



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

TÚLIO BORGES ABI-HABIB DE OLIBEIRA

**LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS OBTIDOS DE
SUBPRODUTOS DE BIORREFINARIAS: CARACTERIZAÇÃO E
DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
LÍQUIDO COM N-BUTANOL E ÁGUA**

**“PROTIC IONIC LIQUIDS (PILs) OBTAINED FROM BIOREFINERY BY-PRODUCTS: CHARACTERIZATION
AND DETERMINATION OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM DATA WITH N-BUTANOL AND WATER”**

Campinas – SP

2020

TÚLIO BORGES ABI-HABIB DE OLIVEIRA

**LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS OBTIDOS DE SUBPRODUTOS DE BIORREFINARIAS:
CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
LÍQUIDO COM N-BUTANOL E ÁGUA**

“PROTIC IONIC LIQUIDS (PILs) OBTAINED FROM BIOREFINERY BY-PRODUCTS: CHARACTERIZATION
AND DETERMINATION OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM DATA WITH N-BUTANOL AND WATER”

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas, como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^a Mariana Conceição da Costa

Co-orientador: Prof. Dr. António Augusto Martins de Oliveira Soares Vicente

ESTE TRABALHO CORRESPONDE Á VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO TÚLIO BORGES ABI-HABIB DE
OLIVEIRA ORIENTADO PELA PROFA. DRA.
MARIANA CONCEIÇÃO DA COSTA.

Campinas – SP

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

OL4L Oliveira, Túlio Borges Abi-Habib de, 1992-
Líquidos iônicos próticos obtidos de subprodutos de biorrefinarias :
caracterização e determinação do equilíbrio líquido-líquido com o n-butanol e
água / Túlio Borges Abi-Habib de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Mariana Conceição da Costa.
Coorientador: Antônio Augusto Martins de Oliveira Soares Vicente.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

1. Butanol. 2. Líquido iônico. 3. Equilíbrio líquido-líquido. 4. Biocombustíveis.
I. Costa, Mariana Conceição da, 1977-. II. Vicente, Antônio Augusto Martins de
Oliveira Soares, 1971-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Protic ionic liquids obtained from biorefinery by-products :
characterization and determination of liquid-liquid equilibrium data with n-butanol and water

Palavras-chave em inglês:

Butanol

Ionic liquid

Liquid-liquid equilibrium

Biofuel

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Mariana Conceição da Costa [Orientador]

Rodrigo Corrêa Basso

IredeAngela Lucini Dalmolin

Data de defesa: 14-12-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-3238-5019>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6232102419945701>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de mestrado defendido por Túlio Borges Abi-Habib de Oliveira aprovado em 14 de dezembro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa – Presidente e Orientadora

FEQ/UNICAMP

Vídeo Conferência

Prof. Dr. Rodrigo Corrêa Basso

Universidade Federal de Alfenas - (UNIFAL-MG)

Vídeo Conferência

Profa. Dra. Irede Angela Lucini Dalmolin

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Vídeo Conferência

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese na Secretaria do programa da Unidade.

ACKNOWLEDGMENTS

In the midst of the global chaotic situation of the 2020th year, living in one of the most deviant moments of Brazilian politics since 1964, I would like to thank especially the Brazilian Scientific and Academic Societies that remain in the fight for the dissemination of knowledge and science in this country. Although those times have been tough, we better remember that the chaos always leads to a new order, and afterward, we will be prepared to deal with challenging moments and properly guide our nation.

Furthermore, I would like to thank God for protecting my owns, and to my family, Lúcio, Naiara, Jocasta, and Igor with all of my heart and soul, especially my mom and queen Frances for all the love, support and for being my fortress. It's all about you!

Studying and being part of the UNICAMP community was a magical experience that I just can say it is one of the best environments I have ever lived in. At this time, it was about expanding the mind in a blowing way, and I loved it. In part, it was possible because of my advisor Dra. Mariana Conceição da Costa, who has been always kind and supportive, so all my thanks to you. Moreover, I would like to thank Prof. Dr. Antonio Vicente for the attention, and all my friends from the Phase-Equilibrium Lab (LEF): Débora, Ludmila, Rafael, Filipe, Fernanda, and Julcelly for all help, polemic talks, and laughs. You are stars, so let's shine!

Unfortunately, time never comes back, but I'll keep all my love for each of you who made that journey incredible and softy. Therefore, I would like to thank my life partners for the great moments, in which I was truly happy. You all made everything easier: Paula, Larissa, Paty, Seforah, Nilza, Alexandra, Jorge, Lucas, Zé, Henrique, and Igor. I'm so grateful for having you all.

I could never forget to thank my second family in Barão Geraldo, the ones who made my daily life amazing, and my favorite housemates in life: Lord Pedro, Lady Ana, Lady Dai, Lady Lauane, Lady Gabis, and Lady Lívia. I could live with you forever; you all have my heart.

Finally, I want to thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES), the national funding agencies FAPESP, CNPq, FAEPEX/UNICAMP for their financial support, and the Extrae/FEA lab for the technical support, in addition to the professors, collaborators, colleagues, and friends of the Graduate Program in Chemical Engineering at the State University of Campinas that I had the opportunity to meet over these 2 years. It was an unspeakable pleasure.

RESUMO

Devido à preocupação com as questões ambientais cada vez mais evidentes, alternativas ecologicamente amigáveis vem sendo desenvolvidas com foco na busca por processos e produtos químicos menos agressivos, mais inovadores e sustentáveis. Nesse cenário, duas opções verdes, como os líquidos iônicos (LIs) e o biobutanol, estão atraindo interesse. O primeiro por ser um solvente mais ambientalmente correto que os solventes orgânicos comuns, projetável e mais fácil de ser recuperado e purificado, já o segundo por ser a próxima geração de combustível renovável superior ao etanol. No entanto, obstáculos desafiadores reduzem a viabilidade econômica do processo de produção do biobutanol. Visando um processo mais economicamente viável e sustentável, este estudo investigou líquidos iônicos Próticos (LIPs) baseados em subprodutos de biorrefinaria (ácido acético e ácido butírico) para recuperação de n-butanol. Para isso, usando o método de titulação de ponto de névoa, o equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternários compostos de água + n-butanol/acetona + LIP foram determinando experimentalmente e modelados em diferentes temperaturas (293,15 e 323,15) K. Dessa forma, foram determinados 12 sistemas ternários com 6 linhas de amarração para cada sistema além de 6 curvas binodais, e o modelo NRTL foi usado para descrever os dados experimentais. Os LIPs estudados foram o acetato de 2-hidroxietil amônio (HEAA), bis (2-hidroxietil) acetato de amônio (BHEAA), acetato de tris (2-hidroxietil) amônio (THEAA), butirato de 2-hidroxietil amônio (HEAB), bis (2-hidroxietil) amônio butirato (BHEAB), butirato de tris (2-hidroxietil) amônio (THEAB). Estes foram caracterizados quanto ao teor de água, densidade e viscosidade no intervalo de temperatura mencionado. No intervalo de temperatura de 293,15-323,15 K, o aumento da temperatura provocou a redução nos valores das propriedades termofísicas além da redução na região bifásica dos sistemas contidos por n-butanol. O aumento da cadeia catiônica foi responsável pelo aumento da densidade, redução da região bifásica dos sistemas compostos por acetona (HEAA>BHEAA>THEAA), e aumento da região bifásica para os sistemas compostos por n-butanol (THEAA>BHEAA>HEAA). Em relação aos ânions, o aumento da sua cadeia alquílica promoveu a redução da região de imiscibilidade (HEAB<BHEAB<THEAB<HEAA<BHEAA<THEAA). Os dados experimentais foram bem correlacionados com o modelo NRTL apresentando RMSD menor que 1,91%. Por apresentarem alta afinidade pela água, esses LIPs foram considerados inadequados como extratores de n-butanol da água. Os cátions de hidroxietilamônios se mostraram uma opção altamente hidrofílica, e os LIPs à base de butirato se apresentaram como a opção mais hidrofóbica entre os LIPs de subproduto ABE estudados.

ABSTRACT

Due to the concern with latent environmental issues, ecologically friendly alternatives have been developed focusing on the search for less aggressive, and more innovative and sustainable chemical products and processes. Regarding this, two green options, such as ionic liquids (ILs) and biobutanol are attracting widespread interest. The first, as more environmentally friendly solvent than ordinary organic solvents, projectable and easier to be recovered and purified, the second as the next generation of renewable fuel superior to ethanol. However, challenging obstacles reduce the economic viability of the biobutanol production process. Looking forward to a more economically feasible and sustainable process, this study investigated protic ionic liquids (PILs) based on biorefinery by-products (acetic acid and butyric acid) for the recovery of n-butanol. For that, using the mist point titration method, the liquid-liquid equilibrium (LLE) of ternary systems composed of water + n-butanol / acetone + LIP were determined experimentally and modelled at different temperatures (293.15 and 323.15) K. Thus, 12 ternary systems with 6 tie lines each system in addition to 6 binodal curves were determined, and the NRTL model was used to describe the experimental data. The studied PILs were 2-hydroxyethyl ammonium acetate (HEAA), bis (2-hydroxyethyl) ammonium acetate (BHEAA), tris (2-hydroxyethyl) ammonium acetate (THEAA), 2-hydroxyethyl ammonium butyrate (HEAB), bis (2-hydroxyethyl) ammonium butyrate (BHEAB), tris (2-hydroxyethyl) ammonium butyrate (THEAB). These were characterized in terms of water content, density and viscosity in the mentioned temperature range. In the temperature range of 293.15-323.15 K, the increase in temperature caused a reduction in the thermophysical property values in addition to a reduction in the biphasic region of the systems composed of n-butanol. The increase in the cationic chain was responsible for increasing density, reducing the biphasic region of systems composed of acetone (HEAA > BHEAA > THEAA), and increasing the biphasic region for systems composed of n-butanol (THEAA > BHEAA > HEAA). Regarding the anion, the increase in its alkyl chain promoted the reduction of the biphasic region (HEAB < BHEAB < THEAB < HEAA < BHEAA < THEAA). The experimental data were well correlated by the NRTL model with RMSD below than 1.91%. Once these PILs showed a high affinity for water, they were considered unsuitable as an extractor of n-butanol from water. Furthermore, 2-hydroxyethylammonium cations showed as high hydrophilic options, and the butyrate-based PILs presented themselves as the most hydrophobic option among the ABE by-products-based PILs in this study.

LISTA DE FIGURA

Figura 1: Esquema do estudo realizado neste trabalho.	19
Figura 2: Classificação dos líquidos iônicos	23
Figura 3: Fluxograma das etapas da fermentação ABE.	30
Figura 4: Esquema geral do processo de produção do n-butanol.....	36
Figura 5: Aparato experimental para síntese de LIPs.....	59
Figura 6: Esquema do aparato experimental utilizado para obtenção dos dados de ELL: 1) Banho termostático; 2) Agitador Magnético; 3) Reator encamisado; e 4) agulha para gotejamento.	63
Figura 7: Aplicação do método de ponto de névoa para construção da curva binodal usado neste trabalho.	64
Figura 8: Densidade experimental (ρ) dos LIPs em função da temperatura (K). Para LIPs de acetato (símbolos fechados) e de butirato (símbolos abertos).....	71
Figura 9: Viscosidade experimental (η) versus temperatura (K). Para LIPs de acetato (símbolos fechados) e de butirato (símbolos abertos).....	73
Figura 10: Curva binodal com linhas de amarração para os sistemas (A) Acetona + ÁGUA + HEAA em T=293,15 e 323,15 K; (B) Acetona + ÁGUA + BHEAA em T=293,15 e 323,15 K e (C) Acetona + ÁGUA + THEAA em T=293,15 e 323,15 K.....	77
Figura 11: Sobreposição das curvas binodais com as linhas de amarração obtidas neste trabalho para os sistemas: (A) Acetona + HEAA + água, (B) Acetona + BHEAA + água e (C) Acetona + THEAA + água, nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.	82
Figura 12: Coeficiente de distribuição da acetona para os sistemas contendo os LIPs de acetato (HEAA, BHEAA, THEAA) nas temperaturas de (293,15 e 323,15) K em função dos % LIPs na composição geral.	83
Figura 13: Diagramas ternários, para os sistemas Acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) em (A) T= 293,15 K e (B) 323,15 K.	84

Figura 14: Coeficiente de distribuição do n-butanol para os sistemas contendo os LIPs de acetato (HEAA, BHEAA, THEAA) nas temperaturas de (293,15 e 323,15) K em função dos % LIPs na composição geral.	86
Figura 15: Curva binodal com linhas de amarração para os sistemas (A) n- Butanol + ÁGUA + HEAA em T=293,15 e 323,15 K K; (B) n-Butanol + ÁGUA + BHEAA em T=293,15 e 323,15 K e (C) n-Butanol + ÁGUA + THEAA em T=293,15 e 323,15 K.	87
Figura 16: Sobreposição das curvas binodais com as linhas de amarração obtidas neste trabalho para os sistemas: (A) n-Butanol + HEAA + água, (B) n-Butanol + BHEAA + água e (C) n- Butanol + THEAA + água, nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.	92
Figura 17: Diagramas ternários obtido neste trabalho para o sistema n-butanol + água + LIP em 293,15 K. No qual para: (A) LIP = HEAA, BHEAA e THEAA e (B) LIP = HEAB, BHEAB e THEAB.	93
Figura 18: Gráfico ternário do sistema 1- butanol + água + LIPs em (293,15 e 323,15) K, sendo (A) LIPs de 2-hidroxietilamina (B) LIPs de bis(2-hidroxietil)amina e (C) LIPs de tris(2-hidroxietil)amina.	95
Figura 19: Linhas de amarração obtidas experimentalmente e pelo modelo NRTL para o sistemas do grupo 1A, contituido de Acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA), nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.	99
Figura 20: Linhas de amarração obtidas experimentalmente e pelo modelo NRTL para o sistemas do grupo 2A, contituido de n-Butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA), nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.	100
Figura A1 : Comparação das solubilidades mútuas entre 1-butanol e água no intervalo de temperatura de (293,15 – 343,15) K deste trabalho com a literatura.	122
Figura E1: Diagrama ternário para o sistema (A) n- Butanol + água+ HEAB; (B) n- Butanol + água+ BHEAB e (C) n- Butanol + água+T HEAB, em T=293,15 e 323,15 K.	138
Figura E2: Diagramas ternários obtido neste trabalho para o sistema n-butanol + água + LIP em 323,15 K. No qual para: (A) LIP = HEAA, BHEAA e THEAA e (B) LIP = HEAB, BHEAB e THEAB.	138

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Estruturas químicas, propriedades e principais aplicações de n-butanol, 2-butanol, terc-butanol e iso-butanol (Fonte: Adaptado de Roberto e Gonçalves, 2017).....	27
Tabela 2: Comparação da propriedade física dos combustíveis gasolina, butanol, etanol e metanol (Adaptado de Bharathiraja et al., 2017).....	32
Tabela 4: Reagentes usados no estudo, seus fornecedores, massas molares e respectivas purezas.	58
Tabela 5: Líquidos iônicos práticos sintetizados, nome e abreviações.	60
Tabela 6: Lista dos sistemas que foram estudados para execução desse projeto.	61
Tabela 7: Composição dos sistemas para o método de ponto de névoa.....	63
Tabela 8: Valores experimentais de densidade (ρ), viscosidade (η) neste trabalho e na literatura.	70
Tabela 9: Diferença de pKa entre o ácido e base dos LIPs.	75
Tabela 10: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema Acetona (1) + água (2) + HEAA (3) em T = 293,15 e 323,15 K. .	78
Tabela 11: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema Acetona (1) + água (2) + BHEAA (3) em T = 293,15 e 323,15 K.	79
Tabela 12: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema Acetona (1) + água (2) + THEAA (3) em T = 293,15 e 323,15 K.	80
Tabela 13: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema água (1) + HEAA (2) + n- Butanol (3) em T = 293,15 e 323,15 K.	88

Tabela 14: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema água (1) + BHEAA (2) + n- Butanol (3) em T = 293,15 e 323,15 K.	89
Tabela 15: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema água (1) + THEAA (2) + n- Butanol (3) em T = 293,15 e 323,15 K.	90
Tabela 16: Parâmetros binários de interação da equação NRTL e desempenho de correlação para o sistema acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) nas temperaturas de (293.15 e 323,15) K.	97
Tabela 17: Parâmetros binários de interação da equação NRTL e desempenho de correlação para o sistema n-butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) nas temperaturas de (293.15 e 323,15) K.	97
Tabela A 1: Solubidade mútua entre n-butanol e água, valores apresentados na literatura e produzidos neste trabalho.	121
Tabela B1: Conteúdo de água em %m/m (% H ₂ O) e dados de densidade experimental (ρ) de LIs baseados em acetato (HEAA, BHEAA e THEAA) de 293,15 K a 323,15 K.	123
Tabela B2: Conteúdo de água em %m/m (% H ₂ O) e dados de densidade experimental (ρ) de LIs baseados em butirato (HEAB, BHEAB e THEAB) de 293,15 K a 323,15 K.	123
Tabela B3: Coeficientes B ₀ and B ₁ da Equação 1 (densidade).	124
Tabela B4: Conteúdo de água em %m/m (% H ₂ O) e dados de viscosidade experimental (η) de LIs à base de acetato (HEAA, BHEAA e THEAA) de 303,15 K a 323,15 K.	124
Tabela B5: Conteúdo de água em %m/m (% H ₂ O) e dados de viscosidade experimental (η) de LIs à base de butirato (HEAB, BHEAB e THEAB) de 303,15 K a 323,15 K.	125
Tabela B6: Coeficientes C ₀ , C ₁ , C ₂ e C ₃ da Equação 2 (viscosidade).	125
Tabela C1: Ajuste dos parâmetros de Merchuk (equações 2.3 a 2.6) das curvas binodais compostas pelos sistemas estudados em diferentes temperaturas (293,15 e 323,15) K.	126
Tabela C 2: Dados de binodal para o sistema Acetona (1) + LIP (2) + Água (3) a 293,15 K. ...	127

Tabela C3: Dados de binodal para o sistema Acetona (1) + LIP (2) + Água (3) a 323,15 K.	128
Tabela C4: Dados de binodal para o sistema Butanol (1) + LIP (2) + Água (3) a 293,15 K.....	129
Tabela C5: Dados de binodal para o sistema Butanol (1) + LIP (2) + Água (3) a 323,15 K.....	131
Tabela C6: Dados de binodal para o sistema Butanol (1) + LIP (2) + Água (3) a 293,15 K.....	132
Tabela C7: Dados de binodal para o sistema Butanol (1) + LIP (2) + Água (3) a 323,15 K.....	134
Tabela D1: Composição das fases de topo e fundo, obtidas experimentalmente e estimados pelo modelo NRTL para o sistema Acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) em T= 293,15 e 323,15 K.	136
Tabela D2: Composição das fases de topo e fundo, obtidas experimentalmente e estimados pelo modelo NRTL para o sistema n-Butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) em T= 293,15 e 323,15 K.	137

NOMENCLATURA

(%H₂O) - Quantidade de água	NRTL - <i>Non random two-liquid</i>
ABE - Acetona-Butanol-Etanol	P - Pressão
CLA - Comprimento da linha de amarração	RMSD - Desvios quadráticos médios
ELL - Equilíbrio líquido-líquido	S - Solução
FO - Função Objetivo	S_{ij} - Seletividade da espécie i em relação a j
G - Energia de Gibbs	T - Temperatura
G^E - Energia de Gibbs em excesso	γ - Coeficiente de atividade
ILA - Inclinação da linha de amarração	η - Viscosidade
K_i - Coeficiente de distribuição da espécie i	μ_i - Potencial químico
LIs - Líquidos Iônicos	ρ - Densidade
LIP - Líquido Iônico Prótico	

Sumário:

1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	16
2.	OBJETIVOS	20
2.1.	Objetivos Gerais.....	20
2.2.	Objetivos Específicos	20
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1.	LÍQUIDOS IÔNICOS	21
3.1.1.	História e Importância dos Líquidos iônicos.....	21
3.1.2.	Classificação dos Líquidos iônicos	22
3.1.3.	Líquidos iônicos Apróticos	23
3.1.4.	Líquidos iônicos Próticos	24
3.1.5.	Aplicações gerais dos Líquidos iônicos.....	24
3.2.	n-BUTANOL.....	26
3.2.1.	n-Butanol e sua Obtenção	28
3.2.2.	Aplicações, Vantagens e Mercado do n-butanol.....	31
3.2.3.	Produção do butanol em biorrefinarias e desafios	35
3.2.4.	Extração Líquido-Líquido do Butanol usando IIs	40
4.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	47
4.1.	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL)	47
4.2.	Fundamentação teórica para determinação do ELL	50
4.2.1.	Critério geral do equilíbrio de fases	50
4.2.2.	Critério geral do equilíbrio de fases para substância pura.....	51
4.2.3.	Critério geral do equilíbrio de fases para misturas	52
4.2.4.	Modelagem termodinâmica para dados de ELL a baixas e moderadas pressões...53	

4.2.5.	Funções de Gibbs de excesso e coeficiente de atividade	54
4.2.6.	Modelos para o cálculo do coeficiente de atividade.....	55
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
5.1.	Reagentes	58
5.2.	Síntese dos LIPs.....	58
5.3.	Sistemas estudados	60
5.4.	Caracterização dos Líquidos iônicos Próticos.....	61
5.4.1.	Quantidade de água	61
5.4.2.	Determinação da densidade.....	61
5.4.3.	Determinação da viscosidade.....	62
5.5.	Equilíbrio Líquido-Líquido.....	62
5.5.1.	Obtenção das curvas binodais.....	62
5.5.2.	Obtenção das linhas de amarração	64
5.5.3.	Estimativa dos parâmetros.....	66
6.	RESULTADOS e DISCUSSÃO	68
6.1.	Propriedades termofísicas dos lips.....	69
6.1.1.	Densidade	70
6.1.2.	Viscosidade	73
6.2.	Sistemas ternários bifásicos	76
6.2.1.	Grupo 1A: Acetona + água+ LIP (HEAA, BHEAA ou THEAA)	76
6.2.1.1.	Influência da temperatura na região bifásica dos sistemas ternários (1A) e na inclinação das linhas de amarração.....	81
6.2.1.2.	Influência da cadeia catiônica na região bifásica dos sistemas ternários (1A).	84
6.2.2.	Grupo 2A: N- BUTANOL + água + LIP (HEAA, BHEAA ou THEAA)	86
6.2.2.1.	Influência da temperatura na região bifásica dos sistemas ternários 2 (A e B).....	91

6.2.2.2.	Influência da cadeia catiônica na variação da região bifásica dos sistemas ternários do grupo 2 (A e B) com n-butanol	93
6.2.2.3.	Influência da cadeia aniônica na variação da região bifásica dos sistemas ternários do grupo 2 (A e B) com n-butanol	94
6.3.	MODELAGEM TERMODINÂMICA DOS SISTEMAS TERNÁRIOS	96
7.	CONCLUSÃO.....	101
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	103
	APÊNDICE A – Validação da metodologia	121
	APÊNDICE B – Dados experimentais da caracterização dos LIPs	123
	APÊNDICE C – Ajuste dos parâmetros de Merchuk e dados experimentais das curvas binodais	126
	APÊNDICE D – Dados da Modelagem Termodinâmica.....	136
	APÊNDICE E – Discussão dos sistemas ternários.....	138

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Durante séculos o desenvolvimento da sociedade urbana e industrial se deu de forma desordenada e não sustentável. Este processo de desenvolvimento não planejado resultou em desafios que tem despertado a preocupação mundial (MAXIMILLIAN et al., 2019). Nesse contexto, duas situações requerem atenção especial, as preocupações ambientais e a crise energética.

A primeira delas está relacionada com as questões ambientais e o estabelecimento de novas regulamentações para as mesmas. Nesse cenário é importante destacar que a degradação ambiental está diretamente relacionada ao surgimento de ameaças contra manutenção da vida no nosso planeta, tais como o desencadeamento de pandemias como a provocada pelo vírus COVID-19 neste ano de 2020 (DOBSON et al., 2020). Como consequência, esta questão tem direcionado a atenção da comunidade científica para o desenvolvimento de novos processos baseados em tecnologias ambientalmente amigáveis, resultando na busca por produtos e processos químicos menos agressivos, mais inovadores e sustentáveis (JAVED et al., 2018; PEREIRO et al., 2012).

A segunda situação é causada não só pelo aumento da demanda por energia como também pela rápida diminuição do suprimento de combustíveis fósseis, sendo ainda intensificada pelo consequente aumento do preço do petróleo bruto resultante desta situação (ABBASZAADEH et al., 2012; LIU; WANG; ZHANG, 2013). Somando-se a isto, o aumento da exploração de recursos de petróleo bruto com a finalidade de suplementar a crescente demanda de químicos orgânicos e de energia resultou na deterioração do ambiente e acelerou o aquecimento global (ANIYA; DE; SATYAVATHI, 2016).

É importante enfatizar que a sociedade ainda é extremamente dependente dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), tanto que mais de 80% da energia e 90% dos químicos orgânicos no mundo são derivados dos mesmos. E esses números estão crescendo rapidamente devido ao aumento acelerado da população mundial (FERNANDO et al., 2006; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011). O cenário de políticas atuais mostrou que, sem quaisquer mudanças adicionais, a demanda de energia aumentará 1,3% a cada ano até 2040. Embora isso esteja bem abaixo do notável crescimento de 2,3% visto em 2018, resultaria em um crescimento ascendente marcante no setor de energia, bem como tensões crescentes em quase todos os aspectos da segurança energética (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019).

Percebe-se então a necessidade urgente do desenvolvimento de energias renováveis e favoráveis ao meio ambiente para substituir não só os combustíveis fósseis, como também os químicos orgânicos provenientes do petróleo bruto. Posto isto, dentre as alternativas ambientalmente amigáveis, destacam-se o biobutanol e os líquidos iônicos. O primeiro se refere ao produto de uma tecnologia promissora de produção de bioenergia com potencial energético equiparável ao da gasolina e superior ao etanol, já o segundo, surgiu como alternativa aos solventes orgânicos e vem ganhando espaço devido às suas propriedades únicas, o que leva ao seu uso em diversos setores.

O biobutanol é um álcool primário de 4 carbonos incolor e inflamável, produzido tradicionalmente por um dos primeiros processos de fermentação industrial em grande escala desenvolvidos, a fermentação ABE (MASCAL, 2012). Até por volta do ano de 2005, o n-butanol era apenas um precursor químico a granel para a produção de ésteres, éteres, acetatos e plastificantes, além de ser utilizado como solvente. No entanto, estudos recentes mostraram que o n-butanol pode ser usado também como combustível líquido e renovável. Dessa forma, nos últimos anos este composto vem chamando a atenção dos pesquisadores como um biocombustível superior e alternativo ao bioetanol (DÜRRE, 2007; MASCAL, 2012; NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015).

Contudo, apesar de promissor, a produção do n-butanol em larga escala, que tem como produtos finais o ácido butírico, ácido acético, acetona, n-butanol, etanol, CO₂ e H₂, apresenta obstáculos que reduzem a viabilidade econômica do processo. Dentre os desafios pode-se citar a necessidade de utilização de substratos baratos e amplamente disponível, a baixa eficiência do processo fermentativo, característica da fermentação butanólica e aos altos gastos de purificação do n-butanol (GARCÍA et al., 2011; XUE et al., 2013). Na tentativa de aumentar a produtividade e reduzir os gastos energéticos, métodos de separação alternativos têm sido considerados para a recuperação do baixo teor de butanol resultante da fermentação (GARCÍA et al., 2011; XUE et al., 2013). No entanto, mesmo com todos os esforços para reduzir o consumo energético, o custo para a purificação do butanol, que envolve a formação de um azeótropo na etapa final, ainda é muito alto (GARCÍA et al., 2011; KARIMI et al., 2015; MARIANO; FILHO, 2012; XUE et al., 2013).

Nas últimas décadas, os líquidos iônicos vêm se tornando foco de intensas pesquisas no mundo acadêmico por serem considerados produtos químicos verdes e por terem inúmeras aplicações (JAVED et al., 2018). Estes compostos são usados para descrever uma extensa classe de sais semi-

orgânicos de baixo ponto de fusão em que são líquidos (LEI et al., 2017). A principal característica responsável pelo crescimento da popularidade do LI é sua volatilidade quase nula, além disso, apresentam também propriedades como boa condutividade, estabilidade térmica e oxidativa, e o controle dessas propriedades através das inúmeras possibilidades de combinação dos íons constituintes destes sais (BAKER et al., 2005). Estas características marcantes oferecem vantagens como facilidade de recuperação e purificação, o que favorece o seu uso em diversas reações e ciclos de extração, fazendo com que os líquidos iônicos sejam reconhecidos como mais ecologicamente amigáveis (REBELO et al., 2005)

Dentre a abundância de classes de líquidos iônicos que existem, é possível citar dois grupos principais, i) líquidos iônicos apróticos (LIA), que são formados a partir da adição de prótons na forma (R^+) (MACFARLANE; SEDDON, 2007) e ii) líquidos iônicos próticos (LIP), que são formados diretamente através da transferência de prótons (H^+) de um ácido Brønsted para uma base. Este último tipo está em equilíbrio com as duas espécies neutras pelos quais foram sintetizados (MIRJAFARI et al., 2013). A presença de um próton disponível responsável pela ligação do hidrogênio torna os LIPs diferentes de outros LIs. Vale destacar que os LIPs apresentam a vantagem de serem mais baratos e de fácil preparação, pois sua síntese não envolve a formação de subprodutos (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010).

