



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

REGIANE SILVA PINHEIRO

**SEPARAÇÃO DE MISTURAS AZEOTRÓPICAS DA GASOLINA UTILIZANDO
LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS (LIP'S)**

FORTALEZA

2017

REGIANE SILVA PINHEIRO

SEPARAÇÃO DE MISTURAS AZEOTRÓPICAS DA GASOLINA UTILIZANDO
LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS (LIP'S)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar.

Coorientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

[Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo (a) autor(a)]

P722s Pinheiro, Regiane.

Separação de misturas azeotrópicas da gasolina utilizando líquidos iônicos próticos (lip's) / Regiane Pinheiro. – 2017.
116 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar.

Coorientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

1. Líquido iônico prótico. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Densidade. I. Título.

CDD 660

REGIANE SILVA PINHEIRO

SEPARAÇÃO DE MISTURAS AZEOTRÓPICAS DA GASOLINA UTILIZANDO
LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS (LIP'S)

Tese ou Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 07/03/2017.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago-Aguiar (Orientadora)

Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Álvaro Silva Lima
Universidade Tiradentes (Unit)

A Deus.

Aos meus pais, Albertina e Nonato

AGRADECIMENTOS

A Deus, o autor da minha vida e história. Ele nunca permitiu que eu voltasse atrás, foi graças a Ele que tantas coisas foram superadas. Diante de minhas fraquezas enviou anjos, e me convenceu que de fato nem todos eles tem asas. “Não dá mais pra voltar o barco está em alto. Não dá mais pra negar, o mar é Deus e o barco sou eu. E o vento forte que me leva pra frente, é o amor de Deus” pe. Jonas Abib.

Aos meus pais, Nonato e Albertina e ao meu irmão Renato, que são meu porto seguro. Aos meus familiares que de longe sempre rezaram por mim, em especial a vó Tônica, Vô Nonoca (*in memoriam*) e Vó Joana (*in memoriam*) que sempre entenderam minha ausência.

Aos meus amigos de sempre e para sempre Felipe Araújo, Bianca Nascimento e Giordana Nascimento, que escutaram minhas alegrias, lamentações, puxaram minha orelha e me abraçaram.

A Prof. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago- Aguiar pela oportunidade de me receber junto ao grupo de pesquisa logo no mestrado. Por toda confiança depositava em mim. Ao professor Dr. Hosiberto Batista de Sant’Ana pela valiosa contribuição acadêmica, por ter sido um professor referência na graduação e pós-graduação. Tenho enorme gratidão pela supervisão profissional dos dois.

Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada por toda infraestrutura, suporte intelectual e emocional. Agradeço em especial aos alunos de iniciação científica Matheus Salmito e Davi Abreu, cuja ajuda foi de grande valia para o desenvolvimento do trabalho. A amizade de Francisca Maria, Aline Mara, Renata Rodrigues e Filipe Xavier.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância” (John F. Kennedy)

RESUMO

Nesse trabalho foram produzidos diferentes líquidos iônicos próticos (LIP's) variando-se a cadeia da base e do ácido utilizados para síntese, como tentativa de produzir um LIP mais seletivo para a associação com os álcoois da mistura azeotrópica, alcão + álcool. Os LIP's foram produzidos no laboratório por meio de lenta reação de neutralização, em seguida foram secos, analisados e estocados. O estudo dos sistemas binários entre líquido iônico e água; e líquido iônico + etanol serviu para estudar a polaridades dos solventes. As misturas binárias foram pesadas em tubos de vidro com tampa, agitados em vórtex e, em seguida, foi feita a medição de densidade, viscosidade e velocidade do som, a partir dessas propriedades foram calculadas volume em excesso e energia de Gibbs em excesso. Verificou-se que a densidade apresenta um comportamento linear com a temperatura e a viscosidade um comportamento exponencial. No estudo das misturas ternárias, foram utilizadas as técnicas de titulação e densimetria para a construção da curva binodal e quantificação das fases refinado e extrato após o processo de separação das misturas. Foi realizado o cálculo dos coeficientes de distribuição e do parâmetro de seletividade com o objetivo de estudar a fase preferida para migração do soluto e o potencial extrator dos solventes. Os solutos estudados, metanol e etanol, migraram para a fase rica em solvente (2- HEAF e 2- HEAA) e os resultados da seletividade foram para além da unidade, indicando um ótimo caráter extrator dos Líquidos iônicos estudados. O modelo termodinâmico NRTL apresentou resultado satisfatório para todas as correlações, o erro médio calculado foi menor que 2%.

Palavras-chave: Líquido iônico prótico. Equilíbrio líquido-líquido. Densidade.

ABSTRACT

In this work different protic ionic liquids (PIL's) were produced by varying the base and acid chain used for synthesis, in an attempt to produce a more selective LIP for the association with the alcohols of the azeotropic mixture, alkane + alcohol. The PIL's were produced in the laboratory by slow neutralization reaction, then dried, analyzed and stocked. The study of binary systems between ionic liquid and water; and ionic liquid + ethanol served to study the polarities of the solvents. The binary mixtures were weighed in tubes glass and they were mixture in a vortex, then it was measured density, viscosity and velocity of sound and the properties excess volume and excess Gibbs energy were calculated. It has been found that the density exhibits a linear behavior with temperature and viscosity an exponential behavior. In study of ternary mixtures, titration and densimetry techniques were used for the construction of the binodal curve and quantification of the raffinate and extract phases after the process of separation of the mixtures. The distribution coefficients and the selectivity parameter were calculated with the objective of studying the preferred phase for the migration of the solute and the potential extractor of the solvents. The solutes studied, methanol and ethanol, migrated to the solvent-rich phase (2-HEAF and 2-HEAA) and the selectivity results were in addition to the unit, indicating an excellent extractor character of the ionic liquids studied. The NRTL thermodynamic model presented satisfactory results for all correlations, the mean calculated error was less than 2%.

Keywords: Protic ionic liquid. Liquid-liquid equilibrium. Density.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama ternário.....	28
Figura 2 – Tipos de diagramas ternários.....	29
Figura 3- Densímetro DSA 5000 Anton- Paar	33
Figura 4- Viscodensímetro SVM 3000, Anton- Paar	33
Figura 5 - Sistema de células de equilíbrio montadas em série para a construção das linhas de amarração.....	38
Figura 6- Estruturas químicas dos líquidos iônicos próticos.....	42
Figura 7– Espectro de RMN 1H para o 2-HEAF	43
Figura 8– Espectro de RMN 1H para o 2-HEAA: a) mistura física dos componentes do 2-HEAA (ácido acético e monoetanolamina) e b) 2-HEAA formado.....	44
Figura 9- Espectro de RMN 1H para o 2-HDEAF	44
Figura 10- Espectro de RMN 1H para o 2-HEAA	45
Figura 11- Espectro de RMN 1H para o 2-HEAPr.....	46
Figura 12- Densidade dos componentes puros e das misturas binárias em diferentes temperaturas e composições a) Mistura de 2-HDEAF + água: (■) $x_1 = 0$; (○) $x_1 = 0,2013$; (▲) $x_1 = 0,2621$; (▽) $x_1 = 0,4430$; (◄) $x_1 = 0,4845$; (▷) $x_1 = 0,6815$; (◆) $x_1 = 0,7816$; (△) $x_1 = 0,8484$; (●) $x_1 = 0,9249$; (◁) $x_1 = 0,9708$; (●) $x_1 = 1$, b) mistura 2-HDEAA + água: (■) $x_1 = 0$; (○) $x_1 = 0,1586$; (▲) $x_1 = 0,2897$; (▽) $x_1 = 0,4528$; (◄) $x_1 = 0,5293$; (▷) $x_1 = 0,6932$; (◆) $x_1 = 0,8573$; (△) $x_1 = 0,9194$; (●) $x_1 = 0,9579$; (◁) $x_1 = 0,9874$; (●) $x_1 = 1$	48
Figura 13 - Densidade versus temperatura. a) Mistura: 2-HDEAA + etanol; (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,11319$; (▲) $x_1 = 0,38875$; (▼) $x_1 = 0,56705$; (◆) $x_1 = 0,84905$; (◄) $x_1 = 0,88137$; (►) $x_1 = 0,93460$; (●) $x_1 = 1$; b) 2-HDEAPr + etanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,348676$; (▲) $x_1 = 0,62019$; (▼) $x_1 = 0,720244$; (◆) $x_1 = 0,93953$; (◄) $x_1 = 0,96978$; (►) $x_1 = 1$	49
Figura 14 - Volume molar em excesso de misturas binárias em diferentes temperaturas e composições, (■) 293,15 K; (○) 303,15 K; (▲) 313,15 K; (▽) 323,15 K; (◄) 333,15 K; (▷) 343,15 K, a) misturas de 2-HDEAF + água; b) misturas de 2-HDEAA + água	50

Figura 15-	Volume em excesso versus a fração mássica nas temperaturas: (■) 293,15 K; (●) 303,15 K; (▲) 313,15 K e (▼) 323,15 K; a) Mistura: 2-HDEAA + etanol; b) Mistura: 2-HDEAPr + etanol	51
Figura 16-	Viscosidade (η) dos componentes puros e misturas binárias em diferentes composições e temperaturas, a) misturas de 2-HDEAF + água: (■) $x_1 = 0$; (○) $x_1 = 0,2013$; (▲) $x_1 = 0,2621$; (▽) $x_1 = 0,4430$; (◄) $x_1 = 0,4845$; (▷) $x_1 = 0,6815$; (◆) $x_1 = 0,7816$; (△) $x_1 = 0,8484$; (●) $x_1 = 0,9249$; (◁) $x_1 = 0,9708$; (●) $x_1 = 1$, b) misturas de 2-HDEAA + água: (■) $x_1 = 0$; (○) $x_1 = 0,1586$; (▲) $x_1 = 0,2897$; (▽) $x_1 = 0,4528$; (◄) $x_1 = 0,5293$; (▷) $x_1 = 0,6932$; (◆) $x_1 = 0,8573$; (△) $x_1 = 0,9194$; (●) $x_1 = 0,9579$; (◁) $x_1 = 0,9874$; (●) $x_1 = 1$	53
Figura 17 –	Desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) de misturas binárias em diferentes temperaturas (293,15 a 343,15) K e a pressão atmosférica. (■) 293.15 K; (○) 303.15 K; (▲) 313.15 K; (▽) 323.15 K; (◄) 333.15 K; (▷) 343.15 K. a) mistura 2-HDEAF + água; b) misturas de 2-HDEAA + água	54
Figura 18-	Energia livre de ativação de Gibbs molar (G^{*E}) de misturas binárias em diferentes temperaturas (293,15 a 343,15) K e pressão atmosférica, (■) 293,15 K; (○) 303,15 K; (▲) 313,15 K; (▽) 323,15 K; (◄) 333,15 K; (▷) 343,15 K, a) mistura de 2-HDEAF + água; b) misturas de 2-HDEAA + água	56
Figura 19-	Sistemas ternários com os sistemas de alcanos + etanol+ 2- HEAF	61
Figura 20 -	Sistemas ternários com os sistemas de alcanos ((■) pentano; (▲) hexano; (○) heptano; (*) octano)+ etanol+ 2- HEAF	62
Figura 21-	Diagrama ternário para o sistema pentano + metanol+ 2- HEAF a 298,15 K e a pressão atmosférica.....	66
Figura 22-	Diagrama ternário para o sistema hexano + metanol+ 2- HEAF a 298,15 K e a pressão atmosférica.....	67
Figura 23-	Diagrama ternário para o sistema pentano + metanol+ 2- HEAF a 298,15 K e a pressão atmosférica.....	68
Figura 24-	Diagrama ternário para o sistema pentano + etanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica.....	71
Figura 25-	Diagrama ternário para o sistema hexano + etanol + 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica.....	71
Figura 26-	Diagrama ternário para o sistema heptano + etanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica.....	72

Figura 27- Diagrama ternário para o sistema Octano + etanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica.....	72
Figura 28- Diagrama ternário para o sistema Pentano + metanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica.....	75
Figura 29- Diagrama ternário para o sistema Hexano + metanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica.....	76
Figura 30- Diagrama ternário para o sistema Heptano + metanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica.....	76
Figura 31- Diagrama ternário para o sistema Octano + metanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores estimados para os líquidos iônicos próticos produzidos	31
Tabela 2 – Reagentes utilizados na realização deste trabalho	32
Tabela 3 – Densidade dos líquidos iônicos próticos estudados.....	41
Tabela 4 –Dados de densidade (ρ) para componentes puros (2-HDEAF, 2-HDEAA e água) e suas respectivas misturas em um range de temperatura (293,15 a 323.15) K e a pressão atmosférica.....	47
Tabela 5 – Parâmetros de ajuste das propriedades em excesso das misturas binárias (2-HDEAF + água) e (2-HDEAA + água) em função da temperatura com a equação de Redlich-Kister juntamente com o desvio padrão (σ).....	57
Tabela 6- Curva binodal para o sistema contendo alceno (1, 2, 3 e 4) + etanol (5) + 2 - HEAF (7) a 298,15 K.....	59
Tabela 7 - Dados de Coeficiente de Distribuição e do parâmetro seletividade.....	63
Tabela 8 - Curva binodal para o sistema contendo pentano (1) + metanol (6) + 2 - HEAF (7) a 298,15 K.....	64
Tabela 9 – Coeficiente de distribuição e Seletividade.....	68
Tabela 10 - Curva binodal para o sistema contendo Alcanos + etanol (5) + 2 - HEAA (8) a 303,15 K	69
Tabela 11- Dados do coeficiente de distribuição e Seletividade para os sistemas Alcano + etanol + 2 - HEAA.....	73
Tabela 12- Dados do coeficiente de distribuição e Seletividade para os sistemas Alcano + etanol + 2 - HEAA.....	78
Tabela 13 – Parâmetros de interação binárias do modelo NRTL para sistemas alcanos + etanol+ 2-HEAF a.....	80
Tabela 14- Desvio médio quadrático para sistemas compostos por (pentano, hexano, heptano e octano + etanol + 2 – HEAF).....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aj	Parâmetro de ajuste
Aij, Aji, Bij, Bji	Parâmetro de interação binária ij
C	Número de conjunto de dados
D	Coefficiente de distribuição
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
F	Coefficiente de fugacidade
G	Energia livre de Gibbs
HDEAA	Acetato de 2- hidroxidietilamônio
HDEAF	Formiato de 2- hidroxidietilamônio
HEAA	Acetato de 2- hidroxietilamônio
HEAF	Formiato de 2- hidroxietilamônio
HEAPr	Propiato de 2- hidroxietilamonio
K	Coefficiente de distribuição
LI	Líquido iônico
LIA's	Líquidos iônicos apróticos
LIP's	Líquidos iônicos Próticos
M	Número de linhas de amarração
M_i	Massa molar do componente
NRTL	Non-random, Two-Liquid
N	Número de componentes no grupo de dados (função objetivo)
N	Número de espécies químicas
P	Pressão
S	Parâmetro de seletividade
T	Temperatura
V^E	Volume molar em excesso
\bar{V}^E	Volume parcial molar em excesso
$\bar{V}^{E\infty}$	Volume parcial molar em excesso à diluição infinita
W	Fração Mássica
X	Fração Molar

LISTA DE SÍMBOLOS

Sobrescritos

I	Fase rica em alcanos
II	Fase rica em líquido iônico
exp	Experimental
calc	Calculado
A_{ij}	Fator de não aleatoriedade entre as espécies i e j
S	Seletividade
P	Densidade
Γ	Coefficiente de atividade
Σ	Desvio padrão
Σ	Somatório
∞	Infinito
H	Viscosidade cinemática
N	Viscosidade dinâmica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Geral	19
2.2 Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Azeótropos	20
3.2 Líquidos iônicos	21
3.3 Propriedades em excesso	24
3.4 Equilíbrio líquido-líquido	24
3.4.1 Modelo Termodinâmico	25
3.4.1.1 NRTL	26
3.4.2 Extração líquido-líquido	27
3.1.2.1 Solventes no processo de extração líquido-líquido	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Reagentes	32
4.2 Equipamentos	32
4.3 Métodos	33
4.3.1 Líquidos iônicos próticos (LIP's): Síntese e caracterização	33
4.3.2 Preparo das misturas binárias	34
4.3.2.1 Correlação termodinâmica	35
4.3.3 Misturas Ternárias	37
4.3.3.1 Curva binodal e curvas de calibração	37
4.3.3.2 Linhas de amarração	37
4.3.3.3 Coeficientes de distribuição e Seletividade	38
4.3.3.4 Modelagem termodinâmica (NRTL)	39
4.3.4 Reutilização do LIP	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Líquidos iônicos próticos	41
5.2 Misturas binárias	46
5.2.1 Densidade e volume molar em excesso	46
5.2.2 Viscosidade, desvio de viscosidade e energia livre de Gibbs em excesso	52

5.3	Sistemas ternários.....	59
5.3.1	<i>Sistema ternário: Alcanos (pentano, hexano, heptano e octano) + etanol+ 2-HEAF.....</i>	<i>59</i>
5.3.2	<i>Sistema ternário: Alcanos (pentano, hexano e octano) + metanol+ 2-HEAF.....</i>	<i>64</i>
5.3.3	<i>Sistema ternário: Alcanos (pentano, hexano e octano) + metanol+ 2-HEAF.....</i>	<i>69</i>
5.3.3.1	<i>Modelagem ermodinâmica.....</i>	<i>79</i>
5.3.4	<i>Reutilização dos líquidos iônicos</i>	<i>81</i>
6	CONCLUSÃO.....	83
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICE A - Tabelas.....	90
	APÊNDICE B – Curvas de calibração	96
	B1. Fase rica em pentano.....	96
	B2. Fase rica em 2- HEAF.....	96
	B3. Fase rica em hexano.....	97
	B4. Fase rica em 2- HEAF.....	97
	B5. Fase rica em heptano.....	98
	B6. Fase rica em 2- HEAF.....	98
	B7. Fase rica em octano.....	99
	B8. Fase rica em 2- HEAF.....	99
	B9. Fase rica em pentano.....	100
	B10. Fase rica em 2- HEAF.....	100
	B11. Fase rica em hexano.....	101
	B12. Fase rica em 2-HEAF.....	101
	B13. Fase rica em heptano.....	102
	B14. Fase rica em 2-HEAF.....	102
	B15. Fase rica em octano.....	103
	B16. Fase rica em 2- HEAF.....	103
	B17. Fase rica em pentano.....	104
	B18. Fase rica em 2- HEAA	104
	B19. Fase rica em hexano.....	105
	B20. Fase rica em 2 – HEAA	105
	B21. Fase rica em heptano.....	106
	B22. Fase rica em 2- HEAA.....	106
	B23. Fase rica em octano.....	107

B24. Fase rica em 2- HEAA	107
B25. Fase rica em pentano.....	108
B26. Fase rica em 2- HEAA	108
B27. Fase rica em hexano.....	109
B28. Fase rica em 2- HEAA	109
B29. Fase rica em heptano.....	110
B30. Fase rica em 2- HEAA	110
B31. Fase rica em octano.....	111
B32. Fase rica em 2- HEAA	111
APÊNDICE C – Parâmetros de ajuste polinomial das curvas de calibração	112

1 INTRODUÇÃO

O tetraetilchumbo ou chumbo tetraetila [Pb (C₂H₅)₄] passou a ser utilizado por volta de 1922 como aditivo para a gasolina. Esse composto tinha como função melhorar o comportamento da gasolina nos motores, ou seja, tornar a gasolina mais resistente a altas pressões e temperaturas formadas no interior da “câmara de combustão” do motor, momentos antes da queima. Ainda no início do uso, notou-se o poder de contaminação que o chumbo poderia trazer, causando acidentes. Nos EUA aconteceu um surto de doença neuropsiquiátrica aguda (LANDRIGAN, 2002). A partir de 1970 foi dado início a discussões para a retirada do chumbo da gasolina, a fim de eliminar a contaminação da água, solo, ar e cultivos alimentares. Só a partir década de 1990, a legislação da maioria dos países industrializados passou cobrar uma maior redução dos níveis de chumbo na gasolina (PEREIRO *et al.*, 2010).

Como resultado da redução do chumbo na gasolina, um número crescente de processos nos quais álcoois e alcanos existem para produzir aditivos oxigenados para gasolinas estão em desenvolvimento ou já atingiram a fase de produção industrial. O refino do petróleo possui a etapa de separação de gasolina e álcoois, esses componentes formam misturas azeotrópicas em uma destilação tradicional. As misturas azeotrópicas entre hidrocarbonetos e álcoois devem ser separadas e os componentes podem ser então utilizados em diferentes funções industriais, inclusive na aditivação de combustível (PEREIRO; RODRIGUEZ, 2009).

A destilação extrativa é o meio mais utilizado para a separação dos componentes no sistema azeotrópico, mas este processo requer uma grande quantidade de energia, compostos voláteis ou alta pressão (CORDERIA *et al.*, 2013). A extração líquido-líquido passa a ser uma alternativa, visto que apresenta muitas vantagens frente a técnicas de separação convencionais. As condições amenas de temperatura e pressão tornam o trabalho mais seguro, diminuem o consumo de energia e os custos operacionais de uma forma geral.

Uma das condições mais importantes para a viabilidade da extração líquido-líquido é a escolha do solvente. Este deve apresentar alta afinidade com o soluto e pouca afinidade com o diluente para que ao final da separação a fase refinada esteja a mais pura possível, bem como seja fácil a separação soluto-solvente. Além dessas características o

solvente deve apresentar baixa volatilidade e toxicidade, alto poder de reutilização, dentre outros. Os líquidos iônicos são sais líquidos com ponto de fusão geralmente inferior a 100 °C e que tem atraído grande atenção, pois podem ser “construídos” a fim de possuírem as características anteriormente citadas. Um aspecto negativo desses solventes é o alto custo.

Aliar a utilização dos líquidos iônicos próticos (LIP's), líquidos iônicos de baixo custo, a extração líquido-líquido é de fundamental importância, pois é crescente em áreas industriais a preocupação com tecnologias ecológicas. As vantagens da extração líquido-líquido, como a diminuição dos gastos energéticos, devem ser associadas a utilização de um solvente de custo reduzido e que provoque o mínimo de agressão ao meio ambiente. Estudos realizados por Peric *et al.*, 2013 apontaram que os líquidos iônicos apróticos possuem uma estrutura molecular mais complexa e uma maior tendência a causar efeito tóxico no meio aquáticos, enquanto que LIP's com uma estrutura mais simples são potencialmente atóxicos e biodegradáveis em água. Dados de misturas binárias com líquidos iônicos próticos são presentes na literatura de forma ainda escassa. Para os sistemas ternários são disponíveis na literatura dados referentes às misturas de decano + tolueno + 2- HEAF, publicados por Mesquita *et al.*, 2015.

Foram realizadas misturas binárias constituídas por LIP's + água e LIP's + etanol das quais foram determinadas algumas propriedades termodinâmicas que são importantes para o entendimento das interações moleculares que acontecem em misturas com LIP's, bem como para o estudo da polaridade dos LIP's.

No estudo dos sistemas ternários os hidrocarbonetos (pentano, hexano, heptano e octano) representaram o corte do petróleo referente à gasolina. Foram coletados dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido e realizada a modelagem termodinâmica para sistemas constituídos por alcanos (pentano, hexano, heptano e octano) + álcool (etanol e metanol) + LIP's (2 – HEAF e 2 – HEAA).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo geral desta tese foi estudar a utilização de líquidos iônicos próticos nos processos de equilíbrio líquido-líquido. O estudo envolveu o uso de líquido iônico em misturas binárias com água e etanol, verificando o caráter polar dos líquidos iônicos próticos; e a separação por meio da extração por solvente (líquido iônico), das misturas que formam azeótropos, constituídas por alcanos do corte da gasolina (pentano, hexano, heptano e octano) e álcoois (etanol e metanol) como alternativa ao processo de destilação.

2.2 Específicos

- Realizar um estudo de misturas binárias de componentes solúveis ou parcialmente solúveis, 2-HDEAF + água, 2-HDEAA + água, 2-HDEAA + etanol e 2-HDEAPr + etanol, verificando densidade, velocidade do som, viscosidade e através destas propriedades, o cálculo de propriedades derivadas.
- Estudar dados de equilíbrio para sistemas do tipo: Alcano + Álcool + LI a 298,15 K e pressão atmosférica. Foram analisados sistemas com alcanos (pentano, hexano, heptano e octano), álcool (etanol e metanol) e LIP's (2- HEAF e 2- HEAA). Permutando cada um desses componentes, foram observados no total 16 sistemas.
- Realizar cálculos de coeficiente de distribuição e seletividade, verificando a capacidade de extração dos solventes.
- Realizar modelagem termodinâmica por meio do modelo para coeficiente de atividade, NRTL.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Azeótropos

Quando um líquido em ebulição produz um vapor com exatamente a mesma composição e conseqüentemente o líquido não muda de composição na medida em que se evapora há formação de azeótropos. Os azeótropos podem ser de mínima ou máxima pressão. Os de mínima pressão (máxima temperatura) refletem atrações intermoleculares na fase líquida mais forte entre pares de moléculas não similares do que entre pares de moléculas similares. Por outro lado, desvios positivos de pressão (negativos de temperatura) resultam em soluções nas quais as forças intermoleculares na fase líquida entre moléculas similares são mais fortes do que entre moléculas não similares. Se o desvio positivo for grande o suficiente, a divisão de fases pode ocorrer e o azeótropo pode ser formado com um vapor em equilíbrio com duas fases líquidas. Se o desvio positivo for suficientemente grande, pode ocorrer a divisão de fases e pode formar um azeótropo heterogêneo com uma fase de vapor em equilíbrio com duas fases líquidas (KIM; SIMMROCK, 1997).

A separação dessa solução de ebulição constante não é possível através da destilação convencional, utiliza-se preferencialmente como alternativa a destilação azeotrópica ou a destilação extrativa (TIMOSHENKO *et al.*, 2015).

A destilação azeotrópica é um dos processos utilizados na separação de misturas binárias azeotrópicas. O exemplo clássico de destilação azeotrópica é a produção de etanol anidro. Para realizar a separação o equilíbrio de fases líquido-vapor deve ser alterado pela adição de um terceiro componente químico. O componente adicional, chamado de agente de arraste possibilita a separação de um dos componentes da mistura em direção a um dos produtos e, além disso, forma uma mistura heterogênea que depois pode ser separada por decantação. Neste processo, a volatilidade do componente adicionado é próxima à volatilidade dos outros componentes formando um azeótropo com um ou mais deles (ZAO *et al.*, 2017). No processo, a espécie química selecionada é denominada agente de separação mássico (ASM). O ASM adicionado deve ser recuperado

por destilação, decantação, ou outro método de separação e é retornado para a posição adequada na coluna.

Destilação extrativa é um processo de separação líquido-vapor, que emprega um terceiro componente para aumentar a volatilidade relativa dos componentes a serem separados. É escolhido um componente com alta temperatura de ebulição para alterar os coeficientes de atividade e, conseqüentemente, aumentar o fator de separação. Este método é comumente empregado na indústria química para separar misturas com componentes de temperaturas de ebulição próximas ou para separar misturas azeotrópicas, como é o caso do etanol/água. O terceiro componente adicionado como ASM, pode ser um solvente líquido, sais dissolvidos, uma mistura de sal dissolvida em solvente líquido, líquidos iônicos ou polímeros ramificados. A destilação extrativa é geralmente mais atraente, do ponto de vista econômico, porque é necessário menos arrastador e um menor consumo de energia. Por outro lado, a extração líquido-líquido ocorre à temperatura ambiente e pressão atmosférica e, portanto, não existem problemas econômicos relacionados à energia consumida por vaporização. Esta separação baseia-se nas diferenças de miscibilidade entre os componentes envolvidos do sistema (LAROCHE *et al.*, 1991; PEREIRO *et al.*, 2012).

Na indústria petroquímica é de grande importância o estudo da separação de misturas azeotrópicas formadas entre alcanos e álcoois para a produção de aditivos oxigenados (PUCCI, 1989). Uma das formas mais comuns de separar este tipo de misturas é através da destilação extrativa (LAROCHE *et al.*, 1991). No entanto, os requisitos de alta energia para obter um sistema de fase fluida, a existência de compostos orgânicos voláteis e altas pressões, são os principais inconvenientes (PEREIRO, 2010), que apontam a extração líquido-líquido mais ambientalmente amigável.

3.2 Líquidos iônicos

Líquidos iônicos são sais orgânicos com baixos pontos de fusão, eles são líquidos à temperatura ambiente ou perto dela (GREAVES; DRUMMOND, 2008; GADILOHAR; SHANKARLING, 2017). Os líquidos iônicos são possíveis substituições verdes de solventes orgânicos para reações químicas, polimerização, catálise, extrações e biotransformações (PERIC *et al.*, 2013). Não voláteis, termicamente estáveis e as suas propriedades de solvatação, variam por alteração do cátion e do ânion (BICAK, 2005). A

solvatação ocorre quando um composto iônico ou polar se dissolve em uma substância polar sem formar uma nova substância, isso implica na ruptura de ligações ou forças intermoleculares presentes no soluto, gerando ligações entre as moléculas do soluto e as moléculas do solvente (GADILOHAR; SHANKARLING, 2017). A data da descoberta do primeiro líquido iônico não é clara. Relatos dão conta de que Gabriel e Weiner sintetizaram em 1888 o nitrato de etanolamônio que apresenta ponto de fusão de 52 – 55 °C. E de que em 1914, Walden produziu a temperatura ambiente, o nitrato de etilamônio [EtNH₃][NO₃] que apresenta ponto de fusão de 12,5 °C (WALDEN, 1914; GHANDI, 2003; GREAVES; DRUMMOND, 2008).

Os líquidos iônicos começaram a ganhar mais atenção quando os LI's imidazólios com estabilidade ao ar e à água passaram a ser relatados. Os cátions mais comuns contidos na estrutura de LI's são: alquilamônio, dialquilimidazólio, fosfônio, N-alquilpiridínio, N,N-alquilpirrolidínio e N,N-alquilpiridínio. A natureza dos ânions é geralmente inorgânica, mostrando tamanhos menores em comparação com os dos cátions: tetrafluoroborato, [BF₄]⁻, hexafluorofosfato, [PF₆]⁻ ou cloreto [Cl⁻]. No entanto, também são utilizados alguns ânions orgânicos: triflato [TfO⁻], bis (trifluorometil) sulfonil imida [NTf₂]⁻ ou acetato [CH₃COO⁻]. Uma das características mais importantes dos LI's é que suas propriedades podem ser modificadas variando o tipo de cátion e ânion contido em sua estrutura. Isto resulta em uma grande variedade de líquidos iônicos que podem ser adaptados a um dado processo (SALAR-GARCÍA *et al.*, 2017). Por esse motivo os LI's são também chamados de solventes projetados (WESTERHOLT; LIEBERT; GMEHLING, 2009).

Uma das maiores vantagens dos líquidos iônicos é a sua volatilidade insignificante, devido ao seu caráter de sal. Portanto, têm menos chances de serem inflamáveis ou explosivos, pela distribuição aérea de seus vapores. Esta característica os torna promissores substitutos para os compostos orgânicos voláteis (VOC's). Além disso, dependendo do processo, muitos líquidos iônicos podem ser reciclados e reutilizados repetidamente (KURNIA *et al.*, 2011; ANOUTI *et al.*, 2009).

Nos sais, as ligações iônicas são muito fortes devido à distância relativamente pequena entre os pequenos íons, contribuindo para valores de ponto de fusão elevados. Os líquidos iônicos são formados por grandes cátions e ânions assimétricos, a assimetria dos íons diminui a energia de coesão na rede e, portanto, o ponto de fusão, obtendo como

resultado um meio iônico fraco, quando comparados aos dos sais iônicos (MEHRKESH; KARUNANITHI, 2016).

