

Dissertação de Mestrado

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA+ETANOL+LÍQUIDO IÔNICO VISANDO A SEPARAÇÃO DO ÁLCOOL ANIDRO

Jéssica Caroline da Silva Linhares Maciel

Natal, setembro de 2012

Jéssica Caroline da Silva Linhares Maciel

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA
ÁGUA+ETANOL+LIQUIDO IÔNICO VISANDO À SEPARAÇÃO DO
ÁLCOOL ANIDRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho e coorientação do Prof. Dr. Charlles Rubber de Almeida Abreu.

Natal/RN
Setembro/2012

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolas Solimo".

Maciel, Jéssica Caroline da Silva Linhares.

Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água+etanol+líquido iônico visando a separação do álcool anidro / Jéssica Caroline da Silva Linhares Maciel. - Natal, 2012.

128 f.: il.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho

Co-orientador: Charles Rubber de Almeida Abreu.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Etanol - Desidratação - Dissertação. 2. Etanol anidro - Dissertação. 3. Destilação extrativa - Dissertação. 4. Líquidos iônicos - Dissertação. 5. Equilíbrio líquido-vapor - Dissertação. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Abreu, Charles Rubber de Almeida. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 62-631.4: 66.093.48(043.3)

MACIEL, Jéssica Caroline da Silva Linhares – Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água+etanol+líquido iônico visando à separação do álcool anidro. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientador: Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu (EQ/UFRJ)

RESUMO: O etanol anidro tem ampla aplicação em indústrias química, farmacêutica e de combustíveis. No entanto, os processos atuais para a sua obtenção envolvem custo elevado, alta demanda de energia e a utilização de solventes tóxicos e poluentes. Esse problema ocorre devido à formação de azeótropo na mistura etanol + água, não permitindo a separação completa por métodos convencionais tais como destilação simples. Como uma alternativa aos processos atualmente utilizados, este estudo propõe a utilização de líquidos iônicos como agentes na destilação extrativa. Trata-se de sais orgânicos líquidos a baixas temperaturas (abaixo de 373,15 K). Suas características, tais como baixa volatilidade (pressão de vapor muito baixa), estabilidade térmica e baixa corrosividade os tornam interessantes para aplicações como catalisadores e solventes. Neste trabalho, dados experimentais de pressão de vapor de etanol e água puros na faixa de pressão de 20 a 101 kPa, assim como dados de equilíbrio líquido-vapor(ELV) do sistema etanol + água a pressão atmosférica, e dados de equilíbrio do sistema etanol + água + 2-HDEAA (acetato de 2-hidrodietanolamina) foram obtidos em pontos estratégicos do diagrama. O dispositivo usado para esses experimentos foi o ebuliômetro de Fischer, juntamente com medidas de densidade para determinar a composição das fases. Os dados obtidos apresentaram coerência com dados da literatura e consistência termodinâmica, desta forma, a metodologia foi devidamente validada. Os resultados foram favoráveis, com o aumento da concentração de etanol na fase vapor, porém o aumento não demonstrou ser elevado. O modelo preditivo COSMO-SAC (COnductor-like Screening MOdels – Segment Activity Coefficient), desenvolvido por Lin e Sandler (2002), foi aplicado para os cálculos de predição de Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema etanol + água com líquido iônico a pressão atmosférica. Essa é uma alternativa para a previsão do equilíbrio de fases, especialmente para substâncias de interesse recente, tais como líquidos iônicos, uma vez que nem dados experimentais, nem parâmetros de grupos funcionais (como no método UNIFAC) são necessários.

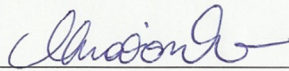
Palavras-chave: Equilíbrio Líquido-Vapor; Etanol Anidro; Líquido Iônico; COSMO-SAC; Ebuliômetro Fischer; Destilação Extrativa.

Jéssica Caroline da Silva Linhares Maciel

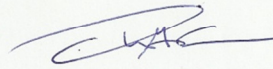
**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA
ETANOL+ÁGUA+LÍQUIDO IÔNICO VISANDO A SEPARAÇÃO DO ÁLCOOL
ANIDRO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

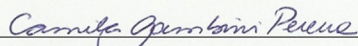
Aprovado (a) em 21 / 09 / 2012.



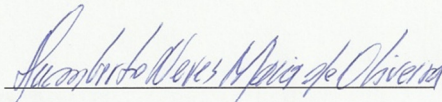
Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Orientador – UFRN



Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu
Co-orientador - UFRJ



Prof. Dr. Camila Gambini Pereira
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Externo - UFRSA

MACIEL, Jéssica Caroline da Silva Linhares – Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água+etanol+liquido iônico visando à separação do álcool anidro. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Tutor: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-tutor: Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu (EQ/UFRJ)

ABSTRACT: Anhydrous ethanol is used in chemical, pharmaceutical and fuel industries. However, current processes for obtaining it involve high cost, high energy demand and use of toxic and pollutant solvents. This problem occurs due to the formation of an azeotropic mixture of ethanol + water, which does not allow the complete separation by conventional methods such as simple distillation. As an alternative to currently used processes, this study proposes the use of ionic liquids as solvents in extractive distillation. These are organic salts which are liquids at low temperatures (under 373,15 K). They exhibit characteristics such as low volatility (almost zero/ low vapor), thermal stability and low corrosiveness, which make them interesting for applications such as catalysts and as entrainers. In this work, experimental data for the vapor pressure of pure ethanol and water in the pressure range of 20 to 101 kPa were obtained as well as for vapor-liquid equilibrium (VLE) of the system ethanol + water at atmospheric pressure; and equilibrium data of ethanol + water + 2-HDEAA (2-hydroxydiethanolamine acetate) at strategic points in the diagram. The device used for these experiments was the Fischer ebulliometer, together with density measurements to determine phase compositions. The experimental data were consistent with literature data and presented thermodynamic consistency, thus the methodology was properly validated. The results were favorable, with the increase of ethanol concentration in the vapor phase, but the increase was not shown to be pronounced. The predictive model COSMO-SAC (COnductor-like Screening MOdels – Segment Activity Coefficient) proposed by Lin & Sandler (2002) was studied for calculations to predict vapor-liquid equilibrium of systems ethanol + water + ionic liquids at atmospheric pressure. This is an alternative for predicting phase equilibrium, especially for substances of recent interest, such as ionic liquids. This is so because no experimental data nor any parameters of functional groups (as in the UNIFAC method) are needed.

Keywords: Vapor-liquid Equilibrium; Anhydrous Ethanol; Ionic Liquid; COSMO-SAC; Fischer Ebulliometer; Extractive Distillation.

“Não creias em realizações sem trabalho e esforço. Possivelmente os resultados não virão de imediato, e o êxito de teu trabalho, tão pouco. De início a dificuldade aparecerá, entretanto, a perseverança, o esforço, a crença em teu trabalho e em si mesmo o levará aos resultados.”

Rosângela Linhares e amigo

Índice geral

1. Introdução	14
2. Revisão Bibliográfica.....	17
2.1 – Etanol.....	17
2.1.1 – Aplicações do etanol	17
2.1.2 – Obtenção do etanol.....	18
2.1.3 – Etanol anidro	19
2.2 – Métodos de separação/obtenção do etanol anidro	20
2.2.1 – Desidratação química	21
2.2.2 – Destilação azeotrópica	21
2.2.3 – Destilação extrativa	22
2.2.4 – Destilação a vácuo.....	22
2.2.5 – Separação por membrana	23
2.2.6 – Adsorção.....	23
2.2.7 – Outras formas de separação	24
2.3 c Líquidos iônicos (LI)	24
2.3.1 – Síntese de líquidos iônicos	24
2.3.2 – Aplicações.....	25
2.4 – Equilíbrio de fases	25
2.4.1 – Potencial Químico	26
2.4.2 – Regra das fases	26
2.4.3 – Equação de Gibbs-Duhem	27
2.5 – Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).....	28
Figura 2. Diagrama T-xy para o sistema 1-propanol (1) + 1 butanol (2) a pressão de 53,3kPa (Mohsen-Nia <i>et. al.</i> , 2010).	30
2.5.1 – Equilíbrio líquido vapor para baixas e médias pressões.....	30
2.5.2 – Lei de Raoult.....	32
2.5.3 – Formação de Azeótropo.....	32
2.5.4 – Modelagem de Equilíbrio Líquido-Vapor	33
2.6 – Modelagem COSMO (Conductor-like Screening Models)	34
2.6.1 – COSMO–SAC (Conductor-like Screening Models – Segment Activity Coefficient).....	35

2.6.2 – Distribuição de probabilidade de densidades de carga	37
2.6.3 – Aplicação de modelos COSMO em sistemas com líquidos iônicos	37
2.7 – Estudos de sistemas etanol(1)+água(2) com líquido iônico	39
2.7.1 – Métodos experimentais para a determinação de dados de Equilíbrio líquido-vapor com líquidos iônicos (LI's)	39
2.7.2 – Modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-vapor com líquidos iônicos.	42
2.7.3 – Resultados da aplicação de líquidos iônicos no comportamento do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água.....	43
3. Metodologia	45
3.1 – Materiais	45
3.1.1 – Reagentes	45
3.1.2 – Equipamentos.....	45
3.2 – Síntese de líquidos iônicos	45
3.3 – Análises de reagentes	46
3.4 – Obtenção de curvas de calibração	47
3.5 – Regeneração do líquido iônico	47
3.6 – Cálculo do volume de excesso	47
3.7 – Determinação de curvas de pressão de vapor.....	48
3.8 – Determinação de diagrama de equilíbrio líquido-vapor temperatura vs. composição a pressão ambiente.....	49
3.9 – Teste de consistência	50
3.9.1 – Teste das áreas	51
3.10 – Modelagem	53
3.10.1 – Correlação	53
3.10.2 – Predição.....	53
3.11 – Metodologia de cálculo de equilíbrio líquido-vapor	55
3.11.1 – Cálculo de Equilíbrio Líquido-vapor a pressão constante	55
3.11.2 – Cálculo de Equilíbrio Líquido-vapor a temperatura constante	58
4. Resultados e discussões	61
4.1– Curvas de calibração densidade vs. fração	61
4.1.1 – Etanol+água.....	61
4.1.2 – Etanol+2-HDEAA.....	62
4.1.3 – Água+2-HDEAA.....	63
4.2 – Cálculo dos volumes de excesso	64

4.2.1 – Etanol+água.....	64
4.2.2 – Água+2-HDEAA.....	65
4.2.3 – Etanol+2-HDEAA.....	66
4.3 – Calibração da medida de temperatura	68
4.4 – Curvas de pressão de saturação	68
4.4.1 – Etanol.....	69
4.4.3 – Água.....	70
4.5 – Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol (1) + água (2)	71
4.5.1 – Teste de consistência	72
4.5.1.2 – Correlação UNIQUAC.....	73
4.6 – Efeito do LI (2HDEAA) na separação do etanol	75
4.7 – Predição dos dados de equilíbrio	78
4.7.1 – Para o sistema etanol água líquido iônico.....	79
4.7.2 – Predição com o Líquido Iônico 2-HDEAA e semelhantes	84
4.7.2.1 – 2-HEAA (Acetato de 2-hidroxietanolamina).....	84
4.7.2.2 – 2HDEAA (Acetato de 2-hidroxidietanolamina).....	86
4.7.2.3 – 2HEAPr (Propionato de 2-hidroxietanolamina).....	88
4.7.2.4 – 2HDEAPr (Propionato de 2-hidroxidietanolamina).....	90
5. Conclusão.....	93
6. Referência bibliográfica.....	96
7. Anexos	105

Índice de figuras

Figura 1. Dispositivo experimental usado por Zhang <i>et al</i> (2009).....	40
Figura 2. Dispositivo usado por Zhao <i>et al.</i> (2006a).....	41
Figura 3. Dispositivo utilizado por Zhao <i>et al.</i> (2006b).....	42
Figura 4. Fluxograma representativo do algoritmo de cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor a pressão constante.....	58
Figura 5. Fração molar de etanol vs. densidade.	62
Figura 6. Concentração de etanol vs. Densidade.....	63
Figura 7. Gráfico de volume de excesso (gcm^{-3}) vs. concentração molar do sistema etanol(1)+água(2). (–) Curva da correlação dos dados experimentais com os parâmetros obtidos.....	65
Figura 8. Gráfico de volume de excesso vs. concentração molar do sistema água(2)+2-HDEAA(3). (–) Curva da correlação dos dados experimentais com os parâmetros obtidos.....	66
Figura 9. Gráfico de volume de excesso vs. concentração molar do sistema etanol(1)+2-HDEAA(3). (–) Curva da correlação dos dados experimentais com os parâmetros obtidos.....	67
Figura 10. Curva de saturação do etanol.....	70
Figura 11. Curva de saturação da água.	71
Figura 12. Dados experimentais do sistema etanol(1)+água(2).	72
Figura 13. Curva de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus concentração do etanol para o teste de consistência.	73
Figura 14. Curva de equilíbrio do sistema etanol(1) + água(2).	74
Figura 15. Diagrama de Equilíbrio T vs. x_1, y_1	75
Figura 16. Densidade verso fração mássica de líquido iônico (w_3).	74
Figura 17. Dados de equilíbrio do sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAA(3).....	77
Figura 18. Diagrama de ELV do sistema etanol(1)+água(2).	79
Figura 19. Diagrama etanol (1) + água (2) + BMIMCl (3), 20 % em massa de líquido iônico.	82
Figura 20. Diagrama etanol (1) + água (2) + BMIMCl (3), 30 % em massa de líquido iônico.	83
Figura 21. Diagrama de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HEAA(3).	85
Figura 22. Temperatura vs. fração molar..	86
Figura 23. Diagrama de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAA(3).	87
Figura 24. Temperatura vs. fração molar..	88
Figura 25. Diagrama de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HEAPr(3)	89
Figura 26. Temperatura vs. fração molar.	89
Figura 27. Diagrama de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAPr(3).....	90
Figura 28. Temperatura vs. fração molar.	91
Figura 29. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimCl (3) com alimentação de 20% de BmimCl.	124
Figura 30. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimCl (3) com alimentação de 30% de BmimCl.	125
Figura 31. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimPF ₆ (3) com alimentação de 10% de BmimPF ₆	125
Figura 32. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimPF ₆ (3) com alimentação de 20% de BmimPF ₆	126
Figura 33. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimBr (3) com alimentação de 10% de BmimBr.....	126
Figura 34. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimBr (3) com alimentação de 20% de BmimBr.....	127

Figura 35. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + MMimDMP (3) com alimentação de 5% de MMimDMP.....	127
Figura 36. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + MMimDMP (3) com alimentação de 10% de MMimDMP.....	128
Figura 37. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + MMimDMP (3) com alimentação de 15% de MMimDMP.....	128

Índice de tabelas

Tabela 1. Especificações da ANP contida na Resolução nº 7 da ANP de 9.2.2011 do etanol anidro.	20
Tabela 2. Referências encontradas na literatura de sistemas com líquidos iônicos.....	39
Tabela 3. Valores de χ_b e α' utilizados no modelo.....	54
Tabela 4. Parâmetros obtidos da correlação de Redlich-Kister.....	64
Tabela 5. Parâmetros estimados da equação de Antoine para o etanol e a água a partir de dados experimentais.	69
Tabela 6. Dados obtidos experimentalmente da curva de saturação do etanol. P^{exp} : pressão de saturação experimental; P^{calc} : pressão calculada pela equação de Antoine, utilizando os parâmetros estimados encontrados na Tabela 12. T: temperatura de saturação experimental.....	69
Tabela 7. Dados obtidos experimentalmente da curva de saturação da água. P^{exp} : pressão de saturação experimental; P^{calc} : pressão calculada pela equação de Antoine, utilizando os parâmetros estimados, encontrados na Tabela 12. T: temperatura de saturação experimental.....	70
Tabela 8. Dados de ELV do sistema etanol(1)+água(2) obtidos experimentalmente a pressão atmosférica.	71
Tabela 9. Valores calculados para área superior e inferior.	73
Tabela 10. Parâmetros estimados do UNIQUAC com os correspondentes desvios.....	74
Tabela 11. Dados experimentais de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAA(3). *Dados utilizados na correlação.....	75
Tabela 12. Dados da densidade das misturas de etanol(1), água(2), líquido iônico(3).	77
Tabela 13. Resultados obtidos pela predição do modelo COSMO-SAC para o sistema etanol (1) + água (2).....	79
Tabela 14. Tabela. Resultados obtidos para os sistemas etanol (1) + água (2) + líquido iônico (3). ...	80
Tabela 15. Dados experimentais para a densidade do sistema Etanol(1)+2-HDEAA(3) verso fração mássica.	120
Tabela 16. Dados experimentais para a densidade do sistema Água (2) + 2-HDEAA (3) verso fração mássica.	121
Tabela 17. Volume de excesso do sistema etanol(1)+água(2) obtido dos dados experimentais (fração molar).	121
Tabela 18. Volume de excesso sistema água(2)+2-HDEAA(3) obtido dos dados experimentais (fração molar).....	122
Tabela 19. Volume de excesso sistema água(2)+2-HDEAA(3) obtido dos dados experimentais (fração molar).	122
Tabela 20. Coeficientes de atividade calculados a partir dos dados experimentais.	124

LISTA DE SIGLAS

COSMO: Conductor Like Screening Model
COSMO-SAC: Conductor Like Screening Model – Segment Activity Coefficient
COSMO-RS: Conductor like Screening Model – Real Solvents
DFT: Density functional theory
NRTL: Non-Random Two Liquid
UNIQUAC: UNiVersal QUAsiChemical
UN IFAC: UNiVersal Functional Activity Coefficient
RK: Redlich-Kwong
ANP: Agência Nacional de Petróleo
AM1: Austin Model 1
PVR: pressão de vapor Reid
LI: Liquid Iônico
ELL: Equilíbrio Líquido-Líquido
ELV: Equilíbrio Líquido-Vapor
MOPAC: Molecular Orbital PACkage

LISTA DE SÍMBOLOS

P: pressão total do sistema
T: temperatura do sistema
 P_i^{sat} : pressão de saturação do componente i
 T_i^{sat} : temperatura de saturação do componente i
N: número de espécies no sistema
A, B e C: constantes da equação de Antoine
 x_i : fração molar do componente i na fase líquida
 y_i : fração molar do componente i na fase vapor
 w_i : fração mássica do componente i
R: constante universal dos gases
 P^{Exc} : propriedade em excesso
M: propriedade extensiva qualquer
 N_i : número de mols do componente i
 N_T : número de mols total do sistema
G: energia livre de Gibbs
S: entropia
 f_i^0 : fugacidade do componente i puro
 $\Delta G_{i/i}^{res}$: energia livre de restauração do soluto em líquido puro
 $\Delta G_{i/s}^{res}$: energia livre de restauração das cargas do soluto em uma solução S
B: fração vaporizada da fase líquida inicial
 P_{i0} : valor corrigido da pressão de saturação
 $p_i(\sigma_n)$: probabilidade de densidade de carga do componente i para a densidade de carga σ_n
 $p_s(\sigma_n)$: probabilidade de densidade de carga da mistura para a densidade de carga σ_n
 $A_i(\sigma_n)$: área da superfície da molécula do componente i que possui densidade de carga σ_n
 A_i : área da cavidade formada pela molécula, i ao ser inserida no condutor perfeito
 V_i : volume cavidade formada pela molécula i ao ser inserida no condutor perfeito
z: número de coordenação
 S_x : somatório das frações molares de todos os componentes na fase líquida
 S_y : somatório das frações molares de todos os componentes na fase vapor

a_{eff} : área de superfície efetiva de um segmento de área padrão de superfície
 c_{hb} : constante universal do modelo para ligações de hidrogênio
 a_i : coeficiente da correlação do modelo Redlich-Kister para volume de excesso;
 a_{ij} : coeficientes da correlação do UNIQUAC;
 $n_i(\sigma)$: número de segmentos discretos com densidade de carga σ

LETRAS GREGAS

γ_i : coeficiente de atividade do componente i
 π : número de fases existentes no sistema
 μ_i : potencial químico do componente i
 Φ_i^V : coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor
 Φ_i^L : coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida
 σ_n : Densidade de carga para o segmento de área superficial n
 σ_{acc} e σ_{don} : maior e menor valor de densidade de carga assumidos
 σ_{hb} : valor de corte para a densidade de carga em pontes de hidrogênio
 Φ_i : fração volumétrica normalizada do componente i
 θ_i : área de superfície normalizada do componente i
 γ_i^{SG} : coeficiente de atividade do termo de Stavermann-Guggenheim
 $\Gamma_s(\sigma_n)$: coeficiente de atividade para o segmento de área com densidade de carga σ_n da mistura
 $\Gamma_i(\sigma_n)$: coeficiente de atividade para o segmento de área com densidade de carga σ_n do componente puro i
 α' : constante do cálculo de energia

NOMENCLATURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Sigla	Nome do líquido iônico
[MMim][DMP]	Dimetilfosfato de 1,3 – dimetilimidazólio
[Emim][DMP]	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
[Bmim][Cl]	Cloreto de 1-butil-3 –metilimidazólio
[Bmim][Br]	Brometo de 1-butil-3 –metilimidazólio
[Bmim][PF6]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3 –Metilimidazólio
2-HEAA	Acetato de 2-hidroximetilamina
2-HDEAA	Acetato de 2-hidroxidimetilamina
2-HEAPr	Propionato de 2-hidroximetilamina
2-HDEAPr	Propionato de 2-hidroxidimetilamina

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

O etanol anidro apresenta atualmente um papel importante na indústria, sobretudo na indústria de combustíveis, em que atua como componente da gasolina, conferindo o aumento do número de octano e promovendo uma queima mais completa do combustível, reduzindo as emissões de CO e material particulado; e, por se tratar de um produto livre de nitrogênio, reduz a quantidade de compostos nitrogenados provenientes da combustão. Por outro lado, a água presente no etanol, proveniente de sua produção, provoca a formação de duas fases quando misturado à gasolina em determinada proporção, resultando em problemas no motor (Gomis *et al.*, 2006; Oliveira, 2007). Assim, o etanol utilizado deve estar em sua forma anidra (isenta de água). Outras aplicações de destaque se encontram em indústrias químicas e farmacêuticas.

O principal processo de obtenção de etanol, a fermentação alcoólica, apresenta como produto a mistura de etanol e água (após separação de outras impurezas). Desta forma, para a obtenção do álcool em sua forma anidra é necessário que esse produto (água+etanol) passe por um processo de desidratação. O obstáculo desse processo é a formação de azeótropo de mínimo nesse sistema, de composição 89,4 mol% etanol a 351,35 K à pressão atmosférica (Kumar *et al.*, 2010). Esse fenômeno impede a separação completa do etanol por destilação simples. Uma vez que a mistura passa a se comportar como uma substância pura, com ponto fixo de ebulição, produzindo vapor com concentração idêntica à da solução líquida de origem, eliminando o gradiente de concentração necessário para a transferência de massa do etanol para a fase vapor. Assim, a concentração máxima possível de se obter por destilação simples à pressão atmosférica é a de seu azeótropo, ou seja, de 89,4 mol% de etanol.

A separação de misturas homogêneas e azeotrópicas é de grande interesse industrial, e um número significativo de colunas encontra-se em operação. A necessidade de desenvolver processos de destilação viáveis tem aumentado para atender as demandas de processos mais econômicos e limpos. Muitos processos vêm sendo desenvolvidos e sugeridos, dentre os quais se podem citar a destilação extrativa, a desidratação química, a destilação a vácuo, processos de separação com membranas, processos de adsorção e a pervaporação.

Processos atuais de obtenção do álcool anidro envolvem altos custos e gastos de energia, além de uso de solventes tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente. Uma das substâncias mais utilizadas atualmente para produção do etanol, o etilenoglicol, foi comprovado ser uma substância altamente tóxica após metabolizada pela enzima álcool

desidrogenase, presente no fígado, resultando em ácidos orgânicos (Davis *et al.*, 1997). Processos alternativos de separação da mistura etanol+água vêm sendo estudados com o objetivo de se propor um processo cada vez mais eficiente, com menor consumo de energia, utilizando substâncias menos agressivas ao meio ambiente e não tóxicas.

Dentre as alternativas de processos, os líquidos iônicos são solventes em potencial a serem utilizados na destilação extrativa para obtenção do etanol anidro devido as suas propriedades diferenciadas, como volatilidade insignificante. Por outro lado, dados de equilíbrio de sistemas contendo líquidos iônicos ainda são escassos, e portanto, necessários. O estudo de equilíbrio de fases é essencial para o desenvolvimento de modelos a serem utilizados no projeto de processos de destilação extrativa.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água em presença de líquido iônico, visando à aplicação destes como solventes na desidratação do etanol em processo de destilação extrativa.

O presente estudo está dividido em duas partes, experimental e computacional. Na parte experimental realizou-se uma série de medições de dados de equilíbrio líquido-vapor com o uso do método dinâmico, com o líquido iônico acetato de 2-hidroxi-dietanolamino (2-HDEAA) para a mistura água e etanol. Na parte computacional, o modelo preditivo COSMO-SAC (COnductor-like Screening MOdels – Segment Activity Coefficient), desenvolvido por Lin & Sandler (2002), foi aplicado em cálculos de predição de Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema etanol + água com uma série de líquidos iônicos à pressão atmosférica.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

A seção de revisão bibliográfica aborda aspectos de conhecimento importantes para o entendimento do estudo apresentado neste trabalho. Estão presentes neste capítulo os conceitos gerais sobre o etanol e sua importância, uma revisão de equilíbrio termodinâmico, tópicos de equilíbrio líquido-vapor, conceitos gerais de modelos do tipo COSMO, e tópicos sobre líquidos iônicos.

2.1 – Etanol

O etanol é classificado quimicamente como um álcool primário de fórmula molecular $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, contendo 52% de carbono 13% de hidrogênio e 35% de oxigênio em massa. É também conhecido como álcool etílico e álcool de grão. Trata-se de um líquido incolor a temperatura e pressão ambientes com ponto de fusão de 156,15 K, ponto de ebulição de 351,45 K (a 101,3 kPa) e densidade de $0,789 \text{ g mL}^{-1}$ em condições ambiente e completamente solúvel em água (Solomons & Frhyle, 2007). Em sua forma pura (anidra) é também chamado de álcool absoluto (Solomons & Frhyle, 2007). A sua fração volumétrica em porcentagem de álcool absoluto é chamada de ‘grau GL’ (Gay Lussac), que corresponde ao volume de álcool para cada cem unidades de volume de mistura álcool-água.

2.1.1 – Aplicações do etanol

O etanol apresenta diversas aplicações, são elas: combustível na forma hidratada; reagente; componente na gasolina na forma anidro; solvente orgânico; matéria prima para produtos químicos e bebidas; intermediário para lacas; plásticos; polidores e plastificantes. O etanol também é empregado em formulações farmacêuticas, na produção de biodiesel, indústrias eletrônicas e militares (Kumar *et. al.*, 2010).

2.1.2 – Obtenção do etanol

O etanol é produzido, comumente, através do processo de fermentação alcoólica, desenvolvido por micro-organismos, principalmente leveduras. Esse processo pode ser definido como a oxidação anaeróbia parcial da glicose, produzindo álcool etílico e produtos secundários. O mecanismo de oxidação da glicose pelas leveduras se desenvolve por uma sequência ordenada em 12 reações, onde em cada uma atuam enzimas específicas. O conjunto destas reações consiste em um processo de oxidação-redução intramolecular, anaeróbio, exotérmico (Grupo Tchê Química).

2.1.2.1 – Matéria-prima

As matérias primas da fermentação alcoólica variam de acordo com as características agrícolas da região e com a finalidade da fermentação (Menezes, 1980). As plantas que apresentam maior capacidade de acumular energia pelo processo de fotossíntese possuem maior teor de carboidratos, sendo, então, as que têm maior aproveitamento como matéria-prima na produção de etanol (Kumar *et. al.*, 2010). Qualquer composto orgânico que contenha fontes de açúcar, amido ou celulose pode ser matéria prima para o etanol. As matérias primas podem ser divididas da seguinte forma:

- Sacarinas: glicose, melão, uvas, mel, suco de frutas, sacarose;
- Amiláceas: mandioca, batata, milho, arroz, trigo e outros cereais. Utilizadas na produção de álcool fino, cerveja, e certas bebidas destiladas;
- Celulósicas: a celulose da madeira pode ser utilizada na fermentação alcoólica, porém necessita de ser hidrolisada.

2.1.2.2 – Agentes de fermentação

Os agentes da fermentação alcoólica são capazes de desdobrar a glicose, com produção de álcool etílico e gás carbônico. A escolha da levedura a ser empregada depende, dentre outros fatores, de quais são os substratos utilizados, o teor alcoólico desejado, a

duração da fermentação e das propriedades do produto. As espécies mais importantes de microorganismos encontram-se listadas a seguir:

- *Saccharomyces cerevisiae* : utilizada principalmente na produção de álcool comum, aguardente, cerveja e na panificação;
- *S. ellipsoideus*: utilizadas na produção de vinho de uva;
- *S. calbergensis*: utilizada na produção de cerveja;
- *S. uvarum*: utilizadas na produção de vinho.

A fermentação ainda pode ser afetada por diversos fatores, dentre os quais se deve citar a temperatura, pH, concentração de matéria prima, teor alcoólico do produto, oxigênio, elementos minerais, nutrição orgânica, concentração de inoculo, contaminação bacteriana, antissépticos, antibióticos, aeração, vitaminas, água, tempo de fermentação e número de microorganismos inicial.

2.1.3 – Etanol anidro

O etanol anidro é um líquido homogêneo e incolor, livre de matéria suspensa e contém no mínimo 99,5 °GL a 288,75 K, ou seja, tem uma porcentagem de água em volume de no máximo 0,5 nesta temperatura. Sua máxima densidade deve ser de 0,7961 gcm⁻³ (Solomons *et al.*, 2001). Em outras palavras, pode-se dizer que o etanol anidro corresponde ao álcool puro livre de água. O etanol anidro combustível no Brasil deve seguir as especificações da ANP contida na Resolução n° 7 da ANP de 9.2.2011, resumida na Tabela 1.

Uma aplicação de destaque é como componente a gasolina. De acordo com a Lei 10.203/2001, tanto a gasolina aditivada como a gasolina comum, devem conter entre 20 e 24% em volume de etanol anidro combustível. Em 2006, a Resolução 35 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) fixou em 23% o percentual de mistura de álcool nas gasolinas, a partir de 1° de março daquele ano.