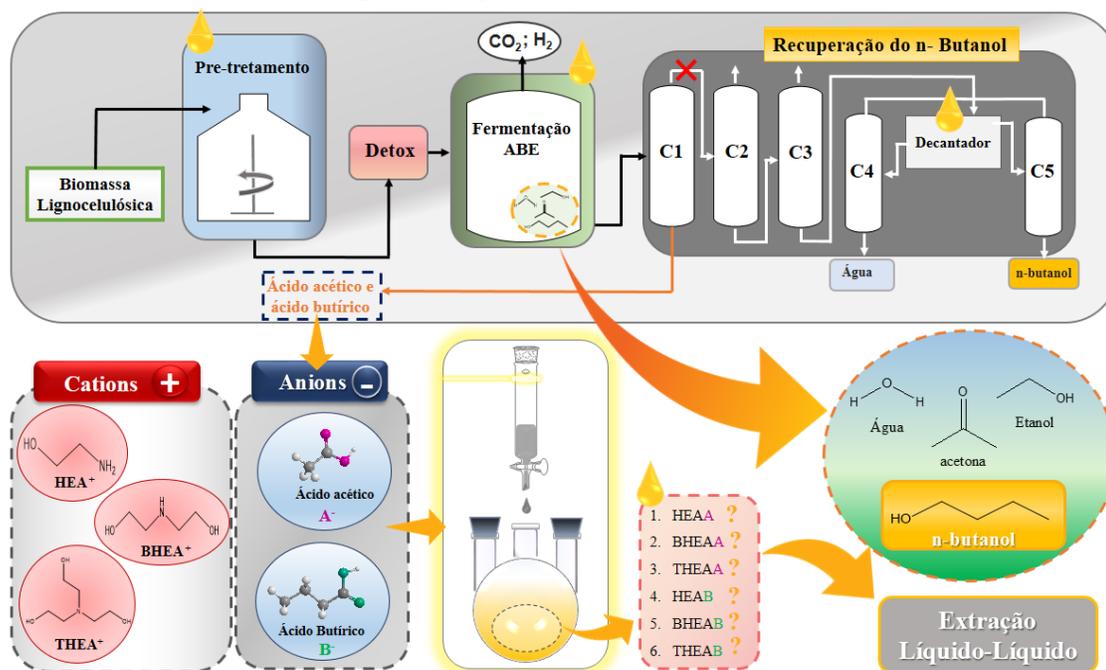
Tendo em vista os desafios mencionados, e sabendo-se que o setor de combustíveis de transporte representa grande parcela do consumo mundial de energia, este trabalho visa contribuir com estudos relacionados ao processo de produção do biocombustível que tem se mostrado promissor como combustível do futuro e que, portanto, apresentará maior contribuição na resolutiva dos desafios relacionados à crise energética.

Como mencionado, atualmente, o maior obstáculo relacionado à produção do biobutanol em larga escala via fermentação ABE está na sua menor viabilidade econômica em comparação com a rota petroquímica. De forma a contornar este problema e com o intuito de contribuir com o desenvolvimento de novas alternativas na redução dos gastos energéticos associados ao processo de purificação do n-butanol, sugere-se neste trabalho o estudo da utilização de líquidos iônicos próticos (LIPs) como agentes de separação no processo de purificação do butanol *in situ* via equilíbrio líquido-líquido como apresentado no esquema da Figura 1.

Para tanto se faz necessário conhecer o comportamento termodinâmico destes sistemas. Sendo assim este trabalho contempla a determinação de dados experimentais e a realização da modelagem

termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido (ELL) dos sistemas formados por: 1) Acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA ou THEAA +); 2) n-butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA ou THEAA) e; 3) n-butanol + água + LIP (HEAB, BHEAB ou THEAB), em diferentes temperaturas (293,15 e 323,15) K utilizando o método de ponto de névoa. Os LIPs foram escolhidos por serem mais baratos em relação aos LIAs, além de não envolverem a formação de subprodutos. Estes LIs foram produzidos a partir dos ácidos butírico e acético, subprodutos do processo ABE, com as bases 2-hidroxietilamina, bis(2-hidroxietil)amina e tris(2-hidroxietil)amina. As bases foram escolhidas pensando no pré-tratamento da biomassa, uma vez que existem registros na literatura de LIPs sintetizados a partir destas bases como sendo solventes promissores na dissolução da lignina (DIAS et al., 2020a; DIAS; SOSA; COSTA, 2019; ROCHA et al., 2017). Por fim, com a finalidade de auxiliar o entendimento desta nova classe de compostos (LIPs), foram determinadas as suas propriedades físico-químicas como a densidade e viscosidade no mesmo intervalo de temperatura de (293,15 a 323,15 K).

Figura 1: Esquema do estudo realizado neste trabalho.



2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desse trabalho é determinar dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternários compostos por n-butanol/acetona + água + LIPs com a finalidade de avaliar a possibilidade de utilização desses LIPs no processo de purificação do n-butanol (através da extração líquido-líquido).

Para isso, os seguintes objetivos específicos foram cumpridos:

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- 1-** Sintetizar os LIPs acetato de 2-hidroxietil amônio (HEAA), bis (2-hidroxietil) acetato de amônio (BHEAA), acetato de tris (2-hidroxietil) amônio (THEAA), butirato de 2-hidroxietil amônio (HEAB), bis (2-hidroxietil) amônio butirato (BHEAB), butirato de tris (2-hidroxietil) amônio (THEAB).
- 2-** Determinar o teor de água presente (% m/m), a densidade e viscosidade dos LIPs;
- 3-** Determinar dados de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) de 12 sistemas ternários com 6 *tie-lines* cada e 6 curvas binodais para os sistemas formados por água + n-butanol/acetona + LIP (HEAA, BHEAA, THEAA, HEAB, BHEB e THEAB) a 293,15 K e 323,15 K;
- 4-** Fazer a modelagem termodinâmica dos dados ELL usando o modelo NRTL.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LÍQUIDOS IÔNICOS

3.1.1. HISTÓRIA E IMPORTÂNCIA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LIs), também denominados como *Room Temperature Ionic Liquids* (RTILs), foram citados pela primeira vez por Gabriel e Weiner (1888) que reportaram a síntese do nitrato de etanolamônio (ponto de fusão 325,15 a 328,15 K). Porém, a data de descoberta do primeiro LI é contraditada em conjunto com seu descobridor, pois Paul Walden (1914) relatou a síntese do primeiro líquido iônico “verdadeiramente líquido” à temperatura ambiente (ponto de fusão 285,15 K como sendo o nitrato de etilamina. No entanto, o que nenhum dos dois pesquisadores poderiam imaginar era que os líquidos iônicos se tornariam uma das maiores áreas científicas de pesquisa da química moderna (WELTON, 2018).

Nas últimas décadas, de acordo com o aumento significativo de publicações na área, observa-se que a natureza híbrida orgânico-iônica dos LIs e suas interações intermoleculares resultantes, dão origem a um conjunto de fenômenos que vem atraindo grande atenção no meio acadêmico e industrial (LEI et al., 2017). Um fator importante responsável pelo crescimento da popularidade dos LIs nas pesquisas científicas está em sua volatilidade quase nula, ofertando vantagens como facilidade de recuperação e purificação o que favorece seu uso em vários ciclos de reação e extração (REBELO et al., 2005). Ademais, apresentam propriedades marcantes tais como ótimos potenciais de solvatação, estabilidade térmica e oxidativa, condutividade, não-inflamabilidade, ampla janela eletroquímica, ampla faixa líquida, excelentes propriedades de transferência de calor e eficiente absorção/transferência de micro-ondas além de propriedades ajustáveis de acordo com as escolhas adequadas de cátions e ânions (BAKER et al., 2005; GHANDI, 2014).

Quando se fala em sais, pensa-se rapidamente em compostos sólidos constituídos por pequenos íons e que a altas temperaturas podem formar sais fundidos, como por exemplo, o cloreto de sódio (NaCl), cristalino à temperatura ambiente, porém líquido em temperaturas superiores a 1073,15 K. Entretanto, quando um ou ambos os íons são maiores e mais estruturalmente diversos (do ponto de vista químico), e com uma distribuição das cargas mais difusa e assimétrica, o sal formado pode ser líquido à temperatura ambiente, ou em temperaturas logo acima desta (HUNT; ASHWORTH; MATTHEWS, 2015).

Geralmente os LIs são constituídos por uma combinação de cátions orgânicos e ânions que podem ser orgânicos ou inorgânicos possibilitando uma interação dos íons mais fraca que as ligações iônicas propriamente ditas, devido aos impedimentos estéricos, porém mais fortes que as ligações covalentes. Este fato resulta em interações intermoleculares mais fracas que as interações de dipolo permanente, no entanto, mais fortes que as dipolo induzido, o que confere aos líquidos iônicos o estado líquido à temperatura ambiente (TSUZUKI et al., 2005; ZAHN et al., 2008). Portanto, falar em líquido iônico é falar em diversidade e versatilidade, uma vez que são possíveis diversas combinações entre cátions e ânions (BAKER et al., 2005). Por um lado os cátions possuem grande domínio no controle das propriedades físicas, tais como a viscosidade, ponto de fusão, pressão de vapor e densidade, enquanto que os ânions influenciam nas propriedades químicas e, portanto, na reatividade dos LIs (JAVED et al., 2018). Consequentemente, as propriedades características dos LIs dependem da estratégia de interações, estrutura, carga, imiscibilidade e combinações distintas dos íons constituintes. Devido a isso, os LIs são propriamente descritos como *designer solvents* para aplicações onde a alta condutividade, estabilidade térmica e química são necessárias com uma variedade de potenciais de solvatação. Além disso, podemos falar em diversidades de formas de preparação, em modos de purificação, em propriedades e finalmente em formas de aplicação (BAKER et al., 2005; OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010).

3.1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

A classificação dos LIs se baseia nas diversas estruturas químicas que possuem. Em seu trabalho de revisão, Javed et al. (2018) exploram uma nova abordagem para classificar vários líquidos iônicos com base em suas porções estruturais induzidas. Esta classificação recentemente investigada é baseada em várias propriedades e é esquematizada na Fig. 2. Porém, se estendendo apenas a classificação dos grupos mais citados na literatura, os LIs podem ser divididos em dois grupos principais, baseados em categorias não doadoras de prótons (apróticas) e doadoras de prótons (próticas), no qual as funcionalidades catiônicas decidem a natureza dos LIs (SMIGLAK et al., 2014).

Figura 2: Classificação dos líquidos iônicos

(Fonte: Adaptado de Javed et al., 2018)

3.1.3. LÍQUIDOS IÔNICOS APRÓTICOS

Os líquidos iônicos apróticos (LIAs) existem em uma ampla gama de grupos de cátions e ânions com ou sem capacidade de ligação de hidrogênio, sendo sintetizados em múltiplos passos devido à ativação e posterior formação de ligações covalentes entre os íons (FERNÁNDEZ; NEUMANN; THÖMING, 2011).

É sabido que quando os cátions dos LIs possuem átomos de *H* e pares isolados de ânions, existe o potencial para formar ligações de hidrogênio. Os cátions são doadores dominantes de ligação de *H* enquanto os ânions são os receptores dominantes de ligação de *H*. Portanto, analisando os cátions apróticos, estes tendem a ter ligações *C-H* como unidade doadora primária de ligações de hidrogênio. Assim, há uma distinção (baseada no cátion) entre os LIs que tendem a formar fortes ligações de hidrogênio (prótico) e aquelas que formam ligações de hidrogênio mais fracas (aprótico) (HUNT; ASHWORTH; MATTHEWS, 2015).

Existe uma grande variedade de potenciais ânions receptores de ligação *H*, que vão de receptores fortes como $[Cl]^-$ ou $[OAc]^-$ até os receptores muito fracos, no qual a extensão da ligação *H* pode ser mínima, se é que existe. Em muitos casos, os grupos *R* no cátion ou ânion também podem ser funcionalizados, algumas das funcionalidades mais comuns incluem: grupos álcool, amina, ácido carboxílico, alceno e éter. A funcionalização de qualquer um dos íons adiciona mais oportunidades para a ligação de hidrogênio (HUNT; ASHWORTH; MATTHEWS, 2015; JAVED et al., 2018).

Devido às fortes ligações covalentes, os LIAs são categorizados com melhores características eletroquímicas e térmicas em comparação com os LIPs (JAVED et al., 2018).

3.1.4. LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS

Os LIs mais baratos e com maior simplicidade de síntese são os líquidos iônicos conhecidos como próticos (LIPs). Estes, por sua vez, possuem alto grau de pureza e são produzidos pela simples transferência de prótons entre quantidades equimolares de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted (GREAVES; DRUMMOND, 2015; JAVED et al., 2018). Entretanto, dependendo do ácido específico e da base utilizada, esta transferência de prótons pode ocorrer apenas de forma parcial, de tal modo que exista uma porção de precursores moleculares neutros que permanecem na solução (GREAVES; DRUMMOND, 2015). Além disso, os LIPs são considerados como uma mistura pura composta por íons, e com excelente comportamento iônico em comparação aos sais comuns (CHEN et al., 2014).

Todos os LIPs têm um próton disponível para ligação de hidrogênio, de forma que os locais específicos para formação destas ligações são criados como resultado da transferência de prótons. Assim, devido às capacidades extremas de ligação de hidrogênio, os líquidos iônicos próticos apresentam excelente condutividade, estabilidade, eficácia catalítica e térmica (GREAVES; DRUMMOND, 2008a, 2015). Ademais, possuem pressão de vapor geralmente não desprezível, e alguns são destiláveis, pois o seu ponto de ebulição ocorre a uma temperatura mais baixa do que a de decomposição (GREAVES; DRUMMOND, 2008a).

O processo de transferência de prótons pode ser melhorado através do uso de ácidos e/ou bases mais fortes, levando a uma força motriz maior para a transferência de prótons. Os valores de pKa de ácidos e bases podem ser considerados como uma indicação de quão fortemente um próton será transferido do ácido para uma base, embora deva ser notado que os pKa's que são usualmente considerados, são para soluções aquosas, e podem não ser apropriados para os LIPs não aquosos (MACFARLANE et al., 2006; YOSHIZAWA; XU; ANGELL, 2003).

3.1.5. APLICAÇÕES GERAIS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os avanços nos estudos sobre LIs nas últimas décadas proporcionaram um melhor entendimento sobre suas propriedades químicas e físicas, além de possibilitar o seu emprego como fluidos de engenharia. Esse fato permitiu seu uso de forma mais ampla e eficiente, e com melhor controle sobre o processo geral. Assim, a compreensão das funcionalidades estruturais desses compostos tornou possível projetar novos LIs com propriedades direcionadas, despertando

interesses de muitos cientistas em seu amplo horizonte de aplicações (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010; SMIGLAK; METLEN; ROGERS, 2007).

Portanto, os LIs tornaram-se objetos não só de publicações fundamentais destinadas a melhorar a compreensão desses solventes, como também de publicações descrevendo suas aplicações cada vez mais diversificadas. Pode-se citar estudos do uso de LIs em sensores, células de combustível, baterias, capacitores, fluidos térmicos, plastificantes, lubrificantes, ionogéis, extratores e solventes em análise, síntese, catálise e separação, além de aplicações na área da medicina como em LIs aplicados ao campo farmacêutico (OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010).

Os LIs emergiram inicialmente como uma alternativa ecologicamente correta aos solventes orgânicos voláteis, entretanto com o avanço dos estudos e pesquisas sobre o tema, outras aplicações foram descobertas (WELTON, 1999). Nesse contexto, podemos citar trabalhos relevantes sobre suas aplicações como o de Egorova e Ananikov (2018), que fornece uma revisão abrangente sobre as pesquisas fundamentais realizadas com espécies iônicas na fase líquida para o desenvolvimento de novos conceitos de drogas iônicas e substâncias farmacêuticas. Nesse artigo, os autores enfatizaram que o conhecimento mecanístico das interações iônicas em meio aquoso estimula o surgimento de projetos inovadores em medicina e bioquímica. Ademais, pode-se citar também o estudo de Singh et al. (2012), que fornece uma visão geral sobre as vantagens da utilização de LIs para a síntese de polímeros e nanopartículas condutoras quando comparado com os meios convencionais, concentrando-se mais especificamente nos sensores eletroquímicos e biosensores baseados em eletrodos de discos de LIs modificados.

Além disso, podemos ver possíveis aplicações dos LIs na indústria química como para fluidos de transferência de calor em sistemas de refrigeração e sistemas de coleta de energia solar. Isso acontece devido ao fato de alguns LIs apresentarem alta estabilidade térmica, grande capacidade calorífica e, portanto, podendo armazenar quantidades consideráveis de calor, além de possuir uma faixa líquida ampla e baixa pressão de vapor. Propriedades estas, superiores aos dos fluidos de transferências de calor atuais (VALKENBURG et al., 2005). Entretanto, Moens et al. (2003) explicam que muitos são os desafios para o emprego dos LIs como fluido de calor para armazenamento de energia solar tais como disponibilidade de LI, custo, pureza, compatibilidade de material, segurança ambiental, questões de saúde e ainda de propriedade intelectual.

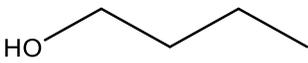
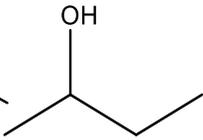
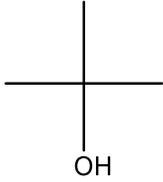
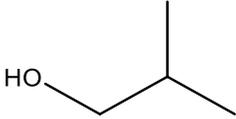
Outra aplicação bastante citada na literatura é a utilização de LIs no pré-tratamento de compostos lignocelulósicos, que por sua vez são geralmente usados no processo de produção de

biocombustíveis (DIAS et al., 2020a; DIAS; SOSA; COSTA, 2019; HALDER et al., 2019; LIU et al., 2012). O pré-tratamento da lignina tem por objetivo aumentar a área de superfície acessível, reduzindo o teor de lignina e a estrutura cristalina da celulose sem destruir o teor de açúcar fermentável. Esta etapa é essencial tanto para a melhoria da cinética de hidrólise como para a conversão de celulose em glicose, além de ser importante para garantir melhor rendimento no processo fermentativo que culminará na produção de combustíveis líquidos (JEIHANIPOUR; KARIMI; TAHERZADEH, 2010; ZHANG et al., 2007). Portanto, os LIs têm se mostrado bastante promissores como solventes no processo de hidrólise da celulose e da lignocelulose. Entretanto é necessário que pesquisas adicionais sejam conduzidas para alcançar o isolamento eficiente dos produtos de hidrólise, e os produtos devem ser testados como matéria-prima para biorrefinarias (LIU et al., 2012).

3.2. N-BUTANOL

Quimicamente falando, os álcoois são uma classe de compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura o grupo funcional hidroxila (-OH) ligado a átomos de carbonos saturados na molécula. Dentro deste grupo encontra-se o butanol, uma molécula que possui 4 átomos de carbono (representado por C_4H_9OH), e que por sua vez podem se apresentar em um arranjo linear ou ramificado. Dessa forma, baseado na localização do grupo hidroxila e na estrutura da cadeia de carbonos, a molécula do butanol apresentará diferentes propriedades para seus isômeros que são: 1-butanol (ou n-butanol), 2-butanol (ou sec-butanol), iso-butanol e tert-butanol (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2017). As estruturas moleculares e as propriedades dos isômeros do butanol são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Estruturas químicas, propriedades e principais aplicações de n-butanol, 2-butanol, terc-butanol e iso-butanol (Fonte: Adaptado de Roberto e Gonçalves, 2017).

Isômeros	n-Butanol	2-Butanol	Terc-Butanol	Iso-Butanol
Estrutura molecular:				
Densidade (kg/m³)	809,8	806,3	788,7	801,8
Número de octanagem	96	101	105	113
Octanagem do motor	78	32	89	94
Temp. de ebulição (°C)	117,7	99,5	82,4	108
Entalpia de vaporização (kJ/kg) na T_{Ebulição}	582	551	527	566
Temp. de autoignição (°C)	343	406,1	477,8	415,6
Limites de inflamab. vol.%	1,4- 11,2	1,7- 9,8	2,4- 8	1,2- 10,9
Viscosidade (mPa s) a 25 °C	2,544	3,096	-	4,312

Como pode-se observar pela Tabela 1, as diferentes estruturas dos isômeros de butanol impactam diretamente nas suas propriedades físicas. Entretanto, as suas principais aplicações são semelhantes em vários aspectos, como por exemplo na utilização como solventes, produtos de limpeza industriais ou aditivos de gasolina (JIN et al., 2011).

Ademais, as diversas formas do butanol podem ser usadas como matéria-prima para resinas de revestimento, além de estarem presentes em fluidos hidráulicos, formulações de detergentes, intermediário químico na produção de acrilato e metacrilato de butila e, adicionalmente, como agente de extração na indústria farmacêutica. Suas aplicações comerciais variam de adesivos e selantes, produtos de limpeza e decoração, tintas, toner, produtos corantes entre outros (LIU; WANG; ZHANG, 2013; MASCAL, 2012).

Todos os isômeros do butanol podem ser produzidos a partir de combustíveis fósseis por diferentes métodos, entretanto, apenas o 1-butanol pode ser produzido a partir da biomassa (LIU; WANG; ZHANG, 2013) o que o torna o isômero de interesse deste trabalho.

3.2.1. N-BUTANOL E SUA OBTENÇÃO

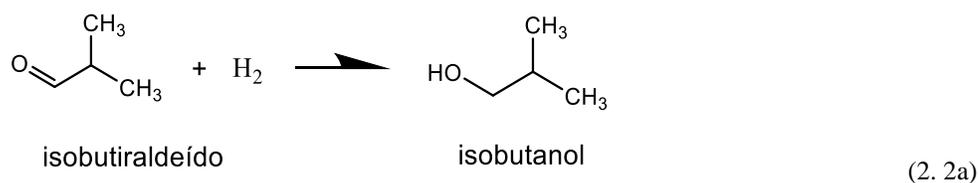
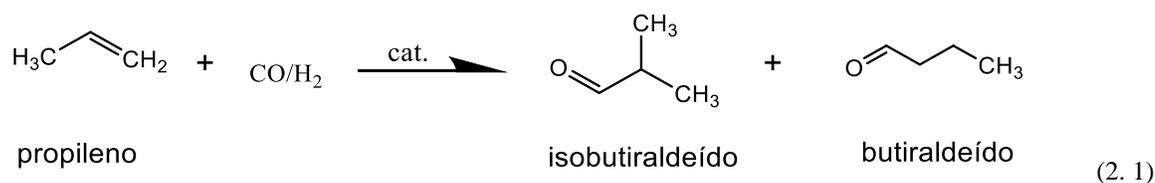
O 1-butanol, mais conhecido como n-butanol, e que a partir deste momento no texto poderá também aparecer escrito como butanol ou ainda biobutanol, possui uma estrutura de cadeia linear com um grupo funcional hidroxila ligado ao carbono terminal, como é possível observar na Tabela 1. Sua produção vem sendo realizada no mundo desde 1916, principalmente para ser utilizado como solvente. Contudo, após décadas de estagnação, novas aplicações para o n-butanol estão se tornando populares, tais como matéria-prima básica para a indústria química, além de potencializadores de combustíveis e, portanto, esse composto vem recebendo destaque novamente. (ANTONI; ZVERLOV; SCHWARZ, 2007).

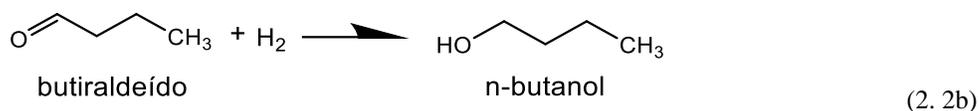
Existem basicamente duas rotas definidas através do qual se é possível obter o n-butanol:

- 1) de combustíveis fósseis, sendo o n-butanol igualmente conhecido por “petrobutanol”;
- 2) da biomassa, nesse caso o “biobutanol”.

Entretanto, apesar da diferença nos métodos empregados para a sua obtenção, ambos, biobutanol e petrobutanol, possuem as mesmas propriedades químicas (LIU; WANG; ZHANG, 2013; TRINDADE; SANTOS, 2017).

Dentro da primeira rota, é possível distinguir duas tecnologias químicas pelo qual o n-butanol pode ser produzido, são elas a Oxo-síntese (hidroformilação do propileno) e a condensação de aldol. Entretanto, devido às vantagens como facilidade de obtenção de matéria-prima, maior proporção de produção de n-butanol em relação ao isobutanol e condições de reação moderadas, o processo oxo-síntese se tornou a principal rota química utilizada industrialmente para a produção de n-butanol (GARCÍA et al., 2011; LIU; WANG; ZHANG, 2013). Sendo assim, este processo pode ser descrito pelas seguintes reações químicas:





O processo Oxo síntese envolve uma primeira etapa equação (2.1) no qual o propileno reage com o monóxido de carbono e com o gás hidrogênio na presença de um catalisador (que pode ser cobalto ou ródio), e como resultado tem-se a formação das misturas do isobutiraldeído e butiraldeído. Em uma segunda etapa equações (2.2a e 2.2b) os respectivos aldeídos (produtos da reação de hidroformilação) são hidrogenados. Essa reação de hidrogenação reduz o isobutiraldeído e o butiraldeído a isobutanol e n-butanol respectivamente, obtendo-se o produto de interesse após um processo de separação (PARK, 1996). Atualmente, a maior parte do butanol produzido ainda é sintético e derivado de reações petroquímicas, entretanto, embora comum, esse panorama não é vantajoso. Os custos dessa produção estão ligados ao mercado de propileno, que por sua vez está intrinsecamente ligado ao preço do petróleo bruto, isto é, o preço do n-butanol fica condicionado às oscilações do mercado de petróleo (GREEN, 2011).

A rota mais atraente para a produção de n-butanol é a fermentação de matérias-primas como açúcar, glicerol, ou da biomassa lignocelulósica na presença de diferentes microrganismos da linhagem *Clostridiaceae* (GARCÍA et al., 2011; NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015). Este processo de fermentação, conhecido por fermentação ABE, consiste na utilização da glicose proveniente da hidrólise de carboidratos, para a produção de produtos como ácidos orgânicos e solventes via fermentação anaeróbica. (NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015). Como resultado, os produtos mais importantes da via intracelular, resultantes da fermentação das espécies de Clostrídios, pertencem a três categorias principais: (a) solventes: acetona, butanol e etanol, (b) ácidos orgânicos : ácido acético e ácido butírico e (c) gases: dióxido de carbono e hidrogênio (XUE et al., 2013; ZHENG et al., 2009).

O processo de fermentação ABE pode ser dividido em dois estágios sucessivos e distintos; a acidogênese e a solvogênese. O primeiro estágio, é acompanhado de um crescimento celular exponencial sob condições específicas tais como $\text{pH} > 5$ e limitação de ferro. É nesta etapa que os ácidos acético e butírico são produzidos (NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015; XUE et al., 2013). Além disso, na etapa acidogênese cada mol de glicose é convertido em dois mols de ácido acético ou em um mol de ácido butírico. A produção mais rápida destes ácidos em comparação ao seu consumo pelas células, reduz o pH do meio, que sem um controle adequado, inibe esta via metabólica. Este processo de inibição é referido por estresse ácido. Desta forma, devido ao estresse

ácido ocorre a troca metabólica da acidogênese para a solvogênese (DÜRRE, 2007; XUE et al., 2013). Na etapa de solvogênese, os produtos da acidogênese são transferidos para a fase solventegênica durante a formação do esporo. Por consequência, os ácidos orgânicos são re-assimilados pelas espécies bacterianas de Clostrídios e utilizados para produção dos solventes acetona, butanol e etanol (XUE et al., 2013). Neste processo fermentativo, o ácido acético pode ser convertido em etanol ou acetona, enquanto o ácido butírico é convertido em n-butanol. Portanto, como resultado da etapa solvatogênica são produzidos acetona, butanol e etanol na proporção 1:6:3 respectivamente, sendo a concentração final de butanol no processo cerca de 3% (BHARATHIRAJA et al., 2017; XUE et al., 2013).

