



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

ALINE MARA MAIA BESSA

PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DE BAIXA VISCOSIDADE
EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE COMPONENTES ORGÂNICOS DE
INTERESSE INDUSTRIAL

FORTALEZA

2019

ALINE MARA MAIA BESSA

PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DE BAIXA VISCOSIDADE EM
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE COMPONENTES ORGÂNICOS DE INTERESSE
INDUSTRIAL

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

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto de Batista.
Coorientadora: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar.

FORTALEZA

2019

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)

- B465p Bessa, Aline Mara Maia.
Produção e aplicação de líquidos iônicos de baixa viscosidade em processos de separação de componentes orgânicos de interesse industrial / Aline Mara Maia Bessa. – 2019.
103 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.
Coorientação: Prof. Dr. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar.
1. Líquido iônico. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Aromático. 4. Olefina. 5. Fenol. I. Título.
CDD 660
-

ALINE MARA MAIA BESSA

PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DE BAIXA VISCOSIDADE EM
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE COMPONENTES ORGÂNICOS DE INTERESSE
INDUSTRIAL

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

Aprovada em: 20/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sat'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Lorena Mara Alexandre e Silva
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

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

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Ao meu filho Felipe que veio ao mundo
durante a execução desse trabalho e foi minha
força motriz nos momentos de dificuldade.

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda força a mim concedida, por ter guiado todos os meus passos e por ter colocado pessoas maravilhosas em meu caminho que tanto me auxiliaram na realização desse sonho.

A minha família por todos os momentos compartilhados, sendo eles de dor ou de alegria, por toda confiança na minha capacidade e pelo amor incondicional que tanto me confortou e deu forças para prosseguir. Especialmente ao meu filho Felipe Bessa que alegrou imensamente essa caminhada e mesmo sem entender, me motivou nos momentos difíceis.

Aos professores Dr. Hosiberto de Batista Sant'Ana e Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar primeiramente pela oportunidade de me receberem no GPTA, grupo do qual faço parte a 10 anos e se tornou minha segunda família. Agradeço imensamente pela confiança no meu trabalho, pelo apoio em todos os momentos, pela amizade e por serem profissionais excelentes. Levarei sempre comigo o que aprendi com vocês.

Agradeço ao professor Dr. Filipe Xavier Feitosa e a Dra. Regiane Silva Pinheiro pelo apoio intelectual na realização desse trabalho e pelo apoio moral nos momentos de dificuldade.

Ao professor Dr. Fabiano André Narciso Fernandes pelo apoio intelectual concedido desde o mestrado e pela infraestrutura disponibilizada sempre que necessário.

Aos amigos do GPTA, agradeço pela acolhida, pela amizade sincera, pelo lindo trabalho em equipe realizado para o crescimento de todos e pelas boas risadas, mesmo nos momentos de sofrimento. Agradeço especialmente ao Matheus Sales pela disposição para ajudar em todos os momentos. Você foi fundamental para a conclusão desse trabalho.

Aos amigos do departamento pelos bons momentos compartilhados e especialmente a minha amiga Dayanne Lara pela paciência e apoio na execução desse trabalho.

Aos funcionários do DEQ pela convivência harmoniosa e por toda ajuda prestada ao longo desses anos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio - Código de Financiamento 001.

“A persistência é o menor caminho do êxito.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas a produção e caracterização estrutural de líquidos iônicos (LIs) com baixa viscosidade (6,5 a 27,3 mPa.s a 25 °C) baseados em amidas cíclicas (lactamas) e ácidos carboxílicos, além disso propriedades físicas foram determinadas e a aplicação destes em processos de separação de componentes orgânicos como hidrocarbonetos aromáticos, cíclicos e fenol foi avaliada. LIs com cátions e ânions contendo diferentes tamanhos de cadeias carbônicas foram produzidos por meio de reação de neutralização. As estruturas químicas foram confirmadas por FTIR e ¹H RMN e propriedades físicas como densidade, viscosidade e temperatura de decomposição determinadas. A aplicação dos LIs produzidos como solventes extratores nos sistemas de separação de interesse (aromático/alifático, olefina/parafina, estireno/etilbenzeno e butanol ou fenol/água) foi inicialmente avaliada pela formação de duas fases entre os LIs e os componentes dos sistemas. Tais testes de miscibilidade indicaram que LIs contendo ânions com menores cadeias podem formar duas fases com hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos e, portanto, foram aplicados na separação de aromáticos/alifáticos e olefinas/parafinas enquanto os de maiores cadeias são parcialmente miscíveis em água e foram estudados na remoção de fenol de meio aquoso. Dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) foram determinados para os sistemas heptano + tolueno + LIs e ciclohexano + ciclohexeno + LIs a 25 °C por meio das técnicas de titulação e densimetria. Os LIs apresentaram seletividades maiores do que 1 para os sistemas contendo heptano e tolueno indicando que extração do tolueno é possível, no entanto mostraram-se menos seletivos do que o solvente comercial utilizado para essa extração, o sulfolano. Os dados de ELL foram correlacionados pelo modelo termodinâmico NRTL apresentando desvio global de 0,63. Os LIs foram recuperados e reutilizados por três ciclos com diminuição média de 30 % na seletividade sem mudanças consideráveis na estrutura química dos LIs. Na extração de ciclohexeno a partir de uma mistura com ciclohexano o LI com cátion de menor cadeia carbônica apresentou seletividade maior do que 1 apenas para baixas concentrações de soluto. Assim, a possibilidade de aplicação os LIs baseados em lactamas e ácidos carboxílicos na separação de olefinas e parafinas é limitada pela concentração do soluto. Os LIs avaliados na separação de compostos orgânicos da água como o fenol apresentaram decomposição quando em contato com água impossibilitando o uso destes como solventes extratores em sistemas aquosos.

Palavras-chave: Líquido iônico. Equilíbrio líquido-líquido. Aromático. Olefina. Fenol.

ABSTRACT

In this work the production and characterization of LIs with low viscosity (6.5 to 27.3 mPa.s at 25 ° C) based on cyclic amides (lactams) and carboxylic acids were evaluated, in addition physical properties were determined and the application of these in processes of separation of organic components such as aromatic, cyclic and phenol hydrocarbons was evaluated. The production of the LIs was carried out by means of neutralization reaction varying the sizes of the cations and anions chains. The chemical structures of the ionic liquids produced were confirmed by FTIR and ¹H NMR and given physical properties. LIs miscibility tests on the interest separation systems components (aromatic / aliphatic, olefin / paraffin, styrene / ethylbenzene and butanol or phenol / water) were performed to determine the formation of two phases and consequently the possibility of using LIs as solvents. It was concluded that LIs containing anions with smaller chains formed two phases with aliphatic and cyclic hydrocarbons and were therefore applied in the separation of aromatic / aliphatic and olefins / paraffins while those of larger chains were studied in the removal of phenol from water. Liquid-liquid equilibrium data were determined for heptane + toluene + LIs and cyclohexane + cyclohexene + LIs at 25 ° C by titration and densimetry techniques. The LIs presented selectivities lower than the commercial solvent sulfolane that was used as comparative in this work, however they showed selectivities greater than 1 for the systems containing heptane and toluene indicating that extraction of the toluene is possible. The ELL data were correlated by the NRTL thermodynamic model with an overall deviation of 0.63. The LIs were recovered and reused for three cycles with a mean decrease of 30% in the selectivity without significant changes in the chemical structure of the LIs. In the extraction of cyclohexene from a mixture with cyclohexane the LI with cation of lower carbonic chain showed selectivity greater than 1 only for low concentrations of solute. Thus, the possibility of application of lactam and carboxylic acid-based LIPS on the separation of olefin and paraffin is limited by the concentration of the solute. The LIs with anions of greater carbon chains evaluated in the separation of organic compounds from the water as the phenol, presented decomposition in aqueous medium making it impossible to be used as extraction solvents in aqueous systems.

Keywords: Low viscosity ionic liquid. Liquid-liquid equilibrium. Aromatic. Olefin. Phenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Reação de γ -butirolactama com ácido acético.....	39	39
Figura 2	– Aparato experimental da produção dos LIs.....	39	39
Figura 3	– Aparato experimental para determinação das linhas de amarração contendo células de equilíbrio, banho termostático e agitador magnético.....	42	42
Figura 4	– FTIR da γ -butirolactama, ácido acético e do líquido iônico BTA.....	47	47
Figura 5	– FTIR da γ -butirolactama, ácido butírico e do líquido iônico BTB.....	47	47
Figura 6	– FTIR da γ -butirolactama, ácido hexanóico e do líquido iônico BTH.....	48	48
Figura 7	– FTIR da ϵ -caprolactama, ácido acético e do líquido iônico CPA.....	48	48
Figura 8	– FTIR da ϵ -caprolactama, ácido hexanóico e do líquido iônico CPH.....	49	49
Figura 9	– FTIR da 12-aminododecanolactama, ácido acético e do DTA.....	50	50
Figura 10	– FTIR do OBTA antes e depois da secagem.....	53	53
Figura 11	– Espectros de ^1H RMN em DMSO para o líquido iônico BTA e para a mistura entre γ -butirolactama e ácido acético.....	54	54
Figura 12	– Espectros de ^1H RMN em DMSO para o BTA e γ -butirolactama.....	55	55
Figura 13	– Espectros de ^1H RMN em CDCl_3 para o líquido iônico CPA e para a mistura ϵ -caprolactama + ácido acético.....	56	56
Figura 14	– Curvas de TGA para os LIs BTA, BTB, BTH, CPA e CPH em função da temperatura.....	58	58
Figura 15	– Dados de densidade a) e viscosidade b) para os líquidos iônicos BTA (■), BTB (■), BTH (■), CPA (■) e CPH (■).....	58	58
Figura 16	– Curvas binodais dos sistemas heptano + tolueno + LI (■ BTA, ■ CPA ou ■ BTB) a 25°C	65	65
Figura 17	– Dados de ELL para os sistemas heptano + tolueno + LI (■ BTA ou ■ CPA) a 25°C	67	67
Figura 18	– Seletividades e frações mássicas de tolueno na fase heptano para os sistemas heptano + tolueno + LI (■ BTA ou ■ CPA).....	68	68

Figura 19 – Comparação das linhas de amarração do ■ BTA, ■ CPA e ■ Sulfolano para o sistema heptano + tolueno + solvente a 25 °C.....	70
Figura 20 – Tie-lines experimentais (■) e calculadas pelo modelo NRTL (■) para os sistemas heptano + tolueno + BTA ou CPA.....	72
Figura 21 – Seletividades e espectros de FTIR do LI nos testes de reuso do BTA na extração de tolueno.....	73
Figura 22 – Seletividades e espectros de FTIR do LI nos testes de reuso do BTA na extração de tolueno.....	73
Figura 23 – Curvas binodais dos sistemas ciclohexano + ciclohexeno + LI (■ BTA ou ■ CPA) a 25 °C.....	75
Figura 24 – Dados de ELL para os sistemas ciclohexano + ciclohexeno + LI (■ BTA ou ■ CPA) a 25 °C.....	75
Figura 25 – Curva de calibração da fase aquosa para o sistema Água + Fenol + BTH a 25 °C.....	79
Figura 26 – Curva de calibração da fase líquido iônico para o sistema Água + Fenol + BTH.....	79
Figura 27 – Ponto de composição global para o sistema água + fenol + BTH.....	80
Figura 28 – Comparação dos espectros da fase rica em água, água pura e mistura binária BTH + água a 25 °C.....	81
Figura 29 – Comparação dos espectros da fase rica em LI com o BTH puro.....	82
Figura 30 – Curva binodal para o sistema água + fenol + BTH a 25 °C.....	83
Figura 31 – Espectros de FTIR dos produtos das extrações 1 e 2 e da γ -butirolactama pura	84
Figura 32 – Comparação dos espectros em diferentes tempos para a fase rica em água da mistura binária água + BTH a 25 °C.....	85
Figura 33 – Comparação entre os espectros de ^1H RMN em CDCl_3 para o líquido iônico CPH logo após a produção e após 3 meses.....	86
Figura 34 – Possíveis formas do cátion baseado em ϵ -caprolactama obtidos por otimização molecular.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas de ELL contendo aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos.....	32
Tabela 2 – Sistemas de ELL contendo olefinas, parafinas e líquidos iônicos.....	35
Tabela 3 – Sistemas de ELL contendo olefinas, parafinas e líquidos iônicos.....	36
Tabela 4 – Reagentes utilizados neste trabalho.....	38
Tabela 5 – Estruturas dos cátions e ânions dos líquidos iônicos, assim como seus respectivos nomes, abreviações e teor de água.....	45
Tabela 6 – T_{onset} e $T_{onset(5\%)}$ para os LIs BTA, BTB, BTH, CPA e CPH.....	55
Tabela 7 – Dados de densidade (ρ) e viscosidade (η) para os LIs BTA, BTB, BTH, CPA e CPH.....	57
Tabela 8 – Dados de miscibilidade dos solventes BTA, BTB, BTH, CPA, CPH nos componentes envolvidos nos sistemas de separação estudados.....	60
Tabela 9 – Curva binodal dos sistemas heptano (w_1) + tolueno (w_2) + líquido iônico BTA (w_3) a 25 °C.....	63
Tabela 10 – Curva binodal dos sistemas heptano (w_1) + tolueno (w_2) + líquido iônico BTB (w_3) a 25 °C.....	64
Tabela 11 – Curva binodal dos sistemas heptano (w_1) + tolueno (w_2) + líquido iônico BTH (w_3) a 25 °C.....	64
Tabela 12 – Dados de ELL para os sistemas heptano (1) + tolueno (2) + BTA ou CPA (3) coeficientes de distribuição (k_2) e seletividades (β) a 25 °C.....	66
Tabela 13 – LIs avaliados na separação de tolueno e heptano, seletividades máximas obtidas e temperaturas analisadas.....	71
Tabela 14 – Parâmetros de interação binárias do modelo NRTL para os sistemas contendo aromático + alifático + LIs a 25 °C.....	72
Tabela 15 – Desvio médio quadrático para sistemas contendo aromático + alifático + LIs a 25 °C.....	72

Tabela 16 – Curva binodal dos sistemas ciclohexano (w_1) + ciclohexeno (w_2) + líquido iônico CPA (w_3) a 25 °C.....	74
Tabela 17 – Dados de ELL para os sistemas Ciclohexano (1) + Ciclohexeno (2) + BTA ou CPA (3), coeficientes de distribuição (k_2) e seletividades (β) a 25 °C.....	76
Tabela 18 – Sistemas de ELL contendo ciclohexano, ciclohexeno e líquidos iônicos.....	77
Tabela 19 – Dados de fração mássica e absorvância utilizados nas curvas de calibração para o sistema água (1) + fenol (2) + BTH (3) a 25 °C.....	80
Tabela 20 – Dados de fração mássica e densidade para o sistema água + BTH a 25 °C...	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LIs	Líquidos Iônicos
BTA	Acetado de butirolactama
BTB	Butanoato de butirolactama
BTH	Hexanoato de butirolactama
CPA	Acetado de ϵ -caprolactama
CPH	Hexanoato de ϵ -caprolactama
DTA	12-Aminododecanolactama + ácido acético
BTH	12-Aminododecanolactama + ácido hexanóico
OBTA	1-Octil-2-Pirrolidona + ácido acético
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
^1H RMN	Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
m-2-HEAA	N-metil-2-hidroxiethylammonio acetato
2-HEAF	Formiato de 2-hidroxiethylamônio
ATAA	Acetato de acetamida
[MMIM]-[DMP]	1,3-dimetilimidazolio dimetilfosfato
[EMIM][DEP]	1-etil-3-metilimidazolio dietilfosfato
[BMIM][DBP]	1-butil-3-metilimidazolio dibutilfosfato
[BMIM][HSO ₄]	1-butil-3-metilimidazolio hidrogênio sulfato
[HMIM][HSO ₄]	3-metilimidazolio hidrogênio sulfato
[C ₃ (MIM) ₂][(HSO ₄) ₂]	bis-(3-metil-1-imidazole)-propileno hidrogênio sulfato
[C ₆ (MIM) ₂][(HSO ₄) ₂]	bis-(3-methyl-1-imidazole)-hexylene hydrogen sulphate
[emim][TCM]	1-etil-3-metilimidazolio triclanometanida
[emim][DCA]	1-etil-3-metilimidazolio dicianamida
[bmim][DCA]	1-butil-3-metilimidazolio dicianamida
[BPy][NO ₃],	Nitrato de N-butilpiridino
[HPy][NO ₃]	Nitrato N-hexilpiridino
[mmim][Tf ₂ N]	1,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[emim][Tf ₂ N]	1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[bmim][Tf ₂ N]]	1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[hmim][Tf ₂ N]	1-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida

[edmim][Tf2N]	1-alquil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[pdmim][Tf2N]	1-alquil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[bpy][BF4]	N-butilpiridinio tetrafluoroborato
[4bmpy][Tf2N]	1-butil-4-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[mebupy]BF4	4-metil-N-butilpiridinio tetrafluoroborato
[emim]C2H5SO4	1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato
[mmim]CH3SO4	1,3-dimetilimidazolio metilsulfato
[bmim]CH3SO4	1-butil-3-metilimidazolio metilsulfato
[mebupy]BF4	4-metil-N-butilpiridinio tetrafluoroborato
[emim]C2H5SO4	1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato
[mmim]CH3SO4	1,3-dimetilimidazolio metilsulfato
[C2mim]FSI	1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida
[cholina][NTf2]	cholina bis(trifluorometilsulfonil)imida
MRTIL	trihexiltetradecilfosfonio tetracloroferrato ($[3C_6PC_{14}][FeCl_4]$)
w	Fração mássica
k	Coeficiente de distribuição
S	Fase rica em solvente
D	Fase rica em diluente
f_0	Fugacidade no estado padrão
f_i	Fugacidade do componente i puro
G	Energia livre de Gibbs
gij	Energia de interação entre as espécies i e j
x	Fração molar

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Densidade
η	Viscosidade
β	Seletividade
δ	Deslocamento químico
α_{ij}	Fator de não aleatoriedade entre as espécies i e j
γ	Coefficiente de atividade
π	Fases em equilíbrio
τ	Parâmetro de interação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Objetivos	22
1.1.1	<i>Objetivos específico</i>	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Equilíbrio líquido-líquido	24
2.2	Modelo Termodinâmico	25
2.2.1	<i>NRTL</i>	25
2.3	Extração líquido-líquido	26
2.4	Escolha do solvente	27
2.5	Líquidos iônicos	29
2.6	Líquidos iônicos baseados em lactamas	31
2.7	Separação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos	32
2.8	Separação de olefinas e parafinas com mesmo número de carbonos	33
2.9	Separação de fenol e água	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Materiais	38
3.2	Produção de líquidos iônicos	38
3.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	40
3.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (¹H RMN)	40
3.5	Densidade e Viscosidade	40
3.6	Testes de Miscibilidade	41
3.7	Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas orgânicos	41
3.7.1	<i>Curva Binodal</i>	41
3.7.2	<i>Linhas de amarração</i>	42
3.8	Testes de reciclo de LI	43
3.9	Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistema aquoso	43
3.9.1	<i>Curvas binodal e de calibração</i>	43
3.9.2	<i>Linhas de amarração</i>	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Produção de líquidos iônicos	45
4.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	46

4.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	52
4.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	55
4.5	Densidade e Viscosidade.....	56
4.6	Testes de Miscibilidade.....	59
4.6.1	<i>Alcanos</i>	61
4.6.2	<i>Hidrocarbonetos aromáticos</i>	61
4.6.3	<i>Água e butanol</i>	62
4.7	Dados de ELL para sistemas orgânicos.....	63
4.7.1	<i>Sistemas: heptano + tolueno + BTA, BTB ou CPA</i>	63
4.7.1.1	<i>Curvas de miscibilidade</i>	63
4.7.1.2	<i>Linhas de amarração</i>	66
4.7.1.3	<i>Coefficientes de distribuição e seletividades</i>	67
4.7.1.4	<i>Modelagem termodinâmica</i>	71
4.7.1.5	<i>Testes de reciclo dos LIs</i>	73
4.7.2	<i>Sistemas: ciclohexano + ciclohexeno + BTA ou CPA</i>	74
4.8	Dados de ELL para sistemas aquosos.....	78
4.8.1	<i>Curvas binodais e de calibração</i>	78
4.8.2	<i>Linhas de amarração</i>	80
4.8.3	<i>Decomposição do líquido iônico</i>	83
5	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE H¹ RMN DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	97
	APÊNDICE B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS SISTEMAS TERNÁRIOS CONTENDO HEPTANO + TOLUENO + LIS E CICLOHEXANO + CICLOHEXENO + LIS A 25 °C E PRESSÃO ATMOSFÉRICA	99
	APÊNDICE C – PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE POLINOMIAL DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO CALCULADOS A PARTIR DE EQUAÇÃO POLINOMIAL DE SEGUNDO GRAU:	102
	APÊNDICE D – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + FENOL + BTH A 25 °C	103
	APÊNDICE E – PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE LINEAR DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO	104

1 INTRODUÇÃO

A extração líquido-líquido ou extração com solvente é uma técnica amplamente utilizada na indústria química e petroquímica para separação de misturas nas quais o processo de destilação torna-se inviável do ponto de vista técnico ou econômico, como por exemplo separação de misturas azeotrópicas (PEREIRO *et al.*, 2012; SHAAHMADI E ANBAZ, 2017). Dentre os vários processos nos quais a extração líquido-líquido é investigada, a separação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos é a mais frequente na literatura (CANALES E BRENNECKE, 2016; MEINDERSMA, HANSMEIER E HAAN, DE, 2010). A separação de olefinas e parafinas com mesmo número de carbonos é outro processo no qual a extração líquido-líquido surge como uma alternativa a destilação convencional devido ao grande gasto energético, dada a proximidade das temperaturas dos pontos de bolha dos componentes (DOMÁNSKA; KARPISKA; WLAZO, 2016). Além do uso de solventes para separação de compostos orgânicos de interesse industrial, essa técnica também apresenta vantagens como menor custo e menor tempo de operação na remoção de poluentes orgânicos de meios aquosos, quando comparada a técnicas como decomposição térmica, destilação e extração por membranas. A extração líquido-líquido mostrou resultados eficientes na remoção de poluentes orgânicos tóxicos da água, como compostos fenólicos em altas concentrações, por exemplo. (PILLI, BANERJEE E MOHANTY, 2014; XU *et al.*, 2017). A escolha do solvente adequado para cada processo é uma etapa fundamental para a extração líquido-líquido.

Nos últimos anos as pesquisas de um modo geral têm se intensificado na procura por solventes que possuam boa eficiência e propriedades ambientais favoráveis. Neste contexto os líquidos iônicos (LIs) aparecem como alternativa aos solventes orgânicos voláteis que apresentam riscos de operação e são tóxicos (MESQUITA *et al.*, 2015). Os LIs têm se destacado devido as suas propriedades como baixa volatilidade, baixa toxicidade, alta estabilidade química e térmica e boa capacidade para reuso (AMDE, LIU E PANG, 2015; EARLE E SEDDON, 2002; GHANDI, 2014). Apesar de todas essas vantagens, muitos líquidos iônicos apresentam altas viscosidades, o que dificulta seu uso em diversas operações industriais (TSAMBA, SARRAUTE E HUSSON, 2014; WANG, CHI E MU, 2014). No entanto, esse problema pode ser solucionado utilizando diferentes cátions e ânions na formação de LIs com características específicas como baixa viscosidade (NAVARRO *et al.*, 2016).

Líquidos iônicos baseados em amidas cíclicas como γ -butirolactama ϵ -caprolactama são relativamente novos, mais baratos e possuem baixa toxicidade quando

comparados aos cátions tradicionais como imidazólio. Além disso, a presença do grupo carbonila na lactama contribui para a formação de interações específicas favorecendo seu uso como solventes, em meio reacional ou como catalisadores (CHHOTARAY, JELLA E GARDAS, 2014). No entanto, o fato desses LIs possuírem viscosidades comparáveis a solventes já utilizados na indústria e muito inferiores a outros LIs, os tornam mais interessantes para aplicação como solventes extratores. LIs baseados em lactamas, apresentam viscosidade 15 vezes menor do que alguns LIs sintetizados com o 1-butil-3-metilimidazólio, utilizando o mesmo ânion (ALMEIDA *et al.*, 2012). Essa diferença é maior quando comparados a LIs com o cátion N-metil-2-hidroxiethylamonio e o ânion acetato que possuem viscosidade 180 vezes maior do que o acetato de γ -butirolactama (ALVAREZ *et al.*, 2011).

Neste trabalho, líquidos iônicos de baixa viscosidade baseados em amidas cíclicas e ácidos carboxílicos foram produzidos e caracterizados quanto as estruturas químicas, interações entre íons, propriedades físico-químicas e miscibilidade em diferentes compostos orgânicos e água. Visando a obtenção de solventes com vantagens econômicas e ambientais quando comparados aos convencionalmente utilizados em processos de extração líquido-líquido.

Os líquidos iônicos são geralmente imiscíveis em alifáticos, possuem alta miscibilidade em aromáticos e apresentam densidade maior do que esses dois componentes. Estas características servem como forte indicativo de seu uso para extração de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (CANALES E BRENNECKE, 2016). Neste trabalho, os líquidos iônicos de baixa viscosidade acetato de butirolactama (BTA), butanoato de butirolactama (BTB) e acetato de caprolactama (CPA) foram avaliados na extração de tolueno (aromático) a partir de uma mistura com heptano (alifático). A separação de olefinas e parafinas cíclicas, ciclohexeno e ciclohexano, foram avaliadas por meio de extração líquido-líquido utilizando os líquidos iônicos BTA e CPA como solventes extratores. E a remoção do fenol do meio aquoso foi avaliada utilizando os líquidos iônicos hexanoato de butirolactama (BTH) e hexanoato de caprolactama (CPH).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a produção e aplicação de líquidos iônicos de baixa viscosidade em processos de separação de componentes orgânicos de interesse industrial que formam

misturas azeotrópicas e na separação de componentes orgânicos poluentes de meio aquoso por meio da determinação de equilíbrio líquido-líquido.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir e caracterizar líquidos iônicos de baixa viscosidade baseados em amidas cíclicas e ácidos carboxílicos com diferentes tamanhos de cadeia e ramificações.
- Determinar dados de miscibilidade dos líquidos iônicos produzidos em diferentes compostos orgânicos e em água
- Obter dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas heptano + tolueno + (BTA, BTB ou CPA) a 25 °C
- Obter dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ciclohexano + ciclohexeno + (BTA ou CPA) a 25 °C
- Avaliar a capacidade de extração do tolueno e ciclohexeno pelos solventes estudados
- Obter dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas água + fenol + BTH ou CPH a 25 °C

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Equilíbrio líquido-líquido

O equilíbrio líquido-líquido é alcançado quando, em condições de equilíbrio termodinâmico, espécies químicas são misturadas em certa faixa de composição e formam duas fases líquidas com composições diferentes (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

O equilíbrio termodinâmico é um estado no qual não ocorrem variações de propriedades macroscópicas de um sistema, ou seja, existe igualdade em todos os potenciais que podem causar mudanças. Assim, um sistema em equilíbrio deve atender aos seguintes critérios:

$$\text{Equilíbrio térmico: } T^{\alpha i} = T^{\beta i} = \dots = T^{\pi i}$$

$$\text{Equilíbrio mecânico: } P^{\alpha i} = P^{\beta i} = \dots = P^{\pi i}$$

$$\text{Equilíbrio químico: } \mu^{\alpha i} = \mu^{\beta i} = \dots = \mu^{\pi i}$$

onde, i representa os componentes e os sobrescritos α , β e π representam as fases em equilíbrio.

O potencial químico é igual à energia livre de Gibbs parcial molar para um sistema em equilíbrio líquido-líquido com π fases e N espécies, a temperatura e pressão uniformes.

Relacionando G com a fugacidade:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq i}} \quad (1)$$

É possível utilizar o critério de isofugacidade:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = \dots = f_i^{\pi} \quad (2)$$

Com a introdução do coeficiente de atividade (γ), o qual tem a função de medir o grau de afastamento da solução do comportamento ideal, obtemos a equação:

$$(y_i x_i f_i^0)^{\alpha} = (y_i x_i f_i^0)^{\beta} = \dots = (y_i x_i f_i^0)^{\pi} \quad (3)$$

onde f_i^0 é o coeficiente de fugacidade no estado padrão. Se cada espécie pura existe no estado

líquido na temperatura do sistema o mesmo estado de referência é utilizado e a equação 3 torna-se:

$$(y_i x_i)^\alpha = (y_i x_i)^\beta = \dots = (y_i x_i)^\pi \quad (4)$$

2.2. Modelo Termodinâmico

Diversos modelos termodinâmicos são formulados a partir da condição do equilíbrio termodinâmico para a descrição do equilíbrio de fases. A simulação do processo de extração líquido-líquido é de grande importância para a indústria, já que nem sempre é possível obter dados experimentais do sistema nas condições de temperatura, de pressão e de composição desejadas.

O desenvolvimento da termodinâmica molecular que visa descrever o comportamento de soluções líquidas está baseado nos conceitos de composição local e de contribuição de grupos. O conceito dos modelos de composição local introduzido por Wilson (1964) baseia-se na teoria de que a composição nas vizinhanças de uma molécula não é igual à composição global da mistura. Isto ocorre 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).

2.2.1 NRTL

Um dos modelos de composição global bastante utilizado para predição de dados de ELL é o NRTL (*Non-Random, Two-Liquid*). O modelo NRTL, desenvolvido por Renon e Prausnitz, (1968) tem como base o modelo de Wilson e é aplicável para sistemas completamente e parcialmente miscíveis. Para uma mistura multicomponente, a equação do NRTL é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_k \frac{x_k G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{ki} x_k} \right] \quad (5)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (6)$$

$$\frac{\Delta g_{ij}}{R} = A_{ij} \cdot T + B_{ij} \quad (7)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (8)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (9)$$

onde A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} , são parâmetros ajustáveis 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; os componentes na mistura se distribuem de maneira relativamente organizada, segundo a teoria da composição local. Quando $\alpha = 0$ a mistura é completamente randômica. Ajustes de dados experimentais apontaram que a faixa de variação do α é de 0,20 a 0,47 e resultados considerados satisfatórios foram encontrados em $\alpha = 0,20$, valor fixado neste trabalho (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1986).