Os líquidos iônicos são classificados em dois tipos: líquidos iônicos apróticos (LIA's, do inglês aprotic ionic liquids) e líquidos iônicos próticos (LIP's, do inglês protic ionic liquids (DILASARIA; JUNGA; KWON, 2016; SHARMA *et al.*, 2016).

As ligações de hidrogênio provavelmente têm uma maior influência sobre a interação solvente/soluto do que qualquer outra propriedade no solvente. Solventes que têm ligações O-H ou N-H são doadores de prótons, e capazes de formar ligações de hidrogênio, enquanto a maioria dos hidrogênios ligados ao carbono é muito fracamente ácida para formar ligações de hidrogênio. Qualquer sítio com elétrons não compartilhados é um potencial receptor de ligações de hidrogênio (LOWRY; RICHARDSON, 1987). Solventes com uma constante dielétrica superior a 15 podem ser divididos em próticos e apróticos. Os solventes próticos são aqueles que são bons doadores de prótons e formam ligação de hidrogênio.

Além das características gerais dos líquidos iônicos, os LIP's possuem um próton de alta mobilidade. Os LIP's são produzidos através da transferência de prótons de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted. Bicak (2005) sintetizou um líquido iônico a partir da neutralização de monoetanolamina com ácido fórmico. Greaves *et al.* (2006) propuseram diferentes LIP's a partir de aminas primárias e ácidos inorgânicos. Iglesias e colaboradores sintetizaram uma família de PIL's, modificando a cadeia alifática dos ácidos orgânicos e/ou utilizando hidroxilaminas secundárias e terciárias (ÁLVAREZ *et al.*, 2010; IGLESIAS *et al.*; 2008). Estes autores enfatizam o baixo custo e a simplicidade de síntese desta nova família de líquidos iônicos. Além disso, foi verificada uma baixa toxicidade muito baixa para esses tipos de LI (PERIC *et al.* 2014; PERIC *et al.* 2015; OLIVEIRA *et al.* 2016;).

A forma como os líquidos iônicos próticos são sintetizados conduz a características distintas entre os LIP's e LIA's, de tal forma que todos os LIP's têm próton disponível para ligações de hidrogênio e normalmente não negligenciáveis. O processo de transferência do próton pode ser melhorado através da utilização de ácidos e / ou bases mais fortes, conduzindo assim a uma maior força motriz para a transferência do próton. Os valores de pKa de ácidos e bases podem ser considerados como uma indicação do quão fortemente um próton será transferido do ácido para a base.

3.3 Propriedades em excesso

O conhecimento das propriedades termodinâmicas em excesso para misturas é de grande importância para o projeto de equipamentos de produção química, tais como de destilação, extração ou torres de absorção.

Em estudo termodinâmico das soluções reais descreve-se o desvio de comportamento da mistura em relação a uma solução ideal. Este grau de afastamento é realizado por meio das funções em excesso. Uma função em excesso é definida como a diferença entre o valor de uma função termodinâmica da solução e o valor dessa função para uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição.

A diferença ou o excesso entre a solução real e ideal (solução referência) pode ser positivo ou negativo, e para a solução ideal a propriedade é zero. As propriedades em excesso são geralmente fortes funções da temperatura, mas em temperaturas normais não são fortemente influenciadas pela pressão.

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007), os sistemas de propriedade em excesso exibem seguintes características:

1. Todas as propriedades em excesso se tornam nulas quando qualquer espécie tende a ficar pura;
2. Exibem dependências com a composição sem um comportamento típico;
3. Quando uma propriedade em excesso possui um único sinal, o valor extremo dessa propriedade (máximo ou mínimo) frequentemente ocorre próximo à composição equimolar.

3.4 Equilíbrio líquido-líquido

Na termodinâmica, equilíbrio significa a ausência de qualquer tendência para mudança em uma escala macroscópica. Em um sistema em equilíbrio não há força motriz resultante que implique mudança, ou seja, há uma igualdade de potencial mecânico, térmico e químico (KORETSKY, 2014; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

O equilíbrio líquido-líquido ocorre quando misturamos espécies químicas em certa faixa de concentração e são formadas fases líquidas com composições diferentes em equilíbrio termodinâmico. O estudo deste fenômeno é importante em operações de extração com solventes.

Para o equilíbrio líquido-líquido em um sistema com N espécies químicas a T e P constantes, utiliza-se o critério de isofugacidade:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = \dots = f_i^{\pi}, \text{ onde } i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

Com a introdução do coeficiente de atividade, que mede o grau de afastamento da solução do comportamento ideal, chegamos à equação:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^I = (\gamma_i x_i f_i^0)^{II} \quad (2)$$

onde, f_i^0 é o coeficiente de fugacidade no estado padrão, como todas as fases são líquidas, o mesmo estado de referência é utilizado. Logo, para duas fases líquidas, a equação 2 transforma-se em:

$$(\gamma_a x_a)^I = (\gamma_b x_b)^{II} \quad (3)$$

na qual os sobrescritos I e II se referem as fases em equilíbrio.

3.4.1 Modelo Termodinâmico

A base termodinâmica para o cálculo ou correlação do ELL é uma expressão para G^E/RT ou coeficiente de fugacidade (f).

O estudo da simulação de processos químicos é de grande importância para a predição do comportamento real de misturas na extração líquido-líquido. Nem sempre é possível a obtenção de dados experimentais nas condições de temperatura, pressão e composição requeridas pela indústria em um processo de extração líquido-líquido, logo a simulação aparece como uma alternativa, além da redução de gastos.

Diversos modelos termodinâmicos são formulados a partir da condição do equilíbrio termodinâmico para a descrição do equilíbrio de fases. O desenvolvimento da termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquida está baseado nos

conceitos de composição local e de contribuição de grupos. O conceito dos modelos de composição local foi introduzido por Wilson (1964), e baseia-se na teoria de que no interior de uma mistura líquida, composições locais são distintas da composição global, devido às orientações moleculares não aleatórias e as interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

3.4.1.1 NRTL

O modelo NRTL (*Non-Random, Two-Liquid*) foi desenvolvido por Renon e Prausnitz, (1968) tem como base o modelo de Wilson e baseia-se no conceito de composição local. O NRTL é aplicável para sistemas completamente e parcialmente miscíveis. A equação NRTL para uma mistura de multicomponentes é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_k \frac{x_k G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right], \quad (4)$$

onde

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

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{ij} * T + B_{ij}$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}$$

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

Os parâmetros A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} , estão relacionados à característica da interação entre as moléculas do tipo i e j, enquanto o parâmetro α_{ij} está relacionado com a não-randomicidade da mistura, ou seja, os componentes na mistura se distribuem uniformemente, seguindo a teoria da composição local. Quando $\alpha = 0$ a mistura é completamente randômica. O ajuste experimental a uma gama de dados experimentais

mostrou que α varia de 0,20 a 0,47 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1986). Bons resultados foram encontrados em $\alpha = 0,20$, por isso esse valor foi fixado.

Cruz e Renon (1978) relatam que o modelo NRTL é capaz de correlacionar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrolíticos fortemente não-ideais e o modelo faz generalizações das equações no NRTL a sistemas multicomponentes requerendo parâmetros binários.

3.4.2 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido é uma operação unitária de transferência de massa fundamentada no equilíbrio líquido-líquido. O solvente deve ser preferencialmente solúvel em um dos componentes da mistura inicial, prioritariamente no líquido que se deseja extrair. A fase rica em solvente é chamada de extrato e a fase rica no líquido residual é chamada de fase refinado (TREYBAL, 1980). Assim, a extração em para um sistema ternário é caracterizada pela presença dos constituintes:

Diluyente: líquido do qual o soluto deve ser extraído.

Soluto: O componente que se deseja extrair do diluyente, sólido ou líquido.

Solvente: Líquido com o qual se extrai o soluto.

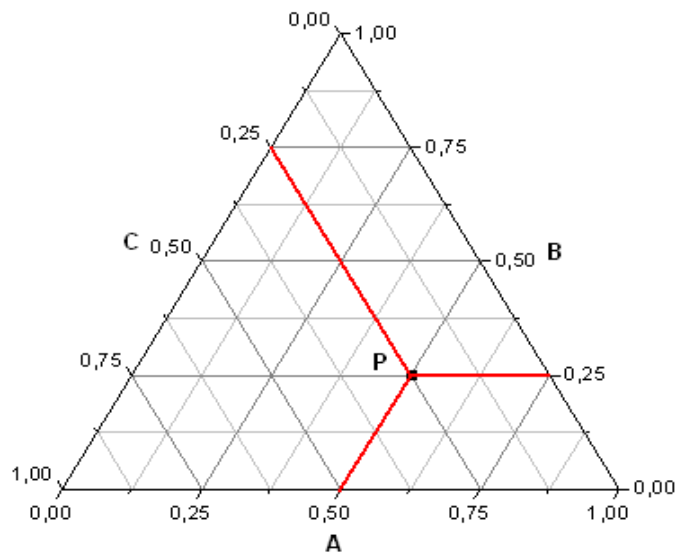
A operação extração líquido-líquido pode ser dos tipos: mecânico ou difusional. Na extração mecânica o equipamento recebe uma carga heterogênea e a separa em duas fases, na separação difusional, o equipamento recebe uma alimentação homogênea, havendo uma transformação difusional de matéria da corrente de alimentação para a corrente do produto (MADURO, 2005).

Os dados de equilíbrio líquido-líquido são apresentados em diagramas binários, ternários ou com multicomponentes. Quando o sistema é binário, este é representado através de coordenadas cartesianas. Os sistemas ternários são geralmente representados por triângulos equiláteros, como pode ser verificado na Figura 1.

O vértice do triângulo aponta os componentes puros e em seus lados têm-se as misturas binárias. A distância do ponto P ao lado do triângulo corresponde à fração

mássica ou molar dos componentes (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1986).

Figura 1 - Diagrama ternário.



Fonte: Prausnitz; Lichtenthaler e Azevedo, 1986

Segundo Treybal (1963), há cinco tipos básicos (Figura 2) de diagramas para a representação de sistemas ternários:

Tipo 0: nenhum par de misturas imiscível; diagrama em forma de ilha;

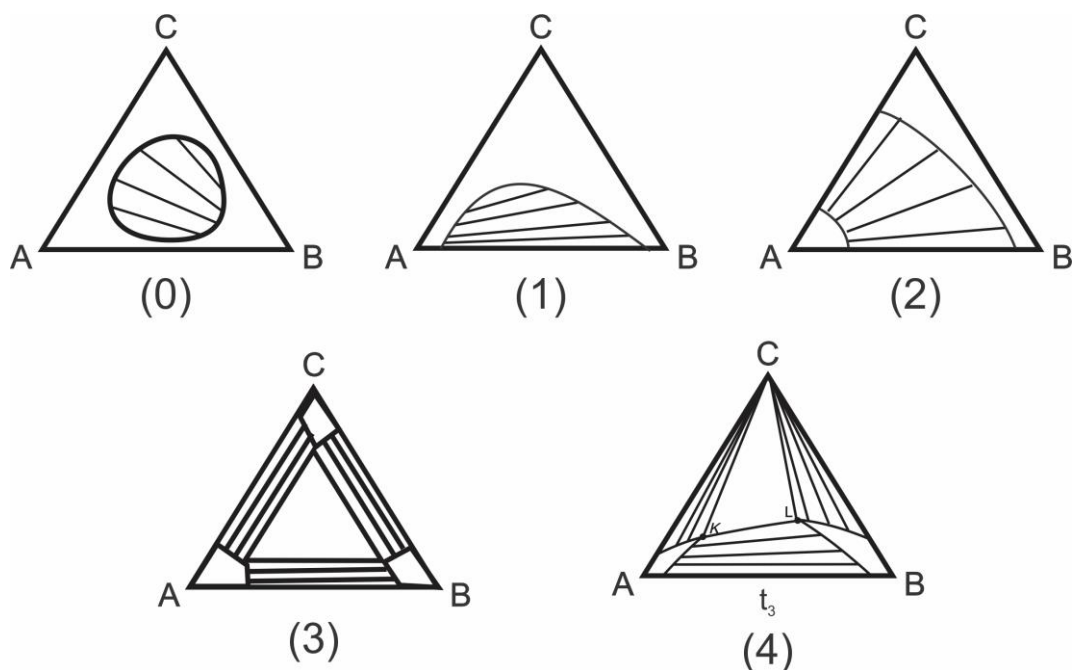
Tipo 1: Formação de um par parcialmente miscível;

Tipo 2: Formação de dois pares parcialmente miscíveis;

Tipo 3: formação de três pares parcialmente miscíveis. Apresentam três regiões bifásicas;

Tipo 4: Formação de fases sólidas.

Figura 2 – Tipos de diagramas ternários.



Fonte: Treybal (1963)

3.1.2.1 Solventes no processo de extração líquido-líquido

Existem muitos líquidos que podem ser utilizados como solventes, no entanto não são todos que apresentam características que os permitem ser considerados como solventes desejáveis. (TREYBAL, 1980). Os solventes requerem algumas características que os caracterizam como atrativos, são elas:

i. *Seletividade*: A eficácia do solvente B durante a separação de uma solução de A e C é medida pela comparação das razões da concentração dos componentes nas duas fases em equilíbrio. A razão entre as proporções é conhecida como fator de separação ou seletividade (S) e pode ser calculada através da Eq. 5. Para todas as operações de extração, a seletividade deve exceder a unidade, quanto maior o valor de S melhor (DOMAŃSKA; KARPIŃSKA; WLAZŁO, 2017; DUKHANDE *et al.*, 2013).

$$S = \frac{(w_5 / w_1)^{II}}{(w_5 / w_1)^I} \quad (5)$$

onde, w_5 e w_I , correspondem à fração mássica de etanol e a fração mássica de alceno (pentano, hexano, heptano e octano), respectivamente. Os sobrescritos *II* e *I* representam a fase rica em líquido iônico e a fase rica em alceno, respectivamente.

ii. Coeficiente de Distribuição: Os diagramas são bons representantes dos dados de equilíbrio, mas para a determinação da preferência que o soluto tem nos solventes, é necessário o conhecimento da fração mássica do soluto no diluente e no solvente. A razão dessas frações mássicas é chamada fator de separação ou coeficiente de distribuição. Esta relação dos componentes em equilíbrio é obtida pela Eq. 6 (SANDLER, 1999). Embora não seja necessário que o coeficiente de distribuição seja maior do que 1, altos valores são desejáveis. Uma vez que quanto maior for o coeficiente de distribuição uma menor quantidade de solvente será necessário para a extração (CHÁFER *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2017)

$$D_5 = \frac{w_5^{II}}{w_5^I} \quad (6)$$

onde, w_5^{II} representa fração mássica do solvente na fase rica em solvente w_5^I representa fração mássica de etanol (ou metanol) na fase rica em diluente.

De acordo com Perry e Green (1984), o valor do coeficiente de distribuição é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação a ser utilizada na extração para realizar a separação desejada, sendo necessário, portanto, um número pequeno de estágios.

iii. Insolubilidade do Solvente: Quanto mais solúvel for o soluto no solvente, melhor será a extração, e esta necessitará de menos quando se comparar a um solvente de menor solubilidade.

iv. Recuperabilidade: É sempre necessário recuperar o solvente para reutilização, e isso normalmente deve ser feito por outra operação unitária de transferência de massa, como por exemplo, a destilação, que é a operação utilizada com mais frequência para esse fim. Como a destilação é mais usada, o solvente não pode formar azeótropo com o soluto extraído e suas misturas devem mostrar alta volatilidade relativa para obter uma recuperação de baixo custo (TREYBAL, 1980).

v. Densidade: A diferença na densidade de líquidos em equilíbrio é necessária e quanto maior essa diferença melhor, pois além de reforçar o contato entre as fases imiscíveis, aumenta também o contato das fases líquidas com o equipamento (FU; YANG; XIU, 2015).

vi. Reatividade Química: O solvente deve ser quimicamente estável e inerte, pois reações químicas entre o solvente e os outros componentes do sistema resultam, na maioria dos casos, em subprodutos indesejados na operação. No entanto, é importante a escolha de solventes não reativos com os demais componentes envolvidos no processo.

vii. Viscosidade: A resistência ao deslocamento relativo de partículas está relacionada com uma propriedade intensiva da matéria denominada viscosidade (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005). É uma propriedade de transporte fundamental para o projeto de processos nas mais diferentes indústrias químicas e petroquímicas, que envolvem o transporte de fluidos. É desejável que solventes extratores apresentem baixa viscosidade, pois viscosidade elevada pode prejudicar a eficiência do processo e diminuir o número de pratos teóricos da torre de extração (KUMAR *et al.*, 2017).

viii. Pressão de vapor: Solventes com baixa pressão de vapor são desejáveis para os processos industriais por não haver perdas consideráveis de solventes ao ambiente, pois quanto maior a pressão de vapor maior será a volatilidade.

ix. Custo: Associado às características já citadas para a seleção dos solventes, tem-se o baixo custo. Na Tabela 1 são apresentados os valores dos líquidos iônicos, solventes extratores, utilizados neste trabalho. Foram considerados valores dos custos dos reagentes utilizados para a produção dos LIP's, disponibilizados no site da SigmaAldrich (www.sigmaaldrich.com) em 21 de novembro de 2016.

Tabela 1- Valores estimados para os líquidos iônicos próticos produzidos

Líquido iônico prótico	Preço em litro (R\$)
2- HEAF	51,00
2- HEAA	36,00
2- HDEAF	44,00
2- HDEAA	41,00
2- HDEAPr	107,00

Fonte: Elaborado pela autora.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

A tabela 2 apresenta todos os reagentes utilizados para a realização deste trabalho. As densidades dos mesmos foram medidas a 298,15 K no densímetro DSA 5000 da marca Anton Paar. Os reagentes não passaram por processos adicionais de purificação.

Tabela 2 – Reagentes utilizados na realização deste trabalho

Propriedade	Densidade g/cm ³	Marca	Pureza
Água deionizada	0,9982	-	-
Etanol	0,7857	Vetec	0.99
Metanol	0,7867	Vetec	0.99
Pentano	0,6213	Vetec	0.99
Hexano	0.6680	Vetec	0.99
Heptano	0,6799	Vetec	0.99
Octano	0,6987	Sigma - Aldrich	0.99
Ácido acético	-	Vetec	0.99
Ácido butanóico	-	Vetec	0.99
Ácido fórmico	-	Vetec	0.85
Ácido propanóico	-	Vetec	0.99
Monoetanolamina	1,0120	Vetec	0.99
Dietanolamina	1,0945	Vetec	0.99

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2 Equipamentos

Os equipamentos requeridos para a realização dos experimentos podem ser divididos em:

- Utilizados na produção dos líquidos iônicos: balança analítica (Shimazu AY 220), balão de três bocas com fundo chato, termômetro, funil de decantação, banho termostático (Tecnal TE-184), barra agitadora, agitador magnético, condensador e bomba a vácuo.
- Utilizados na obtenção de misturas binárias e suas propriedades: tubos de vidro, seringas descartáveis, balança analítica (Shimazu AY 220), vórtex, densímetro (DSA 5000), Figura 3, e viscodensímetro (SVM 000), Figura 4.

Figura 3- Densímetro DSA 5000 Anton- Paar



Fonte: <http://www.anton-paar.com/br>. Acesso em 28 de novembro de 2016

Figura 4- Viscodensímetro SVM 3000, Anton- Paar



Fonte: <http://www.selectscience.net>. Acesso em 28 de novembro de 2016.

- Utilizados na obtenção de misturas ternárias e suas propriedades: seringas descartáveis, cateter, béqueres, balança analítica, banho termostático, barra agitadora, agitador magnético, células de equilíbrio de vidro e densímetro (DSA 5000).

4.3 Métodos

4.3.1 Líquidos iônicos próticos (LIP's): Síntese e caracterização

Os líquidos iônicos próticos foram produzidos por meio de uma reação de neutralização equimolar de ácido orgânico com base orgânica, conforme estudado por Alvarez *et al.*, 2010.

Inicialmente foram pesados o ácido orgânico (ácido fórmico, ácido acético ou ácido propanóico) no funil de decantação e a base orgânica (monoetanolamina ou dietanolamina) no balão de vidro de três bocas. O balão foi equipado com termômetro, condensador e o funil de decantação. O ácido foi adicionado vagarosamente, gota a gota, à amina estocada no balão, a reação permaneceu constantemente sob forte agitação. Após o

completo gotejamento do ácido, a agitação seguiu por mais de 24 h. Ao final desse tempo o líquido iônico produzido apresentou um aspecto viscoso e levemente amarelado. O produto foi então seco em uma bomba a vácuo (Tecnal, modelo 058) por 48 h a 20 kPa e temperatura de 323,15 K para reduzir tanto quanto possível a água resultante da reação. Os líquidos iônicos foram armazenados em frascos de vidro escuros devidamente limpos e secos.

A densidade e viscosidade dos líquidos iônicos foram mensuradas antes e após o processo de secagem dos mesmos, pois a variação da massa de água no meio causa significativa alteração dessas propriedades. Logo, densidade e viscosidade foram os parâmetros utilizados como controle dos líquidos iônicos produzidos.

Ensaio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram utilizados para confirmar a estrutura química dos líquidos iônicos. Estas análises foram realizadas em colaboração com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA e com o Centro Regional de Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN).

4.3.2 Preparo das misturas binárias

Foram estudadas misturas de líquidos iônicos práticos com água e com etanol. Cada mistura de massa conhecida foi preparada em tubos de ensaio de vidro com tampa para que não houvesse a perda de solvente por evaporação, utilizando uma balança analítica (Shimadzu, modelo AY220) com a incerteza de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g. As misturas foram preparadas em composições de fração mássica que variaram entre 0,1 até 0,9. A incerteza experimental da fração molar foi estimada em cerca de $\pm 1,7 \times 10^{-3}$.

O primeiro conjunto de dados resulta das misturas de: formiato de 2-hidroxi-dietilamônio (2-HDEAF) + água e acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HDEAA) + água a $T = (293,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$ e pressão atmosférica (1 atm). Os líquidos iônicos 2-HDEAF e 2-HDEAA foram completamente solubilizados em água.

Densidades e viscosidades dos líquidos puros 2-HDEAF, 2-HDEAA, e água; e de suas misturas binárias (2-HDEAF + água, 2-HDEAA + água) foram determinadas experimentalmente utilizando um viscodensímetro (SVM 3000, Anton Paar). Uma seringa foi utilizada para injetar 5 mL de amostra no equipamento que faz as medições experimentais. Ambas as medidas foram realizadas simultaneamente e em duplicata pelo próprio equipamento. O viscodensímetro apresenta precisão de $\pm 0,01 \text{ K}$ para a temperatura, $\pm 0,0005$

$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para a densidade e $\pm 0,35\%$ para a viscosidade aparente. Após as análises realizadas em triplicata, observou-se que a medição de temperatura teve uma incerteza experimental de $\pm 0,01$ K para temperatura, $\pm 0,00002$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para a densidade, e $\pm 0,0006$ mPa s para a viscosidade.

Para a obtenção de um segundo conjunto de dados, foram mensuradas a densidade (ρ) e a velocidade do som (v) para os componentes puros acetato de 2 - hidroxidietilamônio (2-HDEAA), 2- propanoato de 2- hidroxidietilamônio (2 - HDEAPr) e etanol, bem como para as misturas 2- HDEAA + etanol e 2- HDEAPr + etanol na faixa de temperatura $T = (293,15$ a $323,15)$ K e a pressão atmosférica. As misturas homogêneas também foram preparadas a partir de massas conhecidas de líquido iônico e etanol, em tubos de ensaio de vidro e agitadas por 2 minutos em um vórtex. Logo, em seguida, uma amostra de aproximadamente 5 mL de cada mistura foi injetada no densímetro (DSA 5000, Anton Paar) com tubo vibratório que mede densidade e velocidade do som. Foi realizada análise em duplicata de cada amostra. A incerteza dos dados experimentais de densidade é de $\pm 10^{-5}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e 1 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ para a velocidade do som.

4.3.2.1 Correlação termodinâmica

A dependência que a densidade dos componentes puros e das misturas binárias tem em relação à temperatura foi correlacionada pela equação de primeira ordem 1:

$$\rho = A_0 + A_1 T \quad (7)$$

onde, ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) é a densidade e A_0 e A_1 são os coeficientes de correlação.

O volume molar em excesso (V^E) foi calculado utilizando a densidade do componente puro ρ_i e a densidade das misturas binárias ρ , dada pela equação 8:

$$V^E = \sum x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (8)$$

onde, x_i e M_i são respectivamente a fração mássica e fração molar do componente puro i .

Dados experimentais de viscosidade foram usados para calcular o desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) das misturas binárias, através da equação 9:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \quad (9)$$

onde η é a viscosidade dinâmica da mistura; e, η_i e x_i denotam, respectivamente, a viscosidade e fração mássica dos componentes puros.

Dados de densidade (ρ) e viscosidade (η) foram utilizados para derivar a energia livre de ativação de Gibbs em excesso (G^{*E}) dada pela equação 10:

$$G^{*E} = RT[\ln \eta V] - \sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_i V_i) \quad (10)$$

onde R é a constante universal dos gases; T é a temperatura absoluta; V e V_i são respectivamente, os volumes molares das misturas binárias e dos compostos puros.

Todas as propriedades em excesso, V^E , $\Delta\eta$ e G^{*E} foram correlatadas pela equação polinomial de Redlich–Kister:

$$M^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^n A_j (1-2x_i)^j \quad (11)$$

onde, M^E é a propriedade em excesso, x_1 é a fração molar, A_j é um parâmetro, e n é o grau de expansão do polinômio. Os valores A_j foram obtidos usando um procedimento de ajuste não linear dos mínimos quadrados.

O desvio padrão $\sigma(M^E)$ foi calculado por:

$$\sigma(M^E) = \sqrt{\frac{\sum (M_{\text{exp}}^E - M_{\text{adj}}^E)^2}{(n-p)}} \quad (12)$$

onde, M_{exp} é a propriedade em excesso experimental e M_{adj} é a propriedade em excesso (ajustada), n é o número de pontos experimentais, e p é o número de parâmetros retidos na respectiva equação.

4.3.3 Misturas ternárias

4.3.3.1 Curva binodal e curvas de calibração

A curva binodal foi obtida pelo método da titulação e turbidimetria, que consiste na mudança visual da mistura binária inicialmente homogênea (límpida) para uma mistura heterogênea indicada pela turbidez da mistura ou presença de um terceiro componente no formato de gota, que não se dissocia na mistura inicial. A titulação se dá em uma mistura de composição mássica inicialmente conhecida, o terceiro componente é titulado gota a gota com o auxílio de uma seringa com agulha até que seja observada a mudança de fase. A seringa com o terceiro componente é pesada antes e após a titulação, dessa forma tem-se determinada a fração mássica dos três componentes da mistura. Este processo é repetido para várias misturas binárias de massas conhecidas para que a curva seja construída. Após a determinação do ponto de mudança de fase foi coletada uma amostra de 5 mL da mistura para a determinação da densidade.

As curvas de calibração foram construídas para a determinação das composições mássicas das linhas de amarração ou *tie-lines*. Os dados de fração mássica de cada componente e sua respectiva densidade foram utilizados para a construção das curvas de calibração, que foram ajustadas por meio de um polinômio de segundo grau conforme mostrado na equação 13:

$$\rho = ax^2 + bx + c \quad (13)$$

onde, ρ é a densidade, x a fração mássica dos componentes e a , b e c os parâmetros de ajuste da curva.

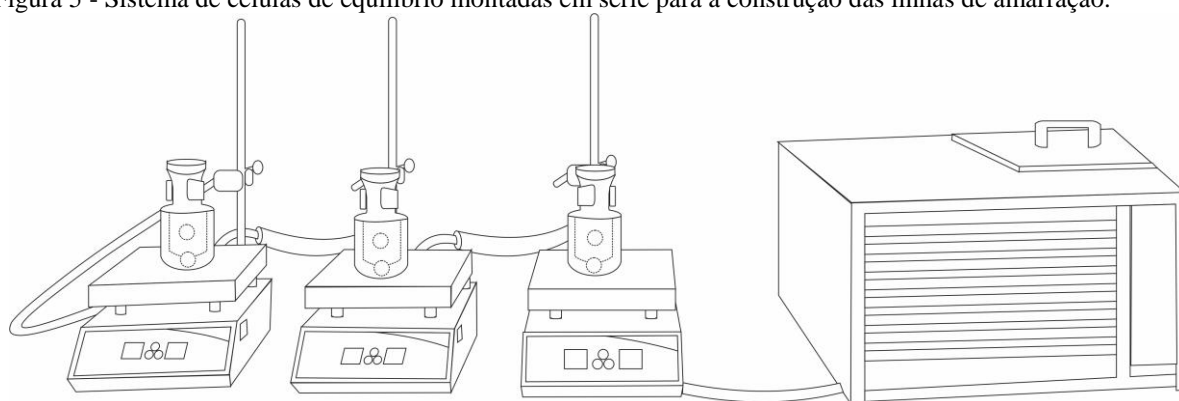
4.3.3.2 Linhas de amarração

As linhas de amarração foram determinadas dentro da região heterogênea, já delimitada pela curva binodal. As massas foram pesadas utilizando uma balança analítica, o

volume da célula foi totalmente preenchido. As células foram montadas em série, associadas ao banho termostático, na temperatura desejada (298,15 ou 303,15) K. O sistema completo é mostrado na figura 5. O sistema permaneceu sob forte agitação, cerca de 200 rpm, por 3 h, seguido de repouso de 14 h, para a total separação das fases e formação de uma interface bem definida.

Após o tempo de repouso para o alcance do equilíbrio termodinâmico, amostras das duas fases foram retiradas por meio dos septos que ficam na lateral superior e inferior das células. As densidades foram inseridas as curvas de calibração e a composição das fases foi determinada.

Figura 5 - Sistema de células de equilíbrio montadas em série para a construção das linhas de amarração.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.3.3.3 Coeficientes de distribuição e Seletividade

A fim de avaliar a eficiência dos líquidos iônicos, 2 – HEAF e 2 – HEAA, na extração de álcoois a partir de hidrocarbonetos foram calculados o coeficiente de distribuição e o parâmetro de seletividade.

O coeficiente de distribuição (D) e o parâmetro seletividade (S) foram calculados para os dados de equilíbrio líquido-líquido. O coeficiente de distribuição (D) do solvente (etanol) é dado pela equação 14:

$$D_5 = \frac{w_5^{II}}{w_5^I} \quad (14)$$

onde, w_5^{II} corresponde a fração de massa de etanol na fase rica em líquido iônico e w_5^I corresponde à fração de massa de etanol na fase rica em alceno.

O potencial extrator com que o solvente é capaz de extrair o etanol a partir de alcanos é dado pela seletividade do solvente (equação 15):

$$S = \frac{(w_5 / w_{alkane})^{II}}{(w_5 / w_{alkane})^I} \quad (15)$$

onde, w_5 e w_{alceno} , corresponde à fração mássica de etanol e a fração mássica de alceno (pentano, hexano, heptano e octano), respectivamente. Os sobrescritos *II* e *I* representam a fase rica em líquido iônico e a fase rica em alceno, respectivamente.

4.3.3.4 Modelagem termodinâmica (NRTL)

Para correlacionar os dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários estudados neste trabalho foi utilizado o programa TML-LLE 2.0 (STRAGEVITCH; D'ÁVILA, 1997). Nele foi implementado o modelo de coeficiente de atividade NRTL, de Renon e Prausnitz (1968). O procedimento é baseado no método Simplex proposto por Nelder e Mead (1965), e consiste na minimização de uma função objetivo (F.O) baseada na concentração dos componentes, definida como (16):

$$F.O. = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ \left(x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc} \right)^2 + \left(x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc} \right)^2 \right\} \quad (16)$$

onde, *D* é o número de conjunto de dados, *N* e *M* são o número de componentes e *tie-lines* para cada conjunto de dados, respectivamente; sobrescritos *I* e *II* representam as duas fases líquidas em equilíbrio (fase rica em alceno e fase rica em líquido iônico, respectivamente); sobrescritos "exp" e "calc" referem-se aos valores de frações molares experimentais e calculados, respectivamente.