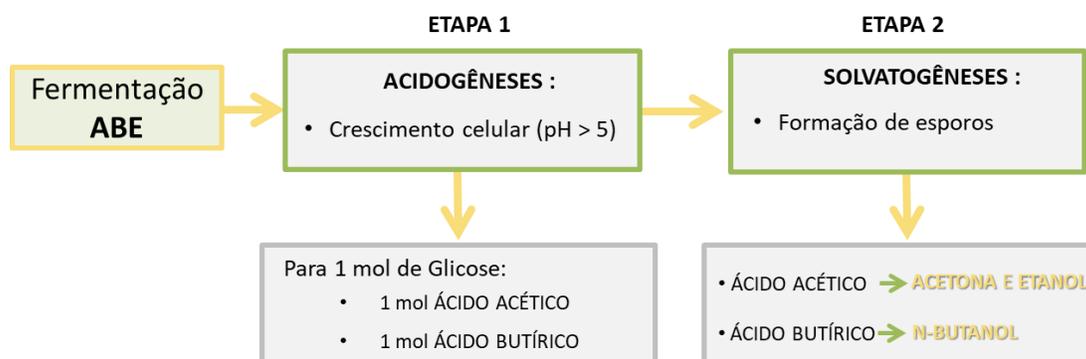


Figura 3: Fluxograma das etapas da fermentação ABE.

É importante ressaltar que a principal linhagem de bactéria empregada no processo fermentativo ABE, os Clostrídios, é extremamente sensível às composições do meio e às condições de fermentação. Por exemplo, pequenas quantidades de oxigênio são suficientes para interromper completamente a atividade das células, além disso, algumas substâncias químicas em quantidades menores podem afetar a distribuição do produto (HAN et al., 2013; JONES; WOODS, 1986). Após todas as etapas do processo de fermentação ABE, serão obtidos como produtos finais não só o ácido butírico, ácido acético, acetona, butanol e etanol, ademais a fermentação também produz dióxido de carbono e hidrogênio (JONES; WOODS, 1986).

A aplicação da fermentação ABE em escala industrial, com objetivo de produção do n-butanol, é desenvolvido pela engenharia de processos e inclui geralmente as seguintes etapas principais: manuseio de matéria-prima e pré-tratamento, fermentação, recuperação de produto e tratamento de resíduos (XUE et al., 2013). Entretanto, para o caso da produção do n-butanol via fermentação, as etapas do processo podem ser modificadas a depender da matéria-prima utilizada (KUSHWAHA et al., 2019; NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015). Aparentemente para este

processo, a fermentação por Clostrídios ou outras espécies é o núcleo determinante do investimento de capital nos processos *upstream* e *downstream*. No entanto, o tipo e o consumo de matérias-primas, além dos requisitos de energia são fatores extremamente importantes para viabilidade do processo (XUE et al., 2013).

3.2.2. APLICAÇÕES, VANTAGENS E MERCADO DO N-BUTANOL

Além das aplicações industriais já citadas, o n-butanol pode ser usado como combustível ou aditivos de outros combustíveis. Dessa forma, sendo referido por muitos como o candidato ideal para a potencial substituição aos petro-combustíveis e, portanto, vem atraindo a atenção da comunidade científica nos últimos anos (BARAMAKI; ARAB ABOOSADI; ESFANDIARI, 2019; KUSHWAHA et al., 2019; LIU; WANG; ZHANG, 2013; NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015).

O relato da utilização do butanol como biocombustível é recente, sendo datado em 2005 quando um carro dirigido por David Ramey percorreu os Estados Unidos, usando este álcool ao invés da gasolina (DÜRRE, 2007). Atualmente, o butanol é considerado um biocombustível superior ao etanol, sendo usado como suplemento de gasolina, diesel e querosene (BHARATHIRAJA et al., 2017). Portanto, embora sua produção não seja economicamente viável, ao longo dos anos o butanol vem mostrando ser uma opção direta e melhor. Desse modo, este combustível emergente, que pode ser produzido tanto a partir de derivados do petróleo quanto através de processos de fermentação alcoólica, é considerado o combustível da próxima geração devido suas vantagens sobre o etanol, como por exemplo, maior teor energético, menor volatilidade e não absorve prontamente a umidade. (ANTONI; ZVERLOV; SCHWARZ, 2007; DÜRRE, 2007). Ademais, as ótimas propriedades tais como alto valor calorífico, alta viscosidade, baixa volatilidade, alta hidrofobicidade e o fato de ser menos corrosivo, demonstram que o n-butanol tem o potencial para ser usado como combustível no futuro. As propriedades do butanol e outros combustíveis são comparadas na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação da propriedade física dos combustíveis gasolina, butanol, etanol e metanol (Adaptado de Bharathiraja et al., 2017).

Propriedades	Gasolina	n-Butanol	Etanol	Metanol
Fórmula molecular	C ₄ -C ₁₂	C ₄ H ₉ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH
Ponto de fusão (°C)	-57,1 a -56,6	-89,3	-114	-97,6
Gravidade específica	0,713	0,810-0,812	0,79	0,787-0,796
Temperatura de autoignição (°C)	246-280	343-345	422	470
Ponto de inflamabilidade (°C)	13	25-29	12,77	15,6
Densidade relativa (água: 1,0)	0,71-0,77	0,81	0,805 - 0,812	0,8
Pressão crítica (hPa)	-	48,4	4,6 MPa	6,14 MPa
Temperatura Crítica (°C)	241	287	239,85	239
Limites explosivos (vol % no ar)	1,4 - 7,6	1,4 -11,3	3,3 - 19	5,5 - 44,5
Densidade relativa do vapor (ar: 1,0)	3 - 4	2,6	1,59	1,1
Pressão de vapor (kPa a 20 °C)	7,0 - 7,8	0,5	5,95	12,8
Temperatura normal de ebulição (°C)	27 - 221	117 - 118	78	64,7
Densidade a 20 °C (g/mL)	0,7-0,8	0,8098	0,7851	0,7866
Solubilidade em 100 g de água	imiscível	imiscível	miscível	miscível
Densidade de energia (MJ/L)	32	27 - 29,2	19,6	16
Conteúdo energético/valor (BTU/gal)	115.000	110.000	84.000	76.000
Razão ar- combustível	14,6	11,2	9	6,5
Calor de vaporização (MJ/kg)	0,36	0,43	0,92	1,2
CCL* (Cp) em STP (kJ / kmol K)	160 - 300	178	112,3	81,14
Octanagem	91 - 99	96	129	136
Octanagem do motor	81 - 89	78	102	104
Momento dipolo (polaridade)	-	1,66	1,7	1,6
Viscosidade (10 ⁻³ Pa s)	0,24-0,32	2,593	1.078	0,5445

*Capacidade de Calor Líquido

A partir da Tabela 2 nota-se que o n-butanol tem maior eficiência de queima, além da densidade volumétrica de energia de 29,2 MJ/L, que é comparável com a da gasolina (32 MJ/L) e muito maior que a dos álcoois de cadeia menor, tais como o etanol (19,6 MJ/L) e metanol (16 MJ/L). Essa vantagem energética se deve ao fato de o butanol ter o dobro de átomos de carbono do etanol e quatro vezes mais que o metanol. Como consequência, o butanol apresenta ~30% mais energia em comparação com o etanol e por isso seu consumo como combustível será menor do que o dos outros álcoois, fazendo com que estes veículos percorram mais Km por volume de combustível consumido (DÜRRE, 2007; MASCAL, 2012).

Outra vantagem em relação aos outros combustíveis é a sua menor volatilidade, logo é menos explosivo, além disso apresenta maior ponto de fulgor e menor pressão de vapor. Este fato o torna mais seguro para ser manipulado em temperaturas mais altas. Em adição, o n-butanol é menos corrosivo que o etanol, sendo mais adequado para a distribuição através dos ductos de combustíveis já existentes enquanto o etanol deve ser transportado via ferrovia, barcaça ou caminhão (DÜRRE, 2007; JIN et al., 2011; LIU; WANG; ZHANG, 2013).

Pensando na sazonalidade climática, devido ao calor de vaporização do n-butanol ser menos da metade do calor de vaporização do etanol, um motor que funcione com n-butanol tem maior facilidade de ser utilizado em climas frios do que um com etanol ou metanol. Somando-se a isso, a temperatura de autoignição do n-butanol também é menor que a do etanol ou metanol, o que resulta em menos problemas de ignição em condições de partida a frio (DÜRRE, 2007; RANJAN; MOHOLKAR, 2011).

Outra característica importante de ser ressaltada em relação ao n-butanol é a sua boa intersolubilidade. Devido a sua estrutura molecular, o n-butanol possui uma ótima solubilidade em diesel e em gasolina sem a necessidade de adição de quaisquer co-solventes. Se usado em uma mistura, o n-butanol pode ser adicionado em proporções mais altas do que o etanol em gasolina para uso em carros existentes sem a necessidade de modificação. Isso ocorre devido ao fato da razão ar-combustível e da densidade de energia do n-butanol serem mais próximas da gasolina (CAMPOS-FERNÁNDEZ et al., 2012; SARATHY et al., 2012).

Embora o n-butanol tenha mais benefícios como combustível para motores do que os álcoois de menor número de carbono, ainda há alguns problemas com o seu uso direto no motor como sua menor octanagem (SARATHY et al., 2012). Vale ressaltar que a alta octanagem torna o álcool mais adequado para uso em motores de combustão interna. Um combustível com menor índice de octano é mais propenso a bater (combustão extremamente rápida e espontânea por compressão), o que reduz a eficiência e pode causar danos ao motor. Além disso, uma maior eficiência do motor de combustão permite menor emissão de gases de efeito estufa por unidade de energia motriz extraída dos álcoois (NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015; RUDLOFF et al., 2013).

E finalmente, ainda que a viscosidade do n-butanol seja maior em relação às viscosidades do etanol e do metanol, esta não resultará em problemas de lubrificação, nem no potencial de desgaste em projetos de bombas de combustível sensíveis em motores a diesel. Por outro lado, a maior

viscosidade poderá resultar em problemas com corrosão para o caso do uso de misturas de gasolina e n-butanol em motores de ignição por centelha (RAKOPOULOS et al., 2010).

Embora existam desvantagens na utilização direta do butanol em motores de combustão interna, a *Environmental Energy Company* (EUA) confirmou que o n-butanol pode ser usado como um substituto total da gasolina sem qualquer modificação nos motores dos carros, ao contrário dos outros álcoois, se tornando um combustível promissor (BREKKE, 2007).

Atualmente, o mercado do butanol engloba basicamente duas aplicações comerciais. Uma é o mercado de combustíveis, onde pode oferecer vantagens significativas sobre a gasolina e a outra é aplicação direta do n-butanol como solvente industrial ou co-solvente, principalmente para revestimentos de superfície (resinas, lacas, vernizes, ceras). Dentre os principais produtores mundiais de n-butanol em escala industrial destacam-se as seguintes empresas, a BASF SE (Alemanha), The Dow Chemical Company (EUA), BASF-YPC Ltd. (China), OXO Corporation (EUA), Sasol Ltd. (África do Sul), Formosa Plastics Corporation (Taiwan), Eastman Chemical Company (EUA), Oxichimie SAS (França), KH Neochem Co. Ltd. (Japão) e a CNPC (China) (TRINDADE; SANTOS, 2017). Sendo a BASF e a Dow Chemical as maiores produtoras através do processo Oxo, enquanto a China lidera usando o processo de fermentação, podendo alcançar a auto-suficiência em breve (KUSHWAHA et al., 2019). Outras grandes empresas, como a DuPont, BP e GEVO, também estão mudando para a produção de biocombustíveis, especialmente o butanol (KUSHWAHA et al., 2019).

Mascal (2012) relata que a vantagem imediata da produção de butanol se dava devido à necessidade de redução da pressão sobre o propileno para abastecer o mercado de butanol. Além disso, segundo o autor, o mercado do n-butanol em 2009 era de 2,9 milhões de toneladas/ano no mundo, representando um total de US\$ 5,7 bilhões/ano, com o crescimento anual previsto de 4,7% para aquele ano. Este, por sua vez, é equivalente a mais de dez vezes o mercado do isobutanol, para o qual o consumo global era de 509.000 ton em 2009.

Estima-se que atualmente o crescimento médio do mercado do n-butanol seja de 3,2% ao ano, o que representa um mercado global entre US\$ 7 a 8,4 bilhões no preço atual, com a demanda concentrada na América do Norte (28%), na Europa Ocidental (23%) e no nordeste da Ásia (35%).

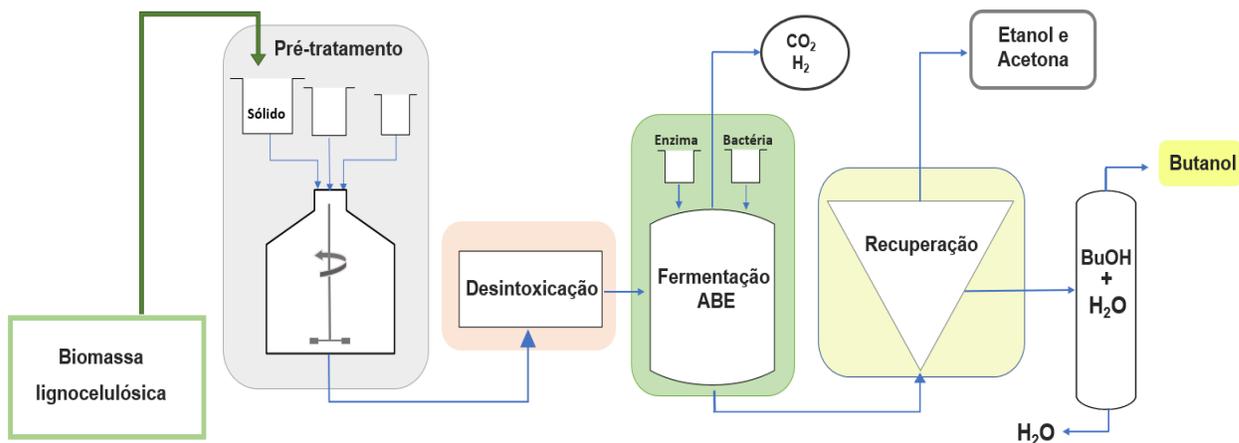
Mascal (2012) também faz um panorama do mercado de n-butanol nos EUA, o maior mercado consumidor do mundo, pelo qual é possível se ter uma dimensão das perspectivas de utilização e

crescimento do butanol nos próximos anos. Segundo o autor, o consumo norte-americano de butanol em 2009 era de 740.000 ton/ano, o que representava um mercado de US\$ 1,47 bilhão. Naquele ano, a taxa de crescimento anual prevista para o butanol no país era de ~2,2%. O autor enfatiza que a média do consumo diário de gasolina nos EUA chega a ser cerca de US\$ 370 milhões, representando um mercado bem abundante. Além disso, o autor cita que em 2007 entrou em vigor no país a Lei de Independência e Segurança Energética, onde foi estabelecido que o volume de combustíveis renováveis vendidos nos EUA deve ser de 30 bilhões de galões até 2020, dos quais 10,5 bilhões de galões devem ser de origem celulósica. Portanto, diante dessa determinação, criou-se um mercado garantido para biocombustíveis no país, e adicionalmente a este fato, um incentivo fiscal federal de US\$ 1,01 por galão de biocombustível celulósico fornece uma proposta atraente para os produtores do setor. Outro dado apresentado por Mascari (2012) foi que o consumo americano de butanol em aplicações diretas de solventes em 2009 foi de ~50.000 ton/ano, ou 8% do mercado total de butanol.

3.2.3. PRODUÇÃO DO BUTANOL EM BIORREFINARIAS E DESAFIOS

O n-butanol pode ser produzido tanto a partir de biomassa de culturas alimentares, que são as matérias-primas de primeira geração (1G), quanto a partir de matérias-primas não baseadas em grãos como fontes de biomassa lignocelulósica, especialmente resíduos agrícolas, conhecidas como matéria-prima de segunda geração (2G) (XUE et al., 2013). Para a produção do n-butanol via fermentação ABE a segunda geração é preferida, uma vez que não é considerada para consumo humano e, portanto, não compete pelo uso da terra. Ademais, a primeira geração traz desvantagens como o impacto negativo na segurança alimentar e consequente aumento de preço dos alimentos. Portanto, os processos que podem utilizar uma maior proporção de material vegetal não alimentício são considerados como tendo vantagens econômicas a longo prazo (NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015; XUE et al., 2013). Além disso, o uso de celulose e resíduos é mais sustentável, oferecendo menor emissão de carbono e redução das emissões de gases de efeito estufa (GREEN, 2011). Dessa forma, será abordado nesse trabalho apenas o processo selecionado, a produção do n-butanol através da utilização da biomassa lignocelulósica. O processo industrial de produção do n-butanol 2G pode ser observado no esquema da Figura 4.

Figura 4: Esquema geral do processo de produção do n-butanol



(Fonte: Adaptado de Trindade e Santos, 2017)

Através da Figura 4 é possível perceber que o processo de produção do n-butanol, via fermentação ABE, utilizando biomassa lignocelulósica, é dividido nas seguintes etapas: 1) escolha da matéria-prima; 2) pré-tratamento da biomassa; 3) desintoxicação; 4) fermentação ABE; 5) recuperação dos solventes acetona e etanol, e finalmente, 5) desidratação (purificação) do butanol (TRINDADE; SANTOS, 2017). Portanto, de acordo com o esquema da Fig 3, a primeira etapa do processo é a determinação da matéria-prima a ser utilizada. Esta escolha definirá as próximas etapas da produção do butanol, visto que diferentes matérias-primas requerem diferentes estratégias para o desenvolvimento do processo (XUE et al., 2013).

Após a escolha da biomassa lignocelulósica, o processo segue para a fase de pré-tratamento. O propósito desta etapa é aumentar a área superficial acessível da biomassa permitindo que esta seja usada como substrato para a fermentação, através da remoção da lignina e da hemicelulose, ou mediante o aumento da porosidade da biomassa. Sendo este último alcançado por meio da redução da cristalinidade da celulose ou do aumento da fração de celulose amorfa, que é a forma mais adequada para ação enzimática na hidrólise (CAO; SHENG, 2016; KUMAR et al., 2009). Portanto, o pré-tratamento deve melhorar a formação de açúcares pela hidrólise no processo seguinte. Além disso ele deve ser capaz de evitar a degradação ou perda de carboidratos, evitar a formação de subprodutos que sejam inibidores dos processos de hidrólise e fermentação, e ser custo-efetivo (KUMAR et al., 2009). Os métodos de pré-tratamento a serem empregados dependerão do tipo de biomassa utilizado no processo. Estes, são categorizados como, físicos (processos de cominuição da matéria), físico-químico (pré-tratamento a vapor/auto-hidrólise,

hidrotermólise e oxidação úmida), químicos (álcali, ácido diluído, agentes oxidantes e solventes orgânicos), biológicos, elétricos ou uma combinação destes (KUMAR et al., 2009; TRINDADE; SANTOS, 2017).

Após a etapa de pré-tratamento, a próxima etapa é a de desintoxicação que tem por objetivo a remoção adequada de compostos liberados na etapa de pré-tratamento e hidrólise e que são capazes de inibir a fermentação. Portanto, podem causar a diminuição do rendimento da fermentação e consequentemente da produtividade (GARCÍA et al., 2011). Para a fermentação ABE, os seguintes compostos foram identificados como sendo inibidores da fermentação: ácido fórmico, lignina dissolvida e produtos de degradação de lignina e hemicelulose, tais como o siringaldeído, ácidos ferúlico e p-cumárico (GARCÍA et al., 2011; JURGENS et al., 2012). Os métodos de desintoxicação incluem carvão ativado, eletrodialise, calagem, tratamento e resinas de troca iônica (JURGENS et al., 2012).

A próxima etapa do processo é considerada a principal etapa, a fermentação da biomassa pré-tratada e desintoxicada. Este processo já foi brevemente explanado anteriormente, sendo assim, é nessa etapa que a glicose derivada da hidrólise de carboidratos é convertida em acetona, butanol e etanol, além de outros subprodutos. Ademais, dependendo da capacidade de produção, esta fermentação pode ser operada em batelada, batelada alimentada ou em modo contínuo, sendo as duas primeiras mais adequadas para produção do n-butanol em pequena escala (NDABA; CHIYANZU; MARX, 2015; XUE et al., 2013). Por outro lado, o modo de operação contínuo é uma opção atraente para produção do n-butanol em larga escala devido à sua melhor produtividade, além de menores custos de mão de obra e manutenção (XUE et al., 2013). Portanto, na tentativa de tornar o processo de fermentação mais produtivo e competitivo em termos de custos, muitos esforços têm sido colocados no desenvolvimento de estratégias avançadas de fermentação descontínua e contínua (LI et al., 2019).

E por último, após a fermentação, o produto desejado é purificado no processo *downstream* que envolve tanto a remoção da acetona e etanol quanto a separação do n-butanol da água (BHARATHIRAJA et al., 2017). Vale ressaltar que a separação do sistema butanol-água é relativamente complexa devido à presença de um azeótropo a uma concentração de butanol de 55,5% em massa a 101,3 kPa (MARIANO; FILHO, 2012). No entanto, como o n-butanol só é solúvel em água até cerca de 7,7% m/m de n-butanol e porque o azeótropo ocorre acima deste limite de solubilidade é possível a separação do azeótropo heterogêneo usando um sistema de

destilação de duas colunas em conjunto com um decantador. Dessa forma, tipicamente, o n-butanol tem sido recuperado da solução ABE pela destilação convencional através de gastos intensivos com energia (MARIANO; FILHO, 2012). Entretanto, além desta, a literatura apresenta uma abundante gama de opções promissoras para recuperação do butanol (JURGENS et al., 2012).

Os métodos alternativos de recuperação de butanol *in situ* tais como adsorção, pervaporação, extração líquido-líquido, arraste por gás e fermentação a vácuo têm sido considerados para a recuperação de baixo teor de butanol (GROOT; VAN DER LANS; LUYBEN, 1992; OUDSHOORN; WIELEN; STRAATHOF, 2009; QURESHI et al., 2005). Sendo assim, ao comparar estes diferentes métodos, o critério mais importante a ser levado em conta é o consumo de energia por unidade de produto ABE ou n-butanol (XUE et al., 2014). Embora a destilação consuma grandes quantidades de energia, ela é o único método que separa completamente os produtos da fermentação ABE do caldo, o que representa uma vantagem sobre os métodos alternativos. Ademais, estes outros métodos necessitam de reciclagem para evitar a perda do produto além de requerer altos custos para o tratamento de águas residuais (JURGENS et al., 2012). Em meio à existência de todas essas técnicas, ainda não há uma resposta clara sobre qual técnica é a melhor (MAHAPATRA; KUMAR, 2017).

Com uma visão geral do processo é possível explicitar os principais desafios para a viabilização da produção do n-butanol em biorrefinarias. Sendo, assim, o primeiro grande desafio relacionado a viabilidade do processo ABE é a utilização de um substrato barato e amplamente disponível (GARCÍA et al., 2011; XUE et al., 2013). Para tal, sugere-se a utilização de biomassas lignocelulósicas como substratos oportunos, uma vez que fontes como resíduos sólidos urbanos (RSU) e resíduos agrícolas (como o bagaço de cana-de-açúcar no Brasil) estão disponíveis em grande quantidade e são basicamente dispensáveis (KUMAR et al., 2009; MARZIEH et al., 2014; SHAFIEI; KARIMI; TAHERZADEH, 2010). Contudo, esta opção apresenta como limitação a dificuldade em produzir açúcar fermentável a partir de tais substratos, visto que estes possuem estruturas recalcitrantes e as enzimas hidrolíticas ainda são caras. Consequentemente, faz-se necessário a introdução de um pré-tratamento, o que é tipicamente uma etapa onerosa do processo (GARCÍA et al., 2011; JURGENS et al., 2012; KUMAR et al., 2009; MARZIEH et al., 2014). Pode-se dizer que um processo de pré-tratamento ideal deve melhorar eficientemente a hidrólise enzimática, consumir quantidades menores de produtos químicos e produzir menos subprodutos (GARCÍA et al., 2011; JURGENS et al., 2012; XUE et al., 2013). Dessa forma, a investigação de

métodos de pré-tratamento adequados tem sido o foco de vários estudos atuais e é considerado como um fator importante para a produção eficiente de ABE a partir de matéria lignocelulósica (GARCÍA et al., 2011).

Outro grande desafio está na pequena eficiência do processo fermentativo, sendo a concentração final de n-butanol produzida no fermentador descontínuo de aproximadamente 20 g L⁻¹ (LUYBEN, 2008). Essa baixa eficiência é característica da fermentação butanólica, o que encarece o processo de purificação (KARIMI et al., 2015; MARIANO; FILHO, 2012). Este fato está principalmente relacionado ao fato dos solventes, produtos da fermentação ABE, serem tóxicos às próprias bactérias produtoras de ABE (XUE et al., 2013). As soluções sugeridas para esse impasse são o uso de linhagens mais tolerantes à concentração dos solventes durante a fermentação e a utilização de processos de purificação menos exigentes e baratos (GARCÍA et al., 2011; XUE et al., 2013). Para a primeira solução é interessante enfatizar que os solventes são danosos para as células, cerca de 50% do crescimento celular é dificultado pelas concentrações de 11, 51 e 84 g L⁻¹ de butanol, etanol e acetona, respectivamente, e, portanto, como se pode observar, dentre os solventes o butanol é o mais tóxico para as células (XUE et al., 2013, 2014). Os efeitos inibidores desses solventes são conhecidos como estresse por solventes, sendo que um grande número de estudos também têm sido conduzidos sobre essa questão (GARCÍA et al., 2011; KARIMI et al., 2015; XUE et al., 2013). Além disso, as tecnologias de remoção de produtos, também referidas como remoção de butanol *in situ* e já mencionadas anteriormente, são sugeridas na tentativa de aumentar a produtividade e reduzir os gastos energéticos, sendo aplicadas em escalas de laboratório e piloto. No entanto, mesmo com todos esses esforços para reduzir o consumo energético através da utilização de processos de separações alternativos, o preço para a purificação ABE ainda é muito alto (GARCÍA et al., 2011; KARIMI et al., 2015; XUE et al., 2013).

Dessa forma, pode-se dizer que um dos principais obstáculos para comercialização do butanol é o seu alto custo de recuperação além da sua baixa eficiência de produção (SHENG et al., 2019). Portanto, tem-se como principais limitações econômicas do processo: (1) baixo desempenho do processo ABE, reduzindo as cargas de açúcar e aumentando os custos de recuperação do n-butanol, (2) a recuperação de n-butanol usando destilação convencional é onerosa, (3) maior consumo de água em relação à produção de etanol não sendo sustentável e aumentando o custo do tratamento

de efluentes (usina de etanol: 10,7 L de vinhaça por litro de etanol produzido; planta butanol: 87 L de vinhaça/L butanol) (TRINDADE; SANTOS, 2017).

3.2.4. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO BUTANOL USANDO LIS

O processo final para produção de n-butanol comercial (Fig. 4), via fermentação ABE, envolve etapas de purificação que compreendem a remoção da acetona e do etanol, além da separação do n-butanol da água dificultada pela presença de um azeótropo heterogêneo. Nas instalações comerciais de fermentação de butanol, essa separação é realizada por uma série de cinco colunas de destilação, sendo as duas últimas responsáveis pela separação de n-butanol da água (LUYBEN, 2008; MARIANO; FILHO, 2012). Todo esse processo de recuperação envolve altos gastos energéticos, representando uma etapa muito onerosa o que contribui para que, até o momento, o processo via fermentação ABE seja menos econômico que a síntese petroquímica. Vale ressaltar que no processo fermentativo, devido ao fato de a concentração total alcançável de solventes nos reatores de batelada convencionais flutuar em torno de 20 g L^{-1} (dependendo da cepa bacteriana e do tipo de substrato), dos quais o n-butanol é quase 13 g L^{-1} , é importante que a recuperação do ABE seja particularmente eficiente (KUBICZEK; KAMIŃSKI, 2017). Em teoria, algumas operações unitárias são capazes de separar os produtos de fermentação do caldo. No entanto, eles são igualmente desencorajadores em termos de demanda e custos de energia.

Métodos como pervaporação, extração, adsorção e remoção de gás já foram investigados para separação do n-butanol. A principal desvantagem para a recuperação de n-butanol do caldo de fermentação por adsorção é que esse método só pode ser utilizado em escala laboratorial. Isso se deve à pequena capacidade dos adsorventes, não economicamente aceitável em escala industrial ou semi-industrial. A separação por destilação é ainda mais complicada, pois o n-butanol forma uma mistura azeotrópica com água. A pervaporação e a separação por membrana não são rentáveis pois envolvem baixas taxas de transferência de massa e baixa pressão. A seleção de um polímero adequado para a preparação da membrana é outra questão crucial neste caso. A este respeito, a extração por solvente pode ser um método adequado, particularmente com os solventes com alta afinidade por n-butanol e hidrofobicidade, simultaneamente (DEHURY; MAHANTA; BANERJEE, 2016a).

Nesse contexto, conforme relatado por vários autores, a extração líquido-líquido é apresentada como um dos métodos mais promissores para separação do n-butanol, pois além de envolver menor

gasto energético, pode ser executada com alta seletividade e é possível ser realizada dentro do fermentador. (ABDEHAGH; TEZEL; THIBAUT, 2014; HA; MAI; KOO, 2010; HUANG; RAMASWAMY; LIU, 2014; KAMIŃSKI; GÓRAK; KUBICZEK, 2014; KRAEMER et al., 2011; STOFFERS; GÓRAK, 2013).