Tabela 1. Especificações da ANP contida na Resolução nº 7 da ANP de 9.2.2011 do etanol anidro

Característica	Limite
Aspecto	Límpido e Isento de Impurezas (LII)
Cor	-2
Acidez total, máx.(em miligrama de ácido acético)	30 mg/L
Condutividade elétrica, máx	350 μ S/m
Massa específica a 293,15 K (kg/m³)	791,5 kg/m ³ , máx
Teor alcoólico	99,6 % volume, mín 99,3 % massa, mín
Teor de etanol, mín	98 % volume
Teor de água, máx	0,4 % volume
Teor de metanol	1 % volume
Resíduo por evaporação, máx	5 mg/100mL
Goma Lavada	5 mg/100mL
Teor de hidrocarbonetos, máx	3 % volume
Teor de cloreto, máx	1 mg/kg
Teor de sulfato, máx	4 mg/kg
Teor de ferro, máx	5 mg/kg
Teor de sódio, máx	2 mg/kg
Teor de cobre, máx	0,07 mg/kg

O etanol anidro também é apontado como um combustível alternativo a gasolina a ser utilizado em motores do ciclo Otto. O etanol possui um alto número de octano, propriedade importante para motores do ciclo Otto, o que permite que seja misturada a gasolina sem que haja perda de eficiência. A principal desvantagem do etanol é que ele tende a aumentar a PVR (Pressão de Vapor Reid) da mistura final que dificulta o armazenamento e aumenta a taxa de emissões evaporativas.

2.2 – Métodos de separação/obtenção do etanol anidro

A produção do etanol pode ser feita por hidratação catalítica ou fermentação de biomassa comentada na Seção 2.1.2. O produto obtido, depois da separação dos produtos secundários, consiste em álcool hidratado. Essa mistura apresenta a formação de um azeótropo, um ponto no qual a mistura comporta-se como substância pura (ponto de ebulição constante e concentrações das fases líquidas e vapor idênticas). Trata-se de um azeótropo de mínimo de composição 89,4 % molar de etanol a 351,35 K. Ao atingir a mínima temperatura

de ebulição, 351,35 K, a composição permanece inalterada, e a separação por destilação simples não pode ser realizada.

Frente ao problema apresentado, várias tecnologias foram e vêm sendo desenvolvidas para a obtenção do etanol anidro no intuito de obter uma melhor eficiência, menor gasto de energia na produção e uma preocupação mais recente, menores danos ambientais e toxicológicos provocados.

2.2.1 – Desidratação química

O processo de desidratação química é realizado por substâncias altamente higroscópicas que formam hidratos. As principais substâncias envolvidas são óxido de cálcio, cloreto de cálcio e carbonato de potássio.

O processo mais antigo envolve o óxido de cálcio, ainda utilizado em escala de laboratório. O óxido de cálcio reage com a água, formando hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio é insolúvel em etanol que é então obtido com pureza de aproximadamente 99,5% em massa, por meio de destilação com temperatura de operação igual à temperatura de ebulição do etanol. Outro meio de separação pode ser por decantação seguida de filtração. Embora obtenha etanol anidro de alta qualidade, trata-se de um processo em batelada e de alto custo, uma vez que requer altas quantidades de energia.

2.2.2 – Destilação azeotrópica

A destilação azeotrópica ocorre mediante a adição de um componente químico, ou agente de extração que, estando presente na fase líquida, pode alterar o coeficiente de atividade de forma diferente para cada componente. Nesse processo, a volatilidade do componente adicionada é similar a de outros componentes, vindo a formar azeótropo com um ou mais destes. O solvente deve ser recuperado e retornado à coluna de destilação.

Para a produção do etanol anidro, tem sido usado como solvente o benzeno, o n-heptano, o ciclohexano, o hexano, o n-pentano, a acetona, o isooctano e o éter dietílico. Atualmente o uso do benzeno tem sido vetado, devido a sua natureza cancerígena, embora

ainda empregado em alguns países. Esse processo requer bastante energia para manter a recirculação do solvente em grandes quantidades. As suas desvantagens incluem alto custo, alto consumo de energia, uso de solventes tóxicos e depósito de impurezas.

2.2.3 – Destilação extrativa

A destilação extrativa por solvente é um dos processos mais utilizados industrialmente para a produção do álcool anidro. Esse método é baseado na volatilidade relativa do solvente quando alimentado ao sistema em estudo. A presença do solvente em concentração adequada altera a volatilidade relativa de um dos componentes mais que do outro, permitindo a “quebra” do azeótropo. O solvente pode aumentar a volatilidade em relação ao etanol mais que em relação à água e vice-versa, sendo depois recuperado em uma coluna de retificação para retornar à coluna de destilação. Os agentes solventes podem ser líquidos, sais sólidos ou sais dissolvidos em líquidos. Contudo os solventes geralmente utilizados como sais sólidos e substâncias orgânicas possuem suas desvantagens. Os sais sólidos podem se precipitar e corroer a coluna e as tubulações; já os solventes orgânicos demandam alta energia e são compostos em sua maioria poluentes (Kumar *et. al.*, 2010; Ravagnania *et. al.*, 2010).

2.2.4 – Destilação a vácuo

A concentração de etanol na fase vapor aumenta com a diminuição da pressão no azeótropo, devido ao aumento da volatilidade relativa entre os componentes de forma que a água tenha menor pressão de vapor. Abaixo de 11,5 kPa etanol e água não formam mais azeótropo e podem ser separados por destilação convencional. A desvantagem deste método é que requer uma temperatura de condensação de 297,65 K a 9,3 kPa. Altas pressões também eliminam o azeótropo, porém provocam decomposição térmica do sistema na correspondente temperatura. Cálculos realizados mostram que a destilação a baixa pressão não é viável, devido ao alto número de pratos requeridos, diâmetro grande da coluna e alta demanda de vapor (Kumar *et al.*, 2010).

2.2.5 – Separação por membrana

A membrana consiste em uma barreira semipermeável entre dois fluidos que permite o transporte de apenas algumas espécies e impede o fluxo das demais espécies. As membranas podem ser de material polimérico, metálico, cerâmico, ou líquido. Para a obtenção do etanol anidro, vem sendo propostos processos de osmose reversa, pervaporação e permeação gás/vapor.

O uso de hiperfiltração requer uma membrana com características apropriadas, para este caso esta seria impermeável a água em presença de etanol. Este processo apresenta redução no custo de energia para obtenção de etanol de baixa concentração.

A pervaporação envolve uma mudança de fase, em que a corrente líquida é separada por uma membrana semipermeável em duas correntes; gás permeável e o líquido retido. Muitas empresas têm construído plantas com separação e membranas por pervaporação. O tamanho dos equipamentos é grande, a habilidade de operação não é boa e a eficiência não é necessariamente alta (Kumar *et. al.*, 2010; Ulutan *et. al.*, 1998; Mulder *et. al.*, 1983).

2.2.6 – Adsorção

O processo por adsorção utiliza peneiras moleculares que adsorvem a água com base na diferença de tamanho molecular entre a água e o etanol. As peneiras moleculares consistem em materiais contendo poros minúsculos com tamanho determinado e uniforme. Pastilhas sintéticas de zeólitas, farinha de milho, palha e serragem pode ser usados como material das peneiras moleculares. Geralmente, são minerais de aluminossilicato ou compostos sintéticos que possuam uma estrutura aberta através da qual as moléculas possam se difundir, como argilas, vidros porosos, carvão ativo, etc. (Kumar *et. al.*, 2010; Naono *et. al.*, 1996; Ivanonva *et. al.*, 2009; Delgado *et. al.*, 2012 ; Yang *et. al.*, 2007).

No caso da desidratação do etanol são utilizadas peneiras moleculares com diâmetro de 3 Å, que adsorve moléculas de água, que possuem diâmetro de 2,5 Å. As moléculas de etanol que tem diâmetro de 4 Å não podem difundir e permanecem em solução. O material utilizado são as zeólitas de potássio e sódio. Esse processo consome quantidades altas de vapor e grandes quantidades de etanol são recicladas para o processo (Kumar *et. al.*, 2010).

2.2.7 – Outras formas de separação

Outros processos sugeridos são a extração supercrítica; o uso de dióxido de carbono (CO₂) como solvente, o uso da gasolina como solvente em extração líquido-líquido ou destilação extrativa, destilação solar, destilação difusiva, o uso de ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, complexação química, entre outras variações de processos (Kumar *et al.*, 2010).

2.3 – Líquidos iônicos (LI)

Os líquidos iônicos são solventes em potencial, que tem chamado a atenção para a substituição de solventes utilizados atualmente. Tratam-se de sais orgânicos líquidos a temperatura ambiente compostos por uma larga cadeia de cátions orgânicos e pequena cadeia de ânions inorgânica ou orgânica. A temperatura de fusão do sal para ser um líquido iônico deve ser menor do que 373,15 K. Em geral, possuem pressão de vapor negligenciável, são termicamente estáveis, imiscíveis com vários solventes orgânicos.

É estimado que o número de combinações possíveis resultando em propriedades características dos líquidos iônicos passa de 10¹⁸ (Calvar *et al.*, 2007). Isso permite a obtenção de uma variedade de classes e propriedades que podem ser escolhidas e ajustadas para a aplicação específica, por outro lado dificulta uma descrição de suas propriedades em geral que podem variar de acordo com o cátion e o ânion.

2.3.1 – Síntese de líquidos iônicos

A síntese e a purificação de líquidos iônicos vêm sendo estudadas com o objetivo de desenvolver formas padrões de síntese a fim de assegurar a qualidade destas substâncias.

Um método antigo é a protonação de materiais adequados (geralmente aminas e fosfinas) que representa, ainda, o método mais simples de formulação para os líquidos iônicos, porém só pode ser usado para uma quantidade limitada de sais. A possibilidade de decomposição via deprotonação limita severamente o uso destes sais, assim, métodos mais elaborados são necessários.

A síntese de líquidos iônicos pode ser dividida em duas etapas que compreendem a formação do cátion desejado e a troca aniônica quando necessária para formar o produto desejado. Welton (1999) descreveu três formas básicas de sínteses, empregadas até os dias de hoje. A metatése de um sal haleto com ânion desejado; reações de neutralização ácido-base e combinação direta de um sal haleto com um metal haleto. Dentre os métodos, o método mais simples é o de metatése (dupla troca).

2.3.2 – Aplicações

A aplicação de líquidos iônicos tem sido bastante estudada em diversos segmentos. A possibilidade de variação de determinadas propriedades confere aos líquidos iônicos uma ampla possibilidade de aplicações. As aplicações mais estudadas são como catalisadores, solventes, materiais nanoestruturados, antimicrobicos e em eletroquímica, cromatografias a gás e líquida e biocatálise (Greaves *et al.*, 2008).

2.4 – Equilíbrio de fases

O estado de equilíbrio é caracterizado macroscopicamente como aquele em que as propriedades de temperatura, pressão, velocidade e concentração não variam; e os fluxos de massa, calor e momento com as vizinhanças são nulos e seu estado não varia com o tempo (Sandler, 2006).

O equilíbrio é atingido devido à ação de fluxos que tendem a dissipar os gradientes, de forma a se obter menor energia livre. Assim, um fluxo de massa ocorre em resposta a uma diferença de concentração para manter a concentração uniforme; um fluxo de calor ocorre em resposta a um gradiente de temperatura; um fluxo de momento ocorre em resposta a gradientes de velocidade e pressão. O estado de equilíbrio de um sistema é atingido espontaneamente. Em sistemas fechados, o equilíbrio é atingido após determinado período de tempo. Em sistemas abertos, o equilíbrio só é atingido quando as vizinhanças impõem um valor de temperatura, pressão ou volume no sistema e não fornecem fluxo de massa ou calor sobre o sistema.

2.4.1 – Potencial Químico

O potencial químico de um componente i (μ_i) é uma grandeza intensiva que em termos da energia de Gibbs (G) é definida como uma função das variáveis usualmente medidas: temperatura (T), pressão (P) e composição ou número de mols de cada componente (n_i). Trata-se de uma propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs (Oliveira, 2003).

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} = \bar{G}_i \quad (2.1)$$

A definição do potencial químico também pode ser encontrada pela diferenciação total da função G , justamente no termo que multiplica a variação do número de mols, de acordo com a equação a seguir:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} dn_i = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2.2)$$

A integração da Equação (2.2) a temperatura e pressão constantes, ou a partir do teorema de Euler, pois μ_i é uma propriedade parcial molar da energia de Gibbs, obtém-se a seguinte propriedade aditiva:

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (2.3)$$

2.4.2 – Regra das fases

A regra das fases permite a obtenção do número de graus de liberdade de um sistema em equilíbrio. O estado intensivo de um sistema contendo N espécies e π fases é determinado pela pressão, temperatura e $(N-1)$ frações molares de cada fase. Para um sistema que não está em equilíbrio de fases, o número de variáveis independentes será $\pi(N+1)$. Para um sistema em equilíbrio de fases o número de variáveis é o mesmo e existem $(\pi-1)(N+2)$ relações de equilíbrio (Prausnitz *et al.*, 1999). Partindo da definição de graus de liberdade, que é a diferença entre as variáveis e as relações e restrições:

$$F = \pi(N+1) - (\pi-1)(N+2) \quad (2.4)$$

Simplificando, pode-se obter a regra das fases para um sistema sem a ocorrência de reações químicas:

$$F = 2 + N - \pi \quad (2.5)$$

O número resultante da regra das fases corresponde ao número de variáveis intensivas que devem ser especificadas para fixar o estado intensivo do sistema. Ao serem determinadas as variáveis intensivas necessárias, as demais propriedades podem também ser determinadas.

2.4.3 – Equação de Gibbs-Duhem

Define-se uma função em excesso como sendo a diferença entre uma propriedade termodinâmica de uma solução real a uma dada temperatura, pressão e composição e a mesma propriedade calculada para uma solução ideal nas mesmas condições.

Para a energia livre de Gibbs molar em excesso, G^{Exc} , tem-se:

$$G^{\text{Exc}} = G - G^{\text{id}} \quad (2.6)$$

Os coeficientes de atividade, γ_i , estão relacionados com a função de energia de Gibbs molar em excesso, segundo a expressão:

$$G^{\text{Exc}} = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (2.7)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada à função de Gibbs em excesso determina que:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^{\text{Exc}}}{RT} dP - \frac{H^{\text{Exc}}}{RT^2} dT \quad (2.8)$$

Em que V^{Exc} e H^{Exc} são respectivamente o volume molar em excesso e a entalpia molar em excesso.

Qualquer expressão que traduza a dependência do coeficiente de atividade com a composição deve satisfazer a equação de Gibbs-Duhem.

A temperatura e pressão constantes, a equação de Gibbs-Duhem é simplificada:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.9)$$

Diferenciando a Equação (2.7), a temperatura e pressão constantes, e atendendo-se à equação (2.9), obtém-se a relação que permite calcular os coeficientes de atividade individuais, γ_i , a partir de G^{Exc} .

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(n_t G^{\text{Exc}})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (2.10)$$

Onde n_t é o número total de mols da mistura líquida.

Para pressões moderadas, pode-se supor que os coeficientes de atividade, bem como as outras propriedades de fases líquidas, são independentes da pressão.

2.5 – Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Em um sistema em equilíbrio não ocorrem variações macroscópicas do sistema, não havendo fluxos líquidos de calor, massa ou momento, e ocorre a igualdade de potenciais. Assim, não há tendência de variações em seu interior. No equilíbrio líquido-vapor (ELV), uma única fase líquida encontra-se em equilíbrio com o seu vapor e as composições das fases, líquida e vapor não sofrem variações e suas temperaturas e pressão são iguais.

O equilíbrio líquido-vapor é representado por meio de diagramas e podem ser dos tipos PT-xy, P-xy, T-xy, PT, xy no caso mais simples onde o sistema é composto por dois componentes.

O diagrama PT-xy representa regiões de equilíbrio para cada temperatura e pressão. Em um diagrama P-xy é representado o comportamento de equilíbrio em uma determinada

temperatura constante e os valores de pressão e composição de cada fase (líquida e vapor) são encontrados para uma dada composição inicial da mistura. Observando a Figura 1, tomando como exemplo uma composição inicial 0,5 da mistura na fase vapor (ponto A) o aumento da pressão no caminho A-B provoca a formação da primeira gota de líquido, a curva F é chamada de curva de ponto de orvalho. Ao continuar o aumento da pressão a transferência dos componentes para a fase líquida aumenta até atingir o ponto de saturação C, a partir do qual a mistura se torna completamente líquida. Ao diminuir a pressão da mistura líquida D e voltar ao ponto C, forma-se a primeira bolha de vapor, a curva G é chamada de curva de ponto de bolha. Na curva de ponto de bolha temos o líquido saturado e na curva de ponto de orvalho temos o vapor saturado. Na região entre as duas curvas, temos a ocorrência do ELV, em que as composições de cada fase são encontradas por meio de linhas de amarração em cada pressão a partir da composição inicial.

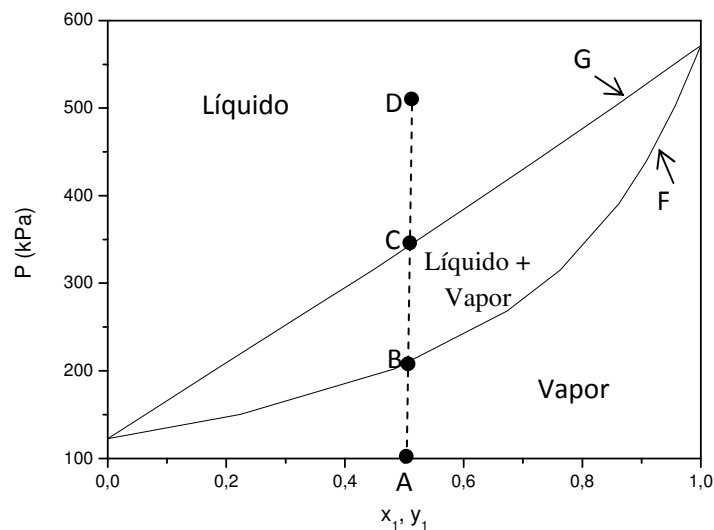


Figura 1. Diagrama P-xy para o sistema HFC-134a (1) + HFC-245fa (2) a temperatura de 293,5K (Bobbo *et al.*, 2001).

O diagrama T-xy representa o comportamento de equilíbrio a uma determinada pressão constante e os valores de temperatura e composição de cada fase são encontrados para uma dada composição inicial da mistura. Um exemplo deste tipo de diagrama encontra-se na Figura 2. Na curva de ponto de bolha (curva F) temos o líquido saturado e na curva de ponto de orvalho (curva G) temos o vapor saturado. Na região entre as duas curvas, temos a

ocorrência do ELV, em que as composições de cada fase são encontradas por meio de linhas de amarração em cada temperatura a partir da composição inicial.

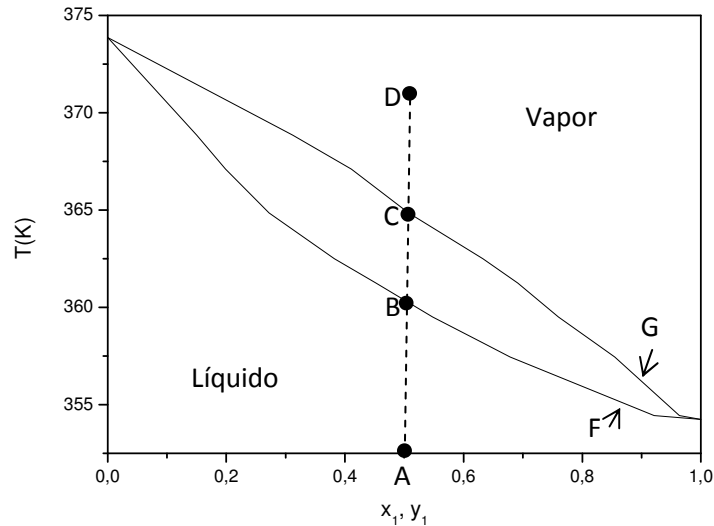


Figura 2. Diagrama T-xy para o sistema 1-propanol (1) + 1 butanol (2) a pressão de 53,3kPa (Mohsen-Nia *et. al.*, 2010).

Outro tipo de diagrama é o diagrama xy que representa as concentrações de equilíbrio a uma determinada pressão ou a uma determinada temperatura. A partir deste pode-se observar a presença de azeótropo no sistema quando as concentrações nas fases líquida e vapor se igualam e ocorre uma inversão na curva de equilíbrio. A concentração máxima ou mínima de um determinado componente nas fases líquida e vapor podem ser visualizadas. Este diagrama gera a curva de equilíbrio utilizada para cálculos de colunas de destilação.

2.5.1 – Equilíbrio líquido vapor para baixas e médias pressões

Partindo da formulação gamma-phi ($\gamma\text{-}\phi$), temos as definições de fugacidade das fases líquida e vapor dadas por:

$$\widehat{f}_i^v = \gamma_i \widehat{\phi}_i P \quad (2.11)$$

$$\widehat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2.12)$$

Par ao sistema em equilíbrio, sendo $f_i^v = \hat{f}_i^l$, igualam-se as Equações (2.11) e (2.12).

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2.13)$$

Em que:

$$f_i^o = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.14)$$

Em que y_i e x_i são as frações molares dos componentes nas fases vapor e líquida, respectivamente; P é a pressão total do sistema; ϕ_i^V é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor; γ_i é o coeficiente de atividade do componente i . A fugacidade do fluido puro f_i^o é geralmente a sua pressão de vapor na temperatura do sistema, podendo apresentar a correção da não idealidade do vapor saturado e do efeito da pressão (o fator de Poynting).

A pressão de saturação P_i^{sat} é obtida por meio de equações em função da temperatura como a Equação de Antoine, a equação mais comum para o cálculo de pressão de saturação. O fator exponencial (fator de Poynting) em baixas pressões e moderadas é muito próximo a unidade, podendo ser omitido de forma que:

$$f_i^o = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (2.15)$$

Substituindo a Equação (2.15) em (2.13) e simplificando, temos:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.16)$$

Em que:

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\varphi_i^{sat}} \quad (2.17)$$

O coeficiente de fugacidade, Φ_i , pode ser obtido por meio de equações de estado como as de *Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong*.

2.5.2 – Lei de Raoult

A Lei de Raoult é a equação mais simples para a descrição do equilíbrio líquido-vapor. Neste caso as fases vapor e líquida são assumidas como ideais. Desta maneira $\Phi_i = 1$ e $\gamma_i = 1$. A Equação (2.16) torna-se:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (2.18)$$

O comportamento gráfico desta equação implica em uma reta para a fase vapor saturado em gráfico Txy e uma reta para a fase líquida saturada em diagrama P-xy.

Misturas que apresentam o comportamento ideal não são muito comuns, e para que isso ocorra as duas substâncias devem ser semelhantes, como uma estrutura molecular semelhante e diferindo pouco em comportamento físico-químico. Exemplos de sistemas tratados como ideais são benzeno + tolueno, hexano + heptano, clorobenzeno + bromobenzeno. Os sistemas etanol + água e etanol + água + 2-HDEAA não apresentam comportamento ideal, o equilíbrio, portanto, é obtido por meio de equações mais completas discutidas nas próximas seções e os desvios da idealidade foram estudados através de propriedades de volume de excesso.

2.5.3 – Formação de Azeótropo

A formação de azeótropo ocorre em casos especiais em misturas binárias quando, no diagrama Pressão vs. Concentração ou Temperatura vs. Concentração, a curva exibe um ponto de máximo ou de mínimo. Para localizar um ponto de máximo ou mínimo, a seguinte igualdade deve ser obedecida:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_P = 0 \text{ ou } \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_T = 0 \quad (2.19)$$

A conclusão que se obtém destas relações é que em um limite máximo ou mínimo de pressão (a temperatura constante) a fração molar indica que as composições das fases vapor e líquida são idênticas. Este ponto é chamado de azeótropo e a mistura comporta-se como um componente puro com ponto de ebulição constante.

2.5.4 – Modelagem de Equilíbrio Líquido-Vapor

Para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor são normalmente utilizadas duas abordagens (Prausnitz & Tavares, 2004). Na abordagem gamma-fi (γ - ϕ), em que são usados os coeficientes de fugacidade de todos os componentes para a fase vapor e coeficientes de atividade para a fase líquida, a equação de equilíbrio para cada componente é:

$$y_i \phi_i^V P = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.20)$$

Na abordagem ϕ - ϕ são usados os coeficientes de fugacidade de todos os componentes nas duas fases. Os coeficientes de fugacidade são obtidos por meio de equações de estado. A equação de equilíbrio é dada por:

$$y_i \phi_i^V P = x_i \phi_i^L P \quad (2.21)$$

A modelagem termodinâmica de dados de ELV pode variar em abordagem, simplificações, modelos e função objetivo, porém o princípio da modelagem dos dados é o mesmo, e o critério de estabilidade das fases prevê que, para duas fases estarem em equilíbrio a energia livre de Gibbs do sistema deve ser mínima, o que resulta na igualdade do potencial químico para cada componente nas duas fases. O potencial químico é representado numericamente pela fugacidade. As fugacidades da fase líquida e vapor do i -ésimo componente são iguais, o que leva à relação fundamental para predição do ELV. Em primeiro lugar, definem-se as fugacidades do líquido e do vapor. A fugacidade do vapor é o produto da pressão parcial do i -ésimo componente pelo seu coeficiente de fugacidade, parâmetro que mede o desvio da fase vapor das condições ideais. A fugacidade do líquido, na abordagem γ - ϕ é definida como o produto entre a composição do i -ésimo componente, sua pressão de vapor e seu coeficiente de atividade, parâmetro que mede o desvio da idealidade da fase líquida em sua forma simplificada.

Os modelos clássicos se baseiam no cálculo da energia de Gibbs em excesso para a predição da não idealidade da fase líquida por intermédio do coeficiente de atividade. Exemplos destes modelos são os modelos de contribuição de grupos como UNIFAC e de composição local como o NRTL, UNIQUAC e Wilson.

2.6 – Modelagem COSMO (Conductor-like Screening Models)

Na termodinâmica clássica, existem modelos baseados na energia livre de Gibbs em excesso (G^{exc}) para a obtenção do coeficiente de atividade, com a finalidade de descrever o comportamento não ideal de fases líquidas. Desta forma a determinação de coeficientes de atividade baseia-se na diferença do comportamento de uma mistura real daquele apresentado por uma solução ideal formada pelos mesmos componentes (Abreu, 2010). Essa diferença (desvio da idealidade) em uma mistura é resultante de interações existentes entre moléculas diferentes. Portanto, os parâmetros contidos em modelos de G^{exc} devem levar em conta essas interações.

Uma nova abordagem de modelagem baseada na energia livre de Gibbs de excesso foi proposta por Klamt (1995). Tratam-se de modelos do tipo COSMO (COnductor-like Screening MOdels), que adotam como referencial ideal a distribuição de cargas induzidas na superfície da cavidade em que a molécula se encontra quando imersa em um material condutor perfeito hipotético e levam em consideração a estrutura molecular, interações inter e intramoleculares.

Para o cálculo deste modelo, a molécula é inserida em uma cavidade formada dentro de um meio condutor perfeito, que induz uma distribuição de cargas em sua superfície. A obtenção do coeficiente de atividade (desvio da idealidade) é baseada na energia necessária para a remoção das cargas distribuídas na superfície e retorno ao estado real das moléculas. O cálculo desta diferença de energia é realizado com base no perfil de probabilidades de densidade de carga.

A distribuição de cargas na superfície é caracterizada por um perfil de probabilidade de densidade de carga, gerado a partir da contabilização de densidades de carga em segmentos de área distribuídos na superfície. O perfil de probabilidades de densidade de carga, σ , induzido na superfície do soluto é conhecido como “perfil sigma” (Freire *et. al.*, 2007) e é obtido através de cálculos quânticos realizados por softwares a partir da estrutura molecular da substância em seu estado de conformação de menor energia. Uma vez realizados os cálculos quânticos para obtenção do perfil sigma de uma determinada molécula, não é necessário repeti-los (Freire *et.al.*, 2007).

Exemplos de modelos deste tipo são COSMO-RS (Conductor-like Screening Models – Realistic Solvents) e COSMO-SAC (Conductor-like Screening Models – Segment Activity Coefficient), ambos baseados apenas na estrutura molecular.

O modelo possibilita a obtenção de propriedades sem a necessidade de banco de dados experimentais, apresentando uma vantagem sobre modelos de correlação que necessitam de uma regressão de dados experimentais. Com relação aos métodos de contribuições de grupo (ex. UNIFAC), esse método oferece vantagem pelo fato de não necessitar de parâmetros de grupos funcionais pré-definidos, o que é uma dificuldade para novos grupos funcionais e novas substâncias. Para a modelagem COSMO, necessita-se apenas de sua estrutura molecular e dados gerados a partir dela (Mullins, *et al.* 2006). Além disto, a modelagem COSMO considera interações intramoleculares, diferentemente do que ocorre para os modelos de contribuições de grupos, que não diferencia as propriedades de um mesmo grupo presente em diferentes moléculas.

2.6.1 – COSMO–SAC (Conductor-like Screening Models – Segment Activity Coefficient)

Lin & Sandler (2002) definiram a equação de obtenção do coeficiente de atividade pela equação:

$$\ln \gamma_{i/s} = \frac{\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res}}{RT} + \ln \gamma_{i/s}^{SG} \quad (2.22)$$

O primeiro termo a direita corresponde à diferença entre a energia livre de restauração de cargas do soluto em solução S, ($\Delta G_{i/s}^{*res}$) e a energia livre de restauração de cargas do soluto puro i, ($\Delta G_{i/i}^{*res}$). O segundo termo é a contribuição combinatorial de Staverman-Guggenheim, semelhante ao do modelo UNIQUAC.

$$\ln \gamma_{i/s}^{SG} = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.23)$$

Em que ϕ_i é a fração volumétrica normalizada, θ_i é a área de superfície normalizada, $l_i = \left(\frac{z}{2}\right)(r_i - q_i) - (r_i - 1)$, z é o número de coordenação, x_i é a fração molar, r_i e q_i são parâmetros normalizados de área e volume, $q_i = A_i/q$ e $r_i = V_i/r$, onde A_i e V_i são, respectivamente, a área de superfície da cavidade e o volume da cavidade formados no condutor pelo componente i , ambos obtidos do cálculo quântico.

A energia livre de restauração de cargas foi definida como a soma do produto entre o perfil sigma da mistura e o logaritmo natural do coeficiente de atividade do segmento de área para todas as cargas da superfície.