O distanciamento do ajuste foi em termos de desvio médio quadrático (RMSD) entre os valores experimentais e calculados das *tie-lines* utilizando a Equação 17.

$$\delta_x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N (x_{ij}^{I,\text{exp}} - x_{ij}^{I,\text{calc}})^2 + (x_{ij}^{I,\text{exp}} - x_{ij}^{I,\text{calc}})^2}{2MN}} \quad (17)$$

onde, N e M são o número de componentes e as *tie-lines* de cada conjunto de dados, respectivamente; os sobrescritos I e II representam as duas fases em equilíbrio (fase rica em alcano e fase rica em líquido iônico); os sobrescritos "exp" e "calc" denotam valores de frações molares experimentais e calculados.

A utilização apenas do modelo NRTL deve-se ao fato de que deste os dados solicitados para o cálculo do coeficiente de atividade e desvios são os ajustes Aij, Aji, Bij, Bji (valores arbitrários) e as frações mássicas experimentais. De posse dessas informações o programa TML LLE reporta os valores de fração molar e os desvios.

4.3.4 Reutilização do LIP

A etapa de reuso do líquido iônico foi realizada através da seleção de um mesmo ponto de composição global, mudando-se apenas o líquido iônico. Arbitrariamente escolheu-se a mistura pentano + metanol + LIP (2-HEAF ou 2- HEAA). Os pontos globais foram preparados através do mesmo procedimento já descrito para as linhas de amarração.

Após as 14 h de repouso da mistura ternária, a fase inferior (rica em LIP) foi coletada, medida a densidade e levada a um rotaevaporador por 1 h e temperatura de 70 °C para completa evaporação do álcool e pentano. O líquido iônico recuperado foi novamente utilizado como agente extrator em ponto global de igual composição a inicialmente pesada. O mesmo processo foi realizado três vezes para cada líquido iônico. A cada secagem da fase fundo foi medida a densidade do líquido iônico puro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Líquidos iônicos próticos

No laboratório do Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada (GPTA) do Departamento de Engenharia Química/UFC inicialmente produzimos uma grande variedade de líquidos iônicos próticos modificando a cadeia carbônica ora da base, ora do ácido. Na literatura são disponibilizados dados de misturas binárias com os líquidos iônicos formiato de 2- hidroxietilamônio (2- HEAF) e acetato de 2- hidroxietilamônio (2- HEAA); e considerando que umas das características que caracterizam um bom solvente é a baixa viscosidade, foram produzidos LI com a base dietanolamina e ácidos de baixo peso molecular como: ácido fórmico, ácido acético e ácido propanóico, foram produzidos formiato de 2 – hidroxidietilamônio 2- HDEAF, acetato de 2- hidroxidietilamônio 2- HDEAA e propanoato de 2- hidroxidietilamônio (2- HDEAPr).

Os líquidos iônicos produzidos no laboratório são apresentados na tabela 3, com suas respectivas densidades a 293,15 K.

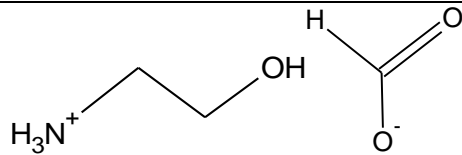
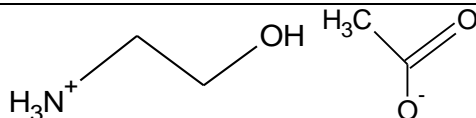
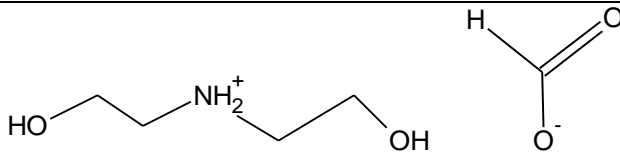
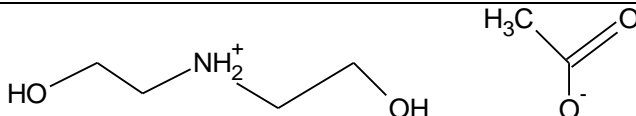
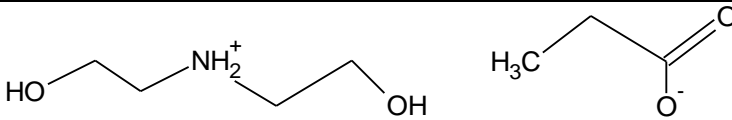
Tabela 3 – Densidade dos líquidos iônicos próticos estudados

Líquido iônico prótico	ρ (g/cm ³) ^{experimental}	ρ (g/cm ³) ^{literatura}
2 – HEAF	1,2150	1.2002 (Kurnia <i>et al.</i> , 2011)
2 – HEAA	1,1515	1,1490 (Alvarez <i>et al.</i> , 2010)
2- HDEAF	1,2118	
2- HDEAA	1,1777	
2- HDEAPr	1,1428	

Fonte: Elaborada pela autora.

As estruturas dos líquidos iônicos próticos formiato de 2-hidroxietilamônio (2- HEAF), acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA), formiato de 2- hidroxidietilamônio (2- HDEAF), acetato de 2- hidroxidietilamônio (2-HDEAA) e propanoato de 2 – hidroxidietilamônio (2- HDEAPr) são apresentados na figura 6.

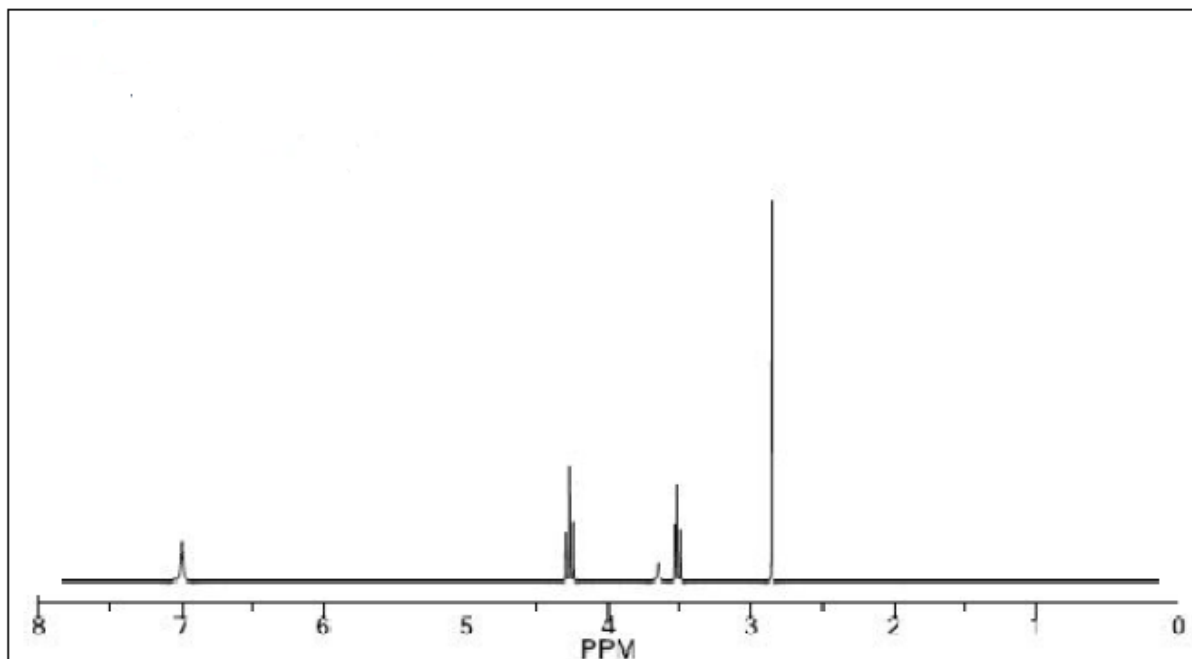
Figura 6- Estruturas químicas dos líquidos iônicos próticos

2- HEAF	
2- HEAA	
2-HDEAF	
2-HDEAA	
2-HDEAPr	

Fonte: Elaborada pela autora.

As figuras de 7 a 11 referem-se aos resultados das análises de RMN para os líquidos iônicos estudados. Na figura 7 o pico mais largo refere-se ao próton móvel da estrutura, correspondente à função NH_3^+ , e ao pico a hidroxila pertencente ao cátion, cujos deslocamentos químicos encontram-se entre 9 ppm e 7 ppm. O pico localizado em 4,27 ppm no espectro refere-se ao grupamento etila (CH_2) ligado ao grupo carboxílico do ânion e o pico em 2,86 ppm corresponde à metila (CH_3) ligada ao cátion, o mesmo foi observado em seus estudos por Vega *et al.* (2015).

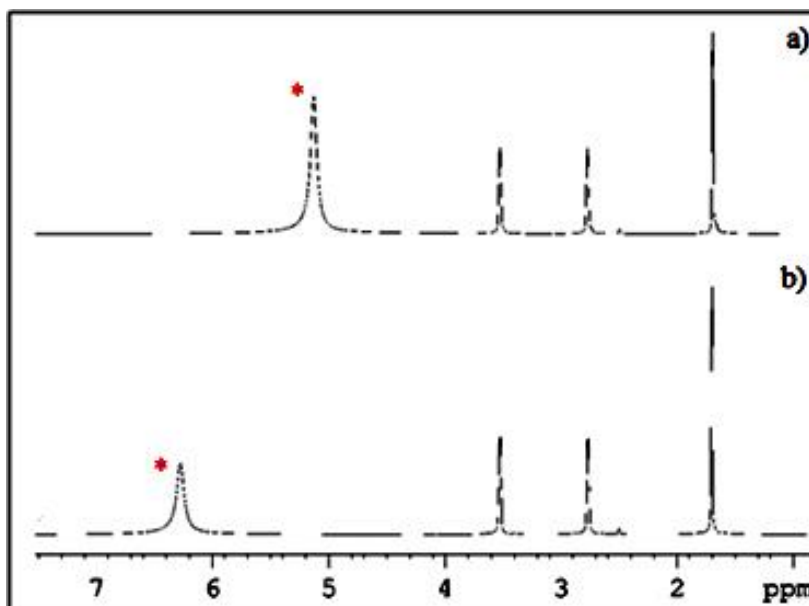
Figura 7– Espectro de RMN 1H para o 2-HEAF



Fonte: Centro Regional de Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN).

Na Figura 8 é apresentado o espectro de RMN 1H para o 2-HEAA. Comparando as misturas físicas com o líquido iônico verificamos que ocorreu uma modificação considerável do deslocamento químico do hidrogênio oriundo do grupo amina da monoetanolamina (de 5,12 ppm para 6,28 ppm) e uma pequena variação do carbono carboxílico do ácido. Isto indica que a formação do líquido iônico ocorre através de interações intermoleculares não covalentes do grupo amina da monoetanolamina com o oxigênio carboxílico do ácido. Os deslocamentos químicos dos demais hidrogênios não variaram, pois, a natureza da interação intermolecular não é forte o suficiente para causar grandes variações (Pentillã *et al.* 2014).

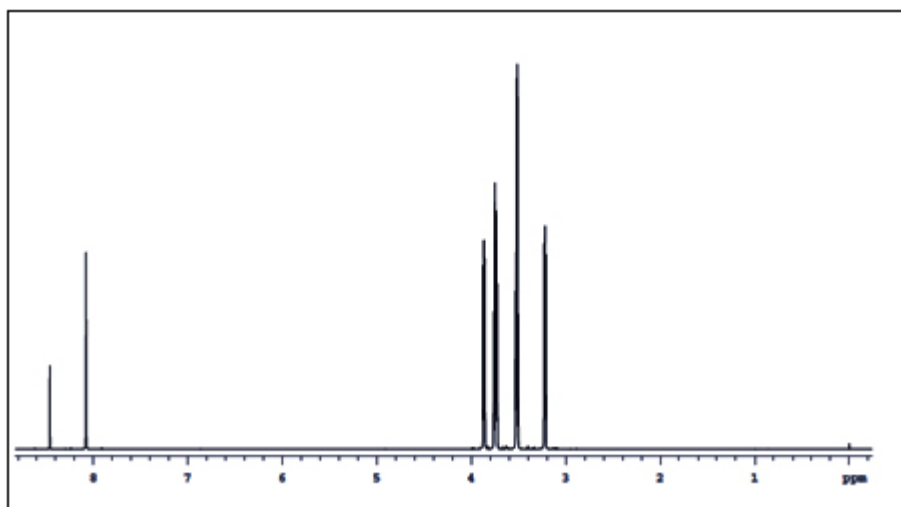
Figura 8– Espectro de RMN 1H para o 2-HEAA: a) mistura física dos componentes do 2-HEAA (ácido acético e monoetanolamina) e b) 2-HEAA formado



Fonte: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA

Na Figura 9 é reportado o espectro do líquido iônico HDEAF, o pico presente em 8 ppm diz respeito a hidroxila e o grupo amina. Os picos entre os deslocamentos de 3 e 4 ppm referem-se aos hidrogênios que se ligam ao grupamento hidroxila e amônio, em 3,2 ppm tem-se o grupo metila ligado ao grupo amônio, em 3,45 e 3,7 os grupos etila ligados a hidroxila ($\text{CH}_2 - \text{OH}$).

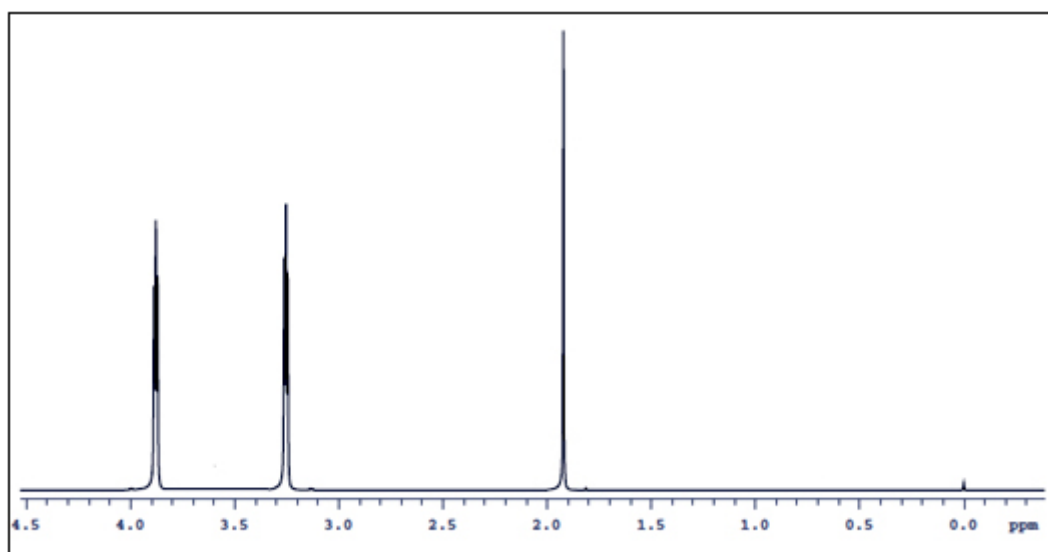
Figura 9- Espectro de RMN 1H para o 2-HDEAF



Fonte: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA.

Na Figura 10 é reportado o espectro do líquido iônico HDEAA, o pico presente em 3,8 ppm refere-se ao grupamento etila (CH_2) ligado ao grupo hidroxila do cátion, o pico em 3,45 ppm corresponde à metila (CH_3) ligada ao cátion amônio, já o pico presente no deslocamento químico de 1,9 ppm corresponde ao grupo metila ligado ao grupo carbonila do ânion, resultado semelhante foi observado por Santos *et al.* 2016.

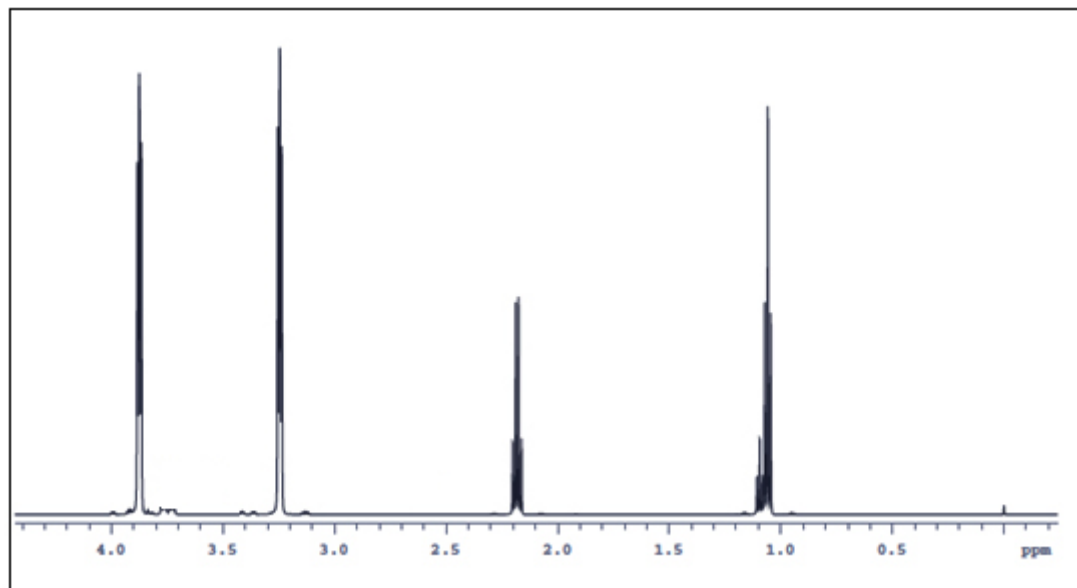
Figura 10- Espectro de RMN ^1H para o 2-HDEAA



Fonte: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA.

Na Figura 11 é reportado o espectro do líquido iônico HDEAPr, o pico presente em 3,8 ppm refere-se ao grupamento etila (CH_2) ligado ao grupo carboxílico do ânion e o pico em 3,45 ppm corresponde à metila (CH_3) ligada ao cátion amônio. O pico de deslocamento químico de 2,15 ppm corresponde ao grupo metila ligado ao grupo carbonila do ânion, e o pico de deslocamento químico 1 ppm diz respeito ao grupo metila mais extremo pertencente ao ânion do sal, resultado semelhante foi observado por Santos *et al.* 2016.

Figura 11- Espectro de RMN 1H para o 2-HDEAPr



Fonte: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA

Nas figuras 10 e 11, espectros de RMN dos líquidos iônicos 2 – HDEAA e 2 – HDEAPr, nota-se a ausência do pico referente aos hidrogênios dos ácidos carboxílicos e do grupamento amino. Esses hidrogênios apresentados são considerados fortemente desblindados, ou seja, apresentam uma pequena nuvem eletrônica em torno de si, o que os deixa suscetíveis a uma rápida reação com a água deuterada, solvente no qual o líquido iônico foi diluído para a análise de rmn, caso essa análise não seja feita quase que imediatamente, o pico não aparece no espectro.

5.2 Misturas binárias

5.2.1 Densidade e volume molar em excesso

A Tabela 4 e as Figuras 12a e 12b descrevem os dados de densidade para os componentes puros, 2- HDEAF, 2-HDEAA e água, e para as misturas 2-HDEAF + água, 2-HDEAA + água a $T = (293,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$ e à pressão atmosférica. Na tabela a densidade varia com o aumento da fração molar de água (x_1). As Figuras 13a e 13b descrevem os dados de densidade para os componentes puros, 2- HDEAA, 2-HDEAPr e etanol, e para as misturas 2-HDEAA + etanol, 2-HDEAPr + etanol a $T = (293,15 \text{ a } 323,15) \text{ K}$ e à pressão atmosférica

A partir destes dados é possível afirmar que os sistemas binários que possuem mistura com água ou com álcool apresentam um comportamento volumétrico de líquidos regulares, isto é, a densidade diminui com o aumento da temperatura, em um comportamento linear. Observando várias composições em uma única temperatura, pode ser verificado que o aumento da composição da água ou do etanol nas misturas binárias provoca uma diminuição da densidade.

Tabela 4 -Dados de densidade (ρ) para componentes puros (2-HDEAF, 2-HDEAA e água) e suas respectivas misturas em um range de temperatura (293,15 a 323.15) K e a pressão atmosférica.

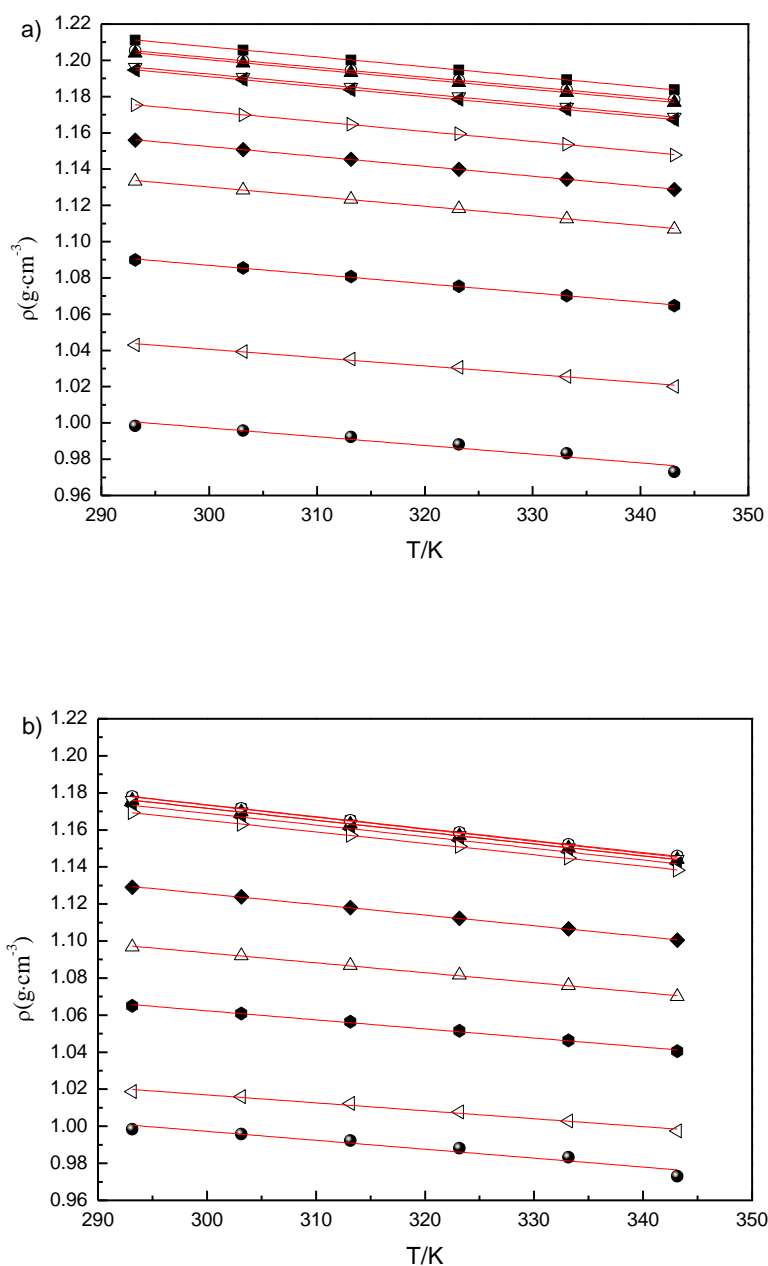
	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)					
	T/K					
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
<i>2-HDEAF</i> (x_2) + <i>água</i> (x_1)						
2-HDEAF	1,2112	1,2057	1,2002	1,1947	1,1893	1,1837
0,2013	1,2053	1,1997	1,1944	1,1890	1,1836	1,1782
0,2622	1,2040	1,1985	1,1932	1,1877	1,1823	1,1767
0,4068	1,1961	1,1907	1,1852	1,1799	1,1741	1,1687
0,4845	1,1946	1,1894	1,1837	1,1784	1,1729	1,1672
0,6815	1,1753	1,1699	1,1646	1,1594	1,1537	1,1477
0,7816	1,1560	1,1508	1,1454	1,1399	1,1344	1,1288
0,8484	1,1334	1,1285	1,1234	1,1182	1,1126	1,1069
0,9250	1,0899	1,0855	1,0808	1,0754	1,0702	1,0647
0,9708	1,0430	1,0393	1,0352	1,0306	1,0256	1,0201
Água	0,9984	0,9958	0,9923	0,9882	0,9833	0,9730
<i>2-HDEAA</i> (x_2) + <i>água</i> (x_1)						
2-HDEAA	1,1777	1,1714	1,1650	1,1583	1,1517	1,1453
0,1586	1,1779	1,1716	1,1652	1,1586	1,1521	1,1458
0,2897	1,1760	1,1697	1,1632	1,1568	1,1503	1,1440
0,4528	1,1733	1,1669	1,1606	1,1543	1,1482	1,1417
0,5293	1,1693	1,1630	1,1570	1,1510	1,1448	1,1382
0,6932	1,1608	1,1550	1,1490	1,1430	1,1368	1,1304
0,8573	1,1291	1,1238	1,1181	1,1123	1,1066	1,1004
0,9194	1,0968	1,0920	1,0869	1,0816	1,0760	1,0700
0,9549	1,0650	1,0609	1,0565	1,0515	1,0463	1,0405
0,9874	1,0187	1,0159	1,0123	1,0077	1,0028	0,9975
Água	0,9984	0,9958	0,9923	0,9882	0,9833	0,9730

Fonte: Elaborada pela autora.

Para os sistemas (2-HDEAF, 2-HDEAA e água) pode-se observar que em mistura cuja composição de água vai até aproximadamente $x_1 = 0,5$ a diferença das densidades não é muito representativa, de tal forma que os valores de densidade quase se sobrepõem, como pode ser confirmado pelas figuras 12a e 12b. Esse comportamento pode ser atribuído a grande diferença das massas molares dos componentes das misturas, $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ mg mol}^{-1}$; Etanol= $46,07 \text{ mg mol}^{-1}$; HDEAF= 151 mg mol^{-1} e HDEAA= 165 mg mol^{-1} . Até a composição

molar de 0,5 de água a contribuição da densidade do líquido iônico é predominante sobre a densidade da água, por isso os valores de densidade são bem próximos entre si e no geral mais próximos das densidades do LI.

Figura 12- Densidade dos componentes puros e das misturas binárias em diferentes temperaturas e composições a) Mistura de 2-HDEAF + água: (■) $x_1 = 0$; (○) $x_1 = 0,2013$; (▲) $x_1 = 0,2621$; (▽) $x_1 = 0,4430$; (◄) $x_1 = 0,4845$; (▷) $x_1 = 0,6815$; (◆) $x_1 = 0,7816$; (△) $x_1 = 0,8484$; (●) $x_1 = 0,9249$; (◁) $x_1 = 0,9708$; (●) $x_1 = 1$, b) mistura 2-HDEAA + água: (■) $x_1 = 0$; (○) $x_1 = 0,1586$; (▲) $x_1 = 0,2897$; (▽) $x_1 = 0,4528$; (◄) $x_1 = 0,5293$; (▷) $x_1 = 0,6932$; (◆) $x_1 = 0,8573$; (△) $x_1 = 0,9194$; (●) $x_1 = 0,9579$; (◁) $x_1 = 0,9874$; (●) $x_1 = 1$.

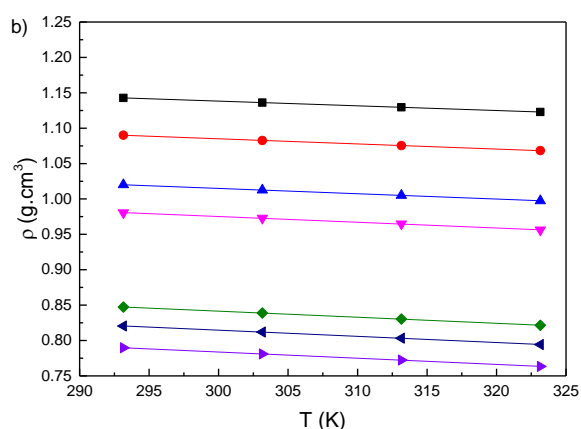
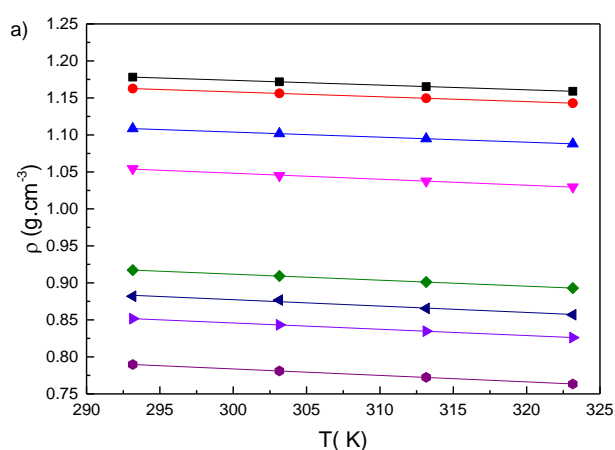


Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando as figuras 12b e 13a, que reportam respectivamente as misturas (HEAA + água) e (HEAA + etanol) respectivamente, é observado que a mudança de temperatura representou uma mudança de densidade mais significativa para o sistema com etanol, esse resultado pode ser em decorrência da menor diferença de massa molar entre o par 2-HDEAA/etanol do que entre o par 2-HDEAA/água

O etanol apresenta temperatura de ebulição 371,15 K, em misturas para temperatura a 333,15 e 343,15 K parte da mistura pode ter iniciado a evaporação, causando erro no equipamento, por isso a temperatura máxima utilizada foi 323,15 K.

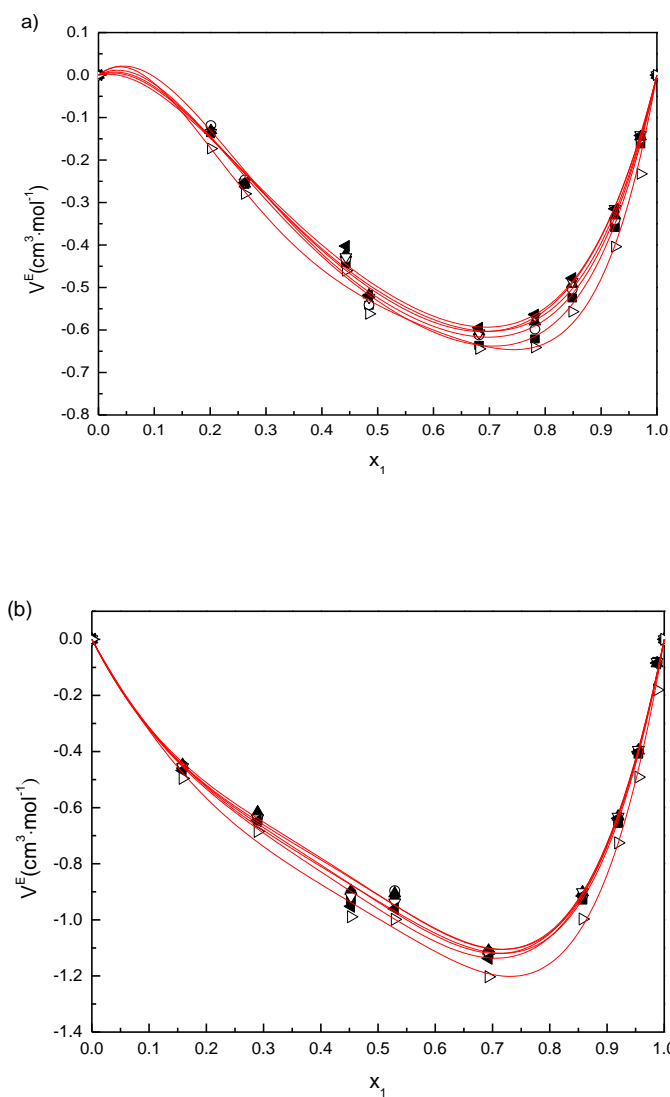
Figura 13 - Densidade *versus* temperatura. a) Mistura: 2-HDEAA + etanol; (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,11319$; (▲) $x_1 = 0,38875$; (▼) $x_1 = 0,56705$; (◆) $x_1 = 0,84905$; (◀) $x_1 = 0,88137$; (▶) $x_1 = 0,93460$; (●) $x_1 = 1$; b) 2-HDEAPr + etanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,348676$; (▲) $x_1 = 0,62019$; (▼) $x_1 = 0,720244$; (◆) $x_1 = 0,93953$; (◀) $x_1 = 0,96978$; (▶) $x_1 = 1$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figuras 14a e 14b mostram os volumes molares em excesso para os 2-HDEAF + água e 2-HDEAA + água, em $T = (293,15 \text{ a } 343,15) \text{ K}$. Pode-se observar que, para ambos os sistemas binários (2 -HDEAF + água e 2-HDEAA + água) em toda a gama de composição e para ambas as temperaturas estudadas, um comportamento negativo é característico. Este volume molar em excesso negativo pode ser atribuído a fortes interações entre líquidos iônicos (2-HDEAF e 2-HDEAA) e água, como resultado, uma contração de volume. O valor máximo na V^E ocorre entre 0,7 e 0,8 fração molar de água.

