modelo NRTL teve desvio quadrático médio, na temperatura e na composição na fase vapor, menor que 7%, o que caracteriza para modelagem termodinâmica um modelo estimado com bom ajuste frente aos dados experimentais.

Jiang *et al.* (2007) mediram dados de equilíbrio utilizando somente o LI etilimidazólio dietilfosfato $[EEIM][DEP]$, para 3 diferentes sistemas ternários, etanol-água, água-metanol e etanol-metanol, utilizando um aparato experimental com método quase-estático, variando a pressão do sistema. Inicialmente, foi feito um estudo com os sistemas binários e o LI, variando a fração mássica de LI em 0,1, 0,3, 0,5 e 0,85, para avaliar a influência do LI e estimar os parâmetros binários do modelo termodinâmico NRTL. A melhor fração mássica utilizada foi a de 0,5, para todas as concentrações que foram medidas, onde se concluiu que esta fração mássica pode reduzir a pressão de vapor dos componentes estudados devido à diferença de afinidade do LI com os demais solventes, havendo assim a quebra do azeótropo presente na mistura etanol-água. Os parâmetros estimados para o sistema binário obtiveram desvio quadrático médio entre 0,037 e 0,1295, sendo considerados baixos e assim o parâmetro pode ser aplicado para a predição das pressões de vapor do sistema ternário etanol-água- $[EEIM][DEP]$ com alta precisão.

Wang *et al.* (2007^a) investigaram um LI que substitui o radical aquil pelo imidazólio e optaram pela utilização do etil-metilimidazólio dimetilfosfato $[EMIM][DMP]$. Foi usado o mesmo procedimento experimental de Jiang *et al.* (2007), assim como o modelo de NRTL foi aplicado primeiramente para estimar os parâmetros dos sistemas binários (água-LI, metanol-LI e etanol-LI). A partir dos binários, fizeram a estimação para os sistemas ternários etanol-água-LI, metanol-água-LI e etanol-metanol-LI, obtendo um desvio relativo absoluto nas pressões de vapor de 0,0076. As medidas foram realizadas variando as frações mássicas de LI em 0,1, 0,3, 0,5 e 0,7, para verificar qual melhor composição estaria apta ao sistema ternário, onde verificou-se que a fração mássica de 0,5 estaria na melhor condição para os experimentos dos sistemas ternários.

Wang *et al.* (2007^a) puderam observar que o LI estudado pode reduzir a pressão de vapor da água, metanol e etanol, mas com alcances diferentes, devido à diferença de afinidade do $[EMIM][DMP]$ com os demais solventes utilizados. Os parâmetros estimados do modelo NRTL para o sistema binário puderam ser aplicados com precisão para predizer a pressão de vapor de sistemas multi-componentes. Também foi verificado que o azeótropo presente no sistema etanol-água foi quebrado e o fato da interação do metanol ser mais fraca que a água com o LI, ocorreu um maior desvio dos sistemas ternários contendo metanol do que os com a água, sendo a ordem de ionização estabelecida como água>metanol>etanol.

Wang *et al.* (2007^b) continuaram os estudos, medindo dados de equilíbrio com o etil-metilimidazólio etilsulfato $[EMIM][ES]$, onde puderam analisar sua eficiência no ELV através do mesmo procedimento experimental utilizado por Wang *et al.* (2007^a). Como metodologia foi utilizado um ebuliômetro quase-estático, que trabalha com variação de

pressão e o modelo termodinâmico NRTL para estimar os sistemas binários com frações mássicas de LI de 0,1, 0,3, 0,5 e 0,7. Dentre as frações mássicas estudadas, verificou-se que a fração mássica de 0,5 seria a ótima para medir os dados do sistema ternário. Os autores puderam observar que os parâmetros binários do modelo NRTL, com desvio relativo absoluto de 0,0068, foram aplicados com precisão no cálculo da pressão de vapor dos componentes utilizados. Também verificaram a eficiência do EMISE na quebra do azeótropo da mistura etanol-água e a iteração do LI com o etanol, água e metanol manteve a mesma relação presente no estudo anterior com o [EMIM][DMP], configurando a seguinte ordem de ionização: água> metanol>etanol.

No caso de Calvar *et al.* (2007), após verificarem a eficiência do ânion cloreto, resolveram modificar o radical carbonito, modificando o solvente para hexil-metilimidazólio cloreto [HMIM][Cl], onde neste artigo, novamente, mediram dados de sistemas binários (etanol-[HMIM][Cl] e água-[HMIM][Cl]) e ternário (etanol-água-[HMIM][Cl]) e usaram o modelo NRTL para correlacionar os dados. Para isso, utilizaram o mesmo aparato experimental, o ebuliômetro de Fischer de vidro com tubo de Cottrell à pressão atmosférica, e compararam a eficiência do solvente com um artigo já publicado pelo mesmo grupo (Calvar *et al.*, 2006). Os parâmetros foram estimados tanto para o sistema binário, com o desvio quadrático médio da temperatura e composição da fase vapor de 0,58 e 0,019 e 0,51 e 0,017, respectivamente, quanto para o sistema ternário, 1,11 e 0,057. Foi comprovado através dos sistemas binários estudados que a força intermolecular entre moléculas diferentes são mais fortes do que com moléculas semelhantes, devido ao fato dos coeficientes de atividade do etanol e da água calculados terem sido abaixo de um, ou seja, mostrou um desvio negativo da lei de Raoult. E, utilizando a mesma fração mássica que a equipe de Calvar utilizou em 2006, a critério de comparação, pode-se observar em sua análise que o [BMIM][Cl] utilizado anteriormente obteve maior eficiência no enriquecimento do etanol do que o [HMIM][Cl], podendo-se dizer que o solvente utilizado neste artigo é um LI menos volátil que o primeiro, porém obteve-se a mesma eficiência na quebra do azeótropo presente na mistura etanol-água.

Em 2008, Calvar *et al.* mediram novos dados de equilíbrio com o mesmo LI utilizado anteriormente por Wang *et al.* (2007^b), o [EMIM][ES]. Com o aparato experimental de Fisher com o tubo de Cottrell, foram realizados experimentos com sistemas binários e ternários com etanol-água a pressão atmosférica e fração mássica do LI igual a 0,73. Com estes dados experimentais, estimou-se os parâmetros binários para posteriormente estimar os ternários, usando os modelos de NRTL e e-NRTL. Calvar e colaboradores puderam afirmar que este solvente adicionado à mistura binária etanol-água é eficiente e quebrou o azeótropo, produzindo um efeito de “*crossover*”, onde observou-se um efeito de “*salting-out*” próximo ao ponto de azeotropia e “*salting-in*” em concentrações baixas de etanol. Em relação aos modelos, puderam verificar que ambos os modelos tiveram bom comportamento frente aos dados experimentais dos sistemas binários, porém, para o sistema ternário, o que mostrou uma predição melhor foi o NRTL.

Utilizando os principais radicais já estudados, butil-metilimidazólio [BMIM] e etil-metilimidazólio [EMIM], Ge *et al.* (2008) investigaram vários solventes com 4 tipos diferentes de ânions, tetrafluorborato [BF₄], dicianamida [N(CN)₂], acetato [OAc] e cloreto [Cl]. A volatilidade relativa dos 8 solventes relacionados foi gerada separadamente devido ao efeito sobre os coeficientes de atividade. Utilizou-se um ebuliômetro de vidro quartzo com um tampão de pressão no vidro, onde através de um tubo em U contendo água foi medida a pressão do sistema de 100 kPa. Foi realizado o estudo do equilíbrio líquido-vapor etanol-água-LI para todos os solventes com a fração molar do etanol em base livre de LI fixada em 0,95 e variando a fração mássica dos LI's. Os dados de coeficiente de atividade e volatilidade relativa foram obtidos sem a necessidade de ser calculado através de um modelo termodinâmico da fase líquida. Apesar de não haver necessidade do modelo termodinâmico,

foram estimados os parâmetros para todos os sistemas ternários estudados, onde obtiveram os desvios de temperatura e composição da fase vapor de etanol abaixo de 5%, podendo assim ter um bom comportamento do modelo NRTL para todos os sistemas com LI. Todos os líquidos iônicos demonstraram um aumento na volatilidade relativa do etanol-água ao aumentar a fração mássica do LI. Foi analisado que o acetato e o cloreto tiveram proximidade em relação à interação molecular com o etanol, mas como há uma relação entre os coeficientes de atividade para verificar a força em relação à volatilidade, tem-se que o melhor solvente estudado seria o [EMIM][Cl]. Isto se deve a um efeito relativamente forte com o coeficiente de atividade da água e o cloreto um efeito relativamente pequeno com o coeficiente do etanol, demonstrando assim um maior efeito que os demais solventes. Considerando a baixa viscosidade e o ponto de ebulição, o [EMIM][OAc], depois do cloreto, foi o solvente mais eficiente, podendo ser utilizado como um excelente co-solvente para aplicação industrial.

Zhang *et al.* (2009) mediram dados de ELV para o sistema ternário etanol-água-[HMIM][Cl], com frações mássicas de LI até 0,8 e modelaram os dados usando o modelo de NRTL. Foi utilizado o mesmo ebuliômetro que Ge *et al.* (2008). Para cada fração molar de etanol, em base livre de LI, foram realizados experimentos variando as frações mássicas de LI em 0,1 a 0,8 à pressão de 100 kPa, verificando a composição da fase vapor, temperatura, coeficientes de atividade do etanol e da água e a volatilidade relativa da mistura etanol-água. Os parâmetros ternários estimados foram baseados em sistemas binários já existentes na literatura e foram obtidos desvios quadráticos médios da temperatura e composição da fase vapor de 0,49 e 0,0040, respectivamente. Foi observado que ao aumentar a fração mássica do LI, ocorreu o enriquecimento do etanol, porém, na região rica em etanol foi notado o efeito “*salting-out*”, porém, na região rica em água aconteceu o efeito “*salting-in*”. Com os desvios da estimação dos parâmetros considerados adequados, o modelo teve um bom comportamento para o sistema ternário para toda faixa de composição experimental.

Após diversos estudos relacionados à ELV, Calvar *et al.* (2009) e (2010) mediram dados experimentais usando os LI's butil-metilimidazólio metilsulfato [BMIM][MSO₄] e etil-metilpiridino etilsulfato [EMPY][ESO₄] e avaliaram a influência no ELV do sistema ternário etanol-água com o LI como solvente. Para ambos os trabalhos foi utilizado o ebuliômetro de Fisher contendo o tubo de Cottrell e mediram dados isobáricos com frações mássicas de LI para os sistemas binários etanol-LI e água-LI de 0,81 e 0,94 e 0,83 e 0,68 e ternário água-etanol-LI, 0,79 e 0,77, respectivamente, à pressão atmosférica. A partir dos dados de equilíbrio dos sistemas binários foram estimados os parâmetros para os sistemas etanol-LI e água-LI usando os modelos termodinâmicos de NRTL e e-NRTL. Foi observado que os desvios de temperatura e composição da fase vapor, tiveram valores entre 0,007 e 0,39, representando bem o sistema binário em ambos os modelos. Já para o sistema ternário etanol-água-LI, o melhor a desenvolver os dados de ELV foi o modelo NRTL. Porém, ao utilizar os parâmetros binários para o sistema ternário foi observado um desvio alto na temperatura, onde se encontra maior concentração de água-LI. Com isso, foram estimados novos parâmetros para o sistema ternário e foram encontrados baixos desvios, variando de 0,015 a 1, podendo ser utilizados para o sistema contendo LI. Após os experimentos foi verificado que os LI's tiveram eficiência na quebra do azeótropo, ou seja, no enriquecimento do etanol. O [BMIM][MSO₄] demonstrou um efeito “*salting-out*” na região próxima ao azeótropo. O solvente, que contém piridino, em comparação com o artigo que obtém os mesmos ânions, mas tinha radical imidazólio, de Calvar e colaboradores, em 2008, pode mostrar que o piridino atingiu maiores mudanças na volatilidade do solvente, porém obteve o mesmo efeito de “*crossover*” que o imidazólio, onde ocorreu “*salting-out*” na concentração rica em etanol e “*salting-in*” em concentração rica em água.

Tsanas *et al.* (2014) obtiveram diversos dados de ELV para sistemas binário (etanol-água) e ternário (etanol-água-LI), utilizando ebuliômetro de Fischer, que é composto por uma célula de aquecimento, uma de equilíbrio e dois condensadores, variando a pressão em 66 kPa e 101,3 kPa. Dentre os LI's investigados estão o butil-metilimidazólio [BMIM] e etil-metilimidazólio [EMIM], modificando o ânion utilizado, o brometo [Br]. Ambos os líquidos iônicos foram utilizados no sistema ternário com frações mássicas de 5%, 10% e 15% e os modelos termodinâmicos investigados neste artigo foram NRTL e UNIQUAC. Tsanas e colaboradores comprovaram que, à pressão atmosférica, o menos hidrofóbico [EMIM][Br] precisou de uma fração mássica menor que o [BMIM][Br] para quebrar o azeótropo, 8% e 11%, respectivamente. Ambos os LI's demonstraram um efeito “*salting-out*”, que era minimizado com o aumento da fração mássica do solvente. Para a quebra do azeótropo foi comprovado que, sob baixas pressões, pode ser utilizadas concentrações mais baixas. Todos os desvios calculados na estimação dos parâmetros, tanto UNIQUAC, quanto NRTL foram abaixo de 5%, demonstrando que ambos os modelos foram satisfatórios na correlação dos dados experimentais. Conclui-se que ambos os LI's podem ser usados como co-solventes na destilação extrativa e que a recuperação e reutilização dos mesmos foi possível.

De maneira a agrupar todos os trabalhos envolvendo a medida dos dados de ELV e diferentes LI's, a Tabela 5 resume todos os dados envolvendo, especificamente, o sistema etanol-água.