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*res}}{RT} = \sum_{\sigma_m} \left[n_i p_i(\sigma_m) \frac{\Delta G_{\sigma_m/S}^{*res}}{RT} \right] = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m) \quad (2.24)$$

Em que $\Gamma_s(\sigma_m)$ é o coeficiente de atividade para o segmento de área com densidade de carga σ_m . Lin & Sandler (2002) calcularam $\Gamma_s(\sigma_m)$, utilizando mecânica estatística, segundo as equações a seguir:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (2.25)$$

$$\ln \Gamma_i(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_i(\sigma_n) \Gamma_i(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (2.26)$$

Em que $\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$ é a penalidade energética devida à inadequação entre as cargas de segmento em contato, dada por:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \left(\frac{\alpha'}{2}\right) (\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \min[0, \sigma_{don} - \sigma_{hb}] \quad (2.27)$$

Em que c_{hb} é a constante para ligação de hidrogênio e σ_{hb} é o valor de corte de sigma para pontes de hidrogênio, ambas constantes universais do modelo obtidos a partir de dados experimentais. Os valores do par de cargas σ_m e σ_n são assumidos como σ_{acc} e de acordo com os seus valores, em que σ_{acc} assume o maior valor entre as carga e σ_{don} assume o menor valor.

Substituindo-se as equações (18)-(20) na equação (16), obtém-se a equação utilizada por Lin & Sandler (2002) para os cálculos de coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_{i/s} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_s(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_{i/s}^{SG} \quad (2.28)$$

2.6.2 – Distribuição de probabilidade de densidades de carga

Klamt (1995) definiu o perfil sigma como a distribuição da probabilidade de um segmento superficial da molécula tenha uma determinada densidade de carga σ , dado desta forma por:

$$p_i(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad (2.29)$$

$$n_i = \sum_{\sigma} n_i(\sigma) = \frac{A_i}{a_{eff}} \quad (2.30)$$

$$A_i = \sum_{\sigma} A_i(\sigma) \quad (2.31)$$

Em que n_i é a quantidade de segmentos de superfície que tenham densidade de carga σ , A_i corresponde a área total da cavidade ocupada pela molécula, $A_i(\sigma)$ é a área total de todos os segmentos de superfície que contêm densidade de carga σ , a_{eff} é a área de superfície efetiva de um segmento de superfície padrão que representa a área de contato entre moléculas diferentes.

O perfil sigma não é apenas característico de uma única molécula, mas também do conjunto de moléculas. Para solventes compostos por diferentes constituintes, o perfil sigma da mistura é a média ponderada dos perfis sigma dos componentes.

$$p_s(\sigma) = \frac{\sum x_i n_i p_i(\sigma)}{\sum x_i n_i} = \frac{\sum x_i A_i p_i(\sigma)}{\sum x_i A_i} \quad (2.32)$$

2.6.3 – Aplicação de modelos COSMO em sistemas com líquidos iônicos

Análises preditivas para líquidos iônicos utilizando modelos COSMO já vêm sendo avaliadas para equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido (Diedenhofen *et al.*, 2010; Varma *et al.*, 2011; Sumon & Henni, 2011). A obtenção de dados experimentais para todas as possíveis combinações de ânions e cátions para a formação de LI's em sistemas de ELV e ELL contendo líquido iônico é inviável. Portanto é essencial prever resultados que podem ser usados para desenvolver correlações e testar métodos preditivos. Como citado anteriormente, métodos de correlações e contribuições de grupo são métodos carentes de bancos de dados experimentais para sistemas envolvendo líquidos iônicos. Uma alternativa promissora é o uso de modelos baseados em cálculos quânticos de moléculas individuais como o modelo COSMO, já que dependem apenas de sua estrutura molecular (Freire *et al.*, 2007). O modelo está em desenvolvimento e aprimoramento, e vem sendo estudado com resultados promissores.

Como apontado por Diedenhofen & Klamt (2010), o líquido iônico pode ser descrito como um único composto ou como uma mistura de íons. Estas definições provocam diferenças na fração molar e provocam interações químicas diferentes a nível atômico. Podem ser considerados dois limites de formação: o líquido iônico pode formar um par de íons ou existir como íons distintos. Para os cálculos necessários ao modelo, três descrições distintas têm sido utilizadas:

- Os íons são tratados separadamente nos cálculos quânticos, porém na modelagem o líquido iônico é descrito como a soma dos perfis sigma, áreas e volumes dos íons.
- Os líquidos iônicos são tratados como uma única estrutura compreendendo um par de íons. Este método implica em muitas possibilidades de conformações da molécula.
- Os íons são tratados como compostos distintos tanto nos cálculos quânticos como na modelagem e os líquidos iônicos são tratados como misturas desses íons. A razão entre as frações molares dos íons deve corresponder à estequiometria do líquido iônico, independentemente da composição da mistura.

Um estudo de comparação entre estas abordagens foi realizado por Diedenhofen & Klamt, (2010). Nesse estudo, a abordagem com os íons tratados distintamente tanto nos cálculos quânticos como na modelagem foi considerada a representação física mais plausível

e gerou resultados mais exatos de previsão. Este método de modelagem foi apontado como confiável qualitativamente e aceitável quantitativamente.

2.7 – Estudos de sistemas etanol(1)+água(2) com líquido iônico

Um resumo de estudos experimentais realizados de sistemas etanol-água-líquido iônicos encontrados na literatura encontra-se na Tabela 2, permitindo observar os resultados obtidos e a relevância do tema em estudo.

Tabela 2. Referências encontradas na literatura de sistemas com líquidos iônicos.

Sistema estudado	T/°C	P/kPa	Referência
Etanol(1)-água(2)-[EMIM][DEP](3)	-	101,32	Zhao <i>et al</i> 2007
Etanol(1)-água(2)-[BMIM][Br](3)	-	101,32	Zhao <i>et al</i> 2008
Etanol(1)-água(2)-[BMIM][Cl]	-	101,32	Zhao <i>et al</i> 2009
Etanol(1)-água(2)-[BMIM][PF6]	-	101,32	Zhao <i>et al</i> 2010
Etanol(1)-água(2) + [MMIM][DMP] (3)	-	101.3	Li <i>et al</i> 2012
Etanol(1)-água(2) + [C6mim][Cl] (3)	-	101.3	Calvar <i>et al</i> 2007
Etanol(1)-água(2) + EMISE (3)	-	101.3	Calvar <i>et al</i> 2008

2.7.1 – Métodos experimentais para a determinação de dados de Equilíbrio líquido-vapor com líquidos iônicos (LI's)

Nos diversos artigos pesquisados os métodos experimentais divergem em metodologia e equipamentos, porém em um ponto são idênticos, o princípio do método. Por se tratar de um processo de destilação a ferramenta necessária para a avaliação da capacidade de separação (pureza máxima – etanol anidro) é os diagrama de ELV do sistema. Dessa forma fica claro que para chegar a um veredicto acerca do uso do LI em estudo é necessária a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema nas várias condições de processo.

Um facilitador nesses experimentos é o fato do líquido iônico possuir pressão de vapor insignificante, permanecendo, assim, sempre na fase líquida, vários autores propuseram diversas metodologias para a obtenção do ELV do sistema, das quais algumas estão citadas nessa revisão bibliográfica. Zhang *et al.* (2009) utilizou o método dinâmico, com reciclo das

duas fases, vide Figura 1. O ELV foi medido de maneira que a fração mássica do LI foi trazida em ampla faixa de concentração (diluída a concentrada), enquanto que a fração molar do etanol em base livre de LI permaneceu praticamente constante. De início uma amostra contendo os três componentes é colocada no ebuliômetro à pressão constante e então aquecida até alcançar-se o equilíbrio, a fase vapor condensada é então analisada pelo método Karl-Fischer (Supartono *et. al.*, 1998; Kestens *et. al.*, 2008) caso a concentração de água exceda o valor de 10 %molar a amostra é diluída com etanol e então analisada.

A composição da fase líquida é então determinada por balanço de massa. Para o experimento seguinte uma amostra de etanol e água é adicionada a amostra remanescente no balão, assim diminuindo a concentração LI percorrendo o diagrama de fases. Tal método experimental é robusto e necessita apenas de uma análise composicional reduzindo o número de fontes de erros de modo que o diagrama pode ser obtido de forma satisfatória.

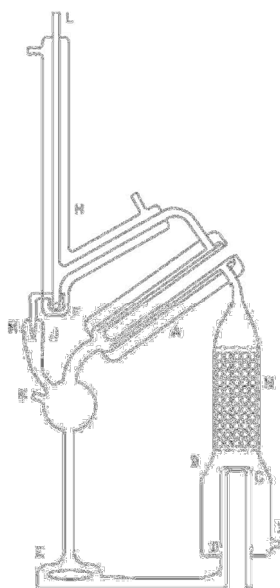


Figura 3 Dispositivo experimental utilizado por Zhang *et al* (2009). (A) Conexão entre a célula de equilíbrio e o vapor condensado. (B) Aquecedor (C) Aberturas no topo da jaqueta; (D) Abertura na parte inferior da jaqueta dentro do aquecedor; (E) agitador magnético.

Calvar *et al.* (2007, 2008) utilizaram o dispositivo de Fischer, um método dinâmico com recirculação de fase líquida e vapor. A amostra inicial foi de etanol e água, no caso do sistema ternário. O líquido iônico foi sendo acrescentado a cada ponto experimental. As composições das fases líquidas e vapor, para os sistemas binários, foram determinadas de forma indireta por medidas de densidade. Para sistemas ternários, a composição da fase vapor foi obtida por meio da densidade e da fase líquida pela densidade e índice de refração.

Shen *et al.* (2011) e Zhao *et al.* (2006a) citam a mesma metodologia de análise que consiste em dois ebulliômetros que compartilham a mesma pressão de equilíbrio, em um dos ebulliômetros é inserida a amostra a ser analisada e no outro uma amostra de referência. A temperatura de equilíbrio é medida por um termopar comum enquanto que a pressão é determinada a partir da relação temperatura e pressão do líquido de referência pela equação de Antoine.

A grande vantagem dessa metodologia é não necessitar da análise das fases líquida e vapor do ponto de vista composicional, uma vez que se conhece a temperatura de equilíbrio e a pressão parcial do vapor, além da composição inicial da mistura.

Em outro trabalho, Zhao *et al.* (2006b) lança mão de um método mais convencional de determinação do ELV. No método descrito a amostra é colocada em um ebulliometro no qual é aquecido até atingir a temperatura de equilíbrio, o vapor é condensado e parte dele compõe o refluxo da torre para que o equilíbrio possa ser garantido. Trata-se de um método dinâmico ‘coletadas e analisadas por meio de cromatografia gasosa, por ser não volátil o LI na fase líquida é determinado por gravimetria vaporizando-se a amostra em um forno e determinando-se a massa remanescente.

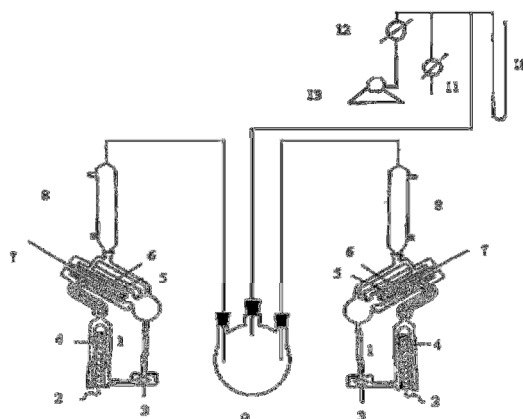


Figura 4. Dispositivo usado por Zhao *et al.* (2006a). 1, ebulliômetro; 2 aquecimento COIL; 3, agitador magnético; 4, amortecedor de pressão; 5, revestimento interno; 6, jaqueta a vácuo; 7, termômetro; 8, condensador; 9, amortecedor de pressão; 10, manômetro de mercúrio; 11 entrada de ar; 12, válvula; 13 bomba a vácuo.

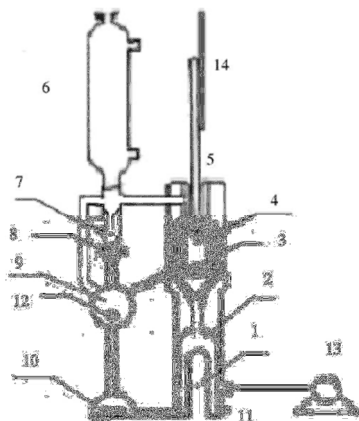


Figura 5. Dispositivo utilizado por Zhao *et al.* (2006b). 1, manta de aquecimento; 2, câmara de aquecimento; 3, porta de amostragem da fase líquida; 4, câmara de equilíbrio; 5 e 14, termômetro; 6, condensador; 7, porta de amostragem da fase vapor; 8, válvula; 9, câmara de mistura; 10, agitador magnético; 11, porta de amostragem da fase vapor; 12, entrada de amostra; 13, bomba a vácuo.

Döker *et al.* (2005) propõe um dispositivo experimental estático controlado por computador, onde o procedimento para obtenção dos dados é baseado no método de Gibbs e Van Ness, que consiste em medir-se a pressão total do sistema para vários valores de composição global a uma mesma temperatura. As amostras são injetadas por bombas dosadoras de modo que as quantidades exatas dos componentes são conhecidas. Após alcançar-se o equilíbrio a composição das fases é calculada a partir de balanços de massa e volume.

2.7.2 – Modelagem termodinâmica de dados de equilíbrio líquido-vapor com líquidos iônicos

Zhao *et al.* (2006b) utilizaram a abordagem γ - ϕ para cálculo dos coeficientes de atividade. A pressão de saturação dos componentes puros foi obtida pela equação de Antoine com base em dados experimentais, enquanto que os coeficientes de fugacidade foram obtidos da equação de estado de Redlich-Kwong (R-K). Uma observação importante é de que o líquido iônico não se encontra na fase vapor, mas sua fração molar na fase líquida deve ser considerada para os cálculos de coeficiente de atividade para etanol ou água.

Em outro trabalho, Zhao *et al.* (2006a) utilizaram a mesma abordagem, porém considerando a fase vapor ideal. Sendo assim, os coeficientes de fugacidade da fase vapor são iguais à unidade. Os parâmetros dos coeficientes de atividade foram estimados pelo modelo NRTL (Non-Random Two-Liquids) para soluções não eletrolíticas (Prausnitz *et al.*, 1999). As

pressões no equilíbrio foram então obtidas. Calvar *et al.* (2008) utilizaram dois modelos para correlação dos dados. O modelo NRTL para soluções não eletrolíticas e uma extensão do modelo NRTL para soluções eletrolíticas, tendo em vista a presença de espécies com cargas. Não foram observadas diferenças significativas entre os dois modelos NRTL aplicados, que resultaram em desvios semelhantes.

2.7.3 – Resultados da aplicação de líquidos iônicos no comportamento do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água

Muitos resultados foram satisfatórios com respeito ao uso do líquido iônico para a desidratação do etanol. Zhao *et al.* (2006a) mostraram a influencia considerável do líquido iônico no equilíbrio líquido-vapor dos sistemas estudados, chegando a eliminar o azeótropo do sistema água-etanol. Em seu outro estudo, Zhao *et al.* (2006b) plotaram os dados isobáricos para os sistemas etanol-água, contendo os líquidos iônicos [MMIM][DMP], [EMIM][DEP], [BMIM][Cl], [BMIM][Br] e [BMIM][PF₆] a diferentes concentrações em base livre de LI. O efeito da não idealidade foi observado através do gráfico do coeficiente de atividade. Observa-se que todos os líquidos iônicos estudados foram capazes de aumentar a volatilidade relativa do etanol e deslocar o azeótropo para maior concentração, e podem até eliminá-lo em uma determinada concentração.

Em outro estudo, Calvar *et al.* (2007) obtiveram dados para o ELV do sistema etanol-água e líquidos iônicos com imidazolio como composto base. Os dados foram obtidos a pressão constante. Para os sistemas binários, os dados obtidos foram satisfatórios. Os valores de coeficientes de atividade foram menores que 1 (um), fato que geralmente indica uma força intermolecular maior entre as moléculas de naturezas diferentes, i.e., desvio negativo em relação à lei de Raoult. Os dados foram modelados utilizando o modelo NRTL, desconsiderando-se a dissociação do líquido iônico na fase líquida e considerando-se a fase vapor ideal. A função objetivo tinha como meta minimizar os desvios entre os coeficientes de atividade experimentais e calculados. Para o sistema ternário, foi proposta uma função objetivo em função da diferença entre a temperatura calculada e a experimental, uma vez que o ajuste por meio da função objetivo do coeficiente de atividade gerou erros muito altos na temperatura de ebulição devido à grande faixa de temperaturas estudada.

Capítulo 3

Metodología

3. Metodologia

Esta seção apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento das etapas necessárias para a realização deste estudo. A seguir serão descritos os reagentes, vidrarias, equipamentos bem como metodologias experimentais e computacionais utilizadas.

3.1 – Materiais

3.1.1 – Reagentes

- Álcool Etílico Absoluto 99,5% P.A. (MERCK);
- Água deionizada;
- Líquido iônico 2-HDEAA (2-hydroxydiethanolamine acetate).

3.1.2 – Equipamentos

- Ebuliomêtro Fischer modelo 602 acoplado ao controlador modelo M101 e banho termostático;
- Densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500M;
- Balança Shimadzu, modelo AUW220D precisão de 0,0001mg;
- Analisador Karl-Fischer de teor de água DL39 Mettler-Toledo.

3.2 – Síntese de líquidos iônicos

A síntese do líquido iônico foi realizada na Universidade Federal da Bahia pelo grupo do professor Miguel Iglesias e está descrita nesta seção conforme descrito na literatura (Alvarez *et. al.*, 2010).

Foram utilizados monoetanolamina e dietanolamina da Aldrich com pureza de 99% em massa, e ácido acético da Sigma com pureza de 99,5% em massa. Durante os

experimentos, a pureza dos solventes foi monitorada por densidade e velocidade do som (“speed of sound”).

A amina foi colocada em um balão (“three-necked”); feito inteiramente de vidro, equipado com um condensador de refluxo, refrigerado com ajuda de água circulada do banho termostático. O ácido acético foi adicionado gota a gota no balão com agitação via barra magnética. A reação ocorrida foi de neutralização ácido-base, produzindo éster e sal de amina. Essas reações químicas são exotérmicas, assim, o controle adequado da temperatura foi essencial durante a reação. O líquido iônico, líquido amarelo com aparência viscosa foi obtido quando a reação e o processo de purificação foram completados (agitação vigorosa e aquecimento suave para a vaporização de ácido não reagido por, no mínimo, 48 horas). Para reduzir a quantidade de água o máximo possível, o líquido iônico foi seco por 48 horas sob vácuo de 20 kPa com agitação, antes de cada utilização. A umidade do líquido iônico foi medida usando titulador Karl-Fisher coulometric (Mettler-Toledo DL-32, Espanha) com Hydranal Coulomat e fornecido por Riedel de Hæn como solução anódica/catódica. Devido à alta viscosidade dos fluidos, medidas diretas são muito difíceis, então as amostras foram diluídas em etanol absoluto. A solução foi preparada gravimetricamente com balança de precisão, a umidade da solução solvente foi medida e a umidade do líquido iônico foi calculada por balanço material.

3.3 – Análises de reagentes

Estas análises tiveram como objetivo verificar a pureza dos reagentes utilizados e caracterizá-los quando necessário. A determinação ou verificação da pureza dos reagentes foi realizada através de medidas de propriedades como densidade e teor de água Karl-Fischer e serviram para a obtenção de diagramas de equilíbrio. Esses procedimentos foram todos realizados no laboratório do NUPEG (Núcleo de Petróleo e Gás Natural) localizado na UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte) sob orientação do professor Osvaldo, assim como todos os procedimentos experimentais descritos nas próximas seções deste capítulo.

3.4 – Obtenção de curvas de calibração

As curvas de calibração foram obtidas por densimetria. A relação entre a densidade e fração molar dos sistemas foi determinada na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica.

As medidas de densidade foram feitas com o uso do densímetro Anton Paar DMA 4500M e as soluções foram preparadas gravimetricamente com balança de precisão $\pm 0,00001$ g, ilustrados no apêndice I. As pesagens seguiam sempre a seguinte ordem: água → 2-HDEAA → etanol, água → etanol, água → 2-HDEAA ou 2-HDEAA → etanol.

3.5 – Regeneração do líquido iônico

O método para a regeneração do líquido iônico foi de destilação a vácuo. O sistema é constituído de banho termostático, uma bomba a vácuo, duas células com agitação magnética, uma “trap” (armadilha) de destilação, conectados por mangueiras de conexão. O dispositivo encontra-se ilustrado no Anexo I. A temperatura foi escolhida de forma a acelerar o processo e evitar a degradação do líquido iônico que ocorre em temperaturas pouco acima de 363,15 K. A bomba a vácuo é necessária para abaixar o ponto de ebulição do sistema de forma que se encontre abaixo da temperatura de degradação do líquido iônico.

A solução inicialmente contendo água, etanol e o líquido iônico, proveniente de “resíduos” experimentais, é inserida no sistema descrito. O banho termostático é ajustado a temperatura de 355,15K. Após ligar o banho termostático, os agitadores e a bomba a vácuo iniciou-se o aquecimento com monitoramento da densidade do produto, até que a densidade atingisse o valor da densidade do líquido iônico puro. Todo o procedimento foi realizado no NUPEG unidade II. A regeneração foi realizada com sucesso, uma vez que o produto apresentou densidade e teor de água desejáveis para tratá-lo como líquido iônico puro.

3.6 – Cálculo do volume de excesso

As misturas sintéticas de referência, preparadas para os sistemas etanol (1) + água (2), etanol (1) + 2-HDEAA (3) e água (2) + 2-HDEAA (3) foram preparadas gravimetricamente pelo uso de balança analítica (AND-HR-120-Japão, $\pm 0,0001$ g) e reagentes

MERCK na temperatura de 25°C (373,15 K). As isotermas obtidas, foram utilizadas como curvas de calibração, descritas na seção 4.1.

A partir das curvas obtidas foram calculados os volumes de excesso (V^{Exc}) dos sistemas estudados a partir da Equação (3.1), apresentada por Sandler (2006).

$$V^{\text{Exc}} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} - \sum x_i V_i \quad (3.1)$$

Em que ρ : densidade da mistura; M_i : massa molar do componente i ; V_i : volume molar adicionado do componente i ; x_i : fração molar do componente i na mistura.

Os valores obtidos foram correlacionados pela Equação de Redlich-Kister (Sandler, 2006) para dois componentes, 1 e 2, a seguir na Equação (3.2).

$$\Delta V_{\text{mistura}} = V^{\text{Exc}} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n a_i (x_1 - x_2)^i \quad (3.2)$$

Substituindo na Equação (3.3) a relação $x_2 = 1 - x_1$ e, desenvolvendo o somatório:

$$V^{\text{Exc}} = x_1(1 - x_1)(a_0 + a_1(2x_1 - 1) + a_2(2x_1 - 1)^2) \quad (3.3)$$

3.7 – Determinação de curvas de pressão de vapor

Para determinação da curva de saturação dos sistemas binários envolvendo líquidos iônicos, o ebuliometro de Fischer, utilizado acoplado a uma bomba ligada ao controlador, permitindo o controle da variação de pressão. A ilustração do dispositivo de Fischer utilizado é apresentada no Anexo I deste documento.

O banho termostático foi programado para a temperatura de 277,15 K. Existe uma armadilha (“trap”) em que deve ser inserido gelo, para evitar o escape de vapor para a bomba caso alguma irregularidade resulte em escape de vapor. Todas as válvulas do equipamento devem permanecer fechadas, para que a pressão seja mantida no equipamento. A circulação da água refrigerante proveniente do banho termostático deve estar ligada.

Uma amostra de solução com volume de 105 mL foi inserida na câmara de mistura. Iniciou-se a agitação e ajustou-se no painel do controlador a temperatura e a pressão desejada.

A temperatura deve ser ajustada com uma margem de no mínimo 283,15 K acima da temperatura de ebulição esperada para a pressão escolhida. A bomba é ligada e espera-se a estabilização da pressão. A partir deste ponto, o aquecimento é acompanhado pela observação da temperatura da câmara de equilíbrio mostrada no controlador. Caso a diferença entre a temperatura da câmara e a temperatura ajustada no controlador seja menor que 283,15 K, a temperatura deve ser reajustada para um valor acima em 283,15 K do novo valor de temperatura de saturação esperado.

O sistema em funcionamento foi observado e, ao atingir as condições de equilíbrio (temperatura estabilizada e recirculação constante), um período de tempo de no mínimo 20 minutos foi aguardado, e então temperatura de saturação foi obtida. Utilizando a mesma amostra, a pressão foi alterada e a mesma metodologia foi seguida. Para cada pressão foi obtida a temperatura de saturação correspondente. As curvas de pressão de vapor das substâncias puras foram construídas dentro da faixa de 20 kPa à 101,2 kPa.

3.8 – Determinação de diagrama de equilíbrio líquido-vapor temperatura vs. composição a pressão ambiente

A metodologia para a determinação da curva Temperatura vs. Concentração foi semelhante à de determinação da curva de saturação, mantendo o sistema em pressão atmosférica.

O banho termostático foi programado para a temperatura de 277,15 K. Existe um “trap” (armadilha) em que deve ser inserido gelo, para evitar o escape de vapor para a bomba caso alguma irregularidade resulte em escape de vapor. Todas as válvulas do equipamento devem permanecer fechadas, para que a pressão seja mantida no equipamento. A circulação da água refrigerante proveniente do banho termostático deve estar ligada e verificada.

Uma amostra de solução com volume de 105 mL foi inserida no dispositivo. Inicia-se a agitação e ajusta-se no painel do controlador a temperatura e a pressão desejada. A temperatura deve ser ajustada com uma margem de no mínimo 283,15 K acima da temperatura de ebulição esperada para a pressão escolhida. A partir deste ponto, o aquecimento é acompanhado pela observação da temperatura da câmara de equilíbrio mostrada no controlador. Caso a diferença entre a temperatura da câmara e a temperatura

ajustada no controlador seja menor que 283,15 K, a temperatura deve ser reajustada para um valor acima em 283,15 K do novo valor de temperatura de saturação esperado.

O sistema em funcionamento foi observado e, ao atingir as condições de equilíbrio (temperatura estabilizada e recirculação constante), um período de tempo de no mínimo 30 minutos foi aguardado, e então a temperatura de equilíbrio foi obtida. Alíquotas (≈ 8 mL) foram recolhidas de cada fase por meio de um sistema de amostragem. As amostras foram inseridas no densímetro, obtendo a concentração deste ponto de equilíbrio por meio da curva de calibração. O procedimento é repetido variando a fração molar das misturas iniciais para a obtenção de uma quantidade significativa de pontos no diagrama. A fase vapor foi assumida como isenta de líquido iônico, uma vez que este possui pressão de vapor desprezível. A Figura 38 do Anexo I ilustra as amostras de cada fase, evidenciando pela coloração a ausência do líquido iônico na fase vapor. Uma vez que continha apenas água e etanol a concentração da fase vapor foi realizada apenas com o valor de sua densidade.

Utilizando apenas os valores de densidade não é possível a determinação completa da concentração da fase líquida contendo etanol, água e líquido iônico. Entretanto, partindo da premissa que o líquido iônico seja retido na fase líquida e que seja conhecida a concentração inicial adicionada ao ebulliometro, é possível determinar a concentração da fase líquida considerando a quantidade e concentração retirada da amostra de condensado da fase vapor, através de um balanço de massa. Além disso, tendo em vista a determinação do teor de água de ambas fases pelo método Karl Fischer, é também possível constatar a coerência dos resultados obtidos pela densimetria e balanço de massa com base na alimentação. Outra alternativa, é a secagem da amostra da fase líquida até peso constante à cerca de 50 °C.

3.9 – Teste de consistência

Ao se obter dados experimentais é importante verificar a sua consistência para garantir a credibilidade dos dados e, assim, de estudos posteriores que os utilizam. Os dados obtidos a serem utilizados devem ser consistentes, caso contrário não são dados confiáveis, resultando em estudos não confiáveis.

A análise da consistência foi realizada por meio de testes. Um teste simples que foi realizado neste trabalho é o teste das áreas. Esse teste é baseado na manipulação da equação

de Gibbs-Duhem, encontrada na literatura (Prausnitz, 1999), função esta que inter-relaciona os coeficientes de atividade de todos os componentes em uma mistura. Os dados de coeficientes de atividade obtidos a partir de dados experimentais devem obedecer a esta equação. Esse teste apresenta as limitações de não levar em conta a pressão total do sistema e de sempre resultar em pequenos valores de integrais para sistemas aproximados da idealidade, independentes da consistência dos dados. Desta forma, existem casos incomuns em que dados incorretos obedecem a esta equação. De conhecimento de suas limitações, sabe-se que esse teste não é suficiente para determinar a consistência, porém se apresenta como uma condição necessária. Assim, é sempre recomendado que este teste seja utilizado juntamente com outros testes mais sensíveis a erros e à pressão (Jackson & Wilsak, 1995).

A regressão de parâmetros binária realizada através do modelo UNIQUAC foi escolhida como avaliação conjunta ao teste das áreas. Após regressão, os desvios foram obtidos e analisados como critério complementar ao teste das áreas.

3.9.1 – Teste das áreas

O teste das áreas é baseado na equação de Gibbs-Duhem. Os dados experimentais devem obedecer a sua relação. Para a realização do teste de consistência dos dados experimentais foi utilizado o programa Excel da Microsoft.

Seja uma propriedade extensiva:

$$M = f(n, T, P) \quad (3.4)$$

Realizando a operação de derivação da Equação (3.4), obtém-se:

$$\partial M = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{n, P} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum \bar{m}_i dn_i \quad (3.5)$$

Em que \bar{m}_i é a propriedade parcial molar de M e é dada pela Equação (3.6).

$$\bar{m}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (3.6)$$

A seguir, a Equação (3.6) é inserida na Equação (3.5), resultando na Equação (3.8), geral para qualquer propriedade extensiva M.

$$dM = \sum \bar{m}_i n_j + \sum n_j d\bar{m}_i \quad (3.7)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,n} dP - \sum n_j d\bar{m}_i = 0 \quad (3.8)$$

Aplicando a Equação (3.8) para a energia livre de Gibbs (G):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad (3.9)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \mu_i \quad (3.11)$$

Substituindo as relações apresentadas nas Equações (3.9-3.11), obtemos a equação de Gibbs Duhem (Equação 3.12).

$$SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (3.12)$$

Transformando a Equação (3.12) em propriedades de excesso:

$$S^{\text{Exc}} dT - V^{\text{Exc}} dP + \sum x_i d\mu_i^{\text{Exc}} = 0 \quad (3.13)$$

Em que:

$$\mu_i^{\text{Exc}} = RT \ln \gamma_i \quad (3.14)$$

Substituindo (3.14) em (3.13) e fazendo temperatura e pressão constante:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.15)$$

Aplicando integração na equação (3.15):

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx = 0 \quad (3.16)$$

O teste de consistência das áreas utiliza a Equação (3.16), resultante da manipulação da equação de Gibbs-Duhem (Equação 3.12), cujo desenvolvimento se encontra na literatura (Prausnitz,1999). Essa equação fornece o que é chamado o teste das áreas para dados de equilíbrio de fases. Um gráfico de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs. x_1 foi gerado. O valor da integral é dada pela área abaixo da curva, ou seja, a soma das duas áreas que aparecem no gráfico (superior e outra inferior ao eixo das abcissas), o critério de consistência é então que a área total seja zero. Se a área superior for igual à área inferior ao eixo x os dados são consistentes. O quociente entre as áreas superior e inferior foi então avaliado para cada sistema.