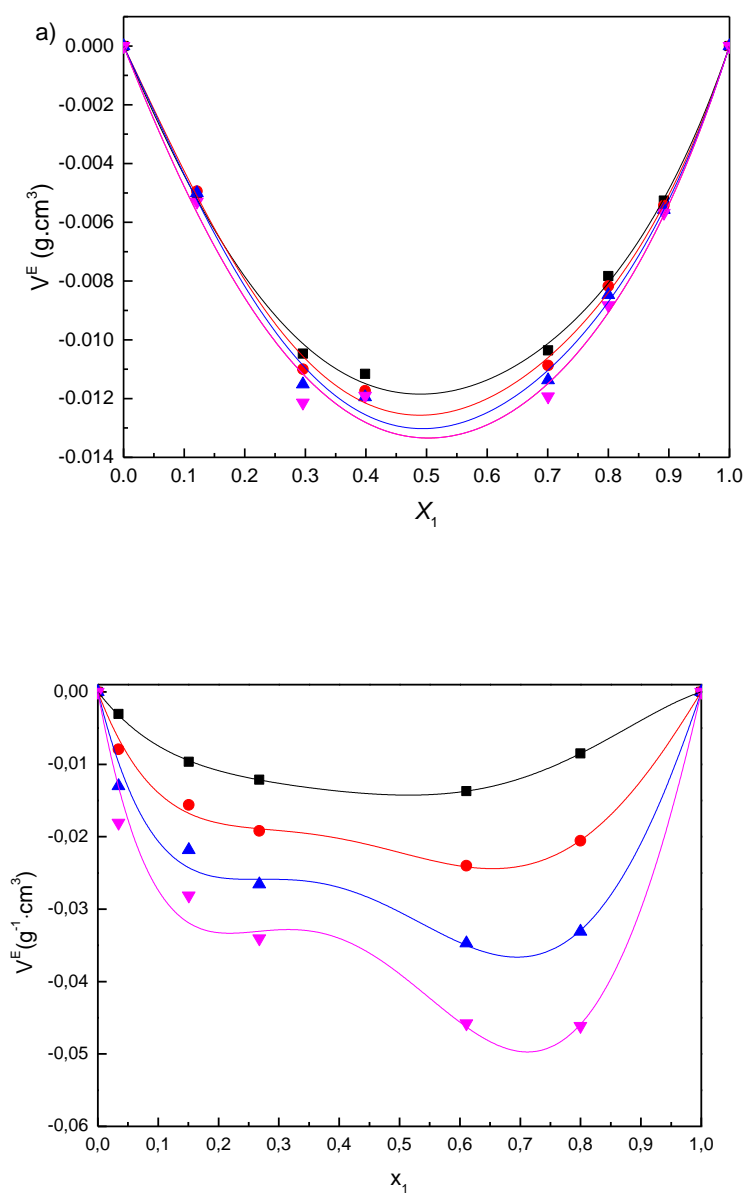
Figura 14 - Ajuste de Redlich Kister para Volume molar em excesso de misturas binárias em diferentes temperaturas e composições, (■) 293,15 K; (○) 303,15 K; (▲) 313,15 K; (▽) 323,15 K; (◄) 333,15 K; (▷) 343,15 K, a) misturas de 2-HDEAF + água; b) misturas de 2-HDEAA + água



Fonte: Elaborado pela autora.

Para os dados de densidade de 2- HDEAA, 2- HDEAPr e etanol, e das misturas 2- HDEAA + etanol, 2- HDEAPr + etanol a $T = (293.15 \text{ a } 323.15) \text{ K}$ e à pressão atmosférica, também é observado volume excesso negativo para toda a extensão de dados estudados atribuídos a forças intermoleculares entre os LIP's e o etanol.

Figura 15- Ajuste de Redlich Kister para volume em excesso *versus* a fração mássica nas temperaturas: (■) 293,15 K; (●) 303,15 K; (▲) 313,15 K e (▼) 323,15 K; a) Mistura: 2-HDEAA + etanol; b) Mistura: 2-HDEAPr + etanol



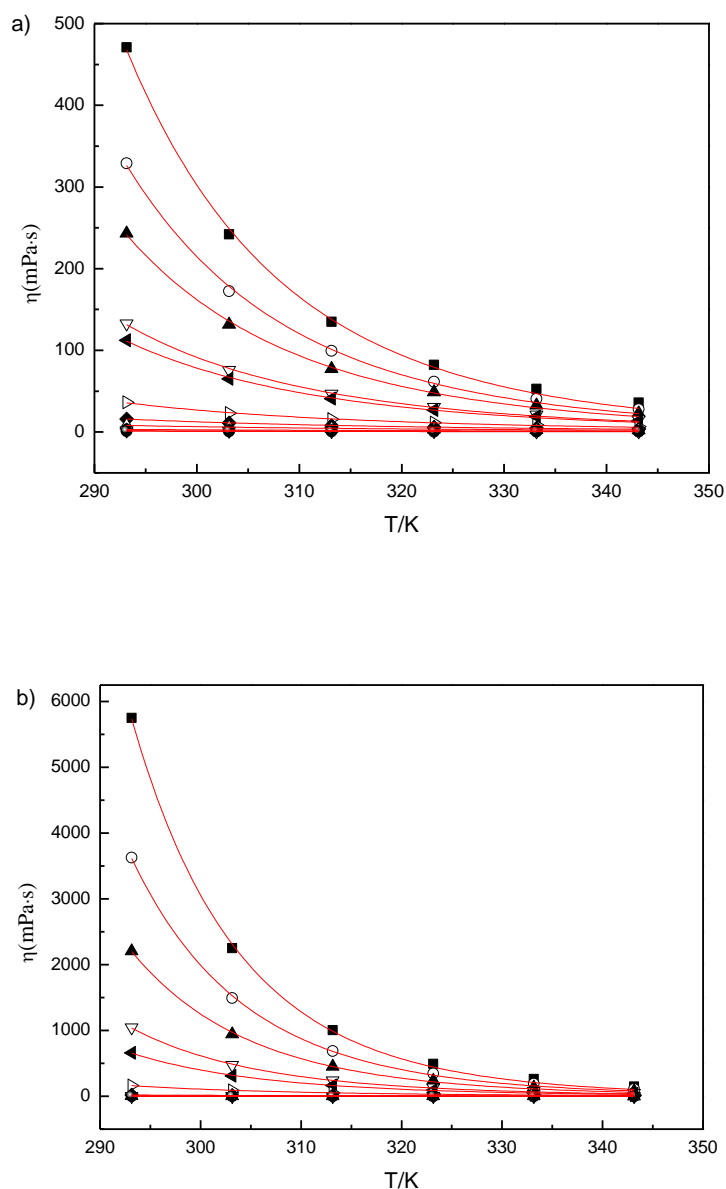
Fonte: Elaborado pela autora.

O valor máximo de V^E ocorre em composição de etanol em 0,5 para o sistema com 2- HDEAA e composição de etanol em 0,7 para o sistema com 2 - HDEAPr. A variação da propriedade em excesso (M^E) com a composição mássica, informa qual dos dois componentes da mistura binária exerce maior influência sobre o cálculo da propriedade. Quando a M^E varia com a fração mássica ou molar do componente 1 e o ponto de inflexão se aproxima mais de zero, existe a predominância do componente 2 sobre o cálculo de M^E , já quando o ponto de inflexão se aproxima da unidade, a predominância é maior do componente 1. Alvarez *et al.* (2011) estudaram misturas de acetato de 2-hidroxietilamônio com solventes polares de baixo peso molecular e observaram resultados semelhantes aos apresentados neste trabalho.

5.2.2 Viscosidade, desvio de viscosidade e energia livre de Gibbs em excesso

As Figuras 16a e 16b mostram o comportamento da viscosidade dos líquidos iônicos 2-HDEAF, 2-HDEAA, água e de suas misturas, 2-HDEAF + água e 2-HDEAA + água, a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. A dependência da viscosidade com a temperatura apresenta um comportamento exponencial. O aumento da temperatura leva a uma redução da viscosidade das misturas com os líquidos iônicos estudados. Quanto maior a quantidade de água nas misturas, menor é a viscosidade. Pode-se observar ainda que a mistura de 2-HDEAF + água apresentou valores de viscosidade inferiores aos valores da mistura de 2-HDEAA + água, esta diferença pode ser devido ao fato do líquido iônico 2-HDEAF apresentar em sua cadeia 1 carbono a menos que o 2-HDEAA, que contribui para que este último apresente uma maior densidade.

Figura 16- Ajuste da viscosidade (η) dos componentes puros e misturas binárias em diferentes composições e temperaturas, a) misturas de 2-HDEAF + água: (\blacksquare) $x_1 = 0$; (\circ) $x_1 = 0,2013$; (\blacktriangle) $x_1 = 0,2621$; (∇) $x_1 = 0,4430$; (\blacktriangleleft) $x_1 = 0,4845$; (\blacktriangleright) $x_1 = 0,6815$; (\blacklozenge) $x_1 = 0,7816$; (\triangle) $x_1 = 0,8484$; (\bullet) $x_1 = 0,9249$; (\triangleleft) $x_1 = 0,9708$; (\bullet) $x_1 = 1$, b) misturas de 2-HDEAA + água: (\blacksquare) $x_1 = 0$; (\circ) $x_1 = 0,1586$; (\blacktriangle) $x_1 = 0,2897$; (∇) $x_1 = 0,4528$; (\blacktriangleleft) $x_1 = 0,5293$; (\blacktriangleright) $x_1 = 0,6932$; (\blacklozenge) $x_1 = 0,8573$; (\triangle) $x_1 = 0,9194$; (\bullet) $x_1 = 0,9579$; (\triangleleft) $x_1 = 0,9874$; (\bullet) $x_1 = 1$

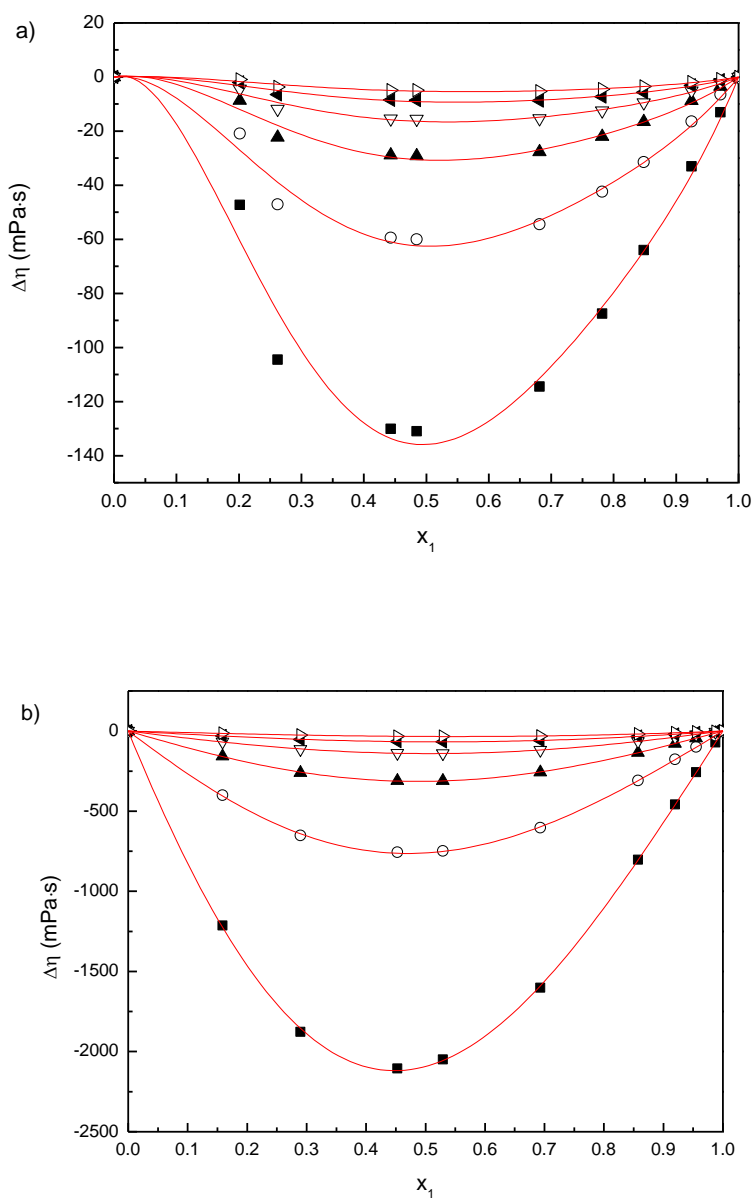


Fonte: Elaborado pela autora.

2 – HDEAF puro a 293,15 K apresenta densidade de 470,90 mPa.s enquanto que nas mesmas condições o 2-HDEAA apresenta viscosidade de 5750,3 mPa. s. Pode-se observar que ambos os líquidos iônicos e suas misturas sofrem forte influência da temperatura. Com o aumento da temperatura para 303,15 K, observa-se a redução da viscosidade a metade do valor inicial. Apesar dos altos valores de viscosidade, a depender das

condições de processo que se deseja utilizar ambos os líquidos iônicos, é possível reduzir consideravelmente a viscosidade desse solvente, o associando a outro solvente polar e/ ou variando a temperatura de trabalho.

Figura 17 – Desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) de misturas binárias em diferentes temperaturas (293,15 a 343,15) K e a pressão atmosférica. (■) 293.15 K; (○) 303.15 K; (▲) 313.15 K; (▽) 323.15 K; (◄) 333.15 K; (▷) 343.15 K. a) mistura 2-HDEAF + água; b) misturas de 2-HDEAA + água.



Fonte: Elaborado pela autora.

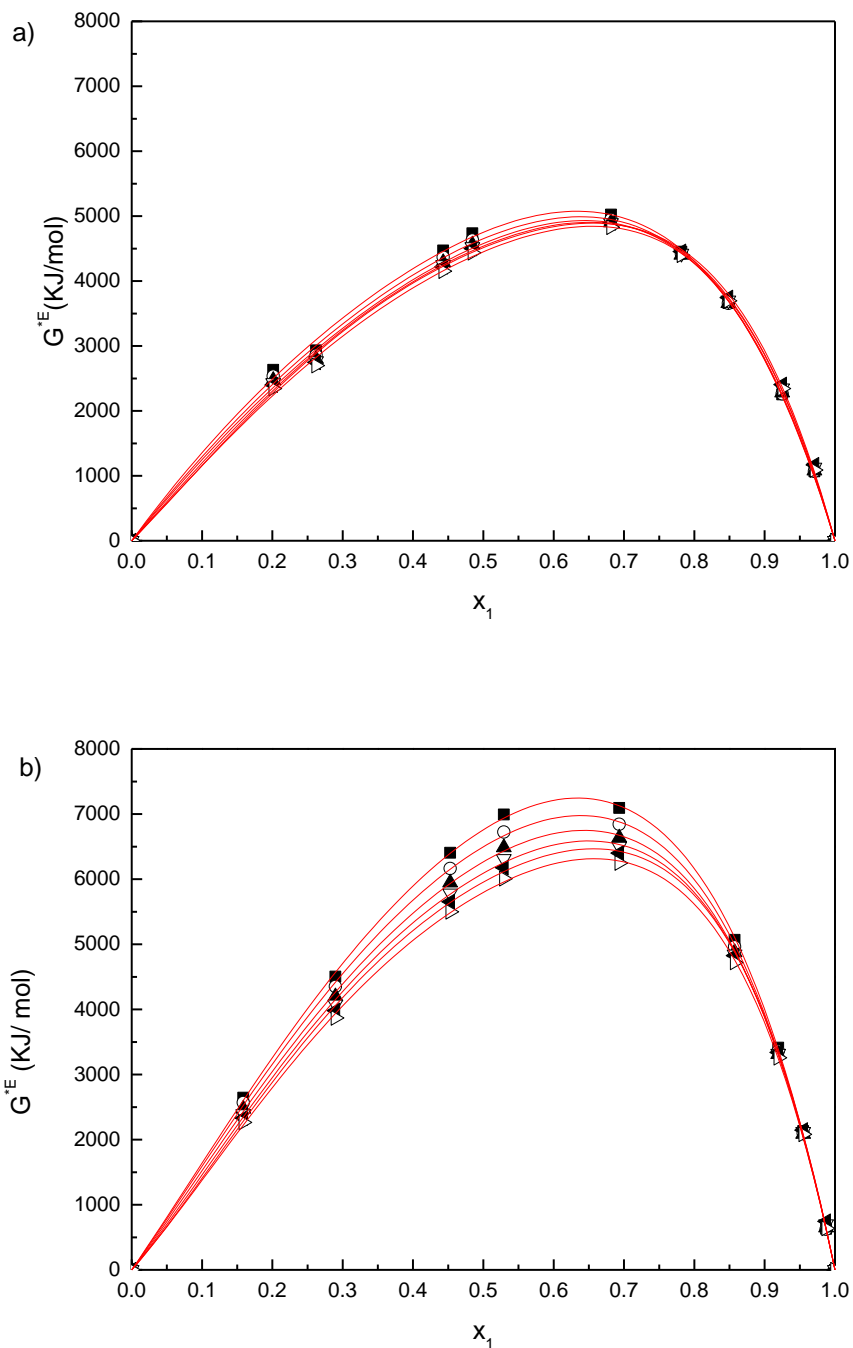
O desvio da viscosidade $\Delta\eta$ (figura 17) para as misturas binárias (2-HDEAF + água e 2-HDEAA + água) a diferentes frações molares de T = (293,15 a 343,15) K e pressão atmosférica são negativos para toda a faixa de composição e temperatura estudadas. Valores negativos dos desvios de viscosidade indicam predominância de forças de dispersão, As interações específicas tais como a formação de ligações de hidrogênio resultam em uma diminuição do volume. (DUBEY; SHARMA; DUBEY, 2008).

A partir destas figuras 17a e 17b também se pode observar que quanto mais elevada a temperatura menores são os desvios negativos dos valores de viscosidade em ambos os sistemas analisados. De acordo com Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1986), $\Delta\eta$ de uma mistura depende das interações moleculares, bem como do tamanho e forma das moléculas.

Os valores $\Delta\eta$ negativos indicam que nestes sistemas as forças de dispersão são dominantes e, além disso, a existência de forças de dispersão indica que as moléculas componentes têm tamanhos e formas moleculares diferentes. Assim, os valores $\Delta\eta$ negativos apontam a inclusão de moléculas menores na estrutura de moléculas maiores, onde não existe interação específica entre os componentes (DUBEY; SHARMA; DUBEY, 2008). Para ambas as figuras, o desvio mínimo no $\Delta\eta$ ocorre quando a fração molar de água está entre 0,4 e 0,5 porque essa é uma condição de mistura em que há menor resistência ao escoamento.

A energia de Gibbs de ativação excesso (G^{*E}) pode ser considerada como um critério confiável para detectar ou excluir a presença de interação entre moléculas diferentes. (RAO *et al.*, 2016). As Figuras 18a e 18b mostram a energia de Gibbs de ativação excesso para sistemas binários estudados. G^{*E} apresenta valores positivos em toda a gama de temperatura e composição. De acordo com Smith, van Ness e Abbott (1996), os valores positivos de G^{*E} indicam a interação intermolecular específica levando à formação de complexos através de ligação de hidrogênio entre moléculas diferentes em comparação com moléculas semelhantes. Para ambas as figuras, a energia livre de Gibbs molar de ativação em excesso (G^{*E}) está em 0,65 fração molar de água.

Figura 18- Energia livre de ativação de Gibbs molar (G^{*E}) de misturas binárias em diferentes temperaturas (293,15 a 343,15) K e pressão atmosférica, (■) 293,15 K; (○) 303,15 K; (▲) 313,15 K; (▽) 323,15 K; (◄) 333,15 K; (▷) 343,15 K, a) mistura de 2-HDEAF + água; b) misturas de 2-HDEAA + água.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os parâmetros de ajuste, A_j , obtidos pela equação polinomial de Redlich-Kister para propriedades em excesso e os desvios padrão para os sistemas estudados em $T = (293,15$ a $343,15)$ K são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros de ajuste das propriedades em excesso das misturas binárias (2-HDEAF + água) e (2-HDEAA + água) em função da temperatura com a equação de Redlich-Kister juntamente com o desvio padrão (σ)

Parametro A_j	Temperatura (T/K)					
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
<i>Volume molar em excesso</i>						
<i>2-HDEAF + água</i>						
A_0	-2,12643	-2,09601	-2,02972	-2,05557	-1,99441	-2,16445
A_1	1,79160	1,71320	1,68377	1,71925	1,70771	1,37806
A_2	-0,56883	-0,29727	-0,49865	-0,36774	-0,5060	-0,95081
A_3	1,60526	1,69894	1,36948	1,11953	1,04171	2,84130
σ	0,36	0,35	0,33	0,32	0,32	0,37
<i>2-HDEAA + água</i>						
A_0	-3,73348	-3,6453	-3,64023	-3,74633	-3,84319	-3,98187
A_1	2,44644	2,53128	2,62815	2,61518	2,57545	2,42890
A_2	-3,41518	-3,47405	-3,36817	-3,23608	-3,16785	-3,88892
A_3	0,92805	0,59458	0,3918	0,33864	0,48902	1,79091
σ	0,38	0,37	0,38	0,37	0,38	0,43
<i>Desvio de viscosidade</i>						
<i>2-HDEAF + água</i>						
A_0	-543,528	-250,1761	-122,847	-65,9784	-36,7009	-21,1202
A_1	-20,2807	10,2840	16,0261	12,6246	10,0230	7,38721
A_2	298,912	126,199	63,3994	30,9889	16,5867	8,75507
A_3	340,669	145,097	76,4025	40,9607	24,1777	15,2022
σ	7,86	3,62	5,54	1,10	0,67	3,32
<i>2-HDEAA + água</i>						
A_0	-8369,94	-3,042,07	-1,255,24	-562,577	-269,361	-135,786
A_1	-2003,72	-427,309	-72,6578	16,138	31,780	28,934
A_2	960,148	519,665	210,7525	82,267	31,998	10,703
A_3	358,739	169,461	34,0407	-5,280	-6,650	-2,312
σ	10,53	4,74	2,04	2,03	0,56	0,43
<i>Energia livre de ativação de Gibbs em excesso</i>						
<i>2-HDEAF + água</i>						
A_0	19,007	18,608	18,309	18,151	18,055	17,802
A_1	-8,908	-8,938	-8,984	-8,877	-8,825	-9,127
A_2	6,223	6,352	6,580	6,953	7,256	7,035
A_3	-1,558	-2,279	-2,870	-4,277	-5,405	-4,230
σ	81,56	74,64	72,94	75,35	77,12	63,47
<i>2-HDEAA + água</i>						
A_0	27,035	25,987	25,062	24,367	23,819	23,185
A_1	-13,519	-12,888	-12,485	-12,149	-11,949	-11,933
A_2	6,693	7,286	7,697	8,275	8,806	8,650
A_3	-4,461	-5,203	-5,999	-7,337	-8,362	-7,602
σ	40,81	40,78	40,94	49,75	58,69	41,38

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da tabela 5 pode-se observar que os desvios das propriedades em excesso não estão associados ao aumento da cadeia alquílica do líquido iônico. Propriedades derivadas como Energia livre de ativação de Gibbs em excesso, que depende da densidade e viscosidade para o seu cálculo apresenta maiores desvios.

Até esta etapa do trabalho foram estudadas propriedades químicas e físicas de alguns líquidos iônicos próticos e suas misturas. As densidades desses solventes variaram entre 1,10 - 1,21 (g/cm³). Losetty e Sivapragasan, 2016 também observaram que a densidade da maioria dos LIP's está entre 1,05-1,35 g.cm³ à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A viscosidade é outra característica física de fator determinante para a escolha do solvente, a alta viscosidade requer muitas vezes a diluição do solvente, o aumento da temperatura ou uma maior agitação. Com base nos resultados aqui apresentados e nos trabalhos também realizados por Alvarez *et al.*, 2010, Anouti *et al.*, 2009, Iglesias *et al.*, 2008, para os estudos dos sistemas ternários foram selecionados 2 líquidos iônicos produzidos a partir da amina com menor cadeia carbônica e por consequência menor viscosidade, são eles: formiato de 2-hidroxietilamônio, 2- HEAF e acetato de 2 hidroxietilamônio, 2- HEAA.

5.3 Sistemas ternários

5.3.1 Sistema ternário: Alcanos (pentano, hexano, heptano e octano) + etanol+ 2-HEAF

Através da técnica de titulação, já descrita neste trabalho, foram determinados experimentalmente dados de solubilidade. Os dados experimentais da curva binodal para os sistemas (pentano, hexano, heptano e octano) + etanol + 2 - HEAF são mostrados na tabela 6.

Tabela 6- Curva binodal para o sistema contendo alcanos (1, 2, 3 e 4) + etanol (5) + 2 - HEAF (7) a 298,15 K

w_1	w_5	densidade (g.cm ⁻³)
Pentano (1) + etanol (5) + 2- HEAF (7) a 298,15 K		
0,9491	0,0000	0,6251
0,9124	0,0666	0,6297
0,9143	0,0808	0,6319
0,8904	0,0997	0,6350
0,8788	0,1136	0,6368
0,8133	0,1742	0,6467
0,7854	0,2018	0,6512
0,7475	0,2416	0,6600
0,6454	0,3151	0,6788
0,5885	0,3663	0,6926
0,4661	0,4458	0,7267
0,0377	0,0000	1,1841
0,0453	0,0755	1,1466
0,0601	0,1635	1,0997
0,0460	0,2350	1,0662
0,0434	0,2465	1,0657
0,0438	0,2891	1,0413
0,0421	0,3807	0,9950
0,0495	0,4095	0,9788
0,0572	0,4299	0,9574
w_2	w_5	densidade (g.cm ⁻³)
Hexano (2) + etanol (5) + 2- HEAF (7) a 298,15 K		
0,9982	0,0000	0,6636
0,8668	0,1168	0,6742
0,7407	0,2426	0,6918
0,5934	0,3583	0,7172
0,4615	0,4514	0,7589
0,3472	0,5871	0,7890
0,1811	0,5589	0,8411
0,0799	0,5440	0,8837

Continuação Tabela 6- Curva binodal para o sistema contendo alcanos (1, 2, 3 e 4) + etanol (5) + 2 - HEAF (7) a 298,15 K

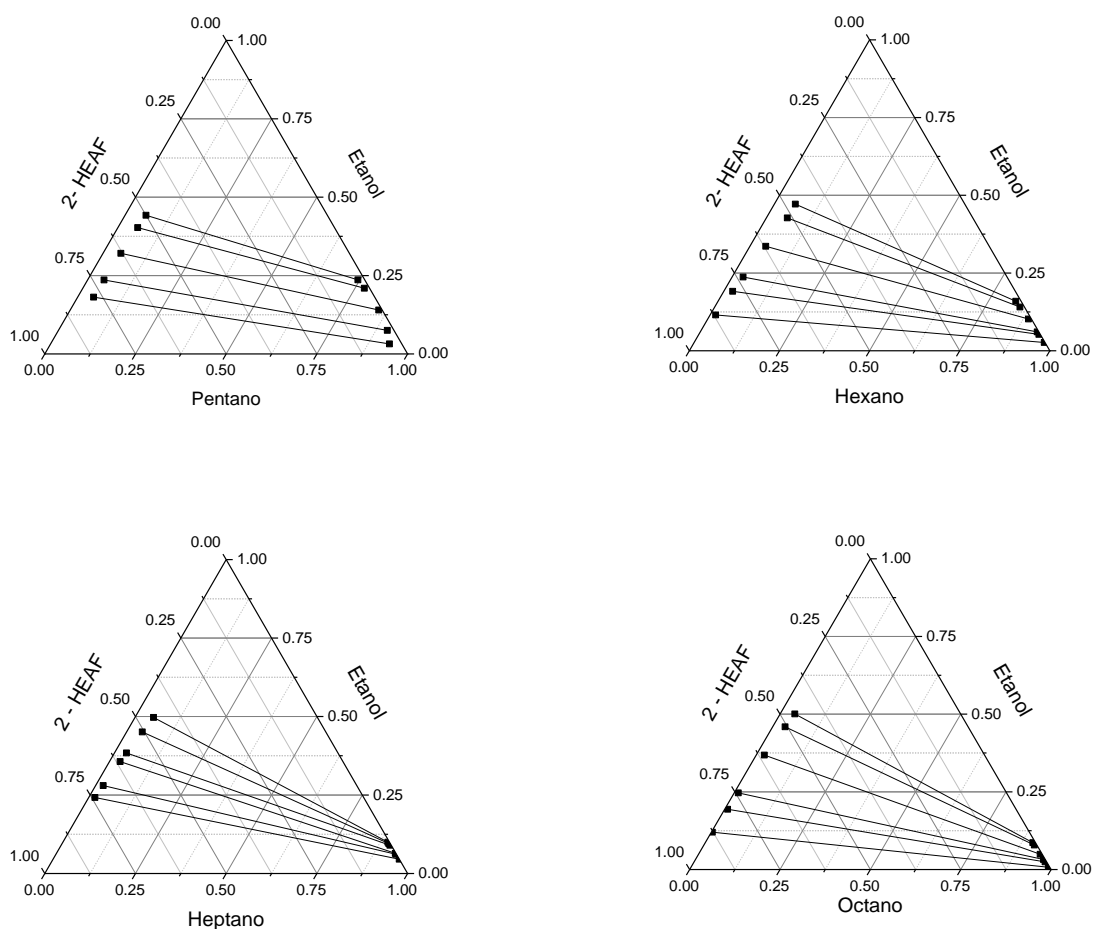
w ₂	w ₅	densidade (g.cm ⁻³)
0,0028	0,0000	1,1827
0,0174	0,1153	1,1270
0,0415	0,3571	1,0017
0,0572	0,4299	0,9574
0,0711	0,4723	0,9290
0,3065	0,5144	0,8015
0,3081	0,5163	0,7918
w ₃	w ₅	densidade (g.cm ⁻³)
Heptano (3) + etanol (5) + 2- HEAF (7) a 298,15 K		
0,9989	0,0000	0,6800
0,8727	0,1244	0,6899
0,7380	0,2436	0,7041
0,5954	0,3479	0,7383
0,0869	0,5719	0,8872
0,0045	0,0000	1,1830
0,0015	0,1154	1,1279
0,0265	0,2359	1,0675
0,0187	0,3708	1,0038
0,0419	0,4669	0,9504
0,0848	0,5665	0,8891
0,0884	0,6875	0,8644
w ₄	w ₅	densidade (g. cm ⁻³)
octano (4) + etanol (5) + 2- HEAF (7) at 293,15 K		
0,9971	0,0000	0,6997
0,869	0,1158	0,7064
0,7443	0,2428	0,7164
0,5912	0,3712	0,7454
0,4800	0,4710	0,7550
0,1042	0,6753	0,8479
0,0035	0,0000	1,1926
0,0055	0,1162	1,1350
0,0084	0,2454	1,0736
0,0167	0,3709	1,0120
0,0484	0,4657	0,9550
0,0498	0,5754	0,9083
0,0794	0,6911	0,8526

Fonte: Elaborada pela autora.