3.5.2 Conclusões preliminares da revisão bibliográfica

Após pesquisa sobre os estudos e experimentos de ELV do sistema ternário etanol-água contendo LI, foi observado que se tem uma escassez de dados envolvendo o LI 1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato (EMISE). Na literatura existem somente dois artigos relacionando este sistema ternário:

1. Wang *et al.* (2007^b) utilizando um ebuliômetro de metodologia quase-estático, analisou os sistemas binários de etanol-LI e água-LI com algumas frações mássicas de EMISE e verificou que a fração mássica de 0,5 foi a que melhor demonstrou diferença ao utilizar o LI e com ela, variou a pressão para verificar a sua eficiência no sistema ternário e

2. Calvar *et al.* (2008) que, após o estudo de Wang *et al.* (2007^b), utilizaram uma composição maior do que a aplicada no artigo anterior, de fração mássica 0,73, para verificar a eficiência do LI na quebra do azeótropo em pressão atmosférica, P=101,3 kPa.

Com isso, nesta dissertação foi utilizado o líquido iônico EMISE para medir dados de equilíbrio de fases para o sistema ternário etanol-água-EMISE, utilizando frações mássicas de LI diferentes das estudadas por Wang *et al.* (2007^b) e Calvar *et al.* (2008), como 0,2, 0,3, 0,4 e 0,6 a pressão atmosférica, visando analisar a menor fração mássica possível que seja viável para efetuar a quebra do azeótropo presente na mistura etanol-água. Outro diferencial desse trabalho é a construção completa das curvas de equilíbrio, o que não foi realizado pelos autores acima citados, que somente mediram dados próximos à composição do azeótropo.

Tabela 5 - Líquidos iônicos utilizados como agentes de separação mássica na obtenção de etanol anidro e que possuem dados experimentais de equilíbrio líquido vapor

LÍQUIDOS IÔNICOS				
CÁTIONS	ÂNIONS	ABREVIACÃO	MODELAGEM TERMODINÂMICA	REFERÊNCIA
1-Etil-3-Metilimidazólio	Tetrafluorborato	[EMIM][BF ₄]	NRTL	Jork <i>et al.</i> , 2004
1-Metil-Octilimidazólio		[OMIM][BF ₄]		
		[BMIM][BF ₄]		
1-Butil-3-Metilimidazólio	Cloreto	[BMIM][Cl]	NRTL	Calvar <i>et al.</i> , 2006
1-Etil-3-Etilimidazólio	Dietilfosfato	[EEIM][DEP]	NRTL	Jiang <i>et al.</i> , 2007
1-Etil-3-Metilimidazólio	Dimetilfosfato	[EMIM][DMP]	NRTL	Wang <i>et al.</i> , 2007a
	Etilsulfato	[EMIM][ES]	NRTL	Wang <i>et al.</i> , 2007b
1-Hexil-3-Metilimidazólio	Cloreto	[HMIM][Cl]	NRTL	Calvar <i>et al.</i> , 2007
1-Etil-3-Metilimidazólio	Etilsulfato	[EMIM][ES]	NRTL	Calvar <i>et al.</i> , 2008
1-Butil-3-Metilimidazólio	Tetrafluorborato	[BMIN][BF ₄]		
1-Etil-3-Metilimidazólio		[EMIM][BF ₄]		
1-Butil-3-Metilimidazólio	Dicianamida	[BMIM][N(CN) ₂]	NRTL	Ge <i>et al.</i> , 2008
1-Etil-3-Metilimidazólio		[EMIM][N(CN) ₂]		
1-Butil-3-Metilimidazólio	Acetato	[BMIM][OAc]		
1-Etil-3-Metilimidazólio		[EMIM][OAc]		
1-Butil-3-Metilimidazólio	Cloreto	[BMIM][Cl]		
1-Etil-3-Metilimidazólio		[EMIM][Cl]		
1-Hexil-3-Metilimidazólio		[HMIM][Cl]		
1-Butil-3-Metilimidazólio	Metilsulfato	[BMIM][MSO ₄]	NRTL	Calvar <i>et al.</i> , 2009
1-Etil-3-Metilpiridino	Etilsulfato	[EMPY][ESO ₄]	NRTL	Calvar <i>et al.</i> , 2010
1-Butil-3-Metilimidazólio	Brometo	[BMIM][Br]	NRTL	Tsanas <i>et al.</i> , 2014
1-Etil-3-Metilimidazólio		[EMIM][Br]	NRTL e UNIQUAC	

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os solventes utilizados para preparar todas as soluções utilizadas neste trabalho foram: nitrato de cálcio tetra-hidratado (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, Brasil), etanol absoluto (99.8% de pureza mínima, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, Brasil), líquido iônico 1-Etil-3-Metilimidazólio Etilsulfato (Sigma-Aldrich) e água destilada.

Na Tabela 6 pode-se verificar a comparação entre a densidade do EMISE, etanol e água medida nesse trabalho com os dados da literatura. Souza *et al.* (2013) mediram algumas propriedades termofísicas do etanol e da água previamente, garantindo sua pureza e comparando as propriedades com as já publicadas na literatura.

Tabela 6 - Propriedades dos componentes puros medidos e comparados com a literatura a T = 298,15 K

Componentes	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$		
	Experimental	DP*	Literatura
EMISE	1,23012	0,003	1,23915 ^a
Etanol	0,78797	0,008	0,78546 ^b
Água	1,00203	0,008	0,99705 ^c

Fonte: ^a JACQUEMIN *et al.*, 2006; ^b NIKAM *et al.*, 1995; ^c RIDDICK *et al.*, 1986

*Desvio Padrão entre as triplicatas(DP)

4.2 Metodologia Experimental

Os dados experimentais foram medidos usando-se misturas de água-etanol variando as frações molares de 0,2 a 0,95 em etanol e variando as frações mássicas de líquido iônico em 0,2, 0,3, 0,4 e 0,6. O valor das concentrações do LI foi escolhido visando à comparação do equilíbrio entre as composições e verificação de qual seria mais eficiente na quebra do azeótropo.

Os experimentos foram realizados utilizando um ebuliômetro do tipo Othmer, em vidro, como apresentado na Figura 6. Este ebuliômetro é composto por uma célula de equilíbrio, dois condensadores e duas saídas para retirar amostras das fases líquidas e vapor. O volume total da célula de equilíbrio é 300 mL e a mistura ocupava aproximadamente 50 mL. No condensador de serpentina há uma abertura para o meio externo, garantindo a pressão atmosférica (1 atm). As temperaturas das fases líquidas e vapor foram medidas através de termômetros digitais com $\pm 0,01$ °C de incerteza.

O procedimento experimental inicia com a alimentação da solução à célula de equilíbrio e o aquecimento da mesma até entrar em ebulição na câmara de mistura. O calor é fornecido à mistura por meio de uma placa de aquecimento, que provoca a formação de bolhas de vapor que, juntamente com o agitador magnético, auxilia na homogeneização da ebulição, assim como na mistura do refluxo para a câmara do ebuliômetro. Após o início da circulação de água pelos condensadores, o sistema, isolado, é posto sob agitação durante 5 minutos e após este, a manta de aquecimento é ligada. O nível do líquido deve estar situado acima da resistência de aquecimento e abaixo da entrada do tubo ascendente. O vapor, ao chegar ao topo, entra em contato com um termopar que registra a temperatura da fase vapor.

O vapor continua a ascender, passando por dois condensadores e retornando à célula de equilíbrio. Os experimentos foram realizados em triplicata.

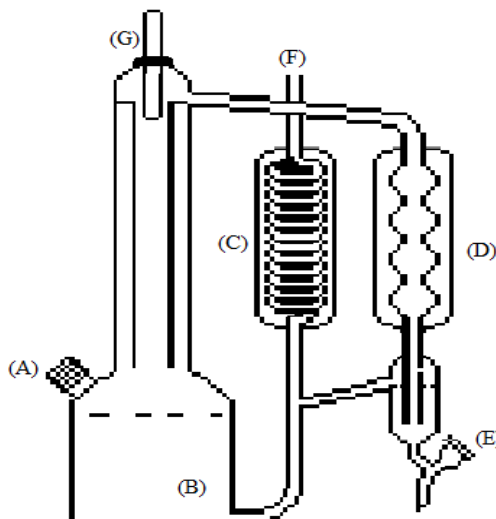


Figura 6 - Diagrama esquemático do ebulliômetro: (A) medição de temperatura da fase líquida, (B) célula de equilíbrio, (C) condensador secundário, (D) condensador primário, (E) saída para amostragem da fase vapor, (F) saída para o ar atmosférico, (G) medição de temperatura de fase (Adaptado de SOUZA *et al.*, 2013).

A temperatura da fase vapor é medida em intervalos de 10 minutos até que se obtenham quatro valores iguais consecutivos, onde se considera que o estado de equilíbrio foi atingido. Neste momento, ainda com o fluxo de água e o aquecimento ocorrendo, coleta-se uma amostra com cerca de 3 mL da fase vapor para análise no densímetro digital.

4.3 Análise das Amostras

As composições das amostras foram determinadas com as medidas experimentais de massa específica, obtidos utilizando um densímetro digital (GEHAKA, modelo DSL 920), com $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ de incerteza. Uma curva de calibração foi previamente construída com a mistura água-etanol, em composições molares conhecidas e suas densidades, como mostra a Figura 7.

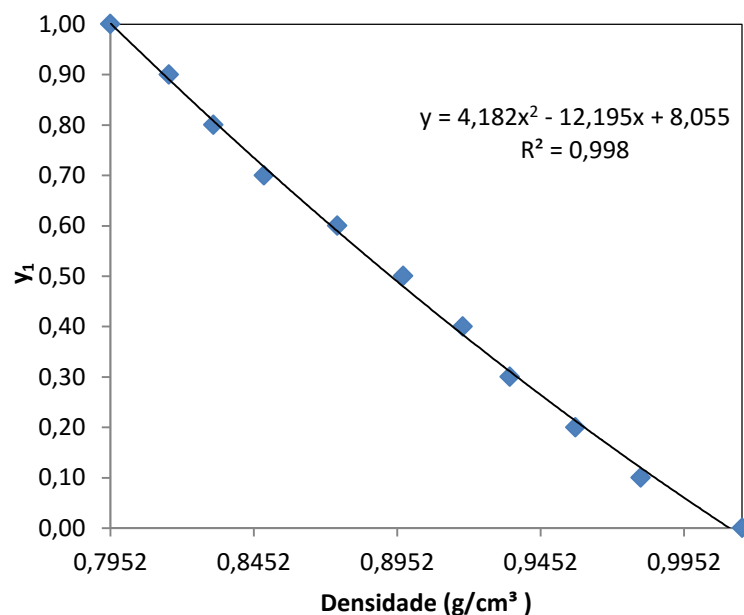


Figura 7 - Curva de calibração do densímetro para o sistema etanol-água.

4.4 Análise do Líquido Iônico

Como todos os experimentos utilizando as diferentes frações mássicas de líquido iônico foram realizados em triplicata, o líquido iônico foi recuperado e reutilizado de um experimento para o outro. Com isso, o líquido iônico foi analisado antes e após a realização dos experimentos, visando comparar a pureza e suas características físico-químicas.

As análises foram realizadas em RMN de hidrogênio, pelo aparelho Brücker modelo AC-200 e, usando como padrão interno de referência, o dimetilsulfato (DMSO), cedido pelo Departamento de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Como demonstrado na Figura 8, está o espectro do LI puro.

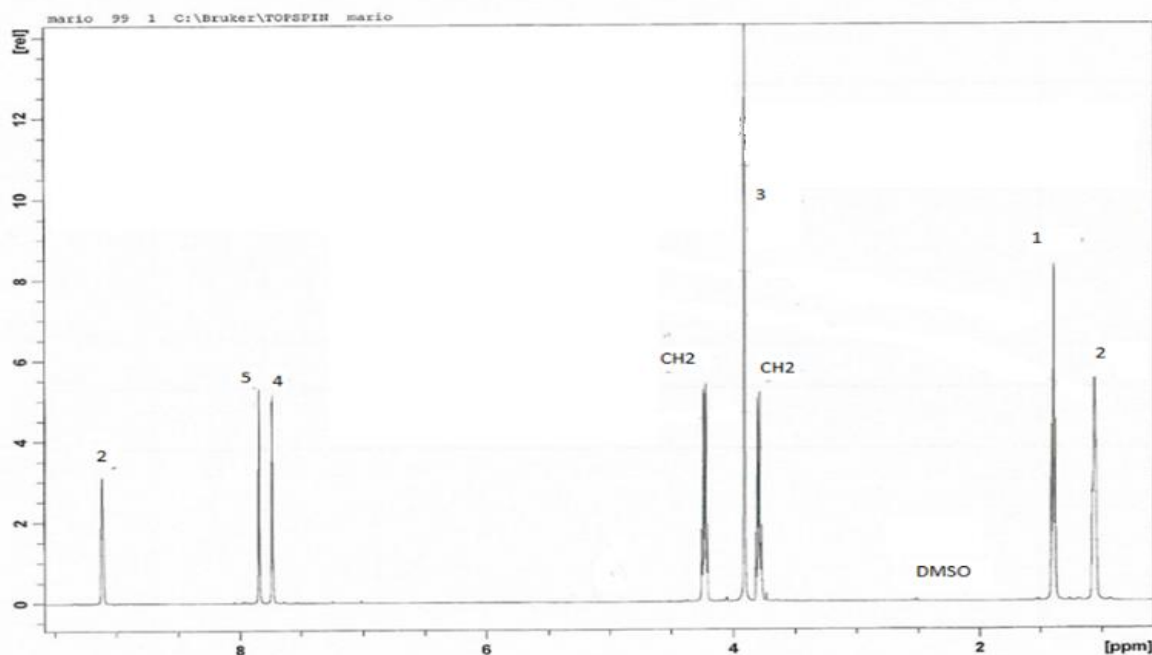


Figura 8 - Análise do EMISE puro através do RMN.

A recuperação do LI foi feita colocando-se a solução em uma estufa, a 200 °C, por cerca de uma hora e mantendo o recipiente em dessecador até que não houvesse mais variação do peso. A utilização e recuperação foram feitas para cada curva de equilíbrio, de acordo com a fração mássica de LI (0,2, 0,3, 0,4 e 0,6% m/m).