2.3. Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido ou extração por solvente é uma operação unitária, fundamentada no equilíbrio líquido-líquido, que visa a separação dos componentes de uma solução líquida através do contato com um outro líquido parcialmente miscível. A separação dos componentes ocorre devido a diferença na distribuição entre as fases dos constituintes da solução original ocasionada pela miscibilidade preferencial do solvente por um desses constituintes. O solvente é o líquido utilizado para extrair o componente desejado (soluto) da mistura inicial. O líquido do qual a soluto deve ser separado é denominado diluente. As fases formadas são denominadas:

Extrato: fase rica em solvente.

Rafinado: fase rica em diluente a partir do qual o soluto foi removido (TREYBAL, 1980).

Esta operação trata-se de uma técnica indireta, ou seja, ao final da extração líquido-líquido novas soluções são obtidas e para obtenção do produto final são necessárias outras etapas de purificação, como destilação ou evaporação, por exemplo. Apesar do acréscimo de etapas ao processo, na separação de algumas misturas, como é o caso de misturas azeotrópicas, a extração líquido-líquido apresenta vantagens técnicas e econômicas com relação a outros métodos de separação disponíveis (PEREIRO *et al.*, 2012).

Um azeótropo é formado quando o vapor produzido por uma mistura de dois ou

mais substâncias em ebulição possui a mesma composição do líquido, e conseqüentemente o líquido não muda a composição à medida que ele evapora. A separação desta solução na composição de ebulição constante não é possível por destilação simples. Como alternativa, geralmente, as técnicas de destilação extrativa, destilação azeotrópica ou extração líquido-líquido são empregadas. Em todas elas um terceiro componente é adicionado para auxiliar na separação dos componentes e necessitam de etapas adicionais de separação como decantação, destilação ou evaporação (BLAHUŠIAK *et al.*, 2018). A extração líquido-líquido apresenta a vantagem de operar, na maioria dos casos, a temperatura ambiente e pressão atmosférica reduzindo custos relacionados ao consumo energético.

2.4. Escolha do solvente

Existe uma grande variedade de líquidos que podem ser utilizados como solventes em processos de separação por extração líquido-líquido. A escolha do solvente adequado para cada processo é baseada na avaliação de alguns parâmetros que indicam propriedades desejáveis do solvente para uma extração eficiente, a saber:

i. Seletividade: Seletividade ou fator de separação (β) é um parâmetro que indica a eficiência da extração. É definido como a razão das proporções e análogo a volatilidade relativa para destilação, pode ser calculado através da Equação 10:

$$\beta = \frac{(w_2/w_2)^S}{(w_2/w_1)^D} \quad (10)$$

onde w_2 e w_1 , representam fração mássica do soluto e fração mássica do diluente, respectivamente. A fase rica em solvente e fase rica em diluente são representados pelos sobrescritos S e D, respectivamente.

O valor da seletividade varia consideravelmente com a concentração de soluto e tipo de sistema, independentemente das variações, deve ser superior a unidade. Quanto maior a seletividade mais eficiente será a extração, se o valor desse parâmetro for igual a 1 a separação dos componentes não é possível.

ii. Coeficiente de distribuição: O coeficiente de distribuição do soluto (k_2) é definido pela razão entre a sua fração mássica na fase rica em solvente e a fase rica em diluente, conforme mostra a Equação 11.

$$k_2 = \frac{w_2^S}{w_2^D} \quad (11)$$

onde w_2^S representa a fração mássica do soluto na fase rica em solvente e w_2^D representa a fração mássica do soluto na fase rica em diluente. Altos valores dos coeficientes de distribuição são desejáveis pois indicam que menores quantidades de solventes são necessárias para extração.

iii. Miscibilidade do solvente: Solventes com alta miscibilidade no soluto são desejáveis por apresentarem maior eficiência de extração resultando em menores quantidades necessárias para a separação dos componentes.

iv. Recuperabilidade: A recuperação do solvente extrator para reutilização no processo é necessária para a viabilidade econômica da extração líquido-líquido. Essa operação pode ser realizada por destilação, evaporação, decantação ou outra operação de transferência de massa a depender dos componentes envolvidos.

v. Reatividade química: É de extrema importância que o solvente seja quimicamente estável e inerte. Reações entre os componentes envolvidos no processo de separação resultam, na maioria dos casos, em subprodutos indesejados na operação, implicando em maiores custos relativos ao gasto de solvente e em produtos com menor pureza.

vi. Densidade: Os líquidos em equilíbrio devem apresentar densidades diferentes e quanto maior essa diferença melhor, pois além de reforçar o contato entre as fases imiscíveis, facilita a separação gravimétrica das fases (CANALES e BRENNECKE, 2016).

vii. Viscosidade: É uma propriedade de transporte fundamental para o projeto de processos que envolvem transportes de fluidos nos mais diferentes segmentos da indústria. Baixa viscosidade é essencial para redução de problemas de transferência de massa nas etapas de mistura e separação na extração líquido-líquido (CANALES e BRENNECKE, 2016).

viii. Volatilidade: Alta volatilidade implica em perda significativa do solvente durante o processo de extração líquido-líquido, o que acarreta em acréscimo de custos com adição de material. Solventes com baixa volatilidade, além de reduzir os custos, facilita o manuseio e a estocagem.

ix. Custo: É desejável possuir baixo custo, visto que, geralmente grandes quantidades de solventes são utilizadas na extração líquido-líquido.

x. Toxicidade, corrosividade e inflamabilidade: Os melhores solventes devem apresentar baixa toxicidade, corrosividade e inflamabilidade.

Os solventes orgânicos voláteis (VOCs) do inglês volatile organic compounds, incluindo hidrocarbonetos halogenados, alifáticos e aromáticos, alguns álcoois, esterres, aldeídos e cetonas são frequentemente usados na extração líquido-líquido. VOCs possuem alta volatilidade e inflamabilidade e a maioria dos casos são tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente (PŁOTKA-WASYLKA *et al.*, 2017). Neste contexto, os LIs surgiram como alternativa aos VOCs em processos de extração e purificação (BERTHOD, RUIZ-ÁNGEL e CARDA-BROCH, 2018; CANALES e BRENNECKE, 2016).

2.5. Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos são sais orgânicos líquidos a temperaturas inferiores a 100 °C e constituídos unicamente por íons, geralmente cátions orgânicos assimétricos e ânions orgânicos ou inorgânicos (AMDE, LIU E PANG, 2015; GHANDI, 2014; VENTURA *et al.*, 2017). Existe atualmente um grande interesse mundial na pesquisa acerca da utilização de LIs para diversos processos industriais. As aplicações vão desde catálise a uso como solventes extratores em processos de separação e purificação (AUSTEN ANGELL, ANSARI E ZHAO, 2012). Essa grande variedade de aplicações é consequência das infinitas possibilidades de produção de LIs diferentes. Estima-se que existam em torno de 10^{18} possibilidades de combinações de cátions e ânions para a produção de LIs. Isso caracteriza essa classe de compostos como projetáveis, ou seja, dependendo da aplicação é possível escolher os constituintes para obter LIs com características desejáveis (DIALLO *et al.*, 2012; VISSER e ROGERS, 2003).

Os LIs são geralmente propostos como alternativa aos VOCs por apresentarem

características mais seguras para o manuseio e para o meio ambiente, como baixa volatilidade, que implica em menores riscos de inflamabilidade e explosividade por distribuição aérea de vapores, baixa toxicidade, alta estabilidade química e térmica. Além de capacidade de dissolver uma larga faixa de substâncias orgânicas e inorgânicas e possibilidade de recuperação e reuso (AMDE, LIU e PANG, 2015; GHANDI, 2014).

É comum observar essas vantagens serem tratadas de maneira generalizada, mesmo com o grande número de compostos. Cada LI possui suas características e por isso atribuir a todos eles segurança no uso e o status de solventes verdes, somente pelo fato de serem LIs, pode não corresponder a realidade (DIALLO *et al.*, 2012). Assim, a determinação de propriedades físico-químicas, especialmente toxicidade, biodegradabilidade e estabilidade de cada LI torna-se necessária para o conhecimento sobre as características específicas destes compostos químicos.

Existem duas classes de líquidos iônicos: líquidos iônicos apróticos (LIA's, do inglês aprotic ionic liquids) e líquidos iônicos próticos (LIP's, do inglês protic ionic liquids). LIA's normalmente são compostos por cátions volumosos com grandes cadeias carbônicas laterais como 1-butil-3-metilemidazólio e concentram a maior parte das pesquisas nas mais diversas aplicações (ANTONIA *et al.*, 2013). Os LIP's são caracterizados pela presença das ligações O-H e N-H as quais conferem a estes compostos facilidade para doação de prótons e formação de ligações de hidrogênio enquanto os LIA's não possuem essas ligações (ALVAREZ *et al.*, 2011). LIP's são produzidos através da transferência de prótons de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted, apresentam baixo custo e simplicidade na síntese quando comparados aos LIA's.

Alguns LIs das duas classes foram avaliados com relação a toxicidade e biodegradabilidade em plantas aquáticas e terrestres. Os LIP's apresentaram menor toxicidade do que os LIA's e grande potencial para biodegradabilidade enquanto os LIA's mostraram-se praticamente não biodegradáveis (ANTONIA *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2016; PERIC *et al.*, 2014). Com menor toxicidade, maior biodegradabilidade, maior facilidade na produção e menor custo, os LIP's tornaram-se mais atrativos.

LIs, de uma maneira geral, são viscosos a temperatura ambiente, o que dificulta operacionalmente algumas de suas aplicações práticas devido às dificuldades em processos de transferência de calor e massa, bombeamento e agitação (MA *et al.*, 2018; WANG, CHI e MU, 2014). BERTHOD; RUIZ-ÁNGEL; CARDA-BROCH (2018) apresentaram um resumo dos valores de viscosidade de alguns LIAs baseados no cátion imidazólio com diferentes tamanhos de cadeia e diferentes ânions. Muitos LIs são sólidos a 25 °C e os LIAs com menor

viscosidade apresentaram valores similares aos solventes orgânicos considerados viscosos como etanolamina (21 mPa.s), por exemplo. As maiores viscosidades relatadas para LIA's baseados no cátion imidazólio foram 430 mPa.s (BMIMAc), 1600 mPa.s (EMIMH₂SO₄) e 13300 mPa.s (OMIMCl), valores consideravelmente maiores do que os de solventes orgânicos tradicionalmente utilizados na indústria, como sulfolano (10 mPa.s).

Apesar de mais atrativos do ponto de vista ambiental e econômico os LIP's, normalmente, possuem maiores viscosidades do que os LIA's. LIP's produzidos com o cátion N-metil-2-hidroxiethylamonio e os ânions formiato, acetato, propionato, butirato, isobutirato e pentanoato apresentaram viscosidades a 25 °C de 2048, 1975, 1810, 1677, 1681 e 1573, respectivamente (ALVAREZ *et al.*, 2011). Neste contexto, a busca por LIP's com baixas viscosidades, quando comparado a outros LIP's e a alguns LIA's, tem sido frequente na literatura e de extrema importância para o desenvolvimento técnico de possíveis aplicações para estes compostos (ALCANTARA *et al.*, 2018; CHHOTARAY, JELLA e GARDAS, 2014; DU *et al.*, 2005; HUANG *et al.*, 2012; KAISY *et al.*, 2017; KHAN, GUSAIN e KHATRI, 2018; YU *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2018; ZUBEIR *et al.*, 2018).

2.6. Líquidos iônicos baseados em lactamas

Lactamas, especialmente caprolactama e butirolactama, são compostos químicos de custo relativamente baixo, baixa toxicidade e amplamente disponíveis na indústria química. Uma série de LIs baseados em lactamas foram produzidos por Du *et al.* 2005 através de reação de neutralização entre butirolactama ou caprolactama e ácidos inorgânicos. Alguns deles apresentaram baixas viscosidades (11-28 mPa.s) e alta estabilidade térmica (117 a 249 °C). Desde então, vários LIs baseados em lactamas foram sintetizados, caracterizados e diferentes aplicações para esses LIs foram investigadas.

Diversos LIs contendo o cátion caprolactama e ânions halogenatos foram produzidos e caracterizados por Jiang *et al.* 2013. LIP's produzidos a partir de γ -butirolactam e ϵ -caprolactama e ácidos carboxílicos apresentaram baixas viscosidades e alta estabilidade térmica (CHHOTARAY; JELLA; GARDAS, 2014). Liu; Zhao; Wei, 2013 avaliaram a aplicação de cinco LIs, produzidos com a caprolactama e diferentes ácidos orgânicos, na absorção de SO₂. LIs com características ácidas baseados em lactamas também foram avaliados em reações de esterificação e transesterificação (LUO *et al.*, 2017, 2018; ZHOU *et al.*, 2010).

2.7. Separação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos

Hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno, são obtidos, em sua grande maioria, a partir da nafta reformada onde se encontram em mistura multicomponente com hidrocarbonetos alifáticos (CANALES e BRENNECKE, 2016). Os hidrocarbonetos aromáticos são matérias-primas para fabricação de diversos produtos, logo, são de extrema importância para a indústria petroquímica que tais substâncias sejam separadas.

A separação de hidrocarbonetos aromáticos de alifáticos oriundos da nafta não pode ser realizada de forma eficiente e econômica pela destilação devido a proximidade dos pontos de bolha e presença de misturas azeotrópicas formadas entre alguns dos componentes (MEINDERSMA, HANSMEIER e HAAN, DE, 2010). A extração líquido-líquido é processo mais utilizado industrialmente para a separação de aromáticos a partir de diferentes parafinas. Os principais solventes usados na indústria para essa extração são sulfolano e glicóis. No entanto, vários solventes são relatados na literatura para separação de aromáticos e alifáticos como dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, N-formilmorfolina e carbonatos de etileno e propileno (MEINDERSMA, PODT e HAAN, DE, 2006).

Na última década, os LIs foram intensamente investigados na separação de aromáticos e alifáticos devido a adequação de suas características a alguns dos requisitos para um bom solvente. Mesquita (2015) relacionou os trabalhos publicados nos anos de 2009 a 2014 e a Tabela 1 sintetiza os recentes trabalhos acerca da extração de aromáticos a partir de mistura com alifáticos.

Tabela 1 - Sistemas de ELL contendo aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos

Sistema	Temperatura (°C)	Referência
Heptano + Tolueno + [MMIM]-[DMP] Heptano + Tolueno + [EMIM][DEP] Heptano + Tolueno + [BMIM][DBP]	25	(CAI <i>et al.</i> , 2015)
Ciclohexano + Tolueno + EMIM[N(CN) ₂] Heptano + Tolueno + EMIM[N(CN) ₂] Heptano + Ciclohexano + Tolueno + EMIM[N(CN) ₂]	25	(CORDERÍ <i>et al.</i> , 2016)
Decano + Tolueno + HEAF	30/40	(MESQUITA <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: Elaborado pela autora

Continuação da Tabela 1 - Sistemas de ELL contendo aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos

Sistema	Temperatura (°C)	Referência
Octano + Benzeno + [BMpyr][Tf _o] Decano + Benzeno + [BMpyr][Tf _o Dodecano + Benzeno + [BMpyr][Tf _o Dodecano + Benzeno + [BMpyr][NTf ₂] Dodecano + Benzeno + [BMpyr][DCA]	25	(REQUEJO <i>et al.</i> , 2015)
Octano ou Decano + p-xileno + [BMIM][TCM] Octano ou Decano + p-xileno + [BMmor][TCM]	25	(KRÓLIKOWSKI, 2016)
Heptano + Tolueno + MIL-a ou MIL-b Hexano + Benzeno + MIL-a ou MIL-b Ciclohexano + Benzeno + MIL-a ou MIL-b	25	(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)
Heptano + Tolueno + [BPy][NO ₃] Octano + Tolueno + [BPy][NO ₃] Decano + Tolueno + [BPy][NO ₃] Heptano + Tolueno + [HPy][NO ₃] Octano + Tolueno + [HPy][NO ₃] Decano + Tolueno + [HPy][NO ₃]	25	(ENAYATI <i>et al.</i> , 2016)
Heptano + Tolueno + [BMIM][TCM] Heptano + Tolueno + [4bmpy][TCM]	40	(LARRIBA <i>et al.</i> , 2014a)
Benzeno + Hexano + [Eamim][NTf ₂] Benzeno + Hexano + [Eamim][SCN]	25	(REN <i>et al.</i> , 2017)
Heptano + Tolueno + [hmim][PF ₆] Octano + Tolueno + [hmim][PF ₆] Nonano + Tolueno + [hmim][PF ₆] Heptano + Tolueno + [emim][CH ₃ SO ₄] Octano + Tolueno + [emim][CH ₃ SO ₄] Nonano + Tolueno + [emim][CH ₃ SO ₄]	40	(ALKHALDI, AL-JIMAZ e ALTUWAIM, 2019)

Fonte: Elaborado pela autora

Os dados de ELL indicam que líquidos iônicos são capazes de atuar como solventes extratores para separação de aromáticos e alifáticos devido aos resultados de seletividade que, na maior parte dos casos, foram superiores a 1.

2.8. Separação de olefinas e parafinas com mesmo número de carbonos

Olefinas são precursores químicos em muitas processos de sínteses, são encontradas diluídas no petróleo e influenciam na estabilidade térmica e oxidativa de

produtos, por isso a separação dessas substâncias de outros hidrocarbonetos é importante (NI *et al.*, 2013). Existe uma grande demanda de olefinas de baixo peso molecular como etileno e propileno para a indústria de polímeros, por isso as pesquisas centraram-se por muito tempo nessas substâncias (AZHIN, KAGHAZCHI e RAHMANI, 2008). Entretanto, olefinas pesadas são importantes matérias-primas para a síntese de alguns produtos químicos, como copolímeros de olefinas cíclicas que apresentam propriedades de alta temperatura de transição vítrea, claridade óptica, baixa birrefringência dentre outras. Os produtos de processos de alta temperatura de Fischer-Tropsch (FT) contêm quantidades consideráveis de olefinas cíclicas, portanto, o isolamento de olefinas e parafinas pesadas é necessário na indústria química (LIU *et al.*, 2003; NI *et al.*, 2013).

A polaridade e volatilidade de olefinas e parafinas com mesmo número de carbonos, como ciclohexano e ciclohexeno por exemplo, são similares. Assim, a destilação é inviável do ponto de vista técnico e econômico devido à proximidade das temperaturas dos pontos de bolha desses componentes (DOMANSKA, KARPISKA e WLAZO, 2016). A técnica industrial aplicada para separação desses componentes é a destilação a baixa temperatura, ou criogênica, a qual possui alto consumo de energia (ELDRIDGE, 1993; HUANG *et al.*, 2008). Portanto, técnicas de separação desses hidrocarbonetos menos onerosas são requeridas. Tecnologias comerciais de separação de componentes orgânicos como destilação azeotrópica, destilação extrativa e extração líquido-líquido pode facilitar a separação de olefinas e parafinas (KARPINSKA, WLAZŁO e DOMAŃSKA, 2017).

A extração líquido-líquido utilizando LIs como solventes extratores tem motivado muitas pesquisas nos últimos anos acerca da separação de olefinas a partir de misturas com parafinas com números de carbonos similares. O primeiro estudo nesse sentido foi realizado por (LEI, ARLT e WASSERSCHIED, 2006) no qual uma avaliação computacional da separação de 1-hexeno e n-hexano utilizando 39 LIs por meio do modelo COSMO-RS foi apresentada. Foi verificada uma influência crucial da estrutura dos ânions no processo e um acréscimo na eficiência do solvente com a presença de cátions próticos e aromáticos. A Tabela 2 mostra os LIs aplicados na separação de olefinas e parafinas com volatilidades próximas.

Tabela 2 - Sistemas de ELL contendo olefinas, parafinas e líquidos iônicos

Sistema	Temperatura (°C)	Referência
Hexano + 1-Hexeno + [BMIM][DCA] Hexano + 1-Hexeno + [BMIM][TCM] Hexano + 1-Hexeno + [BCN ₄ PY][NTf ₂] Ciclohexano + Ciclohexeno + [BMIM][DCA] Ciclohexano + Ciclohexeno + [BMIM][TCM] Ciclohexano + Ciclohexeno + [BCN ₄ PY][NTf ₂]	25	(DOMAŃSKA, KARPIŃSKA e WLAZŁO, 2017)
Hexano + 1-Hexeno + [AMIM][NTf ₂] Hexano + 1-Hexeno + [AMIM][DCA] Hexano + 1-Hexeno + [BzMIM][NTf ₂] Hexano + 1-Hexeno + [BzMIM][DCA] Ciclohexano + Ciclohexeno + [AMIM][NTf ₂] Ciclohexano + Ciclohexeno + [AMIM][DCA] Ciclohexano + Ciclohexeno + [BzMIM][NTf ₂] Ciclohexano + Ciclohexeno + [BzMIM][DCA]	25	(DOMAŃSKA, KARPIŃSKA e WLAZŁO, 2017)
Hexano + 1-Hexeno + [EMIM][NTf ₂] Hexano + 1-Hexeno + [EMIM][DCA] Hexano + 1-Hexeno + [EMIM][TCM] Ciclohexano + Ciclohexeno + [EMIM][NTf ₂] Ciclohexano + Ciclohexeno + [EMIM][DCA] Ciclohexano + Ciclohexeno + [EMIM][TCM]	25	(DOMANSKA, KARPISKA e WLAZO, 2016)
Hexano + 1-Hexeno + [EMMor][DCA] Hexano + 1-Hexeno + [N-C ₃ OHMMor] [DCA] Hexano + 1-Hexeno + [N-C ₃ OHMIM] [DCA] Hexano + 1-Hexeno + [N-C ₃ OHMPy][DCA] Hexano + 1-Hexeno + [N-C ₃ CNPy] [DCA] Hexano + 1-Hexeno + [N-C ₃ CNMPyr] [DCA] Cilohe. + Ciclohex.+ [EMMor][DCA] Cilohe. + Ciclohex.+ [N-C ₃ OHMMor] [DCA] Cilohe. + Ciclohex.+ [N-C ₃ OHMIM] [DCA] Cilohe. + Ciclohex.+ [N-C ₃ OHMPy][DCA] Cilohe. + Ciclohex.+ [N-C ₃ CNPy] [DCA] Cilohe. + Ciclohex.+ [N-C ₃ CNMPyr] [DCA]	25	(KARPIŃSKA <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Elaborado pela autora

2.9. Separação de fenol e água

O fenol é um álcool composto por uma hidroxila ligada diretamente a um anel aromático que possui propriedades antimicrobianas, antioxidantes e anestésicas. Compostos fenólicos são frequentemente empregados como aditivos alimentares e nas indústrias de resinas, medicamentos e de perfumaria. No entanto, o fenol possui alta toxicidade e é um dos contaminantes orgânicos mais presentes nos efluentes industriais de diferentes segmentos de produção, como as indústrias de papéis e celulose, pesticidas e corantes. Além disso, águas residuais oriundas da fabricação de tintas, plásticos, borracha, medicamentos e petróleo

contém diferentes tipos e concentrações de fenóis. Mesmo em baixas concentrações o fenol é perigoso aos seres vivos devido a sua toxicidade e propriedade carcinogênica (DENG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2004; XU *et al.*, 2017).

As pesquisas na área de tratamento da água contaminada com fenóis são frequentes na literatura e variam bastante as técnicas que buscam a viabilização da remoção deste componente de acordo com variedade do efluente. Técnicas como coagulação e floculação, filtração por membranas, oxidação, degradação por aplicação de descargas elétrica e adsorção foram avaliadas. A técnica mais utilizada atualmente é baseada da oxidação química que dependendo da concentração de fenol pode ser ineficiente e não atender a legislação quanto ao teor mínimo desse contaminante (ROMYNE e CAVALCANTE, 2016).

A extração líquido-líquido é considerada a melhor técnica para remoção de compostos fenólicos de águas residuais com maiores concentrações (>1000 mg/L) desse poluente. Vários solventes como éter isopropílico, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, álcoois com maiores cadeias carbônicas, carbonatos e glicóis foram avaliados como solventes extratores na separação de fenol do meio aquoso (PILLI, BANERJEE e MOHANTY, 2014; XU *et al.*, 2017). As características aos líquidos iônicos bem como suas vantagens com relação a menor impacto ambiental e recuperabilidade motivaram a investigação destes como solventes na extração líquido-líquido de fenol. A Tabela 3 resume os trabalhos desenvolvidos para separação de componentes fenólicos de meio aquoso utilizando LIs como solventes extratores.

Tabela 3 - Sistemas de ELL contendo olefinas, parafinas e líquidos iônicos

Sistema	Temperatura (°C)	Referência
Água + Compostos Fenólicos + [C ₂ MIM][FSI]	25	(SAS <i>et al.</i> , 2018)
Água + Compostos Fenólicos + [C ₄ DMIM][PF ₆]	25	(PILLI, BANERJEE e MOHANTY, 2014)
Água + Compostos Fenólicos + [Cholina][NTf ₂]	25	(CESARI, CANABADY-ROCHELLE e MUTELET, 2017)
Água + Compostos Fenólicos + [HMIM] [NTf ₂]	25	(DENG <i>et al.</i> , 2011)

Fonte: Elaborado pela autora

A estabilidade hidrolítica dos LIs é uma das preocupações que limitam a utilização desses componentes em meios aquosos. Wang et al. (2017) elencou diversas reações nas quais os LIs podem se decompor nos reagentes de origem ou sofrer degradação formando novas espécies químicas. LIs como [BMIM][PF₄] pode reagir com água a temperatura ambiente para formar ácido fluorídrico (HF). Assim, a busca por novos LIs para remoção de compostos orgânicos de meios aquosos como o fenol, bem como a avaliação da sua estabilidade quando em contato com água são importantes e escassos na literatura (JACQUEMIN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2017, 2004).

Cesari, Canabady-Rochelle e Mutelet, (2017) estudaram a aplicação de LIs baseados no ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida que agrega características hidrofóbicas e alta estabilidade hidrolítica. No entanto, o elevado custo dificulta a sua aplicação como solvente extrator, especialmente em processos com água residual nos quais grandes volumes são necessários.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados nessa etapa do trabalho, origem, No. CAS e pureza apresentada pelos fornecedores são mostrados na Tabela 4. Não foram acrescentadas etapas de purificação antes do uso destes reagentes. Água ultrapura com resistividade de 18,2 Ω .cm obtida pelo sistema de purificação Direct-Q da marca Millipore foi utilizada nos testes de miscibilidade. O fenol da marca Vetec com pureza de 99% e teor máximo de água de 0,5% foi utilizado sem nenhuma etapa de purificação adicional. O teor de água foi considerado nos cálculos da fração mássica.

Tabela 4 - Reagentes utilizados neste trabalho

Reagente	Origem	No. CAS	Pureza (%)
γ -butirolactama	Sigma - Aldrich	28261-54-3	0,99
ϵ -caprolactama	Sigma - Aldrich	105-60-2	0,99
12-Aminododecanolactama	Sigma - Aldrich	947-04-6	0,98
1-Octil-2-pirrolidona	Sigma - Aldrich	2687-94-7	0,98
Ácido Acético	Vetec	64-19-7	0,99
Ácido Butanóico	Vetec	107-92-6	0,99
Ácido Hexanóico	Vetec	142-62-1	0,99
Heptano	Sigma - Aldrich	142-82-5	0,99
Tolueno	Sigma - Aldrich	108-88-3	0,99
Ciclohexano	Sigma - Aldrich	110-82-7	0,99
Ciclohexeno	Sigma - Aldrich	110-83-8	0,99
Estireno	Sigma - Aldrich	100-42-5	0,99
Etilbenzeno	Sigma - Aldrich	100-41-4	0,99
Butanol	Sigma - Aldrich	71-36-3	0,99

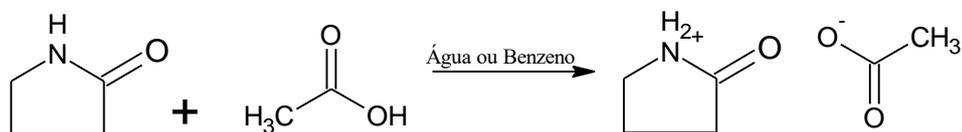
Fonte: Elaborado pela autora.

3.2 Produção dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos baseados em amidas e ácidos carboxílicos BTA (γ -butirolactama + ácido acético), BTB (γ -butirolactama + ácido butanóico), BTH (γ -butirolactama + ácido hexanóico), CPA (ϵ -caprolactama + ácido acético), CPH (ϵ -caprolactama + ácido hexonóico), DTA (12-Aminododecanolactama + ácido acético), DTH (12-Aminododecanolactama + ácido hexanóico) e OBTA (1-Octil-2-Pirrolidona + ácido acético) foram produzidos por meio de uma reação de neutralização a temperatura ambiente

conforme descrito na literatura e ilustrada, sumariamente, na Figura 1 (CHHOTARAY, JELLA e GARDAS, 2014; DU *et al.*, 2005).

Figura 1 – Reação de γ -butirolactama com ácido acético



Fonte: Elaborado pela autora.