No sistema ABE os potenciais solventes investigados para a recuperação do butanol incluem álcool oleílico (DAVISON; THOMPSON, 1993), tributirato de gliceril (ANBARASAN et al., 2012; JEON; LEE, 1987), ésteres metílicos produzidos do óleo de palma (ISHIZAKI et al., 1999) e outros óleos vegetais quimicamente modificados, como óleo de milho hidroxilado (D.R. ANTON, J. CIRAKOVIC, B.A. DINER, M.C. GRADY, 2011), biodiesel (ADHAMI et al., 2009; ISHIZAKI et al., 1999), surfactantes (DHAMOLE et al., 2012) e finalmente os líquidos iônicos (CHAPEAUX et al., 2008; HA; MAI; KOO, 2010). Devido ao fato desses solventes apresentarem pontos de ebulição significativamente maiores que o n-butanol, do ponto de vista do consumo de energia, são favoráveis a separação subsequente dos extratores e do n-butanol por destilação (HUANG et al., 2008).

Nas últimas décadas os líquidos iônicos ganharam grande atenção como uma alternativa aos solventes orgânicos em muitos processos, sendo utilizado particularmente como solventes alternativos para extrações líquido-líquido (HUDDLESTON et al., 1998; S.G. CULL, J.D. HOLBREY, V. VARGAS-MORA, K.R. SEDDON, 2000). Por consequência, essa extração se tornou um tópico muito popular devido às características dos LIPs já citadas (BAKER et al., 2005; JAVED et al., 2018; WELTON, 2018). De acordo com Oudshoorn, Wielen e Straathof (2009), o extratante geralmente satura a fase aquosa e pode se tornar tóxico para os microorganismos quando a fase aquosa é reciclada para o fermentador. O autor cita que a toxicidade de um extratante para um microrganismo pode ser determinada experimentalmente ou ainda correlacionada ao coeficiente de partição octanol-água. E, portanto, os solventes mais apolares tendem a ser menos tóxicos.

Fadeev e Meagher (2001) foram um dos primeiros a reportarem na literatura o potencial dos LIs para a extração do butanol de soluções aquosas. Em seu trabalho intitulado “Oportunidades para líquidos iônicos na recuperação de biocombustíveis” mostraram a possibilidade de utilização dos LIs $[Bmim]^+[PF_6]^-$ e $[Omim]^+[PF_6]^-$ na recuperação do n-butanol a partir de soluções aquosas, mas apresentaram dados limitados quanto ao comportamento da distribuição do n-butanol em soluções aquosas bifásicas de LIs. Desde então as publicações sobre o tema se intensificaram e

estes estudos mostram que entender o comportamento de sistemas ternários formados com LIs é o primeiro passo para determinar sua capacidade de separar misturas como por exemplo de álcoois e água.

Hu et al. (2006) apresentaram dados ternários de equilíbrio líquido-líquido para as misturas de $[\text{C}_2\text{OHmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ ou $[\text{C}_2\text{OHdmim}]^+[\text{BF}_4]^-$ + água + n-butanol a 293,15 K. Neste trabalho foram examinadas as eficiências de extração destes LIs para a mistura com n-butanol + água. Os resultados experimentais mostram que os dois LIs são potenciais candidatos a separar n-butanol da água por extração líquido-líquido. As linhas de amarração experimentais foram correlacionadas com a equação NRTL apresentando valores de RMSD igual a (0,010) e (0,009), permitindo concluir que foi obtida uma boa correlação dos valores experimentais com o modelo.

Chapeaux et al. (2008), com objetivo de mostrar a possibilidade de extrair álcoois da água usando LIs, determinou o coeficientes de distribuição, usando os diagramas ternários dos sistemas etanol + água + $[\text{h6mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ e n-butanol + água + $[\text{h6mim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Com base nos diagramas de fases, concluiu que este LI pode separar facilmente o n-butanol da água. O autor testou modelos de G^E com parâmetros estimados usando apenas dados binários e/ou propriedades dos componentes puros. Segundo o autor o modelo UNIQUAC foi o que melhor descreveu o primeiro sistema, embora o modelo NRTL fornecesse as linhas de amarração mais precisas nesse caso. Apesar de não apresentar os valores do cálculo dos desvios, afirmou que ambos os modelos descreveram bem o segundo sistema,

Ha, Mai e Koo (2010) investigaram a extração líquido-líquido para recuperação do n-butanol em solução aquosa por meio da utilização de LIs à base do cátion imidazólio com cadeias alquílicas de comprimento variável em combinação com os ânions, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{TfO}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Com a finalidade de entender o efeito das propriedades dos LIs no processo extrativo, as características destes solventes tais como a solubilidade mútua entre água/LI, o coeficiente de distribuição do n-butanol entre a água e o LI, a seletividade, e a eficiência da extração foram correlacionadas com a hidrofobicidade e a polaridade dos LIs. Os autores concluíram que o coeficiente de distribuição do n-butanol entre o LI e a água depende fortemente da hidrofobicidade dos ânions dos LIs, seguida pela hidrofobicidade dos cátions dos LIs. Por outro lado, a eficiência e a seletividade dependem da polaridade do LIs. Considerando a eficiência de extração e a seletividade, os LIs baseados em $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ mostraram ser o melhor solvente de extração para a recuperação de butanol a partir de meios aquosos. Entre os LIs estudados, o Trifluorometanossulfonato de 1-octil-3-metil-1H-

imidazol-3-íon $[\text{Omim}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ apresentou o maior coeficiente de distribuição do butanol (1,939), seletividade (132) e eficiência de extração de 74% a 323,15 K.

Domanska e Królikowski (2012) estudaram a extração de n-butanol de soluções aquosas usando três LIs à base de tetracianoborato, isto é, $[\text{hmim}]^+[\text{TCB}]^-$, $[\text{dmim}]^+[\text{TCB}]^-$ e $[\text{P}_{14,6,6,6}]^+[\text{TCB}]^-$ e obtiveram resultados encorajadores. Para tal, apresentaram diagramas ternários de ELL para as misturas de {LI (1) + n-butanol (2) + água (3)} a $T = 308,15$ K e pressão ambiente com a finalidade de analisar o desempenho do LI no processo extrativo. Uma vez que o teor de água foi determinado por Karl Fischer e as composições de etanol de ambas as fases líquidas foram medidas usando cromatografia gasosa, a quantidade de LI foi encontrada pela diferença de massa. O cálculo das razões de distribuição do n-butanol e seletividades foram feitos usando as frações molares, e os dados experimentais de ELL foram correlacionados usando NRTL. Os valores RMSD calculados para cada sistema ternários foram iguais a 0,0024, 0,0022 e 0,0034, respectivamente. Através deste trabalho, os autores concluíram que o cátion imidazólio, em comparação com o cátion fosfônio, apresenta menor seletividade e coeficiente de distribuição. O LI com a cadeia alquílica mais longa no cátion, tetracianoborato de trihexiltetradecilfosfônio ($[\text{P}_{14,6,6,6}]^+[\text{TCB}]^-$), apresentou maior seletividade ($S_{\text{BuOH}} = 903,0$) e coeficiente de distribuição ($K_{\text{BuOH}} = 127,0$). Ademais, os três LIs apresentaram baixa solubilidade em água, o menos solúvel foi o $[\text{P}_{14,6,6,6}]^+[\text{TCB}]^-$ devido à sua longa cadeia alquílica, enquanto $[\text{dmim}]^+[\text{TCB}]^-$ e $[\text{P}_{14,6,6,6}]^+[\text{TCB}]^-$ forneceram os melhores resultados para separação. Além disso, o $[\text{P}_{14,6,6,6}]^+[\text{TCB}]^-$ apresentou a menor densidade entre os LIs estudados sendo então o melhor para extração de soluções aquosas.

Nann et al. (2013) investigaram tanto a afinidade de LIs com o n-butanol quanto as interações moleculares em soluções binárias com os LIAs: ($[\text{Im}_{10.1}]^+[\text{TCB}]^-$), ($[\text{Mo}_{10.1}]^+[\text{TCB}]^-$), ($[\text{Im}_{10.1}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$) e ($[\text{Mo}_{10.1}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$). Verificou-se que os LIs com o ânion $[\text{TCB}]^-$ interagiram mais fortemente com n-butanol do que os LIs a base de $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$. Já a influência dos cátions foi muito semelhante para um dado ânion. A força de interação n-butanol/LI apresentou a seguinte tendência: ($[\text{Im}_{10.1}]^+[\text{TCB}]^-$) > ($[\text{Mo}_{10.1}]^+[\text{TCB}]^-$) > ($[\text{Im}_{10.1}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$) > ($[\text{Mo}_{10.1}]^+[\text{Tf}_2\text{N}]^-$). Portanto, as maiores afinidades e interações entre n-butanol/LI foram encontradas nas soluções de ($[\text{Im}_{10.1}]^+[\text{TCB}]^-$).

A partir deste primeiro trabalho, Nann, Held e Sadowski (2013) apresentaram dados de ELL das misturas ternárias desses LIs com n-butanol e água a pressão atmosférica nas temperaturas de 308,15 e 323,15 K. Foi encontrada uma curva binodal tipo 2 para todos os sistemas ternários. Para

avaliar a aplicação destes LIs na extração do n-butanol a partir de soluções aquosas, os coeficientes de distribuição (K_i) e seletividade (S_i) do n-butanol foram determinados, e valores de K para o n-butanol entre 2 e 11 e S entre 50 e 140 foram encontrados. Estes resultados permitiram aos autores concluir que os LIs em consideração podem ser utilizadas na extração de n-butanol de soluções diluídas. Os LIs baseados em $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ resultaram em menores K de n-butanol do que os LIs baseados em $[\text{TCB}]^-$, enquanto a substituição do cátion $[\text{Im}_{10.1}]^+$ pelo cátion $[\text{Mo}_{10.1}]^+$ teve uma fraca influência no K do n-butanol. Os maiores K de n-butanol foram encontrados para o LI, $[\text{Im}_{10.1}]^+[\text{TCB}]^-$. A modelagem termodinâmica dos sistemas ternários foi feita utilizando a equação PC-SAFT de forma que os parâmetros de interação binária foram determinados ajustando-se aos dados binários de ELL em misturas de n-butanol + água e água + LI. Sem a introdução de parâmetros adicionais ou a remontagem dos conjuntos de parâmetros PC-SAFT existentes, os dados de ELL dos sistemas ternários e os valores de K e S do n-butanol foram calculados em boa concordância com os dados experimentais, com desvios absolutos médios inferiores a 0,0046. Este fato confirmou a capacidade da equação PC-SAFT de descrever o comportamento de extração de sistemas de LI com base em dados experimentais limitados para componentes puros e sistemas binários.

Kubiczek e Kaminski (2013) pesquisaram a separação de fases em sistemas de cinco componentes: água, acetona, butanol, etanol e LI. Os LIs utilizados nesses estudos foram $[\text{Hmim}][\text{PF}_6]$ e $[\text{Bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ para o qual os autores afirmam que a hidrofobicidade foi a principal qualidade que determinou a sua escolha. A extração foi realizada em três temperaturas diferentes (283,15; 303,15 e 323,15) K e as concentrações de acetona, n-butanol e etanol no refinado foram determinadas utilizando um cromatógrafo a gás. O equilíbrio de fases desse sistema foi descrito pelo coeficientes de distribuição, eficiência de extração e seletividade. A partir dos resultados foi possível concluir que os fatores principais que influenciam a eficiência da extração são a temperatura e a quantidade de extrator. As maiores eficiências de separação de n-butanol para ambos os LIs, 77% e 85%, respectivamente, foram atingidas a 50 °C com volumes de LIs aproximadamente duas vezes maiores que os volumes das soluções de alimentação. Os coeficientes de distribuição para todas as substâncias crescem à medida que a temperatura aumenta. Além disso, um aumento na temperatura pareceu favorecer a separação do n-butanol sobre acetona e etanol, refletido pela crescente seletividade. A extração do n-butanol e do etanol pareceu ser mais sensível à temperatura do que a extração de acetona, cuja eficiência depende

principalmente da quantidade de agente extrator. De modo geral, ambos os LIs, quando usados em quantidades comparáveis à da solução de alimentação, garantem uma eficiência de extração de cerca de 50 a 65% em temperatura ambiente para acetona e n-butanol, o que traz uma economia significativa do ponto de vista do consumo de energia.

Dehury, Mahanta e Banerjee (2016), investigando LIs, verificaram a eficácia do 1-metil-3-octilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil) ([OMIM]⁺[Tf₂N]⁻) como solvente para recuperar o n-butanol de uma corrente aquosa usando dados experimentais e simulação de Dinâmica Molecular (MD). O [OMIM]⁺[Tf₂N]⁻ tem uma longa cadeia alquílica que torna o cátion mais hidrofóbico sendo que o ânion [Tf₂N]⁻ já é conhecido por sua imiscibilidade com água. Soma-se a essas características sua densidade alta (1,320 g / cm³) o que culminou na formação de duas fases distintas após a extração com a formação de uma grande região imiscível em 298,15 K e pressão atmosférica. Altos valores de seletividade (entre 555 a 3583) e coeficientes de distribuição maiores do que a unidade indicaram que é possível separar o soluto da fase aquosa. O espectro de RMN confirmou a ausência de n-butanol na fase rica em água. O RMSD calculado entre os dados experimentais e os resultados dos modelos NRTL e UNIQUAC estão na faixa de 0,1% e 0,5% para o sistema ternário. Já a simulação dinâmica molecular, mostrou que as moléculas de n-butanol são altamente solvatadas pela presença de ambos os íons.

Sun et al. (2018), utilizando o modelo COSMOS-RS, realizaram uma triagem em larga escala de 960 líquidos iônicos (40 cátions e 24 ânions) como solventes para a separação de n-butanol da água. Neste trabalho os autores verificaram que o coeficiente de distribuição e a seletividade dependem principalmente das características dos ânions, como hidrofobicidade e capacidade de ligação de hidrogênio. Os LIs com ânions hidrofóbicos, como: FEP⁻, BCl₄⁻ e TCB⁻, possuem maior coeficiente de distribuição e seletividade. Ademais, cátions com maior cadeia e grupos mais hidrofóbicos também resultaram em maior coeficiente de distribuição e seletividade. Dentre os LIs triados, o [HMIM]⁺[FEP]⁻ foi escolhido como o candidato mais promissor como solvente devido ao seu alto coeficiente de distribuição (70,73) e seletividade (200,90). Os experimentos feitos com n-butanol + água + [HMIM]⁺[FEP]⁻ confirmaram os dados obtidos pelo modelo com um desvio de 6,63%.

Domańska, Wlazło e Patuszyński (2018) avaliaram o efeito de 4 cátions de cadeias longas em LIs a base do ânion [Tf₂N]⁻ para extração do n-butanol de soluções diluídas. Dados de ELL de quatro sistemas ternários {n-butanol (1) + água (2) + {[N_{8,2,2,2}]⁺[Tf₂N]⁻ ou [N_{8,8,8,1}]⁺[Tf₂N]⁻ ou

[DoMIM]⁺[Tf₂N]⁻ ou [C₆H₁₃-OCH₂MIM]⁺[Tf₂N]⁻ } (3)} foram medidos e modelados a 298,15 K e pressão ambiente. O equilíbrio de fases desse sistema foi descrito pelos coeficientes de distribuição e seletividade que auxiliaram na determinação da viabilidade da extração do n-butanol em sistemas diluídos. Através dos resultados concluíram que a separação do n-butanol da água por ELL com LIs à base do ânion [Tf₂N]⁻ é viável apresentando valores de seletividade entre 24 e 96, e coeficiente de distribuição entre 0,5 e 10. Ademais, apresentaram a sequência para a razão de distribuição de n-butanol entre a água e cada LI estudado: [DoMIM]⁺[Tf₂N]⁻ < [N_{8,8,8,1}]⁺[Tf₂N]⁻ < [N_{8,2,2,2}]⁺[Tf₂N]⁻ < [C₆H₁₃OCH₂MIM]⁺[Tf₂N]⁻ que foi um pouco diferente da sequência de seletividade: [C₆H₁₃OCH₂MIM]⁺[Tf₂N]⁻ < [N_{8,2,2,2}]⁺[Tf₂N]⁻ < [DoMIM]⁺[Tf₂N]⁻ < [N_{8,8,8,1}]⁺[Tf₂N]⁻. Comparando os resultados obtidos com LIs à base de amônio e imidazólio os autores também concluíram que o tamanho da cadeia alquílica tem influência na separação de fases uma vez que alguns destes sistemas apresentaram valores diferentes na seletividade de n-butanol/água e no coeficiente de distribuição. Os sistemas foram modelados pelo COSMO-RS em boa concordância com os dados experimentais.

Yu et al. (2019) sintetizaram três LIs hidrofóbicos [HeDBU]⁺[NTf₂]⁻, [DPAIm]⁺[NTf₂]⁻ e [C₈DIPA]⁺[Im]⁻, que foram usados para separar compostos específicos do sistema ABE. As energias de ligação associadas a esses LIs foram determinadas com o pacote de *software* Gaussiano baseado na teoria funcional da densidade. Comparando os resultados experimentais com os resultados da modelagem, os autores afirmam que a eficiência da extração é determinada em parte pelo caráter hidrofóbico do LI, uma vez que perceberam que N, N-bis (2-hidroxipropil) octan-1-amínio hidróxido imidazol ([C₈DIPA]⁺[Im]⁻) mostrou melhor desempenho na extração e alcançou rapidamente o equilíbrio. O autor concluiu que as ligações de hidrogênio puderam ser formadas entre os átomos H do ânion imidazol e o álcool. Somando-se a isso, os cátions simétricos são menos polares. A combinação desses dois efeitos aumenta significativamente a taxa de extração. Ademais, o desempenho desse LI também ficou basicamente inalterado após a recuperação e reutilização durante a separação dos produtos de fermentação simulados, indicando boa estabilidade. Finalmente, [C₈DIPA]⁺[Im]⁻ foi usado como extrator para separar uma mistura de fermentação real, e os resultados sugerem que um LI à base de imidazólio poderia ser adequada para uso em tais aplicações.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO (ELL)

Os dados de equilíbrio de fases são informações indispensáveis na engenharia química, sendo essenciais em projetos de otimização e controle, além de serem fundamentais nas operações de processos de separação. Dentre estes processos, podem-se destacar os de separação de misturas, que envolvem transporte de massa, tais como adsorção, extração e destilação. A descrição quantitativa, o desenvolvimento e a simulação destes processos de separação são de grande interesse no desenvolvimento industrial, uma vez que possibilita a supressão de operações custosas. Portanto, em processos industriais é comum situações em que é necessário aplicar os conceitos de equilíbrio de fases (HENLEY; SEADER, 1968).

Além da abundância de possibilidades de aplicações, dados do equilíbrio de fases contribuem para a compreensão do comportamento complexo de soluções e este é afetado pelas condições do sistema. Nesse contexto pode-se mencionar o ELL aplicado principalmente nos processos de extração. Para estudar o comportamento do ELL é preciso, antes de tudo, correlacionar os dados termodinâmicos experimentais disponíveis, logo, a acurácia destes dados é importante. Ademais, a determinação do ELL depende das propriedades termodinâmicas que descrevem o comportamento dos sistemas, exigindo um apurado conhecimento das fases presentes (HENLEY; SEADER, 1968; TESTER; MODELL, 1996).

A correlação entre o equilíbrio de fases e a termodinâmica foi determinada há mais de um século por J. W. Gibbs. Nesta correlação, o ELL em um sistema isolado é definido quando os potenciais mecânicos, térmico e químico são iguais nas duas fases. Sendo assim, as propriedades intensivas observadas nesse sistema, com o intuito de caracterizar o equilíbrio, são a pressão, temperatura e as composições das fases líquidas. Para tal, quando uma mistura, para muitos pares de espécies químicas, divide-se em duas fases líquidas com composições diferentes em uma determinada faixa de composição, e se estas fases estão em equilíbrio termodinâmico, o fenômeno é um exemplo de equilíbrio líquido-líquido (ELL) (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999; SMITH et al., 2005).

Esse fenômeno pode ser explicado pelas interações entre as moléculas que compõem o sistema. Dessa forma, em um sistema binário composto por espécies *a* e *b*, quando as interações entre moléculas da mesma espécie (*a-a* e *b-b*) são muito mais fortes que as interações entre moléculas

diferentes ($a-b$) poderá ocorrer a separação da fase líquida em duas fases líquidas parcialmente miscíveis, denominadas fases α e β . A formação das fases se dá devido a uma diminuição da energia de Gibbs total do sistema. Portanto, cada componente i poderá estar presente em uma das fases levando ao ELL. Este fenômeno tem sido de grande importância para aplicações em operações industriais através da extração com solventes (KORETSKY, 2004).

A extração líquido-líquido (ELL) refere-se a um processo de separação que consiste na transferência de um soluto de uma solução para um solvente. Geralmente este processo é composto por 3 constituintes: a solução, o soluto e o solvente. A solução é onde o soluto está misturado e o solvente é o terceiro líquido adicionado a mistura com a finalidade de separar a solução. Portanto, para que a extração do soluto ocorra, é desejável que a solução e o solvente sejam imiscíveis ou parcialmente miscíveis entre si e o soluto seja mais miscível no solvente do que na solução. Dessa forma, ao adicionarmos o solvente à solução, o soluto migrará de uma fase para outra.

Do contato entre as fases se originam dois novos sistemas: 1) Refinado, que é a solução residual pobre em solvente e 2) Extrato, rico em solvente e contendo o soluto extraído. Como em todo processo de extração, a extração líquido-líquido compreende uma etapa de mistura (contato) seguida por uma etapa de separação das fases. É importante considerar estas duas etapas na seleção de solventes e modos de operação, pois embora a mistura vigorosa seja favorável a transferência do soluto de um solvente para o outro, também pode prejudicar a facilidade de separação de fases através da formação de emulsões.

No processo de separação ELL, o equilíbrio termodinâmico é alcançado quando o potencial químico do soluto é o mesmo nas duas fases. Na prática, essa regra leva a definição dos parâmetros mais avaliados na extração líquido-líquido: O coeficiente de Distribuição (K_i) e a Seletividade do Solvente (S_{ij}) (ABDEHAGH; TEZEL; THIBAUT, 2014; BERK, 2018; MAXIMO, FERREIRA, BESSA, 2019; HUANG; RAMASWAMY; LIU, 2014). Portanto tem-se que:

1) Coeficiente de Distribuição (K_i): Relaciona a composição do soluto nas duas fases em equilíbrio, extrato e refinado. A fase extrato é composto principalmente pelo solvente e a fase refinado composta majoritariamente pelo diluente. Dessa forma, o coeficiente de distribuição é obtido através da equação 4.1.

$$K_i = \frac{w_i^E}{w_i^R} \quad (4.1)$$

Sendo w_i^E a fração mássica do componente i na fase extrato e w_i^R a fração mássica do componente i na fase refinado. O valor de $K_i > 1$ é desejável, uma vez que uma menor quantidade de solvente, ou menor número de estágios será necessário para a extração.

2) Seletividade (S_{ij}): Definida como a habilidade do solvente extrair o componente desejado i da solução comparado a outros componentes j . Portanto, considerando o uso de um solvente em particular, o conceito de seletividade pode ser definido pela relação 4.2.

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (4.2)$$

No qual o componente i é considerado o soluto a ser removido da solução e o componente j é a substância que deve permanecer no refinado. É importante ter em mente que para a separação com o uso de um solvente ser possível, S_{ij} deve ser maior que a unidade, além disso quanto maior a seletividade, mais efetiva será a operação.

As propriedades desejáveis nos solventes são um alto coeficiente de distribuição, boa miscibilidade com o soluto e pouca, ou nenhuma, miscibilidade com a alimentação. O solvente também deve ser facilmente recuperável para reuso. Portanto, em síntese, a extração líquido-líquido envolve sistemas constituídos por pelo menos 3 componentes para a determinação de dados experimentais de ELL à baixas e moderadas pressões. Esse tipo de equilíbrio é geralmente representado por um gráfico triangular equilátero.

É importante salientar que para projetar um processo de extração comercial é necessário conhecer a dependência do equilíbrio termodinâmico na mistura da solução de alimentação e do agente extrator em sua composição inicial, além dos parâmetros físicos, como temperatura e pressão. Esse conhecimento permite uma simulação adicional da extração em vários estágios e, conseqüentemente, da extração-destilação integrada. Para aproximar o equilíbrio, modelos matemáticos tais como o modelo NRTL e UNIQUAC podem ser empregados devido a precisão comprovada para o caso do equilíbrio líquido-líquido. Estes modelos permitem estimar os coeficientes de atividade dos componentes nas duas fases líquidas. Vale ressaltar que a equação NRTL fornece resultados mais precisos e permite modelar sistemas líquido-líquido contendo água e substâncias orgânicas incomuns, como os líquidos iônicos. A questão primordial na aplicação da equação NRTL é a determinação de seus parâmetros binários relacionados às interações entre os constituintes do sistema (CHAPEAUX et al., 2008; STOFFERS; GÓRAK, 2013).

4.2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA PARA DETERMINAÇÃO DO ELL

4.2.1. CRITÉRIO GERAL DO EQUILÍBRIO DE FASES

Segundo Prausnitz, Lichtenthaler e Gomer de Azevedo (1999), entende-se por um estado de equilíbrio uma condição que não possui tendência a mudar espontaneamente. Contudo, todos os processos espontâneos que ocorrem na natureza tendem a eliminar as forças motrizes ou potenciais (térmicos, químicos e mecânicos), que são capazes de provocar algum tipo de fluxo, direcionando o sistema ao estado de equilíbrio. Definindo-se assim, uma condição unidirecional ao sistema (SANDLER, 2006).

Em um estado de equilíbrio, as propriedades termodinâmicas são independentes do tempo e da história anterior do sistema; além disso, elas são estáveis, ou seja, não estão sujeitas a grandes mudanças devido a pequenas variações das condições externas (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999). A natureza exata do equilíbrio dependerá do tipo de sistema e das restrições impostas a esse sistema tanto pela sua vizinhança quanto pelo seu volume de controle (SANDLER, 2006).

Segundo Sandler (2006), em um estado de equilíbrio o sistema é uniforme (não possui gradientes internos de pressão, temperatura, concentração ou velocidade), e a taxa líquida das reações químicas é zero. Portanto, existindo tempo suficiente, e cessando-se os gradientes entre o sistema e a vizinhança, o equilíbrio sempre será alcançado. Além disso, pode-se distinguir um estado de equilíbrio de um estado estacionário, insistindo que em um estado de equilíbrio não há fluxos líquidos de transferência de calor e massa através de uma superfície plana posicionada em qualquer lugar do sistema (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

O estado de equilíbrio de um sistema pode então ser determinado a partir do desenvolvimento e aplicação de critérios que respeitam a primeira lei da termodinâmica referente a conservação da energia. Além disso, esse mesmo sistema também deve atender a segunda lei da termodinâmica, no qual no estado de equilíbrio a entropia (S) atinge um valor máximo o que acaba por relacionar a entropia com a direção de um processo (KORETSKY, 2004; SMITH et al., 2005). Entretanto, para a determinação do equilíbrio de fases de um sistema, a escolha do estudo da entropia na determinação deste estado não é funcional a partir do momento que se torna necessário calcular a variação de entropia das vizinhanças, bem como a do sistema. Portanto, é preferível utilizar uma

abordagem que permita calcular o equilíbrio de fases considerando apenas as propriedades termodinâmicas mensuráveis do sistema. Ou seja, usa-se a energia de Gibbs que é uma função da temperatura e da pressão do sistema (KORETSKY, 2004).

4.2.2. CRITÉRIO GERAL DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA SUBSTÂNCIA PURA

Considere um sistema fechado, composto de uma substância pura i em equilíbrio mecânico e térmico e, portanto, a pressão e temperatura constantes. Utilizando a associação da 1ª e 2ª leis da termodinâmica define-se a energia livre de Gibbs (G) e esta passa a ser a função utilizada para o critério de equilíbrio:

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (4.3)$$

A equação 4.3 permite entender que para um processo espontâneo, a energia de Gibbs em um sistema, no qual a temperatura e pressão são constantes, sempre diminui (ou fica constante). A energia de Gibbs nunca aumenta, pois o sistema tende a minimizá-la e, portanto, o equilíbrio ocorrerá no mínimo da energia de Gibbs. Contudo, pode-se concluir que a energia de Gibbs estabelece o critério de equilíbrio levando em conta o balanço entre a tendência do sistema em minimizá-la, além da tendência do sistema de maximizar a entropia (KORETSKY, 2004; M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

Quando existem duas fases α e β , pode-se escrever para energia de Gibbs total de uma substância pura i :

$$g_i^\alpha = g_i^\beta \quad (4.4)$$

E, portanto, nesse caso o critério para o equilíbrio ocorre quando a energia de Gibbs for mínima e igual para as duas fases.