3.10 – Modelagem

A modelagem dos dados experimentais foi feita utilizando-se o modelo termodinâmico tradicional de correlação e predição UNIQUAC. Já o modelo COSMO foi estudado quanto a sua aplicabilidade preditiva obre os sistemas com líquidos iônicos em estudo. Os estudos de predição foram realizados na Escola de Química da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) sob a orientação do professor Charlles.

3.10.1 – Correlação

Os dados experimentais foram tratados pelo modelo termodinâmico UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975).

3.10.2 – Predição

As predições de dados de equilíbrio líquido vapor foram realizadas com o uso do modelo COSMO-SAC implementado em Matlab para a obtenção dos coeficientes de

atividade a serem utilizados nas equações de equilíbrio. A obtenção das densidades de cargas foi realizada com o uso do software livre de cálculos quânticos MOPAC, utilizando o método semi-empírico AM1. Para a garantia de que o código foi implementado corretamente, foram realizados cálculos de teste para comparação com curvas obtidas na literatura (Mullins *et al.*, 2006) e os resultados encontram-se no Anexo II.

A primeira etapa foi gerar os perfis de densidade de carga descritos na seção 2.6.2. Para tal, foram geradas as estruturas das moléculas em estudo em suas formas mais estáveis (de menor energia) no programa Avogadro. Nessa etapa, para minimizar o erro por mínimos locais, foram geradas entre 6 a 10 estruturas para cada componente e utilizada a de menor energia, analogamente ao procedimento seguido por Yang *et al.* (2010). Essas estruturas foram adotadas como estruturas iniciais para os cálculos quânticos realizados pelo software MOPAC de otimização e cálculo das densidades de carga da molécula individual. Os resultados foram tratados estatisticamente, seguindo a metodologia do grupo da Virginia-Tech, gerando o perfil de probabilidades de densidade de carga (“perfil sigma”).

Os perfis obtidos e os dados de área superficial e volume da cavidade formada no condutor são utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade, a partir das equações apresentadas na seção 2.6, implementadas em Matlab na forma vetorial proposta por Abreu (2010).

As três formas de abordagens apresentadas para os líquidos iônicos foram calculadas e estudadas. Os valores da constante c_{hb} utilizado foram distintos para cada uma das abordagens e encontram-se na Tabela 3. A constante universal α' foi modificada de forma a obter melhores resultados na predição do azeótropo e encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de C_{hb} e α' utilizados no modelo

Abordagem	Parâmetro	Valor	Referência
Etanol+água	C_{hb}	4013.78	Hsieh et al. (2010)
	α'	9052.7	-
Íons separados	C_{hb}	3853	Yang et al. (2010)
	α'	9052.7	-
Soma dos íons	C_{hb}	2797	Yang et al. (2010)
	α'	9052.7	-
Molécula	C_{hb}	4985	Yang et al. (2010)
	α'	9052.7	-

Os dados previstos de equilíbrio puderam ser gerados e avaliados por meio de comparações com dados experimentais.

3.11 – Metodologia de cálculo de equilíbrio líquido-vapor

Após o cálculo dos coeficientes de atividade, utilizando o modelo COSMO-SAC, foi realizado o cálculo de condições de equilíbrio para a construção do diagrama de equilíbrio líquido-vapor. Os dados foram transformados em base isenta de líquido iônico de forma a gerar diagramas pseudo-binários. Assim, o eixo da abscissa contém a concentração de etanol e água em base livre de líquido iônico. A primeira observação importante a ser levada em consideração é a pressão de vapor insignificante do líquido iônico, não estando presente em fase vapor. Desta forma o líquido iônico não estará presente nos cálculos de equilíbrio, levando apenas em conta sua presença na fase líquida e sua interferência no cálculo dos coeficientes de atividade, referente a correção da não idealidade da fase líquida.

O cálculo foi realizado para a obtenção da temperatura de equilíbrio e composição da fase vapor, dada uma alimentação de composição molar ‘z’ correspondente à composição molar da fase líquida. Trata-se de um cálculo de “ponto de bolha”.

3.11.1 – Cálculo de Equilíbrio Líquido-vapor a pressão constante

A equação utilizada para ponto de partida é a Equação (3.17), que consiste na relação de equilíbrio de fases líquido-vapor para pressões baixas a moderadas:

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} = y_i P \quad (3.17)$$

Em que x_i e y_i são as frações molares do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente; γ_i é o coeficiente de atividade do componente i ; P_i^{sat} corresponde a pressão

de saturação do componente i , em que seu valor é insignificante para o LI; e P é a pressão total do sistema. A pressão de vapor é obtida por meio da equação de Antoine:

$$\log[P_i^{\text{sat}}] = A - \frac{B}{T+C} \quad (3.18)$$

Como desejamos calcular a temperatura, da qual depende a pressão de vapor, é necessária a realização de um cálculo iterativo. Neste cálculo, o primeiro passo é assumir um valor inicial de temperatura. Neste trabalho, adotamos como temperatura inicial o somatório apresentado na Equação (3.19).

$$T = \sum x_i T_i^{\text{sat}}(P) \quad (3.19)$$

Em que T é a temperatura inicial para o cálculo iterativo; x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, igual ao valor de z_i (alimentação); $T_i^{\text{sat}}(P)$ é a temperatura de saturação do componente i na pressão do sistema P .

O valor da temperatura de saturação T_i^{sat} foi obtido por meio de manipulação da equação de Antoine, resultando em:

$$T_i^{\text{sat}} = - \frac{B}{\log(P) + C} \quad (3.20)$$

Da equação (3.17), obtém-se a constante de equilíbrio:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} \quad (3.21)$$

A concentração no ponto de bolha é dada pela Equação (3.22):

$$x_i = \frac{z_i}{\beta(k_i - 1) + 1} \quad (3.22)$$

Em que x_i é a fração molar do componente i na fase líquida; z_i é a fração molar do componente i na alimentação; k_i é a constante de equilíbrio; e β é a fração vaporizada da alimentação. Para o cálculo de ponto de bolha, adotamos $\beta=0$, assim a fração dada na entrada corresponde a fração da fase líquida. Posteriormente, os valores da fração molar na fase líquida foram normalizados, da seguinte forma:

$$x_i = \frac{x_i}{S_x} \quad (3.23)$$

Onde S_x é o somatório dos valores de x .

A etapa a seguir, foi recalcular o valor da temperatura para realizar a iteração. Para isso, realiza-se uma correção na pressão de saturação de um dos componentes, da seguinte forma:

$$P_{i0} = \frac{P_i^{sat}}{S_y} \quad (3.24)$$

Onde P_{i0} é a pressão de vapor corrigida para um componente i escolhido do sistema, que esteja presente nas duas fases; P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i , calculada anteriormente para a temperatura atual; S_y é o somatório das frações molares da fase vapor, dado por:

$$S_y = \sum k_i x_i \quad (3.25)$$

Os valores das frações molares na fase vapor, y_i , são obtidos por meio de manipulação da Equação (3.21):

$$y_i = k_i x_i \quad (3.26)$$

A temperatura assume o valor da temperatura de saturação do componente escolhido, como a seguir:

$$T = T_i^{sat}(P_{i0}) \quad (3.27)$$

Em que T é o novo valor assumida pela temperatura; x_i é a fração molar do componente i na fase líquida; $T_i^{sat}(P_{i0})$ é a temperatura de saturação do componente i na pressão P_{i0} .

A comparação entre a temperatura recalculada e a anterior foi realizada e então, se o valor absoluto desta diferença alcançasse um valor menor ou igual a 10^{-9} , o valor da temperatura em questão seria assumido como o valor da temperatura de equilíbrio e os valores de x e y calculados nesta temperatura como as composições de equilíbrio das fases líquidas e vapor, respectivamente.

As equações foram implementadas em código de programação na forma vetorial, de modo a realizar os cálculos simultaneamente para todos os componentes, conforme proposto por Abreu (2010). O método do cálculo iterativo está de forma resumida na Figura 4.

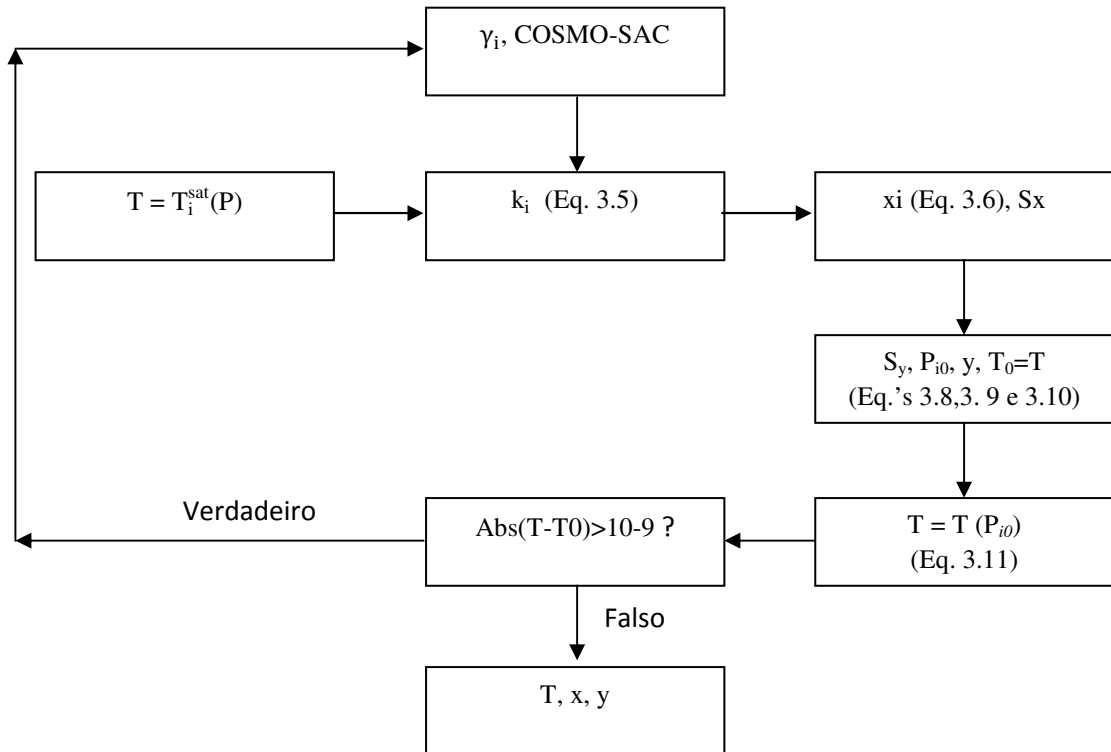


Figura 6. Fluxograma representativo do algoritmo de cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor a pressão constante.

3.11.2 – Cálculo de Equilíbrio Líquido-vapor a temperatura constante

Para os diagramas obtidos a temperatura constante, foi realizada a obtenção da pressão de equilíbrio e composição da fase vapor, dada uma alimentação de composição molar 'z' correspondente à composição molar da fase líquida.

Novamente, a equação utilizada para ponto de partida é a Equação (3.17), que consiste na relação de equilíbrio de fases líquido-vapor para pressões baixas a moderadas.

A pressão de vapor é obtida por meio da equação de Antoine apresentada na seção 3.9.1, Equação (3.2).

Aplicando-se o somatório em ambos os lados da Equação (3.17) obtém-se a equação para obtenção da pressão total do sistema:

$$P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (3.28)$$

O cálculo da concentração da fase vapor no equilíbrio foi então obtido por manipulação da equação (3.17).

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} \quad (3.29)$$

As equações foram implementadas em código na forma vetorial, de modo a realizar os cálculos simultaneamente para todos os componentes, conforme proposto por Abreu (2010).

Capítulo 4

Resultados e discussões

4. Resultados e discussões

Este capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados obtidos durante o estudo desenvolvido. Os dados experimentais obtidos e seu tratamento bem como os resultados e análises das predições realizadas com o modelo COSMO-SAC para o cálculo do coeficiente de atividade estão presentes neste capítulo.

4.1– Curvas de calibração densidade vs. fração

As curvas de calibração foram obtidas seguindo a metodologia descrita na seção 3.4 para uso na determinação das composição das fases em equilíbrio.

4.1.1 – Etanol+água

A obtenção da curva de calibração do sistema etanol(1) + água(2) obtida foi utilizada para determinação da composição das fases líquida e vapor do diagrama Temperatura vs. Concentração do sistema binário em questão. Os dados obtidos encontram-se juntamente com o desvio padrão dos experimentos no Anexo III. O desvio padrão é dado pela Equação 4.1(Barros Neto, 2010).

$$\text{Desvio padrão} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.1)$$

Em que x_i é o valor obtido experimentalmente e \bar{x} é a média dos valores medidos. Os valores desses desvios mostraram-se pequenos o suficiente para demonstrar a confiabilidade das medidas obtidas. A curva de calibração obtida é ilustrada na Figura 7.

A equação gerada em Excel foi um polinômio de terceiro grau, e apresentou 99,98% de explicação ($R^2 = 0,9998$), mostrando um bom resultado com desvio absoluto máximo de 0,0086 e média de 0.0043. A seguir a equação da curva:

$$x_1 = -53,3486x^3 + 155,6510x^2 - 154,47 \cdot x + 52,1584 \quad (4.2)$$

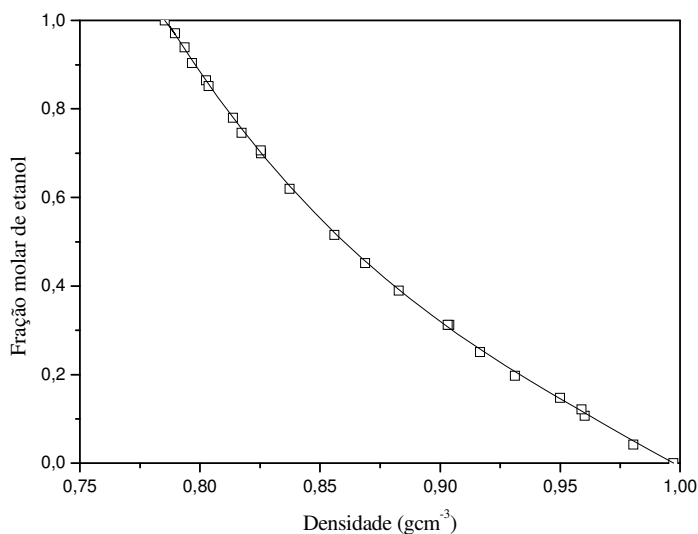


Figura 7. Fração molar de etanol vs. densidade. □: Dados experimentais obtidos; —: curva de calibração.

4.1.2 – Etanol+2-HDEAA

Os resultados obtidos da curva de calibração para o sistema etanol+2-HDEAA são encontrados no Anexo III, juntamente com o desvio padrão dos experimentos. O desvio padrão é dado novamente pela Equação 4.1 (Barros Neto, 2010). Os valores desses desvios mostraram-se pequenos o suficiente para demonstrar a confiabilidade das medidas obtidas. Esses resultados podem ser utilizados para a obtenção de dados de equilíbrio líquido vapor do sistema binário etanol(1) + 2-HDEAA(2). A curva obtida é apresentada juntamente com a curva obtida para o sistema água+2-HDEAA na Figura 8.

A equação gerada em Excel foi um polinômio de terceiro grau, e apresentou 99,97% de explicação ($R^2 = 0,9999$), mostrando um bom resultado. A seguir a equação da curva:

$$x_1 = 0,0983x^3 - 0,0487x^2 - 0,3375x + 0,7844 \quad (4.3)$$

4.1.3 – Água+2-HDEAA

Os resultados obtidos da curva de calibração obtida para o sistema água+2-HDEAA encontram-se no Anexo III, e podem ser observados na Figura 8. O desvio padrão é dado pela Equação 4.1 (Barros Neto, 2010). Os valores desses desvios mostraram-se pequenos o suficiente para demonstrar a confiabilidade das medidas obtidas, assim como para os sistemas anteriores. Esses resultados podem ser utilizados para a obtenção de dados de equilíbrio líquido vapor do sistema binário água (2) + 2-HDEAA (3).

A equação gerada em Excel foi um polinômio de terceiro grau, e apresentou 100% de explicação ($R^2 = 0,9999$), mostrando um bom resultado. A seguir a equação da curva:

$$x_1 = -0,0955 + 0,073x^2 - 0,2001x + 0,9976 \quad (4.4)$$

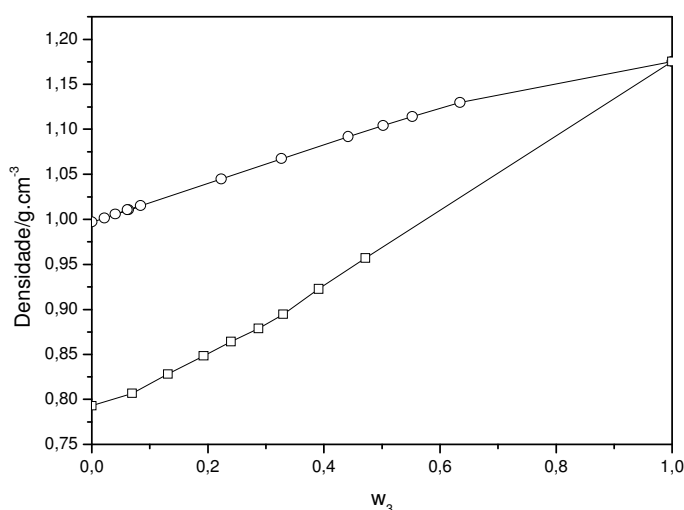


Figura 8. Densidade vs. fração mássica de 2-HDEAA (w_3). □: Sistema etanol(1) + 2-HDEAA (3); ○: Sistema água (2) + 2-HDEAA (3); -: Linha de tendência.

4.2 – Cálculo dos volumes de excesso

Os volumes de excesso foram calculados e obtidos para os dados experimentais a partir da Equação 3.1 e encontram-se no Anexo III a partir dos valores das curvas de calibração. A partir dos valores dos volumes de excesso para cada concentração foram obtidos os parâmetros a_0 , a_1 e a_2 da Equação 3.3 (Equação de Redlich-Kister) encontrados na Tabela 4. Verifica-se que as médias dos desvios absolutos e seus valores máximos são pequenos, concluindo que o modelo ajustou-se aos dados experimentais de forma que se pode afirmar que o ajuste e os dados experimentais foram satisfatórios.

Tabela 4. Parâmetros obtidos da correlação de Redlich-Kister.

Sistema	a_0	a_1	a_2	Média ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	Máximo
				$ \mathbf{V}_{\text{calc}}^{\text{Exc}} - \mathbf{V}_{\text{exp}}^{\text{Exc}} $	
Etanol(1) + água(2)	-4,1197	1,5868	-0,2831	0,03	0,07
Água(2) + 2-HDEAA(3)	-2,1249	3,3514	-3,57056	0,02	0,07
Etanol(1)+2-HDEAA(3)	2,2764	7,74115	-1,928918	0,06	0,15

4.2.1 – Etanol+água

A curva ajustada de Redlich-Kister, juntamente com os volumes de excesso experimentais está representada na Figura 9. Os valores experimentais são apresentados no Anexo IV na Tabela 18.

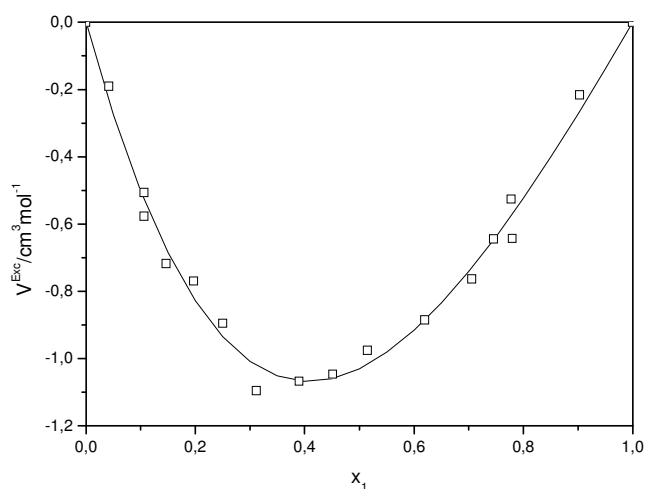


Figura 9. Gráfico de volume de excesso (gcm^{-3}) vs. concentração molar do sistema etanol (1) + água (2). (—) Curva da correlação dos dados experimentais com os parâmetros obtidos. (□) Valores obtidos a partir dos dados experimentais.

4.2.2 – Água+2-HDEAA

A curva ajustada de Redlich-Kister, juntamente com os volumes de excesso experimentais representados na Figura 10. Os valores experimentais são apresentados no Anexo IV.

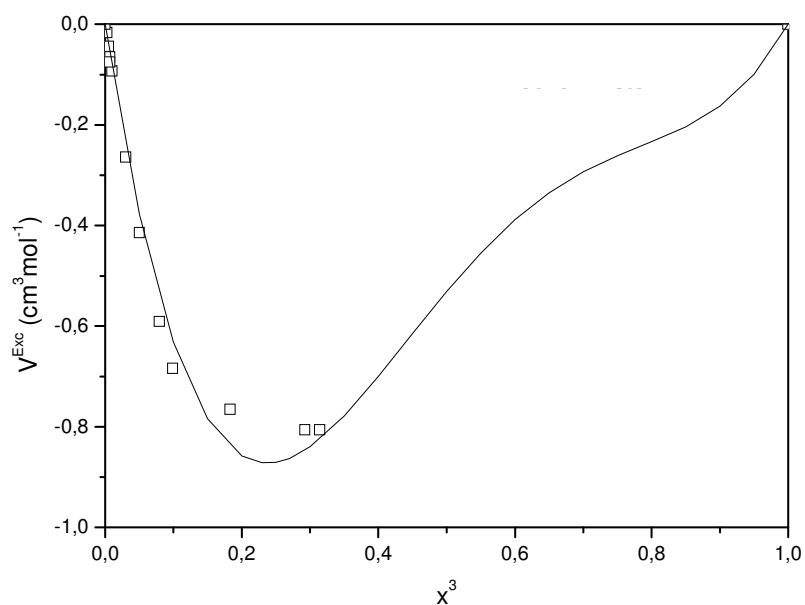


Figura 10. Gráfico de volume de excesso vs. concentração molar do sistema água (2) + 2-HDEAA (3). (—) Curva da correlação dos dados experimentais com os parâmetros obtidos. (□) Valores obtidos a partir dos dados experimentais. x_3 : fração mola de 2-HDEAA.

4.2.3 – Etanol+2-HDEAA

A curva ajustada de Redlich-Kister, juntamente com os volumes de excesso experimentais está representada na Figura 11. Os valores experimentais são apresentados no Anexo IV.

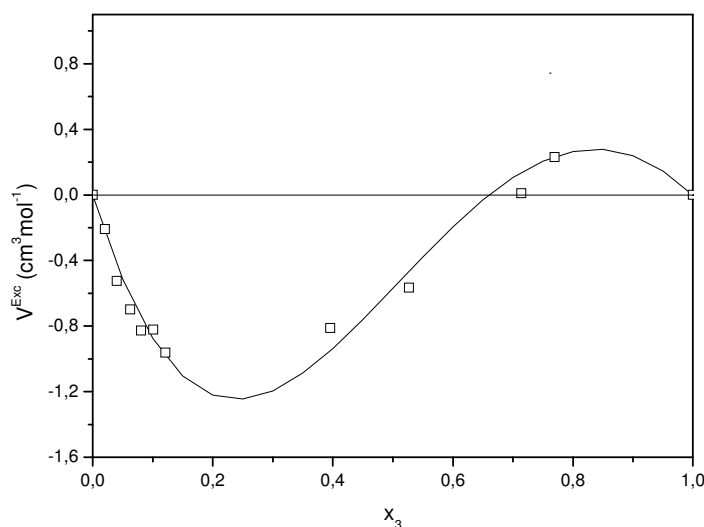


Figura 11. Gráfico de volume de excesso vs. concentração molar do sistema etanol (1) + 2-HDEAA (3). (—) Curva da correlação dos dados experimentais com os parâmetros obtidos. (□) Valores obtidos a partir dos dados experimentais. x_3 : fração molar de 2-HDEAA.

Observando as Figuras 8 e 9, pode-se concluir que o líquido iônico em estudo (2-HDEAA) apresentou um maior volume de excesso na presença de etanol, indicando a sua maior preferência e afinidade com a água do que com o etanol. A interação água-etanol apresentou valores de V^{Exc} da ordem de grandeza semelhante ao sistema água-2HDEAA (Figura 9). Já o etanol com o LI apresentou ordens de grandeza elevadas. Assim, observa-se que o comportamento do líquido iônico é favorável a uma separação uma vez que apresenta maior afinidade e semelhança com a água.

O fato do líquido iônico interagir de forma distinta com a água e o etanol é uma observação importante uma vez que estas interações moleculares são as responsáveis pela mudança da volatilidade relativa do sistema.

4.3 – Calibração da medida de temperatura

A medida de temperatura do ebulliometro durante a realização dos experimentos apresentou o comportamento coerente, porém, quantitativamente apresentaram desvios que foram atribuídos a uma descalibração do termopar. Dessa forma, para que os resultados fossem coerentes e confiáveis foi construída uma curva de calibração para essas medidas.

Para a calibração da medida de temperatura foram obtidos experimentalmente os valores de temperatura variando-se a pressão dos componentes puros água e etanol. A partir dos valores experimentais e dos valores calculados pelas constantes de Antoine encontradas na literatura (Anexo V) foi obtida a curva de calibração. A curva foi construída na forma Temperatura observada vs. Temperatura real. Em que a temperatura real foi obtida por meio de cálculo utilizando a equação de Antoine com parâmetros obtidos da literatura para cada pressão. Os dados foram ajustados a uma curva de primeiro grau, e foi obtido 99,99 % de explicação ($R^2 = 0,9999$).

$$T_{\text{corrigida}} = 1,0210T_{\text{observada}} - 0,9868 \quad (4.5)$$

O ajuste foi importante e necessário, reflexo dos experimentos preliminares de teste, que permitiu gerar resultados condizentes e confiáveis.

4.4 – Curvas de pressão de saturação

As curvas de pressão de vapor foram obtidas para os componentes etanol e água puros seguindo a metodologia descrita na seção 3.7. Os dados de temperatura de saturação obtidos para cada pressão foram utilizados para a parametrização das constantes de Antoine das substâncias em questão, utilizando o programa “ANTOINE”, os resultados são apresentados na Tabela 5. Os resultados a seguir comprovam a pureza dos reagentes utilizados e a adequação da metodologia experimental utilizada para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 5. Parâmetros estimados da equação de Antoine (Equação 3.18) para o etanol e para a água a partir de dados experimentais, nas unidades de pressão em mmHg e de temperatura em °C.

Constantes	A	B	C
Água	7,5599	1276,09	194,49
Etanol	7,3250	1271,18	186,27

Os resultados mostraram que o ajuste de temperatura foi validado, o método experimental foi correto e que o nível de pureza dos reagentes encontrava-se dentro do aceitável.

4.4.1 – Etanol

As temperaturas de saturação foram obtidas para baixas pressões na faixa de 40-100 kPa. Nesta seção são apresentados os resultados obtidos experimentalmente. Os dados de temperatura de saturação obtidos para cada pressão foram utilizados para a parametrização das constantes de Antoine das substâncias em questão, utilizando o programa “ANTOINE” , os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados obtidos experimentalmente da curva de saturação do etanol. P^{exp} : pressão de saturação experimental; P^{calc} : pressão calculada pela equação de Antoine, utilizando os parâmetros estimados encontrados na Tabela 5. T: temperatura de saturação experimental.

T(°C)	P^{exp}(mmHg)	P^{calc}(mmHg)	ΔP(mmHg)
50,57	225,00	225,20	-0,21
56,60	300,00	300,40	-0,37
61,40	375,00	374,10	0,90
65,58	450,00	450,00	0,07
69,16	525,00	524,60	0,46
72,42	600,00	601,10	-1,02
75,28	675,10	675,50	-0,42
77,94	750,10	751,30	-1,22
78,14	759,10	757,20	1,81

A Figura 12 apresenta a curva de saturação do etanol. Verifica-se que os resultados foram satisfatórios e a equação de Antoine foi ajustada corretamente.

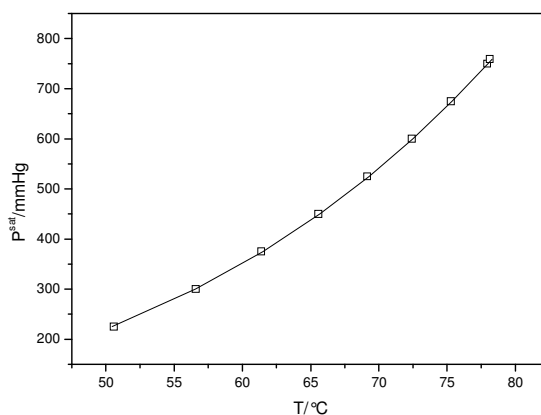


Figura 12. Curva de saturação do etanol. □: Dados obtidos experimentalmente; –: Curva gerada pela equação de Antoine (Tabela 15).

4.4.3 – Água

Os dados obtidos da curva de saturação a baixas pressões para a água encontram-se na Tabela 7, onde também são apresentados os valores de temperatura calculados a partir das constantes de Antoine obtidas da literatura.

Tabela 7. Dados obtidos experimentalmente da curva de saturação da água. P^{exp}: pressão de saturação experimental; P^{calc}: pressão calculada pela equação de Antoine, utilizando os parâmetros estimados, encontrados na Tabela 5. T: temperatura de saturação experimental.