Quantidades equimolares de amida e ácido carboxílico foram pesadas, a base em um balão de vidro de três bocas e o ácido em um funil de separação. As bases ϵ -caprolactama e 12-aminododecanolactama foram diluídas em água na proporção de 0,38 g/mL antes da reação por possuírem alto ponto de fusão. As amidas γ -butirolactama e 1-Octil-2-pirrolidona foram usadas sem preparo prévio pois são líquidas à temperatura ambiente. O balão foi acoplado a um termômetro, um condensador e o funil de decantação contendo o ácido. O ácido foi lentamente adicionado à amida presente e a reação permaneceu sob agitação de 300 rpm até o completo gotejamento. A agitação, realizada por agitador magnético da marca Tecnal modelo TE-0851, seguiu por mais de 24 h e posteriormente o produto passou por rotaevaporação a vácuo por 48 h a 20 kPa e temperatura de 323,15 K para retirada do solvente de diluição, além de possíveis ácidos e bases remanescentes. O aparato experimental da produção dos LIs foi representado na Figura 2.

Figura 2 - Aparato experimental da produção dos LIs



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os líquidos iônicos foram armazenados em frascos de vidro escuros devidamente limpos e secos uma vez que alguns LIs práticos são susceptíveis a degradação na presença de

luz. Apesar de não existirem estudos para os LIs utilizados, como medida preventiva a proteção a luz foi realizada. Os líquidos iônicos foram caracterizados quanto a estrutura química por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN). Propriedades físicas (densidade e viscosidade), teor de água e temperatura de decomposição também foram determinados.

3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para esta análise, utilizou-se um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier Cary 630 da Agilent Technologies, o qual possibilita o uso de amostras líquidas e sólidas. Assim, as amostras foram aplicadas diretamente no espectrômetro sem qualquer preparo prévio. Os espectros de absorvância foram coletados com o comprimento de onda na faixa de maior interesse para componentes orgânicos ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) e com resolução espectral de 1 cm^{-1} .

3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz (para núcleo de ^1H) e equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. As amostras foram preparadas dissolvendo-se aproximadamente 10 mg das misturas físicas equimolares e do líquido iônico em 600 μL de clorofórmio deuterado para as amostras BTA, BTB e BTH e 600 μL de DMSO deuterado para as amostras CPA e CPH. Em seguida, espectro unidimensional de ^1H foi realizado a 26°C com um tempo de espera entre cada aquisição de 2 s, aquisição de 32 transientes em uma janela espectral de 16 ppm e 32k de número de pontos. Para o processamento desses dados, os espectros foram referenciados com o solvente em que o clorofórmio foi referenciado em 7,22 ppm e o DMSO em 3,31 ppm; foram utilizados 65.536 pontos, efetuando multiplicação exponencial ($\text{lb} = 0,3\text{ Hz}$) e correção manual de fase e linha de base.

3.5 Densidade e Viscosidade

A densidade (ρ) e a viscosidade (η) dos líquidos iônicos e das amostras utilizadas

na determinação dos dados de ELL foram determinados através de um viscodensímetro digital, modelo SVM 3000 Anton Paar. Esse equipamento possui capacidade para medir viscosidades de amostras de 0,20 a 10.000,00 mPa.s e densidades de 0,06 a 0,20 Kg/m³ em temperatura de 288.15 a 378.15 K e necessita de pequeno volume de amostra. Amostras de 5 mL foram injetadas no equipamento e os dados foram coletados na faixa de 293.15 K a 373.15 K. A incerteza dos dados de densidade e de viscosidade é estimada em $\pm 0,00005$ Kg. m⁻³ e 0,35 %, respectivamente. A temperatura da célula sofre variação de até $\pm 0,01$ K, com uma incerteza de $\pm 0,02$ K.

3.6 Testes de Miscibilidade

Dados de miscibilidade para misturas binárias contendo LIs e diferentes solventes orgânicos e água foram determinados a 25 °C por método gravimétrico baseado no ponto de nuvem. Esse método consiste na titulação isotérmica até a visualização de turbidez, ponto de nuvem. Primeiramente, 10,00 g líquido iônico foi pesado diretamente em uma célula de vidro contendo uma barra magnética, acoplada a um banho termostático (Tecnal TE-184), e agitador magnético. Com a temperatura estabilizada e sob vigorosa agitação (300 rpm) o solvente foi adicionado gota a gota até a visualização do ponto de turbidez. Posteriormente, o procedimento foi repetido utilizando o LI como titulante. Os dados de miscibilidade foram apresentados em fração mássica de LI.

3.7 Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas orgânicos

3.7.1 Curva Binodal

As curvas binodais foram obtidas pelo método da titulação e turbidimetria, que consiste na observação visual da mudança de uma mistura homogênea para uma mistura heterogênea indicada pelo aparecimento de turbidez permanente (ponto de nuvem). A uma mistura de dois componentes miscíveis de massa conhecida (8,0 g) foi adicionado o terceiro componente gota a gota até a visualização de turbidez ou aparecimento de gotas que indicassem a formação de duas fases. A mistura permaneceu sob agitação de 300 rpm por um minuto em seguida uma amostra de 5 mL foi coletada para análise de densidade. O procedimento foi repetido para diferentes composições da mistura binária inicial.

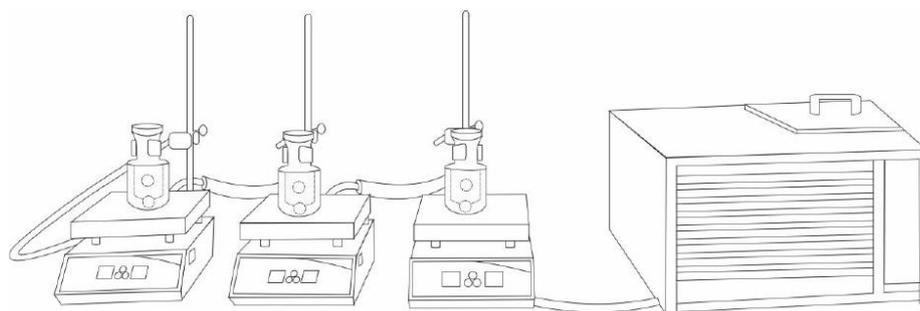
Os dados de fração mássica de cada componente e a densidade foram utilizados na

construção de curvas de calibração para a determinação das composições das linhas de amarração dos sistemas em equilíbrio. Para isto, as curvas de calibração foram ajustadas por meio de um polinômio de segundo grau, escolhido por apresentar os melhores ajustes dos dados experimentais de sistemas similares, como descrito por (MESQUITA *et al.*, 2012).

3.7.2 Linhas de amarração

A região heterogênea delimitada pela curva binodal foi utilizada para determinação gráfica dos pontos de composição global. Os componentes da mistura ternária global foram pesados em célula de vidro de 60 mL, modelo Stragevitch e D'Ávila (1997), com auxílio da balança analítica (Shimadzu, AY220). As células com volume completamente preenchidos foram conectadas a um banho termostático (Tecnal TE-184) com incerteza da temperatura de $\pm 0,1$ K. A Figura 3 mostra o aparato experimental descrito. O sistema permaneceu sob agitação vigorosa de 200 rpm, por 3 h, seguido por repouso de 14 h, para atingir o equilíbrio e visualizar a total separação das fases por meio da formação de uma interface bem definida. Amostras de 5 mL foram coletadas de cada fase para análise de densidade. As composições dos três componentes em cada fase foram obtidas pela resolução da Equação 1 utilizando os dados de densidades do sistema em equilíbrio e os parâmetros obtidos para cada componente por meio das curvas de calibração. A incerteza nas frações mássicas apresentadas é estimada em 0,001.

Figura 3 – Aparato experimental para determinação das linhas de amarração contendo células de equilíbrio, banho termostático e agitador magnético



Fonte: (PINHEIRO, 2017).

3.8 Testes de reciclo de LI

Os testes de recuperação foram realizados com as frações mássicas dos pontos globais que apresentaram maior seletividade em cada sistema investigado na separação de aromático e alifático: Heptano + tolueno + BTA ou CPA a 25 °C. Para a execução da recuperação foram utilizadas células de vidro do mesmo modelo das utilizadas na determinação dos dados de ELL. Os componentes foram pesados nas células até o completo preenchimento do volume, agitados por 3 horas e deixados em repouso por 14 horas, seguindo o procedimento para atingir o equilíbrio.

Amostras das fases foram coletadas separadamente e analisadas no viscodensímetro modelo SVM 3000. Com os dados de densidade foram determinadas as composições e a seletividade para cada sistema. Em seguida, a fase rica em LI passou por rotaevaporação a 65 °C por 1 h para a completa evaporação do heptano e tolueno. Espectros de FTIR foram obtidos com amostras da fase inferior de cada sistema com o intuito de avaliar se os LIs permaneceram com as mesmas estruturas químicas após a extração.

Os LIs recuperados foram utilizados novamente como solventes em célula com menor volume e ponto global com fração mássica igual a pesada inicialmente. Três etapas de extração foram realizadas, para isso os volumes das células utilizadas foram diferentes (80, 60 e 40 mL) em cada uma delas, com a finalidade de aplicar os LIs sem a necessidade reposição material, considerando que ocorram perdas de massa no procedimento experimental por evaporação, análise de densidade e transporte de material de um frasco para outro.

3.9 Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistema aquoso

3.9.1 *Curvas binodal e de calibração*

A metodologia titulométrica e turbidimétrica adotada para determinação da curva binodal do sistema contendo água foi a mesma realizada para os sistemas orgânicos descrita para os sistemas orgânicos. No entanto, os dados da curva binodal foram utilizados apenas para delimitar a região heterogênea servindo como base para a escolha dos pontos de composição globais.

A técnica de quantificação utilizada na determinação dos dados de ELL foi baseada na absorvância. As curvas de calibração foram construídas com misturas binárias dos componentes de maior concentração em cada fase. As curvas da fase rica em água foram

determinadas a partir de misturas contendo água e fenol em diferentes concentrações, enquanto as curvas da fase rica em LI foram feitas a partir de misturas com composições diferentes de BTH e fenol. As absorbâncias das misturas binárias foram determinadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e correlacionadas com a composição de cada componente em cada fase através de ajuste linear.

A vibração de estiramento simétrico da ligação simples C-O, característica do fenol, foi observada na frequência 1240 cm^{-1} e utilizada como base para a curva de calibração tanto para a fase rica em água quanto para a fase rica em LI. A banda de absorção escolhida para o LI na fase rica em LI foi o estiramento simétrico da ligação C=O (1654 cm^{-1}). Dada a baixa miscibilidade do BTH na água, foi considerado que a fase rica em água não contém LI, portanto a composição da água nas duas fases foi obtida por diferença. Para garantir que a consideração de não existir LI na fase água não iria interferir de maneira significativa na determinação dos dados de ELL, uma mistura binária de água e BTH foi analisada por FTIR na máxima concentração possível de BTH e a pequena quantidade de LI não foi detectada pelo equipamento.

3.9.2 Linhas de amarração

Os experimentos para a determinação das linhas de amarração foram os mesmos descritos para os sistemas orgânicos, exceto a forma de quantificação das composições das fases em equilíbrio. No sistema contendo água, fenol e LI a absorbância foi correlacionada com as frações mássicas. Após atingir o equilíbrio, amostras de aproximadamente 0,5 mL foram coletadas de cada fase da célula de equilíbrio para análise de FTIR. A determinação das composições dos dois componentes majoritários em cada fase foi realizada pela resolução da Equação 12 utilizando os parâmetros obtidos para cada componente por meio das curvas de calibração e as absorbâncias de cada fase.

$$Abs = ax + b \tag{12}$$

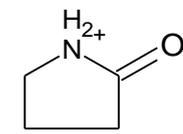
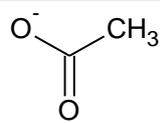
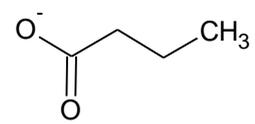
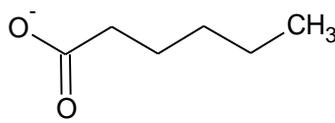
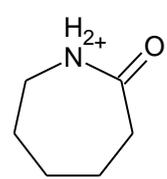
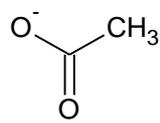
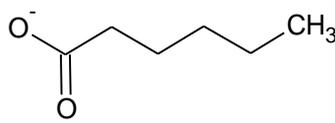
onde, Abs é a absorbância, x a fração mássica dos componentes e a e b os parâmetros de ajuste.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Produção dos Líquidos Iônicos

Os produtos obtidos da reação entre γ -butirolactama/ ϵ -caprolactama + ácidos carboxílicos apresentaram-se líquidos à temperatura ambiente com coloração levemente amarelada. Estes foram caracterizados e utilizados nos testes de miscibilidade para avaliar as potenciais aplicações nos processos de separação dos componentes orgânicos propostos. A Tabela 2 apresenta as estruturas, nomes, abreviações e teor de água dos líquidos iônicos produzidos. Os líquidos iônicos produzidos apresentaram teor de água inferior a 3 % o que está de acordo com valores obtidos por Chhotaray et al. (2014), como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Estruturas dos cátions e ânions dos líquidos iônicos, assim como seus respectivos nomes, abreviações e teor de água

Cátion	Ânion	Nome	Abreviação	Teor de água (%)
 γ -butirolactama		Acetato de Butirolactama	BTA	2,30
		Butirato de Butirolactama	BTB	1,11
		Hexanoato de Butirolactama	BTH	1,59
 ϵ -caprolactama		Acetato de Caprolactama	CPA	1,98
		Hexanoato de Caprolactama	CPH	1,37

Fonte: Elaborado pela autora.

As reações entre a amida 12-aminododecanolactama e ácidos carboxílicos (DTA e DTH) resultaram em produtos sólidos à temperatura ambiente. Este estado físico dificulta a aplicação em processos de extração líquido-líquido uma vez que seria necessário a

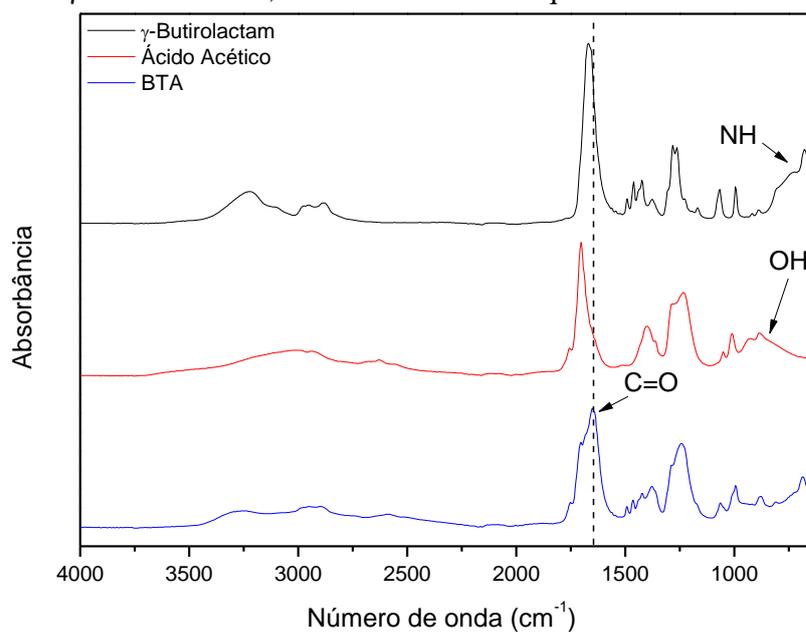
solubilização do LI para sua aplicação como solvente. Vale ressaltar que é possível trabalhar com solventes com ponto de fusão acima da temperatura ambiente, no entanto a avaliação destes processos em temperaturas mais altas ou com mistura de solventes foge do escopo deste trabalho. Os produtos DTA e DTH não apresentaram indícios da formação de interação iônica o que será discutido com mais detalhes na seção 3.3.2 quando serão discutidos os resultados das análises de caracterização estrutural de FTIR dos LIs.

O produto da reação entre 1-octil-2-pirrolidona + ácido acético (OBTA) também não apresentou indícios da existência de interação iônica, além disso durante a etapa de evaporação foi verificado por FTIR que o líquido presente no resíduo da evaporação continha ácido acético. Parte do ácido acético foi removido indicando que não ocorreu a formação de LI ou que a interação estabelecida foi muito fraca possibilitando a remoção deste por evaporação a vácuo. Portanto, o DTA, DTH e OBTA não foram avaliados nos demais testes de caracterização, propriedades, testes de miscibilidades e processos de separação.

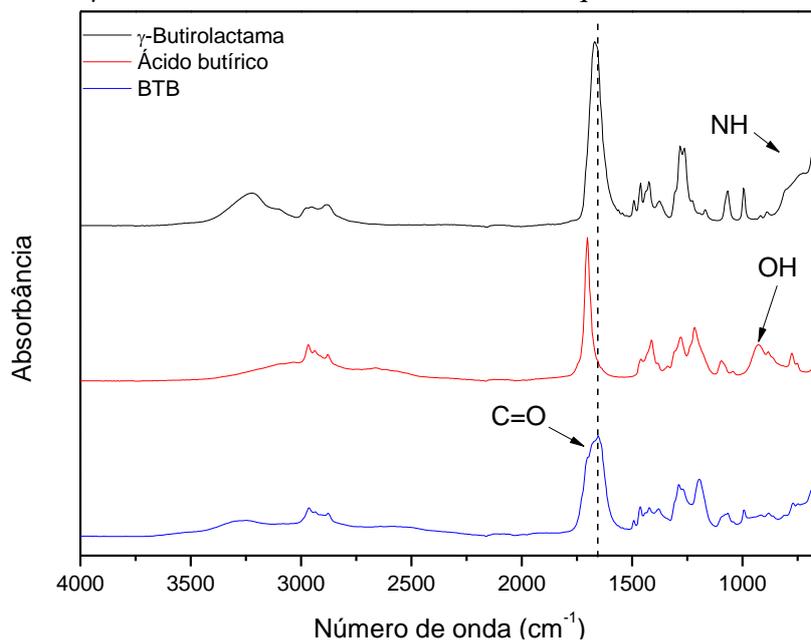
4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os líquidos iônicos e os reagentes utilizados na síntese foram caracterizados por FTIR e os espectros comparativos são apresentados nas Figuras 4 a 10.

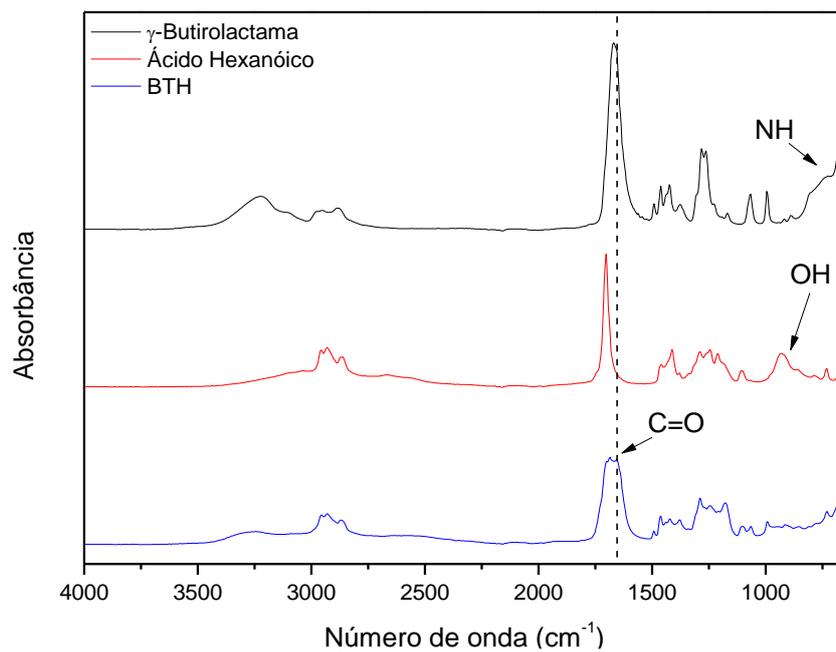
Em todos os espectros, não foi observado a presença de nenhuma banda característica que indicasse a formação de outra substância, o que comprova que não ocorreram alterações na estrutura orgânica dos reagentes descartando a possibilidade de reações paralelas. Portanto, as modificações observadas são indícios de interação iônica entre as amidas e os ácidos orgânicos como retratado na literatura (Jiang *et al.*, 2016; OTTENHEYM *et al.*, 1960; Wu *et al.*, 2010).

Figura 4 - FTIR da γ -butirolactama, ácido acético e do líquido iônico BTA

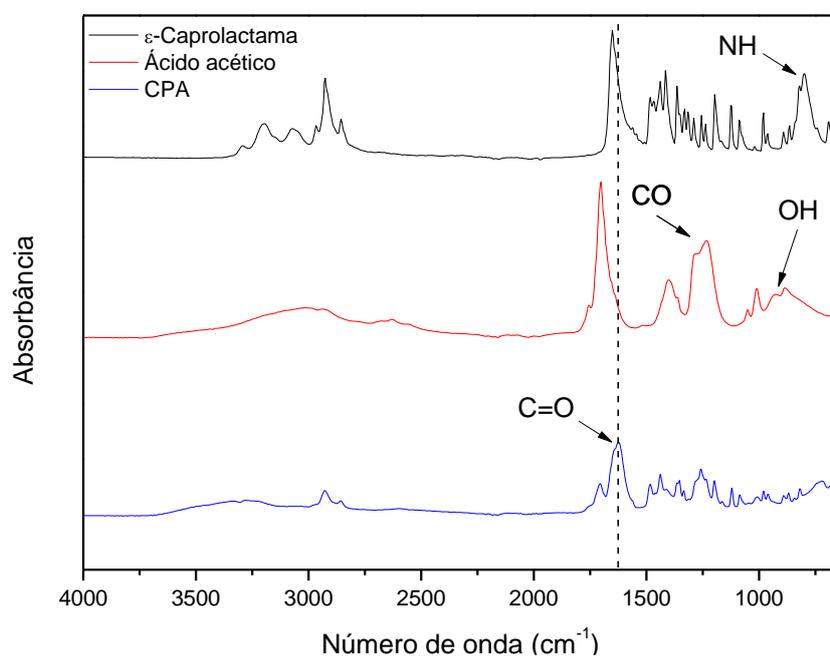
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5 – FTIR da γ -butirolactama, ácido butírico e do líquido iônico BTB

Fonte: Elaborado pela autora.

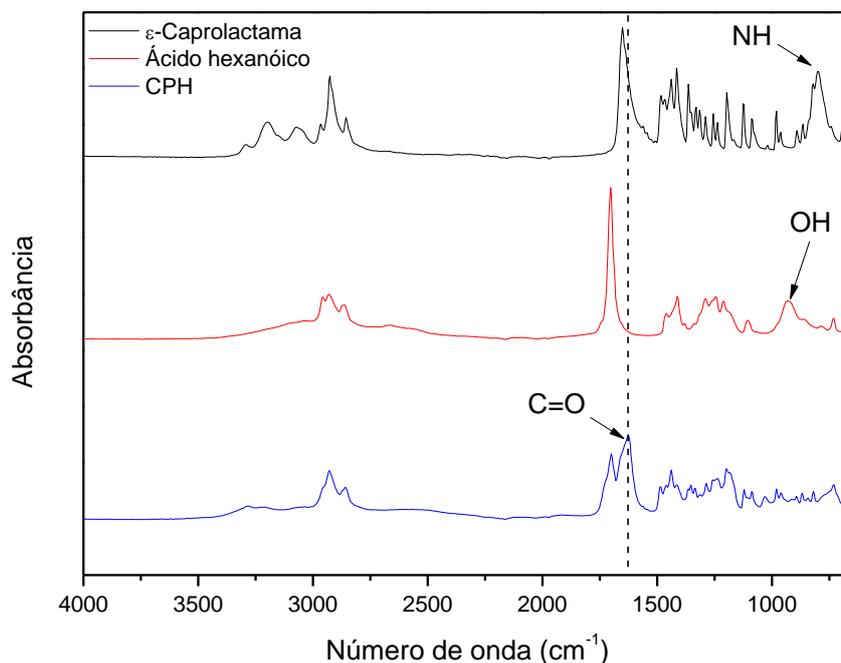
Figura 6 – FTIR da γ -butirolactama, ácido hexanóico e do líquido iônico BTH

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 7 – FTIR da ϵ -caprolactama, ácido acético e do líquido iônico CPA

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 8 – FTIR da ϵ -caprolactama, ácido hexanóico e do líquido iônico CPH



Fonte: Elaborado pela autora.

Pequenos deslocamentos nas frequências da banda de estiramento da ligação C=O das amidas foram identificados para os LIs BTA (de 1669 para 1651 cm^{-1}), BTB (de 1669 para 1654 cm^{-1}), BTH (de 1669 para 1654 cm^{-1}), CPA e CPH (1651 para 1625 cm^{-1}). Esse deslocamento também foi observado na protonação da ϵ -caprolactama (de 1660 para 1645 cm^{-1}) e da N-metil caprolactama (de 1660 para 1645 cm^{-1}) utilizando ácido clorídrico (HCl) como doador de elétrons (OTTENHEYM *et al.*, 1960). A produção do líquido iônico utilizando ϵ -caprolactama e ácido trifluoroacético [HCPL][TFA] avaliada por FTIR também apresentou uma redução na absorbância da vibração de estiramento da ligação C=O da amida de frequência 1680 cm^{-1} e o aparecimento de uma nova banda de estiramento em 1610 cm^{-1} atribuída a vibração de COO^- (JIANG *et al.*, 2016).

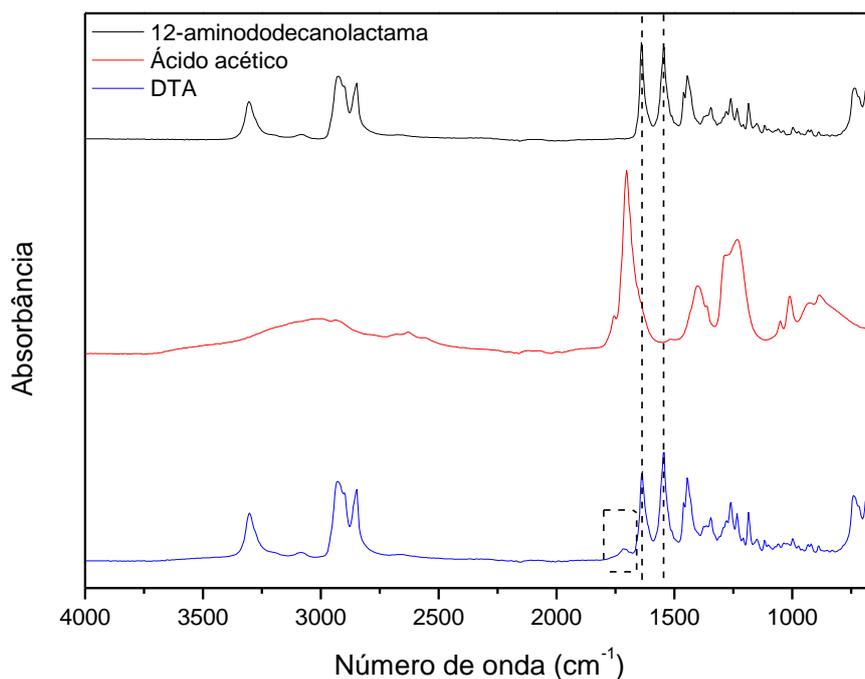
Comportamento similar foi relatado na formação do líquido iônico acetato de acetamida (ATAA) obtido pela reação entre acetamida e ácido acético (WU *et al.*, 2010). A banda de absorção de C=O da acetamida observada em 1687 cm^{-1} e deslocou-se para 1648 cm^{-1} no LI, enquanto a absorção da mesma banda referente ao ácido acético deslocou de 1703 para 1708 cm^{-1} , podendo ser considerado uma alteração negligenciável, o que também foi observado para os LIs avaliados nesse trabalho. Wu *et al.* (2010) apresentou dados calculados de comprimento de ligações e seus comportamentos de coordenação para o sistema acetamida e ácido acético antes e depois da protonação. As variações dos tamanhos das ligações calculados mostraram-se de acordo com os resultados de FTIR; a ligação C=O da amida é

alongada devido à protonação da base o que gera a diminuição na frequência de absorção enquanto a mesma ligação no ácido permanece praticamente inalterada devido a fraca coordenação do ácido acético. Assim, os autores concluíram que as alterações mencionadas são indícios da formação do líquido iônico estudado.

Além do deslocamento da banda de estiramento de C=O, foram observadas outras alterações nas frequências e absorbâncias das bandas referentes a ligações que sofrem modificações com a formação do líquido iônico. Os espectros dos LIs baseados tanto em γ -butirolactama quanto em ϵ -caprolactama (BTA, BTB, BTH, CPA e CPH) mostraram redução na intensidade das absorbâncias das bandas referentes a deformação angular fora do plano da interação OH \cdots O dos ácidos carboxílicos ($\sim 900\text{ cm}^{-1}$). Essa banda está presente em dímeros de ácidos carboxílicos e a sua redução indica que essa interação de hidrogênio foi modificada pela desprotonação do ácido. A banda de deformação angular da ligação NH em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ presente nas amidas desaparece nos espectros dos líquidos iônicos o que pode ser outro indício da formação de uma ligação iônica destas com os ácidos carboxílicos avaliados.

Os espectros de FTIR dos produtos das reações entre a 12-aminododecanolactama e os ácidos ácido acético e hexanóico indicaram comportamento diferente dos líquidos iônicos produzidos com γ -butirolactama e ϵ -caprolactama, como mostrado na Figura 9 que contém espectros do DTA e seus constituintes.