Com a finalidade de determinar e entender o equilíbrio de fases, pode-se fazer as seguintes analogias: da mesma forma que se pode associar o gradiente de temperatura ao transporte de energia, bem como a diferença de pressão com o fluxo de momento, o potencial químico está diretamente relacionado com a transferência de massa. Desse modo, para um sistema com duas fases com diferentes potenciais químicos para a espécie i , ocorrerá a transferência da espécie química i da fase com maior potencial químico para a fase com o menor potencial químico, até se igualarem no equilíbrio. Portanto, caso seja conhecido o potencial químico de cada fase, é possível saber, também, de que modo a espécie i tenderá a se transferir.

Ressaltando o que já foi mencionado, para que exista equilíbrio térmico e mecânico, a temperatura e a pressão dentro do sistema devem ser iguais em todas as fases. Se μ_i é um potencial intensivo mássico, aguarda-se que também tenha um valor uniforme, tipificando o equilíbrio químico e complementando o equilíbrio termodinâmico. Este fato foi provado por Gibbs, e o resultado para um sistema em equilíbrio é representado na Tabela 3 pelo conjunto de equações para m componentes e π fases (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

Quadro 1: Critérios para o equilíbrio de fases

Equações	Tipo de equilíbrio
$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$	Equilíbrio Térmico entre as fases $\alpha, \beta, \dots, \pi$
$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi$	Equilíbrio Mecânico entre as fases $\alpha, \beta, \dots, \pi$
$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\pi$	Equilíbrio Químico entre as fases $\alpha, \beta, \dots, \pi$ para o componente 1
$\mu_m^\alpha = \mu_m^\beta = \dots = \mu_m^\pi$	Equilíbrio Químico entre as fases 1, 2, ..., π para o componente m

Este conjunto de equações fornece os critérios básicos de equilíbrio de fases para sistemas heterogêneos fechados, que compreendem os casos de equilíbrio de interesse desta dissertação.

4.2.3. CRITÉRIO GERAL DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA MISTURAS

Se compararmos as substâncias puras com as misturas sob a perspectiva das possíveis combinações e interações intermoleculares, pode-se concluir que as misturas são intrinsicamente mais complexas. Este fato é justificado através da existência de interações entre espécies distintas nas misturas, o que não acontece para as substâncias puras. Além disso, como uma mistura contém mais de um componente, logo, suas propriedades dependem da natureza e da quantidade de cada um dos componentes que a formam. Portanto, se para um fluido puro as suas propriedades naturais são uma função de duas variáveis de estado, em misturas multicomponentes, as energias envolvidas e a entropia irão depender também da composição (ELLIOTT; LIRA, 2012; KORETSKY, 2004).

Por conseguinte, considerando que na termodinâmica de misturas uma propriedade parcial molar representa a contribuição do componente i na mistura. E além disso, fazendo uma analogia ao critério de equilíbrio de fases para uma substância pura, temos que o critério de equilíbrio químico entre duas fases para a espécie química i em uma mistura ocorrerá quando a energia de

Gibbs parcial molar (\overline{G}_i) for igual nas duas fases. Por sua vez, devido a sua importância no equilíbrio químico, a energia de Gibbs parcial molar recebe uma nomenclatura especial, sendo denominada potencial químico (μ_i).

4.2.4. MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA DADOS DE ELL A BAIXAS E MODERADAS PRESSÕES

Para descrever a fase líquida, necessita-se da utilização de termos de retificação que correlacionam as propriedades da solução real com as propriedades da solução ideal, denominadas funções de excesso. Para tal, a fugacidade dos componentes nesta fase é relacionada com os modelos de energia de Gibbs em excesso (G^E), pois esta energia constitui a base a partir do qual os coeficiente de atividade de todos os componentes de uma mistura podem ser obtidos a partir de uma única expressão quantitativa (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

Na termodinâmica, a energia de Gibbs parcial molar de excesso (\overline{G}_i^E) é a função mais conveniente na determinação do equilíbrio de fases é:

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (4.5)$$

Essa equação indica que, a partir de uma expressão matemática para G^E de uma mistura em função da composição, é possível obter o coeficiente de atividade para qualquer um dos m componentes de uma mistura. Entretanto, para tal é necessário aplicar a definição de propriedade parcial molar e fazer uma derivada parcial da forma extensiva de G^E em relação ao número de mols de um determinado componente, mantendo-se constantes a temperatura, pressão e o número de mols dos demais componentes. Sendo assim, obtendo-se \overline{G}_i^E , a sua equação (4.5) mostra que também se conhece o coeficiente de atividade para os mesmos componentes (KORETSKY, 2004).

Devido ao fato da maioria dos líquidos serem considerados incompressíveis, despreza-se a influência da pressão na determinação do coeficiente de atividade. Logo, a pressão pouco influencia nas propriedades dos líquidos, exceto no caso em que são muito elevadas. Sendo assim, a não idealidade da fase líquida é decorrente da complexidade do sistema quanto à distribuição da forma, natureza química e tamanho das moléculas. Para misturas líquidas a determinação da fugacidade segue um método simples: inicialmente é definida uma solução ideal, e em seguida são calculados os desvios através de funções de excesso (SANDLER, 2006).

Portanto, de acordo com o equilíbrio de fases para as fases α e β , tem-se a seguinte relação para o equilíbrio termodinâmico:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (4.6)$$

Introduzindo os coeficientes de atividade da espécie i em cada fase no critério de equilíbrio, tem-se:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^0 = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^0 \quad (4.7)$$

Considerando que o estado de referência do componente i é o mesmo, independentemente da fase, a equação 4.7 pode ser simplificada a:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (4.7)$$

Essa abordagem, apresenta como principal complicação a necessidade de se utilizar modelos de energia de Gibbs em excesso à baixas e moderadas pressões para a determinação do coeficiente de atividade (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999). Para obtenção dos coeficientes de atividade é necessário o desenvolvimento de expressões de G^E em função da composição, temperatura e pressão do sistema. Uma vez que, para misturas líquidas a pressões baixas e moderadas, o efeito da temperatura e composição são desprezíveis. As funções de G^E são expressas por expansões algébricas nas quais seus parâmetros são obtidos por meio do ajuste aos dados experimentais. Alguns dos modelos de G^E mais empregados serão detalhados mais adiante.

4.2.5. FUNÇÕES DE GIBBS DE EXCESSO E COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Em geral, uma propriedade em excesso é definida como uma propriedade residual em seu estado real, ou ainda como uma propriedade relativa a um estado de solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição da mistura original (TESTER; MODELL, 1996). Para uma solução ideal todas as funções de excesso são zero (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

A energia de Gibbs em excesso é definida por:

$$G^E = G_{(T,P,x)}^{Real} - G_{(T,P,x)}^{Ideal} \quad (4.8)$$

Para mais, as funções de excesso podem ser positivas ou negativas; quando a energia de Gibbs de excesso de uma solução for maior que zero, a solução é dita exibir desvios positivos da idealidade, enquanto que se G^E for menor que zero, os desvios da idealidade são ditos negativos (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999). Através das definições de propriedades em excesso, pode-se relacionar a G^E com o coeficiente de atividade através da seguinte expressão:

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (4.9)$$

De posse da equação 4.9, pode-se derivá-la em relação ao número de mols do componente i a T e P constantes, para se obter a energia de Gibbs parcial molar em excesso:

$$\overline{G}_i^E = \left[\frac{\delta(nG^E)}{\delta n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (4.10)$$

No qual n representa o número de mols total. Sendo assim, desde que a equação 4.10 atenda a equação 4.9, chega-se a uma relação que permite calcular o coeficiente de atividade de cada componente (γ_i), a partir de G^E .

4.2.6. MODELOS PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O cálculo dos coeficientes de atividade geralmente é feito por meio de modelos que se originam das expressões provenientes da energia de Gibbs de excesso. São diversos os modelos de G^E encontrados na literatura que expressam o coeficiente de atividade em função da temperatura e composição. Nestes modelos, a energia de interação entre as moléculas é expressa na forma de parâmetros de interações binárias que são determinados a partir de ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Para sistemas de baixa complexidade, ou seja, aqueles constituídos por espécies de natureza, forma e tamanhos semelhantes, utilizam-se modelos de G^E mais simples, tais como Van Laar e Margules (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999; TESTER; MODELL, 1996).

Por outro lado, sistemas mais complexos demandam a utilização de modelos mais elaborados como NRTL e UNIQUAC, que se baseiam no conceito de composição local proveniente de desenvolvimentos teóricos modernos da termodinâmica molecular de soluções líquidas. Estes, são

capazes de representar as propriedades de misturas não ideais. Além disso, seus parâmetros dependem da temperatura, podendo ser extrapolado para misturas multicomponentes através da utilização de parâmetros de interação binária (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999). Tendo em vista que os sistemas compostos por líquidos iônicos são sistemas complexos, neste trabalho, será utilizado o modelo NRTL.

- **Modelo NRTL**

Renon e Prausnitz, em 1968, com base nas ideias de Wilson de composição local, desenvolveram um modelo conhecido como NRTL (non-random Two Liquid equation). A equação para energia de Gibbs de excesso neste modelo é dado por:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (4.11)$$

No qual:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \end{array} \right. \quad (4.12)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (4.13)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (4.14)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (4.15)$$

O modelo NRTL possui três parâmetros, sendo o parâmetro g_{ij} relacionados à energia característica de interação entre as moléculas $i - j$. O parâmetro extra do modelo NRTL, α_{ij} , se relaciona a não randomicidade (não aleatoriedade) da mistura. Este fato significa que os componentes da mistura não se distribuem uniformemente, seguindo um padrão determinado pela composição local. Sendo assim, este parâmetro se relaciona com o número de moléculas que interagem diretamente com a molécula de referência. Quando $\alpha_{ij} = 0$ a mistura é completamente randômica, e a equação se reduz a equação de Margules de dois sufixos (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

Pode-se dizer que modelo NRTL proporciona uma ótima representação dos dados experimentais para diversos sistemas, porém, devido a existência de 3 parâmetros para serem ajustados, os dados experimentais devem ser de boa qualidade e precisão. Esse modelo pode ser

combinado com modelos eletrolíticos, além de ser geralmente indicado para misturas fortemente não ideais, podendo ser aplicado tanto para o equilíbrio líquido-vapor (ELV), quanto para o equilíbrio líquido-líquido (ELLIOTT; LIRA, 2012; TESTER; MODELL, 1996). Diferentemente da equação de Wilson, a equação de Renon é utilizada tanto para líquidos parcialmente miscíveis, quanto para líquidos completamente miscíveis (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

Como já mencionado, equação NRTL apresenta 3 parâmetros ajustáveis, porém, a regressão de dados experimentais para um grande número de sistemas binários indica que o parâmetro α_{12} varia dentro do intervalo aproximado de 0,20 a 0,46. Portanto, para o caso de escassez de dados experimentais, o valor de α_{12} pode ser definido arbitrariamente, uma escolha típica é definir $\alpha_{12}=0,3$, entretanto essa escolha depende da natureza química dos constituintes do sistema (M. PRAUSNITZ; N. LICHTENTHALER; GOMES DE AZEVEDO, 1999).

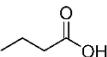
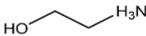
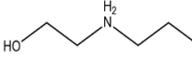
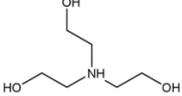
5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. REAGENTES

Todos os produtos químicos usados nesta pesquisa (fornecedores, pureza da fração de massa, massa molar, número de registro CAS e estrutura) estão listados na Tabela 4. Para seus usos, nenhuma etapa de purificação adicional foi realizada.

A síntese dos LIPs foram realizadas pela combinação dos os ácidos butírico e acético com as bases 2-hidroxiethylamina, bis(2-hidroxiethyl)amina, tris(2-hidroxiethyl)amina.

Tabela 3: Reagentes usados no estudo, seus fornecedores, massas molares e respectivas purezas.

Reagente	Fornecedor	Pureza (%wt)	MM ^a	Número CAS	Estrutura
Ácido Acético	Glacial Merk	≥ 99 %	60,052	64-19-7	
Ácido Butírico	Sigma- Aldrich	≥ 99 %	88,110	107-92-6	
2-hidroxiethylamina	Sigma- Aldrich	≥ 98 %	61,080	141-43-5	
Bis(2-hidroxiethyl)amina	Sigma- Aldrich	≥ 98 %	105,140	111-42-2	
Tris(2-hidroxiethyl)amina	Sigma- Aldrich	≥ 98 %	149,188	102-71-6	

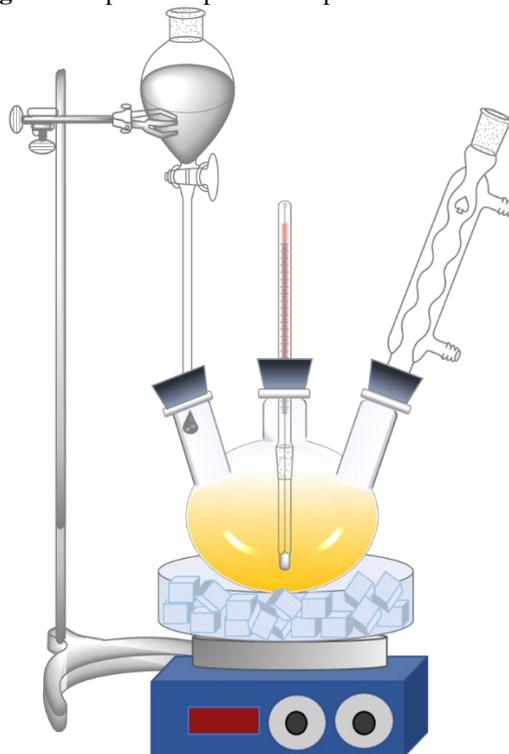
^a massa molar (g.gmol⁻¹)

5.2. SÍNTESE DOS LIPS

A síntese de líquidos iônicos próticos (LIPs) é bem definida de acordo com Álvarez et al., (2010) e Dias et al. (2019). Nesta, a formação dos LIPs consiste na simples transferência de prótons entre quantidades equimolares de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted. Como mostrado na Fig. 5, para este procedimento, um frasco de três gargalos contendo a base foi acoplado a um condensador de refluxo, um sensor de temperatura PT-100 e um funil de gotejamento. Subsequentemente, através do funil, o ácido foi lentamente adicionado gota-a-gota ao frasco sob agitação vigorosa com uma barra de agitação magnética. Como a reação ácido-base é exotérmica e com o objetivo de minimizar reações paralelas evitando o aumento da temperatura, o frasco foi imerso em um banho de gelo. Para assegurar que a mistura e a reação foram completadas, a mistura foi agitada continuamente por um período de 24 horas em temperatura ambiente até se tornar um líquido viscoso amarelado. Posteriormente, os LIs foram purificados

em um evaporador rotativo (70 Pa e 338,15 K) por 1 hora para remover o excesso de água para menos de 1% em massa.

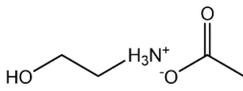
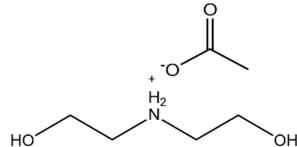
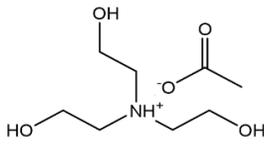
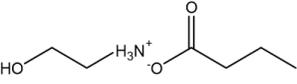
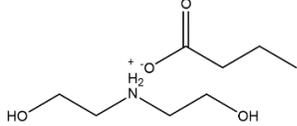
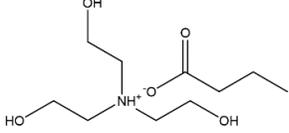
Figura 5: Aparato experimental para síntese de LIPs.



(Fonte: acervo pessoal)

A reação dos ácidos com as bases permitiu a produção de 6 líquidos iônicos práticos apresentados na Tabela 5.

Tabela 4: Líquidos iônicos próticos sintetizados, nome e abreviações.

Ácido	Base	LIPs	Abreviações	Estrutura
Acético	2-hidroxiethylamina	Acetato de 2-hidroxiethylamônio	HEAA	
Acético	bis(2-hidroxiethyl)amina	Acetato de bis(2-hidroxiethyl) amônio	BHEAA	
Acético	tris(2-hidroxiethyl)amina	Acetato de tris(2-hidroxiethyl) amônio	THEAA	
Butírico	2-hidroxiethylamina	Butirato de 2-hidroxiethylamônio	HEAB	
Butírico	bis(2-hidroxiethyl)amina	Butirato de bis(2-hidroxiethyl) amônio	BHEAB	
Butírico	tris(2-hidroxiethyl)amina	Butirato de tris(2-hidroxiethyl) amônio	THEAB	

5.3. SISTEMAS ESTUDADOS

Para a determinação dos sistemas de estudo, testes preliminares foram realizados com o objetivo de avaliar a miscibilidade dos principais produtos presentes na fermentação ABE, que são a acetona, o n-butanol e o etanol, com a água e os LIPs sintetizados. Para tal, a solubilidade entre: 1) ABE (acetona, butanol e etanol) e água; 2) ABE e LIPs; e 3) LIPs e água, foram verificadas. A partir dos resultados iniciais foi possível determinar os sistemas de estudo (Tabela 6).

Tabela 5: Lista dos sistemas que foram estudados para execução desse projeto.

G	N	M	Sistema	Temperatura (K)	Binodal	n° de LAs	ILA	CLA
1	A	1	HEAA + acetona + água	293,15	X	6	X	X
		2	HEAA + acetona + água	323,15	X	6	X	X
		3	BHEAA + acetona + água	293,15	X	6	X	X
		4	BHEAA + acetona + água	323,15	X	6	X	X
		5	THEAA + acetona + água	293,15	X	6	X	X
		6	THEAA + acetona + água	323,15	X	6	X	X
2	A	7	HEAA + n-butanol + água	293,15	X	6	X	X
		8	HEAA + n-butanol + água	323,15	X	6	X	X
		9	BHEAA + n-butanol + água	293,15	X	6	X	X
		10	BHEAA + n-butanol + água	323,15	X	6	X	X
		11	THEAA + n-butanol + água	293,15	X	6	X	X
		12	THEAA + n-butanol + água	323,15	X	6	X	X
B	13	HEAB + n-butanol + água	293,15	X				
	14	HEAB + n-butanol + água	323,15	X				
	15	BHEAB + n-butanol + água	293,15	X				
	16	BHEAB + n-butanol + água	323,15	X				
	17	THEAB + n-butanol + água	293,15	X				
	18	THEAB + n-butanol + água	323,15	X				

G – Grupo do sistema; N – Subgrupo do sistema; M – Sistemas de estudo; X – Foi realizado; ILA – inclinação da linha de amarração; CLA – comprimento da linha de amarração.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS

5.4.1. QUANTIDADE DE ÁGUA

A quantidade de água presente nos LIPs sintetizados foi medida utilizando o titulador volumétrico Karl Fischer (Trinito Plus, Metrohm 831). A precisão da medida do titulador foi verificada com o padrão de água Hydranal CMR de 1,00 mg. g⁻¹. As medidas do conteúdo de água foram realizadas em triplicata e o valor médio foi declarado.

5.4.2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A densidade dos LIs determinada em intervalos de 5 K entre 293,15 K a 323,15 K. Para tal, foi usado uma célula de medição de densidade que utiliza o princípio da oscilação do tubo em U da Anton Paar Stabinger (DMA 4500M, Alemanha com precisão de 0,05 kg m³). Foram introduzidos

no densímetro aproximadamente 5 mL de cada amostra. As medições foram realizadas em triplicatas e o valor médio foi relatado (SORIANO; DOMA; LI, 2009).

5.4.3. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

A viscosidade dos LIs secos ($\%H_2O < 1,0\%$), foi determinada em um viscosímetro Stabinger (DMA 5000, Alemanha) pela técnica do rolamento de bolas, e medida a cada 5 K no intervalo de 293,15-323,15K. Vale ressaltar que esta faixa de temperatura foi escolhida devido aos limites de trabalho do equipamento. Para tal, a célula foi preenchida com 3mL da amostra ligando uma seringa carregada a uma porta Luer de entrada do instrumento. Para os LIPs, o método de queda utilizado foram duplicatas de dois ângulos, 70° e 80° graus ($2x 70^\circ$ e $2x 80^\circ$). As medições com o viscosímetro Stabinger foram realizadas em triplicata. Durante as medidas de viscosidade, a temperatura foi mantida constante com incertezas de ± 0.01 K.

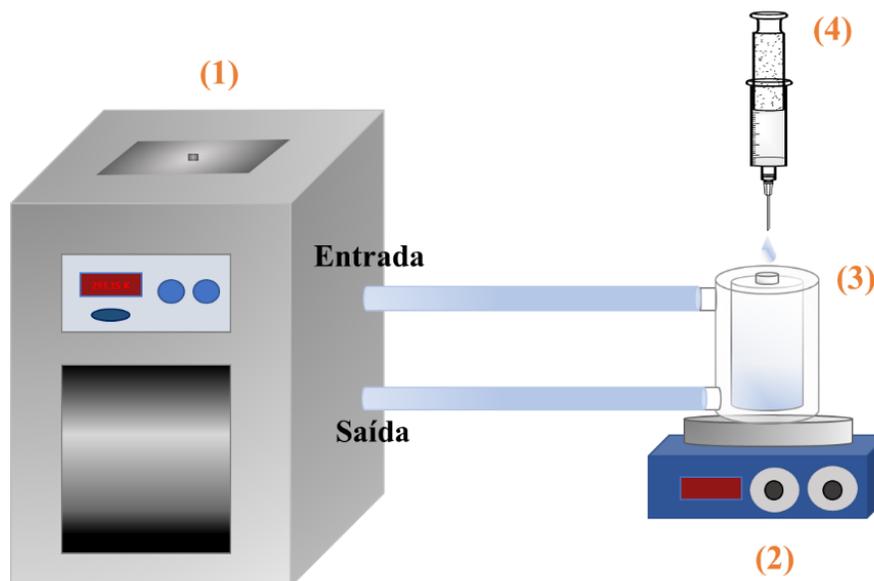
5.5. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

5.5.1. OBTENÇÃO DAS CURVAS BINODAIS

As curvas binodais foram determinadas experimentalmente utilizando o método de ponto de névoa (HATTI-KAUL; KAUL, 2000). Trata-se de um método de análise visual de determinação da curva binodal e consistiu na adição, gota-a-gota, de um estoque concentrado de um composto C_1 em uma quantidade conhecida de uma solução S , rica no composto C_2 , até que o sistema apresentasse turvação. Dessa forma, no ponto de névoa a mistura ficou turva e este foi o indicativo da formação de um sistema bifásico. Os sistemas estão divididos como mostrado na Tabela 6.

Os experimentos foram feitos utilizando uma célula de equilíbrio de 21 cm^3 , conectado a um banho termostático (Tecnal, TE- 84) com circulação de água para o controle da temperatura (DIAS et al., 2020b). A fim de facilitar a visualização do ponto de névoa, foi traçado um risco horizontal no centro da célula de vidro, mas na parte de trás, com um marcador azul, e outros dois riscos acima e abaixo do primeiro. A turvação impedia a visualização desses riscos. Um agitador magnético (Fisatom, 752) garantiu a agitação do sistema. O sistema utilizado está esquematizado na Figura 6.

Figura 6: Esquema do aparato experimental utilizado para obtenção dos dados de ELL: 1) Banho termostático; 2) Agitador Magnético; 3) Reator encamisado; e 4) agulha para gotejamento.



Fonte: acervo pessoal (2020).

Para a determinação da curva binodal foi aplicado o método de ponto de névoa como ilustrado no fluxograma da Figura 7. Portanto, inicialmente uma quantidade conhecida (aproximadamente 5 g) das soluções S foi precisamente preparada e colocada na célula de vidro sob agitação vigorosa. Em seguida, foi titulado com o composto C_1 até que o sistema se tornasse turvo de acordo com a Tabela 7.

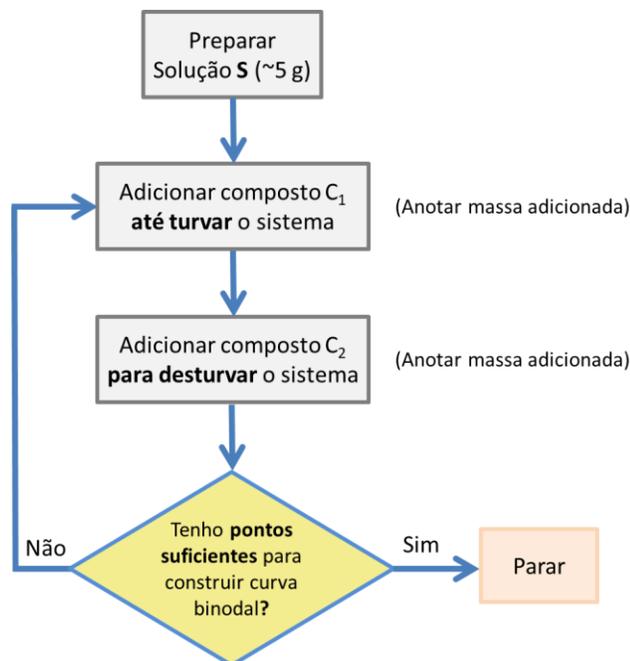
Tabela 6: Composição dos sistemas para o método de ponto de névoa.

Sistemas	LI	S (%m/m)	C_1 (%m/m)	C_2
Grupo 1A	HEAA, BHEAA e THEAA	90% de acetona + 10% de água	100% de LIP	Água
Grupo 2A	HEAA, BHEAA e THEAA	90% de água + 10% de LIP	100% de n- butanol	LIP
Grupo 2B	HEAB, BHEAB e THEAB	90% de água + 10% de LIP	100% de n- butanol	LIP

A determinação da massa de C_1 adicionada foi realizada por gravimetria, possibilitando conhecer a composição do sistema no ponto de separação de fases. Uma seringa foi utilizada para adicionar o composto C_2 à mistura bifásica com a finalidade de diluí-la abaixo do ponto de turvação, tornando o sistema homogêneo novamente. A massa adicionada do componente C_2 também foi determinada por gravimetria e todo o processo foi repetido até a obtenção do conjunto

de pontos suficientes para construção da curva binodal. É importante ressaltar que os LIPs são compostos higroscópicos e apresentam em sua composição pequenas frações de água, e portanto estes valores, determinados pelo Karl Fischer, foram considerados no cálculo das composições do sistema. Ademais, a temperatura e a agitação foram mantidas constantes, uma vez que a mudança destes provoca o deslocamento da curva binodal, mudando assim a região bifásica.

Figura 7: Aplicação do método de ponto de névoa para construção da curva binodal usado neste trabalho.



5.5.2. OBTENÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO

Para a determinação das linhas de amarração foram preparadas soluções de diferentes concentrações, mas dentro da região de miscibilidade parcial. Dessa forma, 6 pontos globais distintos foram selecionados para 12 dos 18 sistemas apresentados.

Como descrito por Dias et al. (2020), os sistemas foram preparados em tubos falcon de 15 mL no qual foram adicionadas quantidades previamente definidas de solução de água + (acetona ou butanol) + LIP para se obter uma massa total de aproximadamente de 6 g. A mistura foi agitada em agitador vortex (Gomixer, MX-S) (cerca de 2 minutos), permitindo o contato entre os componentes da mistura. As amostras agitadas seguiram para o banho termostático à temperatura constante (293,15 ou 323,15 K) onde foram mantidas em repouso por 16 horas, permitindo-se chegar a condição de equilíbrio de fases. Ao final deste tempo, amostras das fases separadas foram cuidadosamente coletadas com o auxílio de uma seringa equipada com agulha e posteriormente

pesadas (Obs: um corte nas pontas das agulhas utilizadas possibilitou maior precisão na coleta das fases).

Baseado na massa das fases de topo e de fundo coletadas, a composição dessas fases foram calculadas pelo método gravimétrico de Merchuk et al. (1998). Dessa forma, as composições de cada fase foram determinadas por meio de um sistema de equações, não sendo necessário análises químicas. Para tal, utilizando o suplemento Solver (método GRG não linear) do Microsoft Excel, ajustou-se os parâmetros A, B e C da equação (5.1) aos dados experimentais da curva binodal através da minimização da função objetivo da equação (5.2) .

$$Y = A.\exp(B.X^{0.5} - C.X^3) \quad (5.1)$$

$$F_0 = 10^{10} \sum_{i=1}^{N_e} (Y_i^{\text{exp}} - Y_i^{\text{calc}})^2 \quad (5.2)$$

No qual, voltando a Tabela 7, tem-se que:

- a) Grupo 1: Y = LIP (m/m) e X = Acetona (m/m);
- b) Grupo 2: Y = Água (m/m) e X = n-butanol (m/m).

Ademais, sendo F_0 = função objetivo; N_e = número de pontos de nevoa observados; Y_i^{exp} = fração mássica de Y obtida experimentalmente e Y_i^{calc} = fração mássica de Y obtida pelo modelo.