4.5 Modelagem Termodinâmica

Modelos termodinâmicos são usados para correlacionar e prever dados de ELV, necessários ao projeto e síntese de inúmeros processos de separação regidos pelo equilíbrio, exemplos de modelos apresentados no Anexo A. Os dados de equilíbrio dos sistemas ternários estudados, com diferentes frações mássicas de LI, foram correlacionados usando o modelo de NRTL. Esse modelo foi escolhido devido ao fato de vários autores terem reportado que o modelo de NRTL reproduz bem os dados experimentais dos sistemas envolvendo água, etanol e líquido iônico (JORK *et al.*, 2004; CALVAR *et al.*, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010; JIANG *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2007^a, 2007^b; GE *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2009; TSANAS *et al.*, 2014).

O modelo “*Non-Random Two Liquids*” - NRTL de Renon e Prausnitz (1968) é baseado na composição local e o seu diferencial esta em conseguir demonstrar a miscibilidade parcial do sistema. Os coeficientes de atividade em mistura de multicomponentes são descrito pelo modelo a seguir:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{ki} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{ki} x_k} \right] \quad (1)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad \tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad \Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj} \quad (2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (3)$$

Sendo Δg_{ij} e α_{ij} parâmetros ajustáveis do modelo NRTL.

O parâmetro α_{ij} é o parâmetro não randômico e é normalmente fixo em 0,3 (ZHANG *et al.*, 2009).

Nove parâmetros ajustáveis do modelo NRTL tiveram que ser determinados para os sistemas ternários minimizando a seguinte função objetivo:

$$FO = \sum_{i=1}^6 ((y_{1exp}(i) - y_{1mod}(i)) + (P_{exp}(i) - P(i))) \quad (4)$$

sendo $P_{exp}(i)$ e $P(i)$ em kPa.

Os parâmetros binários necessários para estimar os parâmetros ternários foram obtidos de Wang *et al.* (2007^b).

Para estimar os parâmetros do sistema etanol (1)-água (2)-EMISE (3) foi utilizado o “*software*” MATLAB 2013, com um método de predição dos valores através do fator de “*realce*” predito por Meleiro (2013), usando o algoritmo de cálculo do ponto de bolha. O método de predição se baseia nos valores do erro quadrático médio, do erro simples e do erro percentual, para cada sistema ternário.

Assumindo comportamento ideal da fase vapor, o coeficiente de atividade do componente i pode ser calculado usando a seguinte equação:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (5)$$

A equação utilizada para o cálculo da pressão de vapor dos componentes etanol e água puros foi a equação de Antoine, na seguinte forma:

$$\ln P^{sat}_i = A_i - \frac{B_i}{T+C_i} \quad (6)$$

sendo P^{sat}_i a pressão de vapor do componente i puro em kPa; A_i , B_i e C_i os parâmetros da equação de Antoine do componente i , T a temperatura em °C.

Os parâmetros da equação de Antoine utilizados para etanol e água seguem na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros para equação de Antoine

	A	B	C
Etanol	16,8958	3795,17	230,918
Água	16,3872	3885,700	230,17

Fonte: SMITH E VAN NESS, 2005.

Ao final das estimações e cálculos do modelo, é realizada a medida do desvio quadrático médio, que quantifica os erros entre os dados calculados pelo modelo e os dados experimentais, como indicado nas equações 7 e 8, respectivamente:

$$\Delta y = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{n_{exp}} (y_1^{mod} - y_1^{exp})^2}{n_{exp}}} \quad (7)$$

$$\Delta P = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{n_{exp}} (P^{mod} - P^{exp})^2}{n_{exp}}} \quad (8)$$

4.6 Consistência Termodinâmica

Como vários dados de equilíbrio líquido-vapor foram gerados nesse trabalho, foi aplicado um método simples para se analisar a consistência termodinâmica dos mesmos. Apesar da existência de inúmeros testes, nessa dissertação foi aplicado o método de Herington (1951).

Redlich *et al.* (1948) iniciaram as considerações sobre o teste integral baseado na energia livre de Gibbs, onde os dados de equilíbrio de fases normalmente são apresentados como dados isobáricos e isotérmicos, podendo definir a energia de livre de Gibbs em função dos coeficientes de atividade e da fração molar, como na equação a seguir:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (9)$$

O método de Herington é representado pelas propriedades termodinâmicas de soluções não eletrolíticas, no qual a função $\ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)$ foi analisada para toda a classificação de composição da solução. A consistência dos dados foi avaliada de acordo com o módulo da integral calculada, que é dado pela área do gráfico, como mostra a Figura 9, onde foi traçado através da interpolação dos valores de $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, calculados a partir dos dados experimentais, versus a fração molar x_1 (WISNIAK, 1994).

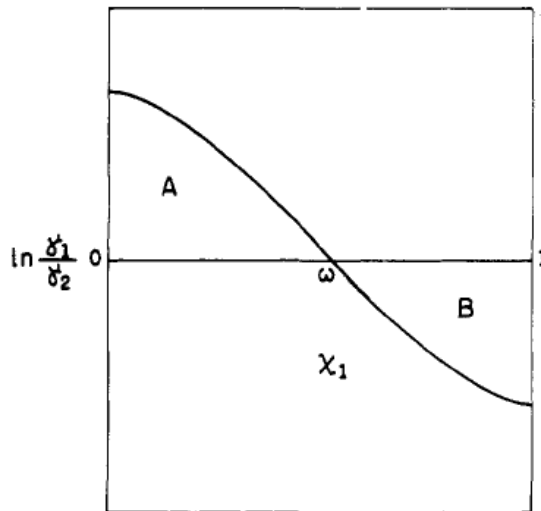


Figura 9 - Diagrama de consistência termodinâmica (Adaptado de Wisniak, 1994).

Na teoria, as áreas acima (A) e abaixo (B) do eixo x_1 deveriam ser iguais. Porém, devido aos erros experimentais e também pelas várias considerações como, por exemplo, de gás ideal, os dados reais não seguem este requisito. Então, foi sugerido por Prausnitz *et al.* (1986) que se definisse um cálculo para o critério de área para dados consistentes, embora não seja uma condição absoluta, que é dado por:

$$D = \left[\frac{A-B}{A+B} \right] 100 < 2\% \quad (10)$$

De acordo com Wisniak (1994), Herington, em 1951, generalizou um procedimento para que se pudesse incluir dados isobáricos, propondo uma técnica semi-empírica para estimar a integral do termo entálpico, desconsiderado na integração simplificada da equação de Gibbs-Duhem por ser um termo com uma variação pequena. Com isso, o autor definiu uma grandeza para compensar o cálculo da entalpia:

$$J = 150 \frac{\Delta T_{m\acute{a}x}}{T_{min}} \quad (11)$$

Na qual,

$\Delta T_{m\acute{a}x}$: diferença entre a maior e a menor temperatura de ebulição observada no sistema, à pressão de operação do sistema;

T_{min} : menor temperatura de ebulição observada no sistema, à pressão de operação.

Baseado na análise de certo número de dados experimentais foi estipulado um critério de consistência baseada na diferença entre o valor de D calculado pelo teste de área e o valor de J, tendo como condições os seguintes termos:

$|D-J| < 10$: os dados podem ser consistentes

$|D-J| > 10$: os dados possivelmente são inconsistentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados todos os resultados encontrados, desde a validação do ebulliômetro utilizado até a apresentação de todos os dados de equilíbrio medidos, para todas as composições mássicas de líquido iônico e os parâmetros estimados para o sistema ternário usando o modelo NRTL.

5.1 Validação do Ebulliômetro Tipo Othmer

O ebulliômetro tipo Othmer utilizado neste trabalho já vem sendo usado pelo grupo de pesquisa do Laboratório Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis do DEQ/UFRRJ, em que Souza *et al.* (2013), em estudo anterior, mediram dados de ELV para o sistema ternário etanol-água-glicerol.

Em virtude do líquido iônico ser um solvente de alto custo e devido ao fato de que as duas referências que usaram o EMISE terem trabalhados em diferentes pressões e em concentrações muito altas, impedindo a reprodução dos dados usando o mesmo equipamento, decidiu-se novamente calibrar o ebulliômetro medindo-se dados com sais e reservar o LI para os experimentos de interesse.

Para iniciar os experimentos com o solvente EMISE, foi feita uma nova validação do procedimento experimental frente aos dados obtidos por Soares (2010), onde foi estudado o equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água-nitrato de cálcio desidratado para uma composição de 30% m/m de nitrato de cálcio desidratado.

Primeiramente, foi realizado um processo de desidratação do sal em um dessecador por 48 horas. Após este processo, os dados de equilíbrio de fases do sistema etanol-água-sal foram medidos usando o mesmo ebulliômetro, em triplicata, seguindo o mesmo procedimento experimental já descrito no capítulo anterior. Após o término dos experimentos, estes foram comparados aos resultados encontrados por Soares (2010), como demonstrado na Tabela 8, onde x'_{1exp} é a fração molar de etanol na fase líquida em base livre de sal e y_{1exp} a fração molar de etanol na fase vapor.

Como os valores dos desvios entre os dados experimentais e calculados pelo modelo foram aceitáveis, conforme pode ser comprovado pela Figura 10, pode-se, mais uma vez, validar o procedimento experimental realizado no ebulliômetro.

Tabela 8 - Dados de ELV para sistema ternário contendo 30% m/m de nitrato de cálcio

x'_{1exp}	y_{1exp}	T (°C)	DP*y	DP*T	DR**y	DR**T
0,20	0,7271	81,40	0,0015	0,5519	0,0616	0,0218
0,40	0,7831	79,65	0,0146	0,0436	0,0006	0,0274
0,60	0,8465	79,10	0,0046	0,0500	0,0159	0,0253
0,80	0,9039	78,48	0,0017	0,1305	0,0350	0,0171
0,90	0,9459	78,44	0,0181	0,0252	0,0236	0,0142
0,95	0,9645	78,41	0,0083	0,0361	0,0204	0,0119

*Desvio Padrão entre as triplicatas(DP) **Desvio Relativo (DR)

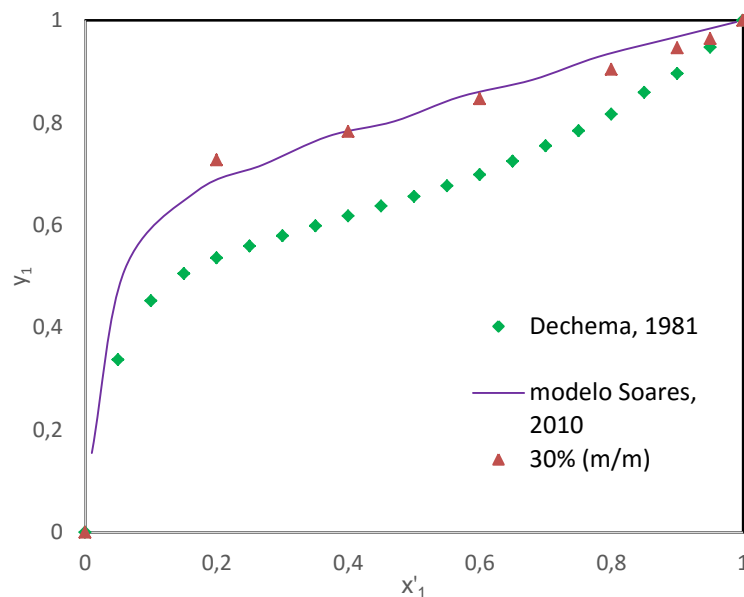


Figura 10 - Dados experimentais e preditos do ELV do sistema etanol-água-nitrato de cálcio desidratado, com composição 30% m/m.

5.2 Recuperação do Líquido Iônico

O EMISE utilizado nesta dissertação foi recuperado e reutilizado, principalmente pelo seu elevado custo e elevada quantidade de experimentos realizados. Por este motivo, o mesmo foi analisado através do RMN de hidrogênio para verificar a sua estrutura e pureza.

Diante do propósito, ao término da utilização do solvente EMISE nos experimentos de medida dos dados de equilíbrio líquido-vapor etanol-água-EMISE, o mesmo foi recuperado usando uma manta aquecedora ou estufa por cerca de uma hora e colocado em um dessecador até que a temperatura se mantivesse constante. Após o procedimento de secagem, foi analisado através do RMN. Na Figura 8 são encontrados os espectros característicos do EMISE puro e como os resultados encontrados do EMISE recuperado para todas as frações mássicas de LI utilizados foram parecidos, na Figura 11 o EMISE recuperado da fração molar de 60% e os demais são encontrados no Anexo B. Pode-se observar que os espectros são similares, observando-se apenas uma única diferença, atribuída ao pico relativo ao solvente utilizado na análise, o DMSO, devido a sua diluição.

Esta diluição não representou qualquer efeito sobre a estrutura ou a característica do solvente recuperado. Sendo assim, pode-se verificar que todo o solvente puro utilizado para a medida de cada curva de equilíbrio, com diferentes frações mássicas, foi recuperado para a realização dos demais experimentos, comprovando que as características do EMISE permaneceram as mesmas após o uso.

O resultado mais importante nessa comparação dos espectros é a ausência da presença do etanol e da água, o que prejudicaria a realização dos demais experimentos, devido à composição exata dos mesmos na solução para a medida dos demais dados de equilíbrio. Com a pureza do EMISE constatada, todos os demais experimentos puderam ser realizados sem quaisquer problemas adicionais.