Figura 9 – FTIR da 12-aminododecanolactama, ácido acético e do DTA

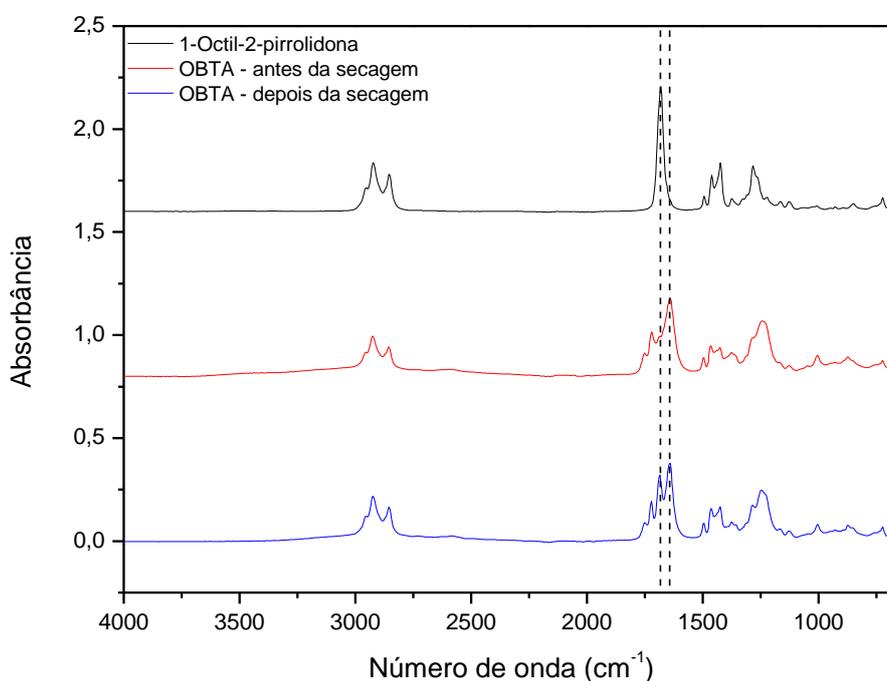


Fonte: Elaborado pela autora.

O espectro do produto mostrou-se similar ao da amida. A única diferença identificada entre o espectro do DTA e da 12-aminododecanolactama foi o aparecimento de uma banda de estiramento de C=O em 1710 cm^{-1} referente ao ácido acético. As pequenas variações observadas nos espectros de infravermelho indicam que não ocorreu a interação iônica desta amida com o ácido avaliado. O que poderia estar associado ao maior tamanho da cadeia do anel da 12-aminododecanolactama que provoca impedimentos estéricos impossibilitando a reação. A título de conhecimento o DTH apresentou resultados similares ao DTA.

Verificou-se que durante o processo de secagem do produto da reação entre 1-octil-2-pirrolidona + ácido acético (OBTA) parte do ácido foi removido, comportamento inesperado para um LI. A presença de ácido acético no resíduo da rotaevaporação foi confirmada por análise de FTIR. Além disso, observou-se que ocorreu uma modificação na banda de estiramento da ligação C=O da amida dos espectros de FTIR do OBTA antes e depois da secagem, como mostrado na Figura 10.

Figura 10 – FTIR do OBTA antes e depois da secagem



Fonte: Elaborado pela autora

Na banda de estiramento da ligação C=O da amida houve um deslocamento na frequência (1681 para 1640 cm^{-1}) após a reação, esse comportamento é relatado na literatura como indício da interação iônica entre amidas e ácidos orgânicos e inorgânicos (JIANG *et al.*,

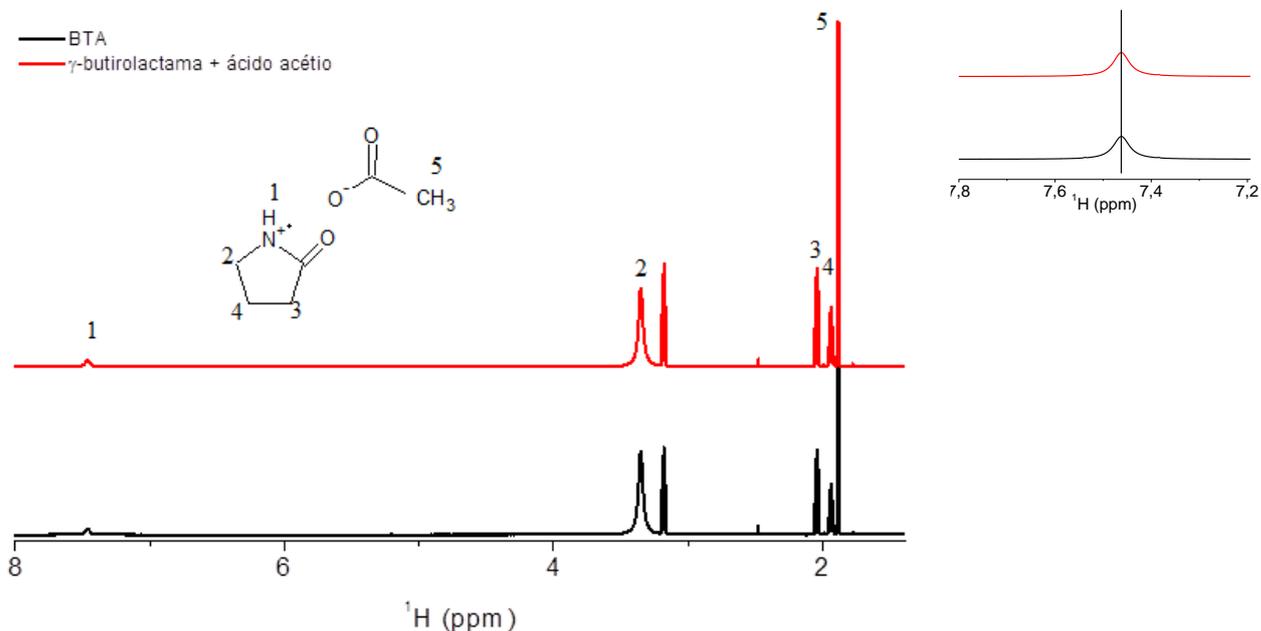
2016; OTTENHEYM *et al.*, 1960; WU *et al.*, 2010). No espectro obtido após a evaporação apareceu uma nova banda em 1680 cm^{-1} indicando a presença de base livre, pois a frequência do estiramento de C=O é igual a banda de absorção da 1-octil-2-pirrolidona pura. Uma possível justificativa para esse comportamento seria a fraca interação entre a 1-octil-2-pirrolidona e o ácido acético devido a impedimentos estéricos causados pela longa cadeia carbônica da ramificação da amida.

4.3 Espectroscopia de ressonância magnética ^1H RMN

Os deslocamentos químicos obtidos no espectro ^1H RMN do BTA foram similares aos relatados por Chhotaray *et al.* (2014), como apresentado na Figura 10. O singlete em 7,46 ppm é referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio. Hidrogênios dos grupos metilênicos presentes no anel do cátion aparecem em dois tripletos (3,18 e 2,48 ppm) e um quintupletto em 1,94 ppm. O singlete em 1,88 ppm é oriundo dos hidrogênios do grupo metílico do ânion. Da mesma forma do observado no espectro de FTIR, não foram encontrados indícios da formação de subproduto no espectro de ^1H RMN.

Uma comparação realizada entre a mistura física da γ -butirolactama e do ácido acético não mostrou nenhuma variação dos deslocamentos químicos, como mostrado na Figura 11. Tal fato pode ser interpretado de duas formas: a ausência de mudanças pode indicar que não ocorreu a formação do BTA ou pode indicar que a reação ocorre de maneira rápida, não sendo possível avaliar a síntese através de tal comparação. Dadas as pequenas quantidades de reagentes líquidos misturadas, a segunda hipótese foi considerada e melhor investigada.

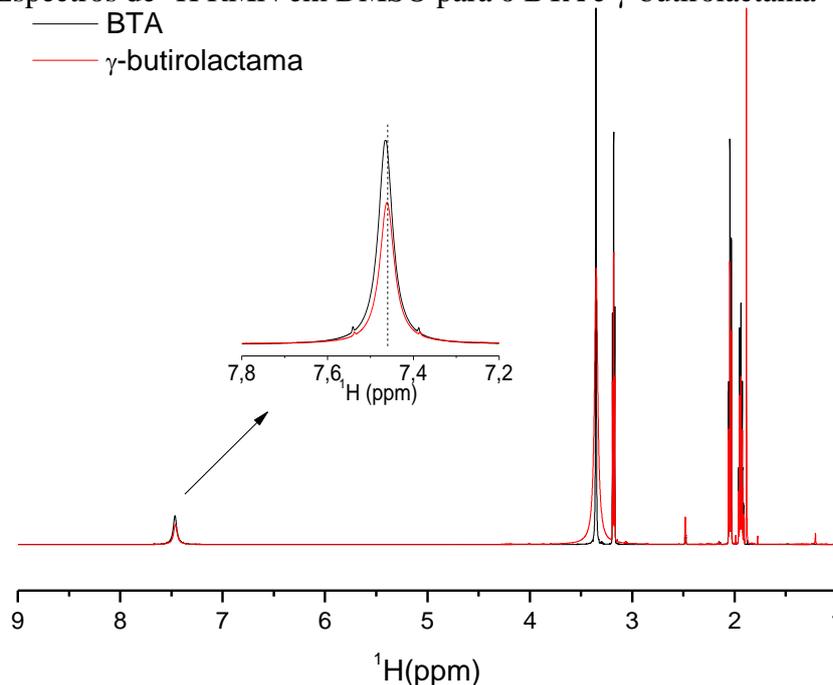
Figura 31 - Espectros de ^1H RMN em DMSO para o líquido iônico BTA e para a mistura entre γ -butirolactama e ácido acético



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para isso, foi realizada uma comparação entre os reagentes puros e o BTA, como exposto na Figura 12. Uma alteração no deslocamento referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio do BTA em comparação com o espectro da γ -butirolactama foi observada, enquanto os demais deslocamentos permaneceram inalterados. A variação, mesmo que pequena, somente dessa parte da molécula, pode indicar a formação da interação iônica. Os LIs BTB e BTH apresentaram comportamento similar ao do BTA, como mostrado no Apêndice A.

Figura 12 - Espectros de ^1H RMN em DMSO para o BTA e γ -butirolactama

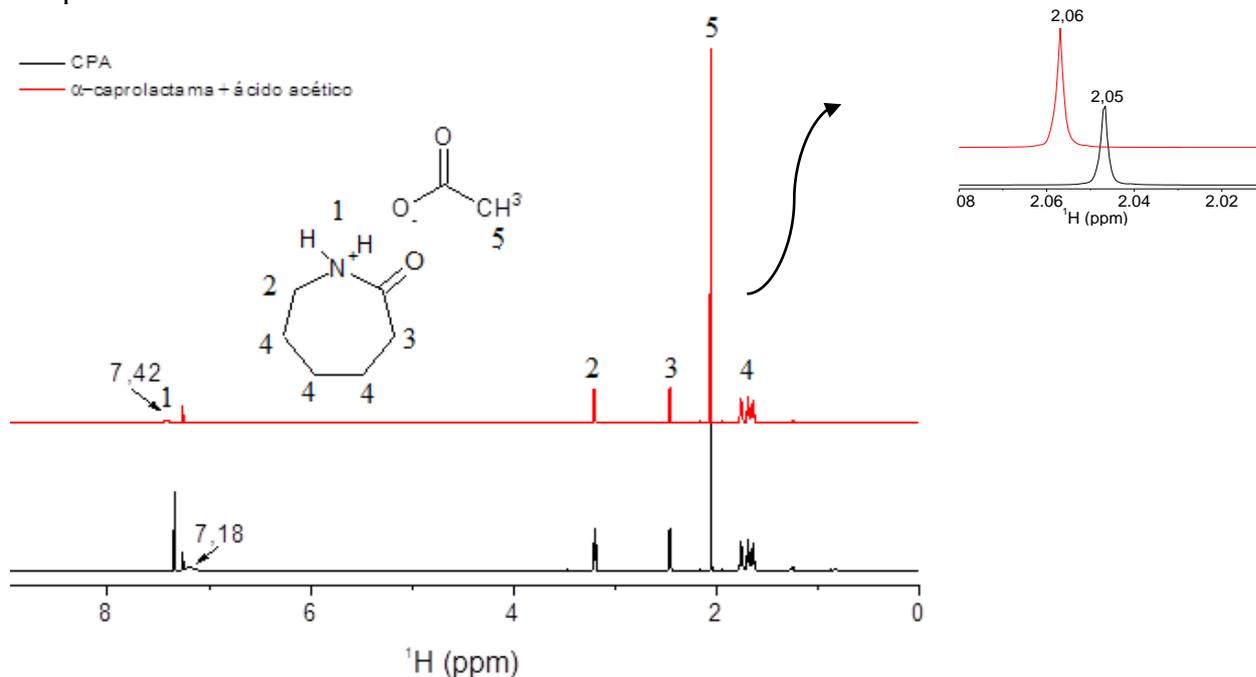


Fonte: Elaborado pela autora.

No ^1H RMN do CPA, mostrado na Figura 13, também apareceram deslocamentos semelhantes dos apresentados por Chhotaray; Jella; Gardas (2014). O singlete em δ 7,18 é referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio e os hidrogênios dos grupos metilênicos presentes no anel do cátion aparecem em 3,20, ;2,46 e 1,65 ppm. O singlete em 2,05 ppm é oriundo dos hidrogênios do grupo metílico do ânion.

Duas alterações no espectro do CPA foram observadas quando comparada com o espectro da mistura entre os reagentes ϵ -caprolactama e ácido acético. Uma delas no deslocamento referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio com variação de 0,24 ppm e outra, mais discreta, no deslocamento do grupo metílico do ânion de 0,1 ppm. As mudanças verificadas nos átomos envolvidos na interação iônica, indicam que ela ocorreu e é mais intensa no CPA do que no BTA. O CPH também apresentou uma variação no deslocamento referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio (0,17 ppm), no entanto não foram observadas mudanças relativas ao grupo metílico do ânion. O espectro de ^1H RMN do CPH é exposto no Apêndice A.

Figura 43 - Espectros de ^1H RMN em CDCl_3 para o líquido iônico CPA e para a mistura ϵ -caprolactama + ácido acético



Fonte: Elaborado pelo autor

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

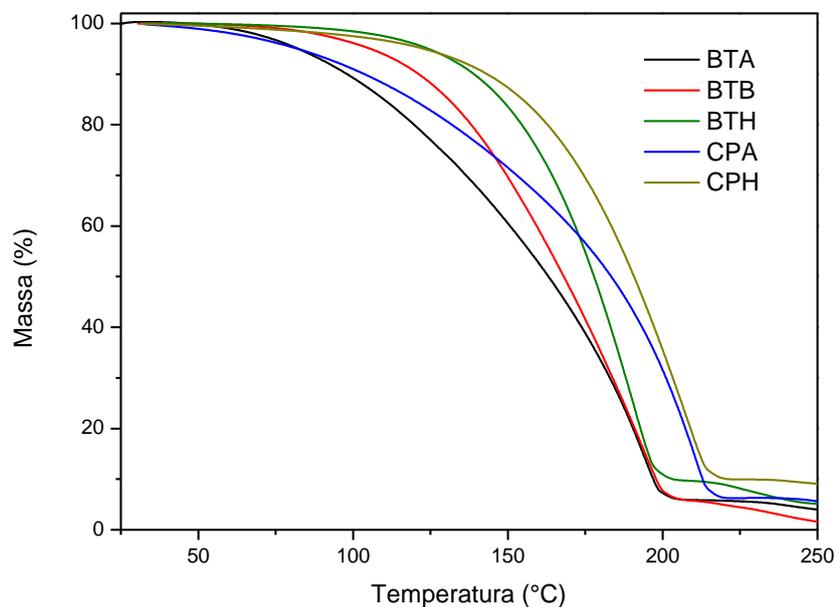
A análise termogravimétrica é a técnica mais utilizada para avaliação da estabilidade térmica de LIs. Os dois parâmetros mais utilizados para definir a estabilidade térmica de LIs são T_{onset} e $T_{\text{onset}}(5\%)$. A T_{onset} , bastante útil para comparação entre diferentes LIs é determinada pelo método das tangentes e $T_{\text{onset}}(5\%)$ é a temperatura na qual o LI perde 5 % da sua massa e pode ser considerada a temperatura no qual o LI começa a ser degradado. As T_{onset} e $T_{\text{onset}}(5\%)$ para os LIs BTA, BTB, BTH, CPA e CPH são expostas na Tabela 6. O comportamento térmico dos LIs avaliados são apresentados nas Figura 14.

Tabela 6 – $T_{\text{onset}}(5\%)$ e T_{onset} para os LIs BTA, BTB, BTH, CPA e CPH

Líquidos Iônicos	$T_{\text{onset}}(5\%)$	T_{onset} (°C)
BTA	82	130
BTB	105	133
BTH	124	153
CPA	82	163
CPH	122	165

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 14 - Curvas de TGA para os LIs BTA, BTB, BTH, CPA e CPH em função da temperatura



Fonte: Elaborado pela autora.

Os LIs avaliados nesse trabalho apresentaram menor estabilidade térmica do que LIAs baseados em cátions imidazólio e amônio com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas laterais e ânions (GÖTZ *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2018; PARAJÓ *et al.*, 2017). Tais LIAs não apresentaram perdas significativas de massa até 200 °C e alguns deles apresentaram T_{onset} superiores a 700 °C. A menor estabilidade térmica dos LIs estudados não interferem na aplicação destes como solventes em processos de extração líquido-líquido, pois geralmente essa operação é realizada a temperatura ambiente.

Foi observado que um acréscimo na cadeia carbônica do ânion implica em aumento da estabilidade térmica dos LIs. No entanto o aumento do número de carbonos no anel da lactama não influenciou na degradação dos LIs com o aumento da temperatura. Portanto, o tamanho do ânion é determinante na estabilidade térmica de LIs baseados nos cátions γ -butirolactama e ϵ -caprolactama.

4.5 Densidade e Viscosidade

Uma das principais vantagens dos líquidos iônicos é a possibilidade de projetar esses compostos com características físico-químicas, baseadas em project design. Ou seja, é possível desenvolver um produto que possa ser usado para atingir os objetivos desejados do processo. Assim, torna-se de extrema importância a compreensão de correlações entre as

estruturas moleculares e propriedades físico-químicas dos LIs. Neste contexto, a discussão sobre densidade e viscosidade foi realizada com base na relação entre tais propriedades e parâmetros como tamanho, conformação e interações entre os íons. Os dados de densidade (ρ) e viscosidade (η) numa faixa de temperatura compreendida entre 20 °C e 100 ° para os LIs BTA, BTB, BTH, CPA e CPH estão apresentados na Tabela 7.

A densidade diminuiu com o aumento da temperatura e com o aumento do tamanho do anel do cátion. Comparando os LIs formados com o ânion acetato foi observado uma redução na densidade de 0,1093 Kg/m³ (BTA) para 0,1056 Kg/m³ (CPA) a 25 °C. Esse decréscimo na densidade pode ser atribuído a maior dificuldade do CPA em formar ligações de hidrogênio bem como, pode estar associado ao efeito de empacotamento causados pela assimetria dos íons.

Tabela 7 – Dados de densidade (ρ) e viscosidade (η) para os LIs BTA, BTB, BTH, CPA e CPH

Temperatura (K)	BTA		BTB		BTH		CPA		CPH	
	ρ (Kg/m ³)	η (mPa.s)								
20	0,1097	7,5959	0,1042	9,1382	0,1007	11,8920	0,1061	38,5430	0,0995	40,9810
25	0,1093	6,4192	0,1037	7,6747	0,1003	10,569	0,1056	28,5140	0,0991	27,3800
30	0,1088	5,4917	0,1033	6,5292	0,0999	8,8920	0,1052	21,6960	0,0987	21,6900
40	0,1079	4,1560	0,1024	4,8590	0,0991	6,1473	0,1044	16,9290	0,0980	17,1350
50	0,1070	3,2589	0,1016	3,7462	0,0983	4,7743	0,1036	10,9560	0,0972	11,4230
60	0,1061	2,6285	0,1007	2,9724	0,0974	3,8001	0,1028	7,5756	0,0964	8,0644
70	0,1052	2,1700	0,0999	2,4158	0,0966	3,1352	0,1020	5,5139	0,0955	5,9663
80	0,1043	1,8266	0,0990	2,0049	0,0958	2,5919	0,1012	4,1811	0,0946	4,2242
90	0,1034	1,5625	0,0981	1,6888	0,0949	2,2102	0,1005	2,8483	0,0940	3,3929
100	0,1025	1,3568	0,0973	1,4478	0,0941	1,9111	0,1001	2,4243	0,0931	2,8453

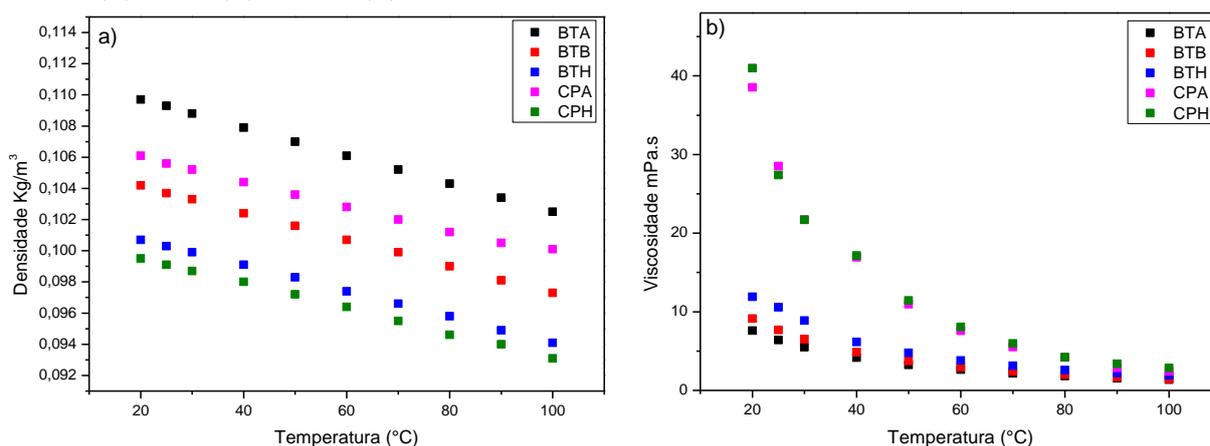
Fonte: Elaborado pela autora.

Os líquidos iônicos baseados em lactamas possuem maior densidade do que os LIs baseados nos cátions tradicionalmente utilizados, como por exemplo imidazólio e N-metil-2-hidroxiethylammonio. Observa-se que a 30° C, os LIs BTA (0,1088 Kg/m³) e CPA (0,1052 Kg/m³) possuem maior densidade do que os LIs N-metil-2-hidroxiethylammonio (0,1098 Kg/m³), acetato 1-etilimidazólio acetato (0,1030 Kg/m³), 1-butyl-3-metilimidazólio acetato (0,1049 Kg/m³), 1-butyl-1-metilpirrolidínio acetato (0,1018 Kg/m³) e N,N-dimetil-N-

etilamônio acetato ($0,1012 \text{ Kg/m}^3$) (ALMEIDA *et al.*, 2012; ALVAREZ *et al.*, 2011). Os maiores valores de densidade podem estar relacionados a efeitos de empacotamento devido as menores cadeias carbônicas dos cátions butirolactama e caprolactama quando comparados aos LIs mencionados.

Verificou-se também um decréscimo na densidade com o aumento da cadeia carbônica do ânion. Quanto mais carbonos na cadeia do ânion maior a assimetria entre os íons, conseqüentemente as interações entre estes enfraquecem ocorrendo uma diminuição na densidade. Para LIs baseados em caprolactama esse efeito é ainda maior devido à sua conformação tipo cadeira que gera um maior distanciamento entre os íons, como pode ser melhor visualizado na Figura 15.

Figura 5 - Dados de densidade a) e viscosidade b) para os líquidos iônicos BTA (■), BTB (■), BTH (■), CPA (■) e CPH (■)



Fonte: Elaborado pela autora.

Um dos parâmetros de avaliação para aplicação de um solvente em processos de extração é a viscosidade, uma vez que baixos valores são desejados por questões de operação e custos. Os líquidos iônicos baseados em butirolactama e caprolactama apresentaram baixas viscosidades quando comparados a LIs próticos e apróticos já estudados. Os líquidos iônicos com o ânion acetato e cátions 1-butil-1-metilpirrolidínio, 1-butil-3-metilimidazólio, n-butilamônio, N-metil-2-hidroxietilamônio e 3-hidroxiopropilamônio apresentaram viscosidades 107, 297, 546, 1.794 e 2.827 mPa.s a 25 °C respectivamente, enquanto as viscosidades obtidas para BTA e CPA foram 6,419 e 28,514 mPa.s na mesma temperatura (ALMEIDA *et al.*, 2012; ALVAREZ *et al.*, 2011). O CPA possui viscosidade quase 100 vezes menor do que o acetato de 3-hidroxiopropilamônio.

Esta baixa viscosidade dos LIs produzidos neste trabalho pode estar associada

com o enfraquecimento da interação entre cátion e ânion devido a menor habilidade destes em formar fortes ligações de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio do cátion e o ânion (BAILEY, WANG e FAYER, 2017; HUANG *et al.*, 2012).

A viscosidade de líquidos iônicos é afetada por fatores complexos que envolvem tamanho, forma e energia de interação entre os ânions e cátions (BANDRÉS *et al.*, 2011). Observa-se na Tabela 7 que maiores valores de viscosidade são obtidos para LIs com ânions de maior cadeia carbônica e cátions com mais carbonos no anel, comportamento esperado, pois um maior número de carbonos nos íons provoca aumento no peso, volume e forças atrativas de van der Waals.

Apesar do tamanho da cadeia dos dois íons influenciarem na viscosidade, percebe-se que um acréscimo mais expressivo foi causado pelo aumento do número de carbonos no anel da lactama. O BTH possui quatro carbonos a mais na cadeia do ânion do que o BTA e verificou-se que a viscosidade passou de 6,419 mPa.s no BTA para 11,892 mPa.s no BTH. Para o LI CPA, a viscosidade obtida foi de 38,543 mPa.s, ou seja, a presença de dois carbonos a mais no anel do cátion tem efeito mais notável na viscosidade do que o aumento da cadeia do ânion. Esse comportamento pode ser explicado pela diferença da geometria molecular entre as LIs avaliados. A maior cadeia do anel presente na caprolactama torna a conformação desta não linear o que pode somar mais uma dificuldade na sua propriedade de transporte (CHHOTARAY, JELLA e GARDAS, 2014).

4.6 Testes de Miscibilidade

Dados de miscibilidade de 45 misturas binárias contendo os líquidos iônicos produzidos e todos os componentes envolvidos nos sistemas de separação estudados são mostrados na Tabela 8.

O primeiro passo para verificar a possibilidade da aplicação dos LIs baseados em lactamas e ácidos carboxílicos foi verificar a miscibilidade destes nos constituintes dos sistemas de separação de interesse a saber: tolueno + heptano + LIs, ciclohexano + ciclohexeno + LIs e fenol ou butanol + água + LIs. Os resultados foram expressos em fração mássica de LI.

Quando uma mistura binária é parcialmente miscível, dois dados de miscibilidade podem ser obtidos, como observado para 12 misturas estudadas nos quais um dos valores de miscibilidade foi determinado ao titular o LI no componente do sistema e outro quando o componente foi o titulante.

Tabela 8 – Dados de miscibilidade dos solventes BTA, BTB, BTH, CPA, CPH nos componentes envolvidos nos sistemas de separação estudados

Solvente	Componente	Miscibilidade (m/m) Titulante: LI	Miscibilidade (m/m) Titulante: Solvente
BTA	Água	Completamente miscível	
	Butanol	Completamente miscível	
	Tolueno	Completamente miscível	
	Heptano	0,0045	0,9638
	Ciclohexano	0,0152	0,9531
	Ciclohexeno	0,1896	0,7280
	Estireno	Completamente miscível	
	Etilbenzeno	Completamente miscível	
BTB	Água	Completamente miscível	
	Butanol	Completamente miscível	
	Tolueno	Completamente miscível	
	Heptano	0,0069	0,6683
	Ciclohexano	Completamente miscível	
	Ciclohexeno	Completamente miscível	
	Estireno	Completamente miscível	
	Etilbenzeno	Completamente miscível	
BTH	Água	0,0020	0,2360
	Butanol	Completamente miscível	
	Tolueno	Completamente miscível	
	Heptano	Completamente miscível	
	Ciclohexano	Completamente miscível	
	Ciclohexeno	Completamente miscível	
	Estireno	Completamente miscível	
	Etilbenzeno	Completamente miscível	
CPA	Água	Completamente miscível	
	Butanol	Completamente miscível	
	Tolueno	Completamente miscível	
	Heptano	0,0036	0,9853
	Ciclohexano	Completamente miscível	
	Ciclohexeno	Completamente miscível	
	Estireno	Completamente miscível	
	Etilbenzeno	Completamente miscível	
CPH	Água	0,0158	0,8020
	Butanol	Completamente miscível	
	Tolueno	Completamente miscível	
	Heptano	Completamente miscível	
	Ciclohexano	Completamente miscível	
	Ciclohexeno	Completamente miscível	
	Estireno	Completamente miscível	
	Etilbenzeno	Completamente miscível	

Fonte: Elaborado pela autora.

Para melhor entendimento, a discussão sobre a miscibilidade dos LIs foi dividida em três tópicos: alcanos, hidrocarbonetos aromáticos e água ou butanol.

4.6.1 Alcanos

Os líquidos iônicos BTA, BTB e CPA apresentaram miscibilidade parcial em heptano, enquanto os LIs BTH e CPH mostraram-se totalmente miscíveis. Em geral, LIs apresentam baixa miscibilidade em alcanos devido à fraca natureza de suas interações que envolvem apenas forças dispersivas de Van der Waals (PADUSZYŃSKI *et al.*, 2015).

No entanto, é esperado que a miscibilidade em alifáticos aumente quando o caráter hidrofóbico do líquido iônico aumenta, como observado para os LIs produzidos a partir da γ -butirolactama (BTA, BTB e BTH) que em contato hidrocarbonetos alifáticos apresentaram maiores miscibilidades para ácidos de cadeias carbônicas mais longas. O LI produzido com ácido acético (BTA) apresentou baixa miscibilidade em heptano enquanto o produzido com ácido hexanóico (BTH) mostrou-se completamente miscível. O BTB que possui ácido com cadeia carbônica intermediária entre BTA e BTH, apresentou uma reduzida faixa de composição na qual ocorre a formação de duas fases com heptano. Esse comportamento mostra a forte influência do tamanho da cadeia carbônica do ácido na miscibilidade desses LIs. Comparando-se os solventes BTA e CPA verificou-se que o aumento na cadeia carbônica da amida diminuiu a miscibilidade em heptano o que pode ser atribuído a diferenças nas geometrias destes cátions.