Os parâmetros A, B e C obtidos do ajuste foram utilizados para resolver o sistema de equações descrito por Merchuck e representadas pelas expressões 5.3 a 5.6.

$$Y_T = \left(\frac{Y_M}{\alpha} \right) - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) Y_F \quad (5.3)$$

$$Y_T = A.\exp(B.X_T^{0.5} - C.X_T^3) \quad (5.4)$$

$$Y_F = A.\exp(B.X_F^{0.5} - C.X_F^3) \quad (5.5)$$

$$X_T = \left(\frac{X_M}{\alpha} \right) - \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) X_F \quad (5.6)$$

Para a resolução desse sistema de equações, utilizou-se novamente do solver com a função objetivo sendo minimizada através da variação das variáveis X_T , X_F , Y_T e Y_F .

Os índices M, T e F se referem respectivamente à mistura global, fase de topo e fase de fundo do sistema. Alfa (α) é a razão entre a massa da fase de topo e a massa total do sistema. E as

variáveis X e Y referem-se as frações mássicas do componente X e do componente Y, respectivamente.

O comprimento da linha de amarração (CLA) suas respectivas inclinações (ILA) foram determinados segundo as equações (5.7) e (5.8). A primeira se relaciona com a diferença de composição entre as fases de topo e de fundo, já a segunda é determinada pela variação da fração mássica do componente Y e pela variação mássica do componente X.

$$CLA = \sqrt{(X_T - X_F)^2 + (Y_T - Y_F)^2} \quad (5.7)$$

$$ILA = \frac{Y_T - Y_F}{X_T - X_F} \quad (5.8)$$

5.5.3. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS

Considerando futuras aplicações da técnica de extração líquido-líquido como um método promissor para a purificação do n-butanol, é necessário realizar a modelagem termodinâmica dos dados obtidos experimentalmente para determinar o coeficiente de atividade das misturas. Portanto, isso representa uma etapa preliminar para a implementação de novos avanços ou mesmo para realizar simulação computacional e otimização das operações unitárias envolvidas neste processo.

A predição de coeficientes de atividade por contribuição de grupo é realizada através do uso dos dados experimentais para estimar parâmetros de interação binários que são utilizados na predição do equilíbrio de fases. Nesse estudo, os parâmetros binários da equação NRTL foram determinado através de uma rotina computacional desenvolvida por Stragevitch e D'Avila (1997) em linguagem Fortran TML-LLE 2.0. Este programa permite o ajuste de dados de equilíbrio de sistemas constituídos por diversos componentes. Sendo assim, na rotina do programa, os dados experimentais foram associados aos parâmetros binários através da utilização do princípio da máxima verossimilhança combinado ao Simplex modificado (NELDER, J. A.; MEAD, 1965; SOSA et al., 2017). Para tal, foi utilizado o método da minimização da função objetivo (FO) baseado na composição dos compostos. A FO é apresentada na equação 5.3 :

$$FO = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} (x_{i,j,k}^{I,exp} - x_{i,j,k}^{I,calc})^2 + (x_{i,j,k}^{II,exp} - x_{i,j,k}^{II,calc})^2 \quad (5.9)$$

No qual: D= número de conjunto de dados; M= Linhas de amarração; N= Número de componentes de cada conjunto de dados; E finalmente, I e II referem-se as duas fases líquidas em equilíbrio. O desvio médio quadrático (RMSD do inglês, *root-mean-square deviation*), tipicamente usado na comparação das composições experimentais de cada componente nas duas fases, é definido por:

$$\delta_x = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i^M \sum_j^N (x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc})^2 + (x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc})^2}{2MN}} \quad (5.10)$$

A determinação dos parâmetros binários se iniciou com a definição das condições de partida para os parâmetros do modelo, e que são obtidas de sistemas similares já reportados. Após a obtenção dos parâmetros binários, as concentrações dos constituintes das fases determinadas pelo método NRTL foram comparados com os dados experimentais através da minimização de FO eq.(5.9) e obtenção do RMSD eq.(5.10).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Trabalhos anteriores documentaram tentativas de encontrar LIs adequados para a separação do n-butanol da solução diluída. A maioria deles apresentou dados de LLE para avaliar a aplicação dos LIs estudados na extração de n-butanol da água (DOMAŃSKA; KRÓLIKOWSKI, 2012; SUN et al., 2018; YU et al., 2019). Olhando adiante para um processo mais verde, no qual LIPs baseados em subprodutos, além de serem usados como solvente para purificação de n-butanol, possam ser aplicados como solvente lignocelulósico no pré-tratamento (DIAS et al., 2020a; DIAS; SOSA; COSTA, 2019; ROCHA et al., 2017). Podem também ser avaliados como possível agente de controle no sistema azeotrópico heterogêneo na mistura de n-butanol/água na fase de purificação final no processo de fermentação ABE (LEI et al., 2014). E finalmente, estes ainda podem ser vendidos como subproduto de valor agregado, estimulando a aplicação industrial dos LIs e representando soluções para o desafio do processo ABE de baixa produtividade e alto custo.

Neste capítulo os resultados obtidos são apresentados e discutidos obedecendo a seguinte abordagem:

- **Validação da metodologia:**

Seção dedicada a reprodução de dados da literatura de forma a atestar a qualidade dos procedimentos experimentais adotados. Ver em Apêndice A.

- **Apresentação das propriedades termofísicas dos LIPs :**

Nessa seção foram apresentados os dados referentes as propriedades de densidade e viscosidade dos LIPs (HEAA, BHEAA, THEAA, HEAB, BHEAB e THEAB), investigadas no intervalo de temperatura de 298,15 K a 323,15 K. Nessa seção também consta uma análise e discussão da influência da temperatura e do tamanho das cadeias catiônicas e ânionicas nas propriedades termofísicas dos LIPs estudados.

- **Apresentação dos grupos de sistemas em estudo:**

1) Sistemas do grupo G= 1.A (LIP + água + acetona): Nessa seção são apresentados a aplicação dos LIPs HEAA, BHEAA e THEAA no ELL através da determinação das curvas binodal e linhas de amarração de tais sistemas. Aqui também consta uma análise e discussão da influência da temperatura, tamanho das cadeias catiônicas nas região bifásica do sistema estudados

- 2) Sistemas do grupo G= 2.A (LIP + água + n-butanol): Estão apresentados a aplicação dos LIPs HEAA, BHEAA e THEAA no ELL através da determinação das curvas binodal e linhas de amarração de tais sistemas. Os sistemas também foram analisados e discutidos quanto a influência da temperatura, tamanho das cadeias catiônicas e ânionicas na região bifásica.
- 3) Sistemas do grupo G= 2.B (LIP + água + n-butanol): Nessa seção foram apresentados a aplicação dos LIPs HEAB, BHEAB e THEAB no ELL através da determinação das curvas binodal. Além disso, consta também uma análise e discussão da influência da temperatura, tamanho das cadeias catiônicas e ânionicas na região bifásica do sistema estudados.

- **Modelagem termodinâmica:**

Ajuste dos modelos termodinâmico NRTL aos dados experimentais de ELL dos LIPs avaliados neste trabalho.

6.1. PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DOS LIPS

Os valores experimentais das propriedades termofísicas nos permitem estabelecer novas interações preditivas e, a partir destas, obter informações sobre a estrutura a nível molecular, possibilitando determinar as propriedades necessárias para a indústria de forma rápida, confiável e econômica (GOVINDA et al., 2013). Embora sejam importantes e de fácil realização, ainda que necessárias, é escassa a literatura disponível sobre as propriedades termofísicas de LIPs puros.

Uma vez que o teor de água influencia nas propriedades físico-química dos LIPs, estes foram medidos em triplicata e apresentado nas Tabelas B1 e B2 com desvio inferior 0,06% em massa (GREAVES; DRUMMOND, 2015).

Ao longo do presente estudo, as propriedades físicas dos LIPs à base de 2-hidroxietilamônio foram correlacionadas aos dados existentes na literatura e apresentados na Tabela 8. Em comparação com a literatura, os valores de densidade de HEAA e BHEAA, exceto para THEAA, estão em boa concordância. Além disso, como pode ser visto na Tabela 8 de (303,15 a 323,15) K, as viscosidades de HEAA são respectivamente (2018,54 e 455,86) mPa.s. Estes resultados se mostram levemente diferentes dos valores reportados na literatura em que a viscosidade do HEAA é encontrada em (1192,47 e 281,35) mPa.s no mesmo intervalo de temperatura (DIAS; SOSA; COSTA, 2019). Nesse trabalho todos os LIPs apresentaram teor de água menor que 1% em massa, como apresentado no APÊNDICE B. Dias et. al. (2019) reportou a viscosidade do HEAA com teor de água igual a 0,5% em massa, como mostrado na tabela 8. Segundo o autor, uma vez que os

dados relatados na literatura mostram diferentes teores de água, e este possui grande influência na viscosidade, não é possível discutir esses desvios afundo.

Tabela 7: Valores experimentais de densidade (ρ), viscosidade (η) neste trabalho e na literatura.

Temperatura (K)	Densidade (g/ cm ³)		Viscosidade (mPa.s)	
	Este trabalho	Literatura	Este trabalho	Literatura
HEAA				
293,15	1,1531	1,1487 ^a	-	
303,15	-	-	2018,54	1192,47 ^c
323,15	-	-	455,86	281,35 ^c
BHEAA				
293,15	1,1792	1,1738 ^a	-	-
THEAA				
298,15	1,1922	1,0159 ^b	-	-

^a = (KURNIA; WILFRED; MURUGESAN, 2009); ^b = (GOVINDA et al., 2013); ^c=(DIAS; SOSA; COSTA, 2019)

6.1.1. DENSIDADE

Os dados experimentais de densidade são apresentados na Tabela B1 e B2 no APÊNDICE B. Os LIPs foram produzidos pela combinação dos cátions da classe das hidroxietilaminas (2-hidroxietilamina - HEA⁺, bis(2-hidroxietil)amina – BEA⁺ e tris(2-hidroxietil)amina – THEA⁺) com os ânions de ácidos carboxílicos, acetato (A⁻) e o butirato (B⁻), em função da temperatura. A precisão geral nas medições de densidade experimental para todas as amostras foi menor do que $\pm 1,6 \cdot 10^{-5}$ g/cm³. A partir de tais Tabelas foi possível construir o gráfico da Figura 8, que representa a variação da densidade dos LIPs em função da temperatura. Os dados referentes a equação de regressão com os parâmetros se encontram no ANEXO B.

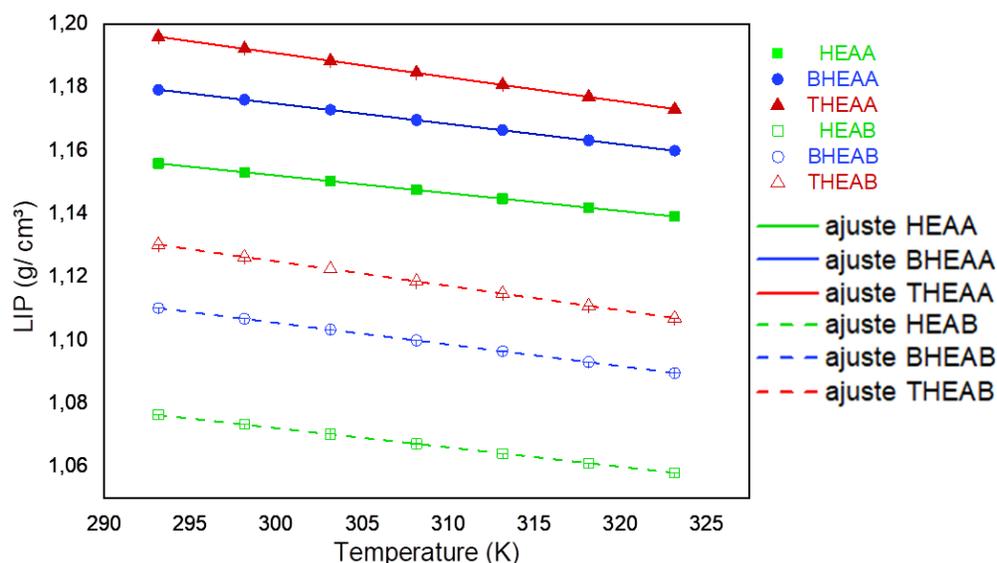


Figura 8: Densidade experimental (ρ) dos LIPs em função da temperatura (K). Para LIPs de acetato (símbolos fechados) e de butirato (símbolos abertos).

A densidade de um material depende de quão próximos os íons podem se agrupar e, portanto, do tamanho e forma dos íons e das interações íon-íon (GREAVES; DRUMMOND, 2008). Conforme ilustrado na Figura 8, a densidade de todos os LIPs diminui linearmente com o aumento da temperatura (293,15 para 323,15) K variando de 1,0580 g/ cm³ para HEAB a 323,15 K até 1,1959 g/ cm³ no caso do THEAA a 293,15 K.

Além disso, para os LIPs de acetato, quanto maior a cadeia catiônica, maior a densidade, de forma que HEAA < BHEAA < THEAA. Esse mesmo comportamento foi reproduzido para os LIPs de butirato, sendo HEAB < BHEAB < THEAB. Portanto, para o mesmo ânion, a densidade aumenta a medida que o comprimento da cadeia catiônica aumenta em um radical R= C₂H₄OH. É importante observar que esse aumento não ocorre exatamente na mesma proporção. Por exemplo, em 293,15 K, o valor de densidade de HEAA é igual a 1,15 g / cm³. Adicionando um grupo C₂H₄OH o aumento da densidade para 1,18 g / cm³ e adicionando um segundo grupo C₂H₄OH o aumento da densidade para 1,19 indicando que o grupo principal tem uma contribuição importante na densidade.

Esses resultados estão de acordo com os resultados de Greaves *et al.* (2006), que estudaram as propriedade físico-químicas de LIPs produzidos a partir de cátions formados por aminas primárias do tipo RNH₃ e R(OH)NH₃ combinados com ânions orgânicos da forma RCOO⁻, R(OH)COO⁻. Segundo os autores, a densidade destes LIPs variou apenas um pouco com as mudanças na

estrutura do ânion e do cátion, embora houvesse uma tendência clara da redução da densidade à medida que o comprimento da cadeia alquílica do ânion ou do cátion aumentassem. Este comportamento foi atribuído a um aumento no impedimento estérico à medida que as cadeias se tornam mais volumosas. Outra conclusão apresentada pelos autores foi que a substituição de um grupo hidroxila na cadeia alquílica, tanto do cátion quanto do ânion orgânico, aumentou a densidade e teve um impacto maior do que o aumento do comprimento da cadeia alquílica, provavelmente devido ao número maior de ligações de hidrogênio, que favorece o empacotamento dos íons, diminuindo a separação íon-íon e aumentando a densidade, corroborando com os resultados obtidos.

Dessa forma, neste trabalho a variação da cadeia dos cátions é representada por um radical $R=C_2H_4OH$, ou seja, um aumento de 2 carbonos e 1 hidroxila do HEAA para BHEAA e do BHEAA para THEAA. Sendo assim, para um mesmo ânion, existem 2 efeitos na densidade associados ao aumento da cadeia catiônica dos hidroxietilamônios: (i) o efeito na redução da densidade provocado pelo aumento dos impedimentos estéricos devido ao aumento da cadeia alquílica (em 2 carbonos) e (ii) o efeito no aumento da densidade provocado pelo aumento das ligações de hidrogênio devido ao aumento de uma hidroxila. Como reportado por Greaves *et al.* (2006), o efeito provocado pela presença da hidroxila tem maior impacto do que o efeito provocado pelo aumento da cadeia alquílica, justificando os resultados de aumento na densidade com o aumento da cadeia catiônica dos e hidroxietilamônios.

Conforme representado na Fig. 8, para o mesmo cátion $[HEA]^+$, o LIP com o ânion butirato apresentou menor densidade. O mesmo comportamento foi observado para os outros cátions $[BHEA]^+$ e $[THEA]^+$, indicando que o aumento na cadeia alquil do ânion reduziu a densidade como pode ser visto em THEAA > BHEAA > HEAA > THEAB > BHEAB > HEAB. Resultados semelhantes foram observados por Dias *et al.* (2019).

Além disso, quando é comparado o efeito do ânion e do cátion na densidade, é visualmente perceptível que a diferença causada pelo aumento na cadeia alquílica do ânion, de HEAA para HEAB, é visualmente muito maior do que o efeito causado pela cadeia alquil do cátion, HEAA para BHEAA e BHEAA para THEAA, mostrando que a estrutura do ânion tem influência mais pronunciada sobre a densidade do que o cátion. Esses resultados foram semelhantes aos relatados por Greaves *et al.* (2006), que atribuíram esse comportamento ao aumento do impedimento estérico

à medida que as cadeias se tornam mais volumosas, e concluíram que a variação do ânion tem maior influência na densidade do que o cátion.

6.1.2. VISCOSIDADE

Os valores de viscosidade dos LIPs de (298,15 a 323,15) K determinados experimentalmente são mostradas nas Tabelas B4 e B5 no APÊNDICE B. Não foi possível determinar a viscosidade dos LIPs HEAA, BHEAA, THEAA e HEAB na temperatura de 298,15 K devido às limitações do equipamento. A partir de tais tabelas foi construído o gráfico da Figura 9 que mostra a variação da viscosidade de cada LIP em função da temperatura. Os dados referentes à equação de regressão com os parâmetros se encontram no ANEXO B.

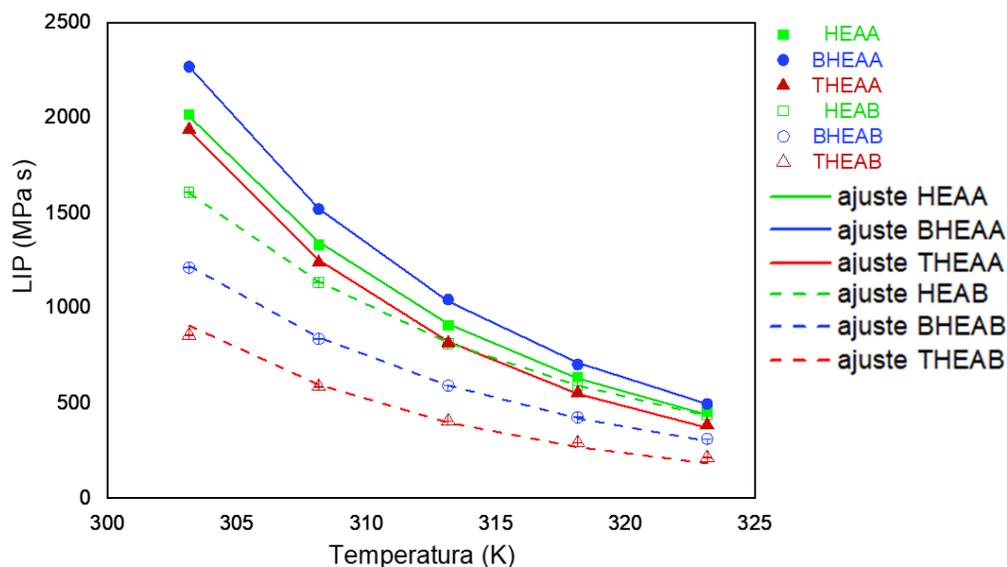


Figura 9: Viscosidade experimental (η) versus temperatura (K). Para LIPs de acetato (símbolos fechados) e de butirato (símbolos abertos).

A viscosidade fornece uma importante propriedade macroscópica dos líquidos iônicos. Segundo Greaves e Drummond (2008) ela é o resultado das interações íon-íon como as interações de Coulomb, van der Waals e ligações de hidrogênio, com maiores interações levando a viscosidades mais altas. Portanto, a viscosidade é muito dependente da forma e tamanho dos íons que constituem o LIP. Chhotaray e Gardas (2014), estudando as propriedades termofísicas de LIPs constataram que a viscosidade aumenta rapidamente com o abaixamento da temperatura. Essas observações foram compatíveis com comportamento da viscosidade dos LIPs apresentados na Fig. 9. Além disso, a 303,15 K, a viscosidade variou de 2269,79 mPa s para BHEAA até 1427,18 mPa s para THEAB. Da mesma forma, a 323,15 K, a viscosidade variou de 497,38 mPa s para BHEAA a 214,54 mPa s para THEAA.

De acordo com a Fig. 9, os LIPs com o ânion acetato apresentaram o seguinte comportamento para a viscosidade THEAA < HEAA < BHEAA, enquanto os LIPs com o ânion butirato demonstraram o seguinte comportamento THEAB < BHEAB < HEAB. Com base nos resultados obtidos, não foi possível tirar nenhuma conclusão óbvia sobre a influência da variação do tamanho da cadeia de hidroxietilamônio nas viscosidades de LIPs. Porém, antes de formular uma hipótese para explicar melhor esse resultado, é necessário oferecer a compreensão de um parâmetro essencial quando falamos em LIs, o ΔpK_a .

Os valores de pK_a aquoso dos ácidos e bases precursores são usados para fornecer uma estimativa de quão completa é a transferência de prótons, em que um grande ΔpK_a [pK_a (base) - pK_a (ácido)] sugere uma maior eficiência de transferência de prótons entre as espécies, e este pode ser relacionado com a viscosidade (GREAVES; DRUMMOND, 2008b; STOIMENOVSKI; IZGORODINA; MACFARLANE, 2010a; YOSHIZAWA, M.; XU, W.; ANGELL, 2003). Mirian et al. (2011) encontraram uma correlação entre a força das ligações de hidrogênio presentes com a temperatura e com ΔpK_a , sendo que as ligações de hidrogênio são enfraquecidas pelo aumento da temperatura, e para mesma temperatura, maiores ΔpK_a levam a ligações de hidrogênio mais fortes.

Ademais é interessante entender os efeitos provocados pelas variáveis que interferem na viscosidade, sendo elas as interações de van der Waals, Coulomb e ligações de hidrogênio. Huang e Weingartner (2008) relataram que a ligação de hidrogênio tem um efeito comparável na polaridade para LIPs e solventes moleculares. Fumino, Wulf e Ludwig (2009) concluíram que a ligação de hidrogênio tem um efeito significativo na energia de interação dos LIPs, contribuindo com mais da metade dessa energia. Shukla, Khupse e Kumar (2012) determinaram que, para os LIPs, a polaridade era muito mais dependente do ânion do que do cátion, enquanto o inverso é geralmente observado para os LIAs. Greaves e Drummond (2015) reportaram que a alta polaridade dos LIPs é um reflexo da intensidade das interações de Coulomb e van der Waals presentes entre o cátion e os ânions.

A Tabela 9 mostra os valores de ΔpK_a dos LIPs em estudo, este parâmetro foi usado como indicador da intensidade das forças intermoleculares, e foi utilizado para justificar a influência do tamanho da cadeia catiônica da classe das hidroxietilaminas na variação da viscosidade.

Tabela 8: Diferença de pKa entre o ácido e base dos LIPs.

Químicos	pKa* (298,15 K)
Ácido acético	4,75
Ácido Butírico	4,82
2-Hidroxi-etilamina	9,50
Bis(2-Hidroxi-etil) amina	8,88
Tris(2-Hidroxi-etil) amina	7,80

LIP	ΔpKa (298,15 K)
HEAA	4,75
BHEAA	4,13
THEAA	3,05
HEAB	4,68
BHEAB	4,06
THEAB	2,98

*dados do fornecedor Sigma-Aldrich

Como pode ser visto na Tabela 9, para os LIPs com o ânion acetato, a medida que a cadeia do cátion aumenta, reduz-se o Δ pKa, indicando que as ligações de hidrogênio se tornam mais fracas. O mesmo padrão se repetiu para os LIPs de butirato. Portanto, a hipótese é que, neste caso, o aumento na cadeia catiônica apesar de permitir um número maior de ligações de hidrogênio devido ao aumento no número de grupos hidroxila, reduz o Δ pKa e, portanto, a força dessas ligações de hidrogênio. Por exemplo, para a viscosidade de THEAA em relação a HEAA, percebe-se que a redução da intensidade das ligações de hidrogênio, refletida pela redução de Δ pKa de 4,75 para 3,05, é dominante sobre o aumento do número de ligações de hidrogênio provocado pelo aumento da cadeia catiônica dos hidroxietilamônios, e portanto, a viscosidade de THEAA é menor que HEAA. Apesar de o BHEAA não seguir essa tendência, o mesmo comportamento foi observado para os LIPs de butirato. Dessa forma, é possível sugerir a presença de uma competição de efeitos provocados pelo aumento da cadeia catiônica na viscosidade. Enquanto o aumento de ligações de hidrogênio (devido ao aumento do grupo hidroxila) leva ao aumento da viscosidade, a redução da força destas ligações (refletidas pela redução do Δ pKa com o aumento da cadeia) implica na redução da viscosidade. Dessa forma não foi possível determinar a real influência do aumento da cadeia catiônica dos hidroxietilamônios na viscosidade dos LIPs. Esses resultados estão de acordo com os achados de Stoimenovski et. al. (2010), no qual concluíram que a solvatação de íons de

amônio primários é substancialmente mais forte devido ao aumento da capacidade de ligação de hidrogênio desse componente em relação aos íons de amônio terciários.

Finalmente, como evidente na Fig. 9, para o mesmo cátion, os LIPs com o ânion butirato apresentaram menor viscosidade, podendo-se inferir que o aumento da cadeia alquílica do ânion reduziu a viscosidade seguindo a sequência BHEAA > HEAA > THEAA > HEAB > BHEAB > THEAB. Uma vez que o efeito do ânion foi mais conclusivo para a variação da viscosidade, é possível inferir que a estrutura do ânion tem maior impacto na variação da viscosidade do que o cátion. Tendências semelhantes foram observadas para os LIPs com cátions imidazólio, com a viscosidade afetada mais por alterações no ânion do que no cátion (GREAVES; DRUMMOND, 2008). Portanto, a variação do tamanho da cadeia ânionica teve um impacto significativo na viscosidade uma vez que cadeias mais volumosas reduzem a força de interação íon-íon devido ao aumento de impedimentos estéricos e consequente redução da viscosidade.

6.2. SISTEMAS TERNÁRIOS BIFÁSICOS

Nesta seção estão apresentados os dados experimentais de ELL dos sistemas ternários obtidos neste estudo. Os resultados estão agrupados da seguinte forma: 1A) acetona + água + (HEAA, BHEAA e THEAA); 2A) n- butanol + água + (HEAA, BHEAA e THEAA) e 2B) n-butanol + água + (HEAB, BHEAB e THEAB) para facilitar a discussão. Esses sistemas foram investigados quanto à influência da (i) temperatura, (ii) do comprimento da cadeia catiônica e (iii) do tamanho da cadeia aniônica na variação da região bifásica e suas correspondentes linhas de amarração.

Todos os dados experimentais foram determinados a (293,15 e 323,15) K, que estão dentro do intervalo de temperatura em que o processo da fermentação ABE acontece, sob pressão atmosférica ($95,0 \pm 0,3$ kPa) e todas as curvas binodais foram bem ajustadas pela equação de Merchuck produzindo coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,990 (Tabela C1).

6.2.1. GRUPO 1A: ACETONA + ÁGUA + LIP (HEAA, BHEAA OU THEAA)

Durante os testes preliminares de solubilidade mútua, os LIPs produzidos a partir do ácido acético se mostraram imiscíveis na acetona e miscíveis nos demais compostos ABE. Esse fato possibilitou a determinação do grupo de sistemas 1A para estudo.

Os sistemas ternários compostos pela acetona, água e LIP (HEAA, BHEAA ou THEAA), são apresentados nas Tabelas C2 e C3 do APÊNDICE C. As Equações de Merchuck (equações 8.3 a

8.6) se ajustaram idealmente as curvas binodais do grupo 1A, com coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,992 (Tabela C1).

Na Figura 10 estão ilustradas as curvas binodais com suas respectivas linhas de amarração e composições globais utilizadas na determinação das linhas de amarração dos sistemas deste grupo. Os sistemas binários constituídos por LIPs/água e água/acetona são completamente miscíveis entre si, entretanto os sistemas binários compostos por LIPs de acetato e acetona são completamente imiscíveis.