T/°C	P ^{exp} /mmHg	P ^{calc} /mmHg	ΔP/mmHg
69,56	225,02	225,5	-0,465
76,10	300,02	299,9	0,1186
81,41	375,03	374,2	0,8398
86,00	450,04	449,9	0,1017
89,98	525,04	525,3	-0,2753
93,56	600,05	601,6	-1,528
96,62	675,06	673,6	1,415
99,79	755,24	755,5	-0,2498

Graficamente, a curva de saturação do etanol e a correlação encontram-se na Figura 12. Observa-se que os resultados experimentais foram compatíveis com a literatura, validando os experimentos.

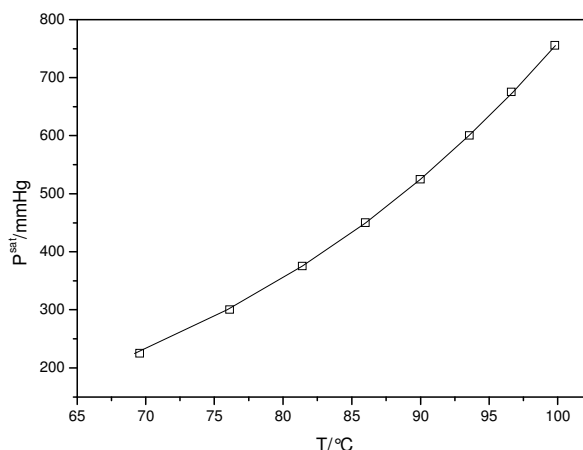


Figura 13. Curva de saturação da água. □: Dados obtidos experimentalmente; —: Curva gerada pela equação de Antoine (Tabela 15).

4.5 – Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol (1) + água (2)

Os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol+água foram obtidos utilizando o ebulliômetro de Fischer à pressão atmosférica, conforme descrito na seção 3.8, varrendo toda a região de fração molar de etanol. Os dados obtidos encontram-se a seguir na Tabela 8 e são representados na Figura 14 juntamente com dados da literatura (Arce *et. al.*, 1996). Verifica-se que os resultados foram compatíveis com os dados da literatura, indicando que a metodologia experimental seguida foi adequada para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 8. Dados de ELV do sistema etanol(1)+água(2) obtidos experimentalmente a pressão atmosférica.

x_1	y_1	T/K	x_1	y_1	T/K
0,00	0,00	373,30	0,43	0,63	353,49
0,02	0,17	367,99	0,43	0,63	353,59
0,04	0,27	365,33	0,47	0,63	352,82
0,07	0,42	361,45	0,51	0,66	353,18
0,08	0,43	358,80	0,53	0,67	352,97
0,09	0,43	358,59	0,56	0,68	352,06
0,09	0,44	359,10	0,61	0,69	351,85

0,11	0,47	360,43	0,65	0,72	352,57
0,12	0,47	360,84	0,69	0,74	352,36
0,11	0,46	360,43	0,69	0,74	351,85
0,19	0,54	356,35	0,90	0,90	351,39
0,31	0,59	354,71	1,00	1,00	351,55

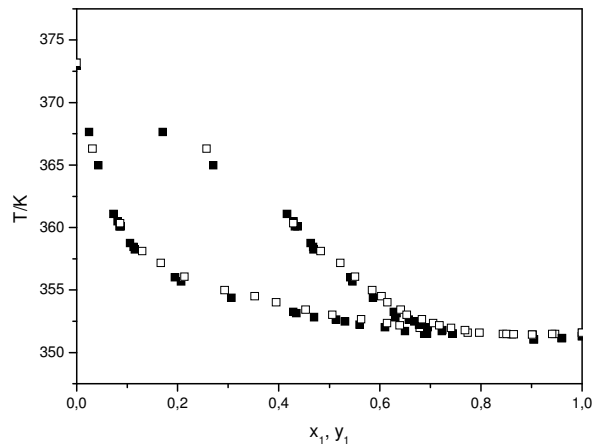


Figura 14. Dados experimentais do sistema etanol (1) + água (2) à pressão atmosférica (■) Dados obtidos em laboratório. (□) Dados obtidos da literatura, Arce (1996).

4.5.1 – Teste de consistência

A realização do teste de consistência seguiu a metodologia apresentada na seção 3.9, utilizando a equação 3.16 obtida a partir da equação de Gibbs-Duhem.

Os dados de coeficiente de atividade calculados encontram-se no Anexo VI (Tabela 19) e foram calculados a partir dos dados experimentais pela Equação (4.22).

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{Sat}}} \quad (4.22)$$

O gráfico da Figura 15 apresenta dados de $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_s}\right)$ vs. x_1 . A curva foi ajustada por um polinômio do segundo grau dado pela Equação 4.23, com 99,86% de explicação ($R^2 = 0.9986$).

$$y = 2,5598x^2 - 5,0511x + 1,6775$$

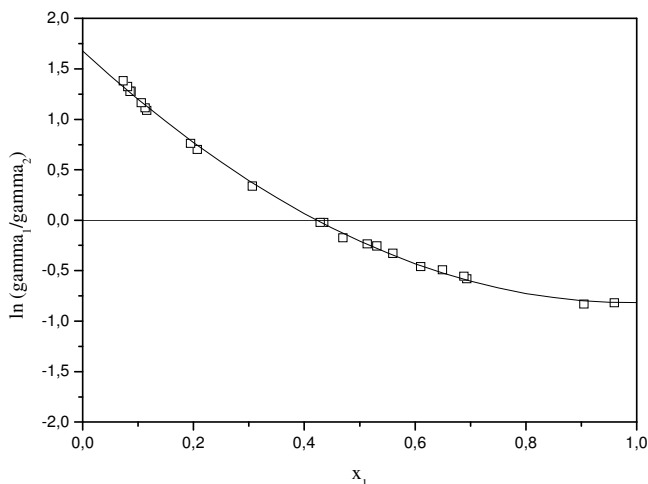


Figura 15. Curva de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus concentração do etanol para o teste de consistência.

Apenas por observação da Figura 15, pode-se idealizar a consistência dos dados, uma vez que se percebe que as áreas superior e inferior apresentam tamanhos aproximadamente iguais, realizando o cálculo (integração) é possível obter o real valor das áreas, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores calculados para área superior e inferior.

A_{sup}	A_{inf}	A_{inf}/A_{sup}
0,3223	0,31708	0,98

O resultado da Tabela 9 indica que os dados obtidos são consistentes, o que valida os dados experimentais obtidos e a metodologia experimental utilizada. A próxima subseção apresenta o teste complementar ao teste das áreas, necessário devido às suas limitações, comentadas na seção 3.6.1, por exemplo, o teste dos desvios da regressão.

4.5.1.2 – Correlação UNIQUAC

Para a complementação do teste de consistência foi realizada a regressão de parâmetros do modelo UNIQUAC, utilizando o programa PARMOD. A geração de

diagramas Temperatura vs. x_1 , y_1 , composição de etanol (1) nas fases líquida e vapor, calculados com os modelos UNIQUAC fornece os desvios através dos quais verifica-se a adequação dos dados ao modelo.

As Figuras 16 e 17 apresentam os diagramas das composições da fase vapor (y_1) vs. Composições da fase líquida (x_1) e temperatura vs.composição das fases líquida (x_1) e vapor (y_1), respectivamente, para o sistema etanol (1) e água (2).

A Tabela 10 apresenta os parâmetros de interação molecular obtidos pela correlação do conjunto de dados experimentais deste trabalho e dos dados experimentais junto com os dados coletados da literatura para o sistema etanol (1) e água (2) (Arce, 1996).

Tabela 10. Parâmetros estimados do UNIQUAC com os correspondentes desvios.

Parâmetros UNIQUAC	a_{12}/K	a_{21}/K	Δx	$\Delta T/^\circ C$	Δy	$\Delta P/mmHg$
Dados obtidos	4,266	160,2	0,0029	0,33	0,0026	0,27
Dados obtidos + Lit.	11,91	148,8	0,0028	0,36	0,0025	0,29

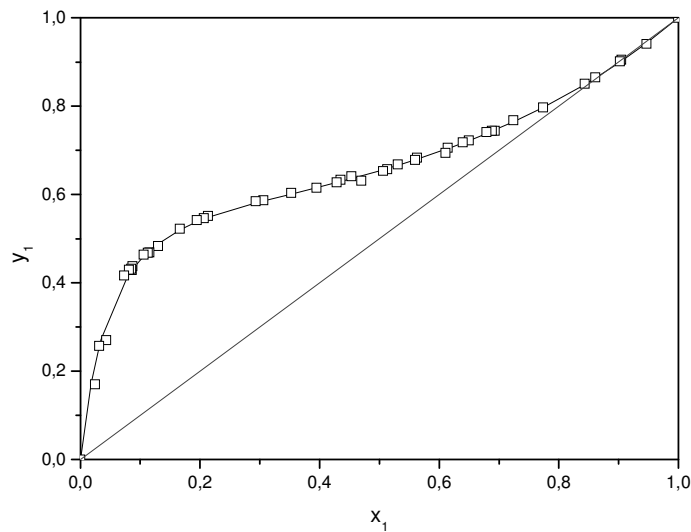


Figura 16. Curva de equilíbrio do sistema etanol(1) + água(2). - : Correlação do UNIQUAC; □: Dados experimentais obtidos e literatura (Arce, 1996).

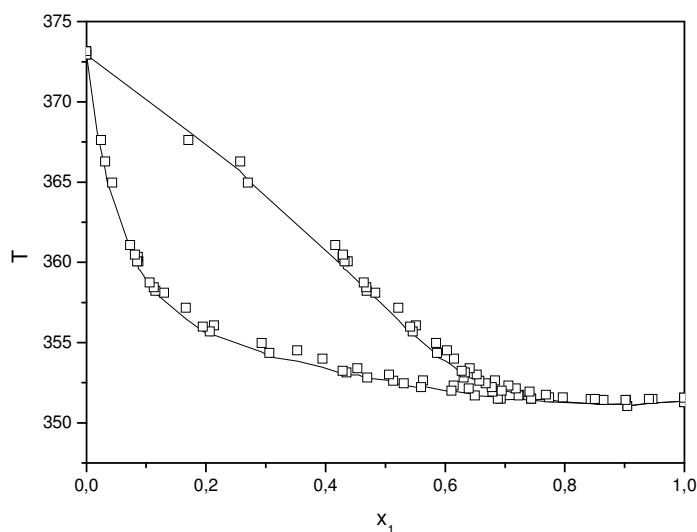


Figura 17. Diagrama de Equilíbrio T vs. x_1 , y_1 . - : Correlação do UNIQUAC; □: Dados Experimentais.

Os dados foram ajustados com desvios de frações molares inferiores à 0.01, o que indica que os dados são consistentes e bons para uso de pesquisa.

4.6 – Efeito do LI (2HDEAA) na separação do etanol

O líquido iônico estudado (2-HDEAA) na separação desejada foi analisado por meio de procedimentos experimentais. Foram obtidos pontos de equilíbrio adicionando aproximadamente 5, 10, e 15 % molar de líquido iônico às soluções de aproximadamente 60, 89 e 93 % de etanol. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 11. Os resultados mostram uma fração maior de etanol na fase vapor do que a de água, sugerindo uma concentração de água na fase líquida.

Tabela 11. Dados experimentais de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAA(3). *Dados utilizados na correlação do modelo UNIQUAC.

T/°C	P/kPa	x_1	x_2	y_1	y_2
79,98	100,77	0,58511*	0,36314	0,71809	0,28191
81,71	100,70	0,57789*	0,30575	0,74564	0,25436
84,11	100,68	0,57723*	0,22927	0,74962	0,25038
85,80	100,83	0,57761*	0,16111	0,75894	0,24106
77,94	100,96	0,78538	0,16391	0,88618	0,11382

79,26	100,95	0,80076*	0,08863	0,90016	0,09984
79,88	101,31	0,88617	0,03383	0,90862	0,09138
79,88	101,11	0,90999	0,01090	0,90403	0,09597
80,69	101,21	0,84200	0,05152	0,91962	0,08430
82,07	101,26	0,79480*	0,04158	0,93315	0,06685
82,48	101,38	0,82906*	0,00570	0,92151	0,07849
80,90	101,16	0,85727	0,03167	0,93177	0,06823
81,05	101,40	0,82257*	0,04707	0,93152	0,06848
79,72	101,25	0,90368	0,03700	0,93394	0,06606

A Figura 18 apresenta os valores de densidade das misturas etanol (1) + água (2) + 2-HDEAA (3), junto com as curvas das densidades de mistura etanol (1) + 2-HDEAA (3) e água (1) + 2-HDEAA (3). Observa-se que os valores de densidade da mistura ternária com mesma concentração mássica de etanol seguem uma determinada tendência.

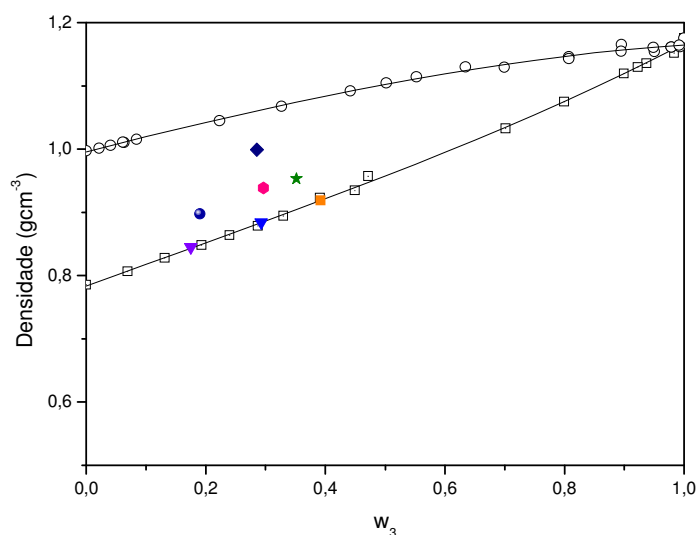


Figura 18. Densidade versus fração mássica de líquido iônico (w_3). □: Dados Experimentais obtidos para o sistema etanol + 2HDEAA; ○: Dados Experimentais obtidos para o sistema água + 2HDEAA; ◀: 36% etanol + 28% 2HDEAA; ◆: 36% etanol + 28% 2HDEAA; ●: 53% etanol + 35% 2HDEAA; ★: 44% etanol + 48% 2HDEAA; ●: 64% etanol + 19% 2HDEAA; ■: 59% etanol + 39% 2HDEAA; ▼: 69% etanol + 29% 2HDEAA; ▼: 81% etanol + 17% 2HDEAA. -: Correlação. Porcentagens em massa.

Tabela 12. Dados da densidade das misturas de etanol(1), água(2), líquido iônico(3).

w_1 (% , m/m)	w_2 (% , m/m)	w_3 (% , m/m)	ρ (g cm ⁻³)
0,6448	0,1652	0,1900	0,8972
0,5321	0,1161	0,3517	0,9532
0,4433	0,0767	0,4800	0,9951
0,5952	0,0127	0,3921	0,9187
0,6936	0,0138	0,2926	0,8844
0,8088	0,0166	0,1746	0,8449

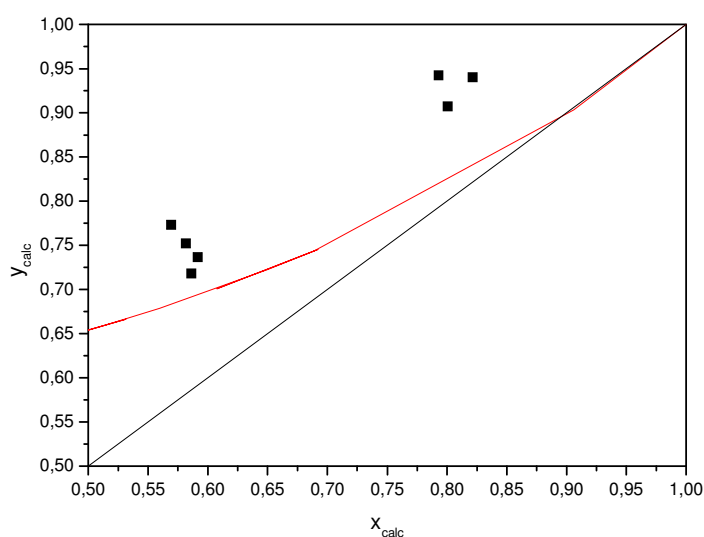


Figura 19. Dados de equilíbrio do sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAA(3).■: experimentais com o líquido iônico (sistema ternário); — Dados calculados pelo UNIQUAC sem líquido iônico (sistema binário); — $y=x$ (45°).

A análise do teor de água em Karl-Fischer foi realizada em dois pontos situados na região de maior concentração de etanol na alimentação. Os resultados apresentados na Tabela 20 foram favoráveis, mostrando uma maior fração mássica de água na fase líquida, o que indica que, em presença de líquido iônico, a água se concentra na fase líquida.

Tabela 13. Resultados de análise do teor de água das amostras das fases líquida e vapor por Karl Fischer e por densidade/balanco de massa (fração mássica)

Experimentais		Karl-Fischer	
Balço de massa e densidade			
w2 - líq	w2 - vap	w2-líq	w 2- vap
0,014078	0,027952	0,0264	0,0199
0,013248	0,026932	0,0243	0,0142

Os dados foram correlacionados em UNIQUAC de forma aproximada, desconsiderando a dissociação dos íons. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

4.7 – Predição dos dados de equilíbrio

Nesta etapa, foi realizado o estudo da utilização do modelo COSMO-SAC, apresentado na seção 2.6, e sua eficácia preditiva, bem como fatores que influenciam em seus resultados. Com este objetivo, foi implementado um código em Matlab para o cálculo de equilíbrio líquido vapor, utilizando o modelo COSMO-SAC para o cálculo do coeficiente de atividade. Os coeficientes de atividade obtidos foram inseridos diretamente no cálculo de equilíbrio líquido-vapor, fazendo-se a taxa de evaporação nula ($\beta=0$).

Os resultados gerados pelo código em Matlab foram comparados com resultados obtidos da literatura (Mullins *et. al.*, 2006) para o mesmo modelo de coeficiente de atividade (COSMO-SAC) para validação do código, e apresentaram-se coerentes com a literatura. Os resultados estão ilustrados no Anexo II.

O diagrama gerado para o sistema etanol(1) + água(2) encontra-se na Figura 20. Ao observar esta figura e a Tabela 14, percebe-se que o diagrama apresentou melhores resultados qualitativamente do que quantitativamente, seguindo a mesma simetria e tendência que os dados experimentais.

Fatores como a estrutura inicial utilizada para a obtenção do perfil de probabilidades e os valores utilizados para as constantes universais do modelo influenciam no resultado, e suas variações podem contribuir para melhores resultados.

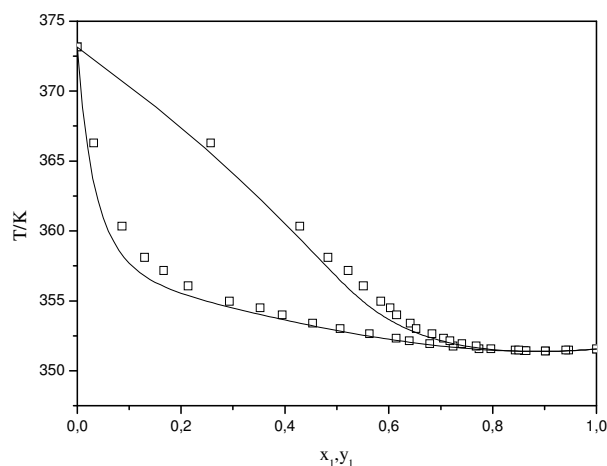


Figura 20. Diagrama de ELV do sistema etanol(1)+água(2). (-) Dados previstos com o modelo COSMO-SAC. (□) Dados experimentais da literatura, Arce *et al* (1996).

Tabela 14. Resultados obtidos pela predição do modelo COSMO-SAC para o sistema etanol (1) + água (2).

Sistema	$\Delta T\%$	Δy	$\Delta \gamma_1 \%$	$\Delta \gamma_2\%$	Referência
Etanol(1)+água(2)	0.15	0.01	15.6	1.25	Arce <i>et al.</i> (1996)

4.7.1 – Para o sistema etanol água líquido iônico

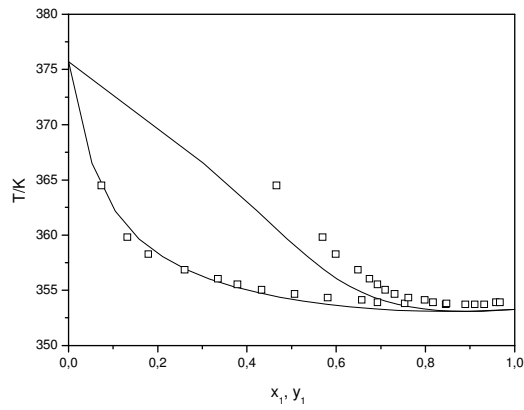
A Tabela 15 mostra os desvios obtidos na predição de cada sistema. Foram calculados para cada sistema os diagramas de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) com composição em base livre de líquido iônico e fração constante de líquido iônico. Cada diagrama foi obtido utilizando as três diferentes abordagens para o tratamento do líquido iônico. Os desvios em porcentagem de temperatura e os coeficientes de atividade bem como o desvio absoluto da concentração na fase vapor são apresentados. Para o sistema etanol (1) + água (2), os resultados foram satisfatórios e mais significativos que os resultados apresentados com a presença de líquidos iônicos.

Tabela 15. Tabela. Resultados obtidos para os sistemas etanol (1) + água (2) + líquido iônico (3).

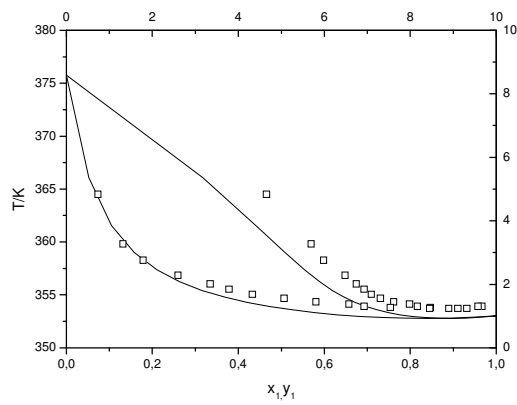
Líquido iônico	% de LI	Abordagem	$\Delta T\%$	Δy	$\Delta \gamma_1$ %	$\Delta \gamma_2\%$
Referência: Li et. al. (2012)						
[MMIM][DMP]	10	Soma dos íons	3,11	0,20	42,54	36,47
[MMIM][DMP]	10	Molécula	2,81	0,22	43,83	44,95
[MMIM][DMP]	10	Íons separadamente	0,41	0,14	21,41	46,87
[MMIM][DMP]	15	Soma dos íons	1,05	0,25	45,00	64,09
[MMIM][DMP]	15	Molécula	0,67	0,27	45,55	66,16
[MMIM][DMP]	15	Íons separadamente	0,56	0,21	27,86	87,62
Referência: Zhao et. al. (2006b)						
[BMIM][Cl]	20	Soma dos íons	0,29	0,03	4,38	13,81
[BMIM][Cl]	20	Molécula	0,17	0,04	5,21	15,08
[BMIM][Cl]	20	Íons separados	0,30	0,18	4,77	20,83
[BMIM][Cl]	30	Soma dos íons	0,52	0,03	6,74	15,63
[BMIM][Cl]	30	Molécula	0,29	0,04	5,88	16,06
[BMIM][Cl]	30	Íons separados	0,61	0,04	4,04	23,58
[BMIM][Br]	10	Soma dos íons	0,21	0,03	3,88	13,73
[BMIM][Br]	10	Molécula	0,18	0,04	4,89	14,14
[BMIM][Br]	10	Íons separados	0,19	0,05	5,35	15,25
[BMIM][Br]	20	Soma dos íons	0,24	0,03	3,11	15,497
[BMIM][Br]	20	Molécula	0,19	0,04	4,71	16,66
[BMIM][Br]	20	Íons separados	0,24	1,14	4,71	19,55
[BMIM][PF6]	10	Soma dos íons	0,12	0,04	4,99	14,56
[BMIM][PF6]	10	Molécula	0,12	0,04	5,10	14,87
[BMIM][PF6]	10	Íons separados	0,11	0,04	5,75	16,29
[BMIM][PF6]	20	Soma dos íons	0,13	0,02	1,60	12,08
[BMIM][PF6]	20	Molécula	0,13	0,02	1,7	13,09
[BMIM][PF6]	20	Íons separados	0,12	0,067	3,08	18,00

Observando-se os diagramas de predição nas Figuras 21 e 22, assim como na Tabela 15, o aumento os desvios aumentam conforme a porcentagem de líquido iônico é elevada. Os resultados apresentam desvios aparentemente elevados, porém, o comportamento azeotrópico mediante a presença de líquido iônico foi representado. O deslocamento do azeótropo para

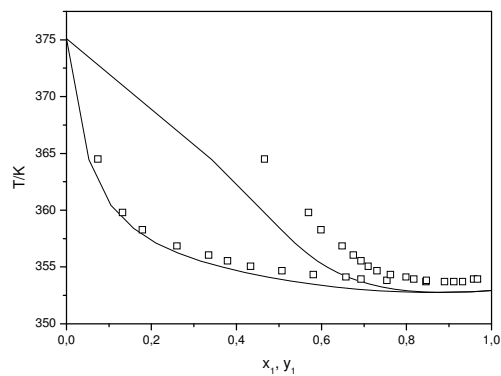
uma concentração de vapor maior foi previsto na mesma região para ambas as porcentagens de líquido iônico no sistema.



(a)

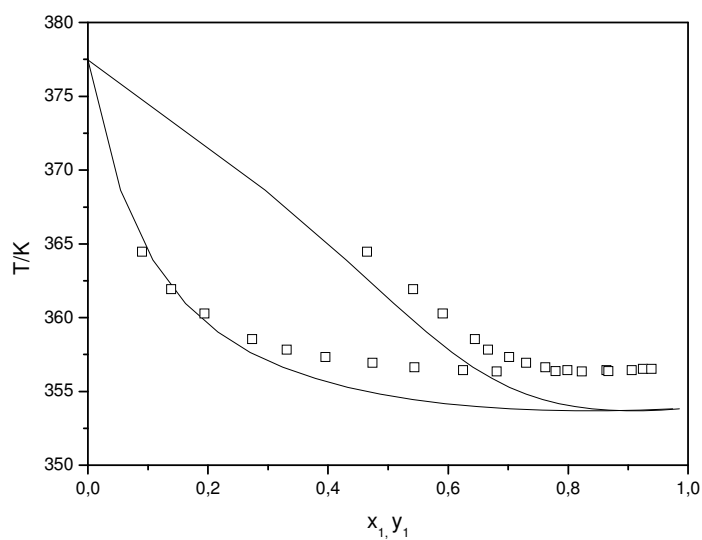


(b)

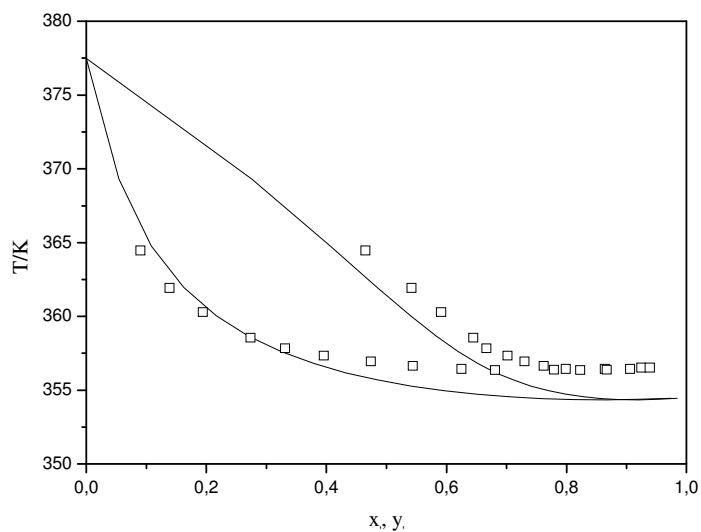


(c)

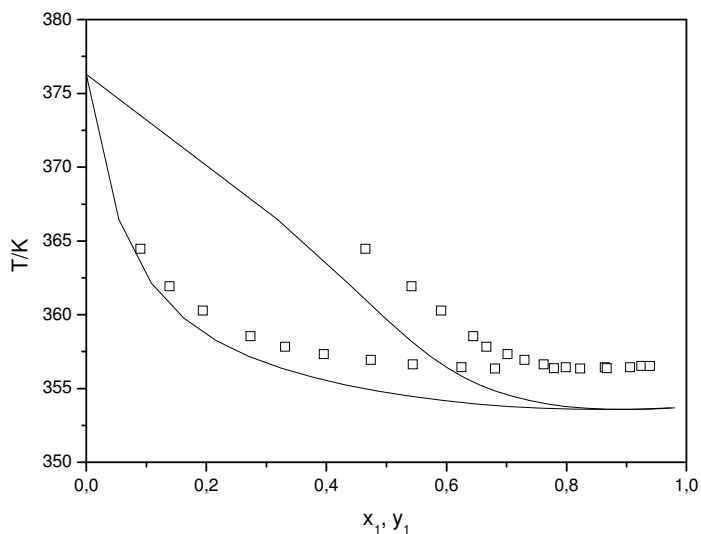
Figura 21. Diagrama etanol (1) + água (2) + BMIMCl (3), 20 % em massa de líquido iônico. (a) Abordagem de soma dos íons; (b) Abordagem de molécula; (c) Abordagem de soma dos íons. □: Dados experimentais do sistema etanol(1)+água(2); - : Resultado utilizando o modelo COSMO-SAC para obtenção dos coeficientes de atividade com a abordagem de soma dos perfis.



(a)



(b)



(c)

Figura 22. Diagrama etanol (1) + água (2) + BMIMCl (3), 30 % em massa de líquido iônico. (a) Abordagem de soma dos íons; (b) Abordagem de molécula; (c) Abordagem de soma dos íons. □: Dados experimentais do sistema etanol(1)+água(2); - : Resultado utilizando o modelo COSMO-SAC para obtenção dos coeficientes de atividade com a abordagem de soma dos perfis.

Ao aumentar a concentração de líquido iônico os desvios da conformação de molécula vão se tornando menores e comparáveis as demais conformações. Isso pode ser relacionado ao fato de que em menores concentrações o líquido iônico está completamente dissociado e

em maiores concentrações as moléculas de líquido iônico passam a se aglomerar se aproximando mais desta conformação. Para mais ilustrações, ver ANEXO VII.