De uma maneira geral, alcanos cíclicos mostraram maior miscibilidade nos líquidos iônicos do que os alifáticos lineares devido a similaridades das estruturas destes compostos com as estruturas dos cátions. Além disso, o volume molar de alcanos cíclicos é menor do que o volume molar de alcanos lineares, desta forma, o efeito de empacotamento pode elevar a miscibilidade do ciclohexano e ciclohexeno nos LIs avaliados (MARCINIAK e KARCZEMNA, 2011). Ciclohexano e ciclohexeno foram parcialmente miscíveis apenas nos LIs produzidos com o ânion acetato e, tanto para o BTA quanto para o CPA, foi verificado um aumento na miscibilidade do ciclohexeno comparado ao ciclohexano, ou seja, a presença da dupla ligação no ciclohexeno representou uma maior facilidade para dissolução destes em meios polares.

4.6.2 Hidrocarbonetos aromáticos

Os líquidos iônicos baseados na amida γ -butirolactama apresentaram miscibilidade total nos hidrocarbonetos aromáticos independentemente do tamanho da cadeia do ânion, enquanto que para os LIs baseados na ϵ -caprolactama, o LI de maior cadeia no

ânion mostrou-se miscível. A miscibilidade completa do tolueno, estireno e etilbenzeno nos líquidos iônicos BTA, BTB, BTH e CPH pode ser atribuída a fortes interações π - π e n - π entre os elétrons livres localizados nas ligações aromáticas e os LI que possuem estrutura polar (PADUSZYŃSKI *et al.*, 2015).

Apesar de apresentarem comportamento semelhante para alcanos, os LI's BTA e CPA diferem bastante quando em contato com hidrocarbonetos aromáticos. BTA é totalmente miscível em tolueno, etilbenzeno e estireno, enquanto o CPA é parcialmente miscível nesses compostos, assim conclui-se que o aumento da cadeia da amida diminui a miscibilidade em aromáticos. Esse fato pode ser atribuído a diferenças na geometria molecular dos cátions uma vez que a conformação mais estável da ϵ -caprolactama é do tipo cadeira, enquanto a γ -butirolactama possui geometria plana (BEAVER *et al.*, 2016; BORGÉN E RISE, 1993; YEKELER, GUVEN e OZKAN, 1999). No entanto, uma discussão mais profunda torna-se complicada devido à dificuldade de categorização dos efeitos de empacotamento e conformacionais das moléculas nas misturas investigadas.

Observa-se também que o aumento da cadeia alquílica ligado a anel aromático promove uma maior contribuição das forças dispersivas não polares, resultando em uma diminuição da miscibilidade do etilbenzeno no CPA quando comparado ao tolueno. No entanto, a presença de dupla ligação na cadeia alquílica ligado a anel aromático favorece as interações LI-solvente.

4.6.3 Água e butanol

O n-butanol apresentou miscibilidade total nos líquidos iônicos avaliados dada à sua alta polaridade e a presença de interações de van der Waals devido a cadeia alquílica do álcool. A água apresentou comportamento parecido, mostrou-se parcialmente miscível apenas em LIs com o ânion hexanoato que possui mais características apolares.

4.7 Dados de ELL para sistemas orgânicos

4.7.1 Sistemas: heptano + tolueno + BTA, BTB ou CPA

4.7.1.1 Curvas de miscibilidade

Os dados de fração mássica e densidade das curvas binodais para os sistemas contendo heptano + tolueno + LIs (BTA, BTB ou CPA) a 25 °C e pressão atmosférica são apresentados nas Tabela 9, 10 e 11.

Os gráficos das curvas de calibração construídas para cada fase com os dados de densidade versus fração mássica de cada componente, estão nos Apêndices B e C, bem como os valores de a, b e c da equação polinomial para todos os sistemas.

Tabela 9 – Curva binodal dos sistemas heptano (w_1) + tolueno (w_2) + líquido iônico BTA (w_3) a 25 °C

w_1	w_2	w_3	Densidade (g/cm ³)
0,9955	0,0000	0,0045	0,6808
0,9622	0,0363	0,0015	0,6852
0,9353	0,0637	0,0009	0,689
0,8960	0,1008	0,0033	0,6949
0,8739	0,1250	0,0012	0,6992
0,8287	0,1693	0,0020	0,7051
0,7943	0,2001	0,0056	0,7106
0,7424	0,2497	0,0078	0,7209
0,5967	0,3548	0,0485	0,7488
0,4973	0,4238	0,0789	0,7711
0,4562	0,4475	0,0962	0,7815
0,0362	0,0000	0,9638	1,0710
0,0399	0,0305	0,9296	1,0611
0,0289	0,0542	0,9169	1,0606
0,0442	0,0537	0,9022	1,0524
0,0461	0,0527	0,9012	1,0519
0,0527	0,0642	0,8831	1,0455
0,0546	0,0926	0,8527	1,0354
0,0646	0,1168	0,8186	1,0242
0,0834	0,1824	0,7342	0,9966
0,1126	0,2240	0,6634	0,9752
0,1794	0,3080	0,5126	0,9185

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 10 – Curva binodal dos sistemas heptano (w_1) + tolueno (w_2) + líquido iônico BTB (w_3) a 25 °C

w_1	w_2	w_3	Densidade (g/cm ³)
0,9931	0,0000	0,0069	0,6815
0,9354	0,0346	0,0300	0,6962
0,9233	0,0443	0,0324	0,6935
0,8995	0,0541	0,0464	0,6984
0,8513	0,0627	0,0860	0,7141
0,5676	0,0803	0,3521	0,7958
0,3798	0,0514	0,5688	0,8489
0,3317	0,0000	0,6683	0,8928

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 11 – Curva binodal dos sistemas heptano (w_1) + tolueno (w_2) + líquido iônico BTH (w_3) a 25 °C

w_1	w_2	w_3	Densidade (g/cm ³)
0,9964	0,0000	0,0036	0,6887
0,9259	0,0640	0,0101	0,6960
0,8639	0,1237	0,0125	0,7051
0,8084	0,1640	0,0276	0,7138
0,7264	0,2419	0,0317	0,7268
0,6499	0,3031	0,0471	0,7397
0,5732	0,3661	0,0607	0,7549
0,7770	0,2002	0,0228	0,7187
0,0147	0,0000	0,9853	1,0519
0,0200	0,0641	0,9159	1,0342
0,0345	0,0937	0,8718	1,0156
0,0492	0,1566	0,7942	0,9980
0,0557	0,2020	0,7423	0,9835
0,0564	0,2362	0,7074	0,9770
0,0837	0,2931	0,6232	0,9594
0,0932	0,3406	0,5662	0,9524

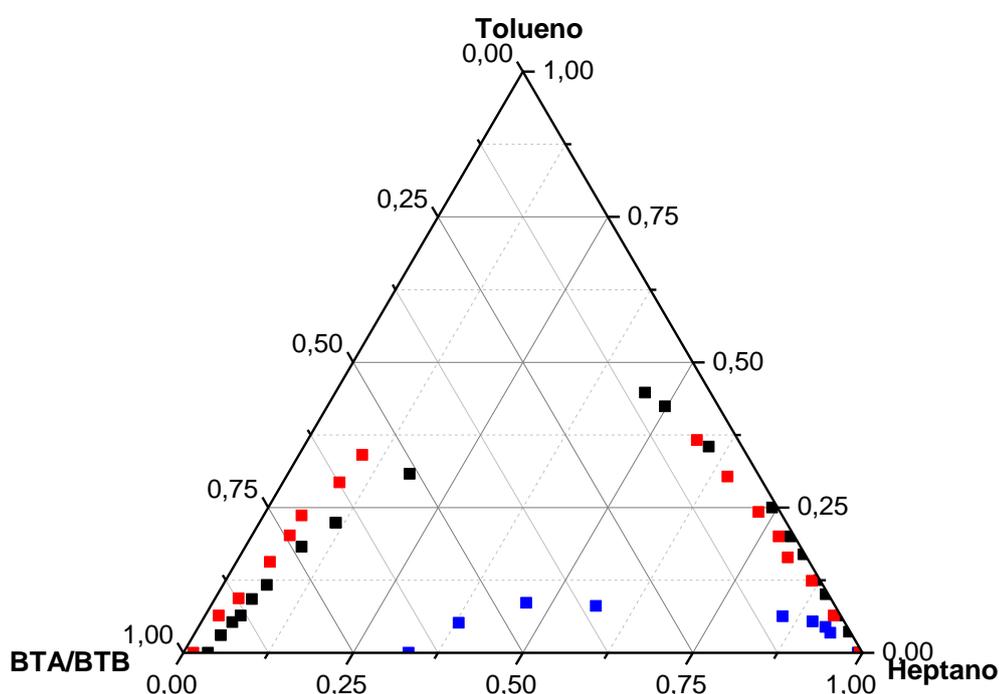
Fonte: Elaborado pela autora.

Uma análise gráfica comparativa entre os sistemas foi realizada com os dados das curvas binodais com o intuito de avaliar como a mudança na estrutura do cátion e do ânion influenciam na miscibilidade das misturas ternárias. A Figura 16 apresenta os dados dos sistemas heptano + tolueno + BTA, BTB ou CPA a 25 °C.

Os sistemas contendo os líquidos iônicos BTA e CPA apresentaram grande região

heterogênea indicando ampla faixa de aplicação dos sistemas nos processos de extração. Além disso, foi constatado que o aumento na cadeia do anel do cátion não influenciou de maneira expressiva a miscibilidade dos componentes. Na fase rica em heptano, os dados de miscibilidades foram similares em toda a faixa de composição do soluto, enquanto que para a fase rica em LI a partir da composição de aproximadamente 70% de solvente foi observado uma redução na região bifásica para o BTA.

Figura 6 – Curvas binodais dos sistemas heptano + tolueno + LI (■ BTA, ■ CPA ou ■ BTB) a 25°C



Fonte: Elaborado pela autora.

O sistema com o líquido iônico BTB mostrou comportamento diferente, foi observada a formação de uma região bifásica pequena o que dificulta o processo de extração pois uma pequena faixa de composições é heterogênea. Isso indica que, mesmo possível, a separação pode ter baixa eficiência, pois a concentração de heptano na fase LI é alta. Portanto, para os sistemas ternários contendo heptano, tolueno e os líquidos iônicos avaliados, a cadeia carbônica do ânion influencia na miscibilidade dos componentes da mistura ternária de maneira mais notável do que o tamanho do anel do cátion, ou seja, variação na cadeia do cátion (acrécimo de 2 carbonos no anel) gera pequenas variações na miscibilidade do sistema. Enquanto pequena variação na cadeia do ânion (acrécimo de 2 carbonos) aumenta consideravelmente a miscibilidade do sistema. Assim, para a escolha de LIs baseados em

lactamas adequados para este processo de extração, aqueles com ânions contendo menos carbonos devem ser priorizados.

4.7.1.2 Linhas de amarração

A Tabela 12 apresenta os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas heptano + tolueno + BTA ou CPA a 25 °C e pressão atmosférica, bem como, os valores correspondentes para o coeficiente de distribuição e a seletividade de cada sistema.

Tabela 12 – Dados de ELL para os sistemas heptano (1) + tolueno (2) + BTA ou CPA (3) coeficientes de distribuição (k_2) e seletividades (β) a 25 °C

Heptano (1) + Tolueno (2) + BTA (3)							
Composição global		Fase Heptano		Fase BTA		k_2	β
w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2		
0,4941	0,0154	0,9283	0,0702	0,0382	0,0138	0,1960	4,7589
0,4653	0,0659	0,8472	0,1503	0,0442	0,0426	0,2835	5,4286
0,4445	0,1121	0,7742	0,2199	0,0507	0,0693	0,3150	4,8138
0,4278	0,1490	0,7010	0,2750	0,0568	0,0922	0,3353	4,1382
0,3972	0,2106	0,6017	0,3487	0,0706	0,1380	0,3958	3,3750
0,3749	0,2536	0,5284	0,4009	0,0806	0,1682	0,4195	2,7500

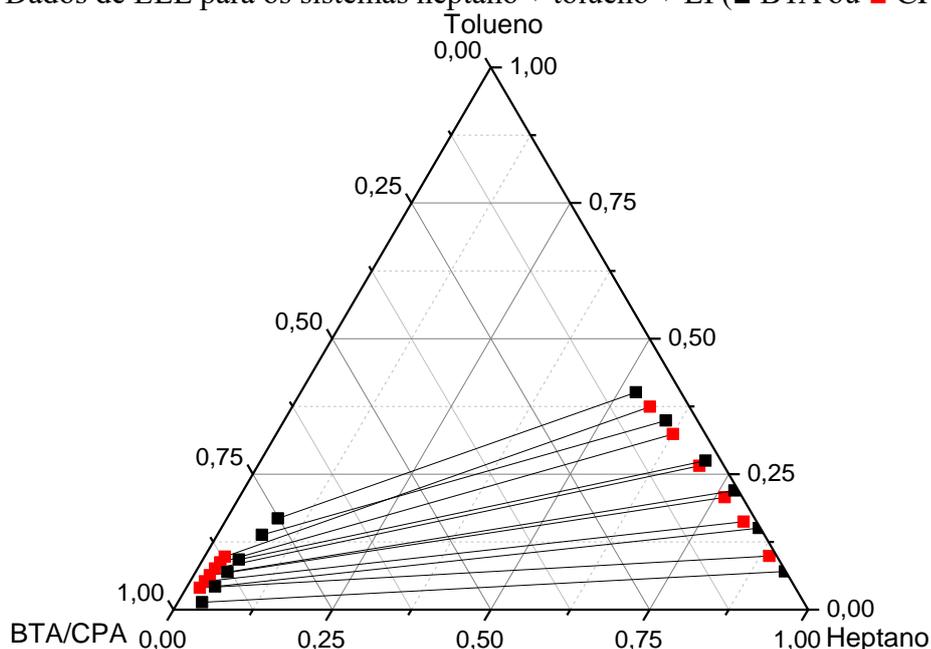
Continuação da Tabela 7 – Dados de ELL para os sistemas heptano (1) + tolueno (2) + BTA ou CPA (3) a 25 °C

Heptano (1) + Tolueno (2) + CPA (3)							
Composição global		Fase Heptano		Fase rica em CPA		k_2	β
w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2		
0,4811	0,0393	0,8896	0,0986	0,0212	0,0403	0,4090	17,183
0,4616	0,0767	0,8172	0,1625	0,0235	0,0524	0,3225	11,239
0,4448	0,1106	0,7653	0,2070	0,0256	0,0636	0,3071	9,1851
0,4268	0,1464	0,6963	0,2651	0,0280	0,0758	0,2859	7,1207
0,4109	0,1776	0,6253	0,3238	0,0302	0,0871	0,2691	5,5757
0,3883	0,2261	0,5638	0,3741	0,0323	0,0978	0,2615	4,5636

Fonte: Elaborado pela autora.

A partir destes resultados, pode-se observar que a concentração de tolueno na fase rica em heptano é maior do que na fase rica em LI tanto para o BTA quanto para o CPA. Esse comportamento pode ser justificado pela maior afinidade química do tolueno com o heptano dada à similaridade da polaridade desses componentes. O comportamento das linhas de amarração para os sistemas contendo heptano + tolueno + BTA ou CPA a 25 °C é reportado na Figura 17.

Figura 7 – Dados de ELL para os sistemas heptano + tolueno + LI (■ BTA ou ■ CPA) a 25 °C



Fonte: Elaborado pela autora.

Um fato importante a ser observado é que o tolueno se apresenta mais distribuído no BTA do que no CPA, ou seja, o sistema com o BTA possui maior concentração de tolueno na fase rica em LI do que o sistema com o CPA. No entanto, o CPA possui menor miscibilidade no heptano indicando que uma extração com esse solvente seria mais eficiente, uma vez que a seletividade depende também da concentração do solvente no diluente. Em resumo o BTA extraiu maior quantidade de tolueno, porém, o uso do CPA resultou no tolueno com maior pureza.

4.7.1.3 Coeficientes de distribuição e seletividades

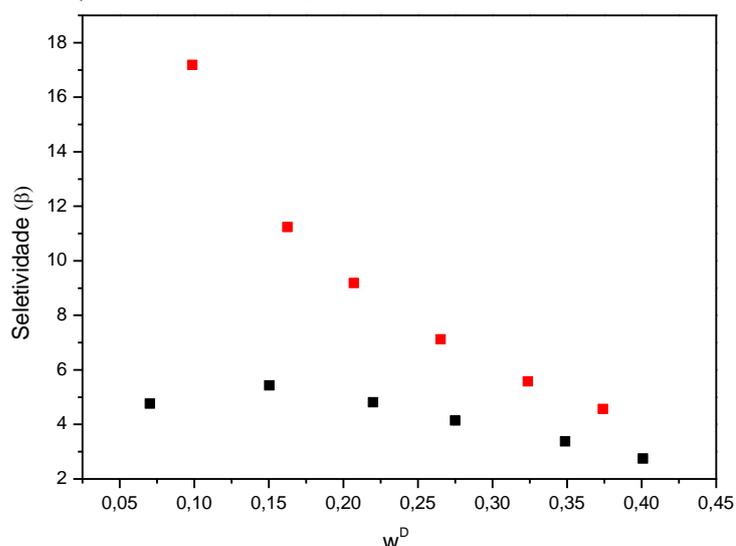
Os dados experimentais do coeficiente de distribuição do tolueno mostrados na Tabela 12 possuem valores inferiores a 1 para os dois sistemas estudados. Baixos valores de coeficiente de distribuição indicam que o tolueno é mais miscível na fase rica em heptano do que na fase rica em LI. A quantidade necessária de LI a ser utilizada no processo de separação é relacionada com o coeficiente de distribuição, quanto menor o valor desse parâmetro maior será a quantidade de LI empregado na separação de tolueno. Assim, grandes quantidades de BTA e CPA são necessárias para separação de tolueno a partir de uma mistura com heptano. Vale ressaltar que o sulfolano, solvente comercialmente mais utilizado nos processos industriais de separação de aromáticos/alifáticos, possui alto custo e também apresenta baixos valores de coeficiente de distribuição (LIN *et al.*, 2008; MESQUITA *et al.*, 2015). Portanto,

dependendo de uma análise de custos dos LIs avaliados neste trabalho, os mesmos podem torna-se solventes alternativos ao sulfolano.

Com o aumento da concentração de tolueno os valores de K_2 aumentaram para o BTA e diminuíram para o CPA. Essa mudança no comportamento do coeficiente de distribuição para LIs diferentes se deve ao fato desse parâmetro ser afetado pela variação na concentração do LI devido às mudanças na miscibilidade dos outros dois compostos com o aumento da concentração do soluto.

Os valores de seletividade calculados para os sistemas contendo heptano, tolueno e LIs são maiores do que 1, o que significa que a extração do tolueno a partir de mistura com heptano é possível utilizando os líquidos iônicos BTA e CPA. Para melhor visualização, os dados de seletividade dos dois sistemas, juntamente com as frações mássicas de tolueno na fase em heptano, estão representados graficamente na Figura 18.

Figura 8 – Seletividades e frações mássicas de tolueno na fase heptano para os sistemas heptano + tolueno + LI (■ BTA ou ■ CPA)



Fonte: Elaborado pela autora.

À medida que a concentração do soluto aumentou maiores valores de seletividade foram obtidos para os sistemas avaliados, o que está em concordância com dados reportados na literatura para diferentes LIs testados na separação de tolueno/heptano (GARCÍA et al., 2012; DUKHANDE et al., 2013). Esse comportamento também está de acordo com os resultados mostrados para o solvente comercial sulfolano, bastante utilizado na extração de tolueno (CHEN, LI e DUAN, 2000; LIN *et al.*, 2008).

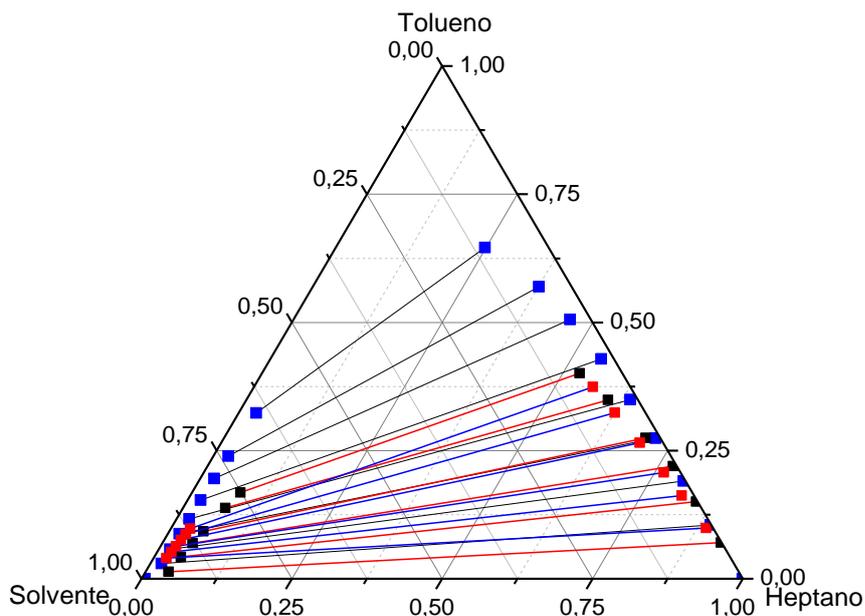
Geralmente, o aumento da cadeia alquílica do cátion diminui a seletividade de LIs

na separação de tolueno e heptano, como observado por García et al. (2011) para LIs baseados em 1-alkil-3-metilimidazólio e bis(trifluorometilsulfonil)imida [xMIM][Tf₂N], os quais apresentaram aumento na miscibilidade do sistema com o acréscimo de carbonos na cadeia do cátion ocasionando essa diminuição na seletividade. Os sistemas heptano + tolueno + LIs apresentaram comportamento diferente, o aumento na cadeia do anel do cátion diminuiu a miscibilidade em heptano influenciando positivamente no sistema de separação de tolueno, como mostrado na Figura 18. A seletividade apresentou maiores valores para a maior cadeia do cátion o que pode ser justificado pela diferença na conformação dos cátions a qual gera uma diferença na miscibilidade destes com o diluente. Em resumo, o CPA foi mais seletivo para extração do aromático a partir de uma mistura com alifático do que o BTA e pode ser considerado mais adequado para esse processo de separação.

A seletividade é um parâmetro dependente das concentrações de soluto e diluente, por isso uma boa comparação entre os resultados obtidos e os dados presentes na literatura necessitam das quantidades globais das misturas ternárias. No entanto, não foram encontrados trabalhos utilizando sulfolano para o mesmo sistema na mesma temperatura que apresentassem as frações globais. Assim, a comparação foi realizada com base nas faixas de composições coincidentes de tolueno na fase rica em LI, considerando sempre a seletividade máxima.

Para uma faixa de composições de tolueno na fase LI de 0 a 16,8 % para o BTA e 0 a 10 % para o CPA as seletividades máximas obtidas foram 5,4 e 17,2 respectivamente, enquanto nas mesmas faixas o sulfolano apresentou seletividade máxima de 28,8. Portanto, os LIs BTA e CPA mostraram-se menos seletivos para a extração de tolueno a partir de uma mistura com heptano do que o sulfolano a 25 °C. Ainda assim, o estudo com tais solventes é válido pois a seletividade dos LIs é maior do que 1 e outros fatores devem ser considerados, como a menor toxicidade e o menor custo dos solventes avaliados quando comparados com o sulfolano. Na Figura 19, é possível observar que as inclinações das linhas de amarração determinadas para os sistemas contendo BTA, CPA e sulfolano foram parecidas, porém a faixa de aplicação da extração para o sulfolano mostrou-se maior devido à maior região heterogênea formada por esse componente.

Figura 9 – Comparação das linhas de amarração do ■ BTA, ■ CPA e ■ Sulfolano para o sistema heptano + tolueno + solvente a 25 °C



Fonte: Lin *et al.* (2018) e dados obtidos pela autora.

Diferentes líquidos iônicos foram avaliados na separação de tolueno e heptano, a grande maioria líquidos iônicos apróticos baseados no cátion imidazólio e em temperaturas maiores do que 25 °C. A Tabela 13 apresenta um resumo dos LIs investigados na separação de tolueno e heptano, bem como os respectivos valores das seletividades máximas e temperatura de análise. O BTA apresentou seletividade máxima inferior a todos os LIs relatados e o CPA somente mostrou-se mais seletivo do que o LI [HMIM][Tf₂N]. No entanto, uma análise superficial a nível laboratorial indicou que o BTA e o CPA possuem custo menor do que os LIs aplicados nesse tipo de separação. Os LIs propostos nesta tese podem ser até 140 vezes mais baratos quando comparados com o 1-etil-3-metilimidazólio dicianamida [EMIM][DCA], por exemplo, e o CPA pode ser quase três vezes mais barato do que o sulfolano. Além disso, alguns líquidos iônicos apróticos são considerados mais tóxicos e mais resistentes a biodegradação do que os próticos (Peric *et al.*, 2014). É importante ressaltar que não existem estudos que comprovem a baixa toxicidade e a biodegradabilidade dos LIs avaliados neste trabalho, no entanto por pertencerem a classe dos LIPs, espera-se que estes apresentem tais características e possuam vantagem ambiental e econômica sobre os LIAs mencionados na Tabela 13 e sobre o sulfolano.

Tabela 13 - LIs avaliados na separação de tolueno e heptano, seletividades máximas obtidas e temperaturas analisadas

Líquido Iônico	Seletividade	Temperatura (°C)	Referencia
[MMIM]-[DMP]	72,72		
[EMIM][DEP]	54,94	25	(CAI <i>et al.</i> , 2015)
[BMIM][DBP]	24,50		
[BMIM][HSO ₄]	40,37		
[HMIM][HSO ₄]	48,55		(DUKHANDE <i>et al.</i> , 2013)
[C ₃ (MIM) ₂][(HSO ₄) ₂]	77,55	30	
[C ₆ (MIM) ₂][(HSO ₄) ₂]	91,79		
[EMIM][TCM]	47,00		
[EMIM][DCA]	72,00	40	(LARRIBA <i>et al.</i> , 2013)
[BMIM][DCA]	45,70		
[BPy][NO ₃],	69,20		(ENAYATI <i>et al.</i> , 2016)
[HPy][NO ₃]	28,24	25	
[MMIM][Tf ₂ N]	37,60		
[EMIM][Tf ₂ N]	30,30		(GARCIA <i>et al.</i> , 2011)
[BMIM][Tf ₂ N]	20,00		
[HMIM][Tf ₂ N]	12,40	40	
[EDMIM][Tf ₂ N]	37,30		(GARCÍA <i>et al.</i> , 2011)
[PDMIM][Tf ₂ N]	29,70	40	
			(GARCÍA <i>et al.</i> , 2012)
[BPY][BF ₄]	50,80	40	
[MEBUPY]BF ₄	53,09		
[EMIM]C ₂ H ₅ SO ₄	55,29		
[MMIM]CH ₃ SO ₄	61,35		
[BMIM]CH ₃ SO ₄	24,86	40	
[MEBUPY]BF ₄	26,15		
[EMIM]C ₂ H ₅ SO ₄	35,55		(MEINDERSMA, PODT e HAAN, DE, 2006)
[MMIM]CH ₃ SO ₄	56,28		
[BMIM]CH ₃ SO ₄	29,53	75	
[BMIM][TCM]	37		(LARRIBA <i>et al.</i> , 2016)
[4bmpy][TCM]	39	40	
BTA	5,42		
CPA	17,18	25	Este trabalho

Fonte: Elaborado pela autora.

4.7.1.4 Modelagem termodinâmica

Os Dados experimentais dos sistemas contendo aromático + alifático + LIs a 25 °C foram correlacionados utilizando o modelo termodinâmico de coeficiente de atividade NRTL. Os valores dos parâmetros de interação entre os pares binários presentes nos sistemas que ajustaram os dados para a minimização do erro e o desvio quadrático médio são mostrados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 - Parâmetros de interação binárias do modelo NRTL para os sistemas contendo aromático + alifático + LIs a 25 °C

Parâmetro ij	A_{ij}	A_{ji}	$B_{ij}(K)$	$B_{ji}(K)$
Heptano - Tolueno	-207,31	298,76	0,29819	1,9660
Heptano - BTA	400,70	-54,719	7,8099	1,8561
Heptano - CPA	-1024,5	-383,98	6,7920	2,8939
Tolueno – BTA	-141,53	796,88	1,1586	-0,70987
Tolueno – CPA	694,17	736,15	0,80229	-2,0878

Fonte: Elaborado pela autora.