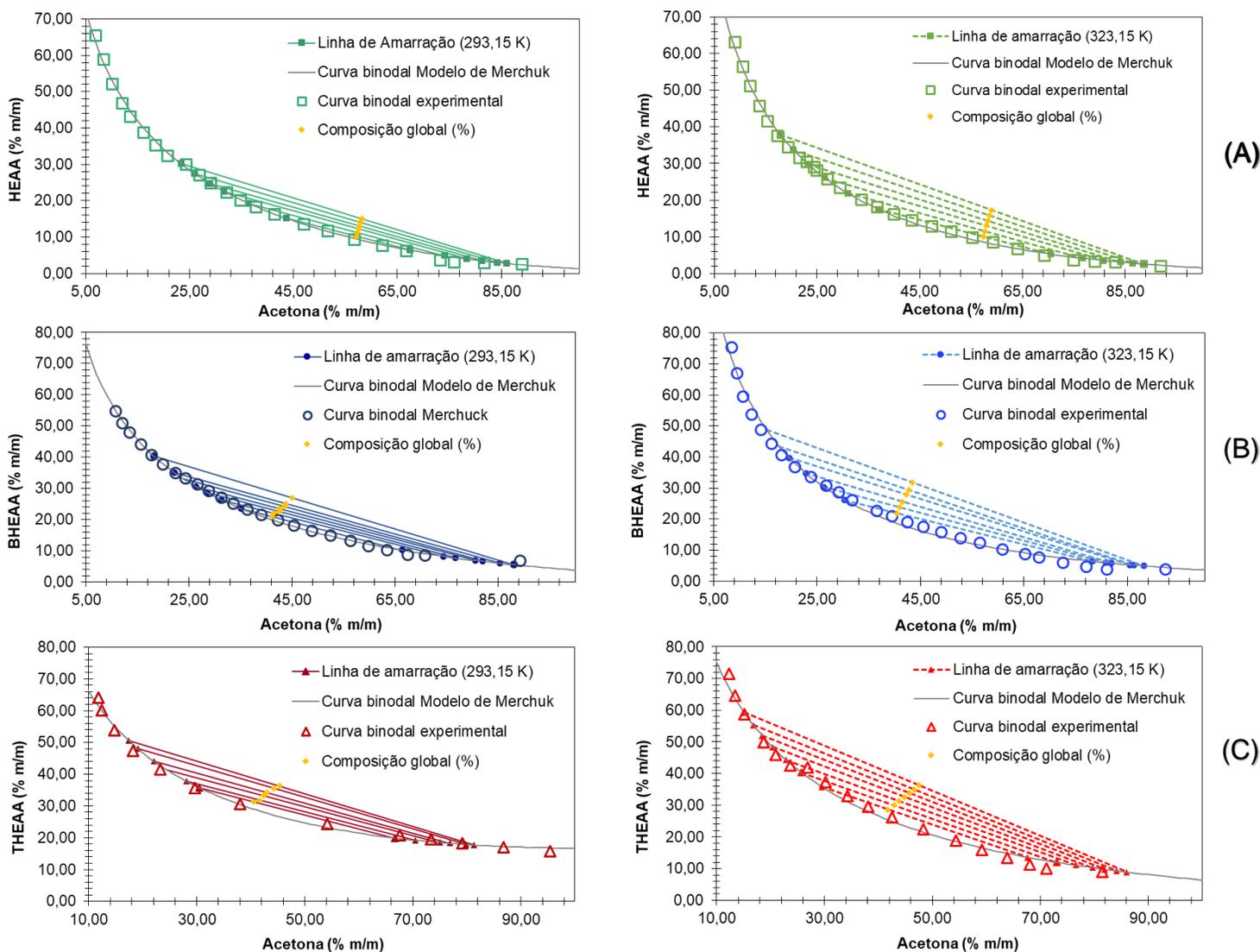


Figura 10: Curva binodal com linhas de amarração para os sistemas (A) Acetona + ÁGUA + HEAA em $T=293,15$ e $323,15$ K; (B) Acetona + ÁGUA + BHEAA em $T=293,15$ e $323,15$ K e (C) Acetona + ÁGUA + THEAA em $T=293,15$ e $323,15$ K.

As composições globais das fases de topo e fundo, o comprimento (CLA), a inclinação das linhas de amarração (ILA) e os coeficientes de distribuição dos compostos para os sistemas

ternários constituídos por acetona (1), água (2) e (HEAA, BHEAA ou THEAA) (3) representados pela Fig. 9, são apresentados nas Tabelas 10- 12.

Tabela 9: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema **Acetona (1) + água (2) + HEAA (3)** em T = 293,15 e 323,15 K.

LA	Composição		Composição		Composição		ILA	100.CLA	K ₁	K ₂	K ₃
	Global (%)		de Topo (%)		de Fundo (%)						
	Acetona	HEAA	Acetona	HEAA	Acetona	HEAA					
Acetona + água + HEAA, T= 293,15 K											
1	57,1182	10,1764	67,4883	6,3580	43,5942	15,1561	-2,7158	25,4624	1,55	0,63	0,42
2	57,3543	11,2428	74,1335	4,8044	36,3284	19,3107	-2,6061	40,4927	2,04	0,47	0,25
3	57,5376	12,2685	78,3336	3,9767	31,6522	22,5897	-2,5080	50,2553	2,47	0,39	0,18
4	57,7068	13,0604	81,2680	3,4635	28,9475	24,7746	-2,4551	56,4943	2,81	0,33	0,14
5	57,8684	14,0732	84,1545	3,0077	25,9475	27,5108	-2,3755	63,1542	3,24	0,28	0,11
6	58,1639	14,9462	86,0693	2,7308	23,3832	30,1712	-2,2844	68,4289	3,68	0,24	0,09
Acetona + água + HEAA, T= 323,15 K											
1	57,4278	10,0736	70,6333	5,2649	36,9991	17,5127	-2,7461	35,7948	1,91	0,53	0,30
2	57,7292	11,5158	76,6999	4,1670	31,0031	21,8689	-2,5815	49,0056	2,47	0,41	0,19
3	57,9722	13,0300	80,7764	3,5398	26,4112	26,1646	-2,4029	58,8850	3,06	0,33	0,14
4	58,3701	14,3783	84,1024	3,0861	23,2671	29,7828	-2,2788	66,4353	3,61	0,27	0,10
5	58,5474	15,8695	86,4069	2,7999	20,3668	33,7811	-2,1316	72,9461	4,24	0,24	0,08
6	58,9870	17,3640	88,7768	2,5279	17,9083	37,8223	-2,0079	79,1709	4,96	0,20	0,07

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração.

Tabela 10: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema **Acetona (1) + água (2) + BHEAA (3)** em T = 293,15 e 323,15 K.

LA	Composição		Composição		Composição		ILA	100.CLA	K ₁	K ₂	K ₃
	Global (%)		de Topo (%)		de Fundo (%)						
	Acetona	BHEAA	Acetona	BHEAA	Acetona	BHEAA					
Acetona + água + BHEAA, T= 293,15 K											
1	41,1767	20,9863	66,3978	10,2299	35,0922	23,5813	-2,3447	34,0338	1,89	0,57	0,43
2	41,4776	22,0353	74,3345	8,2481	31,3082	26,3025	-2,3831	46,6608	2,37	0,41	0,31
3	42,4216	22,5803	76,8069	7,7004	28,5112	28,5999	-2,3109	52,6238	2,69	0,36	0,27
4	42,5766	23,5000	80,6911	6,8993	26,3700	30,5587	-2,2960	59,2499	3,06	0,29	0,23
5	43,4668	24,1959	82,1005	6,6255	23,8719	33,1075	-2,1988	63,9678	3,44	0,26	0,20
6	43,7540	25,0972	85,3734	6,0224	22,2345	34,9599	-2,1819	69,4544	3,84	0,20	0,17
7	45,1055	26,9405	88,1973	5,5368	18,2009	40,3040	-2,0133	78,1553	4,85	0,15	0,14
Acetona + água + BHEAA, T= 323,15 K											
1	40,4270	21,9947	78,3264	6,4257	30,3297	26,1426	-2,4343	51,8887	2,58	0,35	0,25
2	41,0316	23,7459	80,8889	6,0032	26,3154	30,2969	-2,2464	59,7366	3,07	0,30	0,20
3	41,5180	25,6017	81,8630	5,8500	22,8149	34,7582	-2,0426	65,7447	3,59	0,29	0,17
4	42,2254	27,9121	85,5087	5,3105	19,6552	39,6977	-1,9151	74,2911	4,35	0,23	0,13
5	42,7575	29,4442	86,3693	5,1905	17,6620	43,4004	-1,7982	78,6173	4,89	0,22	0,12
6	43,4566	31,7817	88,2718	4,9345	15,2494	48,6796	-1,6693	85,1229	5,79	0,19	0,10

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração.

Tabela 11: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema **Acetona (1) + água (2) + THEAA (3)** em T = 293,15 e 323,15 K.

LA	Composição		Composição		Composição		ILA	100.CLA	K ₁	K ₂	K ₃
	Global (%)		de Topo (%)		de Fundo (%)						
	Acetona	THEAA	Acetona	THEAA	Acetona	THEAA					
Acetona + água + THEAA, T= 293,15 K											
1	40,5170	31,3256	66,6429	19,9346	30,5082	35,6895	-2,2936	39,4199	2,18	0,40	0,56
2	41,6286	31,8456	70,5239	19,1952	28,0825	37,7761	-2,2841	46,3306	2,51	0,30	0,51
3	42,4160	33,2409	75,0484	18,4736	24,4528	41,3699	-2,2098	55,5351	3,07	0,19	0,45
4	43,0117	34,2262	76,8917	18,2199	22,0488	44,1299	-2,1167	60,6554	3,49	0,14	0,41
5	44,2429	35,5495	79,8097	17,8632	19,0842	48,0602	-2,0110	67,8192	4,18	0,07	0,37
6	45,3120	36,2732	81,3224	17,6993	17,3450	50,6983	-1,9388	71,9864	4,69	0,03	0,35
Acetona + água + THEAA, T= 323,15 K											
1	41,7828	28,6809	67,6896	13,5755	29,5281	35,8262	-1,7151	44,1746	2,29	0,54	0,38
2	42,9438	30,0249	73,0057	12,0187	25,7301	40,3354	-1,6695	55,1074	2,84	0,44	0,30
3	43,8436	31,3492	76,6861	11,0507	22,9033	44,2915	-1,6180	63,2261	3,35	0,37	0,25
4	44,8322	32,6783	79,7022	10,3165	20,3960	48,3490	-1,5594	70,4535	3,91	0,32	0,21
5	45,8142	33,7755	81,9841	9,7933	18,4662	51,9084	-1,5082	76,2116	4,44	0,28	0,19
6	46,6555	34,9086	84,1068	9,3298	16,8364	55,2748	-1,4641	81,4633	5,00	0,24	0,17
7	47,5146	36,2598	86,0205	8,9300	15,1195	59,2523	-1,4089	86,9441	5,69	0,20	0,15

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração.

Pode-se observar nas Tabela 10 - 12 que a fase superior é rica em acetona ($K_1 > 1$) enquanto a fase inferior é rica em água ($K_2 < 1$) e LIP ($K_3 < 1$). Portanto, as moléculas dos LIPs migraram para fase rica em água indicando que os LIPs apresentaram comportamento hidrofílico para esses sistemas. Esse fato é confirmado pelos valores do coeficiente de distribuição (K_3) abaixo de 1. Em relação ao CLA, nota-se que o seu valor aumenta de acordo com o aumento da diferença entre as composições das fases. Ademais se observa que houve um paralelismo entre as linhas de amarração e que, portanto, a escolha da composição global do sistema não apresentou efeito

relevante na inclinação das linhas de amarração (DIMITRIJEVIC et al., 2016; MORADI; RAHBAR SHAHROUZI, 2020).

6.2.1.1. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REGIÃO BIFÁSICA DOS SISTEMAS TERNÁRIOS (1A) E NA INCLINAÇÃO DAS LINHAS DE AMARRAÇÃO

Na Figura 11 estão dispostas as curvas binodais com as linhas de amarração para os sistemas do grupo 1A constituído por acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) nas temperaturas de (293,15 e 323,15) K objetivando facilitar a visualização dos efeitos da temperatura sobre estes sistemas.

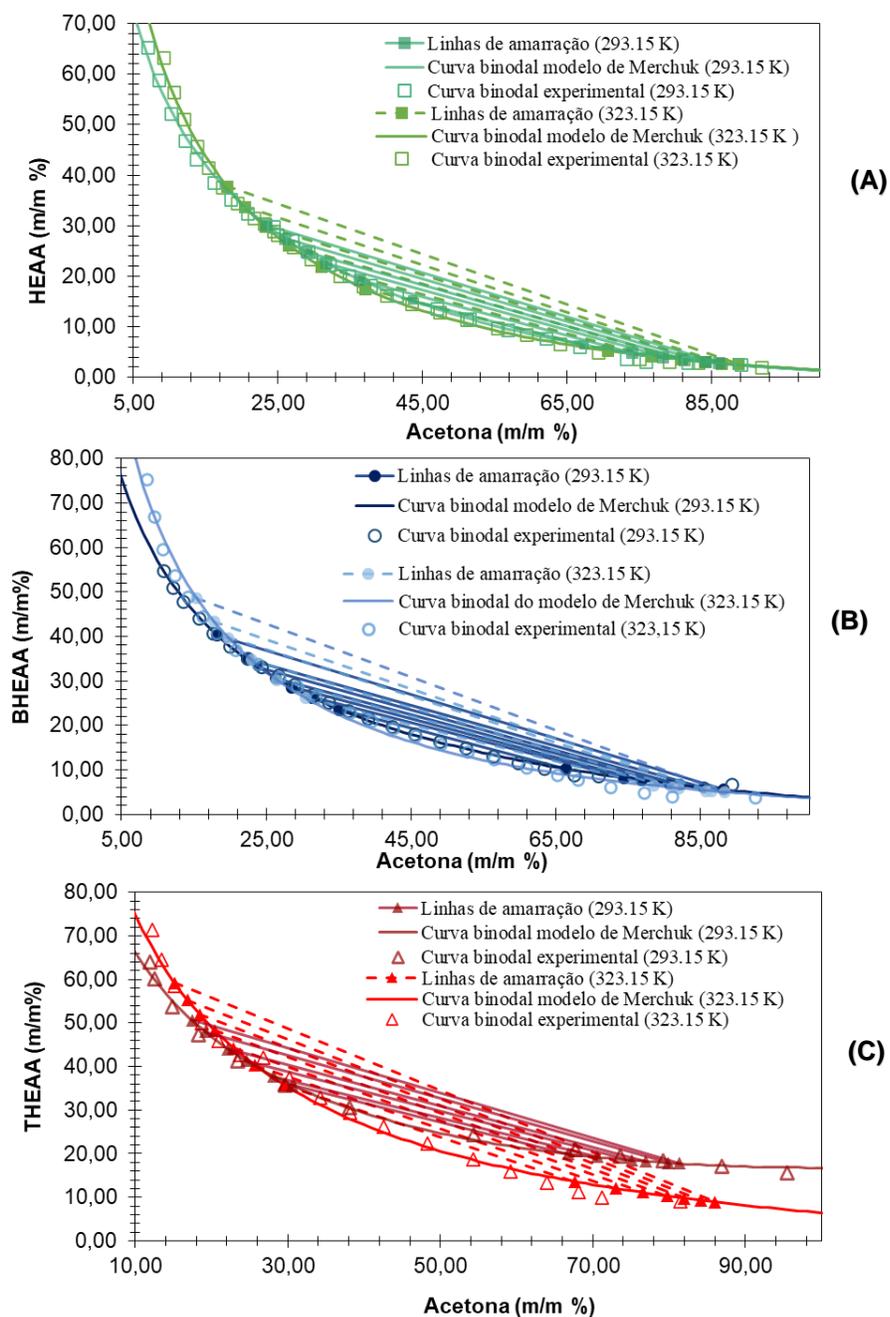


Figura 11: Sobreposição das curvas binodais com as linhas de amarração obtidas neste trabalho para os sistemas: (A) Acetona + HEAA + água, (B) Acetona + BHEAA + água e (C) Acetona + THEAA + água, nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.

Inspeções da Fig. 11 indicam que o tamanho da região bifásica de todos os sistemas no grupo (1A) não foi expressivamente afetado pelo aumento da temperatura de 293,15 para 323,15 K. Portanto, a temperatura não apresentou efeito relevante na variação da região de duas fases, provavelmente porque as forças de interação não foram consideravelmente afetadas pelo aumento da temperatura neste intervalo. Esse comportamento foi diferente de outros sistemas

relatados constituídos de água-álcool que a região bifásica reduziu com o aumento da temperatura. É esperado que conforme a temperatura aumenta mais energia fica disponível para o sistema, diminuindo assim a influência estérica das moléculas (AMORIM et al., 2018).

As linhas de amarração dos sistemas (A) e (B) não sofreram alterações expressivas com o aumento da temperatura, entretanto, é possível perceber um comportamento ligeiramente diferente para sistemas formados por THEAA.

Para os sistemas de (C) o formato da curva binodal foi levemente afetado pelo aumento da temperatura de 293,15 para 323,15 K representado pelo aumento da inclinação das *tie-lines*. Das tabelas 10-12 é possível apontar que o aumento da temperatura de 293,15 K para 323,15 K provocou um leve aumento nos coeficientes de distribuição da acetona (K_1) e similares reduções em K_2 e K_3 , indicando que o aumento da inclinação das *tie-lines* é consequência da migração das moléculas de THEAA em direção à água e, portanto do aumento da hidrofiliicidade do THEAA.

Estas observações puderam ser confirmadas através da análise do gráfico de dispersão dos coeficientes de distribuição da acetona para os sistemas com os LIPs de acetato. Para tal, os coeficientes de partição da acetona foram linearmente correlacionados com a fração molar dos LIPs na composição geral da determinação da *tie-lie*, resultando em $R^2 \geq 0,993$ de acordo com a Figura 12. Ademais, é possível notar que os coeficientes angulares que descrevem estes comportamento foram semelhantes entre os sistemas, indicando valores de ordem e magnitude semelhantes na variação da distribuição da acetona com a temperatura para todos os sistemas.

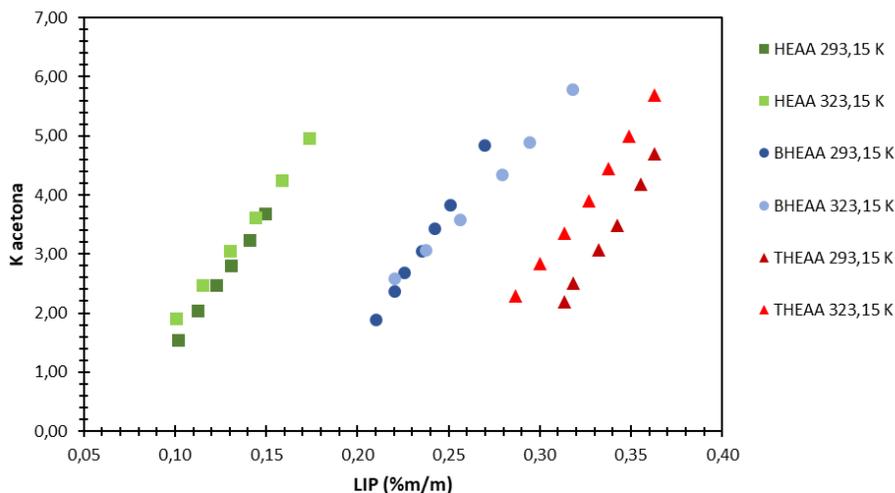


Figura 12: Coeficiente de distribuição da acetona para os sistemas contendo os LIPs de acetato (HEAA, BHEAA, THEAA) nas temperaturas de (293,15 e 323,15) K em função dos % LIPs na composição geral.

6.2.1.2. INFLUÊNCIA DA CADEIA CATIÔNICA NA REGIÃO BIFÁSICA DOS SISTEMAS TERNÁRIOS (1A).

Para analisar a influência do tamanho da cadeia catiônica dos LIPs sobre as curvas de equilíbrio dos sistemas acetona + água + LIP, os LIPs produzidos pela combinação das bases 2-hidroxiethylamina, bis(2-hidroxiethyl)amina e tris(2-hidroxiethyl)ilamina com ácido acético foram comparados. É importante enfatizar que a variação do tamanho da cadeia catiônica dos LIPs estudados corresponde a soma de um radical $R = C_2H_4OH$ de HEAA para BHEAA e de BHEAA para THEAA. As curvas binodais e os diagramas ternários destes sistemas são encontrados na Fig. 13. As tabelas dos dados experimentais e das curvas binodais estão detalhadas no APÊNDICE C.

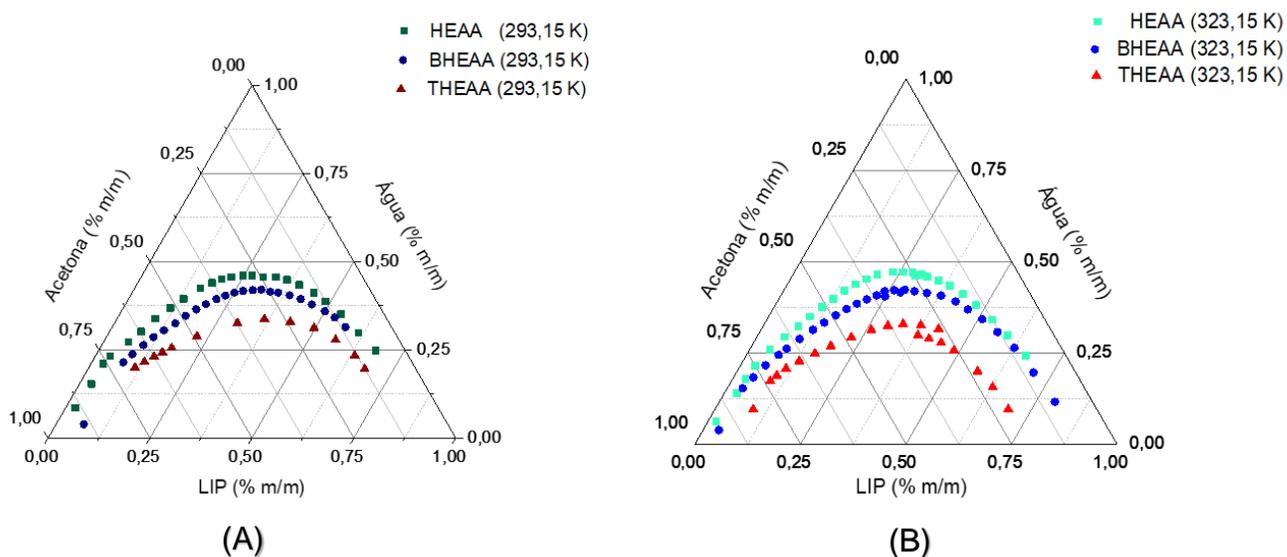


Figura 13: Diagramas ternários, para os sistemas Acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) em (A) $T = 293,15$ K e (B) $323,15$ K.

De acordo com a Fig. 13, os sistemas ternários do grupo 1A exibiram o diagrama de fase do tipo 1, com uma grande região bifásica do binário acetona/LIP para ambas as temperaturas (293,15 e 323,15) K. Ademais, para este grupo a região de imiscibilidade torna-se ligeiramente menor conforme o comprimento da cadeia catiônica do hidroxietilamônio aumenta de HEA^+ para $THEA^+$; portanto, reduzindo a imiscibilidade entre acetona/LIP, que segue $HEAA > BHEAA > THEAA$.

Os coeficientes de partição do n-butanol foram também linearmente correlacionados com a fração molar dos LIPs na composição geral, resultando em $R^2 \geq 0,94$ de acordo com a Figura 14.

Observa-se que os coeficientes angulares que descrevem estes comportamento foram semelhantes entre todos os sistemas, sugerindo valores de ordem e grandeza semelhantes na variação da distribuição da n-butanol com a temperatura para todos os sistemas. Com base nos valores de $K_{n\text{-butanol}} < 1$ para os sistemas apresentados na Fig. 14, é possível afirmar que a afinidade dos LIPs com a água é maior do que a afinidade dos LIPs com a acetona (DIAS et al., 2020b).

Além disso, de acordo com a Fig. 13 é possível apontar que as curvas binodais de THEAA estão mais longe da origem do eixo da acetona. Esse comportamento sugere que, à medida que a cadeia catiônica aumenta, a hidrofiliçidade de todos os LIPs reduzem. Conseqüentemente, à medida que a cadeia catiônica do hidroxietilamônio se torna mais volumosa e, portanto, mais hidrofóbica, a mistura requer menores quantidades de água e maiores quantidades de acetona para separar-se em duas fases, como pode ser observado pela Fig. 13. De acordo com Stoimenovski, Izgorodina e Macfarlane (2010), a solvatação de íons de amônio primários é substancialmente mais forte do que a de íons de amônio terciário devido à capacidade aumentada de ligação de hidrogênio do primeiro. Dessa forma, sugere-se que o aumento do grupo hidroxietila de HEA⁺ para BHEA⁺ para THEA⁺ provoque a redução da hidrofiliçidade do cation, uma vez que esse aumento reduz a capacidade de formar ligações de hidrogênio dos LIPs segundo Stoimenovski, Izgorodina and Macfarlane (2010). Como resultado, o comportamento de solvatação do LIP é reduzido, promovendo uma redução nas interações entre LIP/água e um conseqüente aumento nas interações LIP/acetona, reduzindo a região bifásica.

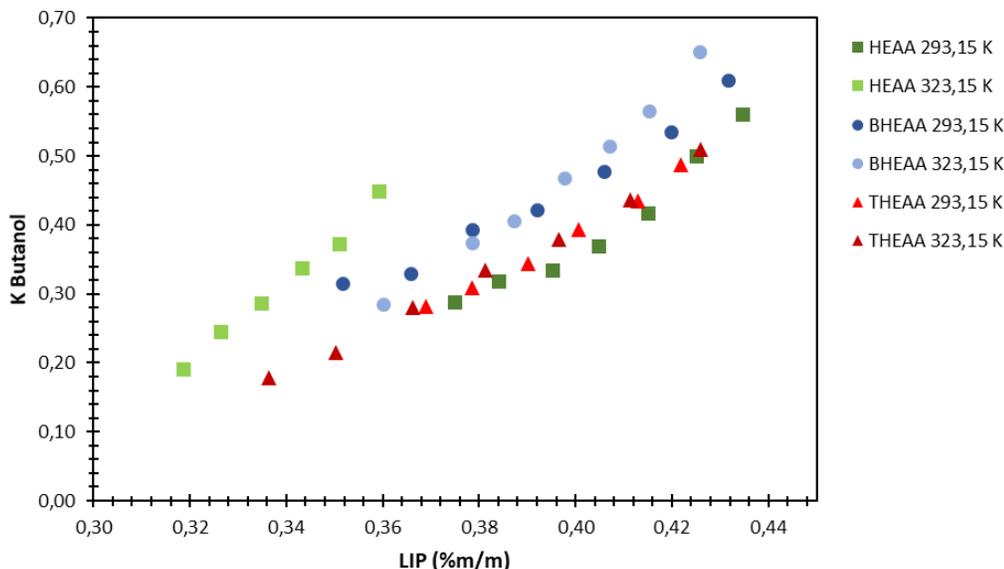


Figura 14: Coeficiente de distribuição do n-butanol para os sistemas contendo os LIPs de acetato (HEAA, BHEAA, THEAA) nas temperaturas de (293,15 e 323,15) K em função dos % LIPs na composição geral.

6.2.2. GRUPO 2A: N- BUTANOL + ÁGUA + LIP (HEAA, BHEAA OU THEAA)

Nos testes preliminares, uma vez que os LIPs se apresentaram miscíveis na água e nos demais compostos ABE, e sabendo-se que o n- butanol é solúvel em água apenas até aproximadamente 7,7% m/m (MARIANO; FILHO, 2012), logo, acima dessa composição existe a formação de um sistema bifásico, foi possível definir o grupo 2A e 2B para este estudo.

Da mesma forma, dados dos diagramas de fases dos sistemas ternários compostos por n-butanol, água e LIP (HEAA, BHEAA ou THEAA) são apresentados nas Tabelas C3 e C4 do APÊNDICE C. As Equações de Merchuck (equações 8.3 a 8.6) se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais do grupo 2A, provendo coeficientes de determinação (R^2) maiores que 0,990 (Tabela C1).

Na Figura 15 estão ilustradas as curvas binodais, juntamente com as linhas de amarração e composições globais utilizadas na sua determinação para os sistemas do grupo 2A, nas duas temperaturas investigadas. Os sistemas binários constituídos por LIP/água e LIP/butanol são completamente miscíveis para qualquer LIP, entretanto os sistemas binários compostos por n-butanol e água são parcialmente miscíveis. Dessa forma, como observado, os sistemas ternários exibiram um comportamento do ELL do tipo 1, com uma grande região bifásica do binário butanol/água.