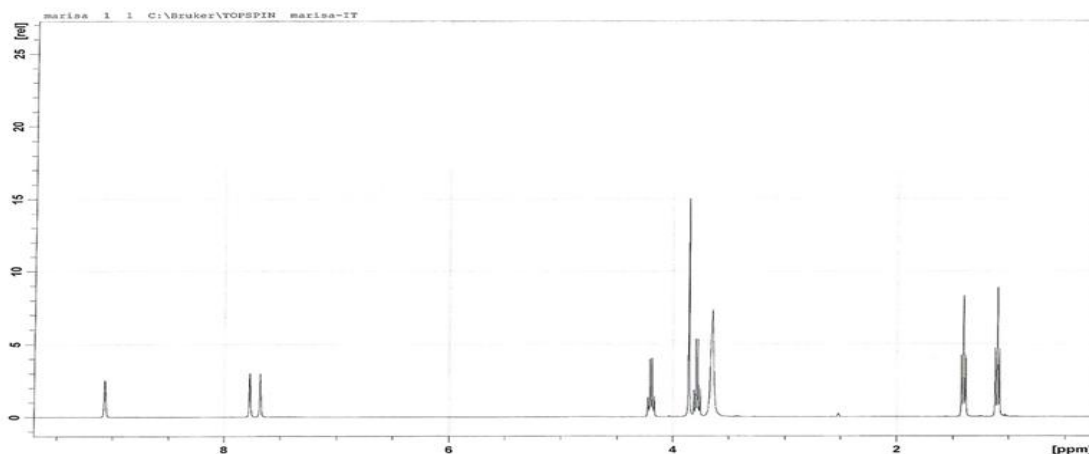


Figura 11 - Análise do EMISE recuperado através do RMN.

5.3 Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor para o Sistema Etanol-Água-EMISE

Após a validação do ebuliômetro e a confirmação de que o solvente recuperado não sofreu alteração nas suas propriedades, os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol-água-EMISE foram medidos à pressão atmosférica, conforme descrito na seção 4.2. A Tabela 9 apresenta os dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol(1)-água(2)-EMISE(3), usando diferentes frações mássicas do LI ($w_3=0,2, 0,3, 0,4$ e $0,6$), assim como os coeficientes de atividade experimentais γ_1 e γ_2 e o resultado do teste de consistência termodinâmica.

As Figuras 12 e 13 mostram as curvas de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água com as diferentes frações mássicas de LI, assim como a curva de equilíbrio do sistema binário etanol-água (Gmehling *et al.*, 1981), demonstrando que ocorreu o enriquecimento da fase vapor em etanol para toda a faixa da curva, para todas as frações do EMISE analisadas.

Devido à proximidade dos dados de equilíbrio medidos para as diferentes frações de LI, optou-se por maximizar, nas Figuras 14 e 15, as composições ricas em etanol, e assim, verificou-se a eficiência na quebra do azeótropo presente na mistura etanol-água para todas as frações de LI.

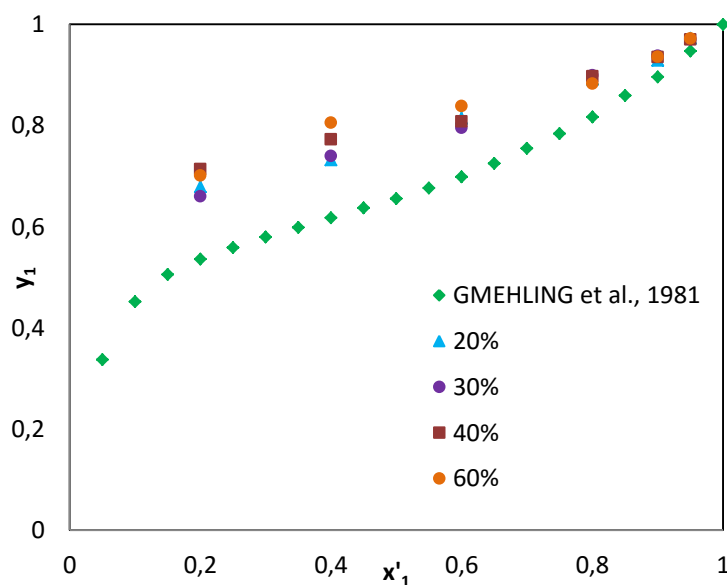


Figura 12 - Diagrama x' - y dos dados de ELV do sistema binário etanol-água em comparação com os dados experimentais medidos com EMISE.

Como os experimentos foram realizados em triplicata, os dados apresentados na Tabela 9 são as médias dos valores das triplicatas.

Tabela 9 - Dados de ELV do sistema etanol(1)-água(2)-EMISE(3) obtidos experimentalmente a pressão atmosférica

w_3	T (°C)	x_1	x_2	y_{1exp}	DP*T	DP*y	γ_1	γ_2	D-J
20%	84,87	0,1961	0,7843	0,6788	6,81%	2,24%	2,6179	0,7064	4,47
	80,52	0,3903	0,5855	0,7322	5,51%	0,60%	1,6701	0,9332	
	79,16	0,5828	0,3885	0,8142	3,61%	0,27%	1,3060	1,0259	
	78,65	0,7735	0,1934	0,8916	1,00%	0,27%	1,0945	1,2224	
	78,59	0,8682	0,0965	0,9293	3,21%	1,49%	1,0164	1,5989	
	78,58	0,9154	0,0482	0,9728	2,08%	0,42%	1,0083	1,2318	
30%	83,52	0,1942	0,7767	0,6600	10,12%	3,18%	2,6968	0,7934	2,49
	79,95	0,3857	0,5785	0,7397	6,00%	0,55%	1,7252	0,9282	
	79,01	0,5746	0,3831	0,7957	2,00%	0,33%	1,2839	1,1351	
	78,51	0,7609	0,1902	0,8994	2,08%	2,62%	1,1102	1,1411	
	78,50	0,8532	0,0948	0,9378	1,73%	1,78%	1,0293	1,4121	
	78,49	0,8990	0,0473	0,9701	3,00%	1,25%	1,0092	1,3582	
40%	81,86	0,1923	0,7692	0,7141	11,93%	1,09%	3,0916	0,7082	4,75
	80,16	0,3811	0,5717	0,7727	10,00%	3,10%	1,7874	0,8036	
	79,05	0,5666	0,3777	0,8078	1,53%	0,47%	1,3014	1,0659	
	78,50	0,7487	0,1872	0,8971	1,00%	1,05%	1,1077	1,1679	
	78,48	0,8386	0,0932	0,9352	1,53%	1,04%	1,0272	1,4722	
	78,45	0,8832	0,0465	0,9700	3,51%	2,00%	1,0106	1,3635	
60%	82,50	0,1887	0,7547	0,7014	9,45%	1,50%	2,9626	0,7209	5,04
	80,09	0,3724	0,5585	0,8053	14,90%	2,06%	1,8680	0,6904	
	78,93	0,5512	0,3675	0,8387	2,52%	7,64%	1,3575	0,8993	
	78,43	0,7255	0,1814	0,8830	2,08%	0,94%	1,0934	1,3309	
	78,41	0,8109	0,0901	0,9357	0,58%	1,18%	1,0306	1,4651	
	78,40	0,8532	0,0449	0,9720	1,00%	1,65%	1,0147	1,2766	

*Desvio padrão entre as triplicatas

As frações molares com baixa concentração de etanol para todas as frações mássicas de LI estudadas resultaram um desvio entre as triplicatas elevado. Esta variação ocorre, pois ao iniciar os experimentos nestas frações, a quantidade de água é muito alta e a ebulição da mesma dificulta a medição da temperatura na fase vapor.

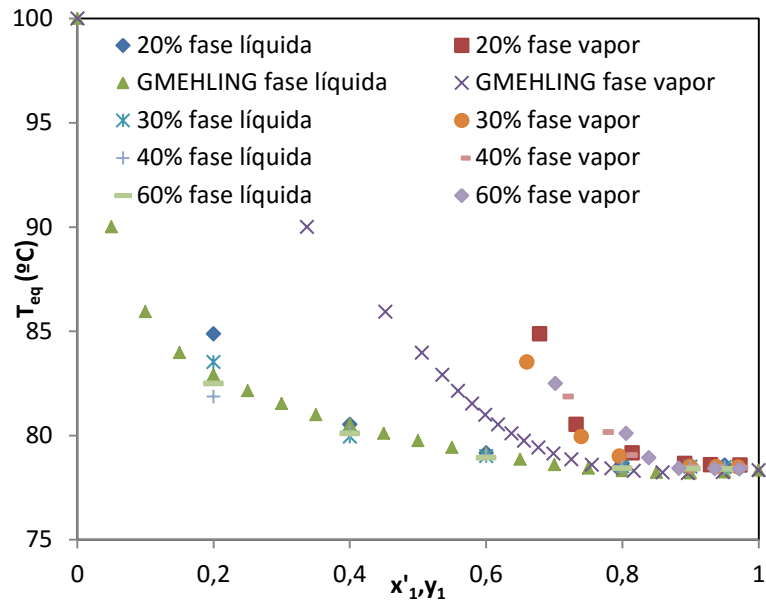


Figura 13 - Diagrama T-x'-y dos dados de ELV do sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981) em comparação com os dados experimentais medidos com EMISE.

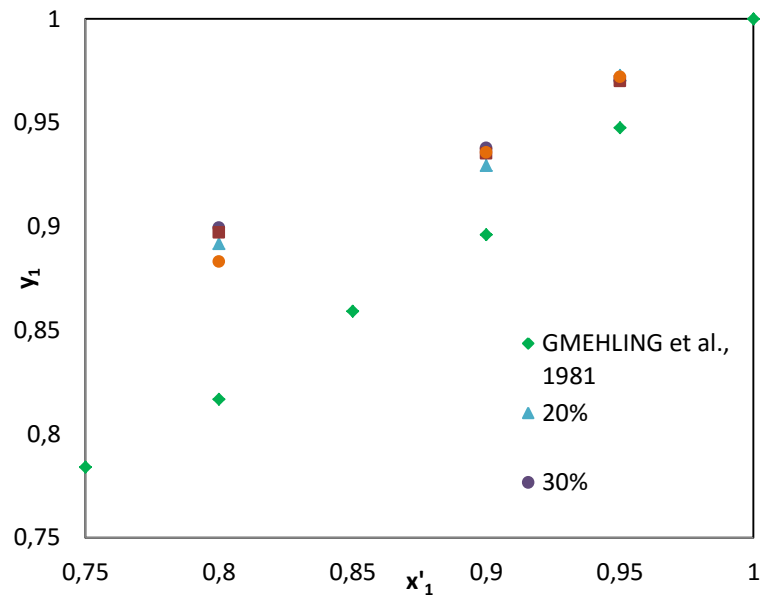


Figura 14 - Diagrama x'-y para as composições altas de etanol.

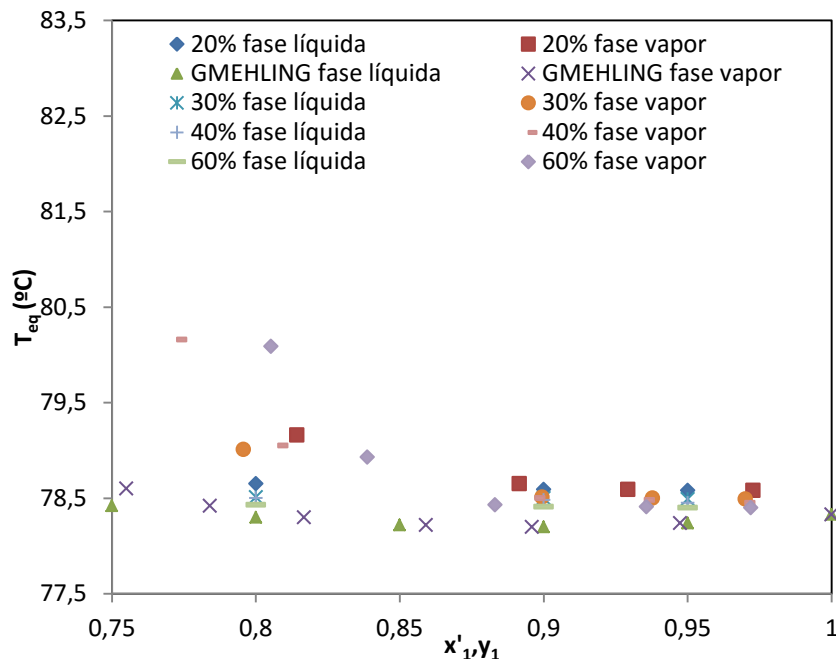


Figura 15 - Diagrama T-x'-y maximizado em composições altas de etanol.

Calvar *et al.* (2008) também verificaram que o solvente EMISE pode quebrar o azeótropo e também presenciou um efeito “*crossover*”. Esse efeito pode ser observado na área do azeótropo, onde ocorreu um efeito “*salting-out*” e em baixa concentração de etanol o efeito “*salting-in*”. Neste trabalho também notou-se o efeito de “*crossover*” nos experimentos, onde o efeito de “*salting-out*” ocorreu na zona do azeótropo e em todas as frações de etanol, pois ocorreu o enriquecimento da fase vapor para todas as frações mássicas do LI, considerando o aumento da volatilidade relativa de etanol para todos os dados de ELV. Já comparando o EMISE entre suas diferentes frações mássicas, ocorreu o “*salting-in*” na concentração mais baixa de etanol e o efeito “*salting out*” próximo à zona do azeótropo.

Observou-se que as duas maiores concentrações de EMISE provocaram uma maior concentração de etanol na fase vapor, em soluções com baixas concentrações de etanol e, por conseguinte, uma maior volatilidade relativa do etanol. Este comportamento ocorreu devido a forte interação molecular do solvente com a água, pois nestas frações de etanol-água se encontra a maior concentração de água. Em contraste com a mistura binária de etanol-água, estas interações atrativas diminuíram a atividade da água e, portanto, resultaram em uma maior volatilidade relativa de etanol. O mesmo comportamento foi observado usando diferentes LI's (CALVAR *et al.*, 2008, 2009, 2010; JORK *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2007^b; ZHAO *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2009; GENG *et al.*, 2010; ORCHILLE'S *et al.*, 2010).

A dependência da composição dos γ 's sobre as frações mássicas de LI também pode ser observado nas Figuras 16 e 17. De acordo com Geng *et al.* (2010), os γ 's da água e do etanol diminuem com o aumento da fração mássica do LI. Embora a diminuição do γ da água seja benéfico para o aumento da volatilidade relativa, a diminuição de γ de etanol não é desejável.