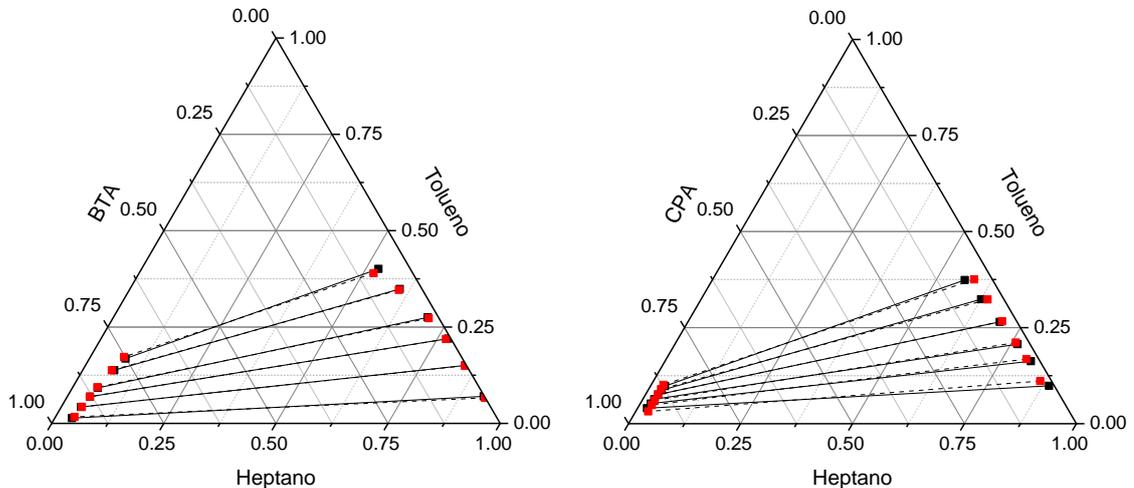
Tabela 15 - Desvio médio quadrático para sistemas contendo aromático + alifático + LIs a 25 °C

Modelo NRTL	
Sistema/Temperatura (°C)	Δw (%)
Heptano + Tolueno + BTA 25	0,43
Heptano + Tolueno + CPA 25	0,78
Global	0,63

Fonte: Elaborado pela autora.

O modelo estimativo NRTL foi capaz de representar os dados experimentais para os sistemas contendo heptano, tolueno e LI (BTA ou CPA), justificado por um desvio médio global de 0,63. A capacidade para representar os sistemas estudados pode ser visualizada na Figura 20 que mostra os dados experimentais versus calculados.

Figura 10 - Tie-lines experimentais (■) e calculadas pelo modelo NRTL (■) para os sistemas heptano + tolueno + BTA ou CPA

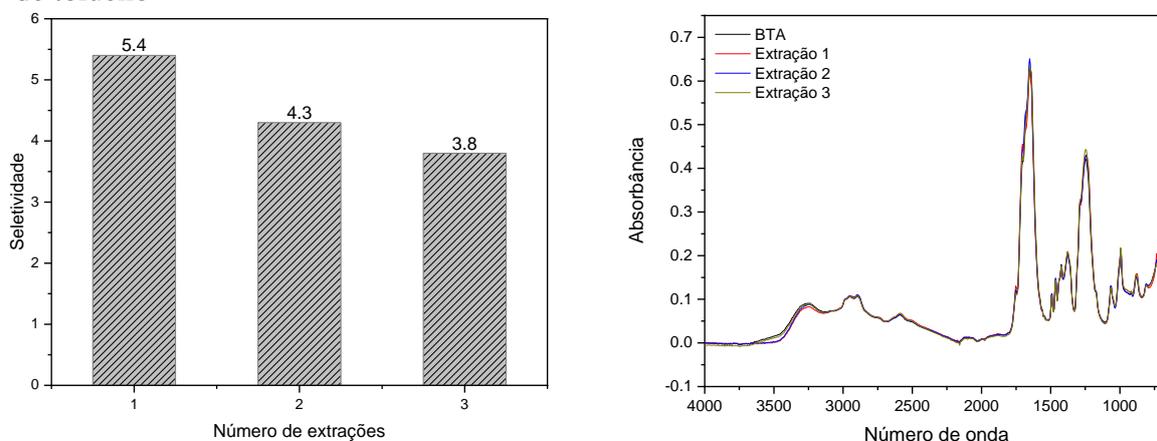


Fonte: Elaborado pela autora.

4.7.1.5 Testes de reciclo dos LIs

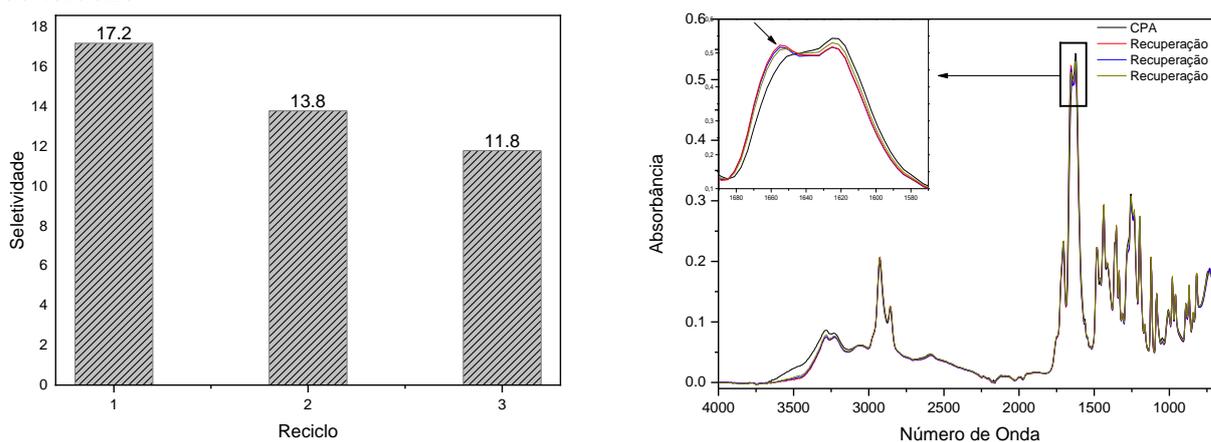
Os testes de recuperação e reuso dos LIs na extração de tolueno mostraram uma pequena redução na eficiência do solvente a partir da segunda extração, como pode ser observado nas Figuras 21 e 22. No entanto, os valores de seletividade mantiveram-se superiores a unidade o que indica a possibilidade do reuso do BTA e do CPA nesse processo.

Figura 11 - Seletividades e espectros de FTIR do LI nos testes de reuso do BTA na extração de tolueno



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 12 - Seletividades e espectros de FTIR do LI nos testes de reuso do BTA na extração de tolueno



Fonte: Elaborado pela autora.

Análises de FTIR do BTA após cada extração mostram que esse LI não sofreu nenhum tipo de degradação de sua estrutura química após três ciclos de reuso. Já o CPA, apresentou uma variação na banda de estiramento da ligação C=O. A absorbância na frequência de absorção da ϵ -caprolactama (1651 cm^{-1}) aumentou, ao mesmo tempo que a

absorbância na frequência do CPA (1625 cm^{-1}) diminuiu indicando uma possível decomposição desse LI. Mesmo assim, a variação é pequena e a partir da segunda extração se manteve constante, ou seja, o CPA também pode ser reutilizado na extração de tolueno sem variações significativas em sua estrutura química.

4.7.2 Sistemas: ciclohexano + ciclohexeno + BTA ou CPA

Os dados das curvas binodais para os sistemas contendo ciclohexano + ciclohexeno + BTA ou CPA a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão atmosférica são apresentados na Tabela 16.

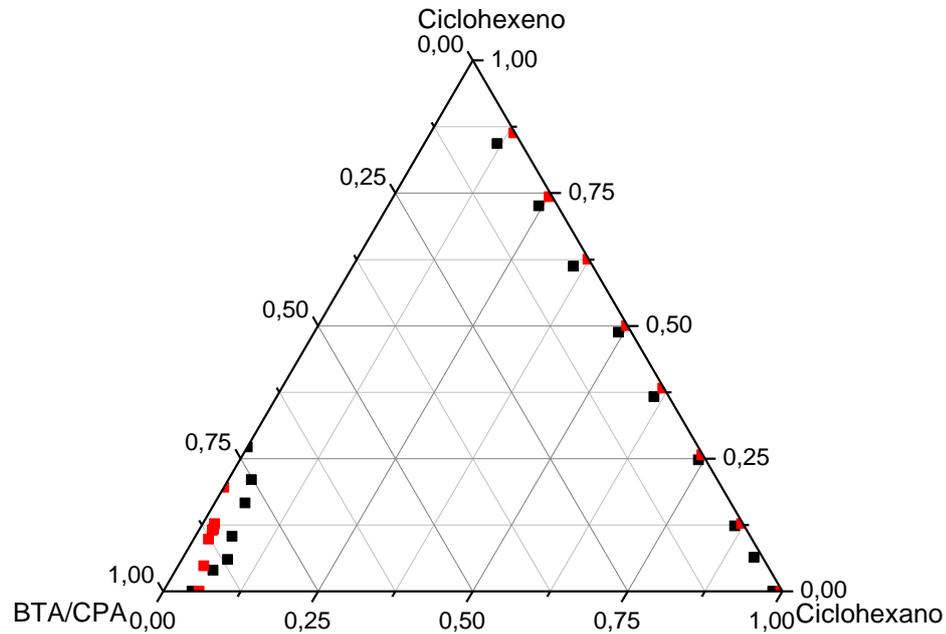
Tabela 16 – Curva binodal dos sistemas ciclohexano (w_1) + ciclohexeno (w_2) + líquido iônico CPA (w_3) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

w_1	w_2	w_3	Densidade (g/cm^3)
0,9974	0,0000	0,0026	0,7743
0,8707	0,1276	0,0017	0,7778
0,7416	0,2569	0,0015	0,7815
0,6158	0,3828	0,0014	0,7856
0,4987	0,5002	0,0012	0,7892
0,3733	0,6255	0,0013	0,7934
0,2522	0,7433	0,0045	0,7981
0,1350	0,8632	0,0018	0,8018
0,0221	0,1149	0,8630	1,0152
0,0418	0,0481	0,9101	1,0272
0,0000	0,1963	0,8037	0,9973
0,0504	0,0000	0,9496	1,0273
0,0193	0,1274	0,8534	1,0107
0,0227	0,1174	0,8599	1,0128

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 23 reporta os dados de composição ternária das curvas binodais dos sistemas ciclohexano + ciclohexeno + LIs (BTA ou CPA). Os LIs BTA e CPA apresentaram uma região heterogênea maior para esse sistema, do que para os sistemas de separação de aromáticos/alifáticos. Essa ampla região bifásica, como mencionado anteriormente, pode ser considerada um bom indicativo para utilização dos solventes avaliados. Foi observado que a presença de dois pares parcialmente imiscíveis gerou um gráfico de miscibilidade do tipo 2 e que o aumento da cadeia do anel do cátion diminuiu a região heterogênea. O LI BTB não foi avaliado na separação de ciclohexano/ciclohexeno devido à sua miscibilidade completa nos dois componentes.

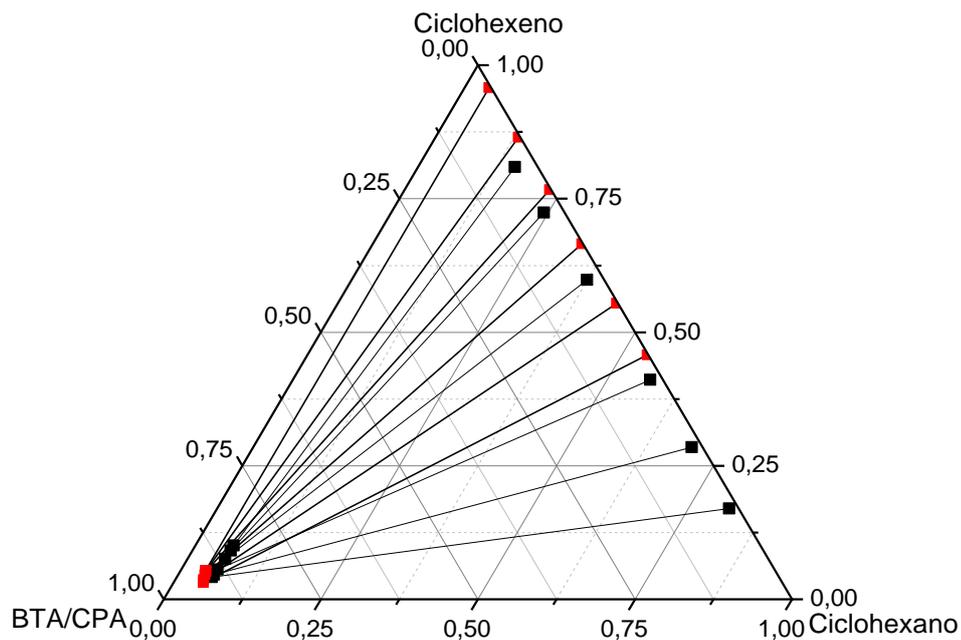
Figura 13 – Curvas binodais dos sistemas ciclohexano + ciclohexeno + LI (■ BTA ou ■ CPA) a 25 °C



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 24 mostra as linhas de amarração para os dois sistemas avaliados. Observou-se que o ciclohexeno se distribui preferencialmente na fase ciclohexano dada as similaridades químicas desses componentes.

Figura 14 – Dados de ELL para os sistemas ciclohexano + ciclohexeno + LI (■ BTA ou ■ CPA) a 25 °C



Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 17 apresenta os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ciclohexano + ciclohexeno + LIs (BTA ou CPA) a 25 °C, bem como, os valores correspondentes para o coeficiente de distribuição e a seletividade de cada sistema. Comparando as fases ricas nos dois LIs, observou-se que o BTA apresentou maiores concentrações de ciclohexeno do que o CPA.

Tabela 17 – Dados de ELL para os sistemas Ciclohexano (1) + Ciclohexeno (2) + BTA ou CPA (3), coeficientes de distribuição (k_2) e seletividades (β) a 25 °C

Ciclohexano (1) + Ciclohexeno (2) + BTA (3)							
Composição global		Fase Ciclohexano		Fase BTA		k_2	β
w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2		
0,4943	0,0112	0,8149	0,1702	0,0560	0,0412	0,2420	3,5195
0,4668	0,0697	0,6980	0,2851	0,0567	0,0461	0,1617	1,9906
0,4316	0,1424	0,5689	0,4107	0,0579	0,0558	0,1358	1,3347
0,3726	0,2484	0,3750	0,5979	0,0598	0,0758	0,1267	0,7944
0,3424	0,3238	0,2432	0,7243	0,0608	0,0914	0,1262	0,5050
0,3084	0,3938	0,1541	0,8093	0,0610	0,1005	0,1242	0,3136
Ciclohexano (1) + Ciclohexeno (2) + CPA (3)							
Composição global		Fase Ciclohexano		Fase rica em CPA		k_2	β
w_1	w_2	w_1	w_2	w_1	w_2		
0,4776	0,0782	0,5411	0,4575	0,0472	0,0313	0,0684	0,7848
0,4514	0,1235	0,4441	0,5544	0,0455	0,0367	0,0661	0,6463
0,4205	0,1872	0,3328	0,6653	0,0424	0,0463	0,0695	0,5457
0,3865	0,2509	0,2310	0,7668	0,0407	0,0515	0,0672	0,3810
0,3559	0,3155	0,1322	0,8651	0,0399	0,0542	0,0626	0,2073
0,3246	0,3821	0,0389	0,9579	0,0401	0,0536	0,0560	0,0544

Fonte: Elaborado pela autora.

Algumas dificuldades ocorreram durante o procedimento experimental para obtenção dos dados de ELL para o sistema contendo CPA. O primeiro deles foi na determinação da curva binodal para a fase rica em LI; os dados não apresentavam reprodutibilidade e a visualização do ponto de turbidez foi difícil e variável para a mesma composição inicial, especialmente nos pontos de maior concentração de LI. Nos cálculos para as quantificações das composições das fases em equilíbrio foi verificado que o sistema apresentou uma quantidade muito maior de ciclohexeno na fase ciclohexano do que o esperado e a linha de amarração com maior concentração de soluto foi calculada por extrapolação da curva de calibração. Na busca por possíveis justificativas para tais erros foi constatado que o CPA apresentava maior teor de água do que o obtido após a sua produção. O teor de água determinado após a produção foi de 1,98 % e após dois meses essa umidade foi

de 12,36 %, ou seja, o CPA é bastante higroscópico. O elevado teor de água interferiu desde os dados de miscibilidade até os cálculos das concentrações de ELL. Analisando a fase rica em CPA, a presença de água diminui a densidade e conseqüentemente a concentração calculada de ciclohexeno pode ser menor do que a real. No intuito de avaliar a real influência da água, os testes de miscibilidade foram refeitos com o LI logo após a sua produção e foi verificado que o CPA é completamente miscível tanto em ciclohexano, como em ciclohexeno. Portanto, a separação de ciclohexeno a partir de uma mistura com ciclohexano utilizando CPA não é possível para o LI puro. Entretanto, a presença de água possibilita a formação de duas fases e conseqüentemente a extração líquido-líquido. Mais estudos envolvendo a mistura quaternária ciclohexano, ciclohexeno, CPA e água são necessários para determinar a influência da concentração de água, a seletividade da mistura solvente (CPA + água) na extração e assim determinar a possibilidade dessa separação.

Para o sistema ciclohexano + ciclohexeno + BTA os valores de K_2 foram inferiores a 1 (Tabela 17) e menores do que dos sistemas contendo tolueno e heptano, indicando que para extração de ciclohexeno a partir de uma mistura com ciclohexano, a quantidade necessária de BTA é ainda maior do que na extração de tolueno. Além disso, os coeficientes de distribuição para esse sistema diminuíram com o aumento da concentração de ciclohexeno. Os valores de seletividade foram positivos para o BTA com concentração máxima global de ciclohexeno de 5 %, ou seja, para maiores concentrações de ciclohexeno a extração com BTA não é possível. Dados de ELL para os sistemas de separação de ciclohexeno e ciclohexano presentes na literatura são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Sistemas de ELL contendo ciclohexano, ciclohexeno e líquidos iônicos

Sistema	Seletividades (β)	Temperatura (°C)	Referencia
Ciclohexano + Ciclohexeno + [BMIM][DCA]	2,48	25	(DOMAŃSKA, KARPIŃSKA E WLAZŁO, 2017)
Ciclohexano + Ciclohexeno + [BMIM][TCM]	2,46		
Ciclohexano + Ciclohexeno + [BCN ₄ PY][NTf ₂]	1,89		
Ciclohexano + Ciclohexeno + [AMIM][NTf ₂]	2,17	25	(DOMAŃSKA, KARPIŃSKA e WLAZŁO, 2017)
Ciclohexano + Ciclohexeno + [AMIM][DCA]	6,05		
Ciclohexano + Ciclohexeno + [BzMIM][NTf ₂]	2,37		
Ciclohexano + Ciclohexeno + [BzMIM][DCA]	3,91		
Ciclohexano + Ciclohexeno + [EMIM][NTf ₂]	2,1	25	(DOMANSKA, KARPISKA e WLAZO, 2016)
Ciclohexano + Ciclohexeno + [EMIM][DCA]	2,9		
Ciclohexano + Ciclohexeno + [EMIM][TCM]	2,8		

Fonte: Elaborado pela autora.

Continuação da Tabela 18 - Sistemas de ELL contendo ciclohexano, ciclohexeno e líquidos iônicos

Ciclohex. + Ciclohex.+ [EMMor][DCA]	5,38		
Ciclohex. + Ciclohex.+ [N-C ₃ OHMMor] [DCA]	3,65		
Ciclohex. + Ciclohex.+ [N-C ₃ OHMIM] [DCA]	4,08	25	(KARPIŃSKA <i>et al.</i> , 2018)
Ciclohex. + Ciclohex.+ [N-C ₃ OHMPy][DCA]	3,19		
Ciclohex. + Ciclohex.+ [N-C ₃ CNPy] [DCA]	5,14		
Ciclohex. + Ciclohex.+ [N-C ₃ CNMPyr] [DCA]	3,12		

Fonte: Elaborado pela autora

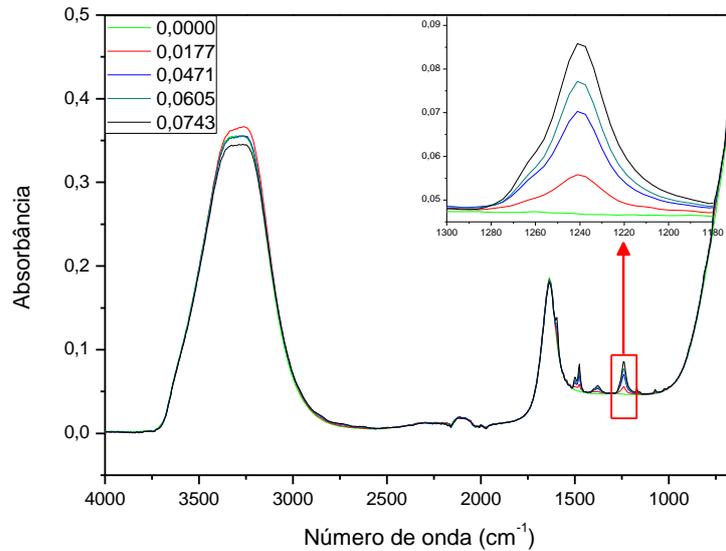
As seletividades para todos os LIs foram maiores do que 1 indicando a possibilidade de uso desses solventes. Entretanto, as seletividades máximas obtidas para a maioria dos diferentes LIs não apresentaram valores com diferença expressiva, quando comparados ao BTA com baixa concentração de soluto. Para baixas concentrações de ciclohexeno, o BTA apresentou seletividade maior do que os LIs [EMIM][NTf₂], [EMIM][DCA] e [EMIM][TCM] (DOMANSKA, KARPISKA e WLAZO, 2016).

4.8 Dados de ELL para sistemas aquosos

4.8.1 Curvas binodais e de calibração

Os espectros de FTIR utilizados na construção das curvas de calibração para a fase rica em água são mostrados na Figura 25 juntamente com os valores das frações mássicas de fenol. A faixa de concentrações de fenol utilizadas na curva de calibração foi limitada pela miscibilidade do soluto em água. Nota-se o aumento da absorbância da banda de estiramento da ligação C-O (1240 cm⁻¹) com o aumento da fração mássica de fenol no meio aquoso.

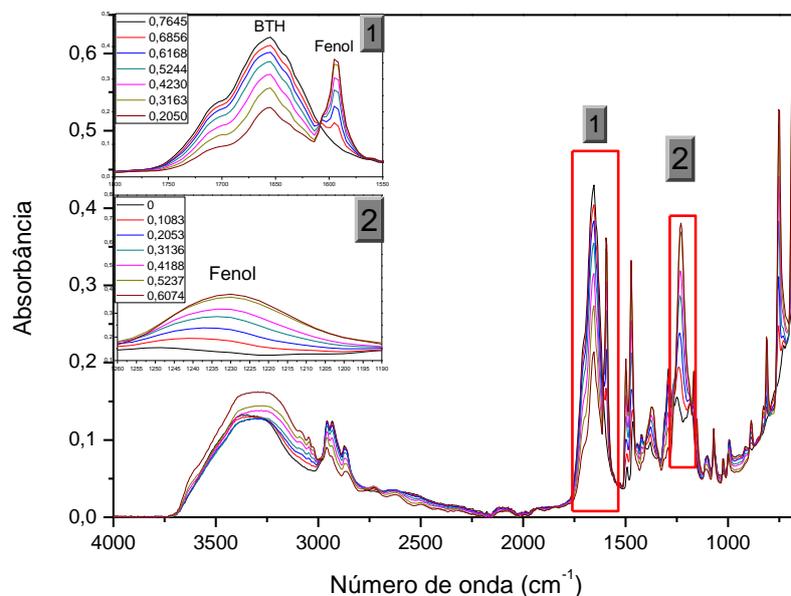
Figura 15 - Curva de calibração da fase aquosa para o sistema Água + Fenol + BTH a 25 °C



Fonte Elaborado pela autora.

A Figura 26 apresenta os espectros utilizados para a construção das curvas de calibração da fase rica em LI juntamente com as frações mássicas de BTH e fenol, foi observado o aumento da absorbância para as bandas de absorção mencionadas para os dois componentes com o aumento da concentração de cada um deles.

Figura 16 - Curva de calibração da fase líquido iônico para o sistema Água + Fenol + BTH



Fonte: Elaborado pela autora.

Os gráficos das curvas de calibração construídas para cada fase com os dados de absorbância *versus* fração mássica de cada componente mostrados na Tabela 19, estão nos Apêndices D e E, bem como os valores de a e b da equação linear.

Tabela 19 – Dados de fração mássica e absorvância utilizados nas curvas de calibração para o sistema água (1) + fenol (2) + BTH (3) a 25 °C

Fase rica em água		Fase rica em BTH			
W ₂	Abs	W ₃	Abs	W ₂	Abs
0	0,0000	1	0,442	0,0000	0,155
0,056	0,0177	0,7645	0,430	0,1083	0,194
0,070	0,0471	0,6856	0,404	0,2053	0,239
0,077	0,0605	0,6168	0,383	0,3136	0,287
0,086	0,0743	0,5244	0,355	0,4188	0,319
-	-	0,4230	0,315	0,5237	0,369
-	-	0,3163	0,274	0,6074	0,381
-	-	0,2050	0,214	1,0000	0,725

Fonte: Elaborado pela autora

4.8.2 Linhas de amarração

Na determinação dos dados de ELL para o sistema água + fenol + BTH a 25 °C foi constatado que a fase rica em água apresentou turbidez considerada anormal para um sistema em equilíbrio, como mostrado na Figura 27.

Figura 17 – Ponto de composição global para o sistema água + fenol + BTH



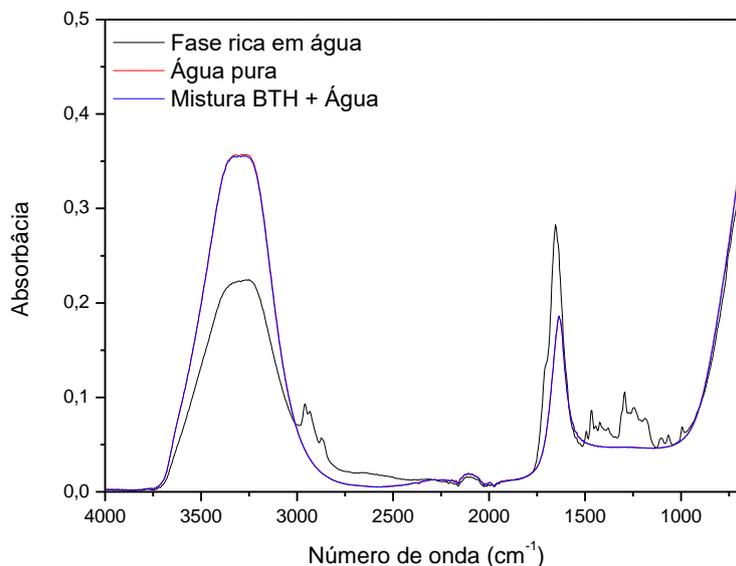
Fonte: Elaborado pela autora.

A princípio essa turbidez foi associada ao fenol que possui temperatura de fusão maior do que a temperatura de estudo. No entanto, o espectro da fase rica em água apresentou absorvância na frequência 1654 cm⁻¹ (C=O) maior do que a absorvância da mistura com maior concentração de fenol determinado na curva binodal.

Com o intuito de verificar se esse acréscimo na absorvância estava relacionado com a presença de BTH na fase rica em água, uma comparação entre o espectro obtido para a mistura binária BTH + água na maior concentração no qual a mistura permanece homogênea,

o espectro da fase rica em água e o espectro da água pura foi realizado e está demonstrada na Figura 28.

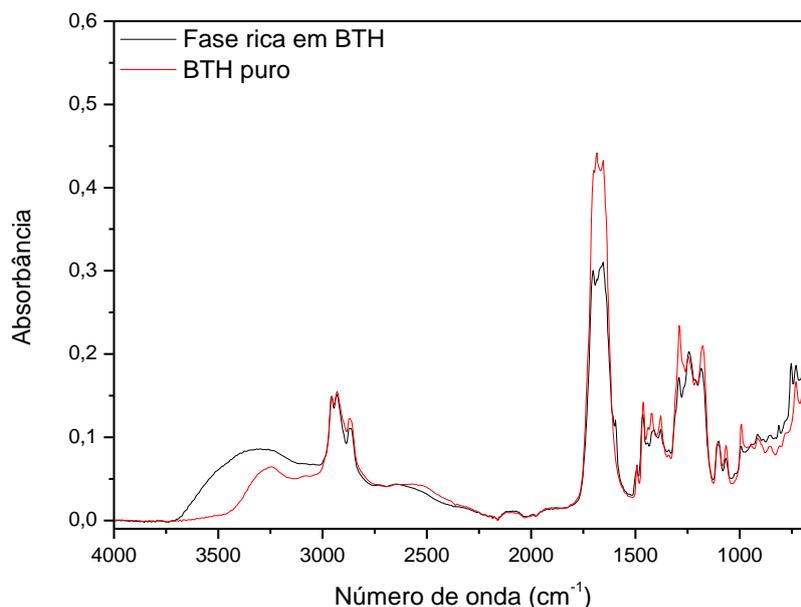
Figura 18 – Comparação dos espectros da fase rica em água, água pura e mistura binária BTH + água a 25 °C



Fonte: Elaborado pela autora.

Como a miscibilidade do BTH em água é pequena, não foi visualizado nenhuma banda de absorção referente ao LI na mistura binária, o espectro obtido para a água pura é idêntico ao apresentado pela mistura. Já que o fenol não possui absorção na frequência de 1654 cm^{-1} e que a absorvância da fase em equilíbrio é maior do que a detectada para a mistura BTH + água, é possível que a decomposição do LI tenha ocorrido. O espectro da fase rica em LI, mostrado na Figura 29, não apresentou indícios de degradação.