Verifica-se que na fase rica em alcanos, o aumento da fração de etanol ocasiona um aumento na densidade da curva construída. Para a fase rica no líquido iônico 2 – HEAF, o aumento na fração mássica de etanol ocasiona um decréscimo na densidade, essa característica da curva é explicada pelo fato das diferenças de densidade entre os componentes majoritários.

As curvas binodais apresentadas delimitam a região homogênea da região heterogênea e através da relação fração mássica *versus* densidade, foram construídas as curvas de calibração para as fases ricas em alcano e rica e 2-HEAF. Os gráficos dos ajustes polinomiais estão no Apêndice B e os valores de a , b e c da equação polinomial são apresentados no Apêndice C.

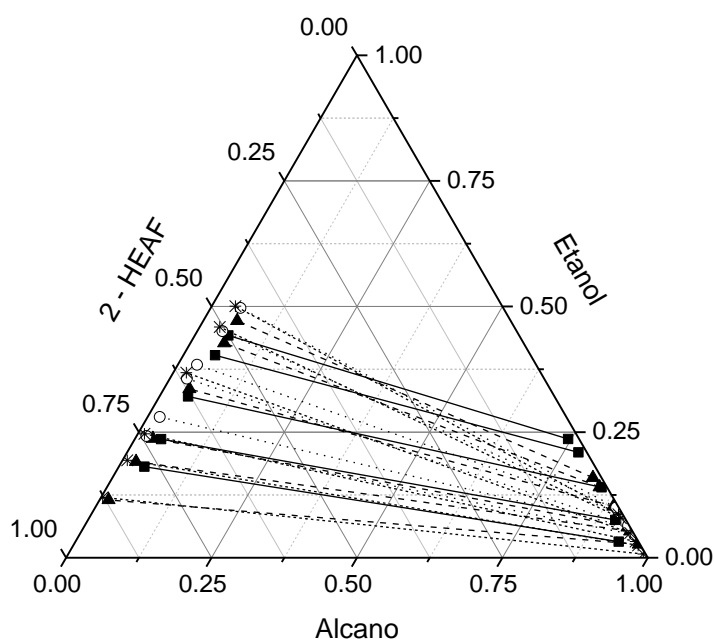
Figura 19- Sistemas ternários com os sistemas de alcanos + etanol+ 2- HEAF



Observando as linhas de amarração dos quatro sistemas na figura 19 é possível verificar uma grande área heterogênea, ou seja, a extração de etanol dos alcanos utilizando o líquido iônico 2 – HEAF como solvente é possível. Por meio da figura 19 verifica-se através da inclinação das linhas de amarração que o etanol se distribui preferencialmente na fase rica em 2- HEAF. Para todos os sistemas, esse comportamento é explicado pela alta polaridade do líquido iônico 2-HEAF e do etanol. Iglesias *et al.* 2008 verificaram que em um grande range

de composição da mistura de 2-HEAF com solventes hidroxílicos, sendo eles: água, metanol ou etanol, as ligações químicas dominantes são as do tipo ponte de hidrogênio. Ou seja, a forte interação entre etanol e 2 – HEAF faz com que o etanol se distribua preferencialmente na fase rica em líquido iônico.

Figura 20 - Sistemas ternários com os sistemas de alcanos ((■) pentano; (▲) hexano; (○) heptano; (*) octano) + etanol+ 2- HEAF



Fonte: Elaborado pela autora.

Como observado na figura 20, o aumento da cadeia carbônica do alcano, pentano < hexano < heptano < octano, torna o hidrocarboneto mais apolar, dessa maneira as interações moleculares diminuem ainda mais entre o líquido iônico e o alcano. Para o sistema com pentano, os dados experimentais da fase rica em alcano possuem mais etanol, quando comparados com os dados para o sistema com octano, quimicamente isso é explicado porque o pentano é menos apolar que o octano, ou seja, quanto maior a cadeia carbônica do alcano. A diferença graficamente é quase que imperceptível, mas pode ser comprovada numericamente pelo cálculo do coeficiente de distribuição (D) e da Seletividade, mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados de Coeficiente de Distribuição e do parâmetro seletividade para sistema com Alcanos + etanol + 2 - HEAF

Composição Global		Fase rica em alceno		Fase rica em líquido iônico				
w_1	w_5	w_1	w_5	w_1	w_5	D_5	D_1	S
Pentano (1) + etanol (5) + 2- HEAF (7) at 298,15 K								
0,4350	0,1224	0,9341	0,0319	0,0438	0,1813	5,68116	0,04694	121
0,4189	0,1657	0,9066	0,0751	0,0454	0,2360	3,14243	0,05011	62
0,3662	0,2453	0,8503	0,1402	0,0494	0,3210	2,29011	0,05807	39
0,3435	0,3244	0,7760	0,2097	0,0548	0,4029	1,92096	0,07055	27
0,3137	0,3670	0,7450	0,2362	0,0578	0,4425	1,87311	0,07763	24
w_2	w_5	w_2	w_5	w_2	w_5	D_5	D_2	S
Hexano (2) + etanol (5) + 2- HEAF (7) at 298,15 K								
0,4640	0,0699	0,9713	0,0268	0,0154	0,1153	4,3065	0,0159	271
0,4302	0,12383	0,9434	0,0527	0,0247	0,1911	3,6246	0,0261	138
0,4190	0,1636	0,9348	0,0607	0,0306	0,2372	3,9058	0,0327	119
0,3755	0,2499	0,8897	0,1020	0,0442	0,3359	3,2930	0,0497	66
0,3384	0,3266	0,8467	0,1408	0,0582	0,4273	3,0349	0,0687	44
0,3102	0,3695	0,8262	0,1592	0,0582	0,4717	2,9635	0,0704	42
w_3	w_5	w_3	w_5	w_3	w_5	D_5	D_3	S
Heptano (3) + etanol (5) + 2- HEAF (7) at 298,15 K								
0,4212	0,1612	0,9541	0,0455	0,0172	0,2422	5,3226	0,0180	295
0,4019	0,2013	0,9374	0,0612	0,0208	0,2802	4,5793	0,0222	206
0,3739	0,2512	0,9339	0,0644	0,0295	0,3565	5,5366	0,0316	175
0,3573	0,2857	0,9063	0,0900	0,0332	0,384	4,2683	0,0366	116
0,3381	0,3261	0,9005	0,0953	0,0432	0,4508	4,7300	0,0480	98
0,3099	0,3699	0,8956	0,0998	0,0512	0,4970	4,9793	0,0572	87
w_4	w_5	w_4	w_5	w_4	w_5	D_5	D_4	S
Octano (4) + etanol (5) + 2- HEAF (7) at 298,15 K								
0,4653	0,0699	0,9887	0,0073	0,0026	0,1202	16,425	0,0026	6335
0,4351	0,1224	0,9710	0,0245	0,0081	0,1940	7,9231	0,0084	947
0,4129	0,1641	0,9629	0,0322	0,0114	0,2466	7,6573	0,0119	645
0,3750	0,2496	0,9452	0,0492	0,0225	0,3682	7,4855	0,0238	313
0,3393	0,3256	0,9141	0,0789	0,0343	0,4593	5,8223	0,0376	154
0,3090	0,3709	0,9062	0,0864	0,0408	0,5007	5,7966	0,0450	128

Fonte: Elaborada pela autora.

O coeficiente de distribuição do álcool (D_5) maior que 1 afirma que o etanol tem mais afinidade pela fase rica em II (rica em 2- HEAF) do que na fase 1 (rica em alceno) e D_{alceno} é menor que 1 em todas as linhas de amarração, o que confirma que pentano, hexano, heptano e octano, distribuem-se preferencialmente na fase rica em alceno. O parâmetro seletividade (S) avalia a eficiência do solvente: quanto maior que 1 for este parâmetro, melhor

o potencial extrator do solvente. Em linhas de amarração com menor composição de etanol, melhores são os valores de coeficiente de distribuição e do parâmetro seletividade, isso é observado na tabela 7, para todos os sistemas estudados.

Fixando a composição global de alcano em 30 % é observado além do aumento do coeficiente de distribuição, o aumento do parâmetro seletividade com o aumento da cadeia carbônica. Logo, pode-se concluir que no estudo da extração de etanol dos alcanos em questão, o solvente é mais eficiente para a separação octano + etanol.

5.3.2 Sistema ternário: Alcanos (pentano, hexano e octano) + metanol+ 2-HEAF

A seguir serão apresentados os resultados para os estudos realizados com os alcanos (pentano, hexano e octano) + metanol e 2- HEAF. A tabela 8 apresenta os valores de composição mássica e densidade da curva binodal e curva de calibração para os referidos sistemas.

Tabela 8 - Curva binodal para o sistema contendo pentano (1) + metanol (6) + 2 - HEAF (7) a 298,15 K

w_1	w_6	densidade (g.cm ⁻³)
Pentano (1) + metanol (6) + 2- HEAF (7) a 298,15 K		
0,9917	0,0000	0,6233
0,9154	0,0793	0,6290
0,8804	0,1178	0,6345
0,9021	0,0941	0,6299
0,9173	0,0763	0,6335
0,9379	0,0547	0,6264
0,9639	0,0254	0,6236
0,9822	0,0086	0,6219
0,0045	0,0000	1,1909
0,0130	0,1082	1,1370
0,0239	0,2450	1,0799
0,0678	0,3472	1,0224
0,0427	0,4738	0,9684
0,0872	0,5656	0,9708
0,0822	0,6926	0,8551
0,0986	0,7827	0,8093
0,0317	0,3608	1,0241
w_2	w_6	densidade (g. cm ³)
Hexano (2) + metanol (6) + 2- HEAF (7) a 298,15 K		
0,9970	0,0000	0,6556
0,9728	0,0247	0,6573

Continuação Tabela 8 - Curva binodal para o sistema contendo pentano (1) + metanol (6) + 2 - HEAF (7) a 298,15 K

w_2	w_6	densidade (g. cm ³)
0,9699	0,0268	0,6644
0,9623	0,0253	0,6701
0,9617	0,0335	0,6710
0,0063	0,0000	1,1941
0,0065	0,1190	1,1382
0,0405	0,3569	1,0202
0,0279	0,4860	0,9683
0,0303	0,5995	0,9197

w_3	w_6	densidade (g. cm ³)
Heptano (3) + metanol (6) + 2- HEAF (7) a 298,15 K		
0,9918	0,0000	0,6804
0,9360	0,0549	0,6804
0,9169	0,0691	0,6806
0,0001	0,0000	1,1928
0,0022	0,1226	1,1366
0,0059	0,2513	1,0791
0,0115	0,3730	1,0244
0,0258	0,4958	0,9706
0,0466	0,6172	0,9152

w_4	w_6	densidade (g.cm ⁻³)
Octano (4) + metanol (6) + 2- HEAF (7) a 298,15 K		
1,0000	0,0000	0,6987
0,9955	0,0000	0,6995
0,9789	0,0197	0,6995
0,0035	0,0000	1,1926
0,0055	0,1162	1,1350
0,0084	0,2454	1,0736
0,0167	0,3709	1,0120
0,0484	0,4657	0,9555
0,0498	0,5754	0,9083
0,0794	0,6911	0,8526

Fonte: Elaborada pela autora.

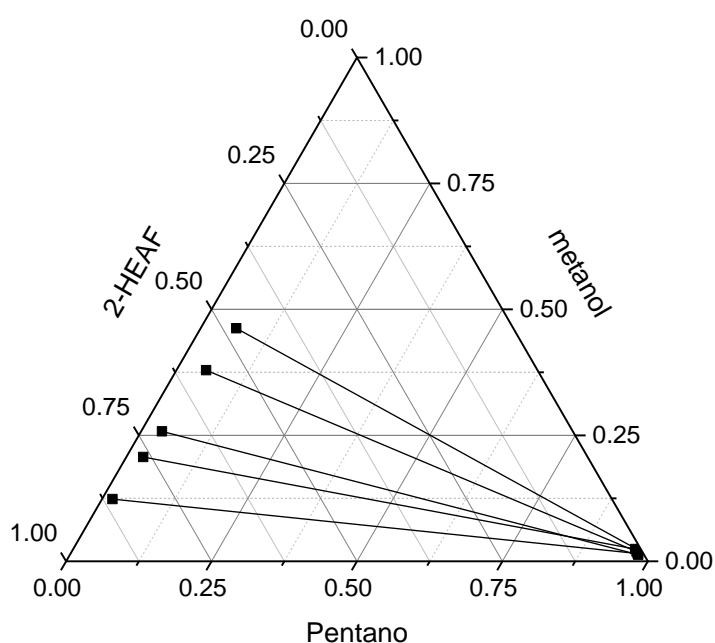
Os sistemas apresentam comportamento semelhante aos sistemas com etanol, apresentados na seção anterior, no que diz respeito a variação da densidade com a fração mássica do álcool. Com o crescimento da fração mássica do metanol na fase rica em alcano, a densidade aumenta, já na fase rica em 2-HEAF, o aumento da fração mássica de metanol ocasiona um decréscimo na densidade.

Observando os diagramas ternários (Figuras 21 a 24) que o metanol se distribui preferencialmente na fase rica em 2- HEAF para todos os sistemas. Observa-se também a pequena solubilidade do par alceno-metanol, e mesmo que discretamente nota-se que a solubilidade desse par tende a zero com o aumento da cadeia alquílica dos alcanos.

A seguir estão os gráficos ternários com o comportamento das linhas de amarração. Percebe-se que o metanol se distribui quase que predominantemente na fase rica em líquido iônico visto que a solubilidade entre alceno/ metanol < solubilidade alceno/etanol

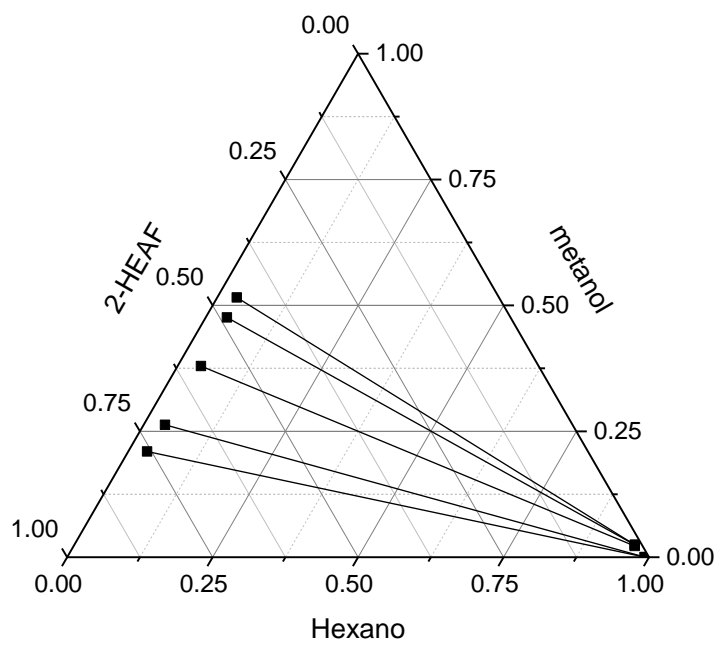
As capacidades do líquido iônico para extrair o metanol das suas misturas com pentano, hexano, heptano e octano estão provavelmente relacionados aos parâmetros de solvente de Kamlet-Taft, que incluem a acidez do enlace de hidrogênio, a basicidade do enlace de hidrogênio e a polaridade. O valor de acidez de ligação de hidrogênio e o valor de basicidade de ligação de hidrogênio, que expressam a capacidade de doar e aceitar ligações de hidrogênio respectivamente depende da composição do LI. O cátion do LI é responsável pelo valor de acidez da ligação de hidrogênio, e o valor de basicidade da ligação de hidrogênio é dependente do ânion. Para os sistemas metanol e alcanos, a capacidade de extração de líquidos iônicos provavelmente depende principalmente da basicidade do enlace de hidrogênio (Brandt *et al.*, 2010).

Figura 21- Diagrama ternário para o sistema pentano + metanol+ 2- HEAF a 298,15 K e a pressão atmosférica



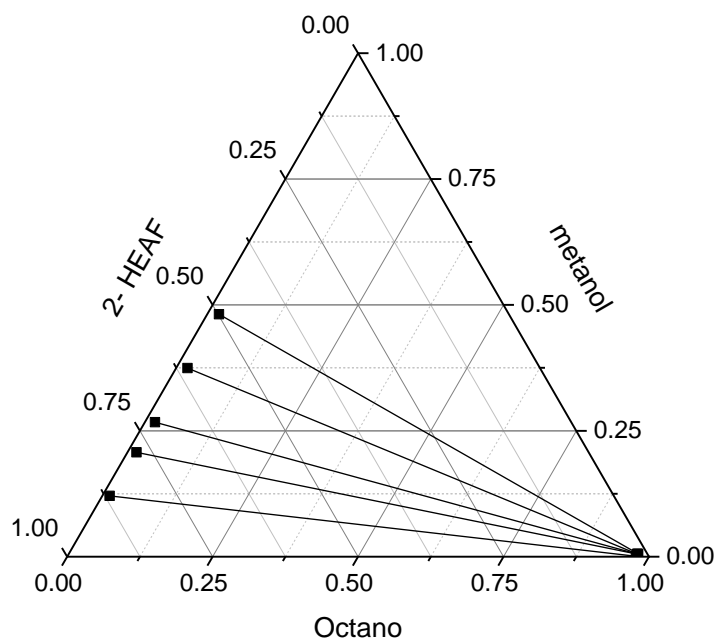
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 22- Diagrama ternário para o sistema hexano + metanol+ 2- HEAF a 298,15 K e a pressão atmosférica



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23- Diagrama ternário para o sistema pentano + metanol+ 2- HEAF a 298,15 K e a pressão atmosférica



Fonte: Elaborado pela autora.

A seguir, na Tabela 9, estão sumarizadas as linhas de amarração para os sistemas ternários com metanol e os respectivos coeficientes de distribuição e Seletividade.

Tabela 9 – Coeficiente de distribuição e Seletividade para sistemas com Alcano + metanol + 2 - HEAF

Composição Global		Fase rica em alcano		Fase rica em 2-HEAF		D ₆	D ₁	S
w ₁	w ₆	w ₁	w ₆	w ₁	w ₆			
pentano (1) + metanol (6) + 2- HEAF (7) at 298,15 K								
0,4636	0,0715	0,9748	0,0154	0,0181	0,1234	8,0093	0,0186	431
0,4347	0,1246	0,9661	0,0244	0,0292	0,2068	8,4842	0,0302	280
0,4213	0,1621	0,9772	0,0129	0,0359	0,2580	19,9620	0,0367	543
0,3746	0,2506	0,9711	0,0192	0,0512	0,3794	19,7313	0,0527	374
0,3393	0,3256	0,9711	0,0232	0,0613	0,4625	19,9440	0,0631	315
w ₂	w ₆	w ₂	w ₆	w ₂	w ₆	D ₆	D ₂	S
hexano (2) + metanol (6) + 2- HEAF (7) at 298,15 K								
0,4340	0,1232	0,9921	0,0003	0,0210	0,2101	812,8074	0,0211	38482
0,4196	0,1631	0,9936	0,0001	0,0246	0,2630	2182,7144	0,0247	88235
0,3742	0,2501	0,9642	0,0223	0,0313	0,3788	16,9689	0,0324	523
0,3382	0,3275	0,9633	0,0245	0,0354	0,4728	19,2955	0,0368	525
0,3092	0,3700	0,9632	0,0247	0,0367	0,5113	20,6874	0,0381	542

Continuação Tabela 10 – Coeficiente de distribuição e Seletividade para sistemas com Alcano + metanol + 2 - HEAF

W ₃	W ₆	W ₃	W ₆	W ₃	W ₆	D ₆	D ₂	S
heptano (2) + metanol (6) + 2- HEAF (7) at 298,15 K								
0,4355	0,1233	0,9786	0,0209	0,0839	0,2183	10,4715	0,0857	122,
0,4192	0,1649	0,9814	0,0181	0,0808	0,2830	15,6058	0,0823	189
0,3715	0,2559	0,9672	0,0318	0,0739	0,4048	12,7324	0,0765	166
0,3359	0,3296	0,9788	0,0206	0,0678	0,4897	23,7709	0,0693	343
0,3106	0,3680	0,9745	0,0248	0,0662	0,5084	20,5292	0,0679	302
W ₄	W ₆	W ₄	W ₆	W ₄	W ₆	D ₆	D ₁	S
octano (4) + metanol (6) + 2- HEAF (7) a 298,15 K								
0,4618	0,0696	0,9739	0,0027	0,0126	0,1208	45,3277	0,0130	3499
0,4355	0,1229	0,9638	0,0182	0,0157	0,2071	11,4034	0,0163	699
0,4194	0,1614	0,9624	0,0191	0,0174	0,2671	13,9750	0,0181	771
0,3726	0,2537	0,9625	0,0190	0,0196	0,3746	19,6684	0,0203	966
0,3356	0,3284	0,9641	0,0193	0,0204	0,4813	24,9392	0,0212	1176

Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que os dados de seletividade são muito maiores que a unidade e quando se compara a seletividade da Tabela 9 com a apresentada na Tabela 7, conclui-se que o solvente 2 -HEAF é mais seletivo para o metanol do que para o etanol. O álcool metílico é mais polar que a o etanol e, tanto é mais solúvel no líquido iônico e possui uma menor afinidade com os hidrocarbonetos apolares.

5.3.3 Sistema ternário: Alcanos (pentano, hexano e octano) + etanol+ 2-HEAA

Na Tabela 10 é apresentado os dados da curva de solubilidade dos sistemas contendo alcano + etanol + 2 – HEAA. A partir desses dados foram construídas as curvas de calibração e posteriormente as linhas de amarração dentro da região de insolubilidade.

Tabela 11 - Curva binodal para o sistema contendo Alcanos + etanol (5) + 2 - HEAA (8) a 303,15 K

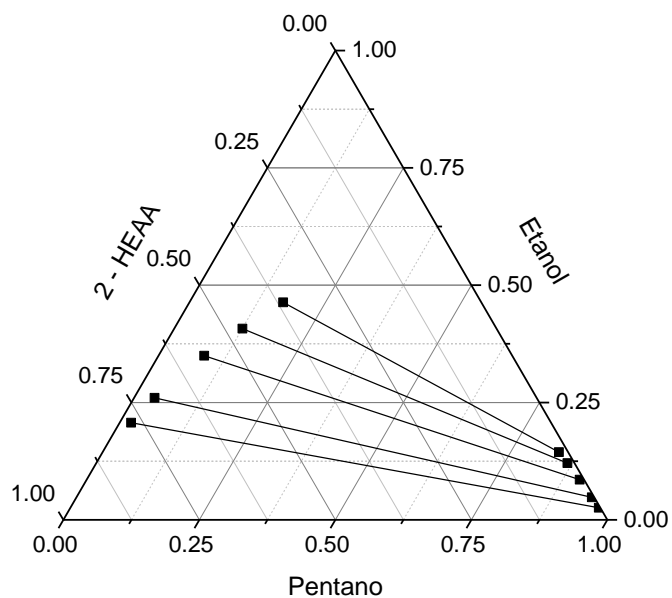
w ₁	w ₅	densidade (g.cm ⁻³)
Pentano (1) + etanol (5) + 2- HEAA (8) a 303,15 K		
1,0000	0,0000	0,6158
0,8773	0,1164	0,6375
0,7380	0,2423	0,6597
0,5783	0,3413	0,6947
0,4366	0,4268	0,7383

w ₁	w ₅	densidade (g.cm ⁻³)
0,3050	0,4919	0,7794
0,0254	0,1143	1,0993
0,0116	0,2439	1,0366
0,0259	0,3626	0,9841
0,0224	0,4838	0,9085
0,3041	0,4951	0,8369
0,0332	0,7292	0,7349
w ₂	w ₅	densidade (g.cm ⁻³)
Hexano (2) + etanol (5) + 2- HEAA (8) a 303,15 K		
0,9962	0,0000	0,6514
0,8759	0,1176	0,6640
0,7217	0,2379	0,6841
0,5652	0,3358	0,7276
0,4557	0,4440	0,8125
0,3277	0,5313	0,7553
0,0039	0,1210	1,0970
0,0017	0,2489	1,0407
0,0263	0,3468	0,9897
0,0289	0,4832	0,9306
0,1972	0,4976	0,8425
w ₃	w ₅	densidade (g.cm ⁻³)
Heptano (3) + etanol (5) + 2- HEAA (8) a 303,15 K		
0,9926	0,0000	0,6774
0,8675	0,1142	0,6857
0,8728	0,1184	0,6861
0,7253	0,2380	0,6976
0,5812	0,3441	0,7066
0,4414	0,4353	0,7717
0,2954	0,4802	0,8065
0,0094	0,1166	1,0967
0,0144	0,2440	1,0372
0,0343	0,3636	0,9783
0,0777	0,4562	0,9203
0,1470	0,5302	0,8590
0,3179	0,5140	0,7907
w ₄	w ₅	densidade (g.cm ⁻³)
Octano (4) + etanol (5) + 2- HEAA (8) a 303,15 K		
0,9983	0,0000	0,6949
0,8800	0,1179	0,7019
0,7353	0,2421	0,7176
0,0126	0,1162	1,0954
0,0146	0,2437	1,038
0,0230	0,3659	0,9829
0,2430	0,5714	0,8087

Fonte: Elaborada pela autora.

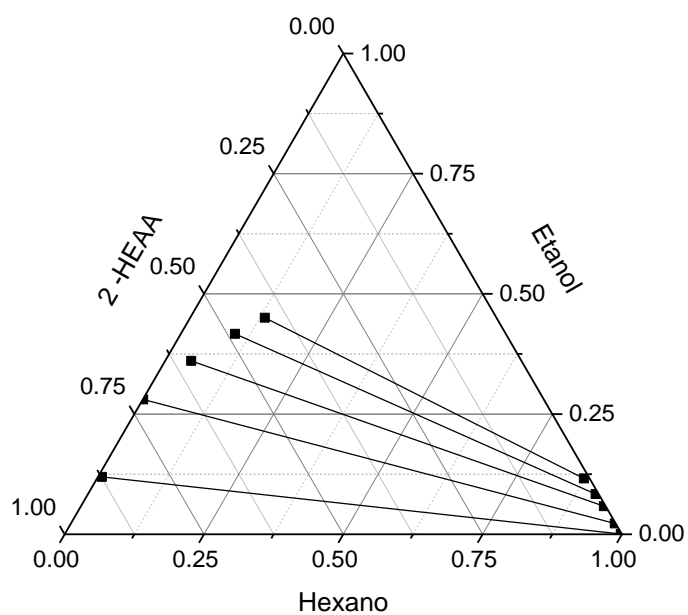
A seguir, as Figuras 24 a 27 dizem respeito aos diagramas ternários dos sistemas com alcanos (pentano, hexano e heptano) + etanol + 2-HEAA.

Figura 24- Diagrama ternário para o sistema pentano + etanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica



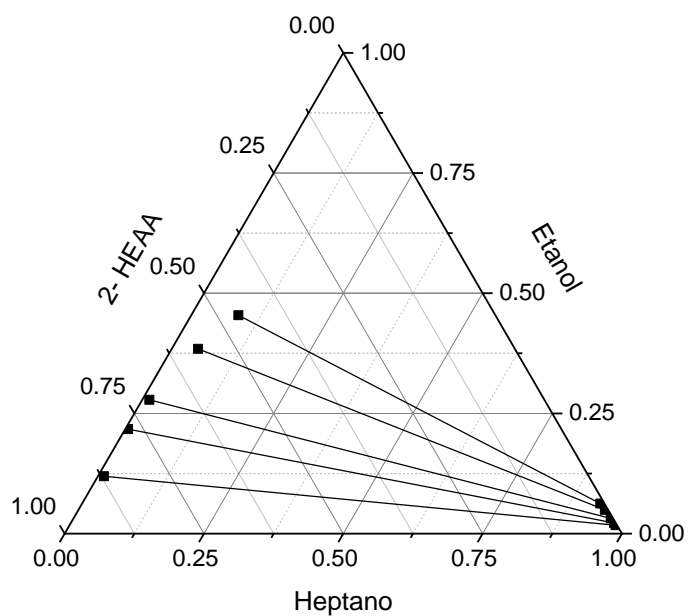
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 25- Diagrama ternário para o sistema hexano + etanol + 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica



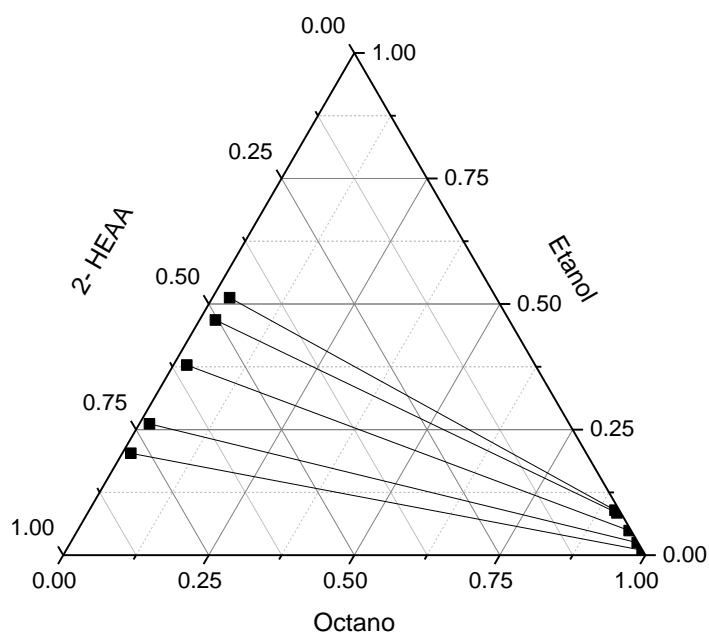
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26- Diagrama ternário para o sistema heptano + etanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 27- Diagrama ternário para o sistema Octano + etanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica



Fonte: Elaborado pela autora.

Por meio das figuras pode-se perceber uma maior região de miscibilidade quando se compara os dados experimentais com o solvente 2- HEAF com os dados gerados com o solvente 2-HEAA, este último é um solvente que apresenta 1 carbono a mais em sua estrutura quando comparado ao 2 -HEAF. Desta forma, o 2- HEAA é um líquido iônico com menor polaridade, logo os pares alceno/2 -HEAA e etanol/2-HEAA possuem forças intermoleculares de atração mais fortes, que aumentam a solubilidade e por consequência reduzem o tamanho da região heterogênea.