Este comportamento também foi observado no presente trabalho, porém, o coeficiente de atividade do etanol aumentou quando as frações mássicas do LI também aumentaram e o da água diminuiu conforme aumentava a fração de LI, tornando ambos os coeficientes benéficos ao aumento da volatilidade relativa. Wang *et al.* (2007^b) também observaram o mesmo comportamento deste trabalho em relação aos coeficientes de atividade do etanol.

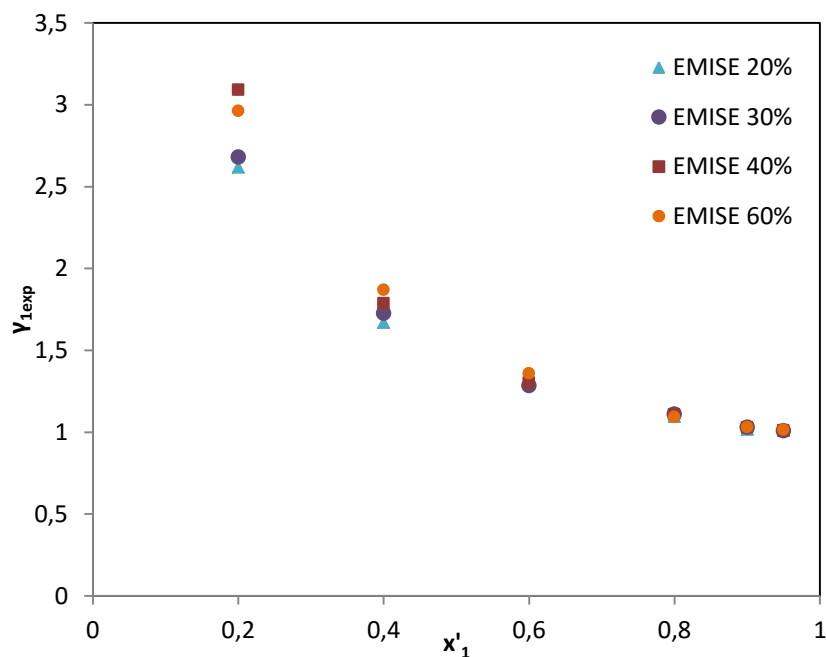


Figura 16 - Coeficiente de atividade experimental de etanol, γ_1 , em função da fração molar de etanol em base livre de LI (x'_1) para a mistura de etanol (1)+água(2)+EMISE(3) a 101,3 kPa.

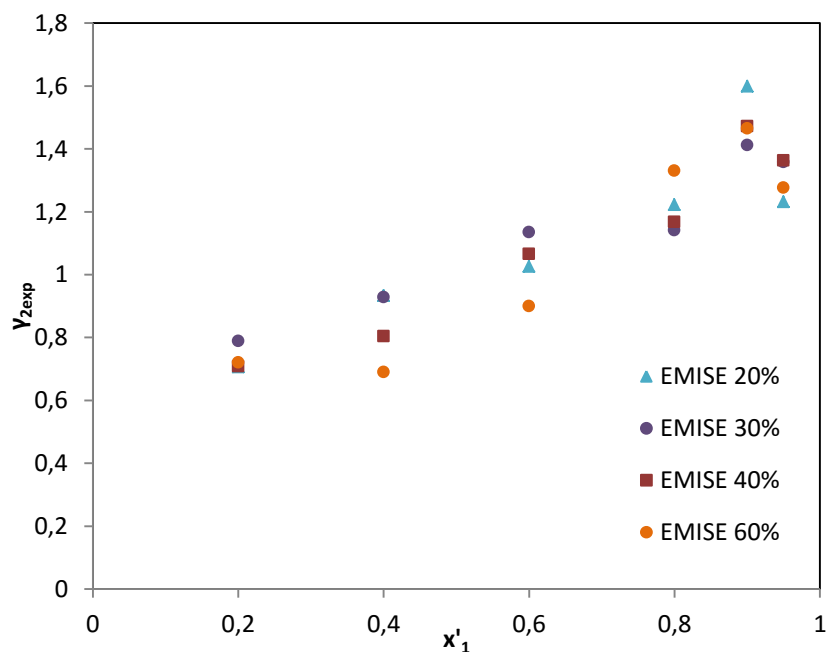


Figura 17 - Coeficiente de atividade experimental de água, γ_2 , em função da fração molar de etanol em base livre de LI (x'_1) para a mistura de etanol (1)+água(2)+EMISE(3) a 101,3 kPa.

Outro fator estudado é a alteração da volatilidade relativa do etanol em relação à água, quando se tem dados medidos de equilíbrio líquido-vapor etanol-água-LI. O efeito do EMISE na volatilidade relativa de etanol para água, α_{12} , foi mostrado na Figura 18. Como pode ser observado por Geng *et al.* (2010) com um LI diferente, a adição de LI mostrou que houve um aumento de volatilidade relativa, mostrando um efeito de “salting-out” na região rica em etanol e um efeito de “salting-in” na região rica em água. Utilizando o EMISE como solvente, observou-se o mesmo comportamento, onde a volatilidade relativa do etanol diminui conforme o aumento da fração molar de etanol e o efeito de “crossover”, resultando em um

efeito “*salting in*” na região rica em água, pois a fração mássica de 0,40 do LI teve um resultado acima da fração mássica de 0,6 e um efeito “*salting out*” na região rica em etanol, devido à fração mássica de LI que teve a maior volatilidade relativa ser a de 0,60.

Orchilles *et al.* (2010) citaram que muitos LI’s produzem um forte efeito de “*crossover*” entre “*salting-in*” e “*salting-out*” no sistema de etanol-água. Este efeito, que raramente é encontrado com sais inorgânicos, é muito comum com LI’s e demonstrado em muitos estudos.

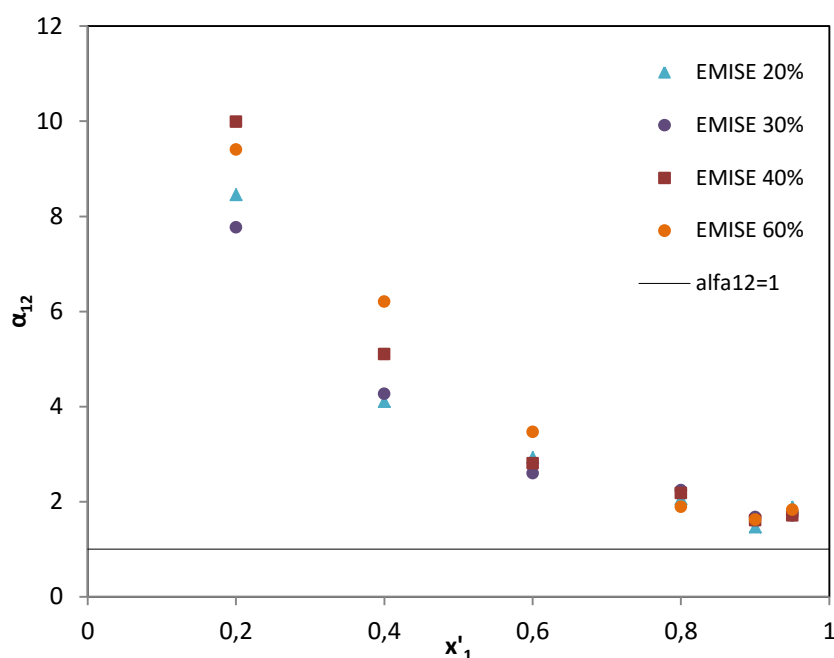


Figura 18 - Volatilidade relativa experimental de etanol para água, α_{12} , em função da fração molar de etanol na base livre de LI (x'_1), para a mistura de etanol(1)+água(2)+EMISE(3) a 101,3 kPa.

Além disso, uma linha representando a condição azeotrópica ($\alpha_{12}=1$) foi apresentada na Figura 18, evidenciando que a curva com composição igual a $x_{LI}=0$, corresponde ao sistema binário etanol-água e se cruzaria na linha $\alpha_{12}=1$ (ponto de azeotropia). Pode-se demonstrar que o azeótropo desaparece quando o solvente é adicionado para todas as frações de LI.

Após desenvolver todos os experimentos e suas triplicatas, foi utilizado um teste estatístico, Teste de Fisher, a fim de verificar se as diferentes frações mássicas de LI realmente geraram diferentes composições em etanol na fase vapor. Esse teste é importante para verificar se os dados diferem do ponto de vista estatístico e ainda pode ajudar na escolha da fração mássica de LI mais adequada a ser empregada em um processo de separação como a destilação extrativa.

Este teste considera que ao obter $F < F_{crítico}$ e $P < 5\%$, diz-se que houve variação entre as amostras e que existe a necessidade de análise entre as composições de LI, o que seria necessário o Teste de Tukey, normalmente utilizado para comparar as triplicatas das composições etanol-água dentre duas composições de LI, para verificar quais tiveram diferenças entre si. Caso não ocorram estes requisitos, diz-se que as amostras não variam entre si, corroborando o fato de que não tem diferença de uso das composições do LI, sendo assim, desnecessária a utilização do Teste de Tukey (FISHER, 1929).

Ao analisar os dados experimentais desta dissertação com o Teste de Fisher, foi constatado que, estatisticamente, os dados experimentais são iguais entre si, ou seja, não foi necessário realizar o Teste de Tukey, pois todos foram considerados estatisticamente iguais.

O que pode-se dizer do ponto de vista termodinâmico é que os mesmos podem ser considerados iguais, estatisticamente, devido a proximidade de valores dos dados medidos no equilíbrio líquido-vapor e, com isso, a igualdade, em todas as frações mássicas de LI, na eficiência no enriquecimento da fase vapor do etanol e na quebra do azeótropo da mistura binária etanol-água.

Logo, a utilização do solvente EMISE para a quebra no azeótropo a 89,4% foi realizada com eficiência para todas as frações de LI estudadas, podendo assim escolher a composição do EMISE de 20%, por ter um custo menor com a mesma eficiência, para a obtenção do etanol anidro na destilação extrativa.

5.4 Resultados da Modelagem Termodinâmica

Os parâmetros para todos os dados experimentais, em diferentes frações mássicas do LI, como listado na Tabela 10, foram obtidos através do ajuste da pressão de vapor da bolha e a composição da fase de vapor, usando o método da máxima probabilidade, através do MATLAB. Neste caso, não foi adequado manter os fatores não randômicos iguais ao valor comum de 0,3, normalmente utilizado nesse modelo.

Tabela 10 - Parâmetros energéticos do modelo NRTL obtidos para o sistema ternário etanol-água-EMISE

Parâmetros 20%	$\Delta g_{12}/J.mol^{-1}$	-510,82	$\Delta g_{23}/J.mol^{-1}$	4538,7	α_{12}	0,3098
	$\Delta g_{13}/J.mol^{-1}$	28278	$\Delta g_{31}/J.mol^{-1}$	-16671	α_{13}	0,2300
	$\Delta g_{21}/J.mol^{-1}$	5612,1	$\Delta g_{32}/J.mol^{-1}$	-9348,7	α_{23}	0,9430
	ΔP	4,297		Δy	0,038	
Parâmetros 30%	$\Delta g_{12}/J.mol^{-1}$	-510,82	$\Delta g_{23}/J.mol^{-1}$	-81,6622	α_{12}	0,3598
	$\Delta g_{13}/J.mol^{-1}$	-27894	$\Delta g_{31}/J.mol^{-1}$	20611	α_{13}	0,2600
	$\Delta g_{21}/J.mol^{-1}$	5612,1	$\Delta g_{32}/J.mol^{-1}$	-7410,8	α_{23}	0,9960
	ΔP	4,437		Δy	0,031	
Parâmetros 40%	$\Delta g_{12}/J.mol^{-1}$	-510,82	$\Delta g_{23}/J.mol^{-1}$	-4445,7	α_{12}	0,4000
	$\Delta g_{13}/J.mol^{-1}$	-15289	$\Delta g_{31}/J.mol^{-1}$	66523	α_{13}	0,2500
	$\Delta g_{21}/J.mol^{-1}$	5612,1	$\Delta g_{32}/J.mol^{-1}$	-11375	α_{23}	0,4980
	ΔP	5,465		Δy	0,033	
Parâmetros 60%	$\Delta g_{12}/J.mol^{-1}$	-510,82	$\Delta g_{23}/J.mol^{-1}$	3598,7	α_{12}	0,4008
	$\Delta g_{13}/J.mol^{-1}$	14026	$\Delta g_{31}/J.mol^{-1}$	-2293,3	α_{13}	0,3000
	$\Delta g_{21}/J.mol^{-1}$	5612,1	$\Delta g_{32}/J.mol^{-1}$	-6039,2	α_{23}	0,9900
	ΔP	0,523		Δy	0,035	

O modelo foi caracterizado com bom comportamento, devido aos baixos desvios encontrados, para todas as frações mássicas de LI estudada. O modelo NRTL é comumente usado para correlacionar sistemas que usam líquidos iônicos, e um bom comportamento também foi apontado por Calvar *et al.* (2008).

As Figuras 19-26 mostram os dados experimentais e preditos para o sistema ternário, em base livre de LI, para todas as frações mássicas de EMISE investigada. Nas Figuras 19-22

foram representados graficamente o ELV do sistema binário de etanol-água (Gmehling *et al.*, 1981) para comparar a eficiência de cada fração de LI no enriquecimento de etanol na fase de vapor conjunto do modelo NRTL. Já as Figuras 23-26 mostram o comportamento do modelo NRTL num diagrama T-x-y.