Figura 19 – Comparação dos espectros da fase rica em LI com o BTH puro

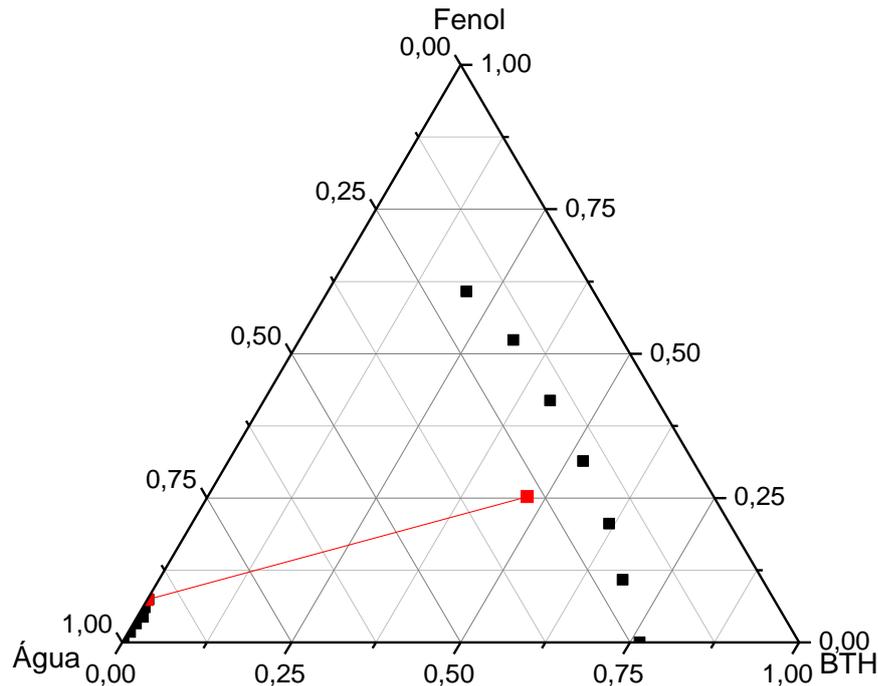


Fonte: Elaborado pelo autor.

As mudanças observadas no espectro do BTH puro podem estar relacionadas a presença de água e fenol. Tal fato pode ser confirmado com a presença de uma banda larga em 3300 cm^{-1} característica da vibração de estiramento da ligação O-H de fenol e água.

A Figura 30 mostra a curva binodal para o sistema água + fenol + BTH a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a linha de amarração obtida. Observou-se a formação de um gráfico do tipo 2 com dois pares parcialmente miscíveis e uma ampla região heterogênea. A composição de equilíbrio calculada para a fase rica em BTH mostrou-se errônea, pois a quantidade de LI foi menor do que a indicada pela curva binodal. Nos cálculos das composições da fase rica em água não foi considerado o acréscimo anômalo na absorvância na frequência de estiramento da ligação C=O mostrado na Figura 24, por isso aparentemente possui comportamento condizente com o esperado. No entanto, ficou claro que o LI sofreu algum tipo de degradação e que a determinação dos dados de ELL não foi possível para o sistema estudado.

Figura 20 – Curva binodal para o sistema água + fenol + BTH a 25 °C



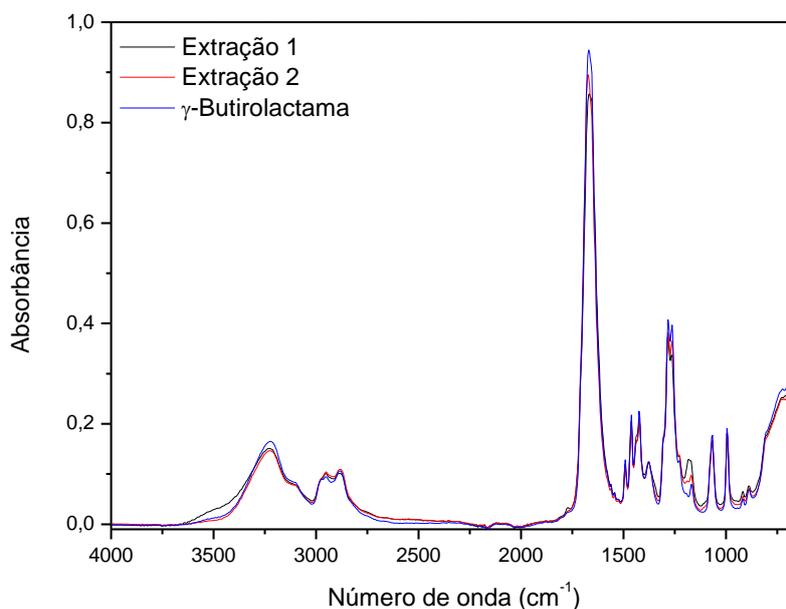
Fonte: Elaborado pela autora

4.8.3 Decomposição do líquido iônico

Para avaliar a decomposição do BTH na presença de água sem a interferência do fenol, uma mistura binária desses dois componentes foi preparada na mesma proporção aplicada no ponto de composição global (60 % de água) utilizado na tentativa de determinação do ELL. O procedimento experimental foi reproduzido de acordo com a metodologia das linhas de amarração. Após atingir o equilíbrio, amostras de cada fase foram retiradas e analisadas no FTIR. A água da fase inferior da célula de equilíbrio passou por processo de evaporação e o conteúdo restante denominado produto da extração 1 foi analisado no FTIR.

A fase superior, rica em BTH, foi rotaevaporada para remoção de água e posta novamente em contato com água na mesma proporção. Seguindo o mesmo procedimento e o conteúdo restante denominado produto da extração 2 teve o espectro de FTIR determinado. A Figura 31 apresenta a comparação entre os espectros obtidos para os produtos das extrações 1 e 2 e da γ -butirolactama pura.

Figura 21 – Espectros de FTIR dos produtos das extrações 1 e 2 e da γ -butirolactama pura



Fonte: Elaborado pela autora.

Foi constatada a presença de γ -butirolactama livre na fase rica em água indicando a decomposição do BTH na presença de água. Foram realizadas duas extrações para verificar se a base presente na água era excesso não reagida, no entanto a segunda extração apresentou quantidades similares de γ -butirolactama, confirmando assim que o BTH retorna aos reagentes quando em contato com água, ou seja, se decompõe em amida e ácido carboxílico.

Outro fato que comprova a decomposição é a diminuição da densidade da fase superior (rica em BTH) indicando a presença de ácido livre e o aumento da densidade da fase inferior indicando a presença de base livre como mostrado na Tabela 20.

Tabela 20 - Dados de fração mássica e densidade para o sistema água + BTH a 25 °C

	Fração Mássica		Densidade (g/cm ³)	
	WBTH	W _{água}	Fase Superior	Fase Inferior
Extração 1	0.6073	0.3927	0.9835	1.0313
Extração 2	0.6185	0.3815	0.9633	1.0323

Fonte: Elaborado pela autora.

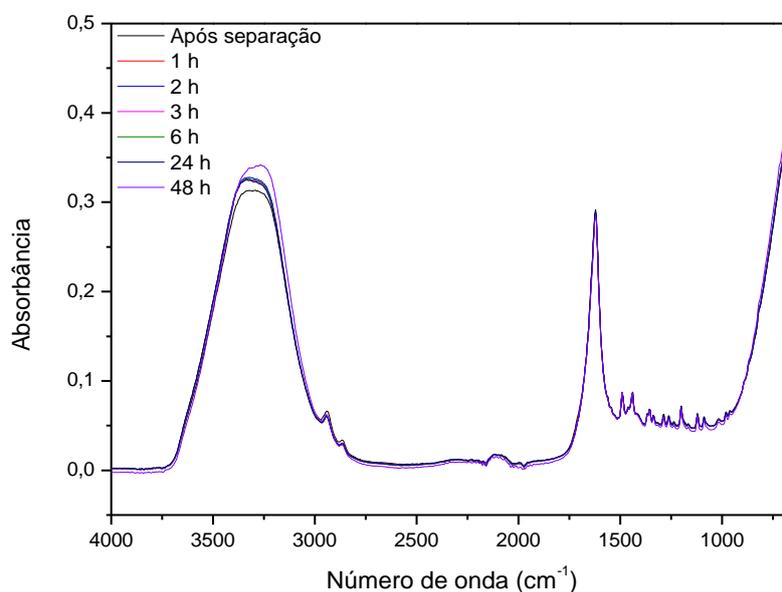
A decomposição do BTH pode estar relacionada com o tamanho da cadeia carbônica do ânion que provoca um maior distanciamento dos íons enfraquecendo a interação iônica entre cátion e ânion.

A estabilidade química, apresentada como uma das principais vantagens dos LIs, foi estudada para diferentes cátions e ânions na presença de água. Wang *et al.* (2017) resumiu

as reações de hidrólises estudadas para diferentes ânions como hexafluorofosfato ($[\text{PF}_6]^-$), tetrafluoroborato ($[\text{BF}_4]^-$) e hexafluoroantimonato ($[\text{SbF}_6]^-$) e Jacquemin et al. (2013) avaliaram a estabilidade hidrolítica de LIs baseados nos ânions alquil sulfatos. Ambos os trabalhos correlacionaram a degradação do LI por reação de hidrólise com o tipo do ânion. De maneira geral, os ânions com maiores cadeias alquílicas ou ligados a cátions com maiores cadeias carbônicas são mais susceptíveis a degradação na presença de água devido a fraca interação iônica provocada pelo distanciamento dos íons.

Constatada a decomposição do LI, foi realizada uma avaliação para determinar o tempo no qual ela ocorre. Uma mistura binária com 60 % m/m de água foi pesada e agitada por 10 minutos para ocorrer o contato entre os componentes. Logo após a visualização das duas fases amostras foram coletadas em tempos diferentes (1, 2, 3, 6, 24 e 48 horas) e analisadas no FTIR. Como pode ser observado na Figura 32, para a fase rica em água não foram identificadas alterações ao longo do tempo, indicando uma dissociação imediata do LI quando em contato com água. A fase rica em BTH comportou-se da mesma maneira.

Figura 22 – Comparação dos espectros em diferentes tempos para a fase rica em água da mistura binária água + BTH a 25 °C

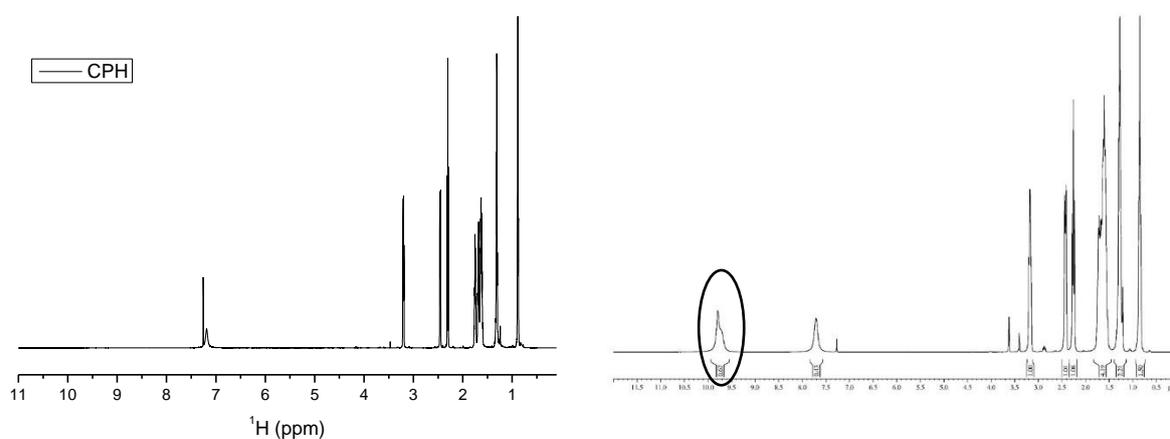


Fonte: Elaborado pela autora.

Apesar de constatada a decomposição imediata do BTH, mais estudos comparando parâmetros como teor de água e temperatura a estrutura dos LIs são necessários para elucidar a forma como a decomposição ocorre. O líquido iônico CPH apresentou comportamento similar ao do BTH, por isso os estudos de ELL com esse LI não foram realizados.

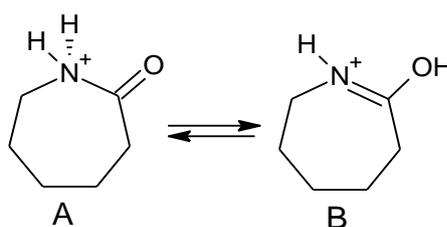
O tempo de estocagem é outro ponto que necessita de investigação mais completa, pois espectros de ^1H RMN do CPH logo após a sua produção e após 3 meses em estoque apresentaram diferenças, como mostrado na Figura 33. O LI que estava estocado apresentou um deslocamento químico a mais, um singlete em 9,70 ppm, que pode ser associado a um hidrogênio da hidroxila proveniente da ressonância do cátion, como pode ser observado na Figura 34. No entanto esse deslocamento pode ser relativo a ácido carboxílico na sua forma livre.

Figura 23 – Comparação entre os espectros de ^1H RMN em CDCl_3 para o líquido iônico CPH logo após a produção e após 3 meses



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 – Possíveis formas do cátion baseado em ϵ -caprolactama obtidos por otimização molecular



Fonte: JIANG et al. (2016).

5 CONCLUSÕES

Quatro amidas cíclicas (γ -butirolactama, ϵ -caprolactama, 12-aminododecanolactama e 1-octil-2-pirrolidona) com diferentes tamanhos de anel e com ramificação foram avaliadas na produção de líquidos iônicos com ácidos carboxílicos de diferentes tamanhos de cadeia. Foi observado que amidas cíclicas de cadeias longas e ramificação não são capazes de formar interação iônica com ácidos carboxílicos impossibilitando a síntese de tais LIs.

Líquidos iônicos produzidos com amidas cíclicas apresentaram viscosidades entre 16 e 400 vezes menores do que LIs produzidos com os cátions 1-butil-1-metilpirrolidínio e 3-hidroxiethylamônio, por exemplo. A baixa viscosidade dos LIs produzidos pode estar associada a pouca habilidade deste em formar ligações de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio do cátion e o ânion. A interação iônica foi constatada por deslocamentos apresentados nos espectros de FTIR e ^1H RMN. Grandes cadeias no anel da lactama e ramificações impossibilitam a formação do LI devido ao afastamento dos íons.

Propriedades como estabilidade térmica, densidade e viscosidade mostraram-se comparáveis aos líquidos iônicos similares reportados na literatura e apresentaram dependência com as estruturas químicas dos LIs. A densidade diminui enquanto a viscosidade aumenta com o aumento do anel do cátion e da cadeia carbônica do ânion e a estabilidade térmica é mais influenciada pela cadeia carbônica do ânion, quanto mais números de carbonos maior é a estabilidade do LI.

Dos testes de miscibilidade das misturas binárias, concluiu-se que LIs contendo ânions com menores cadeias carbônicas mostraram-se miscíveis em água, álcool, aromáticos e parcialmente miscíveis em alcanos alifáticos e cíclicos, enquanto LIs com ânions com maiores cadeias apresentaram miscibilidade parcial apenas em água. Para as misturas ternárias, verificou-se que o tamanho da cadeia carbônica do ânion influencia na miscibilidade dos sistemas contendo alifático, aromático e LI de maneira mais notável do que o tamanho da cadeia do cátion. O aumento do número de carbonos no cátion diminui a miscibilidade do sistema, no entanto essa diferença é pequena e as curvas binodais apresentaram comportamentos similares. O aumento do mesmo número de carbonos no ânion gera uma grande redução da região heterogênea tornando o sistema pouco seletivo e com pequena faixa de operação. Além disso, impossibilitou a determinação de dados de ELL por densimetria devido a pequena região de duas fases. O aumento do tamanho do anel do cátion tornou o sistema contendo ciclohexano e ciclohexeno completamente miscível.

Cinco diferentes sistemas de ELL foram estudados: heptano + tolueno + BTA, heptano + tolueno + BTB, heptano + tolueno + CPA, ciclohexano + ciclohexeno + BTA e ciclohexano + ciclohexeno + CPA.

Os LIs contendo o ânion acetato apresentaram boa capacidade de extração do tolueno a partir de uma mistura com heptano a 25 °C e pressão atmosférica, sendo o com cátion de maior cadeia o mais seletivo. Uma comparação realizada entre os dados obtidos e dados da literatura, mostrou que na mesma temperatura e faixa de composições o sulfolano e outros LIs, a maioria aproticos, possuem maior seletividade do que os LIs testados neste trabalho. No entanto, os LIs baseados em amidas cíclicas e ácidos carboxílicos podem apresentar vantagens ambientais, econômicas e na segurança durante a operação do processo. Para afirmar que tais vantagens existem, são necessários estudos completos acerca da toxicidade, estabilidade química e análise econômica do processo. Do ponto de vista técnico, a extração líquido-líquido de aromático utilizando amidas cíclicas e ácidos carboxílicos de menor cadeia carbônica é possível.

Na separação de olefina o LI com menor cadeia no cátion e no ânion apresentou seletividade maior do que 1, no entanto, este resultado foi obtido somente para baixas concentrações de soluto, tornando assim a faixa de aplicação desse solvente impraticável. A presença de água no sistema contendo CPA, olefina e parafina possibilita a formação de duas fases e indica a possibilidade da aplicação de uma mistura extratora, no entanto, mais testes são necessários.

Dados de miscibilidade para o sistema água + fenol + BTH a 25 °C e pressão atmosférica mostraram ampla faixa de composições ternárias heterogêneas. A absorvância foi correlacionada com as frações mássicas dos componentes para quantificar as composições das fases em equilíbrio, entretanto, a determinação dos dados de ELL não foi possível devido a decomposição imediata do BTH na presença de água. Assim, líquidos iônicos contendo ácido hexanóico não podem ser utilizados em sistemas de separação contendo água. Isso ocorre, provavelmente, devido a fraca interação iônica entre os íons constituintes. A hipótese adotada foi de degradação por reação de hidrólise provocada pela fraca interação iônica entre o cátion e o ânion hexanoato. Foi verificado também alterações espectrais que indicam a decomposição dos LIs contendo o ânion hexanoato com o tempo, porém mais estudos para definir se a decomposição ocorre e a forma como ela acontece são necessários.

REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, M. L.; SANTOS, J. P.; LORENO, M.; FERREIRA, P. I. S.; PAREDES, M. L. L.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; PIRES, C. A. M.; MATTEDI, S. Low viscosity protic ionic liquid for CO₂/CH₄ separation: Thermophysical and high-pressure phase equilibria for diethylammonium butanoate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 459, p. 30–43, 2018.
- ALKHALDI, K. H. A. E.; AL-JIMAZ, A. S.; ALTUWAIM, M. S. Liquid Extraction of Toluene from Heptane, Octane, or Nonane Using Mixed Ionic Solvents of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Methylsulfate and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 64, n. 1, p. 169–175, 2019.
- ALMEIDA, H. F. D.; PASSOS, H.; LOPES-DA-SILVA, J. A.; FERNANDES, A. M.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Thermophysical properties of five acetate-based ionic liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 11, p. 3005–3013, 2012.
- 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) }. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, p. 997–1010, 2011.
- AMDE, M.; LIU, J. F.; PANG, L. Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 21, p. 12611–12627, 2015.
- ANTONIA, M.; PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ, E.; CRUA, R.; ARNING, J.; BOTTINWEBER, U.; STOLTE, S. (Eco) toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. v. 261, p. 99–105, 2013.
- AUSTEN ANGELL, C.; ANSARI, Y.; ZHAO, Z. Ionic Liquids: Past, present and future. **Faraday Discussions**, v. 154, n. 1, p. 9–27, 2012.
- AZHIN, M.; KAGHAZCHI, T.; RAHMANI, M. A review on olefin/paraffin separation using reversible chemical complexation technology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 622–638, 2008.
- BAILEY, H. E.; WANG, Y. L.; FAYER, M. D. Impact of Hydrogen Bonding on the Dynamics and Structure of Protic Ionic Liquid/Water Binary Mixtures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 36, p. 8564–8576, 2017.
- BANDRÉS, I.; ALCALDE, R.; LAFUENTE, C.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. On the viscosity of pyridinium based ionic liquids: An experimental and computational study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 43, p. 12499–12513, 2011.
- BEAVER, M. G.; BUSCAGAN, T. M.; LAVINDA, O.; WOERPEL, K. A. Stereoelectronic Model to Explain Highly Stereoselective Reactions of Seven-Membered-Ring Oxocarbenium-Ion Intermediates. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 5, p. 1816–1819,

2016.

BERTHOD, A.; RUIZ-ÁNGEL, M. J.; CARDA-BROCH, S. Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 1559, p. 2–16, 2018.

BLAHUŠIAK, M.; KISS, A. A.; BABIC, K.; KERSTEN, S. R. A.; BARGEMAN, G.; SCHUUR, B. Insights into the selection and design of fluid separation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 194, p. 301–318, 2018.

BORGEN, G.; RISE, F. Low-Temperature NMR of E-Caprolactam. v. 31, n. June 1992, p. 51–53, 1993.

CAI, F.; ZHU, W.; WANG, Y.; WANG, T.; XIAO, G. Dialkylphosphate-Based Ionic Liquids as Solvents to Extract Toluene from Heptane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 6, p. 1776–1780, 2015.

CANALES, R. I.; BRENNECKE, J. F. Comparison of Ionic Liquids to Conventional Organic Solvents for Extraction of Aromatics from Aliphatics. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 5, p. 1685–1699, 2016.

CESARI, L.; CANABADY-ROCHELLE, L.; MUTELET, F. Extraction of phenolic compounds from aqueous solution using choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 446, 2017.

CHEN, J.; LI, Z.; DUAN, L. Liquid–Liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems Including Cyclohexane, 1-Heptene, Benzene, Toluene, and Sulfolane at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 45, n. 4, p. 689–692, 2000.

CHHOTARAY, P. K.; JELLA, S.; GARDAS, R. L. Physicochemical properties of low viscous lactam based ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 74, p. 255–262, 2014.

CORDERÍ, S.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, Á.; CALVAR, N. (Liquid + liquid) equilibrium of ternary and quaternary systems containing heptane, cyclohexane, toluene and the ionic liquid [EMim][N(CN)₂]. Experimental data and correlation. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 94, p. 16–23, 2016.

DENG, N.; LI, M.; ZHAO, L.; LU, C.; ROOY, S. L. DE; WARNER, I. M. Highly efficient extraction of phenolic compounds by use of magnetic room temperature ionic liquids for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1350–1357, 2011.

DIALLO, A. O.; LEN, C.; MORGAN, A. B.; MARLAIR, G. Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 97, p. 228–234, 2012.

DOMAŃSKA, U.; KARPÍŃSKA, 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. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 105, p. 375–384, 2017.

DOMANSKA, U.; KARPISKA, M.; WLAZO, M. Separation of hex-1-ene/hexane and cyclohexene/cyclohexane compounds with [EMIM]-based ionic liquids. **Fluid Phase**

Equilibria, v. 427, p. 421–428, 2016.

DU, Z.; LI, Z.; GUO, S.; ZHANG, J.; ZHU, L.; DENG, Y. Investigation of physicochemical properties of lactam-based Brønsted acidic ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19542–19546, 2005.

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 Equilibria**, v. 342, p. 75–81, 2013.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids: green solvents for the future. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, p. 1391–1398, 2000.

ELDRIDGE, R. B. Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 10, p. 2208–2212, 1993.

ENAYATI, M.; MOKHTARANI, B.; SHARIFI, A.; ANVARI, S.; MIRZAEI, M. Liquid–liquid extraction of toluene from alkane with pyridinium based ionic liquid ([BPy][NO₃] and [HPy][NO₃]) at 298.15 K and atmospheric pressure. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 102, n. 3, p. 316–321, 2016.

GARCIA, S.; LARRIBA, M.; GARCIA, J.; TORRECILLA, J. S.; RODRIGUEZ, F. 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids for the liquid-liquid extraction of toluene from heptane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 8, p. 3468–3474, 2011.

GARCÍA, S.; LARRIBA, M.; GARCÍA, J.; TORRECILLA, J. S.; RODRÍGUEZ, F. Separation of toluene from n-heptane by liquid-liquid extraction using binary mixtures of [bpy][BF₄] and [4bmpy][Tf₂N] ionic liquids as solvent. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 53, p. 119–124, 2012.

GARCÍA, S.; LARRIBA, M.; TORRECILLA, S.; RODRÍGUEZ, F. Ionic Liquids for the Liquid–Liquid Extraction of Toluene from Heptane. p. 3468–3474, 2011.

GHANDI, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 04, n. 01, p. 44–53, 2014.

GÖTZ, M.; REIMERT, R.; BAJOHR, S.; SCHNETZER, H.; WIMBERG, J.; SCHUBERT, T. J. S. Long-term thermal stability of selected ionic liquids in nitrogen and hydrogen atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 600, n. 1, p. 82–88, 2015.

HUANG, G.; LIN, W. C.; HE, P.; PAN, Y.; SHU, C. M. Thermal decomposition of imidazolium-based ionic liquid binary mixture: Processes and mechanisms. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 37–42, 2018.

HUANG, J. F.; LUO, H.; LIANG, C.; JIANG, D. E.; DAI, S. Advanced liquid membranes based on novel ionic liquids for selective separation of olefin/paraffin via olefin-facilitated transport. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 3, p. 881–888, 2008.

HUANG, J.; ROSAMILIA, A.; LIU, H.; JEFFERY, J.; SCIENTIFIC, C. Development of novel ionic liquids to capture CO₂. **Csiro Advance Coal Technology**, n. July 2011, p. 1–17, 2012.

JACQUEMIN, J.; GOODRICH, P.; JIANG, W.; ROONEY, D. W.; HARDACRE, C. Are alkyl sulfate-based protic and aprotic ionic liquids stable with water and alcohols? A thermodynamic approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 6, p. 1938–1949, 2013.

JIANG, B.; YANG, H.; ZHANG, L.; ZHANG, R.; SUN, Y.; HUANG, Y. Efficient oxidative desulfurization of diesel fuel using amide-based ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 89–96, 2016.

JIANG, L.; BAI, L.; ZHU, J.; CHEN, B. Thermodynamic properties of caprolactam ionic liquids. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 7, p. 766–769, 2013.

KAISY, G. M. J. AL; MUTALIB, M. I. A.; LEVEQUE, J. M.; RAO, T. V. V. L. N. Novel low viscosity ammonium-based ionic liquids with carboxylate. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 565–573, 2017.

KARPINSKA, M.; WLAZŁO, M.; DOMAŃSKA, U. MonikaKarpińskaa 2017.pdf. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 108, p. 127–135, 2017.

KARPIŃSKA, M.; WLAZŁO, M.; ZAWADZKI, M.; DOMAŃSKA, U. Liquid-liquid separation of hexane/hex-1-ene and cyclohexane/cyclohexene by dicyanamide-based ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 116, p. 299–308, 2018.

KHAN, A.; GUSAIN, R.; KHATRI, O. P. Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 430–438, 2018.

KRÓLIKOWSKI, M. Liquid-liquid extraction of p-xylene from their mixtures with alkanes using 1-butyl-1-methylmorpholinium tricyanomethanide and 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 412, p. 107–114, 2016.

LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; DELGADO-MELLADO, N.; STANISCI, V.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Separation of aromatics from n-alkanes using tricyanomethanide-based ionic liquids: Liquid-liquid extraction, vapor-liquid separation, and thermophysical characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 880–889, 2016.

LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. Liquid-liquid extraction of toluene from heptane using [emim][DCA], [bmim][DCA], and [emim][TCM] ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 7, p. 2714–2720, 2013.

Fluid Phase Equilibria Liquid – liquid extraction of toluene from n -heptane by { [emim][TCM] + [emim][DCA] } binary ionic liquid mixtures. v. 364, p. 48–54, 2014a.

Liquid-liquid extraction of toluene from n -alkanes using {[4empy][Tf2N] + [emim][DCA]} ionic liquid mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 5, p. 1692–1699, 2014b.

LEI, Z.; ARLT, W.; WASSERSCHIED, P. Separation of 1-hexene and n-hexane with ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 241, n. 1–2, p. 290–299, 2006.

LI, H.; WAN, L.; CHU, G.; TAN, W.; LIU, B.; QIN, Y.; FENG, Y.; SUN, D.; FANG, Y. (Liquid + liquid) extraction of phenols from aqueous solutions with cineole. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 107, p. 95–103, 2017.

LI, Z.; WU, M.; JIAO, Z.; BAO, B.; LU, S. Extraction of phenol from wastewater by N-octanoylpyrrolidine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 111–114, 2004.

LIN, W.; TEH-HUA, T.; LIN, T.-Y.; YANG, C. Influence of the Temperature on the Liquid–Liquid Equilibria of Heptane + Toluene + Sulfolane and Heptane + m-Xylene + Sulfolane. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, n. 1, p. 760–764, 2008.

LIU, B.; ZHAO, J.; WEI, F. Characterization of caprolactam based eutectic ionic liquids and their application in SO₂ absorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 180, n. 3, p. 19–25, 2013.

LIU, C.; YU, J.; SUN, X.; ZHANG, J.; HE, J. Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, n. 2, p. 197–205, 2003.

LUO, H.; HU, Y.; WANG, R.; FAN, W.; NAN, G. Regeneration of caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquid during transesterification of Jatropha oil. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 130, n. 2002, p. 29–34, 2018.

LUO, H.; YIN, H.; WANG, R.; FAN, W.; NAN, G. Caprolactam-Based Brønsted Acidic Ionic Liquids for Biodiesel Production from Jatropha Oil. **Catalysts**, v. 7, n. 4, p. 102, 2017.

MA, Y.; LIU, Y.; SU, H.; WANG, L.; ZHANG, J. Relationship between hydrogen bond and viscosity for a series of pyridinium ionic liquids: Molecular dynamics and quantum chemistry. **Journal of Molecular Liquids**, v. 255, p. 176–184, 2018.

MARCINIAK, A.; KARCZEMNA, E. Influence of anion structure on the liquid-liquid equilibria of 1-(3-hydroxypropyl)pyridinium cation based ionic liquid-hydrocarbon binary systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 304, n. 1–2, p. 121–124, 2011.

MEINDERSMA, G. W.; HANSMEIER, A. R.; HAAN, A. B. DE. Ionic liquids for aromatics extraction. Present status and future outlook. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7530–7540, 2010.

MEINDERSMA, G. W.; PODT, A. J. G.; HAAN, A. B. DE. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, v. 247, n. 1–2, p. 158–168, 2006.