4.7.2 – Predição com o Líquido Iônico 2-HDEAA e semelhantes

O comportamento do líquido iônico estudado experimentalmente (2-HDEAA) em água e etanol foi previsto juntamente com uma série de líquidos iônicos que se diferenciam pela alteração de cátion e ânion, utilizando o modelo COSMO-SAC para o cálculo de coeficiente de atividade com a abordagem de íons tratados separadamente, observada anteriormente como a melhor abordagem. Os demais líquidos iônicos não apresentam dados experimentais, pois estes não se encontram na literatura e podem ser escolhidos a partir deste estudo inicial.

4.7.2.1 – 2-HEAA (Acetato de 2-hidroxietanolamina)

O líquido iônico 2-HEAA possui o mesmo ânion que o 2-HDEAA e mesmo grupo funcional como cátion. Observando os resultados qualitativamente, foi previsto o aumento das temperaturas de bolha e orvalho como esperado, uma vez que o líquido iônico tem pressão de vapor desprezível, provocando este efeito no sistema. O resultado encontra-se na Figura 23. Nota-se o deslocamento sutil do azeótropo para maior concentração de etanol, com um ligeiro aumento ao se aumentar a concentração de líquido iônico.

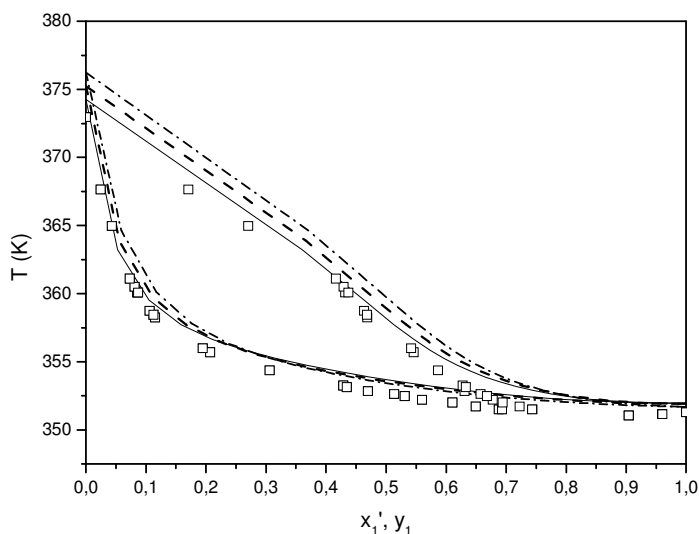


Figura 23. Diagrama de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HEAA(3). □: Dados experimentais do sistema etanol(1) + água(2). - : 5% de líquido iônico. - - : 10% de líquido iônico. - · : 15% de líquido iônico.

A Figura 24 mostra o efeito da adição do líquido iônico em água e em etanol, separadamente com relação à sua influência temperatura de ebulição. Ao ser adicionado ao etanol, o líquido iônico promove uma alteração dentro da faixa de 2,5K, de forma a aumentar a temperatura inicialmente seguida por uma pequena queda. Assim, pode-se concluir que sua influência na temperatura de ebulição do etanol é pequena, não impedindo a sua transferência para a fase vapor de forma significativa. Para a água a temperatura de bolha se mantém aumentando conforme o aumento da concentração de líquido iônico, dificultando a sua transferência para a fase vapor. O aumento da temperatura de saturação do líquido iônico com a água e uma suave diminuição da temperatura de saturação do mesmo com o etanol indica uma redução da pressão de vapor da água e aumento da pressão de vapor do etanol de forma mais suave. Isto reflete no valor da volatilidade relativa que é alterado, favorecendo a permanência da água em fase líquida.

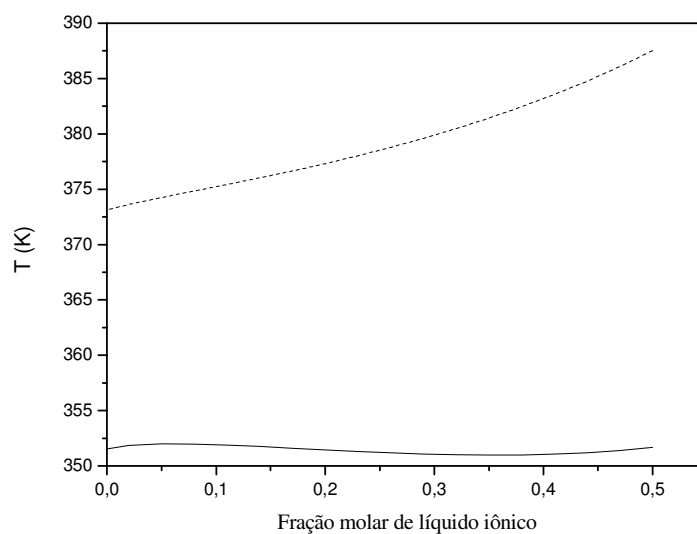


Figura 24. Temperatura vs. fração molar. —: etanol(1)+2-HEAA(3);- -: água(2)+2-HEAA(3).

4.7.2.2 – 2HDEAA (Acetato de 2-hidroxidietanolamina)

O líquido iônico estudado experimentalmente (2-HDEAA) apresentou um deslocamento um pouco maior do azeótropo que para o 2-HEAA nos resultados previstos. A partir da Figura 25, o aumento das temperaturas de equilíbrio é novamente observado e o aumento da concentração de líquido iônico na fase líquida não alterou significativamente os resultados na faixa de 5 a 15% molar.

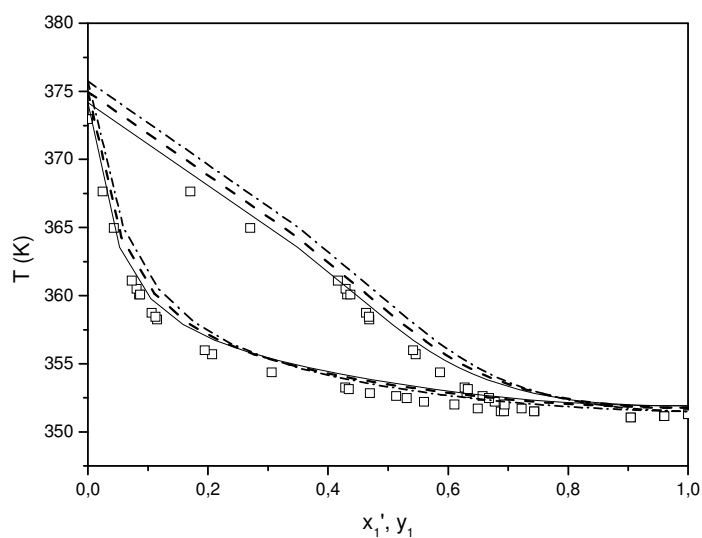


Figura 25. Diagrama de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAA(3). □: Dados experimentais do sistema etanol(1) + água(2). - : 5% de líquido iônico. - - : 10% de líquido iônico. - . : 15% de líquido iônico.

A Figura 26 permite observar que o aumento da concentração de líquido iônico promove uma pequena alteração na temperatura de bolha do etanol de uma forma um pouco mais acentuada. Novamente, a sua adição em água promove o aumento da temperatura de bolha, porém, de uma forma menos acentuada. O comportamento favorável à separação do etanol da água é observado novamente de uma forma menos acentuada. Pode-se concluir que a volatilidade relativa é novamente alterada, porém de uma forma menos significativa.

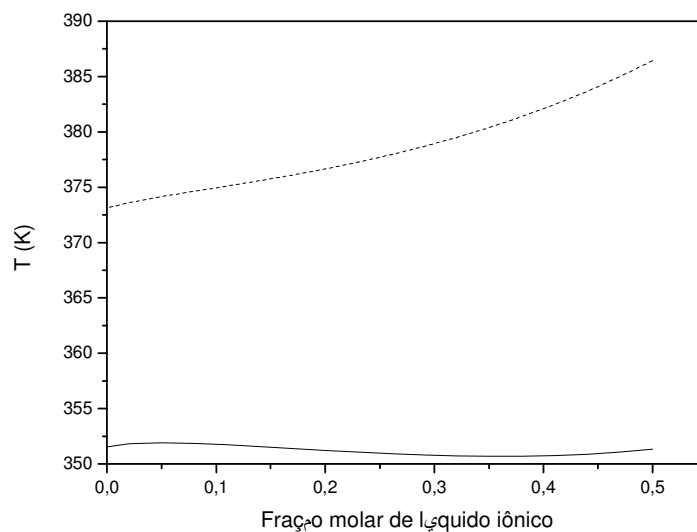


Figura 26. Temperatura vs. fração molar. —: etanol(1)+2-HDEAA(3);---: água(2)+2-HDEAA(3).

4.7.2.3 – 2HEAPr (Propionato de 2-hidroxietanolamina)

Para o 2-HEAPr, a partir da Figura 27, o aumento das temperaturas de equilíbrio é observado e o aumento da concentração de líquido iônico na fase líquida na faixa de 5 a 15% molar promove uma diferença maior nos resultados de concentrações obtidos. O azeótropo foi deslocado de forma também a aumentar a concentração de etanol na fase vapor.

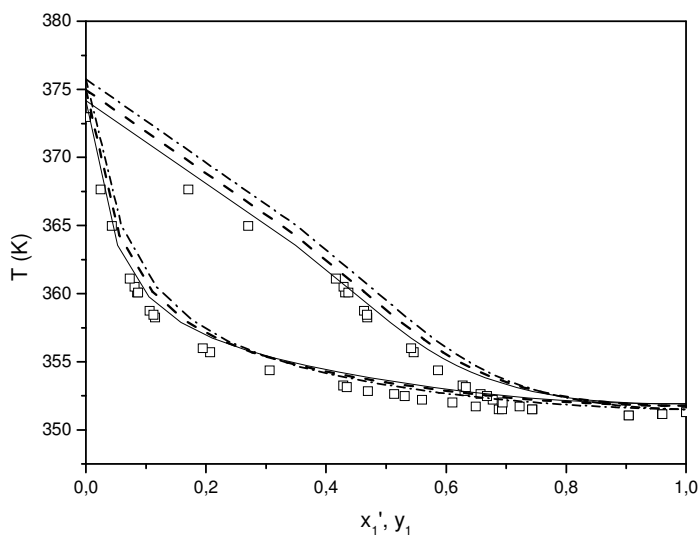


Figura 27. Diagrama de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HEAPr(3). □: Dados experimentais do sistema etanol(1) + água(2). - : 5% de líquido iônico. - - : 10% de líquido iônico. - . : 15% de líquido iônico.

A Figura 28 mostra que o mesmo comportamento com os líquidos iônicos anteriores é obtido qualitativamente para o 2-HEAPr com proporções próximas.

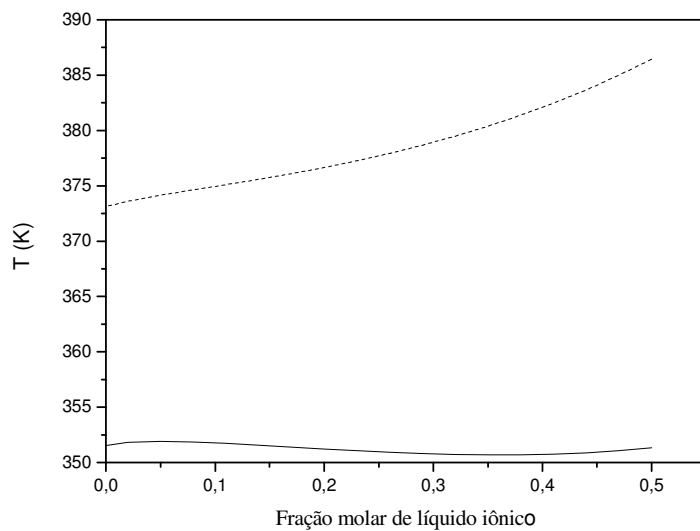


Figura 28. Temperatura vs. fração molar. - : etanol(1)+2-HEAPr(3); - - : água(2)+2-HEAPr(3).

4.7.2.4 – 2HDEAPr (Propionato de 2-hidroxi-dietanolamina)

Para o 2-HDEAPr, a partir da Figura 29, o aumento das temperaturas de equilíbrio é. O azeótropo foi deslocado de forma também a aumentar a concentração de etanol na fase vapor.

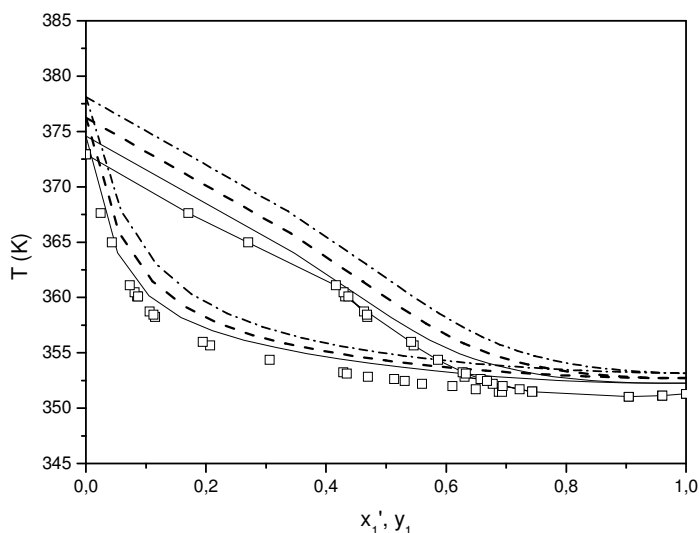


Figura 29. Diagrama de ELV para o sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAPr(3). □: Dados experimentais do sistema etanol(1) + água(2). —: 5% de líquido iônico. - - -: 10% de líquido iônico. - · - · -: 15% de líquido iônico.

Ao observar a Figura 30 verifica-se uma influencia maior do 2-HDEAPr tanto na temperatura de bolha da água como na do etanol. A temperatura de bolha do etanol passa a manter-se aumentando conforme a elevação da concentração de líquido iônico, por outro lado para a água o seu aumento mostrou-se mais acentuado.

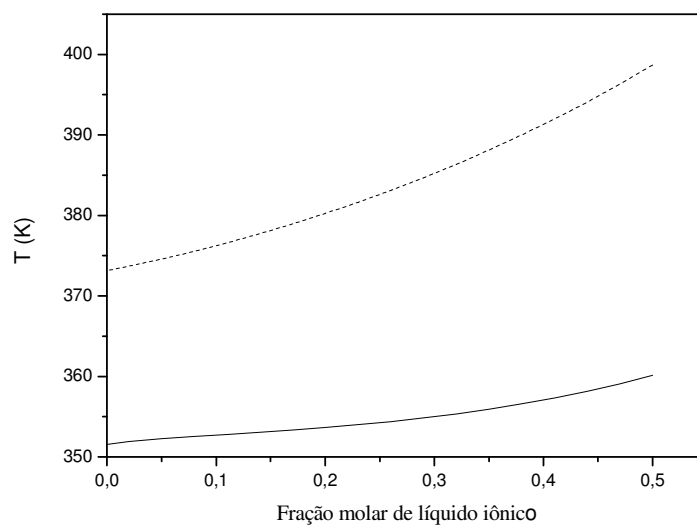


Figura 30. Temperatura vs. fração molar. —: etanol (1) +2-HEAA (3); - -: água (2) +2-HEAA (3).

De uma maneira geral, todos os líquidos iônicos da série estudada apresentaram comportamentos qualitativos favoráveis, provocando um deslocamento do azeótropo de favorável ao aumento da concentração de etanol na fase vapor. Os líquidos iônicos com o anion acetato mostraram-se mais favoráveis a separação, uma vez que não possuem muita influência da temperatura de bolha do etanol e provocaram um maior deslocamento no azeótropo. Por outro lado os líquidos iônicos com o ânion propionato resultaram em maiores diferenças nas concentrações das fases líquidas e vapor conforme o aumento de suas concentrações. O cátion 2-hidroxi-dietanolamina tem uma maior influencia sobre a temperatura de bolha do etanol, sendo, em uma primeira análise menos favorável. Um estudo experimental desta série de líquidos será válido, pois apresentam características desejáveis e permitirá uma melhor observação de seus potenciais de separação.

Capítulo 5

Conclusão

5. Conclusão

Os dados experimentais indicaram que a afinidade do líquido iônico estudado (2-HDEAA) é maior com a água do que com o etanol, apresentando o comportamento desejado. A metodologia para determinação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema aquoso com etanol e água foi desenvolvida e testada, apresentando resultados satisfatórios.

A análise dos resultados experimentais demonstrou o deslocamento do azeótropo no sentido da obtenção do etanol anidro. A correlação termodinâmica dos dados permite a avaliação de consistência e da representação do sistema para os processos de destilação extrativa com o modelo UNIQUAC, respectivamente, que é disponível nos simuladores comerciais.

A respeito do COSMO-SAC, de uma forma geral, o modelo mostrou-se uma ferramenta rápida e aplicável considerando que se trata de uma abordagem em desenvolvimento. Apresentam-se como vantagem da predição realizada com COSMO-SAC uma minimização do tempo de cálculo e uma aplicabilidade mais abrangente do que os modelos convencionais, tendo em vista que depende apenas da estrutura das moléculas envolvidas. As diferentes abordagens da estrutura de líquido iônico para obtenção do perfil “sigma” produziram resultados distintos. O tratamento do líquido iônico como uma única molécula resultou nos maiores desvios obtidos, principalmente de coeficiente de atividade. Os melhores resultados encontram-se tratando o líquido iônico como duas substâncias separadas ou dissociadas, i.e., cátion e ânion. Estes resultados estão condizentes com conclusões já encontradas na literatura a respeito das hipóteses assumidas para a estrutura do líquido iônico (Diedenhofen & Klamt, 2010; Yang *et al.* 2010).

Os resultados de predição mostraram-se qualitativamente relevantes, porém dados quantitativos para os sistemas contendo líquidos iônicos ainda necessitam de aprimoramento. Do ponto de vista de projeto e da operação da destilação a abordagem permite uma representação satisfatória no que diz respeito ao deslocamento do azeótropo e à obtenção do álcool anidro. Apesar de mostrar-se um modelo promissor, de uma maneira geral, o modelo necessita de ajustes, visando sua otimização, ou seja, uma reparametrização utilizando um banco de dados experimental mais abrangente e sistemático.

A separação do etanol da água, utilizando o 2-HDEAA mostrou-potencial de separação do etanol. Desta forma, torna-se válido futuros estudos termodinâmicos,

econômicos e análise do ponto de vista de processos para a sua avaliação e possível implantação.

Referências bibliográficas

6. Referência bibliográfica

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression. For the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*. V. 21,, 116-128 (1975).

ABREU, C. R. A. Aplicação de álgebra e cálculo matriciais à predição de equilíbrio líquido-líquido com o modelo COSMO-SAC. COBEQ, 2010. Foz do Iguaçu/PR.

ALVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR; M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. *Fluid Phase Equilibria*, v. 299, n. 1, p. 42-50, DEC 15 2010.

ARCE, A.; MARTINEZ-AGEITOS, J.; SOTO, A. VLE for water + ethanol + 1-octanol mixtures. Experimental measurements and correlations. *Fluid Phase Equilibria* 122 (1996) 117-129.

AVOGADRO: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.XX. <http://avogadro.openmolecules.net/>

BARROS NETO, Benídio de; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. Como fazer experimentos. Porto Alegre:Bookman, 2010. 4ªEd.414p.

BOBBO, S.; FEDELE, L.; SCATTOLINI, M.; CAMPORESE, R. Isothermal VLE measurements for the binary mixtures HFC-134a + HFC-245fa and HC-600a + HFC-245fa. *Fluid Phase Equilibria* 185 (2001) 255-264.

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

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 820–825.

CALVAR, N.; González, B; Gómez, E.; Domínguez, A. Study of the behavior of the azeotropic mixture ethanol-water with imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 259 (2007) 51-56.

CHEN, S.; LIOU, R.; HSU, C.; CHANG, D.; YU, C. Pervaporaton separation water-ethanol mixture trough lithiated polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science* 193 (2001) 59–67, Shih.

DAVIS; DANIEL P.; BRAMWELI; KENNETH J.; ROBERT S., HAMILTON; WILLIAMS, SARALYN R.. Ethylene glycol poisoning: case report of a recose)-MH level. *The Journal of Emergency Metlicine*. 1997, Vols. 1.5; No 5; pp 653-667.

DELGADO, J. A.; UGUINA, M. A.; SOTELO, J. L.; ÁGUEDA, V. I.; GARCÍA, A.; ROLDÀN, A. Separation of ethanol-water liquid mixtures by adsorption on silicate. *Chem. Eng. Journal* 180 (2012) 137-144.

DIEDENHOFEN, M.; KLAMT, A. COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures- A review. *Fluid Phase Equilibria*. 294 (2010) 31-38, 2010.

DÖKER, M.; GMEHLING, J. Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 227 (2005) 255–266.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, a group-contribution method. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York (1997).

FREIRE, M. G.; SANTOS, L. M.N.B.F.; MARRUCHO, I.M.; COUTINHO, J.A.P. Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE. *Fluid Phase Equilibria*. 255 (2007) 167-178, 2007.

FREIRE, M. G.; SANTOS, L.M.N.B.F.; MARRUCHO, I.M.; COUTINHO, J.A.P. Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems. *Fluid Phase Equilibria* 268 (2008) 74–84.

GOMIS, V.; FONT, A.; SAQUETE, M. D. Vapour-liquid-liquid and vapour-liquid equilibrium of the system waer+ethanol+heptane at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilibria*. 248 (2006) 206-210, 2006.

GONZÁLEZ, B.; CALVAR, N.; Gómez, E.; DOMÍNGUEZ, Á. Physical properties of the ternary system (ethanol+water+1-butyl-3-methylimidazolium. *J. Chem. Thermodynamics* 40 (2008) 1274–1281.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic ionic liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.* 108,206-237, 2008.

GRUPO TCHÊ QUÍMICA. Produção de etanol. Versão 1.1.Porto Alegre, RS

HSIEH, C.; SANDLER, S.I.; Shiang-Tau, L. Improvements of COSMO-SAC for vapor–liquid and liquid–liquidequilibrium predictions. *Fluid Phase Equilibria* 297 (2010) 90–97.

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

IVANOVA, E.; DAMGALIEV, D.; KOSTOVA, M. D. Adsorption separation of ethanol - water liquid mixtures by natural clinoptilolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 3, 2009, 267-274

JACKSON P.L.; WILSAK R.A. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing. *Fluid Phase Equilibria*, 103, 2, 16, 1995 , pp. 155-197(43).

JORK, C.; SEILER, M.; BESTE, Y.; ARLT, W. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 852-857.

KESTENS, V; CONNEELY, P; BERNREUTHER, A.. Vaporisation coulometric Karl Fischer titration: A perfect tool for water content determination of difficult matrix reference materials *Food Chemistry* 106 (2008) 1454–1459.

KLAMT, A.; SCHUURMANN, G. COSMO-- A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient, *J. Chem. Soc.- Perkin Transactions*, v. 2, p. 799, 1993.

KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 2224-2235.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1830–1844.

LEI, B. Z.; CHEN, DING, Z. *Special Distillation Processes*, first ed., Elsevier, Amsterdam, 2005.

LI, Q.; ZHU, W.; WANG, H.; RAN, X.; FU, Y.; WANG, B. Dimethylimidazolium Dimethylphosphate System at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 2012, 57, 696-700.

LIN, S.; SANDLER, S.I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (5), 2002.

MAGALAD, T.; SUPALE, A. R.; MARADUR, S.P. ; GOKAVI, G. S.; AMINABHAVI, T.M. Preyssler type heteropolyacid-incorporated highly water-selective sodium alginate based inorganic-organic hybrid membranes for pervaporation dehydration of ethanol *Chemical Engineering Journal* 159 (2010) 75–83.

MENEZES, TOBIAS J. BARRETO DE. 1980. Etanol, o combustível do Brasil. Campinas, São Paulo : Editora Agronômica Ceres. Ltda, 1980.

MOHSEN-NIA, M.; MEMARZADEH, M.R. Isobaric (vapour + liquid) equilibria for the (1-propanol + 1-butanol) binary mixture at (53.3 and 91.3)kPa. *J. Chem. Thermodynamics* 42 (2010) 792-796.

MULDER, M.H.V.; Oude Hendrickman, J.; Hegeman, H; Smolders, C.A. Ethanol-water separation by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 16 . pp. 269-284 (1983).

MULLINS, E.; OLDLAND, R.; LIU, Y. A.; WANG, S.; SANDLER, S.I.; CHEN, C.; ZWOLAK, M.; SEAVEY, K.C. Sigma-Profile Database for Using COSMO-Based Thermodynamic Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (12) 4389-4415, 2006.

NAONO, H.; HAKUMAN, M.; SHIMODA; M.; NAKAI, Ka.; KONDO, S. Separation of Water and Ethanol by the Adsorption Technique: Selective Desorption of Water from Micropores of Active Carbon. *Journal of Colloid and interface Science* 182, 230-238 (1996).

OLIVEIRA, HUMBERTO NEVES DE MAIA. 2 Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica. Tese de Doutorado. Natal/RN, Brasil, 2003.

OLIVEIRA, I. P. de; SANTOS, R. P.; PASSOS, R. H. D. dos; MACÊDO, T. C.P.; AMORIM, J. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Determinação do equilíbrio de fases para o sistema gasolina e álcool. 4o PDPETRO, Campinas, SP 21-24 de Outubro de 2007. 4.4.0447-2 – 121.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVÊDO, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Inc. (3ª Ed.), 1999.

PRAUSNITZ, J. M.; TAVARES, F. W. Thermodynamics of fluid-phase equilibria for standard chemical engineering operations *AIChE Journal* April 2004 Vol. 50, No. 4.

RAVAGNANIA, M.A.S.S.; REISA, M.H.M.; MACIEL FILHO, R; WOLF-MACIEL, M.R.; Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection* 88 (2010) 67–73.

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

SEILER, M.; JORK, C.; KAVARNOU, A.; ARLT, W.; HIRSCH, R. Separation of azeotropic mixtures using hyperbranched polymers or ionic liquids. *AIChE J.* 50 (10) (2004) 2439–2454.

SHEN, C.; Li, X.; LU, Y.; LI, C. Effect of mono-, di- and tri-ethanolammonium tetrafluoroborate protonic ionic liquids on the volatility of water, ethanol, and methanol. *Fluid Phase Equilibria* 303 (2011) 103–110.

SMITH, D.B.; MUTHU, O.; DEWAN, A.; GIERLACH, M., 1982. “Evaluation of Binary PTXY Vapor-Liquid Equilibrium Data for C6 Hydrocarbons Benzene + Cyclohexane”, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data*, 11, 1089.

STEWART, James J. P. Stewart Computational Chemistry, MOPAC2009, Colorado Springs, CO, USA. [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) .

SOLOMONS, T.W.; FRHYLE, CRAIG B. *Química Orgânica*. LTC - Livros Técnico Científicos, 2001.

SUMON, K. Z.; HENNI, A. Ionic liquids for CO₂ capture using COSMO-RS: effect of structure, properties and molecular interactions on solubility and selectivity. *Fluid Phase Equilibria* (2010).

SUPARTONO W., Rückold S., Isengard H.D. (1998). Karl Fischer titration as an alternative method for determining the water content of cloves. *LWT*, 31, 402-405.

ULUTAN, S.; NAKAGAWA, T. Separability of ethanol and water mixtures through PTMSP-silica membranes in pervaporation. *Journal of Membrane Science* 143 (1998) 275-284.

VARMA, N.R.; RAMALINGAM, A.; BANERJEE, T. Experiments, correlations and COSMO-RS predictions for the extraction of benzothiophene from n-hexane using imidazolium-based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 30–39.

VORAYOS, N.; KIATSIRIROAT T.; VORAYOS, N. Performance analysis of solar ethanol distillation. *Renewable Energy*. 31(15): 2543-2554, 2006.

WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 2071-2083, 1999.

YANG, J. Z.; LIU, Q. L. Liu; WANG, H. T. Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation. *Journal of Membrane Science* 291 (2007) 1–9.

YANG, L.; SANDLER, S. I.; PENG C.; LIU, H.; HU, Y. Prediction of the Phase Behavior of Ionic Liquid Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2010), 49, 12596-12604.

ZHANG, C.; WAN, H.; XUE, L.; GUAN, G.. Investigation on isobaric vapor liquid equilibrium for acetic acid + water + (n-propyl acetate or iso-butyl acetate) *Fluid Phase Equilibria*, 305, (2011) 68-75.

ZHANG, J.; WU, W.; JIANG, T.; GAO, H.; LIU Z.; HE, J.; HAN, B. Conductivities and Viscosities of the Ionic Liquid [Bmim][PF₆] + Water + Ethanol and [Bmim][PF₆] + Water + Acetone Ternary Mixtures. *J. Chem. Eng.* (2003), 48, 1315-1317.

ZHANG, L.; GE, Y.; JI, D.; JI, J. Experimental Measurement and Modeling of Vapor-Liquid Equilibrium for Ternary Systems Containing Ionic Liquids: A case Study for the System Water + Ethanol + 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride *J. Chem. Eng. Data* 2009, 54, 2322–2329.

ZHANG, L.; HAN, J.; DENG, D.; JI, J.. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of water and 2-propanol. *Fluid Phase Equilibria* 255 (2007) 179–185.

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

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

Anexos

7. Anexos

ANEXO I – Aparato experimental

Líquidos Iônicos presentes no laboratório

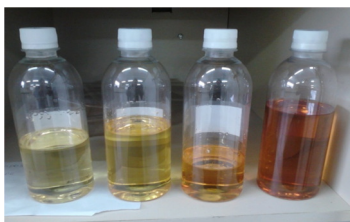


Figura 31. Líquidos iônicos presentes para estudo no laboratório.

Dispositivo para as medições de densidade, Densímetro Anton Paar, modelo DMA, 4500M



Figura 32. Densímetro Anton Paar, modelo DMA, 4500M.

Ebuliometro Fischer



Figura 33. Ebuliometro Fischer.

Medidor Karl-Fischer de teor de água DL39 Mettler-Toledo



Figura 34. Medidor Karl Fischer de teor de água DL39 Mettler-Toledo.

Sistema de regeneração do Líquido Iônico



Figura 35. Sistema de regeneração do líquido iônico.



Figura 36. Sistema de regeneração do líquido iônico.