Tabela 12- Dados do coeficiente de distribuição e Seletividade para os sistemas Alcano + etanol + 2 - HEAA

Composição Global		Fase rica em alceno		Fase rica em 2- HEAA				
w ₁	w ₅	w ₁	w ₅	w ₁	w ₅	D ₅	D ₁	S
pentano (1) + etanol (5) + 2- HEAA (8) a 303,15 K								
0,4358	0,1235	0,9715	0,0256	0,0212	0,2070	8,0764	0,0218	370,1354
0,4204	0,1631	0,9475	0,0481	0,0377	0,2601	5,4072	0,0398	135,9252
0,3734	0,2525	0,9065	0,0855	0,0842	0,3495	4,0895	0,0929	44,0145
0,3395	0,3267	0,8664	0,1207	0,1255	0,4075	3,3751	0,1449	23,2941
0,3098	0,3707	0,8389	0,1441	0,1725	0,4634	3,2165	0,2057	15,6394

Tabela 13- Dados do coeficiente de distribuição e Seletividade para os sistemas Alcano + etanol + 2 - HEAA

w ₂	w ₅	w ₂	w ₅	w ₂	w ₅	D ₅	D ₂	S
hexano (2) + etanol (5) + 2- HEAA (8) a 303,15 K								
0,434	0,073	0,998	0,001	0,007	0,119	226,695	0,007	31004,248
0,421	0,162	0,976	0,023	0,001	0,280	12,404	0,001	15670,906
0,375	0,251	0,939	0,058	0,047	0,361	6,170	0,050	123,620
0,338	0,327	0,911	0,084	0,097	0,417	4,984	0,107	46,664
0,310	0,371	0,874	0,116	0,136	0,450	3,877	0,156	24,838
w ₃	w ₅	w ₃	w ₅	w ₃	w ₅	D ₅	D ₃	S
heptano (3) + etanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K								
0,4628	0,0691	0,9800	0,0173	0,0109	0,1193	6,8850	0,0111	618,5255
0,4352	0,1244	0,9747	0,0222	0,0050	0,2174	9,8038	0,0052	1901,1315
0,4209	0,1619	0,9643	0,0317	0,0128	0,2784	8,7929	0,0133	660,3529
0,3654	0,2690	0,9446	0,0495	0,0473	0,3843	7,7702	0,0501	155,1919
0,3384	0,3377	0,9301	0,0625	0,0846	0,4543	7,2641	0,0910	79,8407
w ₃	w ₅	w ₃	w ₅	w ₃	w ₅	D ₅	D ₃	S
octano (4) + etanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K								
0,4353	0,1240	0,9897	0,0098	0,0148	0,2028	20,6001	0,0149	1374,514
0,4207	0,1619	0,9736	0,0250	0,0175	0,2615	10,4799	0,0180	581,6113
0,3738	0,2519	0,9480	0,0487	0,0231	0,3785	7,76723	0,0243	319,18
0,3386	0,3266	0,9092	0,0841	0,0274	0,4681	5,5666	0,0302	184,5257
0,3102	0,3707	0,9032	0,0895	0,0296	0,5125	5,7286	0,0328	174,6038

Os dados do parâmetro seletividade para o sistema com etanol e 2- HEAA são menores do que para os sistemas com etanol e o 2 -HEAF. Destacando a composição global de fração mássica de alceno de 0,3; para o sistema: pentano + etanol+ 2 – HEAF a seletividade é aproximadamente 24, para o sistema: pentano + etanol + 2 – HEAA a seletividade é aproximadamente 16.

Assim como nos sistemas já estudados, o aumento na cadeia alquílica do alceno provoca uma diminuição das forças intermoleculares entre os alcanos e o 2- HEAA, visto que o aumento provoca a diminuição da polaridade dos hidrocarbonetos.

Comparando o poder de extração dos solventes 2 – HEAF e 2- HEAA para o soluto etanol observa-se através da análise das tabelas 7 e 11, que o solvente a base do íon acetato apresentou uma maior afinidade com o etanol do que o solvente a base do íon formiato, o ocorrido deve ser em decorrência do 2- HEAA ser menos polar quando comparado com o 2- HEAF.

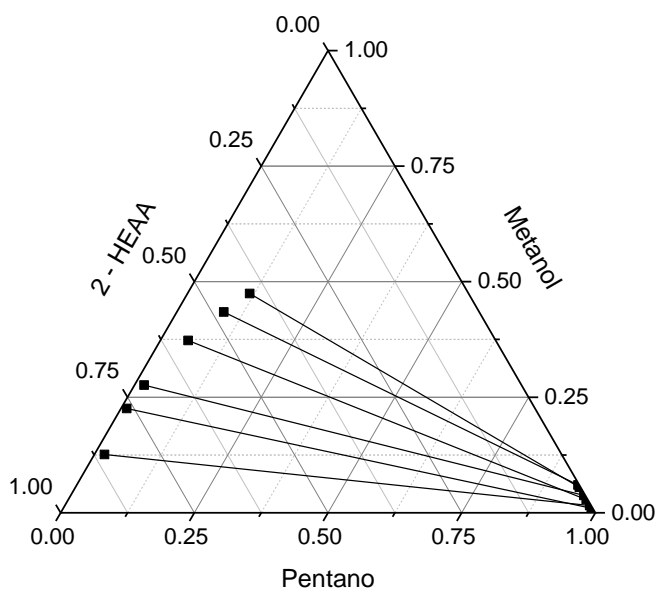
Na tabela 9 são apresentados dados das curvas de calibração para os sistemas com alceno, metanol e o líquido iônico 2- HEAA. A partir desses dados de composição e densidade foi estimada a forma com a qual as linhas de amarração dos sistemas se comportam como pode ser observado nas figuras de 28 a 31.

Tabela 14 Curva binodal para o sistema contendo Alcanos + metanol (6) + 2 - HEAA (8) a 303,15 K

w_1	w_6	densidade (g.cm ⁻³)
Pentano (1) + metanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K		
0,9978	0,0000	0,6345
0,9651	0,0314	0,6364
0,9331	0,0655	0,6387
0,9036	0,0942	0,6420
0,8816	0,1171	0,6455
0,0178	0,1185	1,1005
0,0617	0,3514	0,9878
0,0783	0,4563	0,9398
0,1174	0,5465	0,8857
0,2259	0,5842	0,8243
w_2	w_6	densidade (g.cm ⁻³)
Hexano (2) + metanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K		
0,9958	0,0000	0,6510
0,9833	0,0103	0,6513
0,9789	0,0126	0,6518
0,9197	0,0641	0,6537
0,0096	0,1214	1,1004

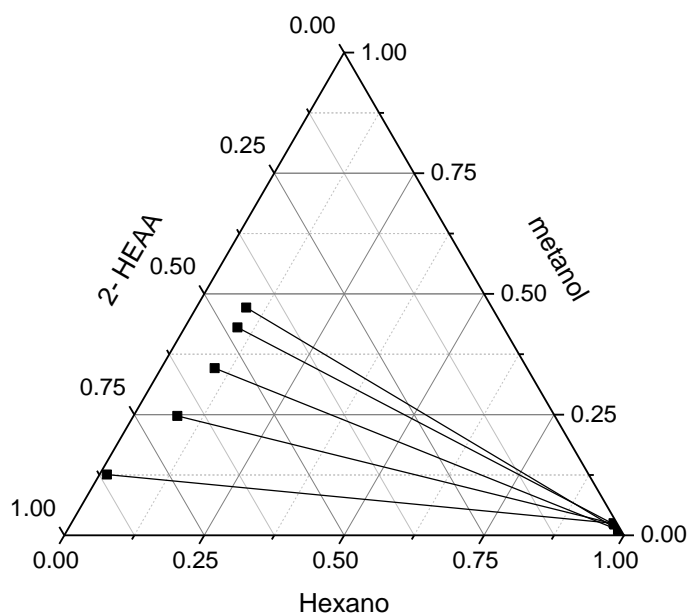
w_2	w_6	densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
0,0917	0,4538	0,9429
0,0659	0,5796	0,8929
w_3	w_6	densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Heptano (3) + metanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K		
0,9974	0,0000	0,6799
0,9478	0,0920	0,6803
0,9279	0,1517	0,6804
0,0212	0,2416	1,0484
0,0224	0,3633	0,9982
0,0386	0,4754	0,9493
0,1343	0,5360	0,8874
0,1131	0,6679	0,8423
0,1482	0,7397	0,7987
w_4	w_6	densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Octano (4) + metanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K		
0,9947	0,0000	0,6949
0,9758	0,0242	0,6954
0,9643	0,0294	0,6959
0,0028	0,0000	1,1486
0,0260	0,1189	1,0998
0,0070	0,2457	1,0511
0,0269	0,3751	0,9943
0,0912	0,4444	0,9508
0,0159	0,6104	0,9091
0,0439	0,7187	0,8543

Figura 28- Diagrama ternário para o sistema Pentano + metanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica



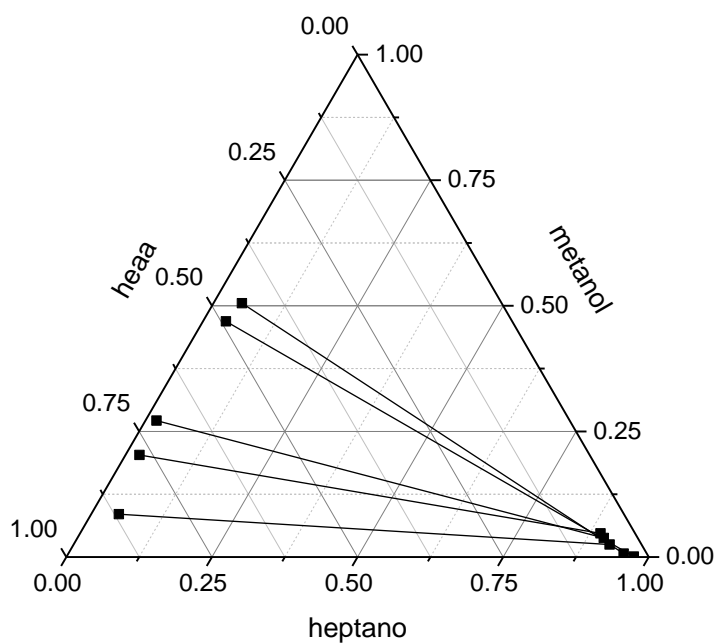
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 29- Diagrama ternário para o sistema Hexano + metanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica



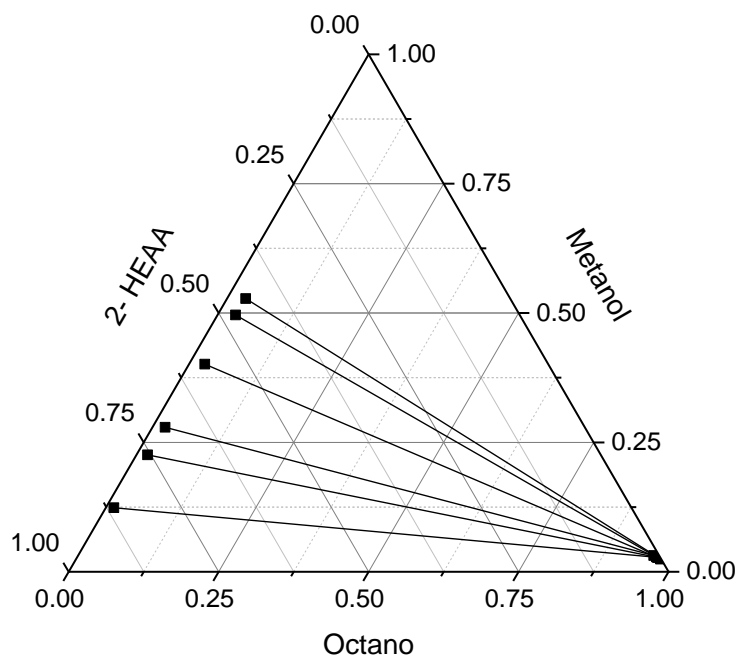
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 30- Diagrama ternário para o sistema Heptano + metanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 31- Diagrama ternário para o sistema Octano + metanol+ 2- HEAA a 303,15 K e a pressão atmosférica



Fonte: Elaborado pela autora.

Os sistemas com os alcanos cuja cadeia alquílica varia de 5 a 8 carbonos, comportam-se de forma bem semelhante, no entanto, verifica-se mesmo que de forma discreta uma redução da solubilidade do par binário alceno/ 2- HEAA à medida que se varia do sistema com pentano para o sistema com octano. Essa característica pode ser afirmada pelo cálculo do coeficiente de distribuição do alceno. Observando o ponto de composição global que possui fração mássica de alceno de 37%, a seletividade no sistema com pentano é de 76 e passa para 593 para o sistema com octano.

Tabela 15- Dados do coeficiente de distribuição e Seletividade para os sistemas Alcano + etanol + 2 - HEAA

Composição Global		Fase rica em alcano		Fase rica em 2- HEAA				
w ₁	w ₆	w ₁	w ₆	w ₁	w ₆	D ₅	D ₁	S
pentano (1) + metanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K								
0,4362	0,1236	0,9715	0,0256	0,0109	0,2255	8,7977	0,0112	783
0,4210	0,1619	0,9475	0,0481	0,0181	0,2763	5,7452	0,0191	300
0,3749	0,2510	0,9065	0,0855	0,0522	0,3727	4,3600	0,0576	76
0,3386	0,3339	0,8664	0,1207	0,0879	0,4344	3,5976	0,1015	35
0,3088	0,3682	0,8389	0,1441	0,1165	0,4742	3,2917	0,1389	24
w ₂	w ₆	w ₂	w ₆	w ₂	w ₆	D ₅	D ₂	S
hexano (2) + metanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K								
0,4625	0,0697	0,9691	0,0250	0,0133	0,1258	5,0380	0,0138	366
0,4213	0,1619	0,9704	0,0238	0,0784	0,2473	10,3999	0,0807	129
0,3739	0,2514	0,9843	0,0111	0,0955	0,3462	31,1520	0,0971	321
0,3385	0,3273	0,9720	0,0223	0,0942	0,4304	19,2754	0,0969	199
0,3096	0,3714	0,9838	0,0115	0,0893	0,4717	40,8878	0,0908	450
w ₃	w ₆	w ₃	w ₆	w ₃	w ₆	D ₅	D ₃	S
heptano (3) + metanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K								
0,4673	0,0600	0,9203	0,0249	0,0478	0,0852	3,4197	0,0519	66
0,4353	0,1239	0,8938	0,0470	0,0241	0,2032	4,3255	0,0269	161
0,4210	0,1618	0,9038	0,0379	0,0191	0,2715	7,1720	0,0211	339
0,3382	0,3276	0,9738	0,0010	0,0398	0,4688	480,5618	0,0409	11756
0,3098	0,3710	0,9536	0,0068	0,0491	0,5050	74,7068	0,0515	1450
w ₄	w ₆	w ₄	w ₆	w ₄	w ₆	D ₅	D ₄	S
octano (4) + metanol (6) + 2- HEAA (8) a 303,15 K								
0,4619	0,0689	0,9674	0,0279	0,0136	0,1238	4,4381	0,0141	316
0,4376	0,1283	0,9685	0,0274	0,0187	0,2258	8,2373	0,0193	427
0,4196	0,1631	0,9595	0,0315	0,0212	0,2793	8,8789	0,0221	402
0,3683	0,2618	0,9739	0,0250	0,0264	0,4012	16,0602	0,0271	592
0,3423	0,3289	0,9745	0,0247	0,0312	0,5279	21,3637	0,0320	668
0,3027	0,3546	0,9654	0,0288	0,0301	0,4964	17,2220	0,0311	553

Fonte: Elaborado pela autora.

Também para os sistemas com metanol e o líquido iônico 2- HEAA comprovou-se que o referido solvente age como um excelente agente extrator o que pode ser comprovado pelos coeficientes de distribuição do metanol que são maiores que a unidade, que remete ao fato de ao final da separação ter mais metanol na fase rica em líquido iônico do que na fase rica em alcano. Os valores de coeficiente de distribuição dos alcanos menores que 1, indicam uma maior quantidade de alcano na fase rica em alcano do que na fase rica em líquido iônico e por fim valores de seletividade muito superiores a unidade, indicam o desejado potencial extrator do 2- HEAA.

Quando comparados os valores de seletividade para equilíbrio com metanol, alterando os líquidos iônicos, estes se encontram bem próximos para os dois líquidos iônicos, por exemplo, fixando a composição global em 0,43 para o heptano, no sistema com heptano + metanol (ver tabelas 9 e 12) a seletividade passa de 122 para 160.

Dados comparativos de misturas azeotrópicas separadas por meio de extração líquido-líquida são escassas na literatura. Os poucos dados presentes dizem respeito a misturas com hexano ou heptano + metanol ou etanol. Codería *et al.* (2013) estudaram a separação de hexano/etanol com 4 líquidos iônicos apróticos diferentes, HMin [TFO], HMin[N(CN)₂], HMin [NTF₂] e PMin [NTF₂].

Para uma melhor comparação dos dados deste trabalho com os de Codería e seus colaboradores teríamos de comparar linhas de amarração que partissem de uma mesma composição inicial, mas nos referidos trabalhos não são apresentadas as composições globais, só estão presentes as composições das fases topo e fundo, Para título de comparação fixou-se a fração mássica do hexano na fase rica em alceno, a mesma foi fixada em 0,96 m m⁻¹, Enquanto que para a mistura com 2 – HEAF a seletividade foi de 270, para as misturas com HMin [TFO], HMin[N(CN)₂], HMin [NTF₂] e PMin [NTF₂], os valores apresentados foram de respectivamente 212, 183, 85 e 186. Pode ser ressaltado que além do melhor potencial extrator, o 2- HEAF apresenta um menor custo.

5.3.3.1 Modelagem Termodinâmica

O modelo termodinâmico de coeficiente de atividade NRTL foi utilizado para correlacionar os dados experimentais. Os parâmetros de interação que ajustaram os dados para a minimização do erro quadrático médio estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 16 – Parâmetros de interação binárias do modelo NRTL para sistemas alcanos + etanol+ 2-HEAF a 293, 15 K

Pa ij	Modelo termodinâmico			
	NRTL			
	A_{ij}	A_{ji}	$B_{ij} (1/K)$	$B_{ji} (1/K)$
1 5	129,87	37,417	0,32428	0,3246
1 6	99,249	909,30	2,5242	-1,6282
1 7	338,87	-55,852	8,0563	3,5506
1 8	1020,0	2678,3	1,5434	0,8389
2 5	569,52	59,159	-1,3055	0,7286
2 6	430,62	86,360	1,3832	0,8687
2 7	1358,8	1802,4	-0,97 E-01	-0,1212
2 8	212,84	1166,6	9,0930	-0,2002
3 5	-157,34	0,5608	0,1409	3,9023
3 6	-145,36	1853,2	2,0833	-3,0097
3 7	1655,6	84,906	0,4708	0,4867
3 8	5089,7	1,8301	3,0228	3,5494
4 5	-2593,2	170,68	8,3374	2,7548
4 6	441,74	122,16	0,71 E-01	2,9526
4 7	2297,1	92,191	-0,73181	1,7577
4 8	3159,8	99,793	-1,3652	2,4350
5 7	1014,2	-974,54	0,78119	0,4821
5 8	76,983	-1287,4	0,20340	1,7952
6 7	-72,722	-8,3356	0,76171	0,2968
6 8	1841,1	-499,25	-0,48033	2,0065

Fonte: Elaborada pela autora.

O modelo NRTL apresentou boa capacidade de representação dos dados experimentais, justificado por um desvio médio global menor do que 2%. O modelo de composição global utilizado leva em consideração a interação entre o par binário presente nos sistemas, exemplo: pentano/etanol; pentano/2 -HEAF; etanol/ 2 -HEAF, os valores das interações dos pares binários foram ajustados até que o desvio médio quadrático permanecesse constante. Na tabela 16 são apresentados os desvios médios para cada sistema estudado e o desvio médio global.

Tabela 17- Desvio médio quadrático para sistemas compostos por (pentano, hexano, heptano e octano + etanol + 2 – HEAF)

Modelo Termodinâmico	
NRTL	
T/K	Δw (%)
Pentano + etanol + 2 – HEAF a 298,15 K	1,5053
Hexano + etanol + 2 – HEAF a 298,15 K	1,0483
Heptano + etanol + 2 – HEAF a 298,15 K	1,2394
Octano + etanol + 2 – HEAF a 298,15 K	1,3687
Pentano + metanol + 2 – HEAF a 298,15 K	1,8032
Hexano + metanol + 2 – HEAF a 298,15 K	2,3507
Heptano + metanol + 2 – HEAF a 298,15 K	1,6650
Octano + metanol + 2 – HEAF a 298,15 K	1,4455
Pentano + etanol + 2 – HEAA a 303,15 K	0,9306
Hexano + etanol + 2 – HEAA a 303,15 K	1,4048
Heptano + etanol + 2 – HEAA a 303,15 K	1,4219
Octano + etanol + 2 – HEAA a 303,15 K	1,8101
Pentano + metanol + 2 – HEAA a 303,15 K	1,8577
Hexano + metanol + 2 – HEAA a 303,15 K	1,5758
Heptano + metanol + 2 – HEAA a 303,15 K	3,3549
Octano + metanol + 2 – HEAA a 303,15 K	1,2039
Desvio global	1,6970

Fonte: Elaborada pela autora.

O modelo NRTL utiliza apenas dados binários de ajuste e não leva em consideração o tamanho e volume molecular. O valor de desvio global calculado de 2% é considerado dentro dos valores desejáveis quando comparado a outros sistemas na literatura.

5.3.4 Reutilização dos líquidos iônicos

Na etapa de reuso dos líquidos iônicos verificou-se uma permanência do potencial de extração para ambos os líquidos iônicos. Podemos considerar que a estrutura química dos líquidos iônicos permaneceu inalterada, visto que durante o processo de separação do LI as condições de temperatura foram brandas, 70 °C, esta temperatura foi estipulada com a intenção de evaporar o álcool metílico e traços do pentano. Segundo experimentos de calorimetria diferencial exploratória realizados por Alvarez, 2010 com os líquidos iônicos acetato de 2- hidroxidietilamônio (2-HEAA) e butanoato de 2 hidroxidietilamônio (2 – HEAB), estes apresentam temperatura de degradação de 200, 1 e

206,4 °C. Essas temperaturas são bem superiores as utilizadas nos experimentos de equilíbrio, bem como a temperatura de separação do líquido iônico e álcool/alcão utilizada no rotaevaporador, desta forma pode-se concluir que os líquidos iônicos não sofreram decomposição por parte da temperatura.

Graves, 2007 verificou que líquidos iônicos com cadeia alquílica curta no ânion podem sofrer decomposição, como por exemplo, o formiato de 2 – hidroxietilamônio, que pode formar N-metil-N-propilformamide ou o formiato de 2-(metilamino)etil em cerca de 2 meses desde sua síntese. Os experimentos referentes a utilização deste líquido iônico foram realizados em um intervalo de tempo menor e aparentemente através do controle da coloração e propriedades como densidade e velocidade do som, ele manteve a mesma característica apresentada ao ser produzido.

A partir dos dados de composição mássica obtidos a cada nova extração, pode – se confirmar uma uniformidade nas três extrações seguidas efetuadas para cada líquido iônico. A análise ideal do processo seria uma avaliação das extrações até uma variação brusca da composição de uma das fases ou mesmo até uma mudança expressiva da densidade do líquido iônico a cada novo processo de extração. Vale ressaltar que na construção das linhas de amarração a célula de equilíbrio deve ser totalmente preenchida para que não haja formação de uma fase vapor, no entanto durante o processo de secagem, mudança de vidraria houve perda mássica do solvente então seria inviável, fazer, por exemplo, dez repetições de uma mesma linha de amarração com o mesmo líquido iônico utilizado inicialmente.

CONCLUSÃO

As misturas binárias de 2-HDEAF e 2-HDEAA com água e, 2-HDEAA + 2 – HDEAPr com etanol se mostraram completamente miscíveis. Essas misturas exibiram um comportamento linear com a densidade, nas condições de temperatura estudadas. As misturas binárias de 2-HDEAF e 2-HDEAA com água também apresentaram um comportamento exponencial quando foram relacionadas temperatura e viscosidade. O volume molar em excesso (V^E), para o desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) e a energia livre de ativação em excesso (G^E) apresentaram um comportamento próprio de mistura entre componentes altamente polares não ideais. Com os resultados apresentados para os dados de misturas deixou claro que as interações do tipo ponte de hidrogênio poderiam ser utilizadas para associar os líquidos iônicos com o soluto no qual se desejava extrair em um sistema ternário de extração líquido-líquido, ou seja, preferencialmente solutos polares, ou seja, água, álcool de cadeia curta.

Para os sistemas ternários, verificou-se que devido a característica de alta solubilidade dos líquidos iônicos nos álcoois e sua baixa solubilidade nos hidrocarbonetos pertencentes ao corte da gasolina (pentano, hexano, heptano e octano), os LI's apresentam um alto poder de extração dos solutos e a produção de um diluente mais puro

Os experimentos de reutilização dos líquidos iônicos mostraram que 2 – HEAF e 2- HEAA apresentam uma constância no padrão de seletividade após a recuperação por meio de rotaevaporação. A densidade e a cor do líquido iônico mantiveram-se constante ao longo ao uso de um mesmo líquido iônico 3 vezes.

O modelo termodinâmico NRTL se ajustou bem aos dados experimentais. Uma sugestão para trabalhos futuros compreende a determinação de dados de volume e áreas para

as moléculas dos líquidos iônicos práticos, a fim de se estudar os modelos de coeficiente de atividade UNIFAC e UNIQUAC.

Quando se comparou os dois líquidos iônicos 2- HEAF e 2- HEAA; o 2-HEAF foi capaz de construir uma região heterogênea maior, mas o líquido iônico 2- HEAA apresentou-se mais seletivo, visto que o cálculo da seletividade considera o comportamento da inclinação das linhas de amarração dos sistemas em questão.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ – ALVAREZ, V. H. **Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos**, 2010, Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 43, p. 997-1010, 2011.

ANOUTI, M.; CAILLON-CARAVANIER, M.; DRIDI, Y.; JACQUEMIN, J.; HARDACRE, C.; LEMORDANT, D. Liquid densities, heat capacities, refractive index and excess quantities for {protic ionic liquids + water} binary system. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 41, p. 799-808, 2009.

BICAK, N.; A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. **J. Mol. Liq.**, v. 116, p. 15-18, 2005.

BRANDT, A.; HALLETT J.; LEAK, D. J.; MURPHY, R. J.; WELTON, T. The effect of the ionic liquid anion in the pretreatment of pine wood chips. **Green Chem.**, v. 12, p. 672-679, 2010.

BROWN, T.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: a ciência central**. 9. ed. Prentice-Hall, 2005.

CORDERIA, S.; GONZALEZA, B.; CALVARB, N.; GOMEZA E. Ionic liquids as solvents to separate the azeotropic mixture hexane/ethanol. **Fluid Phase Equilib.**, v. 337, p. 11-17, 2013.

CHAFER, A.; TORRE, J. DE LA T.; CUMPLIDO, M. P.; MONTON, J. B. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria at different temperatures in water + 1-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide or 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ternary systems. **Fluid Phase Equilib.**, v.429, p. 76-83, 2016.

CHUM, H. L.; KOCH, V. R.; MILLER, L. L.; OSTERYOUNG, R. A. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 97, p. 3264–3265, 1975.

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

DILASARIA, B.; JUNGA, Y.; KWON, K. Comparative study of corrosion behavior of metals in protic and aprotic ionic liquids. **Electrochem. Commun.**, v. 73, p. 20 -23, 2016.

DOMAŃSKA, U.; KARPIŃSKA, M.; WLAZŁO, M. Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, or dicyanamide-based ionic liquids in the liquid–liquid extraction of hex-1-ene from hexane and cyclohexene from cyclohexane. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 106, p. 375-384, 2017.

DUBEY, G. P.; SHARMA, M.; DUBEY, N. Study of densities, viscosities, and speeds of sound of binary liquid mixtures of butan-1-ol with n-alkanes (C₆, C₈, and C₁₀) at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 40, p. 309-320, 2008.

DUKHANDE, V. A.; CHOKSI, T. S.; SABNIS, S. U.; PATWARDHAN, A. W.; PATWARDHAN, A. V. Separation of toluene from n-heptane using monocationic and dicationic ionic liquids. **Fluid Phase Equilib.**, v. 342, p. 75–81, 2013.

FU, H.; YANG, S.-T.; XIU, Z. Phase separation in a salting-out extraction system of ethanol–ammonium sulfate. **Sep. Purif. Technol.**, v. 148, p. 32-37, 2015.

GADILOHAR, B. L.; SHANKARLING, G. S.; Choline based ionic liquids and their applications in organic transformation. **J. Mol. Liq.**, v. 227, p. 234–261, 2017.

GHANDI, K. A review of ionic liquids, their limits and applications. **Green Sustainable Chem.**, v. 4, p. 44-53, 2003.

KIM, Y. J., SIMMROCK, K. H. AZEOPERT: AN EXPERT SYSTEM FOR THE PREDICTION OF AZEOTROPE FORMATION-I, BINARY AZEOTROPES, **Computers Chem. Eng.**, v. 21, p. 93-111, 1997.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Introdução Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: Edição LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007.

KUMAR, S. P. J.; KUMAR, G. V.; DASH, A.; SCHOLZ, P.; BANERJEE, R. Sustainable green solvents and techniques for lipid extraction from microalgae: A review. **Algal Res.** v. 21, p. 138-147, 2017.

KURNIA, K. A.; TAIB, M. M.; MUTALIB, M. A.; MURUGESAN, T. Densities, refractive indices and excess molar volumes for binary mixtures of protic ionic liquids with methanol at t=293.15 to 313.15 K. **J. Mol. Liq.**, v. 159, p. 211-219, 2011.

LANDRIGAN, P. J. The worldwide problem of lead in petrol, **Bull World Health Organ.**, v. 80, p. 768, 2002.

LAROCHE, L.; BEKIARIS, N.; ANDERSEN, H. W.; MORARIS, M. Homogeneous Azeotropic Distillation: Comparing Entrainers. **J. Chem. Eng.**, v. 69, p. 1302–1319, 1991.

LOSETTY, V.; SIVAPRAGASAM, M. Recent Advances and Thermophysical Properties of Acetate-based Protic Ionic Liquids. **Chem. Sci.**, v. 7, p.1-7, 2016.

LOWRY, T.H. E RICHARDSON, K. S. **Mechanism and Theory in Organic Chemistry**. 3. ed. Harper & Row, 1987.

IGLESIAS, M.; TORRES, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; SALVATIERRA, D. Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: {2-Hydroxy ethylammoniumformate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents}, **J. Chem. Thermodyn.**, v. 40, p. 119-133, 2008.

MADURO, R. M. **Equilíbrio líquido – líquido em sistemas Nicotina+ Água + Extratante**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MEHRKESH, A.; KARUNANITHI, A. T. New quantum chemistry-based descriptors for better prediction of melting point and viscosity of ionic liquids. **Fluid Phase Equilib.**, v. 427, p. 498–503, 2016.

MESQUITA, F. M. R., SANTIAGO-AGUIAR, R. S., SANT'ANA, H. B. Measurement of Phase Equilibria Data for the Extraction of Toluene from Alkane Using Different Solvents, **Fluid Phase Equilib.**, v. 404, p. 49-54, 2015.

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

OLIVEIRA, M. V. S.; VIDAL, B. T.; MELO, C. M.; MIRANDA, R. C. M.; SOARES, C. M. F.; COUTINHO, J. A. P.; VENTURA, S. P. M.; MATTEDI, S.; LIMA, A. S. (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. **Chemosphere**, v. 147, p. 460 – 466, 2016.

PENTTILÄ, A.; PETRI, UK.; SALMINEN, J. S.; VILLE A. A comprehensive thermodynamic study of heat stable acetic acid salt of monoethanolamine. **International J. Greenhouse Gas Control.**, v. 22, p. 313-324, 2014.

PEREIRA, M. A. P. **Equilíbrio Líquido-Líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com alcoóis secundário e terciário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

PEREIRO, A. B.; ARAÚJO, J. M. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; MARRUCHO, I. M.; REBELO, L. P. N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 46, p. 2–28, 2012.