MESQUITA, F. M. R.; PINHEIRO, R. S.; SANTIAGO-AGUIAR, R. S.; SANT’ANA, H. B. DE. Measurement of phase equilibria data for the extraction of toluene from alkane using different solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 49–54, 2015.

NAVARRO, P.; LARRIBA, M.; GARCÍA, J.; GONZÁLEZ, E. J.; RODRÍGUEZ, F. Selective recovery of aliphatics from aromatics in the presence of the {[4empy][Tf2N] + [emim][DCA]} ionic liquid mixture. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 96, p. 134–

142, 2016.

NI, H.; HSU, C. S.; MA, C.; SHI, Q.; XU, C. Separation and characterization of olefin/paraffin in coal tar and petroleum coker oil. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 9, p. 5069–5075, 2013.

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

OTTENHEYM, J. H.; RAAYEN, W. VAN; SMIDT, J.; GROENEWEGE, M. P. VEERKAMP, T. A. Protonation of ϵ -caprolactam studied by n.m.r. and infrared techniques. **RECUEIL**, v. 80, n. 1961, p. 1211–1216, 1960.

PADUSZYŃSKI, K.; LUKOSHKO, E. V.; KRÓLIKOWSKI, M.; DOMAŃSKA, U.; SZYDŁOWSKI, J. Thermodynamic Study of Binary Mixtures of 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Dicyanamide Ionic Liquid with Molecular Solvents: New Experimental Data and Modeling with PC-SAFT Equation of State. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 2, p. 543–551, 2015.

PARAJÓ, J. J.; TEJEIRA, T.; FERNÁNDEZ, J.; SALGADO, J.; VILLANUEVA, M. Thermal stability of some imidazolium [NTf₂] ionic liquids: Isothermal and dynamic kinetic study through thermogravimetric procedures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 112, p. 105–113, 2017.

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. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 46, p. 2–28, 2012.

PERIC, B.; SIERRA, J.; MARTÍ, E.; CRUAÑAS, 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.

PILLI, S. R.; BANERJEE, T.; MOHANTY, K. Liquid-liquid equilibrium (LLE) data for ternary mixtures of [C₄DMIM]-[PF₆]+[PCP]+[water] and [C₄DMIM][PF₆]+[PA]+[water] at T=298.15K and p=1atm. **Fluid Phase Equilibria**, v. 381, p. 12–19, 2014.

PINHEIRO, R. S. Separação de Misturas Azeotrópicas da Gasolina Utilizando Líquidos Iônicos Próticos (PLIs). **Universidade Federal do Ceará**, v. 1, n. 1, p. 1188–1197, 2017.

PŁOTKA-WASYLKA, J.; RUTKOWSKA, M.; OWCZAREK, K.; TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. Extraction with environmentally friendly solvents. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 91, p. 12–25, 2017.

REN, Z.; WANG, M.; LI, Y.; ZHOU, Z.; ZHANG, F.; LIU, W. Selective Separation of Benzene/n-Hexane with Ester-Functionalized Ionic Liquids. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 6, p. 6598–6606, 2017.

REQUEJO, P. F.; GÓMEZ, E.; CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, Á. Application of

pyrrolidinium-based ionic liquid as solvent for the liquid extraction of benzene from its mixtures with aliphatic hydrocarbons. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 4, p. 1342–1349, 2015.

ROMYNE, P.; CAVALCANTE, D. M. Dissertação de mestrado remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica. 2016.

SAS, O. G.; DOMÍNGUEZ, I.; GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, Á. Liquid-liquid extraction of phenolic compounds from water using ionic liquids: Literature review and new experimental data using [C2mim]FSI. **Journal of Environmental Management**, v. 228, n. June, p. 475–482, 2018.

SHAAHMADI, F.; ANBAZ, M. A. The prediction of liquid-liquid equilibria for benzene/alkane/ionic liquids mixtures using intelligent models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 232, p. 396–407, 2017.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer operations**. 3rd. ed. ed. New York: [s.n.].

TSAMBA, B. E. M.; SARRAUTE, S.; HUSSON, P. Transport Properties and Ionic Association in Pure Imidazolium- Based Ionic Liquids as a Function of Temperature. 2014.

VENTURA, S. P. M.; E SILVA, F. A.; QUENTAL, M. V.; MONDAL, D.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6984–7052, 2017.

VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. Room-temperature ionic liquids : new solvents for f -element separations and associated solution chemistry. v. 171, p. 109–113, 2003.

WANG, B.; QIN, L.; MU, T.; XUE, Z.; GAO, G. Are Ionic Liquids Chemically Stable? **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7113–7131, 2017.

WANG, X.; CHI, Y.; MU, T. A review on the transport properties of ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 193, p. 262–266, 2014.

WU, F.; XIANG, J.; CHEN, R.; LI, L.; CHEN, J.; CHEN, S. The structure-activity relationship and physicochemical properties of acetamide-based brønsted acid ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 20007–20015, 2010.

XU, G.; YANG, D.; NING, P.; WANG, Q.; GONG, F.; CAO, H. Measurements and correlation of liquid-liquid equilibrium data for the ternary (3-heptanone + phenol + water) system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 106, p. 295–302, 2017.

YEKELER, H.; GUVEN, A.; OZKAN, R. Hydrogen bonding and dimeric self-association of 2-pyrrolidinone : An ab initio study. p. 589–596, 1999.

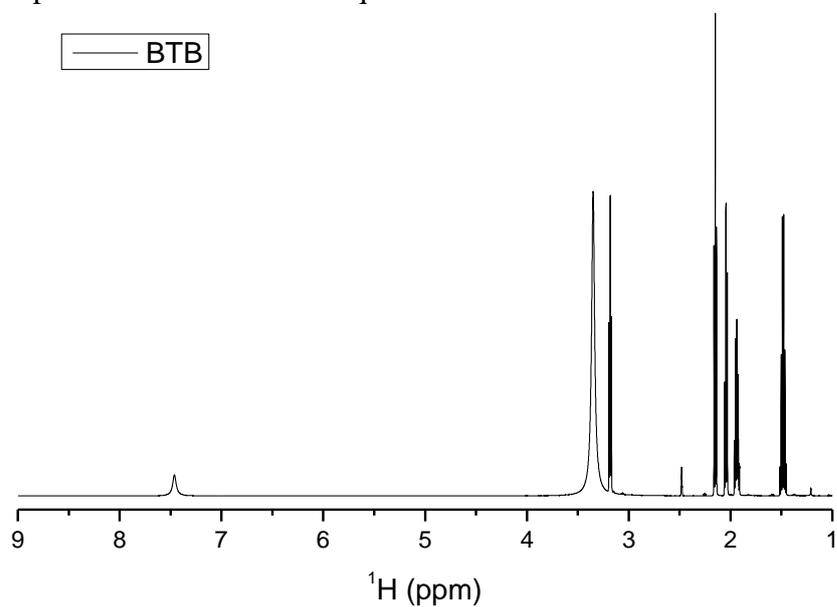
YU, H.; WU, Y. T.; JIANG, Y. Y.; ZHOU, Z.; ZHANG, Z. B. Low viscosity amino acid ionic liquids with asymmetric tetraalkylammonium cations for fast absorption of CO₂. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 12, p. 2385–2390, 2009.

ZHANG, F.; LI, Y.; ZHANG, L.; SUN, W.; REN, Z. Selective separation of aromatics from paraffins and cycloalkanes using morpholinium-based ionic liquid. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 6, p. 1634–1641, 2015.

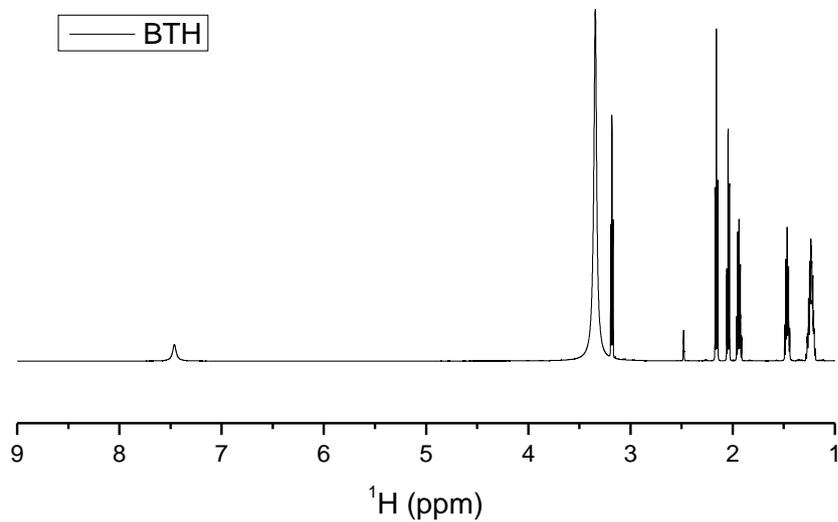
ZHAO, T.; LI, P.; FENG, X.; HU, X.; WU, Y. Study on absorption and spectral properties of H₂S in carboxylate protic ionic liquids with low viscosity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 806–813, 2018.

ZHOU, H.; YANG, J.; YE, L.; LIN, H.; YUAN, Y. Effects of acidity and immiscibility of lactam-based Brønsted-acidic ionic liquids on their catalytic performance for esterification. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 661–665, 2010.

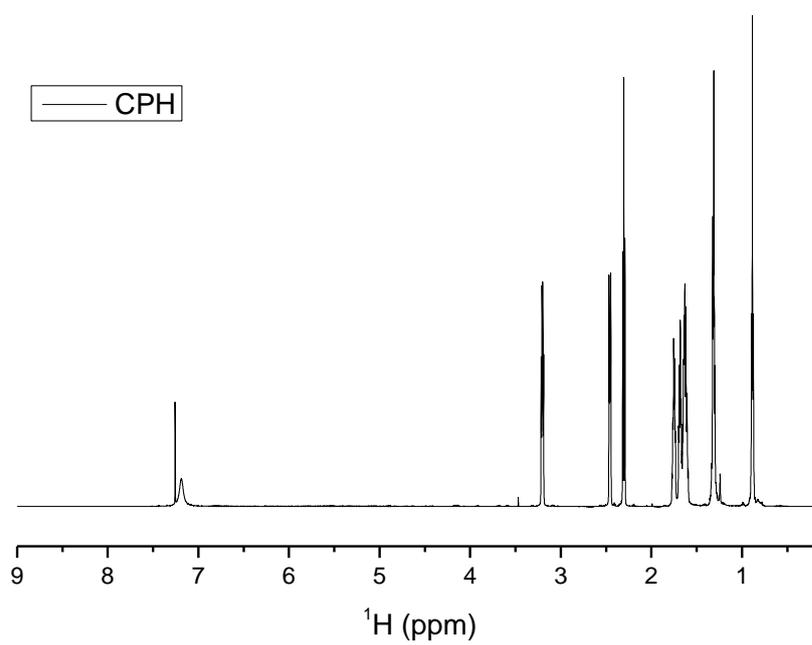
ZUBEIR, L. F.; LACROIX, M. H. M.; MEULDIJK, J.; KROON, M. C.; KISS, A. A. Novel pressure and temperature swing processes for CO₂ capture using low viscosity ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 204, p. 314–327, 2018.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE H¹ RMN DOS LÍQUIDOS IÔNICOS**Figura A. 1** – Espectros de H¹ RMN do líquido iônico BTB

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura A. 2 – Espectros de H¹ RMN do líquido iônico BTH

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura A. 3 – Espectros de H^1 RMN do líquido iônico CPH

Fonte: Elaborado pela autora.

**APÊNDICE B - CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS SISTEMAS TERNÁRIOS
CONTENDO HEPTANO + TOLUENO + LIS E CICLOHEXANO + CICLOHEXENO
+ LIS A 25 °C E PRESSÃO ATMOSFÉRICA.**

Figura B. 1 – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica para a fase rica em heptano do sistema heptano + tolueno + BTA a 25 °C

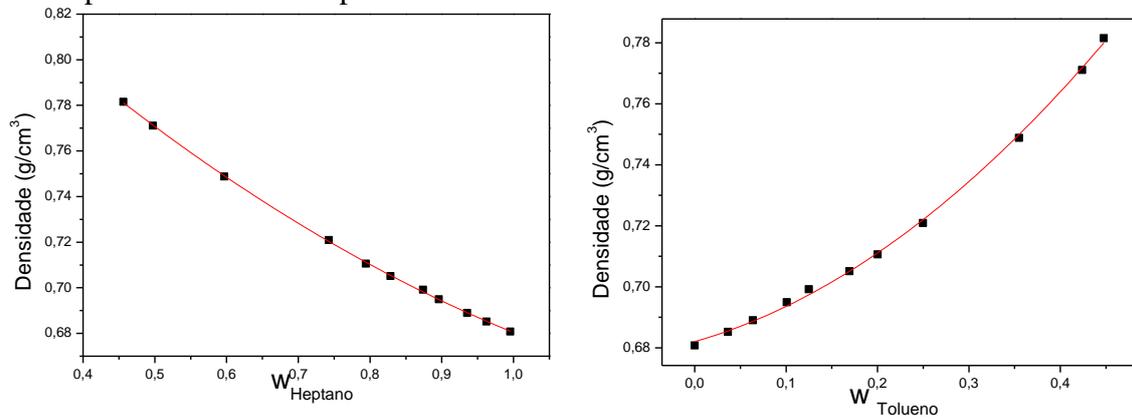


Figura B. 2 – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica para a fase rica em BTA do sistema heptano + tolueno + BTA a 25 °C

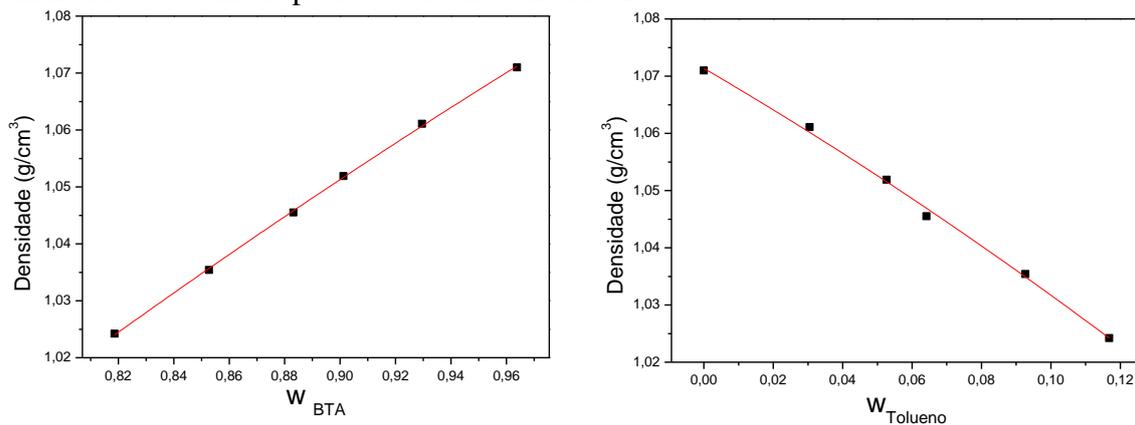


Figura B. 3 – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica para a fase rica em heptano do sistema heptano + tolueno + CPA a 25 °C

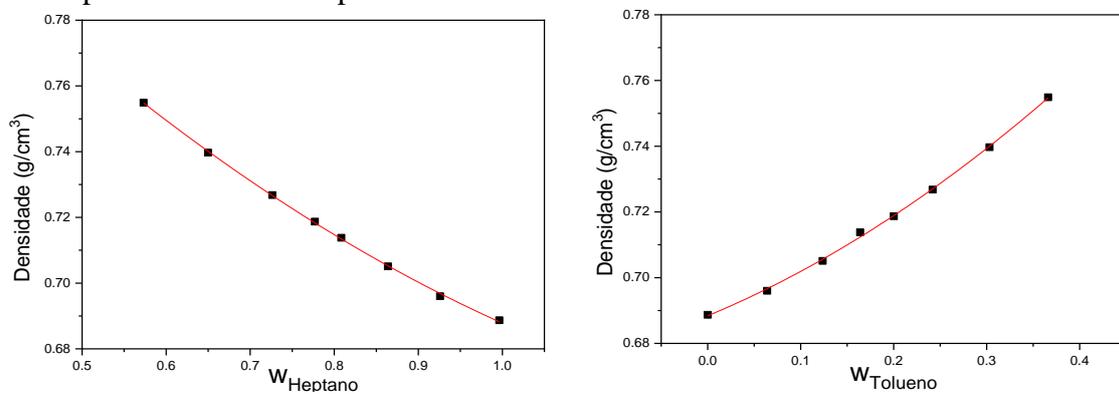


Figura B. 4 – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica para a fase rica em CPA do sistema heptano + tolueno + CPA a 25 °C

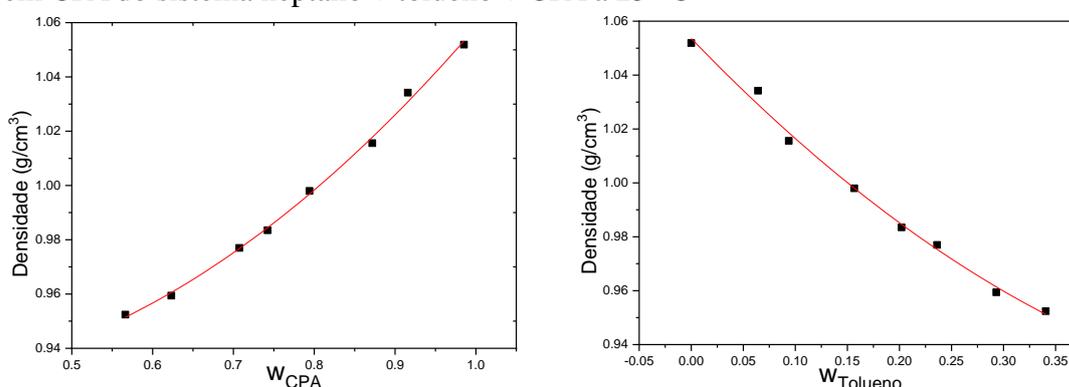


Figura B. 5 – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica para a fase rica em ciclohexano do sistema ciclohexano + ciclohexano + BTA a 25 °C

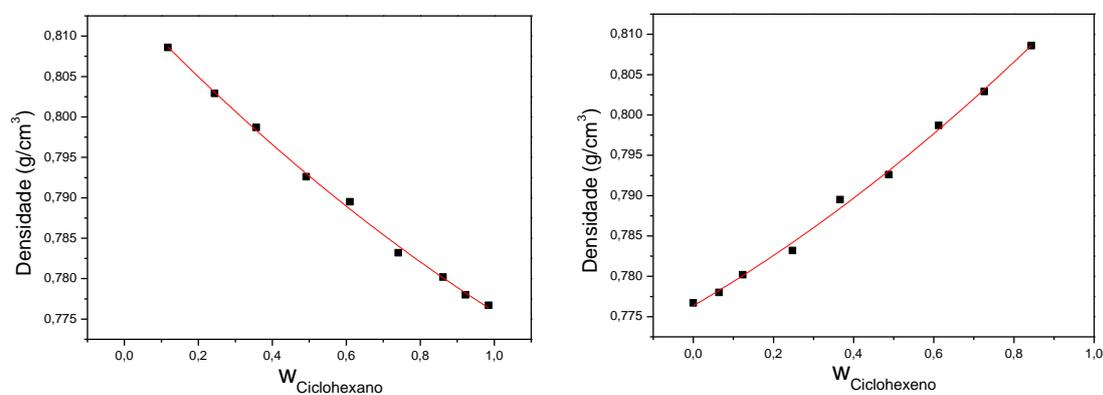
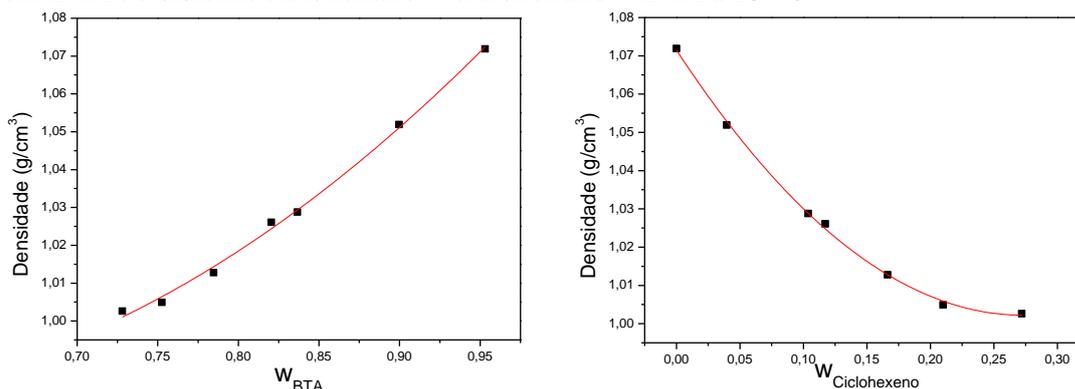


Figura B. 6 – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica para a fase rica em BTA do sistema ciclohexano + ciclohexano + BTA a 25 °C



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura B. 7 – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica para a fase rica em ciclohexano do sistema ciclohexano + ciclohexano + CPA a 25 °C

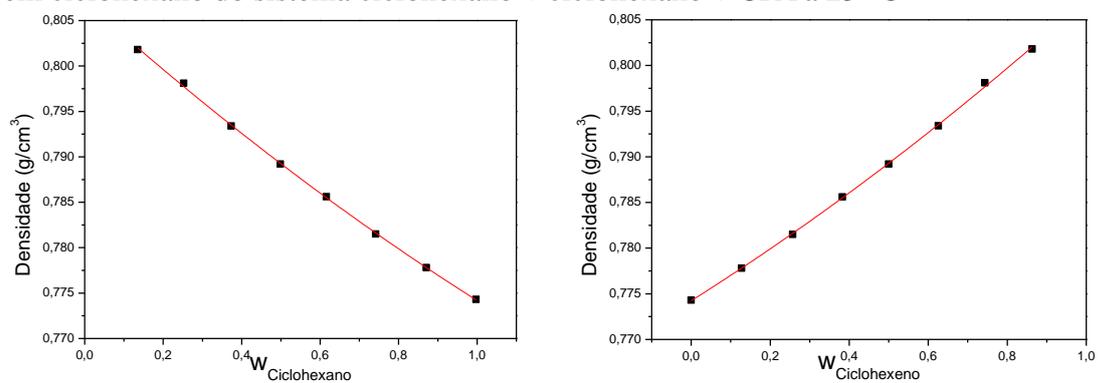
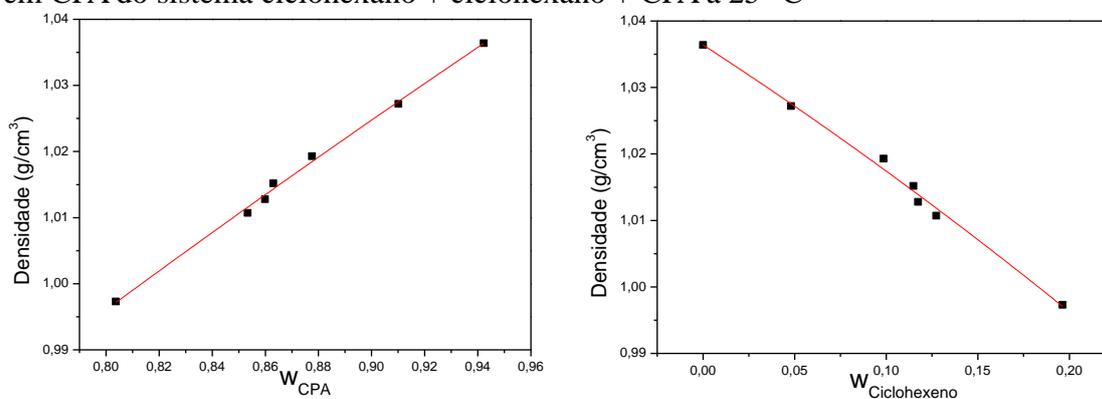


Figura B. 8 – Curvas de calibração: densidade em função da fração mássica para a fase rica em CPA do sistema ciclohexano + ciclohexano + CPA a 25 °C



Fonte: Elaborado pela autora.

APÊNDICE C – PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE POLINOMIAL DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO CALCULADOS A PARTIR DE EQUAÇÃO POLINOMIAL DE SEGUNDO GRAU:

$$\rho = ax^2 + bx + c$$

Tabela C. 1 - Parâmetros ajustáveis para o sistema heptano + tolueno + BTA

Fase rica em heptano			
	a	b	c
Heptano	0,91357	-0,33815	0,10494
Tolueno	0,68203	0,08564	0,29772
Fase rica em BTA			
BTA	0,63238	0,60842	-0,15885
Tolueno	1,07135	-0,35372	-0,42677

Tabela C. 2 - Parâmetros ajustáveis para o sistema heptano + tolueno + CPA

Fase rica em heptano			
	a	b	C
Heptano	0,90134	-0,31218	0,09865
Tolueno	0,6884	0,11772	0,17339
Fase rica em BTA			
BTA	0,94159	-0,11212	0,22882
Tolueno	1,05359	-0,40077	0,2944

Tabela C. 3 - Parâmetros ajustáveis para o sistema ciclohexano + ciclohexeno + BTA

Fase rica em ciclohexano			
	a	b	c
ciclohexano	0,81410	-0,04751	0,00936
ciclohexeno	0,77636	0,02891	0,01106
Fase rica em BTA			
BTA	1,10833	-0,50236	0,48758
ciclohexeno	1,07152	-0,50746	0,92883

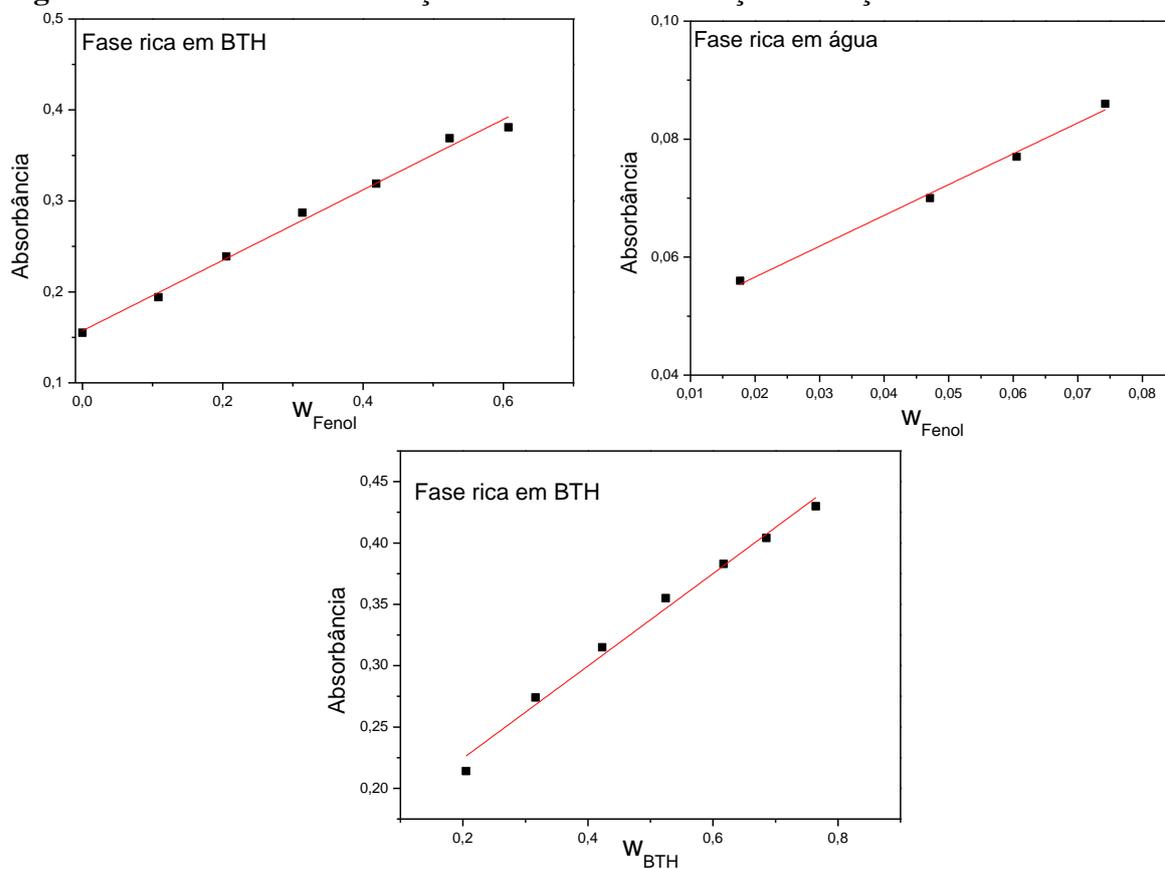
Tabela C. 4 - Parâmetros ajustáveis para o sistema ciclohexano + ciclohexeno + CPA

Fase rica em ciclohexano			
	a	b	c
Ciclohexano	0,80709	-0,03848	0,00557
Ciclohexeno	0,77424	0,02722	0,00576
Fase rica em CPA			
CPA	0,70623	0,42932	-0,08379
Ciclohexeno	1,03641	-0,17896	-0,10914

Fonte: Elaborado pela autora.

APÊNDICE D – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DO SISTEMA ÁGUA + FENOL + BTH A 25 °C

Figura C. 1 – Curvas de calibração: absorvância em função da fração mássica de fenol e BTH



Fonte: Elaborado pela autora.

APÊNDICE E – PARÂMETROS OBTIDOS COM O AJUSTE LINEAR DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO CALCULADOS A PARTIR DE EQUAÇÃO ABAIXO:

$$Abs = ax + b$$

Tabela D. 1 - Parâmetros ajustáveis para o sistema água + fenol + BTH

Fase rica em Água		
	a	b
Fenol	0,15729	0,3872
Fase rica em BTH		
BTH	0,14910	0,37655
Fenol	0,04617	0,52259

Fonte: Elaborado pela autora.