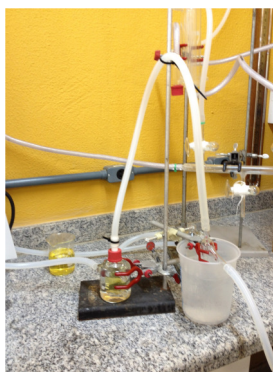


Figura 37. Dispositivo de Regeneração do Líquido iônico.

Amostras de líquido e vapor do sistema etanol(1) + água(2) + 2-HDEAA(3) retiradas do ebulliometro

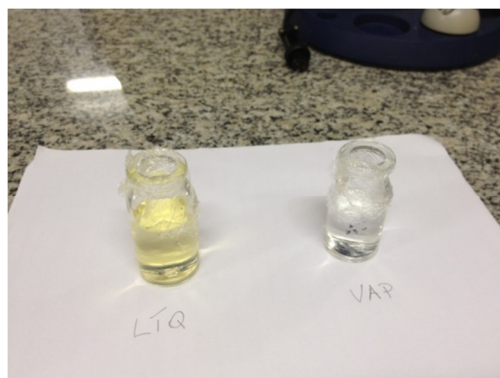


Figura 38. Amostras de líquido e vapor do sistema etanol (1) + água (2) + líquido iônico (3).

ANEXO II – Diagramas de teste de implementação de código para o COSMO-SAC

Sistema n-hexano(1)/metoxi-etanol(2):

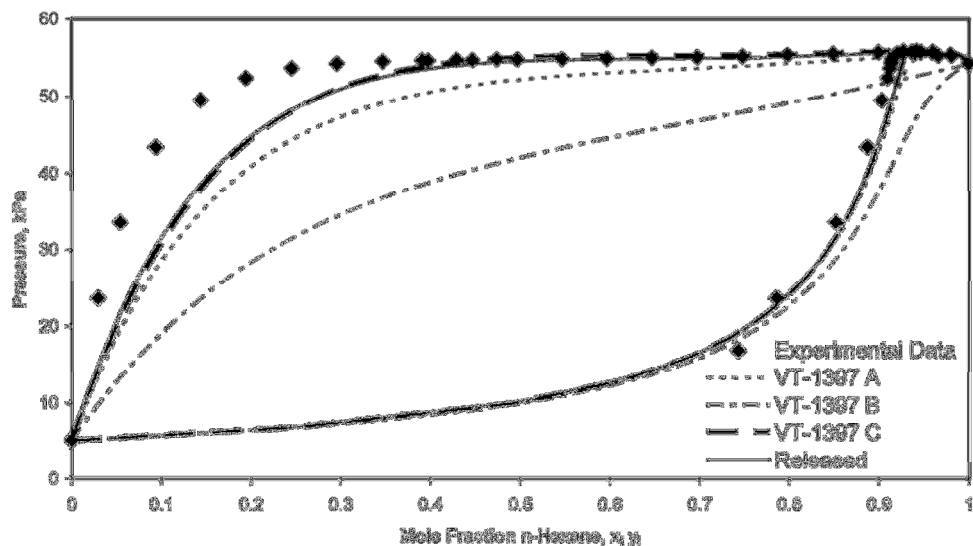


Figura 39. Diagrama de ELV para o sistema n-hexano (1)/2-metoxi-etanol (2) à 323.15K apresentado na literatura (Mullins et al., 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados; ◆: Dados experimentais.

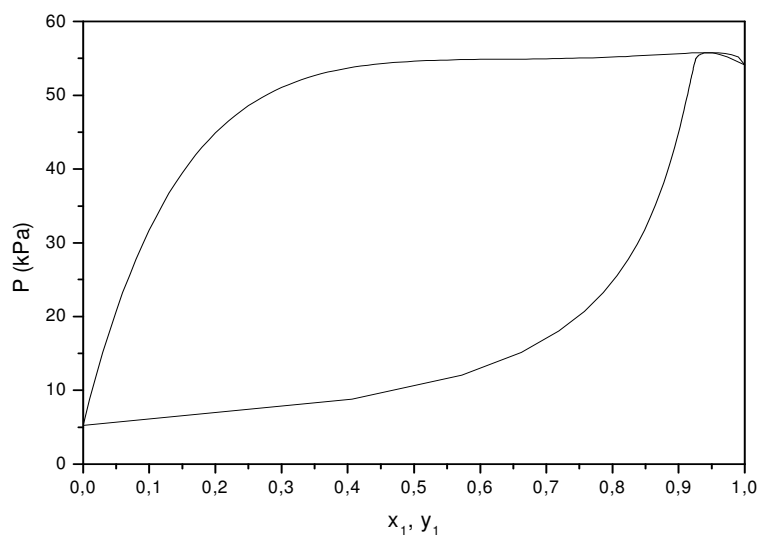


Figura 40. Diagrama de ELV do sistema n-hexano (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 323.15K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

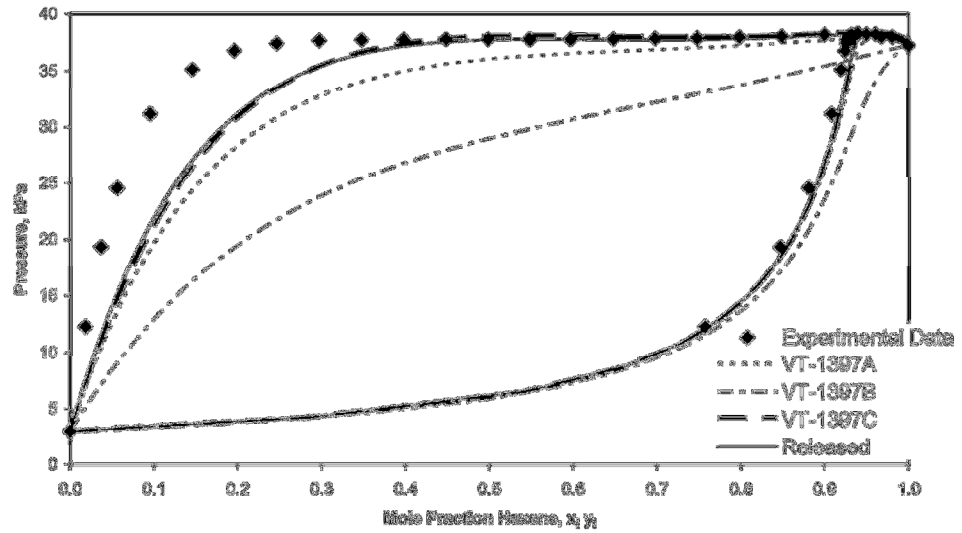


Figura 41. Diagrama de ELV para o sistema 2-metoxi-etanol/n-hexano a 313.15K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). - : Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados; ◆ Dados experimentais.

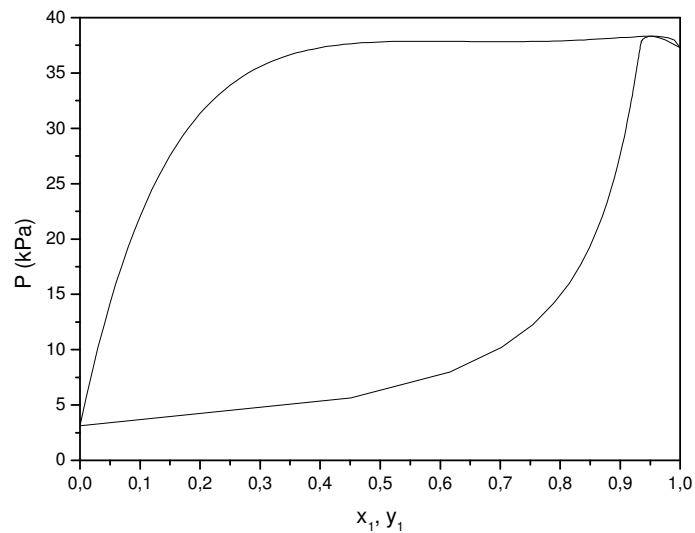


Figura 42. Diagrama de ELV do sistema n-hexano (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 313.15K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

Sistema ciclohexano(1)/metoxi-etanol(2):

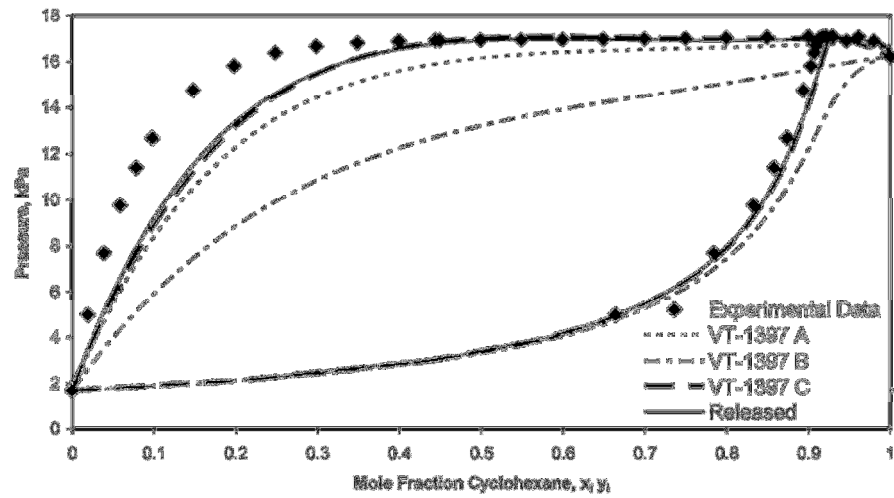


Figura 43. Diagrama de ELV para o sistema ciclohexano (1)/2-metoxi-etanol (2) à 303.15K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

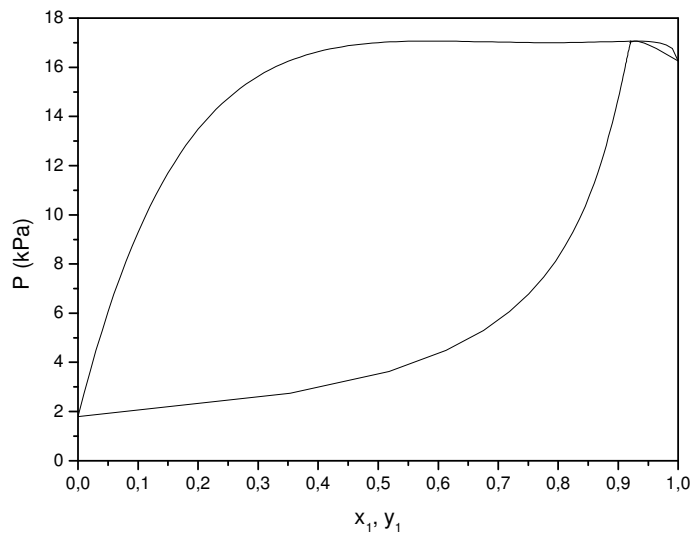


Figura 44. Diagrama de ELV do sistema ciclohexano (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 303.15K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

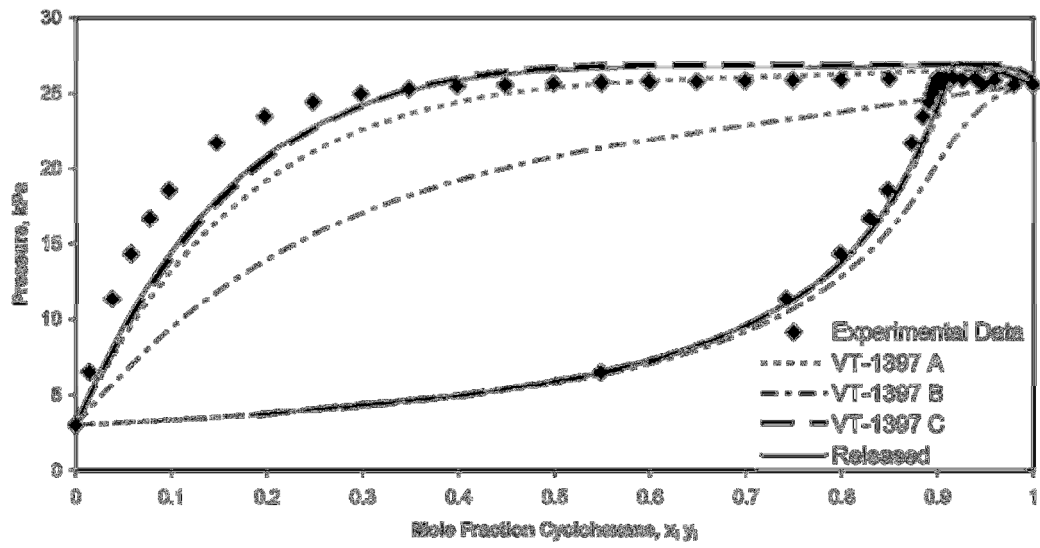


Figura 45. Diagrama de ELV para o sistema ciclohexano (1)/ 2-metoxi-etanol (2) à 313.15K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

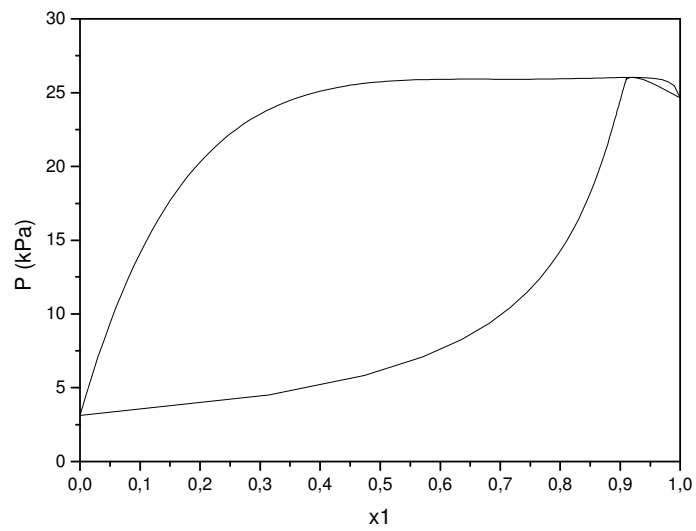


Figura 46. Diagrama de ELV do sistema ciclohexano (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 313.15K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

323.25

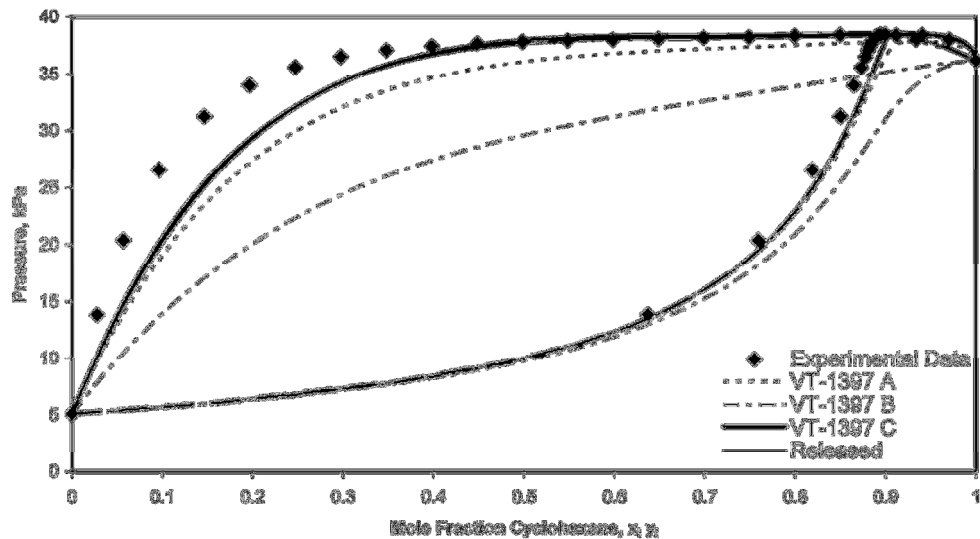


Figura 47. Diagrama de ELV para o sistema ciclohexano (1) / 2-metoxi-etanol (2) a 323.15K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

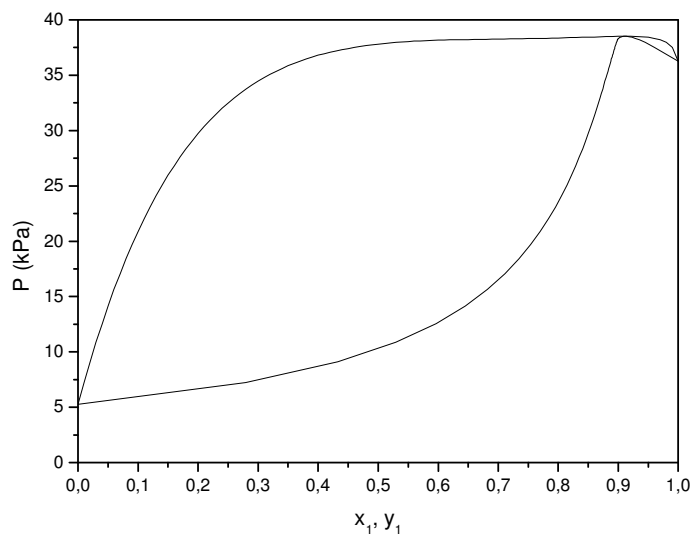


Figura 48. Diagrama de ELV do sistema ciclohexano (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 323.15K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

Sistema n-heptano(1)/metoxi-etanol(2):

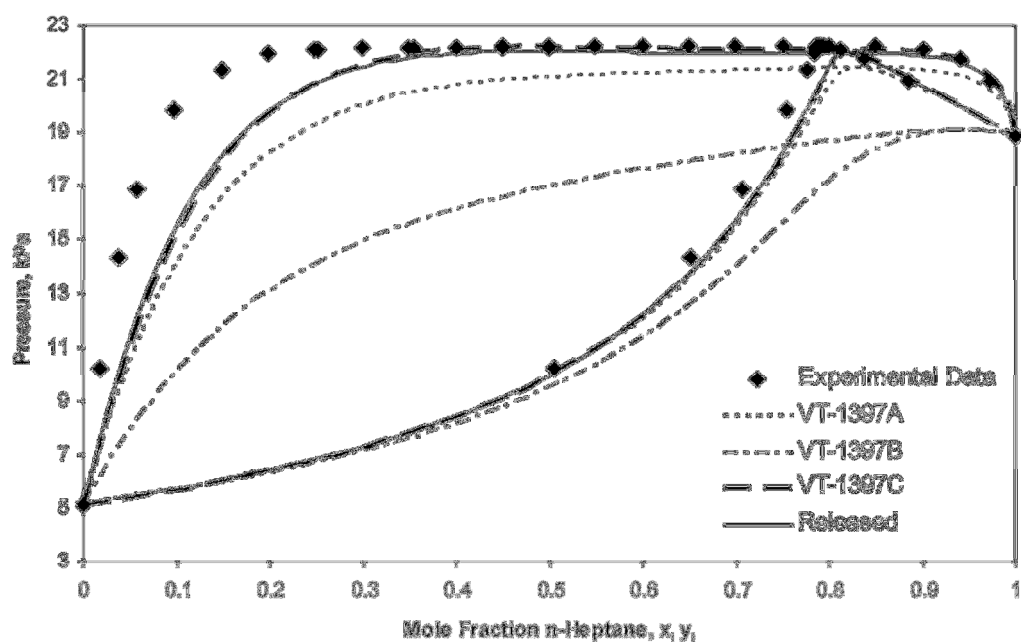


Figura 49. Diagrama de ELV para o sistema n-heptano (1)/ 2-metoxi-etanol (2) à 323.15K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

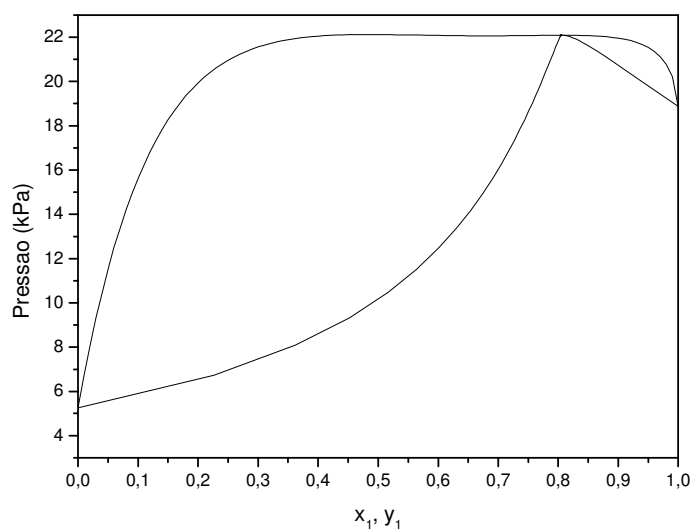


Figura 50. Diagrama de ELV do sistema n-heptano (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 323.15K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

Sistema metanol(1)/metoxi-etanol(2):

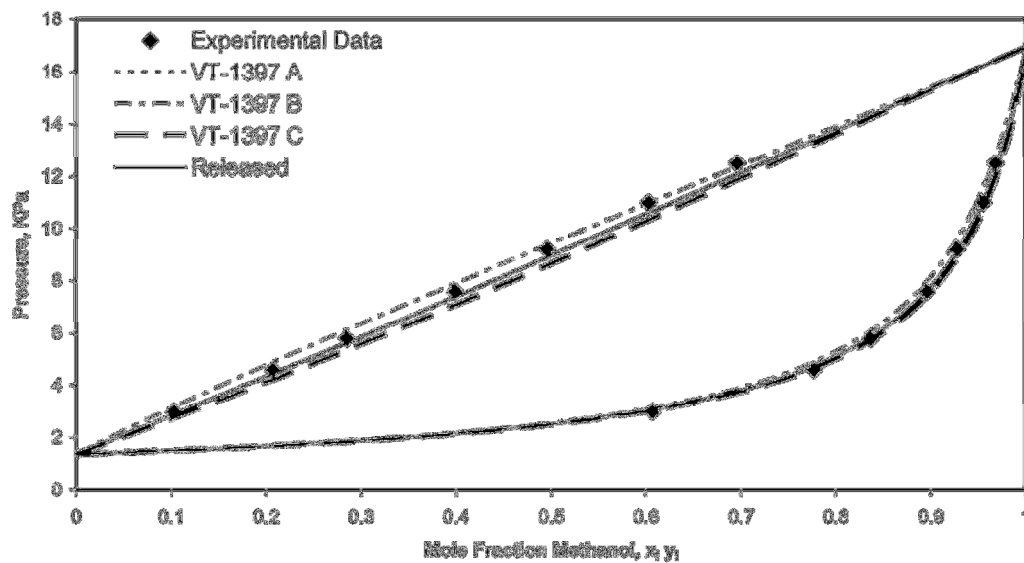


Figura 51. Diagrama de ELV para o sistema metanol (1) /2-metoxi-etanol (2) à 298.15K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

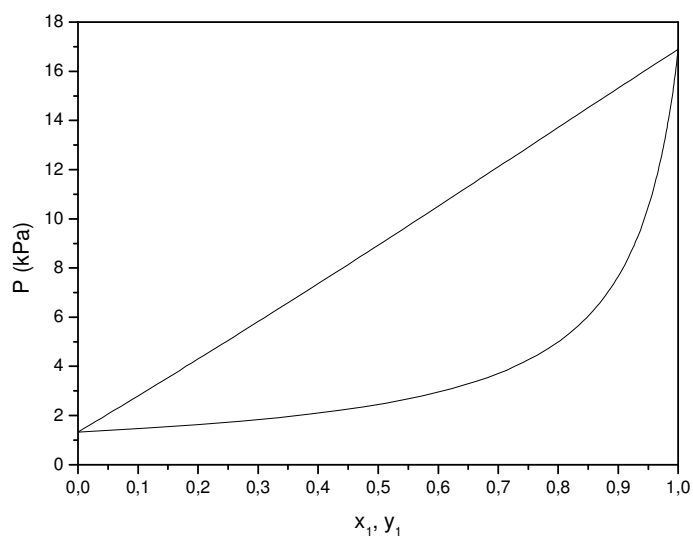


Figura 52. Diagrama de ELV do sistema metanol (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 298.15K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

Sistema acetato de metila (1)/metoxi-etanol(2):

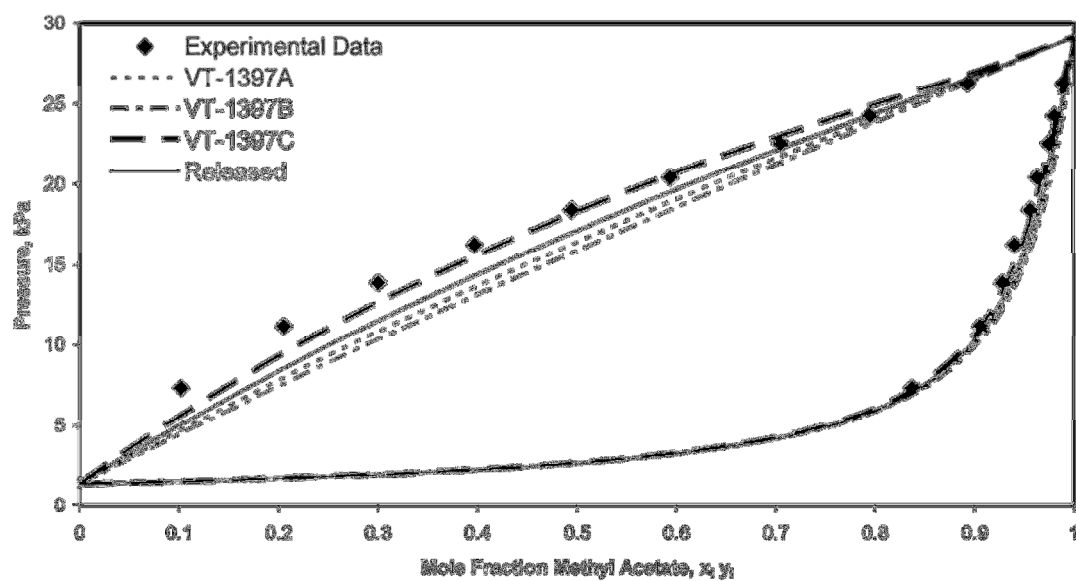


Figura 53. Diagrama de ELV para o sistema metil acetato (1)/ 2-metoxi-etanol (2) acetato a 298.15K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

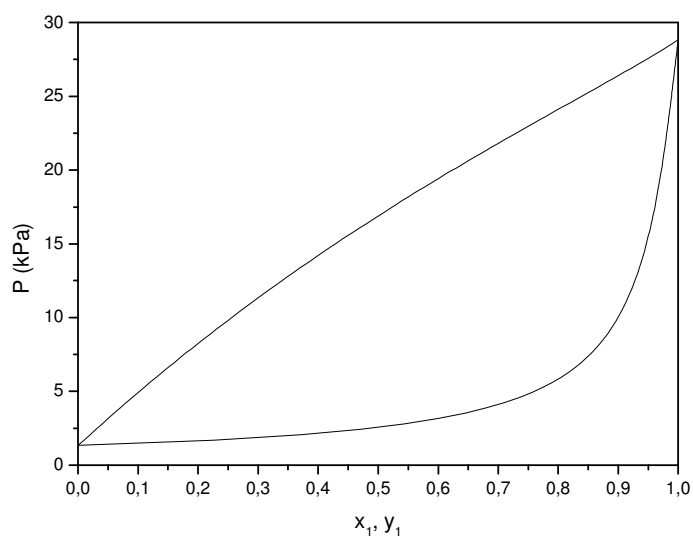


Figura 54. Diagrama de ELV do sistema metil acetato (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 298.15K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

Sistema éter diisopropílico (1)/metoxi-etanol(2):

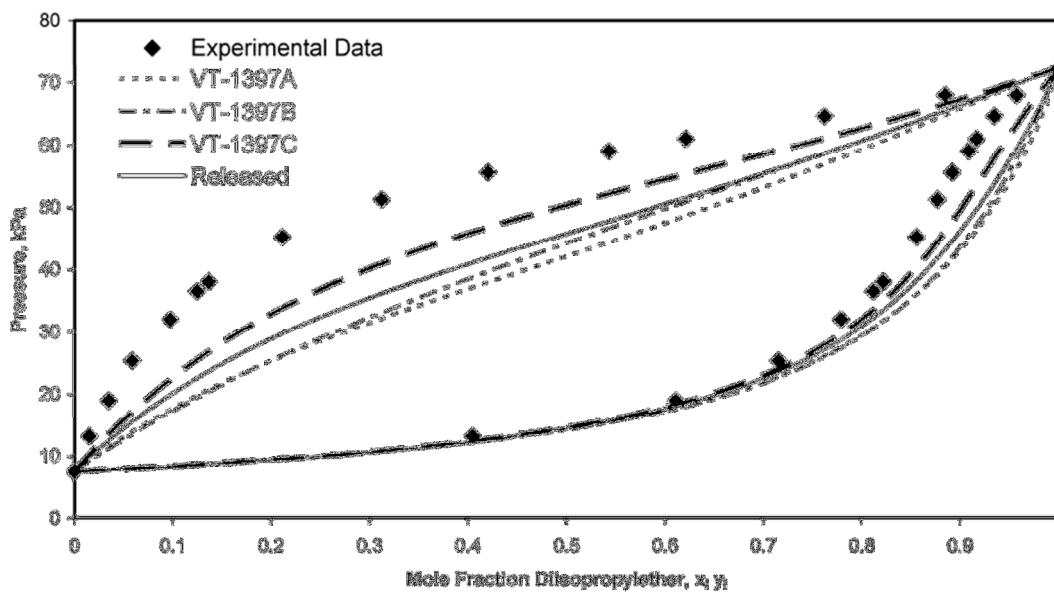


Figura 55. Diagrama de ELV para o sistema éter diisopropílico (1)/2-metoxi-etanol (2) à 331.02K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

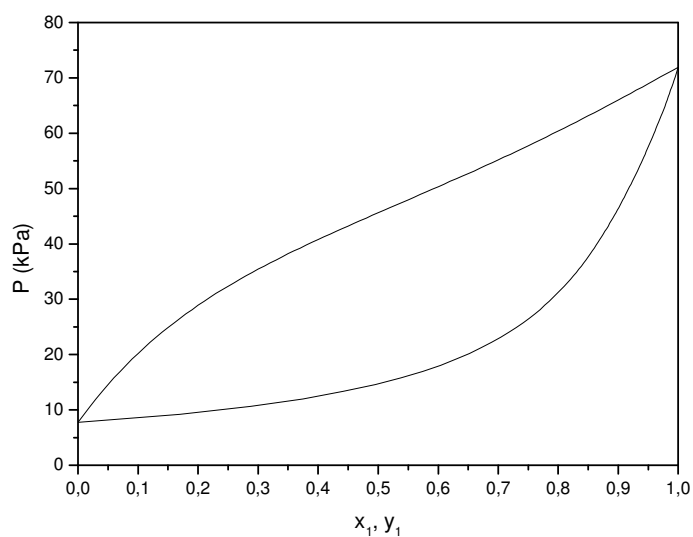


Figura 56. Diagrama de ELV do sistema éter diisopropílico (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 331.02K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