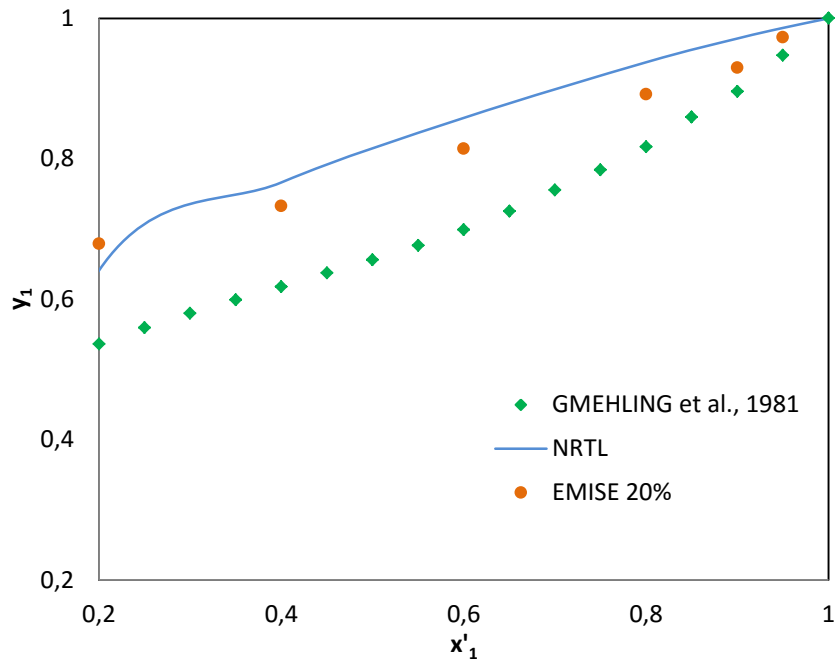


Figura 19 - Diagrama x' - y dos dados de ELV preditos e experimentais para o sistema etanol-água-EMISE para fração mássica de EMISE de 20%.

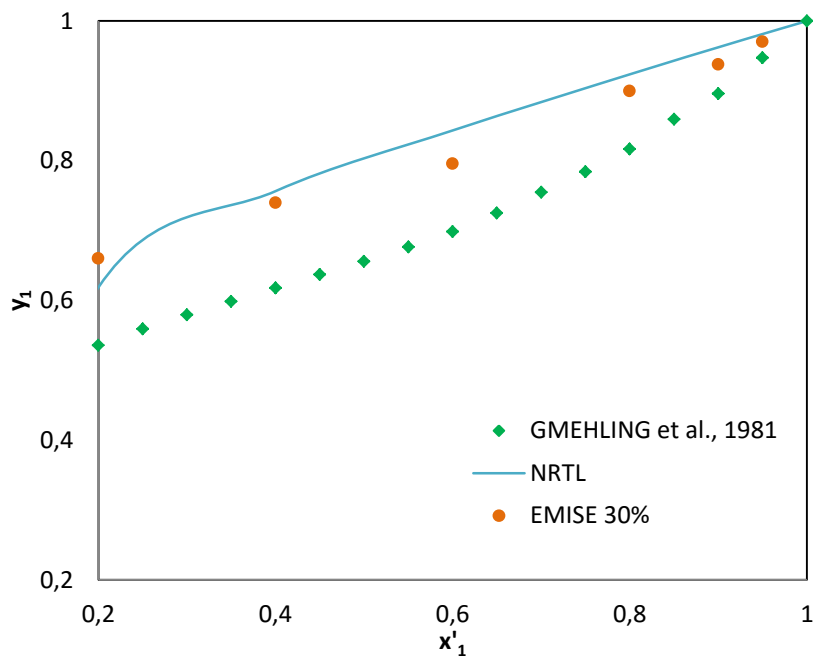


Figura 20 - Diagrama x' - y dos dados de ELV preditos e experimentais para o sistema etanol-água-EMISE para fração mássica de EMISE de 30%.

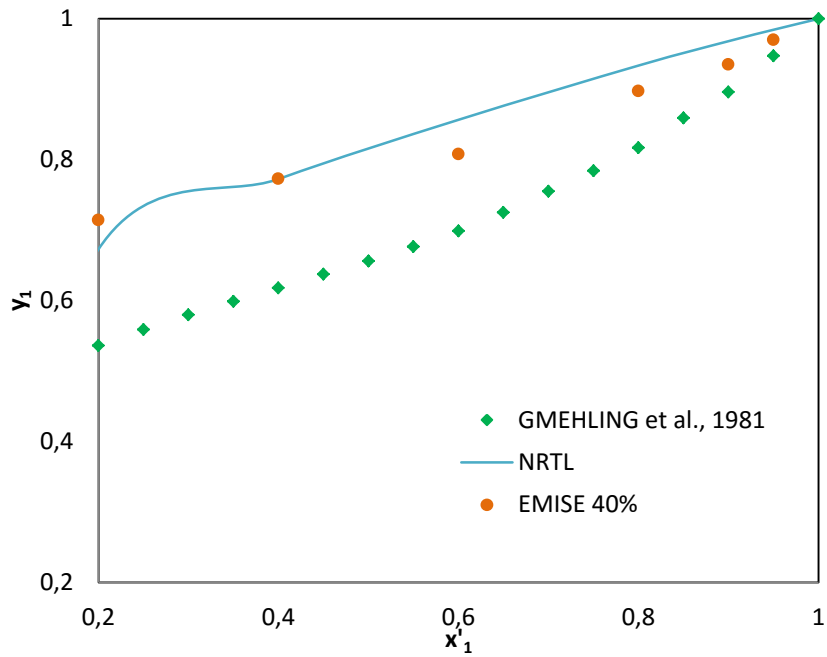


Figura 21 - Diagrama x' - y dos dados de ELV preditos e experimentais para o sistema etanol-água-EMISE para fração mássica de EMISE de 40%.

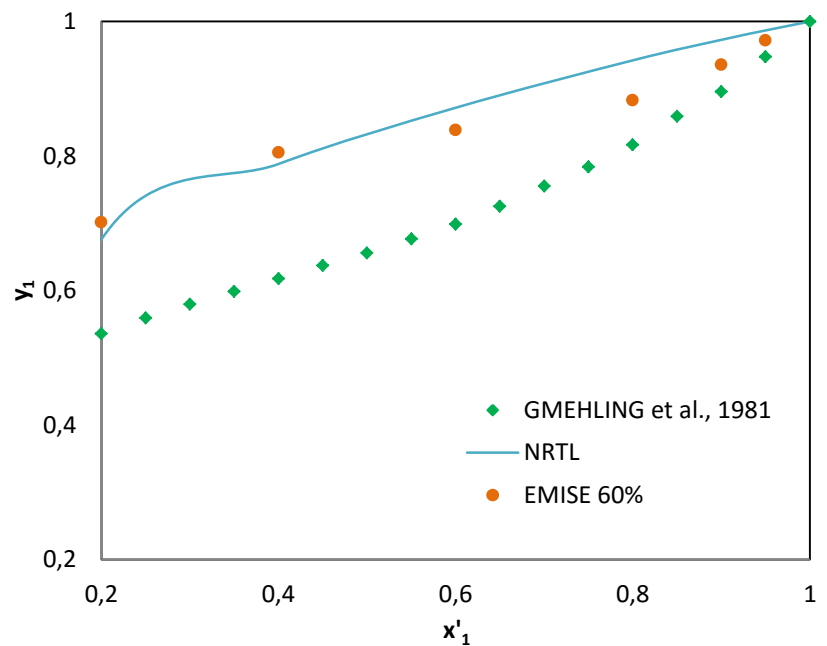


Figura 22 - Diagrama x' - y dos dados de ELV preditos e experimentais para o sistema etanol-água-EMISE para fração mássica de EMISE de 60%.

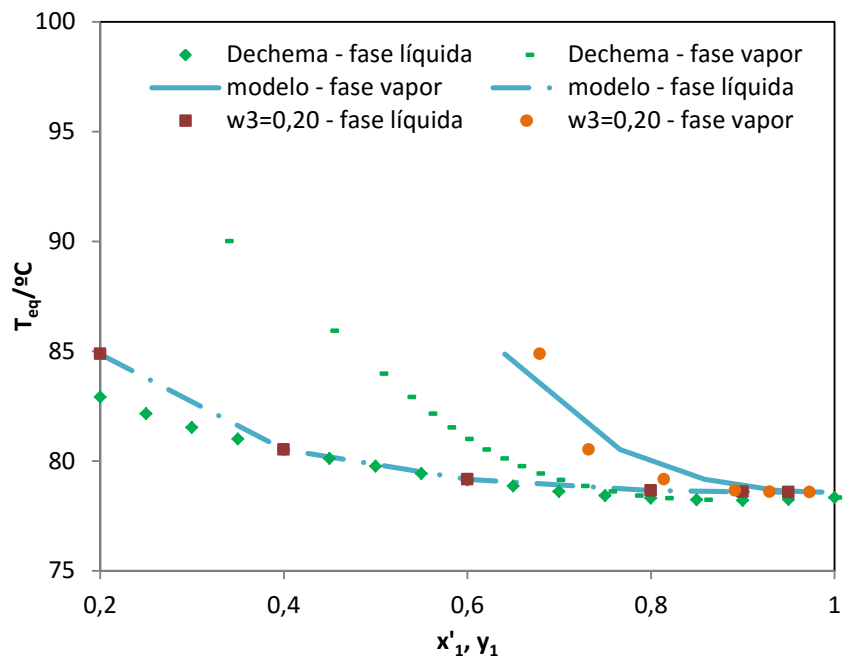


Figura 23 - Diagrama T-x'-y para o sistema ternário com fração mássica de EMISE de 20%.

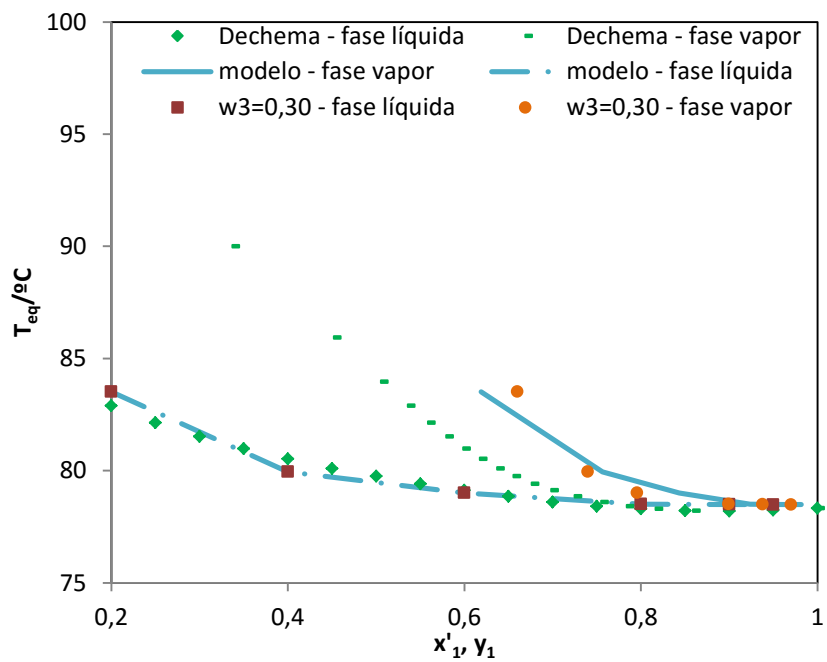


Figura 24 - Diagrama T-x'-y para o sistema ternário com fração mássica de EMISE de 30%.

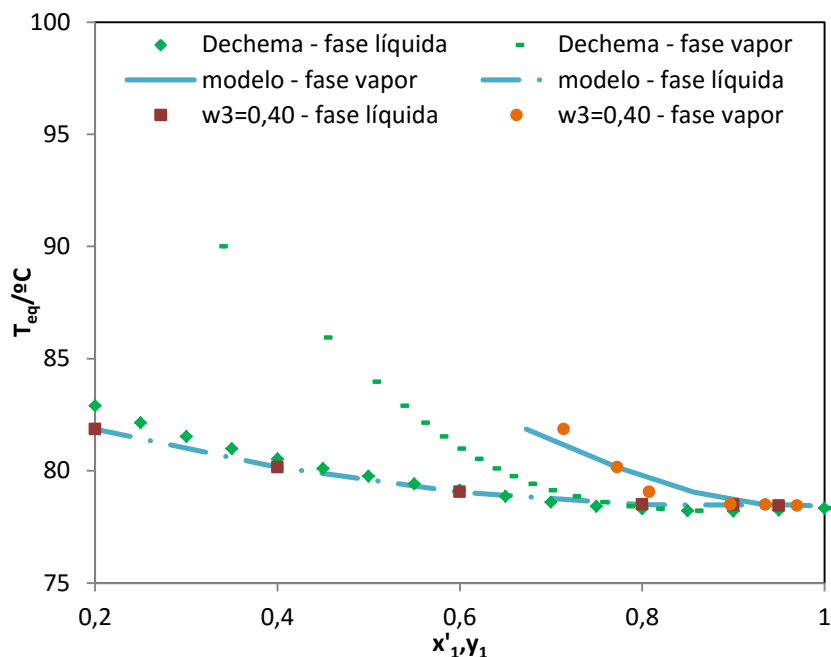


Figura 25 - Diagrama T-x'-y para o sistema ternário com fração mássica de EMISE de 40%.

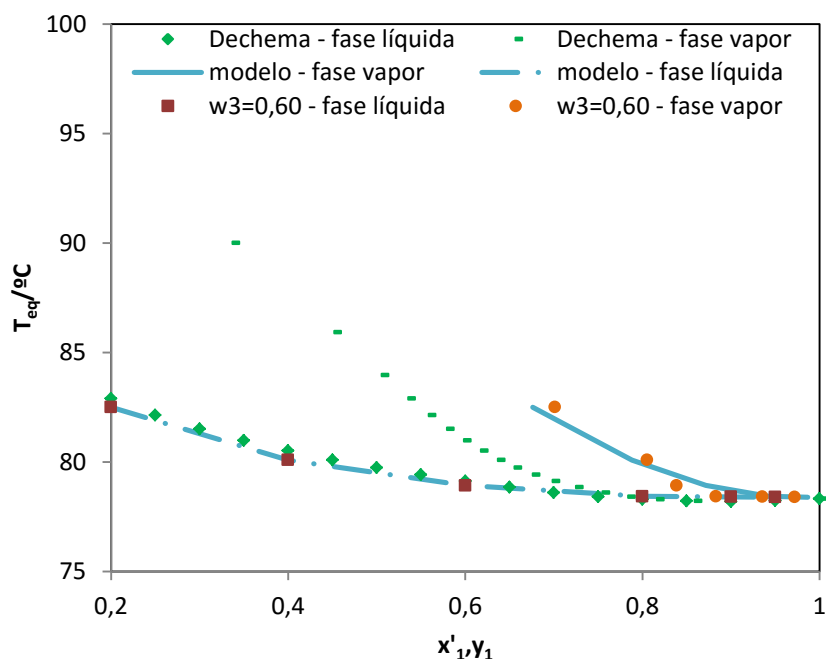


Figura 26 - Diagrama T-x'-y para o sistema ternário com fração mássica de EMISE de 60%.