PEREIRO, A. B.; DEIVEA, F. J.; ESPERANC, J. M. S. S.; RODRIGUEZ, A. Alkylsulfate-based ionic liquids to separate azeotropic mixtures. **Fluid Phase Equilib.**, v. 291, p. 13-17, 2010.

PEREIRO, A. B.; RODRIGUEZ, A. Effective extraction in packed column of ethanol from the azeotropic mixture ethanol + hexane with an ionic liquid as solvent. **Chem. Eng. J.**, v. 153, p. 80-85, 2009.

PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ E.; CRUÑAS, R.; GARAU, M. A.; ARNING, J.; BOTTIN-WEBERB, U.; STOLTE, S. (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. **Fluid Phase Equilib.**, v. 427, p. 498–503, 2013.

PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ E.; CRUÑANAS, R.; GARAU, M. A. A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids. **Chemosphere**, v. 108, p. 418–425, 2014.

PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ E.; CRUÑANAS, R.; GARAU, M. A. Quantitative structure–activity relationship (QSAR) prediction of (eco)toxicity of short aliphatic protic ionic liquids **Ecotoxicol. Envir. Saf.**, v.115, p. 257–262, 2015.

PUCCI, A. Phase equilibria of alkanol/alkane mixtures in new oil and gas process development. **Pure & Appl. Chem.**, v. 61, p. 1363-1372, 1989.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. New Jersey: Prentice-Hall, 1986.

RAO, P. V.; KRISHNAB, T. S.; SANKARC, M. G.; RAVINDHRANATHD, K. Excess molar volumes, speeds of sound and viscosities for binary mixtures of 3-chloroaniline with selected di- and tri-chloro substituted benzene at various temperatures: Comparison with Prigogine–Flory–Patterson theory. **J. Mol. Liq.**, v. 222, p. 873-882, 2016.

REDLICH, O.; KISTER, A, T, Thermodynamics of non-electrolyte solutions, x-y-t relations in a binary system. **Ind. Eng. Chem.**, v. 40, p. 341-345, 1948.

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

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

SANDLER, S. I. **Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations**. New York: M, Dekker, 1999.

SANTOS, D.; LOURENÇO, E.; SANTOS,M.; SANTOS, J.P.; FRANCESCHI, E.; BARISON, A.; MATTEDI, S. Properties of aqueous solutions of ammonium-based ionic liquids and thermodynamic modelling using Flory theory. **J. Mol. Liq.**, v. 229, p. 508-513, 2017.

SHARMA, G.; GARDAS, R. L.; CORONAS, A.; VENKATARATHNAM, G. Effect of anion chain length on physicochemical properties of N,N-dimethylethanolammonium based protic ionic liquids. **Fluid Phase Equilib.**, v. 15, p. 1–7, 2016

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. New York: McGraw-Hill, 1996.

STRAGEVITCH, L.; d’AVILA, S. G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 14, p. 41-52, 1997.

TIMOSHENKOA, A. V.; ANOKHINAA, E. A.; MORGUNOV, A. V.; RUDAKOVA, D. G. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 104, p. 139- 155. 2015.

TREYBAL, R. E. Mass-Transfer operations, 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, c1980, 784 p.

VEGA, M. R. O.; KUNST, S. R.; DA SILVA, J. A. T.; MATTEDI, S.; DE FRAGA MALFATTI, C. Influence of anion chain length of protic ionic liquids on the corrosion resistance of API X70 steel. **Corros. Eng. Sci. Techn.**, v. 50, p. 547-558, 2015.

WALDEN P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. **Bull. Acad. Imper. Sci.**, v. 8, p. 405–422, 1914.

WESTERHOLT, A. LIEBERT, V.; GMEHLING, J. Influence of ionic liquids on the separation factor of three standard separation problems. **Fluid Phase Equilib.**, v. 280, p. 56-60, 2009.

WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. **Inorg. Chem.**, v. 237, p. 1263–1264, 1982.

XU, X.; WEN, G.; RI, W.; LIU, W.; WANG, Y. Liquid-liquid equilibrium measurements and correlation for phase behaviors of alcohols + heptane + ILs ternary systems. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 106, p. 156-159, 2017.

ZHAO, L.; LYU, X.; WANG, W.; SHAN, J.; QIU T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. **Computers & Chemical Eng.**, v. 100, p. 27- 37, 2017.

APÊNDICE A - Tabelas

Tabela a1- Dados de densidade (ρ) para componentes puros (2-HDEAA, 2-HDEAPr e etanol) e suas respectivas misturas em um range de temperatura (293,15 a 323,15) K e a pressão atmosférica

	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)			
	T / K			
	293,15	303,15	313,15	323,15
<i>2-HDEAA</i> (x_2) + <i>etanol</i> (x_1)				
2-HDEAA	1,178097	1,171782	1,165327	1,158944
0,11319	1,162595	1,156078	1,149482	1,142958
0,38875	1,108463	1,101718	1,094876	1,087948
0,56705	1,054281	1,044921	1,037521	1,029711
0,84905	0,917245	0,909272	0,901179	0,892966
0,88137	0,881954	0,876800	0,865472	0,857005
0,93460	0,851611	0,843260	0,834771	0,826100
Etanol	0,789660	0,781050	0,772320	0,763390
<i>2-HDEAPr</i> (x_2) + <i>etanol</i> (x_1)				
2-HDEAPr	1,142790	1,136140	1,129560	1,122850
0,34867	1,090100	1,082610	1,075390	1,068290
0,62019	1,020010	1,012570	1,005060	0,997470
0,72024	0,980540	0,972840	0,964730	0,956200
0,93953	0,847270	0,838850	0,830280	0,821540
0,96978	0,820490	0,811940	0,803250	0,794340
Etanol	0,789660	0,781050	0,772320	0,763390

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela a2- Volume molar em excesso (V^E) de misturas binárias em diferentes temperaturas (293,15 a 343,15) K e a pressão atmosférica

<i>X</i>	Volume Molar em Excesso ($\text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$)					
	<i>T/K</i>					
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
<i>2-HDEAF</i> (x_2) + <i>água</i> (x_1)						
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2013	-0,1357	-0,1183	-0,1301	-0,1355	-0,1354	-0,1731
0,2622	-0,2570	-0,2463	-0,2561	-0,2525	-0,2531	-0,2796
0,4068	-0,4003	-0,3905	-0,3735	-0,3677	-0,2983	-0,4022
0,4845	-0,5417	-0,5409	-0,5172	-0,5234	-0,5187	-0,5618
0,6815	-0,6363	-0,6125	-0,6039	-0,6072	-0,5947	-0,6445
0,7816	-0,6213	-0,5984	-0,5808	-0,5679	-0,5641	-0,6410
0,8484	-0,5247	-0,5046	-0,4922	-0,4859	-0,4781	-0,5570
0,9250	-0,3590	-0,3412	-0,3311	-0,3142	-0,3148	-0,4041
0,9708	-0,1622	-0,1498	-0,1450	-0,1407	-0,1420	-0,2326
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<i>2-HDEAA</i> (x_2) + <i>água</i> (x_1)						
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1586	-0,4558	-0,4505	-0,4474	-0,4560	-0,4673	-0,4955
0,2897	-0,6450	-0,6332	-0,6165	-0,6380	-0,6462	-0,6849
0,4528	-0,9295	-0,9030	-0,8973	-0,9168	-0,9515	-0,9892
0,5293	-0,9209	-0,8966	-0,9058	-0,9384	-0,9604	-0,9981
0,6932	-1,1226	-1,1135	-1,1098	-1,1250	-1,1373	-1,2030
0,8573	-0,9284	-0,9134	-0,9017	-0,9014	-0,9152	-0,9971
0,9194	-0,6547	-0,6391	-0,6318	-0,6325	-0,6381	-0,7253
0,9549	-0,4078	-0,3974	-0,3965	-0,3944	-0,4015	-0,4915
0,9874	-0,0801	-0,0824	-0,0856	-0,0807	-0,0843	-0,1806
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela a3- Volume molar em excesso (V^E) de misturas binárias ((2-HDEAF ou 2-HDEAA) + etanol) em diferentes temperaturas (293,15 a 323,15) K e a pressão atmosférica

Volume em Excesso (cm^3/g)				
<i>T/K</i>				
<i>X</i>	293,15	303,15	313,15	323,15
<i>2-HDEAA (x_2) + etanol (x_1)</i>				
0	0	0	0	0
0,03441	-0,00305	-0,00795	-0,01301	-0,01809
0,15080	-0,00964	-0,01563	-0,02183	-0,02813
0,26777	-0,01212	-0,01921	-0,02654	-0,03406
0,61097	-0,01372	-0,02402	-0,03470	-0,04580
0,67475	-0,03280	-0,00762	-0,01893	-0,03068
0,79973	-0,00850	-0,02058	-0,03310	-0,04616
1	0	0	0	0
<i>2-HDEAPr (x_2) + etanol (x_1)</i>				
0	0	0	0	0
0,12110	-0,00509	-0,00494	-0,00500	-0,00530
0,29591	-0,01047	-0,01100	-0,01151	-0,01214
0,39854	-0,01116	-0,01173	-0,01195	-0,01191
0,79995	-0,00783	-0,00817	-0,00847	-0,00883
0,89183	-0,00526	-0,00543	-0,00557	-0,00568
1	0	0	0	0

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela a4- Viscosidade (η) dos componentes puros (2-HDEAF, 2-HDEAA e água) e misturas binárias em diferentes temperaturas (293,15 a 343,15) K e a pressão atmosférica

	Viscosidade (mPa·s)					
	T/K					
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
<i>2-HDEAF</i> (x_2) + <i>água</i> (x_1)						
2-HDEAF	470,90	241,95	135,00	82,246	52,983	35,910
0,2013	329,02	172,48	99,278	61,446	40,386	27,824
0,2622	243,17	131,68	77,499	48,977	32,781	22,959
0,4068	132,61	75,655	46,592	30,628	21,220	15,339
0,4845	112,26	65,084	40,722	27,104	18,984	13,859
0,6815	36,232	23,182	15,798	11,307	8,4182	6,4966
0,7816	16,089	11,045	7,9799	6,0085	4,6822	3,7546
0,8484	8,1903	5,9267	4,4772	3,5061	2,8220	2,3309
0,9250	3,2458	2,4958	1,9919	1,6410	1,3773	1,1756
0,9708	1,6851	1,3419	1,1043	0,9306	0,7984	0,6951
Água	0,9995	0,8187	0,6882	0,5831	0,5035	0,4509
<i>2-HDEAA</i> (x_2) + <i>água</i> (x_1)						
2-HDEAA	5750,3	2248,3	1002,7	491,73	261,21	148,50
0,1586	3625,3	1491,7	686,46	346,13	189,06	110,43
0,2897	2207,9	946,14	452,01	236,33	133,32	80,199
0,4528	1041,8	473,86	239,27	131,77	78,025	49,097
0,5293	658,27	310,75	162,42	92,222	56,182	36,282
0,6932	162,61	87,190	51,050	32,115	21,427	15,001
0,8573	19,253	12,672	8,8359	6,4547	4,8944	3,8302
0,9194	6,3624	4,5843	3,4421	2,6902	2,1670	1,7886
0,9549	3,0274	2,3007	1,8181	1,4837	1,2361	1,0573
0,9874	1,3702	1,0993	0,9188	0,7821	0,6763	0,5876
Água	0,9995	0,8187	0,6882	0,5831	0,5035	0,4509

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela a5 – Desvio de viscosidade ($\Delta\eta$) do sistema binário estudado em diferentes temperaturas (293,15 a 343,15) K e a pressão atmosférica

Desvio de viscosidade (mPa·s)						
X	T/K					
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
<i>2-HDEAF (x₂) + água (x₁)</i>						
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2013	-47,268	-20,919	-8,679	-4,358	-2,030	-0,946
0,2622	-104,541	-47,055	-22,290	-11,860	-6,444	-3,655
0,4068	-130,110	-59,467	-28,904	-15,439	-8,513	-4,862
0,4845	-130,956	-60,029	-29,199	-15,573	-8,571	-4,870
0,6815	-114,438	-54,441	-27,671	-15,287	-8,801	-5,249
0,7816	-87,520	-42,428	-22,037	-12,407	-7,281	-4,439
0,8484	-64,039	-31,444	-16,571	-9,456	-5,637	-3,495
0,9250	-33,008	-16,414	-8,773	-5,069	-3,064	-1,936
0,9708	-13,017	-6,509	-3,501	-2,034	-1,235	-0,790
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<i>2-HDEAA (x₂) + água (x₁)</i>						
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1586	-1212,984	-400,108	-157,338	-67,753	-30,870	-14,668
0,2897	-1876,611	-651,031	-260,458	-113,214	-52,493	-25,557
0,4528	-2105,070	-756,803	-309,831	-137,740	-65,348	-32,599
0,5293	-2049,009	-748,085	-310,091	-139,766	-67,294	-34,134
0,6932	-1602,293	-603,286	-257,270	-119,434	-59,395	-31,234
0,8573	-802,337	-309,079	-135,129	-64,577	-33,231	-18,199
0,9194	-457,763	-177,440	-78,241	-37,829	-19,779	-11,068
0,9549	-257,301	-100,063	-44,358	-21,640	-11,485	-6,5700
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela a6 – Energia de Gibbs de ativação excesso (G^{*E}) de misturas binárias em diferentes temperaturas (293,15 a 343,15) K e a pressão atmosférica

Gibbs molar em excesso (KJ/mol)						
X	T/K					
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
<i>2-HDEAF</i> (x_2) + <i>água</i> (x_1)						
0,0000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,2013	2631,87	2536,60	2473,07	2430,21	2397,31	2343,14
0,2622	2932,41	2857,80	2799,11	2768,03	2746,52	2698,17
0,4430	4470,72	4368,18	4288,50	4247,20	4221,16	4151,94
0,4845	4735,34	4633,39	4560,68	4524,02	4502,27	4434,90
0,6815	5023,11	4949,48	4902,65	4894,23	4893,71	4828,88
0,7816	4451,70	4418,56	4401,90	4424,24	4453,89	4398,70
0,8484	3660,78	3654,81	3658,63	3701,97	3745,11	3696,44
0,9250	2253,15	2261,88	2282,15	2349,65	2404,25	2343,52
0,9708	1067,45	1069,05	1080,72	1127,82	1168,21	1088,09
1,0000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,00000
<i>2-HDEAA</i> (x_2) + <i>água</i> (x_1)						
0,0000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,1586	2643,92	2568,03	2473,56	2394,59	2332,56	2264,37
0,2897	4504,50	4350,99	4197,35	4078,37	3981,68	3869,33
0,4528	6404,53	6163,47	5945,02	5782,33	5652,47	5498,20
0,5293	6993,88	6724,44	6487,94	6312,01	6174,82	6006,96
0,6932	7093,25	6842,81	6636,18	6500,40	6400,74	6247,49
0,8573	5068,54	4960,23	4876,10	4845,27	4827,49	4722,30
0,9194	3412,07	3359,10	3311,50	3320,28	3339,33	3257,09
0,9549	2131,01	2101,46	2085,82	2119,25	2146,18	2081,75
0,9874	630,24	622,90	649,31	701,98	744,21	637,51
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

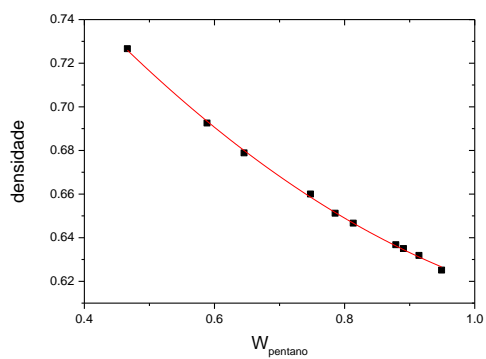
Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE B – Curvas de calibração

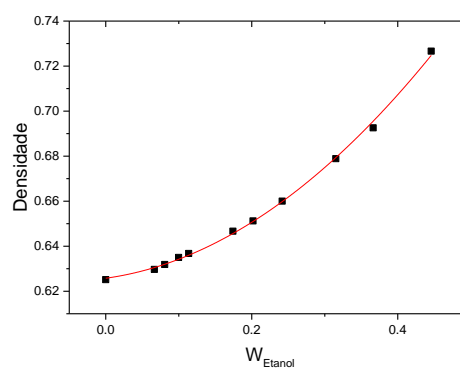
Sistema: Pentano + etanol + 2-HEAF

B1. Fase rica em pentano

a)



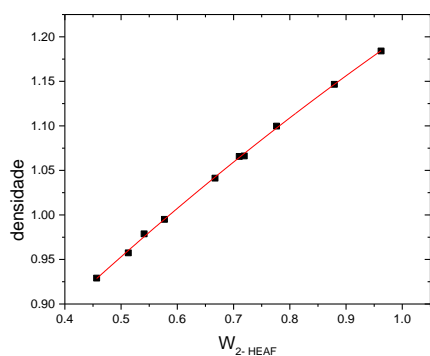
b)



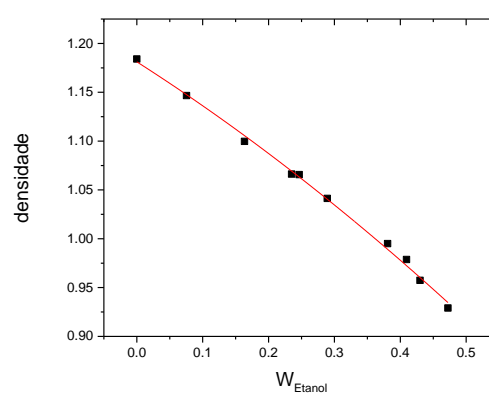
Fonte: Elaborado pela autora.

B2. Fase rica em 2- HEAF

a)



b)

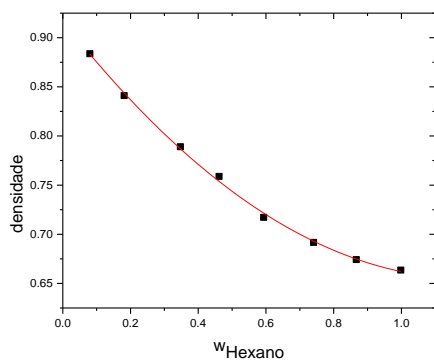


Fonte: Elaborado pela autora.

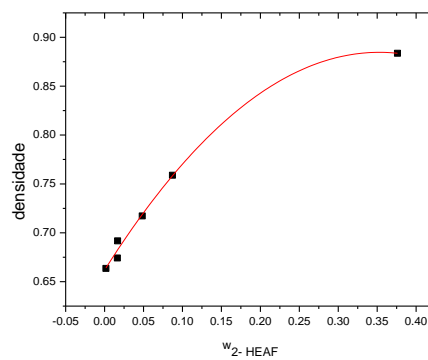
Sistema: Hexano + etanol + 2 – HEAF

B3. Fase rica em hexano

a)



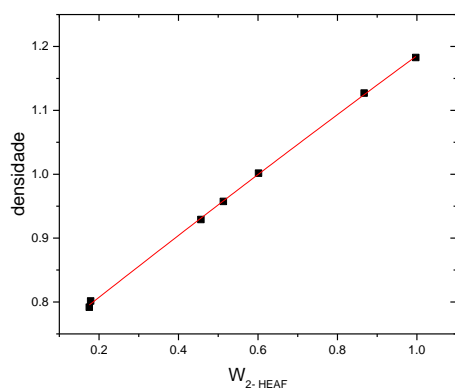
b)



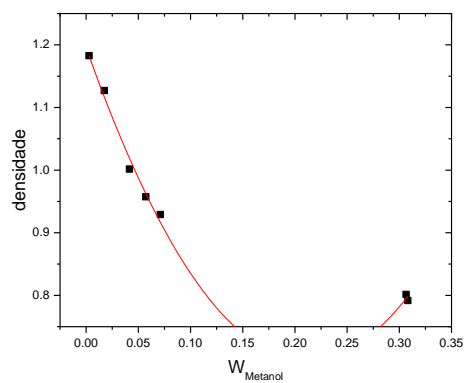
Fonte: Elaborado pela autora.

B4. Fase rica em 2- HEAF

a)



b)

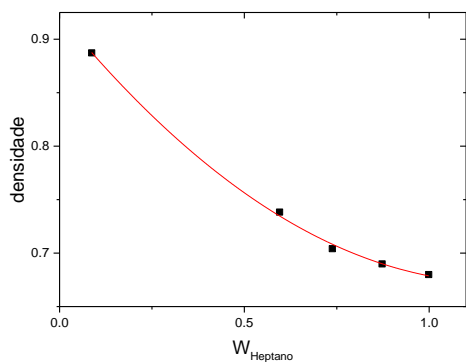


Fonte: Elaborado pela autora.

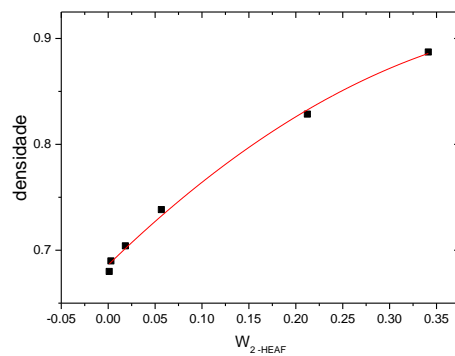
Sistema: Heptano + etanol + 2- HEAF

B5. Fase rica em heptano

a)



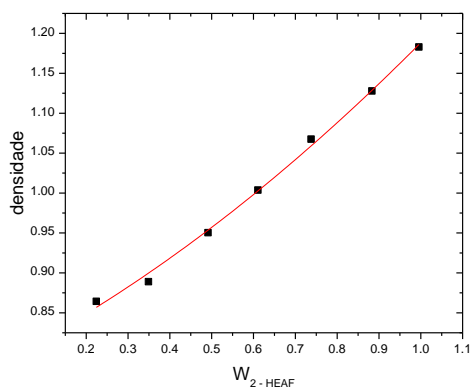
b)



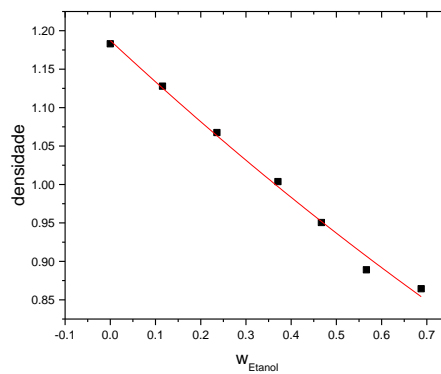
Fonte: Elaborado pela autora.

B6. Fase rica em 2- HEAF

a)



b)

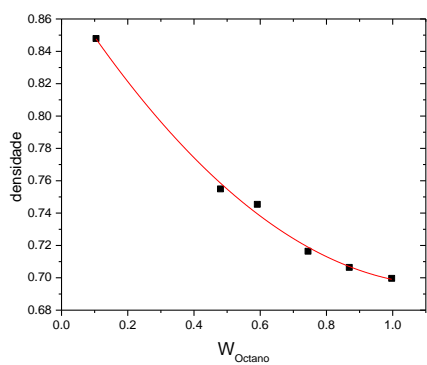


Fonte: Elaborado pela autora.

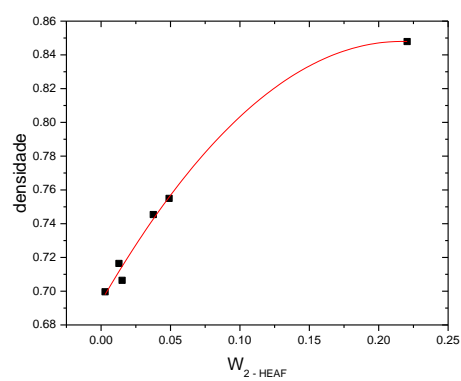
Sistema: Octano + etanol+ 2-HEAF

B7. Fase rica em octano

a)



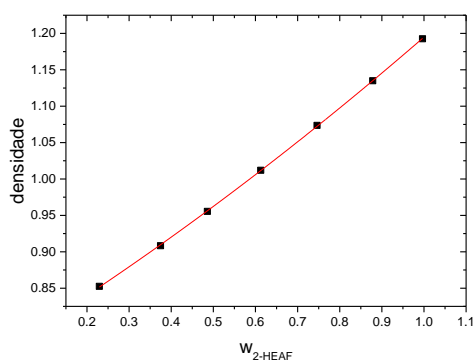
b)



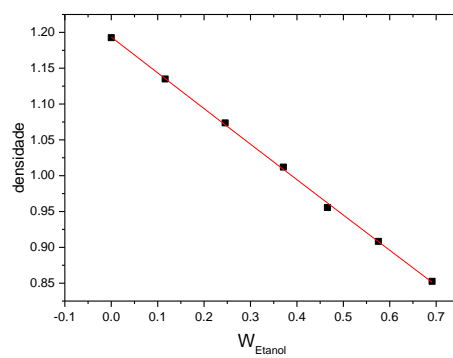
Fonte: Elaborado pela autora.

B8. Fase rica em 2- HEAF

a)



b)

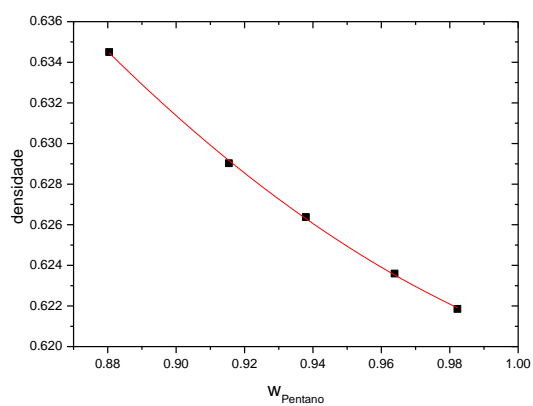


Fonte: Elaborado pela autora.

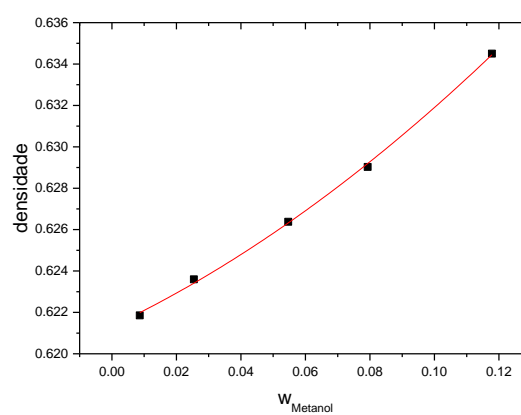
Sistema: Pentano + metanol + 2-HEAF

B9. Fase rica em pentano

a)



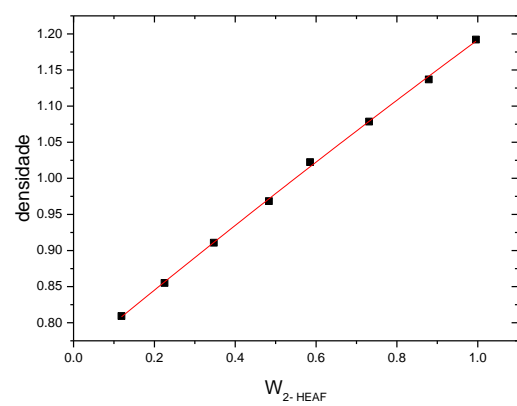
b)



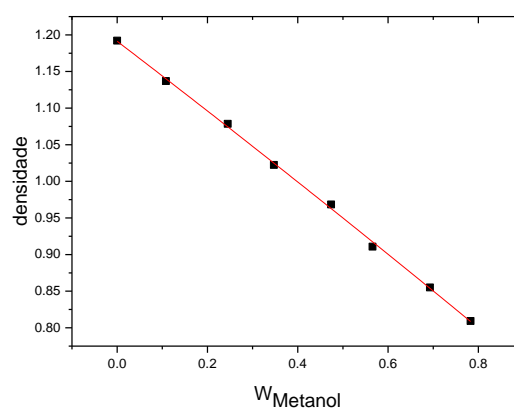
Fonte: Elaborado pela autora.

B10. Fase rica em 2- HEAF

a)



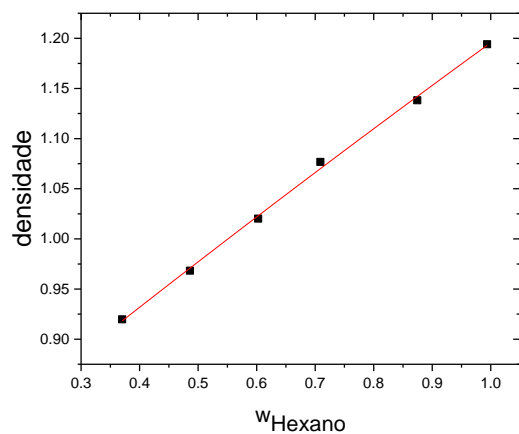
b)



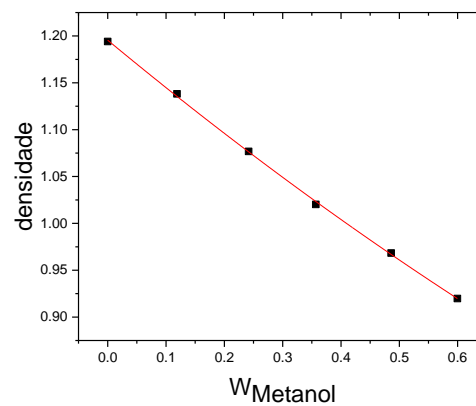
Fonte: Elaborado pela autora.

Sistema: Hexano + metanol + 2-HEAF**B11. Fase rica em hexano**

a)



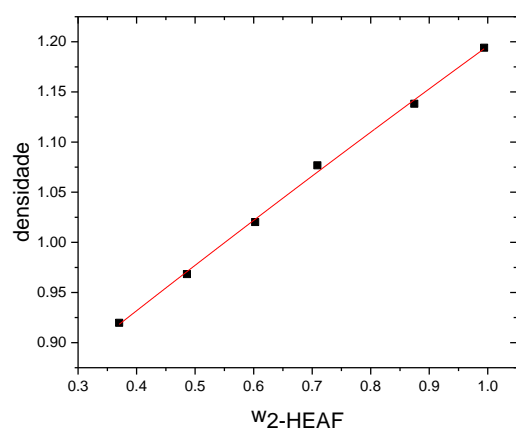
b)



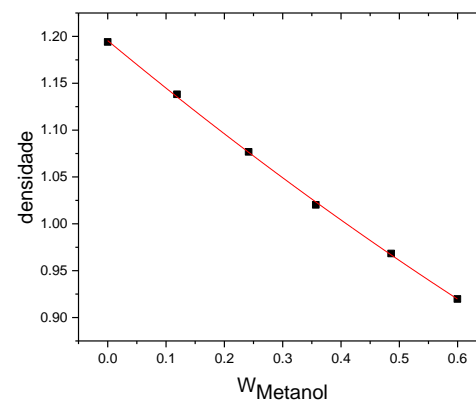
Fonte: Elaborado pela autora.