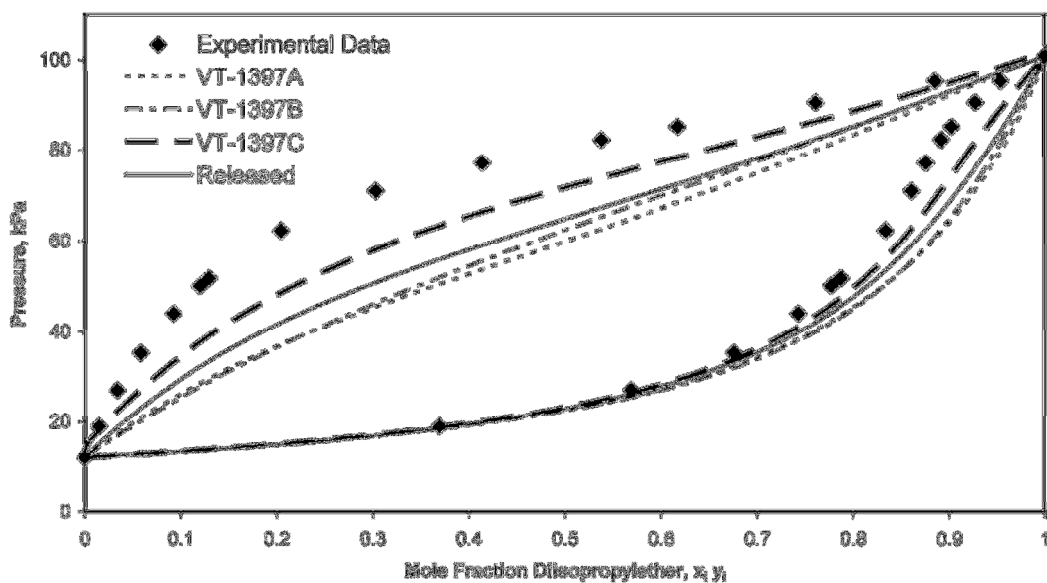


Figura 57. Diagrama de ELV para o sistema éter diisopropílico(1)/2-metoxi-etanol (2) à 341.01K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

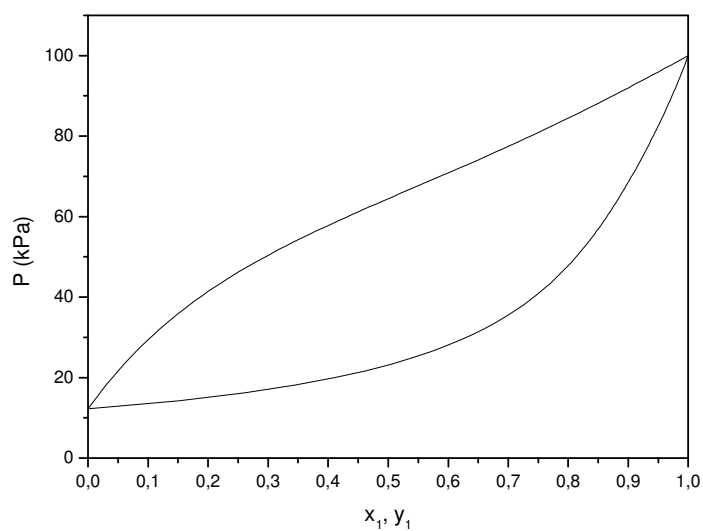


Figura 58. Diagrama de ELV do sistema éter diisopropílico (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 341.01K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

Sistema tricloroetileno (1)/metoxi-etanol(2):

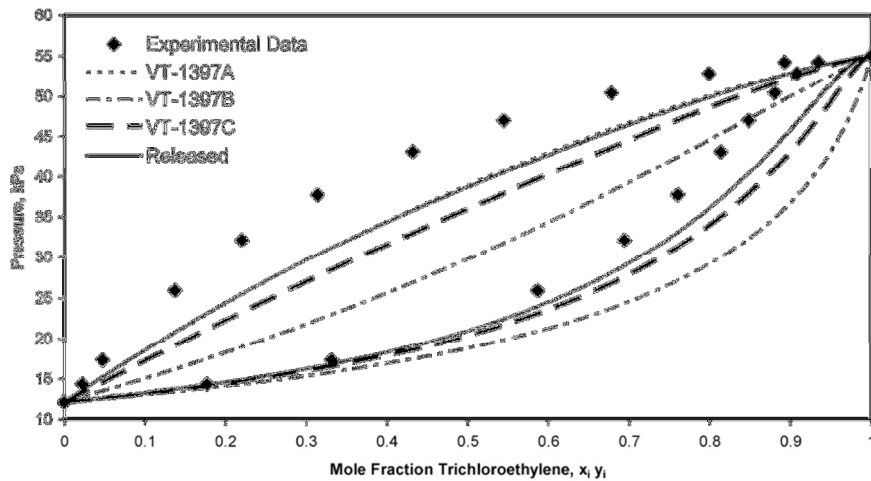


Figure 17. Pressure–composition data and COSMO–SAC–VT-2005 predictions for the 2-methoxy-ethanol/trichloroethylene system at 341.01 K.²⁷

Figura 59. Diagrama de ELV para o sistema tricloroetileno (1)/2-metoxi-etanol (2) à 341.01K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

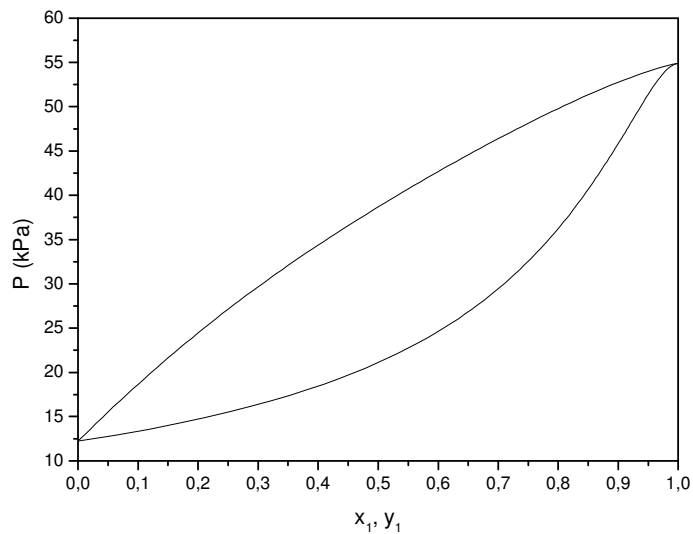


Figura 60. Diagrama de ELV do sistema tricloroetileno (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 341.01K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

357.98

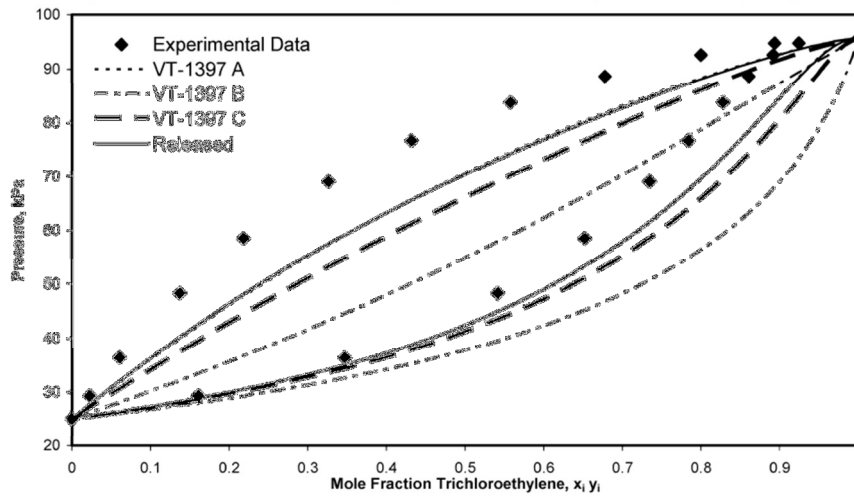


Figure 18. Pressure-composition data and COSMO-SAC-VT-2005 predictions for the 2-methoxy-ethanol/trichloroethylene system at 357.98 K.²⁷

Figura 61. Diagrama de ELV para o sistema tricloroetileno (1)/2-metoxi-etanol (2) a 357.98K apresentado na literatura (Mullins et al, 2006). —: Curva gerada pelo COSMO-SAC com o perfil do banco de dados. ◆: Dados experimentais.

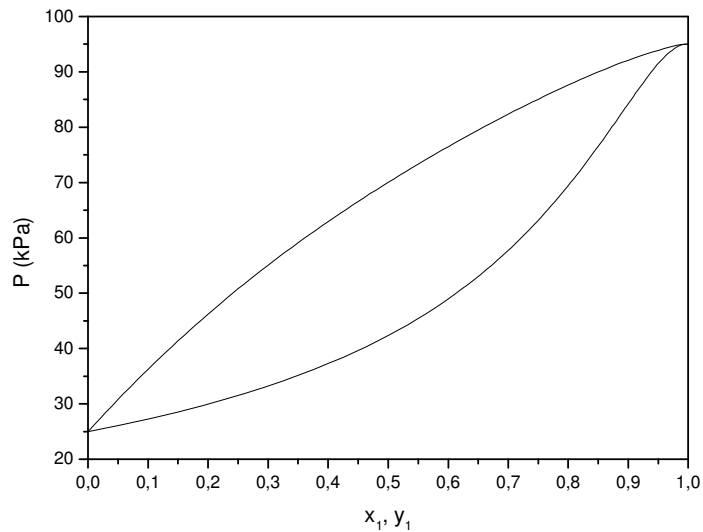


Figura 62. Diagrama de ELV do sistema tricloroetileno (1)/ 2-metoxi-etanol (2) a 357.98K gerado pelo COSMO-SAC implementado neste trabalho.

Anexo III – Medidas de densidade

Tabela 16. Dados da curva de calibração etanol-água a 298,15 K, densidade vs. fração molar.

x_{etanol}	ρ (g cm ⁻³)	Desvio padrão (g cm ⁻³)
0,00000	0,99727	2,5166E-05
0,04183	0,98059	9,8059E-01
0,10629	0,96344	3,5119E-05
0,10654	0,96024	3,5134E-05
0,14714	0,95004	1,9682E-04
0,19736	0,93125	1,4319E-03
0,25044	0,91674	5,7683E-04
0,31192	0,90404	3,4327E-04
0,38997	0,88287	8,1033E-04
0,45145	0,86890	1,7349E-04
0,51536	0,85524	1,6989E-03
0,61978	0,83711	1,3802E-03
0,70597	0,82385	4,3399E-03
0,74590	0,81733	3,5178E-05
0,77776	0,81206	1,0762E-03
0,90351	0,79622	1,5534E-03
1,00000	0,78540	1,3091E-04

Tabela 137. Dados experimentais para a densidade do sistema Etanol(1)+2-HDEAA(3) verso fração mássica.

w_{LI}	ρ (g cm ⁻³)	Desvio padrão (g cm ⁻³)
0,00000	0,78539	1,24E-03
0,069183	0,806567	4,11E-04
0,131018	0,828023	5,53E-04
0,192537	0,848193	2,73E-04
0,239597	0,864087	2,02E-03
0,286987	0,878727	1,58E-03
0,329901	0,89437	2,14E-03
0,390917	0,922633	1,22E-03
0,471583	0,957163	1,99E-03
1,00000	1,751	1,58E-05

Tabela 18. Dados experimentais para a densidade do sistema Água (2) + 2-HDEAA (3) verso fração mássica.

w_{LI}	ρ (g cm ⁻³)	Desvio padrão
0,00000	0,99727	2,55E-05
0,021583	1,00146	6,12E-06
0,084254	1,01501	7,18E-01
0,063102	1,01034	2,89E-05
0,060974	1,01058	1,00E-05
0,040471	1,00580	4,00E-05
0,223152	1,04478	2,11E-04
0,32664	1,06735	3,53E-04
0,441825	1,09188	2,72E-04
0,502027	1,10423	2,12E-04
0,552207	1,11408	2,30E-04
0,634445	1,12981	1,98E-04
1,00000	1,17510	1,58E-05

Anexo IV – Dados de volume de excesso**Tabela 149.** Volume de excesso do sistema etanol(1)+água(2) obtido dos dados experimentais (fração molar).

x_1	V^{Exc} (cm ³ mol ⁻¹)	x_1	V^{Exc} (cm ³ mol ⁻¹)	x_1	V^{Exc} (cm ³ mol ⁻¹)
0,0000	0,0001	0,2504	-0,8952	0,7060	-0,7631
0,0418	-0,1904	0,3119	-1,0948	0,7459	-0,6441
0,1063	-0,5768	0,3900	-1,0672	0,7778	-0,5258
0,1065	-0,5067	0,4515	-1,0464	0,7799	-0,6429
0,1471	-0,7179	0,5154	-0,9758	0,9035	-0,2159
0,1974	-0,7693	0,6198	-0,8855	1,0000	0,0000

Tabela 20. Volume de excesso sistema água(2)+2-HDEAA(3) obtido dos dados experimentais (fração molar)

x_3	V^{Exc} ($cm^3 mol^{-1}$)	x_3	V^{Exc} ($cm^3 mol^{-1}$)
0	0	0,050337	-0,41887
0,002405	-0,02173	0,079606	-0,59512
0,009953	-0,09736	0,099227	-0,68839
0,007306	-0,06972	0,118746	-0,76229
0,007045	-0,08034	0,159411	-0,8905
0,004588	-0,04912	1	0
0,030432	-0,2692	-	-

Tabela 15. Volume de excesso sistema água(2)+2-HDEAA(3) obtido dos dados experimentais (fração molar).

x_3	V^{Exc} ($cm^3 mol^{-1}$)	x_3	V^{Exc} ($cm^3 mol^{-1}$)
0	0	0,100924	-0,31061
0,020307	0,347029	0,120727	-0,46275
0,040352	0,019561	0,15182	-1,0834
0,062354	-0,16633	0,199292	-1,59942
0,080778	-0,30618	1	0

ANEXO V – Constantes de Antoine

Tabela 16. Constantes da Equação de Antoine utilizada para obtenção da pressão de vapor, em mmHg e °C.

Fórmula molecular	Substância	A	B	C	Referência
H ₂ O	Água	8,07131	1730,63	244,426	1
C ₂ H ₆ O	Etanol	7,68117	1332,64	199,2	2
C ₆ H ₁₄	N-hexano	6,8496	1170,875	224,317	2
C ₇ H ₁₆	N-heptano	6,8953	1263,909	216,432	2
CH ₄ O	Metanol	8,08097	1582,27	239,7	1
C ₄ H ₈ O ₂	Metilacetato	7.0613	1156,43	219,69	2
C ₆ H ₁₂	Ciclohexano	6,8053	1182,774	220,618	2
C ₆ H ₁₄ O	Éter diisopropílico	7.20537	1354.97	245.019	2
C ₂ HCl ₃	Tricloroetileno	7.19536	1419.51	242.056	2
C ₆ H ₆	Benzeno	7,0643	1296,93	229,916	2
C ₄ H ₈ O ₂	1,4 – Dioxano	7,00630	1288,500	211,010	2
C ₃ H ₇ O	Metilformamida	7,49425	1885	209,081	2
C ₂ H ₄ O ₂	Ácido Acético	7,4196	1555,120	224,650	2
C ₃ H ₈ O ₂	2-Metoxietanol	7,8498	1793,982	236,877	2

* Para os líquidos iônicos foram adotados os valores de -1000000, 0 e 1, para A, B e C respectivamente de forma que o valor de sua pressão de saturação seja insignificante. Quaisquer outros valores que resultem no valor insignificante poderiam ser utilizados.

1 Dortmund Data Bank Online. <http://www.ddbst.de/>

2 Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *Propertie of Gases and Liquids*. 5ª Edição. McGRAW-HILL.2001

Anexo VI – Coeficientes de atividade do sistema etanol(1) + água(2)

Tabela 17. Coeficientes de atividade calculados a partir dos dados experimentais.

x_1	γ_1	γ_2	x_1	γ_1	γ_2	x_1	γ_1	γ_2
0,9597	1,0089	2,2875	0,4699	1,2660	1,5073	0,0810	3,7252	0,9915
0,9046	1,0116	2,3211	0,5310	1,2031	1,5545	0,0870	3,5867	0,9991
0,6882	1,0765	1,8764	0,4290	1,3570	1,3861	0,1060	3,2834	1,0255
0,6106	1,1092	1,7583	0,4349	1,3549	1,3862	0,1154	3,1031	1,0451
0,5599	1,1690	1,6234	0,3064	1,6969	1,2104	0,1126	3,1502	1,0358
0,6931	1,0642	1,9027	0,2067	2,2231	1,1021	0,0732	3,9082	0,9814
0,6497	1,0975	1,7943	0,1947	2,3207	1,0843	0,0433	3,7192	1,0248
0,5135	1,2164	1,5371	0,0852	3,6050	1,0047	0,0248	3,7134	1,0348

Anexo VII – Predições de Equilíbrio Líquido-Vapor para sistemas etanol(1) + água(2) + líquido iônico(3)

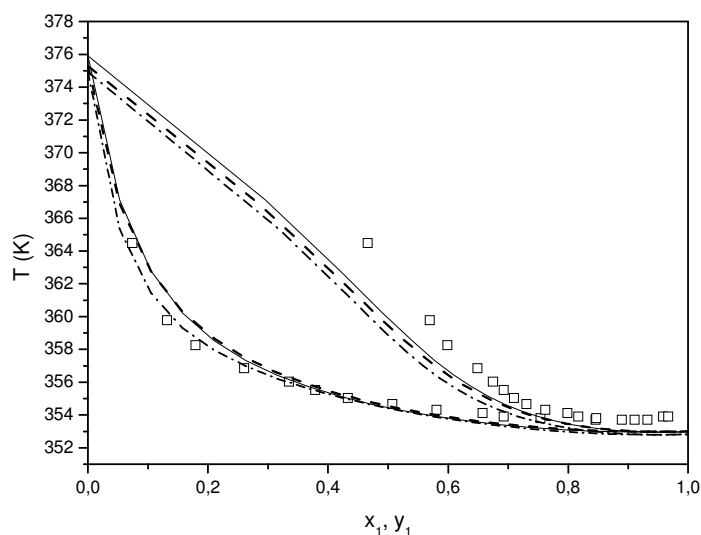


Figura 63. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimCl (3) com alimentação de 20% de BmimCl. x_1 : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; —: abordagem de soma dos perfis; - -: abordagem de moléculas; - : abordagem de íons separados.

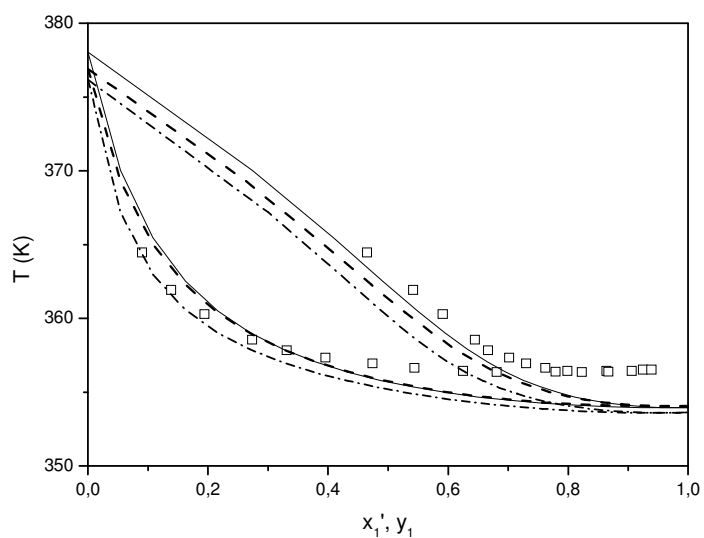


Figura 64. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimCl (3) com alimentação de 30% de BmimCl. x_1' : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; $-$: abordagem de soma dos perfis; $- \cdot -$: abordagem de molécula; $\cdot - \cdot$: abordagem de íons separados.

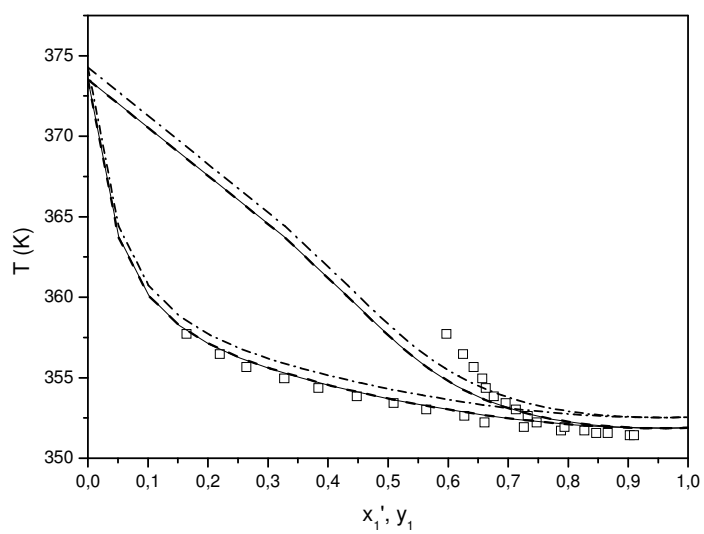


Figura 65. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimPF₆ (3) com alimentação de 10% de BmimPF₆. x_1' : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; $-$: abordagem de soma dos perfis; $- \cdot -$: abordagem de molécula; $\cdot - \cdot$: abordagem de íons separados.

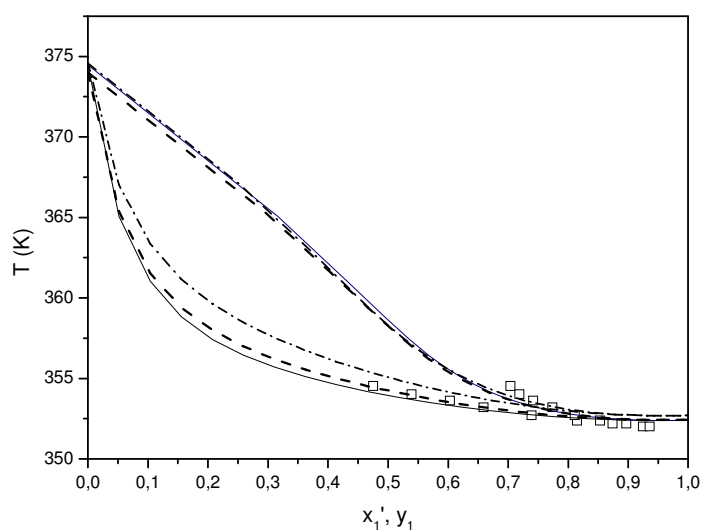


Figura 66. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimPF6 (3) com alimentação de 20% de BmimPF6. x_1' : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; $-$: abordagem de soma dos perfis; $-.$: abordagem de molécula; $..$: abordagem de íons separados.

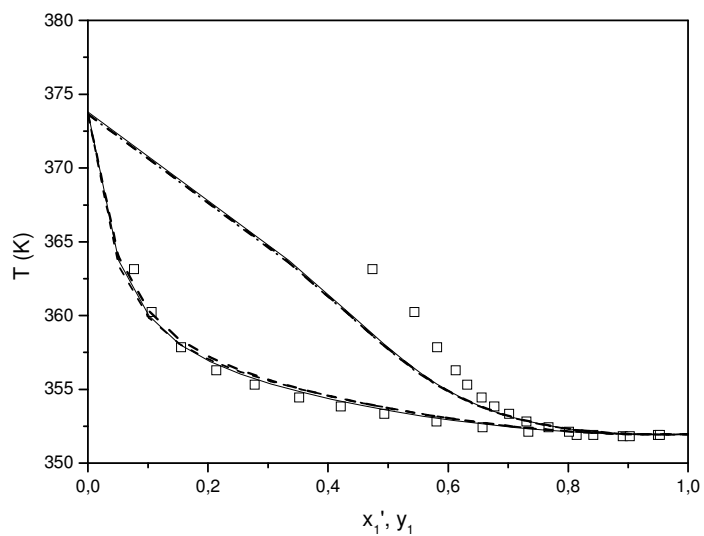


Figura 67. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimBr (3) com alimentação de 10% de BmimBr. x_1' : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; $-$: abordagem de soma dos perfis; $-.$: abordagem de molécula; $..$: abordagem de íons separados.

BmimBr 20%

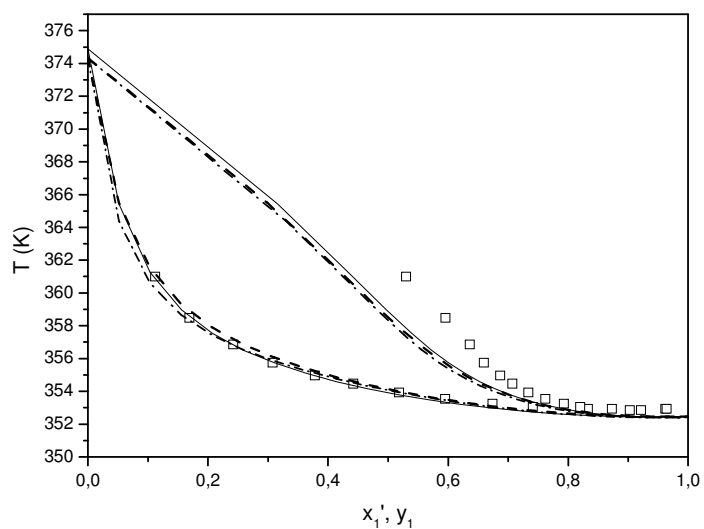


Figura 68. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + BmimBr (3) com alimentação de 20% de BmimBr. x_1' : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; —: abordagem de soma dos perfis; --: abordagem de molécula; - . : abordagem de íons separados.

MMimDMP 5%

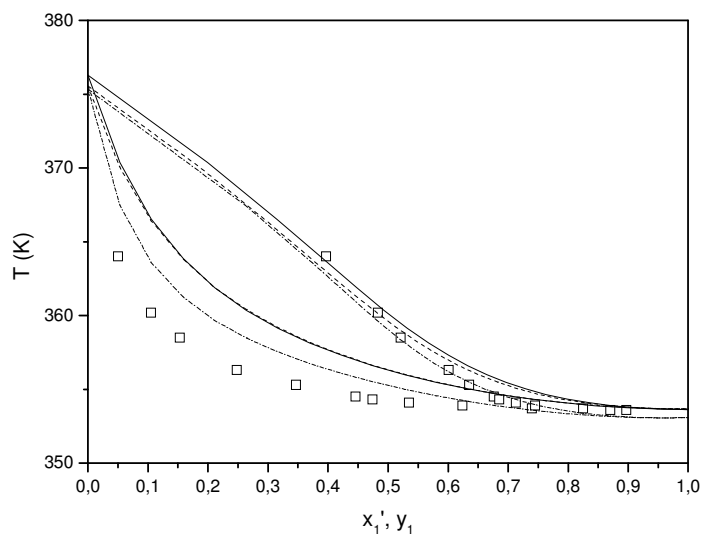


Figura 69. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + MMimDMP (3) com alimentação de 5% de MMimDMP. x_1' : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; —: abordagem de soma dos perfis; --: abordagem de molécula; - . : abordagem íons separados.

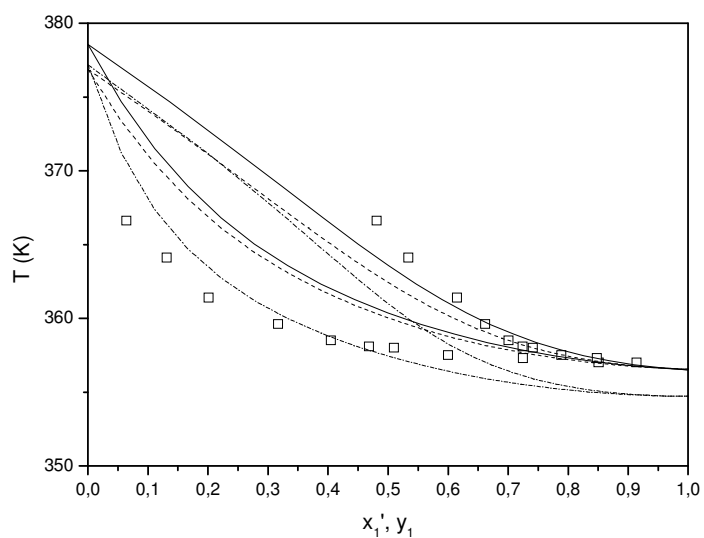


Figura 70. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + MMimDMP (3) com alimentação de 10% de MMimDMP. x_1' : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; —: abordagem de soma dos perfis; --: abordagem de molécula; -.-: abordagem íons.

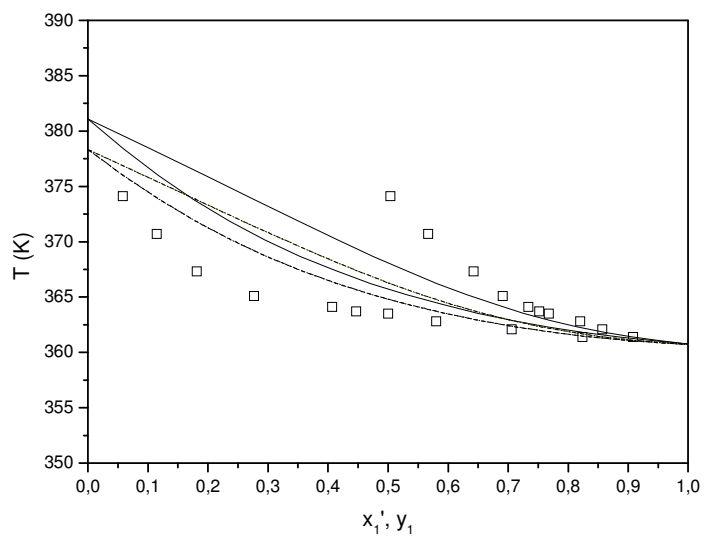


Figura 71. Diagrama para o sistema etanol (1) + água (2) + MMimDMP (3) com alimentação de 15% de MMimDMP. x_1' : fração molar de etanol isenta de líquido iônico. \square : dados experimentais; —: abordagem de soma dos perfis; --: abordagem de molécula; -.-: abordagem íons.