Os desvios de pressão e fração molar de etanol na fase de vapor entre o experimental e predito foram todos abaixo de 7%, indicando o acordo entre os dados preditos e experimentais. Os resultados dos desvios relativos de cada composição e das pressões estão ilustrados no Anexo C.

De uma maneira geral, todas as composições apresentadas, do líquido iônico estudado, apresentaram comportamentos quali e quantitativamente favoráveis, provocando a quebra do azeótropo da mistura etanol-água e o enriquecimento da concentração de etanol na fase vapor, para toda a curva de equilíbrio. Como ocorreu a quebra do azeótropo para todas as concentrações de LI estudadas, pode-se favorecer a fração mássica mais baixa, de 20%.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A metodologia para a determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema aquoso com etanol e água foi desenvolvida e testada, apresentando resultado satisfatório. Os dados experimentais indicaram que a afinidade do líquido iônico estudado é maior com a água do que com o etanol, apresentando o comportamento desejado. A análise dos resultados experimentais demonstrou o enriquecimento da composição da fase vapor de etanol em toda a curva de equilíbrio, quebrando o azeótropo presente na mistura etanol-água, para todas as composições de EMISE. Este comportamento foi confirmado pelo aumento dos coeficientes de atividade com o aumento das frações mássicas do líquido iônico.

Todas as concentrações mássicas de EMISE utilizadas foram capazes de quebrar o azeótropo do sistema etanol-água, fazendo desse solvente potencial para ser aplicado em colunas de destilação. Ainda mais, o mesmo pode ser recuperado e reutilizado, sendo garantidas suas características, conforme análise em RMN. A análise de RMN do solvente utilizado após todos os experimentos foi realizada e pode-se verificar a recuperação de 100% sem afetar sua estrutura e característica como solvente, devido à sua elevada estabilidade térmica.

O modelo de NRTL mostrou-se satisfatório na correlação dos dados de equilíbrio do sistema ternário, podendo ser aplicado em simuladores para a predição de novos dados, diminuindo com isso os custos com a medida dos dados experimentais.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- 1) medir os dados de equilíbrio em outra condição de pressão, visando comparar o comportamento;
- 2) utilizar a menor fração mássica do EMISE em um processo de destilação extrativa e avaliar a composição do etanol produzido;
- 3) verificar uma possível composição mássica inferior à estudada que continue obtendo resultados satisfatórios;
- 4) realizar uma avaliação econômica do processo de separação utilizando o LI como solvente;
- 5) realizar uma análise sobre a quantidade de vezes em que o LI pode ser recuperado e reutilizado ao processo sem que suas propriedades sejam alteradas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁLVAREZ ÁLVAREZ, VÍCTOR HUGO - Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos / Víctor Hugo Álvarez Álvarez. -- Campinas, SP: [s.n.], 2010.
- ANASTAS, P., EGHBALI, N., 2010. Green Chemistry: Principles and Practice. Chemical Society Reviews, 39, 301-312.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP no 36, de 06/12/2005. *Publicada no Diário Oficial da União* em 07/12/2005.
- ARIFEEN, N.; WANG, R.; KOOKOS, I.; WEBB, C.; KOUTINAS, A. Process design and optimization of novel wheat-based continuous bioethanol production system. *Biotechnology Progress*, v. 23, p. 1394-1403, 2007.
- BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chemical Engineering Progress*, v. 76, p. 78-85, 1980.
- BRITO, ROMILDO PEREIRA - Processo de destilação extrativa: a - modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração / Romildo Pereira Brito. -- Campinas, SP: [s.n.], 1997.
- CALVAR, N.; GONZALEZ, B.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and the corresponding binary systems at 101.3 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, p. 2178-2181, 2006.
- CALVAR, N.; GONZALEZ, B.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol–water with imidazolium-based ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*, v. 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*, v. 53, p. 820-825, 2008.
- CALVAR, N.; GONZALEZ, B.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Vapor-liquid equilibria for the ternary system ethanol + water + 1butyl-3-methylimidazolium methylsulfate and corresponding binary systems at 101,3 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, p. 1004-1008, 2009.
- CALVAR, N.; GOMEZ, E.; GONZALEZ, B; DOMINGUEZ, A. Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3-methylpyridinium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa: Study of the Effect of the Cation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, p. 2786–2791, 2010.
- CANO, V. J. Desenvolvimento de um ebuliômetro com recirculação das fases líquida e vapor condensada. -- Campinas, SP: [s.n.], 1985.
- CONSORTI, C. S.; SOUZA, R. F.; DUPONT, J. Líquido Iônico contendo o cátion dialquilimidazólio: Estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. *Química Nova*, v.24, p.830-837, 2001.
- DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88 (1), 17-28, 2011.
- DIAS, M.; ENSINAS, A.; NEBRA, S.; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C.; WOLF, M. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, p. 1206-1216, 2009.
- DIAS, T. P. V. B. Equilíbrio líquido-vapor de misturas de álcoois superiores contendo 2-propanol, 2-metil-1-propanol e 3-metil-1-butanol / Telma Porcina Vilas Boas Dias. – Campinas, SP: [s.n.], 2011.

DORAU, W.; KREMER, H. W.; KNAPP, H. *Fluid Phase Equilibria*, v. 11, p. 83-89, 1983.

FISHER, R. A. Tests of significance in harmonic analysis. *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 125, pp. 54-59, 1929.

FRADE, R.; AFONSO, C. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. *Human & Experimental Toxicology*, v. 29, p. 1038-1054, 2010.

FRANZOI, A. C.; BRONDANI, D.; ZAPP, E.; MOCCELINI, S.K.; FERNANDES, S.C.; VIEIRA, I.C. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. *Química Nova*, v. 34, p. 1042-1050, 2011.

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

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*, v. 55, p. 1679-1683, 2010.

GIL, I.; UYAZAN, A.; AGUILAR, J.; RODRIGUEZ, G.; CAICEDO, L. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, p. 207-215, 2008.

GMEHLING, V. J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA. *Aqueous-Organic Systems (Supplement 1)*, v. 1. part 1^a. Frankfurt/M, 1981.

GOMIS, V.; FRONT, V.; PEDRAZA, R.; SAQUETE, M. Isobaric vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data for the system water + ethanol + cyclohexane. *Fluid Phase Equilibria*, v. 235, p. 7-10, 2005.

HUANG, H.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, v.62, p. 1-21, 2008.

JAIMES FIGUEROA, JAIVER EFREN. Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos / Jaiver Efren Jaimes Figueroa. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; PADUA, A.A.H.; MAJER, V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem.*, v. 8, p. 172-180, 2006.

JIANG, X.; WANG, J.; LI, C.; WANG, L.; WANG, Z. Vapour pressure measurement for binary and ternary systems containing water methanol ethanol and an ionic liquid 1-ethyl-3-ethylimidazolium diethylphosphate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 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.* v. 49, p. 852-827, 2004.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: a renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1830-1844, 2010.

LEI, Z.; WANG, H.; ZHOU, R.; DUAN, Z. Influence of salt added to solvent on extractive distillation. *Journal of Chemical Engineering*, v. 87, p. 149-156, 2002.

LEI, Z.; CHEN, B.; DING, Z. Special Distillation Processes. *Elsevier*, First edition, Amsterdam, 2005.

LIGERO, E.; RAVAGNANI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation-a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering Processing*, v. 42, p. 543-552, 2003.

LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. *Computer & Chemical Engineering*, v. 27, p. 527-549, 2003.

MARCONSIN, A. F. Desenvolvimento de um ebulioscópio de circulação para determinação de equilíbrio liquid-vapor. – Campinas – SP: [s.n.], 1980.

MELEIRO, L. A. C. Resumo dos resultados da estimação de parâmetros (fator de realce) para previsão de blends de gasoline a na un-reduc. DEQ/UFRRJ. Luiz Augusto da Cruz Meleiro - Seropédica-RJ: [s.n], 2013.

MIGUEL, C. V. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas de solvents e compostos organo-clorados / Celso Viana Miguel – Campinas, SP: [s.n], 2001.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – Disponível em: http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial;jsessionid=03CB1B2F4646CF0138BBFE51CC68C364.srv155?p_p_id=3&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&_3_struts_action=%2Fsearch%2Fsearch&_3_redirect=%2F&_3_keywords=etanol+anidro&_3_groupId=0. Acessado em: 15/05/2015.

NIGAM, P.; SINGH A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, p. 52-68, 2011.

NIKAM, P.S.; JADHAV, M.C.; HASAN, M.; Density and viscosity of mixtures of nitrobenzene with methanol, ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, 2-methylpropan-1-ol, and 2-methylpropan-2-ol at 298.15 and 303.15 K, *J. Chem. Eng.*, v. 40, p. 931–934, 1995.

NOVACANA. Disponível em: <http://www.novacana.com/etanol>. Acessado em: 27/06/2015.

OLIVEIRA, W. A. Titulações Ebuliométricas / Wallace Alves de Oliveira – Campinas, SP: [s.n], 1980.

ORCHILLE'S, 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*, v. 55, p. 1669–1674, 2010.

ORGANIC CHEMISTRY PORTAL. Disponível em www.organic-chemistry.org/topics/ionic-liquids.shtm. Acessado em 17/11/2013.

PINTO, R.; WOLF MACIEL, M.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, p. 1689-1694, 2000.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Editorial Joan L. McNamara. Segunda edição, 1986.

RAVAGNANI, M.; REIS, M.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, p. 67-73, 2010.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Ind. Eng. Chem.*, v. 40, p. 345-348, 1948.

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

RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.B.; SAKANO, T.K.; Organic Solvents; Wiley: New York, 1986.

ROGERS, R.; SEDDON, K. Ionic liquids – Solvents of the future? *Science*, v. 302, p. 792-793, 2003.

SANDLER, Stanley I. *Chemical Biochemical and Engineering Thermodynamic*. Fourth Edition. John Wiley & Sons. Inc. United States of America (2006).

SANTOS, O. I. B.; STEINHORST, G. P.; RODRIGUES, F. C.; PADULA, A. D.; BORBA, R. O. Análise Preliminar da produção de etanol a partir de celulose do Brasil: Caminhos e desafios para a produção de álcool no Rio Grande do Sul. Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 45., 2007, Paraná. **Apresentação Oral...** Londrina: UEL

SEILER, M.; JORK, C.; KAVARNOU, A.; ARLT, W.; HIRSH, R. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. *AIChE Journal*, v. 50, p. 2439-2454, 2004.

SHARIATI, A.; PETERS, C.J. High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Measurements and Modeling of the Binary System Fluoroform + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 25, p. 109-117, 2003.

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

SOARES, R. B. Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol. Tese de Mestrado, 2010. 98f. *Dissertação em Engenharia Química* – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica.

SOLOMONS, T. W.; FRHYLE, CRAIG B. Química Orgânica vl. 1. LTC – Livros Técnicos Científicos. Sétima edição, 2001.

SOUZA, W.L.R. Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente. Tese de Mestrado, 2012. 105f. *Dissertação 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. Thermod.* 67. p. 106-111. 2013.

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

UDOP, União dos Produtores de Bioenergia, Fluxogramas da Produção de Açúcar e Álcool. Disponível em: <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=29960>. Acesso em: 27 set. 2013.

WANG, J.; LI, C.; WANG, Z.; LI, Z.; JIANG, Y. Vapor pressure measurement for water, methanol, ethanol, and their binary mixtures in the presence of an ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 255, p. 186-192, 2007a.

WANG, J.; LI, C.; WANG, Z. Measurement and Prediction of Vapor Pressure of Binary and Ternary Systems Containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, p. 1307-1312, 2007b.

WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chemical Reviews*, v. 99, p. 2071-2084, 1999.

WILKES, J.S.; ZAWOROTKO, M.J. Air and water stable 1-methyl-3-ethylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v. 13, p. 965-967, 1992

WISNIAK, J. The herington test for thermodynamic consistency. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 33, p. 177-180, 1994.

ZHANG, L.; GE, Y.; JI, D.; JI, J. Experimental measurement and modeling of vapor – liquid equilibrium for ternary systems containing ionic liquids: A case study for the system water + ethanol + 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, p. 2322-2329, 2009.

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*, v. 242, p. 147–153, 2006.

ZHAO, D.; LIAO, Y.; ZHANG, Z. Review: Toxicity of ionic liquids. *Clean*, v. 35, p. 42-48, 2007.

ANEXO A – Alguns modelos para energia livre de Gibbs em excesso e consequentemente, coeficiente de atividade para sistema binário.