B12. Fase rica em 2-HEAF

a)



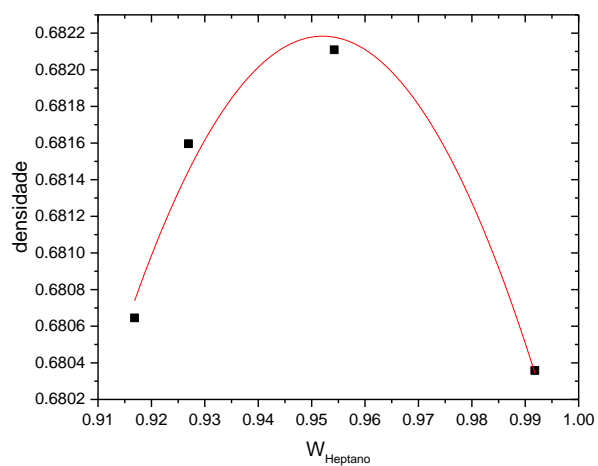
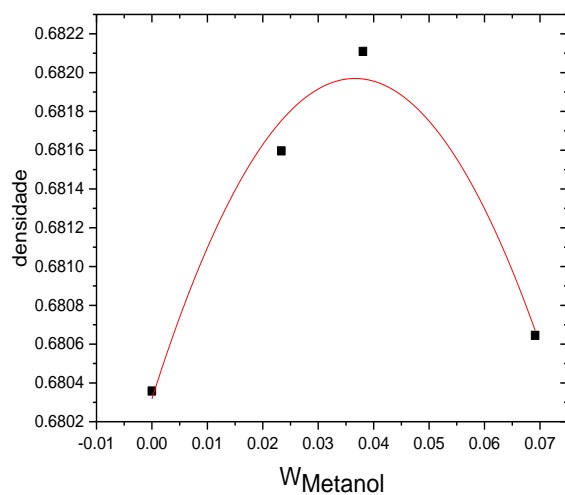
b)



Fonte: Elaborado pela autora.

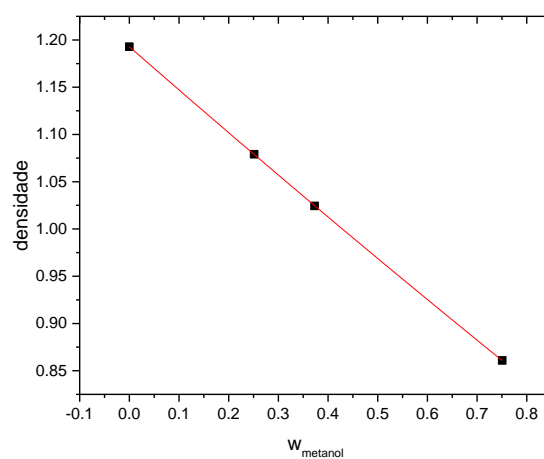
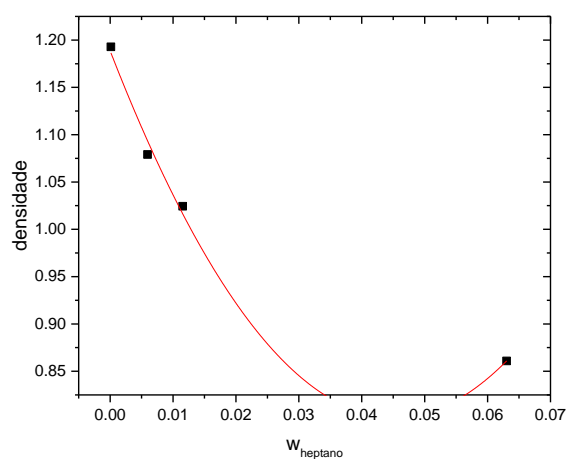
Sistema: Heptano + metanol + 2-HEAF

B13. Fase rica em heptano



Fonte: Elaborado pela autora.

B14. Fase rica em 2-HEAF

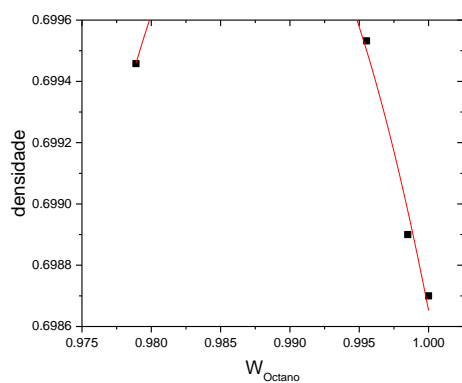


Fonte: Elaborado pela autora.

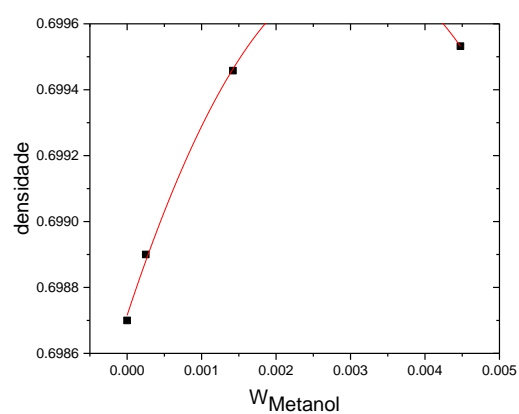
Sistema: Octano + metanol + 2-HEAF

B15. Fase rica em octano

a)



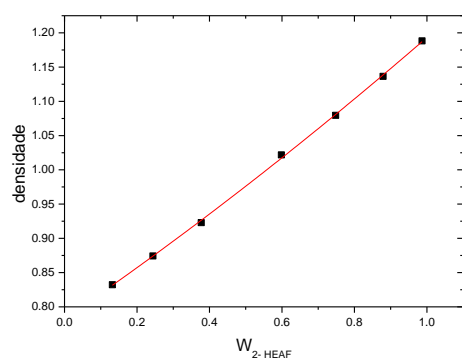
b)



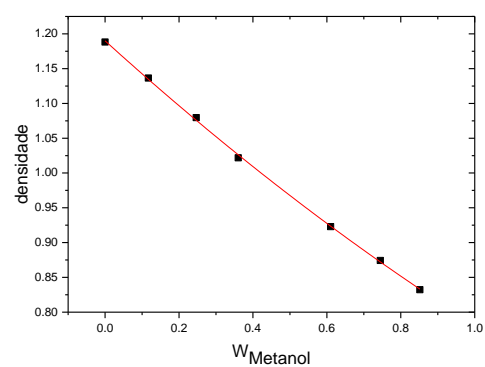
Fonte: Elaborado pela autora

B16. Fase rica em 2- HEAF

a)



b)

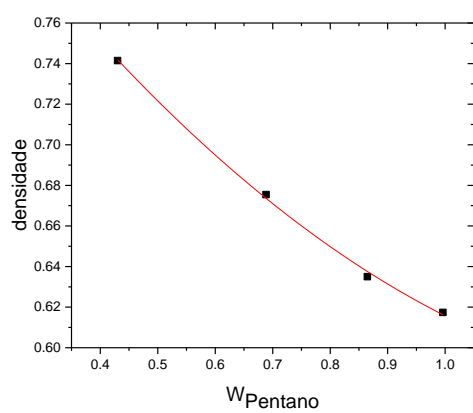


Fonte: Elaborado pela autora

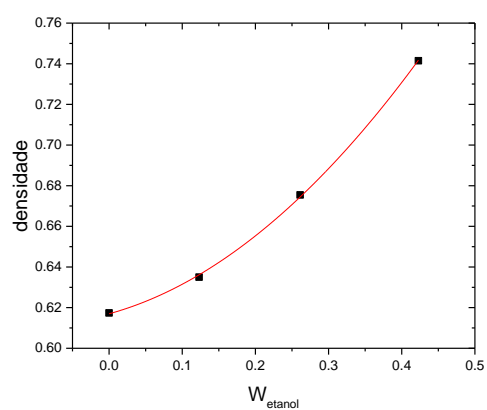
Sistema: Pentano + etanol + 2-HEAA

B17. Fase rica em pentano

a)



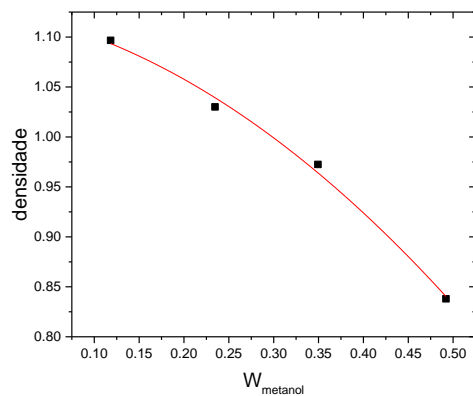
b)



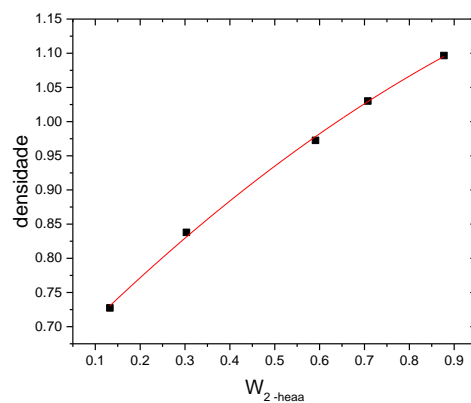
Fonte: Elaborado pelo autor

B18. Fase rica em 2- HEAA

a)



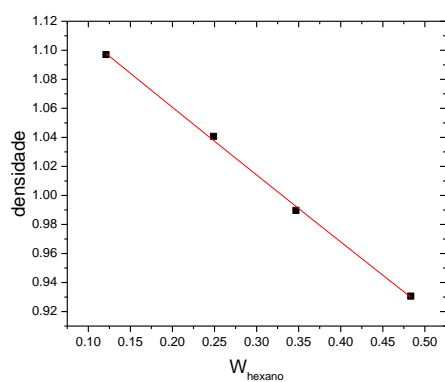
b)



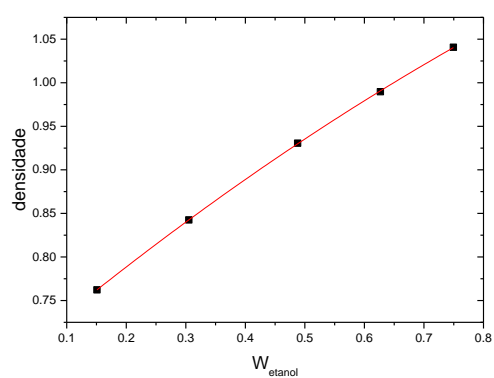
Fonte: Elaborado pela autora

Sistema: Hexano + etanol + 2-HEAA**B19. Fase rica em hexano**

a)



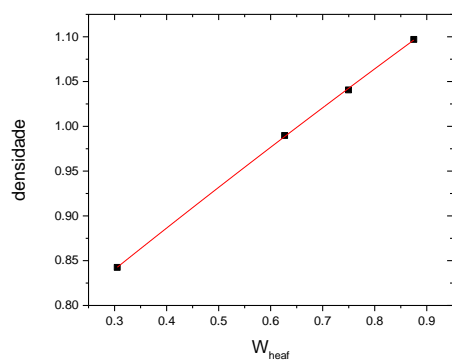
b)



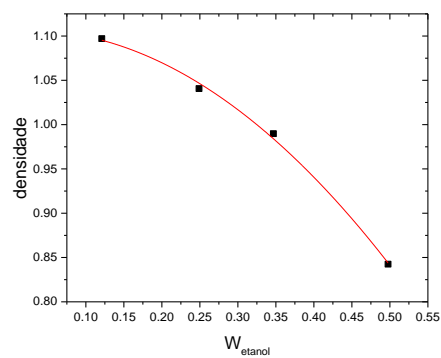
Fonte: Elaborado pela autora

B20. Fase rica em 2 – HEAA

a)



b)

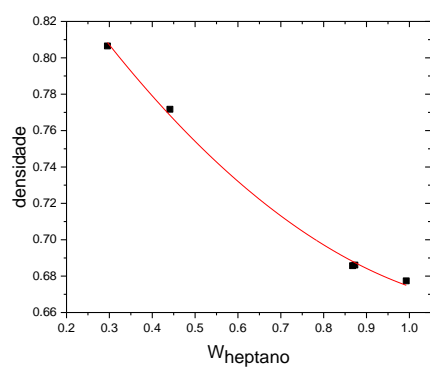


Fonte: Elaborado pela autora

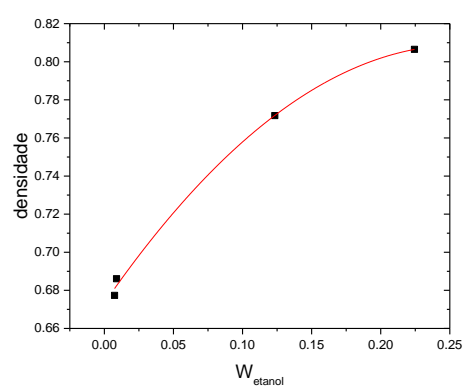
Sistema: Heptano + etanol + 2-HEAA

B21. Fase rica em heptano

a)



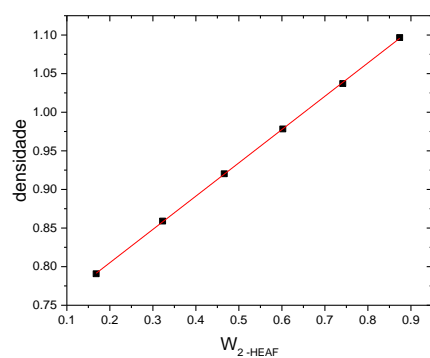
b)



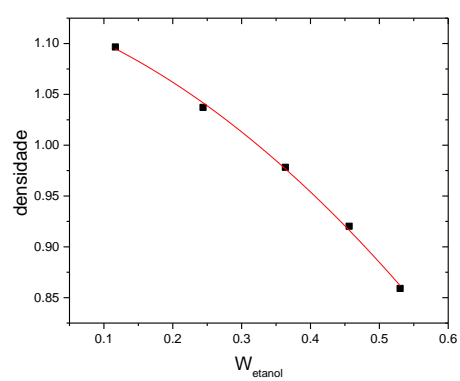
Fonte: Elaborado pela autora

B22. Fase rica em 2- HEAA

a)



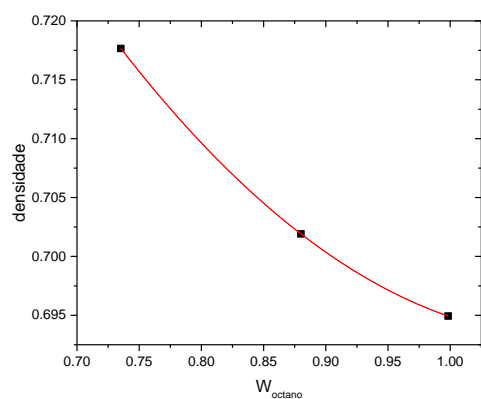
b)



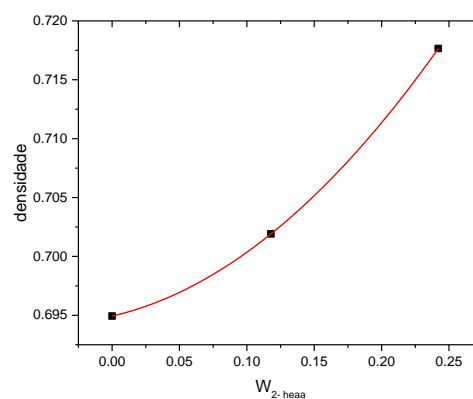
Fonte: Elaborado pela autora

Sistema: Octano + etanol + 2-HEAA**B23. Fase rica em octano**

a)



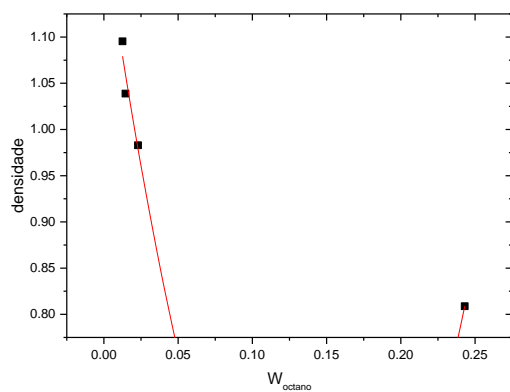
b)



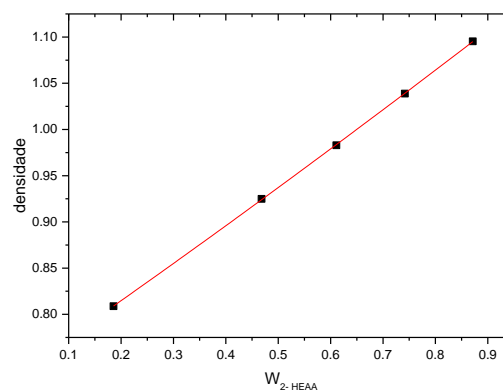
Fonte: Elaborado pela autora

B24. Fase rica em 2- HEAA

a)



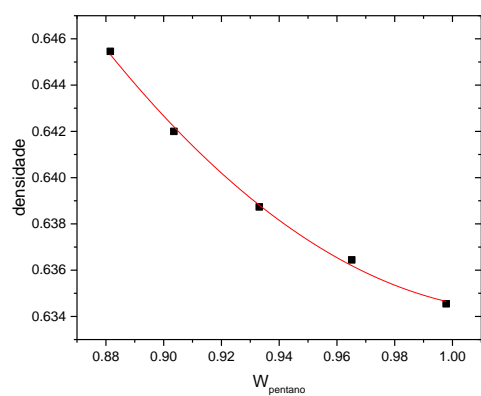
b)



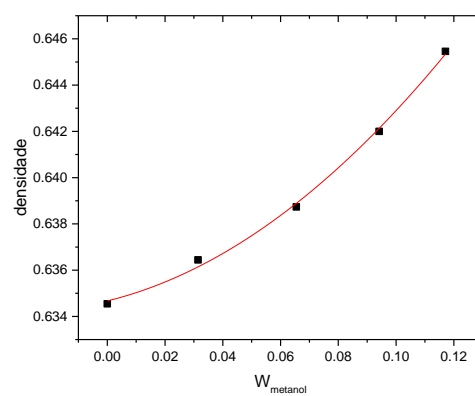
Fonte: Elaborado pela autora

Sistema: Pentano + metanol + 2-HEAA**B25. Fase rica em pentano**

a)



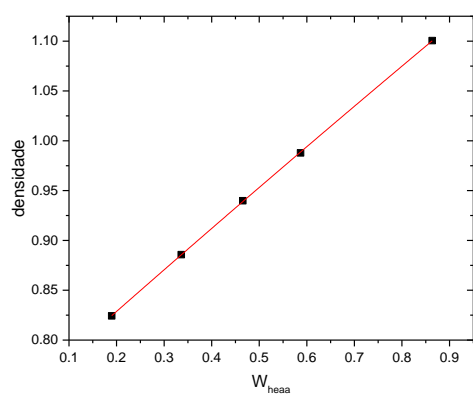
b)



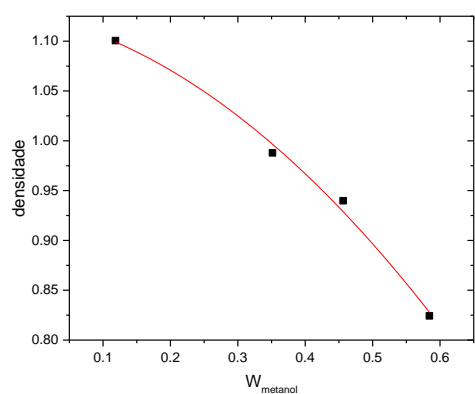
Fonte: Elaborado pela autora

B26. Fase rica em 2- HEAA

a)



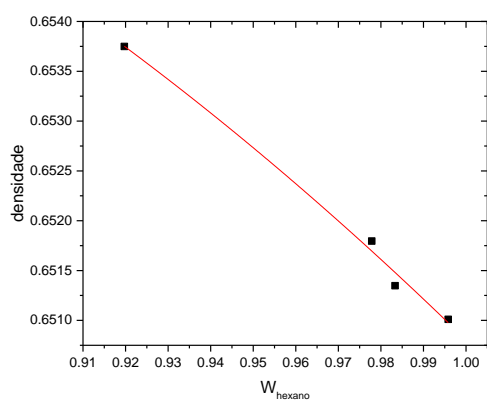
b)



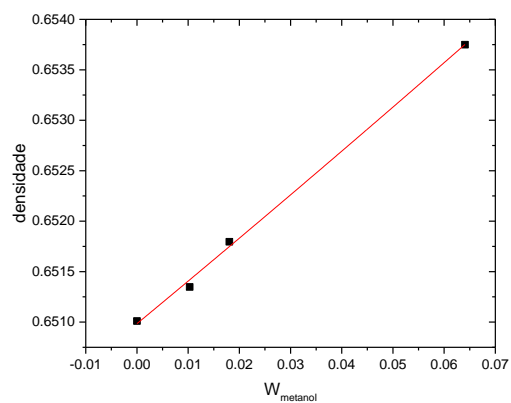
Fonte: Elaborado pela autora

Sistema: Hexano + metanol + 2-HEAA**B27. Fase rica em hexano**

a)



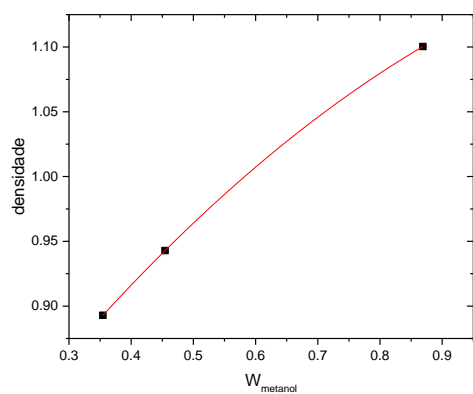
b)



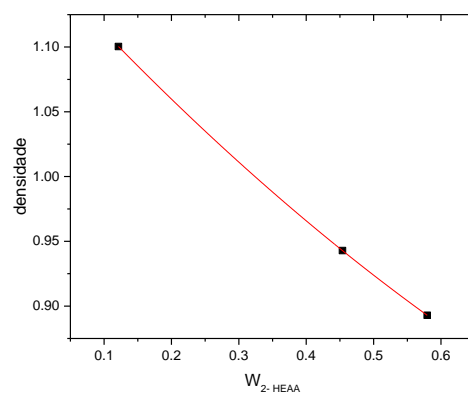
Fonte: Elaborado pela autora

B28. Fase rica em 2- HEAA

a)



b)

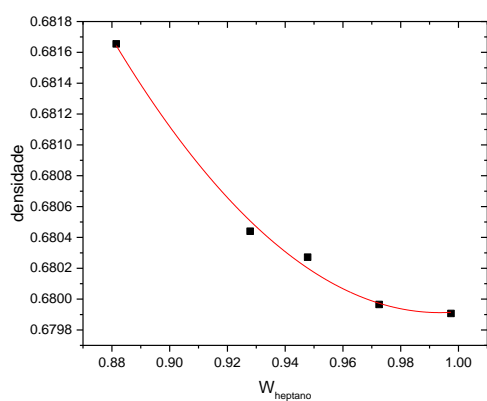


Fonte: Elaborado pela autora

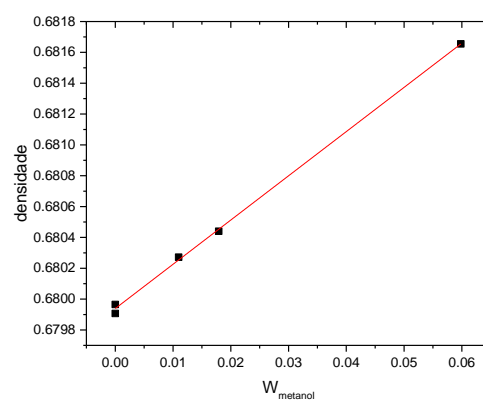
Sistema: Heptano + metanol + 2-HEAA

B29. Fase rica em heptano

a)



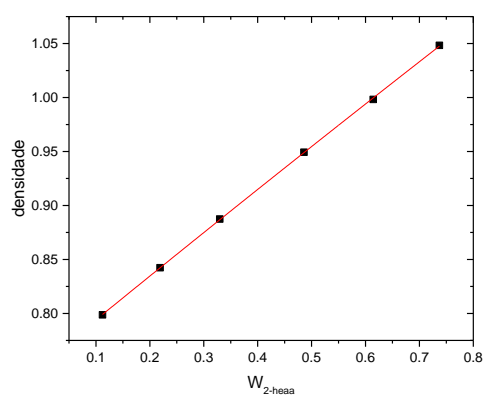
b)



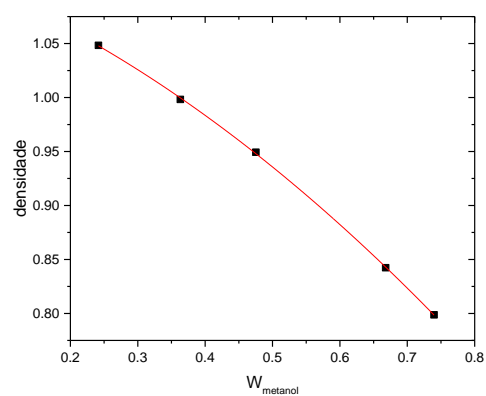
Fonte: Elaborado pela autora

B30. Fase rica em 2- HEAA

a)



b)

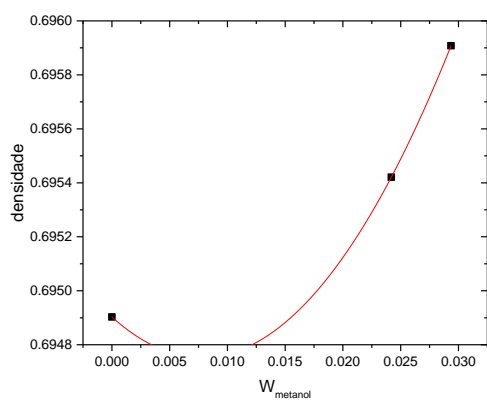


Fonte: Elaborado pela autora

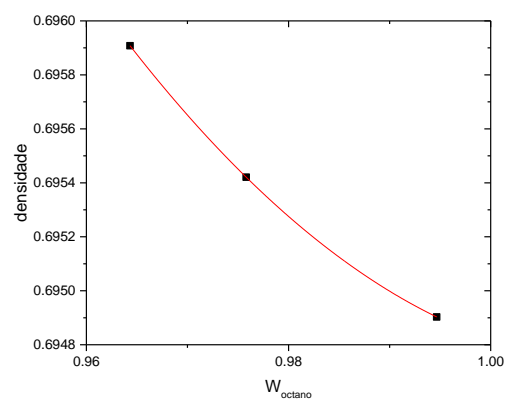
Sistema: Octano + metanol + 2-HEAA

B31. Fase rica em octano

a)



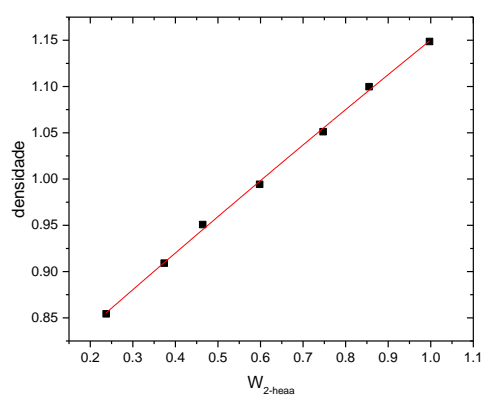
b)



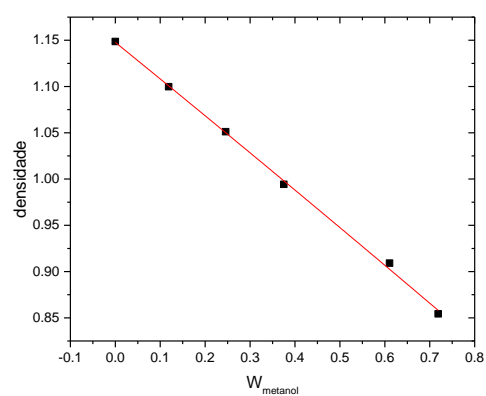
Fonte: Elaborado pela autora

B32. Fase rica em 2- HEAA

a)



b)



Fonte: Elaborado pela autora

APÊNDICE C – Parâmetros de ajuste polinomial das curvas de calibração

C1 Sistema: Alcanos + Etanol + 2 - HEAF

	Fase Alcano		Fase Líquido Iônico	
	Pentano	Etanol	2- HEAF	Etanol
A	0,89552	0,62578	0,64503	1,18118
B	-0,4414	0,04464	0,6757	-0,43077
C	0,1655	0,39798	-0,11969	-0,19302
	Hexano	2- HEAF	2- HEAF	2- HEAF
A	0,91724	0,66188	0,70888	1,19551
B	-0,43872	1,26275	0,49591	-4,71302
C	0,18352	-1,78935	-0,01915	11,11301
	Heptano	2- HEAF	2- HEAF	Etanol
A	0,92297	0,68201	0,78987	1,18716
B	-0,42835	1,21612	0,27001	-0,54496
C	0,18473	-1,180108	0,12851	0,08812
	Octano	Etanol	2- HEAF	Etanol
A	0,87929	0,69391	0,7658	1,19349
B	-0,31733	1,42283	0,35712	-0,50122
C	0,13698	-3,28501	0,072	0,086

Parâmetros de ajuste polinomial das curvas de calibração para os sistemas:

C2 Alcanos + Metanol + 2 - HEAF

	Fase Alcano		Fase Líquido Iônico	
	Pentano	Metanol	2 - HEAF	Metanol
A	1,10726	0,62132	0,75348	1,19135
B	-0,90787	0,07423	0,4634	-0,47167
C	0,42123	0,31566	-0,0251	-0,02216
	Hexano	Metanol	2 - HEAF	Metanol
A	13,64853	0,655568	0,77074	1,19484
B	-26,09618	0,82281	0,39386	0,50113
C	13,10349	-10,5222	0,03173	0,06356
	Heptano	Metanol	Heptano	Metanol
A	-0,37398	0,6803	1,18865	1,19287
B	2,21866	0,0902	-17,11168	-0,4596
C	-1,16518	-1,2307	189,002	0,02289
	Octano	Metanol	2 - HEAF	Metanol
A	-8,18274	0,69872	0,78273	1,18996
B	17,99328	0,68581	0,36299	-0,48063
C	-9,11189	-112,485	0,04749	0,07233

Parâmetros de ajuste polinomial das curvas de calibração para os sistemas:

C3 Alcanos + Etanol + 2 - HEAA

	Fase Alcano		Fase Líquido Iônico	
	Pentano	Etanol	2 - HEAA	Etanol
A	1,15727	0,61538	0,67676	1,12583
B	-1,03954	1,28818	0,55727	-0,17632
C	0,49976	-1,40069	-0,08846	-0,82061
	Hexano	Etanol	2 - HEAA	Etanol
A	0,8362	0,65118	0,69779	1,10626
B	-0,27711	0,08917	0,48496	0,04962
C	0,09191	0,20098	-0,03365	-1,15941
	Heptano	Etanol	2 - HEAA	Etanol
A	0,90928	0,67332	0,71895	1,12911
B	-0,3858	1,04874	0,43082	-0,234
C	0,15085	-2,03E+00	3,57E-04	-0,50946
	Octano	2 - HEAA	Octano	2 - HEAA
A	0,92022	0,694936	1,21057	0,73563
B	-0,41476	0,701913	-10,94868	0,39048
C	0,18942	0,717658	38,24484	2,53E-02

Parâmetros de ajuste polinomial das curvas de calibração para os sistemas:

C4 Alcanos + Metanol + 2 - HEAA

	Fase Alcano		Fase Líquido Iônico	
	Pentano	Metanol	2- HEAA	Metanol
A	1,19461	0,63467	0,74425	1,12598
B	-1,09249	0,03055	0,42557	-0,15384
C	0,53247	0,51727	-0,01533	-0,60999
	Hexano	Metanol	2- HEAA	Metanol
A	0,63079	0,65098	0,67823	1,16713
B	0,08171	0,042	0,688	-0,57016
C	-0,06169	0,01847	-0,23269	0,16731
	Heptano	Metanol	2- HEAA	Metanol
A	0,81617	0,67994	0,75326	1,11949
B	-0,27429	0,0287	0,40956	-0,22937
C	0,13804	-0,00042	-0,01386	-0,27659
	Octano	Metanol	2- HEAA	Metanol
A	1,1993	0,694900	0,75924	1,14777
B	-0,9961	-0,038560	0,40948	-0,39447
C	0,4916	2,479160	-0,01842	-0,01192