Nome	g^E	Parâmetro binário	$\ln\gamma_1$ e $\ln\gamma_2$
Margules de 2 sufixos	Ax_1x_2	A	$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2$
Van Laar	$\frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A,B	$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A x_1}{B x_2}\right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B x_2}{A x_1}\right)^{-2}$
Wilson	$-x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2)$ $+ x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$ $+ x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$
NRTL	$x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}}\right)$ $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$ $G_{12} = \exp^{-\alpha_{12}\tau_{12}} \quad G_{21} = \exp^{-\alpha_{21}\tau_{21}}$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12} = \alpha_{21}$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}}\right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}}\right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} \right]$

UNIQUAC

$$\frac{g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual})}{RT}$$

$$= x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right)$$

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$$

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \quad \tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right)$$

$\Delta u_{21}, \Delta u_{12}$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_i \right) - q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$$

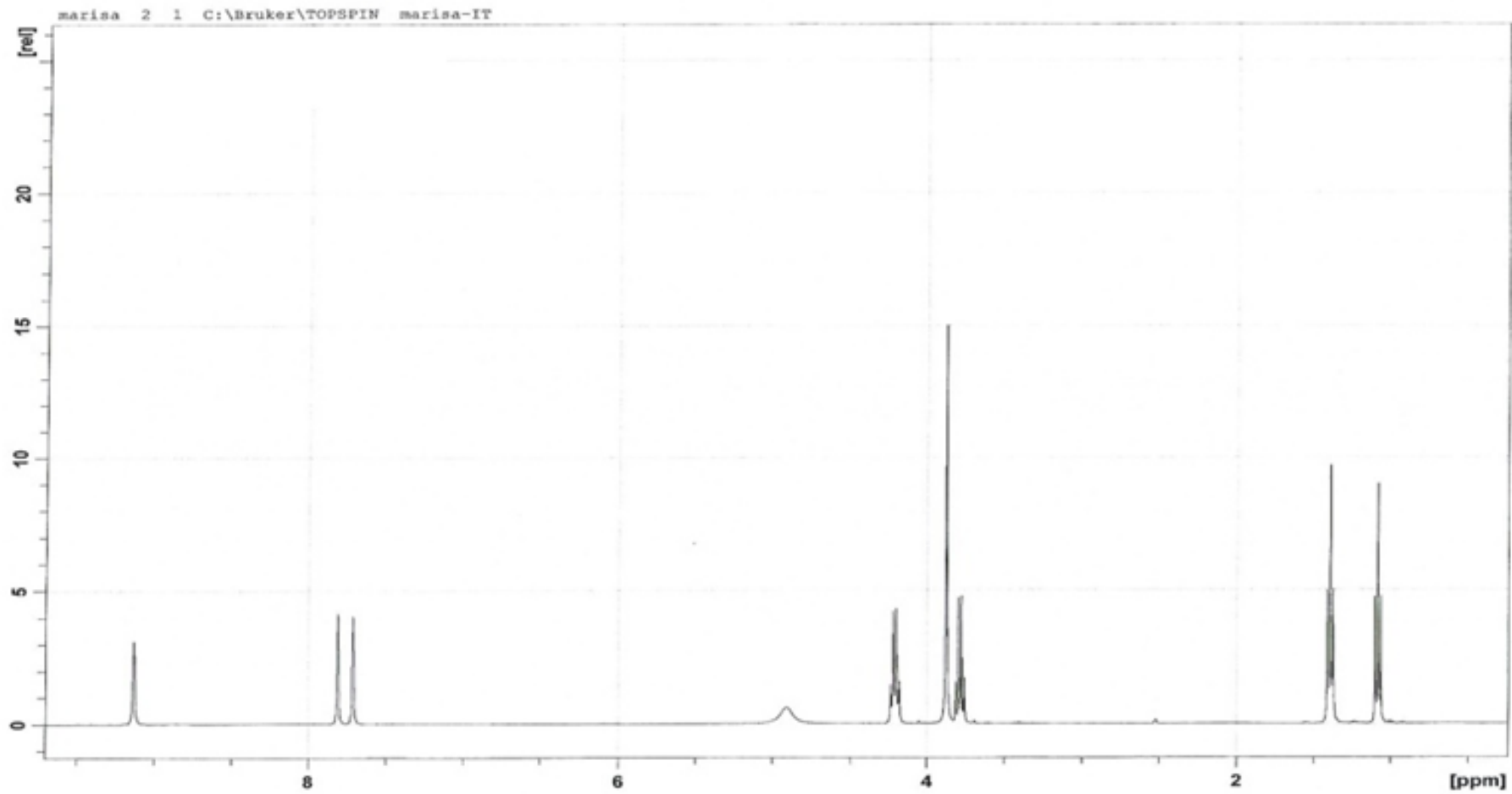
Sendo $i=1 \quad j=2$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

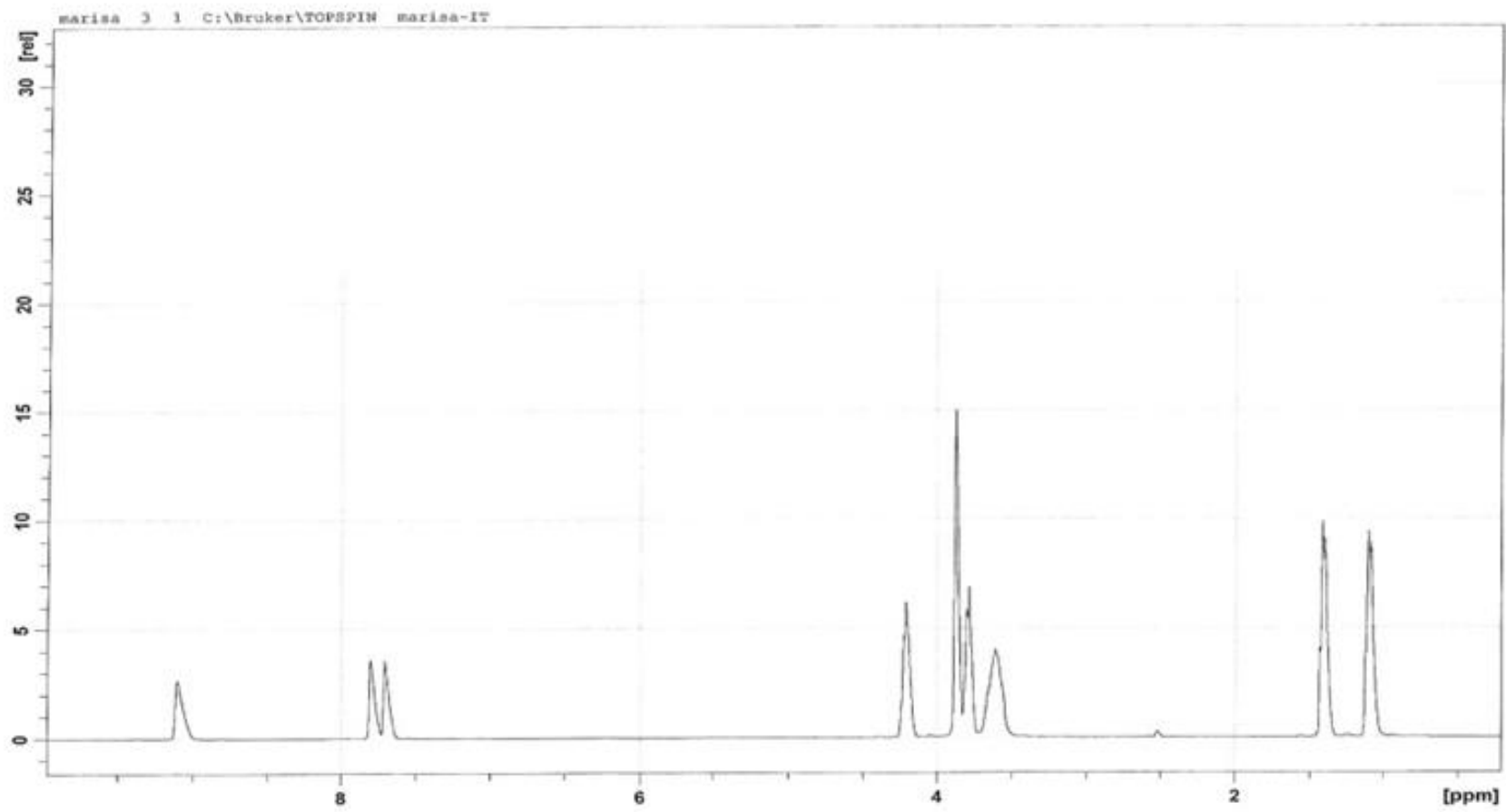
$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

r e q são parâmetros de componentes puros e z=10 é o número de coordenação

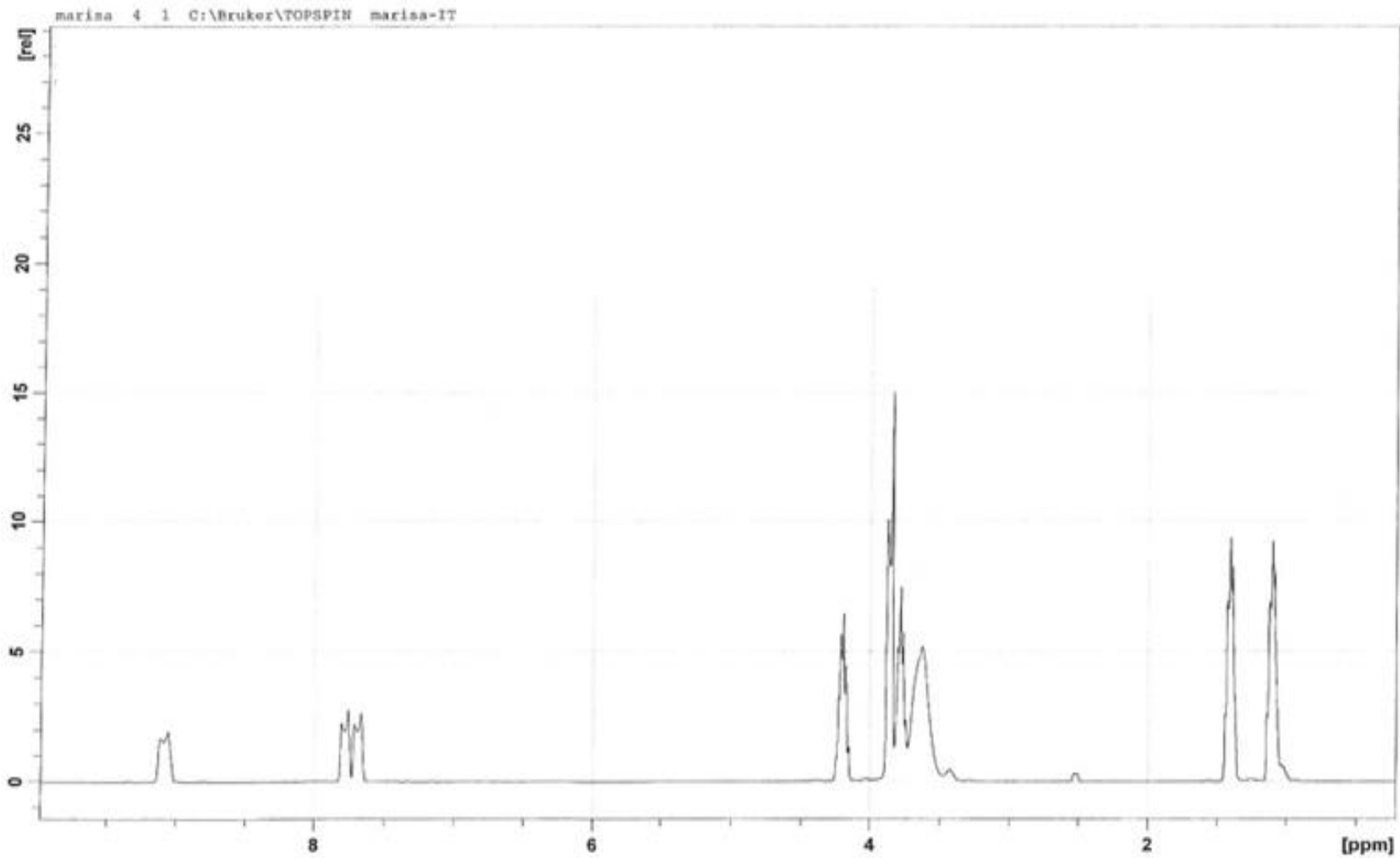
ANEXO B – Análise do EMISE recuperado através do RMN:



Anexo B – Continuação.



Anexo B – Continuação.



Anexo C – Dados do ELV preditos e experimentais para o sistema ternário etanol(1)-água(2)-EMISE(3) sendo a $P_{exp} = 101,3$ kPa.

LI	x₁	x₂	y_{1,exp}	y_{1,mod}	P_{mod} (kPa)	DR*y	DR*P
20%	0,1961	0,7843	0,6788	0,6409	103,29	5,58%	1,97%
	0,3903	0,5855	0,7322	0,7663	96,99	4,66%	4,25%
	0,5828	0,3885	0,8142	0,8582	95,92	5,40%	5,31%
	0,7735	0,1934	0,8916	0,9375	96,44	5,15%	4,80%
	0,8682	0,0965	0,9293	0,9713	96,98	4,52%	4,26%
	0,9154	0,0482	0,9728	0,9864	97,17	1,40%	4,07%
30%	0,1942	0,7767	0,6600	0,6729	98,41	6,25%	2,86%
	0,3857	0,5785	0,7397	0,7726	97,73	2,27%	3,52%
	0,5746	0,3831	0,7957	0,8567	96,79	5,99%	4,45%
	0,7609	0,1902	0,8994	0,9337	95,96	2,70%	5,27%
	0,8532	0,0948	0,9378	0,9683	96,32	2,63%	4,92%
	0,8990	0,0473	0,9701	0,9845	96,46	1,17%	4,78%
40%	0,1923	0,7692	0,7141	0,6729	100,81	5,76%	0,48%
	0,3811	0,5717	0,7727	0,7726	99,01	0,02%	2,26%
	0,5666	0,3777	0,8079	0,8567	95,97	6,05%	5,26%
	0,7487	0,1872	0,8971	0,9337	94,41	4,09%	6,80%
	0,8386	0,0932	0,9352	0,9683	94,38	3,54%	6,83%
	0,8832	0,0465	0,9700	0,9845	94,23	1,49%	6,98%
60%	0,1887	0,7547	0,7014	0,6760	101,64	3,63%	0,33%
	0,3724	0,5585	0,8053	0,7882	101,30	2,12%	0,00%
	0,5512	0,3675	0,8387	0,8718	100,38	3,95%	0,91%
	0,7255	0,1814	0,8830	0,9423	100,75	6,71%	0,55%
	0,8109	0,0901	0,9357	0,9728	101,54	3,97%	0,24%
	0,8532	0,0449	0,9720	0,9868	101,87	1,52%	0,56%