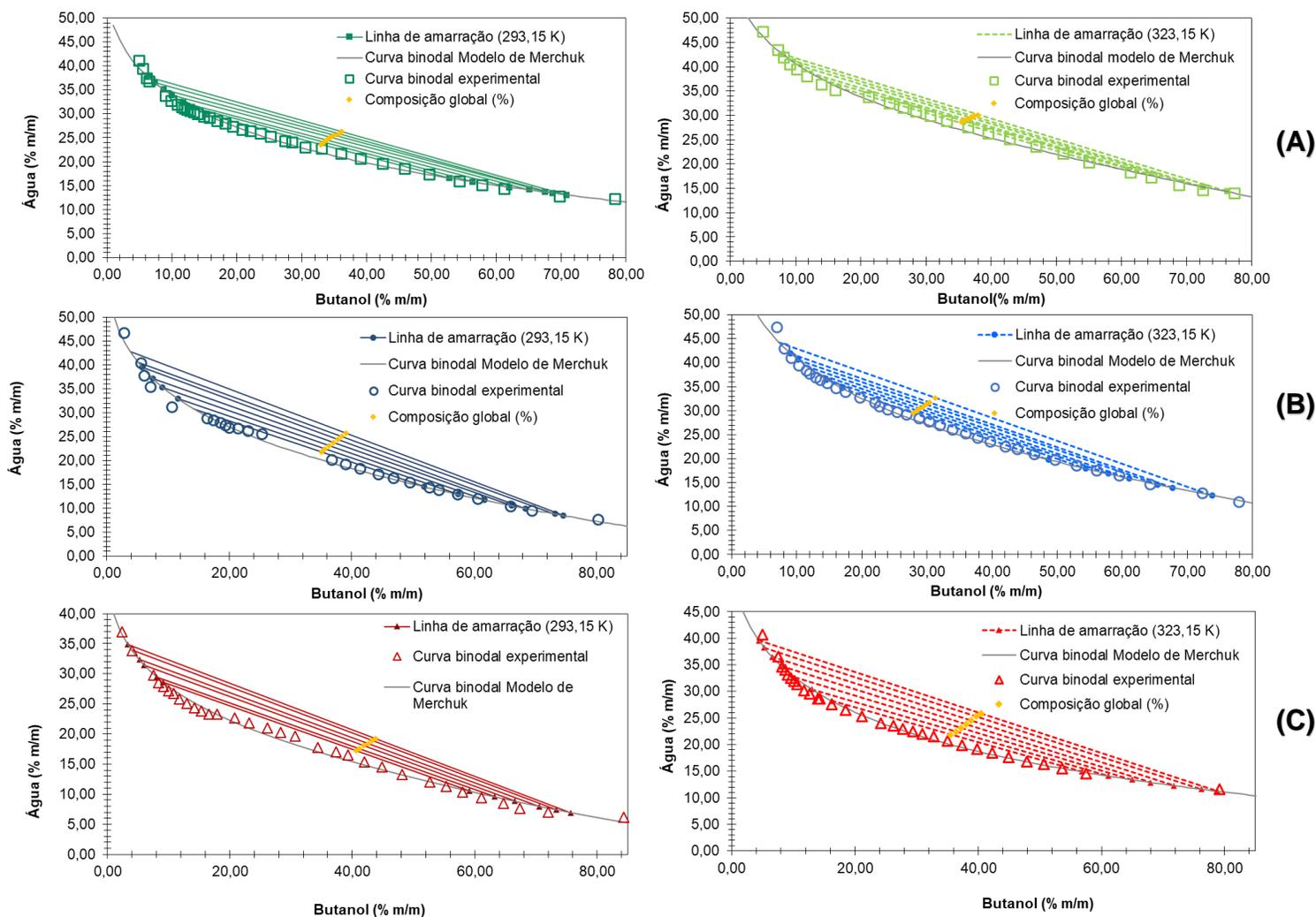


Figura 15: Curva binodal com linhas de amarração para os sistemas **(A)** n- Butanol + ÁGUA + HEAA em $T=293,15$ e $323,15$ K K; **(B)** n-Butanol + ÁGUA + BHEAA em $T=293,15$ e $323,15$ K e **(C)** n-Butanol + ÁGUA + THEAA em $T=293,15$ e $323,15$ K.

As composições globais das fases de topo e fundo, o comprimento (CLA), a inclinação das linhas de amarração (ILA) e os coeficientes de distribuição dos sistemas ternários de n- Butanol (1), água (2) e LIP (HEAA, BHEAA ou THEAA) (3) são apresentados nas Tabelas 13- 15.

Tabela 12: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema **água (1) + HEAA (2) + n- Butanol (3)** em T = 293,15 e 323,15 K.

LA	Composição		Composição		Composição		ILA	100.CLA	K ₁	K ₂	K ₃
	Global (%)		de Topo (%)		de Fundo (%)						
	Butanol	Água	Butanol	Água	Butanol	Água					
n- Butanol + água + HEAA, T= 293,15 K											
1	32,9467	23,5907	52,7262	16,5896	15,4234	29,7931	-2,8252	39,5706	3,42	0,56	0,56
2	33,4368	24,0686	56,4391	15,7961	13,0597	31,3970	-2,7806	46,0995	4,32	0,50	0,50
3	33,9149	24,5815	61,9858	14,6892	11,7385	32,3965	-2,8377	53,2761	5,28	0,45	0,42
4	34,4066	25,1183	65,1116	14,1013	9,9601	33,8898	-2,7870	58,5941	6,54	0,42	0,37
5	34,9642	25,5224	67,5817	13,6529	8,6931	35,0825	-2,7480	62,6665	7,77	0,39	0,33
6	35,7908	25,8142	68,6156	13,4692	7,3315	36,5174	-2,6589	65,4749	9,36	0,37	0,32
7	36,1837	26,3354	70,8234	13,0843	6,2677	37,7795	-2,6141	69,1179	11,30	0,35	0,29
n- Butanol + água + HEAA, T= 323,15 K											
1	35,4641	28,6207	59,5318	19,0745	16,4992	35,8607	-2,5636	46,1907	3,61	0,53	0,45
2	35,9418	28,9662	64,3076	17,6681	14,2051	37,3645	-2,5437	53,8350	4,53	0,47	0,37
3	36,4169	29,2538	66,4479	17,0498	12,1723	38,8490	-2,4898	58,4897	5,46	0,44	0,34
4	36,9248	29,5982	69,7516	16,1096	10,3751	40,3152	-2,4530	64,1208	6,72	0,40	0,29
5	37,4407	29,9283	72,5571	15,3246	9,1170	41,4511	-2,4282	68,6093	7,96	0,37	0,25
6	38,0192	30,1107	76,2830	14,3019	7,9303	42,6264	-2,4132	73,9890	9,62	0,34	0,19

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração.

Tabela 13: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema **água (1) + BHEAA (2) + n- Butanol (3)** em T = 293,15 e 323,15 K.

LA	Composição		Composição		Composição		ILA	100.CLA	K ₁	K ₂	K ₃
	Global (%)		de Topo (%)		de Fundo (%)						
	Butanol	Água	Butanol	Água	Butanol	Água					
n- Butanol + água + BHEAA, T= 293,15 K											
1	35,0423	21,7914	51,9067	14,4871	14,1010	30,8615	-2,3088	41,1994	3,68	0,47	0,61
2	35,6248	22,3980	57,4122	12,8922	11,6326	32,8659	-2,2920	49,9472	4,94	0,39	0,54
3	36,3139	23,0963	61,7285	11,7055	9,1068	35,2906	-2,2311	57,6654	6,78	0,33	0,48
4	37,0698	23,7218	66,1002	10,5581	7,4760	37,1411	-2,2053	64,3697	8,84	0,28	0,42
5	37,7579	24,3967	68,4538	9,9630	5,7581	39,4435	-2,1267	69,2810	11,89	0,25	0,39
6	38,4231	25,0000	73,2924	8,7903	5,0700	40,5048	-2,1511	75,2336	14,46	0,22	0,33
7	39,1471	25,6821	74,6705	8,4691	3,7674	42,8254	-2,0638	78,7884	19,82	0,20	0,32
n- Butanol + água + BHEAA, T= 323,15 K											
1	27,8942	29,5386	48,6946	19,7749	16,9383	34,6813	-2,1304	35,0808	2,87	0,57	0,65
2	28,4469	30,0327	54,4049	17,9059	14,5899	36,5063	-2,1406	43,9455	3,73	0,49	0,57
3	28,8629	30,4336	57,9573	16,8007	13,0235	37,8555	-2,1341	49,6221	4,45	0,44	0,51
4	29,4028	30,8292	61,1254	15,8478	11,5190	39,2750	-2,1175	54,8601	5,31	0,40	0,47
5	29,9414	31,3307	65,3887	14,6106	10,1978	40,6435	-2,1200	61,0225	6,41	0,36	0,41
6	30,3808	31,7649	67,7076	13,9583	9,0562	41,9378	-2,0962	64,9833	7,48	0,33	0,37
7	31,2884	32,7067	73,9182	12,2803	7,2853	44,2080	-2,0870	73,8872	10,15	0,28	0,28

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração.

Tabela 14: Composições Globais e fases de Topo e de Fundo; Inclinação e Comprimento das linhas de amarração para o sistema **água (1) + THEAA (2) + n- Butanol (3)** em T = 293,15 e 323,15 K

L A	Composição		Composição		Composição		ILA	100.CLA	K ₁	K ₂	K ₃
	Global (%)		de Topo (%)		de Fundo (%)						
	Butanol	Água	Butanol	Água	Butanol	Água					
n- Butanol + água + THEAA, T= 293,15 K											
1	40,5812	17,2327	59,1460	10,5088	9,0312	28,6597	-2,7610	53,3005	6,55	0,37	0,49
2	41,1670	17,5408	63,2651	9,5658	8,0238	29,5017	-2,7710	58,7285	7,88	0,32	0,43
3	41,8560	18,0678	66,5711	8,8351	5,9889	31,4663	-2,6769	64,6713	11,12	0,28	0,39
4	42,5631	18,4183	70,5423	7,9893	5,2123	32,3405	-2,6828	69,7208	13,53	0,25	0,34
5	43,1997	18,9362	73,3659	7,4102	3,9899	33,9176	-2,6172	74,2675	18,39	0,22	0,31
6	43,8451	19,2487	75,6586	6,9543	3,3311	34,9055	-2,5876	77,5405	22,71	0,20	0,28
n- Butanol + água + THEAA, T= 323,15 K											
1	35,5245	21,8841	56,8595	14,8748	16,2472	28,2173	-3,0438	42,7479	3,50	0,53	0,51
2	36,3899	22,4765	61,2148	14,0598	12,9935	30,4089	-2,9495	50,9175	4,71	0,46	0,44
3	37,2017	23,1540	64,9894	13,3973	10,2814	32,6061	-2,8481	57,9823	6,32	0,41	0,38
4	38,0745	23,8013	67,9867	12,8970	8,1010	34,7281	-2,7431	63,7408	8,39	0,37	0,33
5	38,8447	24,5252	71,7530	12,2973	6,5390	36,5293	-2,6912	69,5706	10,97	0,34	0,28
6	39,6441	25,3360	76,2107	11,6249	5,2825	38,2203	-2,6669	75,7504	14,43	0,30	0,22
7	40,5217	25,8390	78,7991	11,2514	4,3847	39,6109	-2,6240	79,6352	17,97	0,28	0,18

ILA – Inclinação da linha de amarração, CLA – Comprimento da linha de amarração.

Como pode ser visto na Tabela 13-15, todos os sistemas ternários no grupo 2A possuem a região de duas fases composta por uma fase superior rica em n-butanol ($K_1 > 1$) e uma fase inferior rica em água ($K_2 < 1$) e LIPs ($K_3 < 1$) para todos os LIs. Conseqüentemente, uma vez que o coeficiente de distribuição da água e o coeficiente de distribuição dos LIPs foram menores que 1, pode-se confirmar a alta hidrofiliçidade desses LIPs, e portanto, esses LIPs não são adequados para a recuperação de n-butanol a partir de solução diluída (SUN et al., 2018).

Conforme observado anteriormente no grupo 1A, o aumento do CLA ocorre com o aumento da diferença entre as composições das fases. O paralelismo entre as linhas de amarração também foi

percebido, o que indica que a escolha da composição global do sistema não impactou significativamente na inclinação das linhas de amarração (DIMITRIJEVIĆ et al., 2016; MORADI; RAHBAR SHAHROUZI, 2020).

6.2.2.1. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REGIÃO BIFÁSICA DOS SISTEMAS TERNÁRIOS 2 (A E B)

Na Figura 16 estão dispostos as curvas binodais com as linhas de amarração para o sistemas do grupo 2A constituído por n-butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) nas temperaturas de (293,15 e 323,15) K possibilitando uma melhor visualização dos efeitos da temperatura sobre estes sistemas.

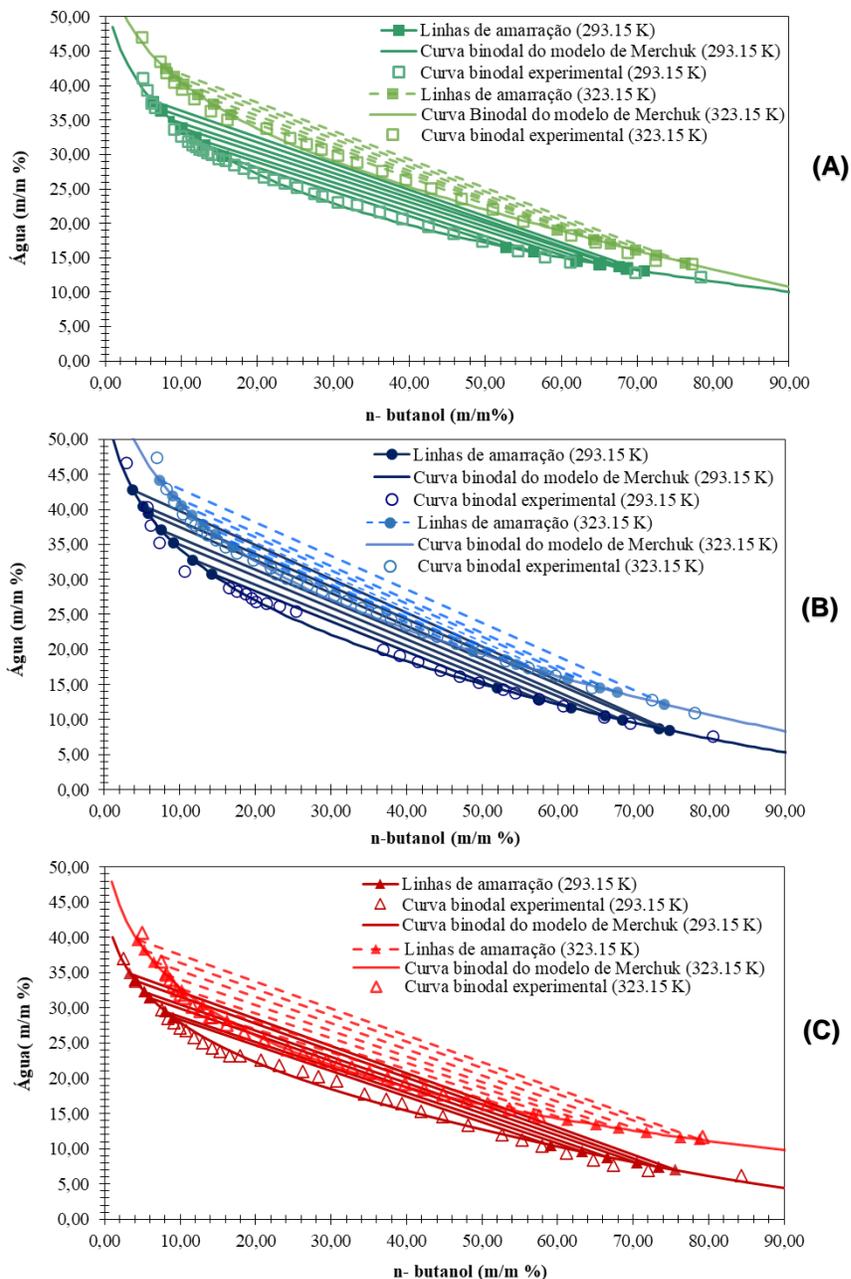


Figura 16: Sobreposição das curvas binodais com as linhas de amarração obtidas neste trabalho para os sistemas: (A) n-Butanol + HEAA + água, (B) n-Butanol + BHEAA + água e (C) n- Butanol + THEAA + água, nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.

Como mostrado na Figura 16, à região bifásica reduz levemente com o aumento da temperatura de (293,15 para 323,15) K. Comportamentos semelhantes foram reportados por Amorim et al. (2018) estudando LIPs e por Nann et al. (2013) com LIAs, para sistemas de água-álcool no qual o efeito *salting-in* provocado pelo LI aumenta com o aumento da temperatura, reduzindo a região de duas fases. Ademais, é possível observar que a inclinação das linhas de amarração dos sistemas do grupo (2A) permaneceu aparentemente inalterada com o aumento da temperatura, portanto,

pode ser concluído que nessa faixa de variação, o efeito da temperatura foi quase irrelevante na variação da inclinação das *tie-lines*.

Uma vez que resultados semelhantes foram encontrados para o grupo 2B composto de n-butanol + água + LIP (HEAB, BHEAB ou THEAB), estes foram apresentados APÊNDICE E.

6.2.2.2. INFLUÊNCIA DA CADEIA CATIÔNICA NA VARIAÇÃO DA REGIÃO BIFÁSICA DOS SISTEMAS TERNÁRIOS DO GRUPO 2 (A E B) COM N-BUTANOL

Com a finalidade de analisar a influência da variação do tamanho da cadeia catiônica dos LIPs na alteração das curvas binodais dos sistemas n-butanol + água + LIP. Para tal, os diagramas ternários constituídos pelos LIPs com mesmo ânion foram comparados na temperatura de 293,15 K e apresentados nas Figuras 17. As comparações dos sistemas na temperatura de 323,15 K está no APÊNDICE E. Além disso, as tabelas com os dados experimentais das curvas binodais são apresentadas no APÊNDICE B.

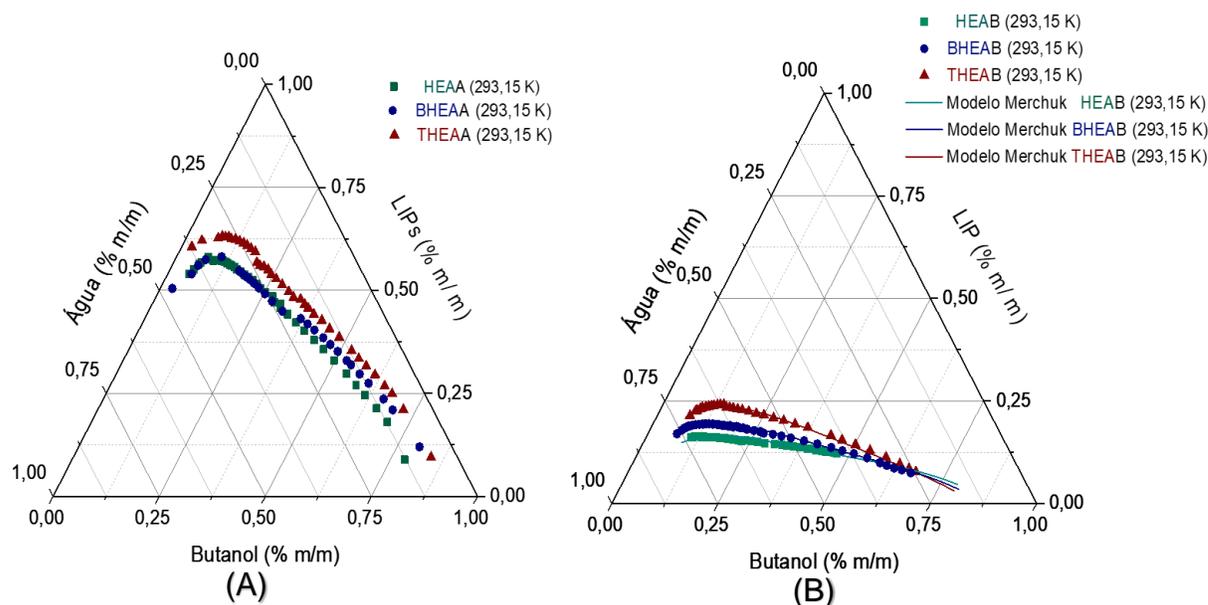


Figura 17: Diagramas ternários obtido neste trabalho para o sistema n-butanol + água + LIP em 293,15 K. No qual para: (A) LIP = HEAA, BHEAA e THEAA e (B) LIP = HEAB, BHEAB e THEAB.

Como pode ser identificado nas Figs. 17 (A) e (B), para a temperatura de 293,15 K, a mudança do cátion HEA^+ por BHEA^+ ou THEA^+ tem influência moderada na variação do tamanho e forma da região de bifásica. Observamos na Fig. 17 (A) que para o mesmo ânion de acetato, à medida que a cadeia catiônica aumenta a região de imiscibilidade do sistema ternário se tornar ligeiramente maior seguindo a ordem $\text{HEAA} < \text{BHEAA} < \text{THEAA}$. O mesmo comportamento foi observado na

Fig. 17 (B) para o grupo 2B, no qual o padrão se repetiu apresentando a sequência HEAB <BHEAB <THEAB.

Com base nos valores de K_3 menores que 1 para os sistemas apresentados nas Tabelas 13-15, a afinidade dos LIPs com a água é maior do que a afinidade dos LIPs com o n-butanol. Além disso, como já discutido para o grupo 1A, o aumento da cadeia catiônica promove o aumento da hidrofobicidade dos LIPs, uma vez que reduz a sua capacidade de ligações de hidrogênio (STOIMENOVSKI; IZGORODINA; MACFARLANE, 2010b). Como resultado, sugere-se que o comportamento de solvatação do LIP é reduzido, promovendo não só a redução nas interações entre LIP/água como também o aumento nas interações n-butanol/LIP e uma consequente redução das interações água/n-butanol, aumentando a região de separação de fases.

A partir desses resultados, pode-se observar que quanto maior a cadeia dos hidroxietilamônios, maior a região bifásica, indicando uma redução interação entre n-butanol / água. Portanto, para a mesma quantidade de LIP, a mistura requer menor quantidade de água e maior quantidade de n-butanol para atingir a região bifásica. Resultados comparáveis foram relatados por Dos Santos et al. (2019) estudando sistemas semelhantes (n- butanol + água + LIPs; como propionato de etil-2-hidroxietilamônio [E2HEA]⁺[Pr]⁻ e propionato de dietilamônio [DEA]⁺[Pr]⁻), nos quais os autores descobriram que a região bifásica aumentava com o aumento da cadeia catiônica.

Finalmente, é aparente que a influência do cátion na variação da região bifásica se apresentou bem menor do que a mudança do ânion. Essas observações se mostraram de acordo com os estudos realizados por Sun et al. (2018), que concluíram que a solubilidade final do n-butanol na fase rica em LIP é dominada pelo ânion, porém é resultante do efeito combinado do cátion e do ânion. Para o mesmo cátion, os LIPs com ânion butirato produziram regiões bifásicas consideravelmente menores do que os LIPs de acetato, de forma que o tamanho da região bifásica das misturas ternárias de n-butanol / água / LIP a (293,15 e 323,15) K aumenta na seguinte ordem: HEAB < BHEAB < THEAB < HEAA < BHEAA < THEAA. Resultados semelhantes foram obtidos por Nann, Held e Sadowski (2013).

6.2.2.3. INFLUÊNCIA DA CADEIA ANIÔNICA NA VARIAÇÃO DA REGIÃO BIFÁSICA DOS SISTEMAS TERNÁRIOS DO GRUPO 2 (A E B) COM N-BUTANOL

O efeito da alteração do comprimento da cadeia aniônica também foi avaliado para a região bifásica comparando os sistemas do grupo 2 (A e B). Para tanto, os diagramas ternários dos LIPs baseados em acetato (em roxo) e LIs baseados em butirato (em verde) nas temperaturas de 293,15

K (mais escuro) e 323,15 K (mais claro) foram plotados na Fig. 18, analisados e discutidos. As tabelas com os dados experimentais das curvas binodais podem ser encontradas no APÊNDICE B.

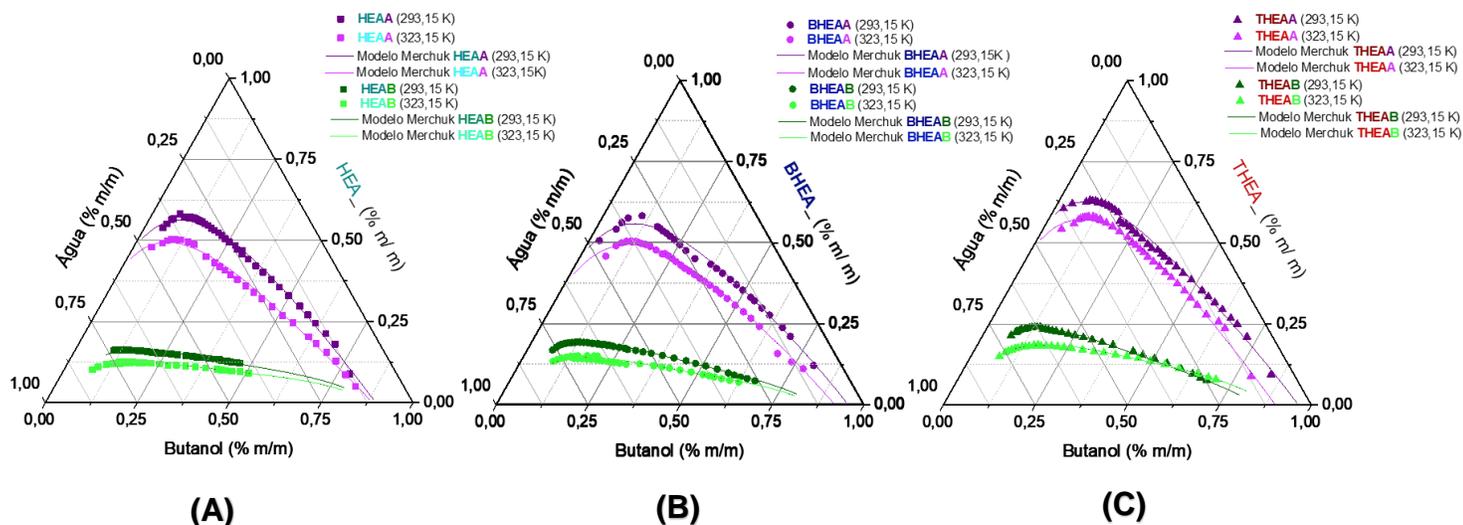


Figura 18: Gráfico ternário do sistema 1- butanol + água + LIPs em (293,15 e 323,15) K, sendo (A) LIPs de 2-hidroxietilamina (B) LIPs de bis(2-hidroxietil)amina e (C) LIPs de tris(2-hidroxietil)amina.

Observa-se nas Figs. 18 (A), (B) e (C) que as combinações ânions-cátions influenciaram fortemente no tamanho e na forma das curvas binodais. De acordo esta figura, a região bifásica entre n-butanol/água torna-se cada vez menor conforme a cadeia aniônica se torna mais extensa, seguindo a ordem HEAB < BHEAB < THEAB < HEAA < BHEAA < THEAA. Para o mesmo cátion (LIPs de 2-hidroxietilamina), todos os LIPs de butirato (curvas em verde) apresentaram a região bifásica consideravelmente menor comparado com os LIPs de acetato (em roxo).

Portanto, está claro que o efeito da variação do ânion dos LIs no tamanho da região bifásica é consideravelmente maior do que o efeito da variação do cátion no diagrama ternário. A conclusão relacionada à influência mais significativa do ânion nos diagramas ternários já foi relatada por autores que estudaram o mesmo sistema alterando apenas o LI (SUN et al., 2018; YU et al., 2019). Além disso, as curvas binodais são muito mais semelhantes para os LIPs com o mesmo ânion. Essas observações também foram relatadas por Nann, Held e Sadowski (2013), que também concluíram que a solubilidade em água em LIs contendo o mesmo ânion é quase independente do tipo de cátion.

A partir desses resultados, observa-se que o crescimento da cadeia alquílica aniônica promoveu aumento na solubilidade entre água e n-butanol, reduzindo a região bifásica. De fato a interação

água/n-butanol passa a ser mais importante que a interação água/LIP com o aumento da cadeia carbônica. De acordo com Passos et al., (2016), a hidrofobicidade do LIP é aumentada com o aumento da cadeia aniônica. Dessa forma, o efeito surfactante do LIP é potencializado e ajuda a aumentar a solubilidade mútua álcool-água, o que também é um comportamento esperado de acordo com Amorim et al. (2018). Como resultado, sugere-se que os LIPs com moléculas mais volumosas apresentam maiores obstáculos estéricos para serem solvatados pela água, reduzindo a interação entre LIP/água e, conseqüentemente, aumentando a interação LIP/n-butanol.

Finalmente, segundo Sun et al. (2018) e Yu et al. (2019), o caráter hidrofóbico dos LIs é que determina a eficiência do agente de extração do n-butanol. Assim, a polaridade relativa do LI é um parâmetro essencial uma vez que o comportamento de dissolução do solvente está relacionado à sua polaridade relativa. Os autores mencionaram que LIs com altas polaridades relativas teriam maiores constantes dielétricas, o que reflete em sua menor capacidade como agente de extração para recuperação de n-butanol no processo ABE. Os autores concluíram que os LIs menos polares são os mais adequados para o processo de extração do n-butanol da água. Portanto, de acordo com os critérios de Yu et al. (2019) os LIPs desse estudo não são adequados para extração do n-butanol da água.

6.3. MODELAGEM TERMODINÂMICA DOS SISTEMAS TERNÁRIOS

Neste trabalho, a metodologia desenvolvida por Stragevitch e D'Avila (1997) foi aplicada para estimar os parâmetros do modelo NRTL, conforme detalhado na seção 8.5.3. Os parâmetros de interação binária obtidos para os sistemas compostos por acetona/n-butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) juntamente com seus respectivos desvios quadráticos médios (RMSD) são mostrados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 15: Parâmetros binários de interação da equação NRTL e desempenho de correlação para o sistema acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) nas temperaturas de (293,15 e 323,15) K.

Temperatura	<i>i/j</i>	A_{0ij} / K	A_{0ji} / K	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	RMSD (%)
293.15 K	Acetona–HEAA	502,8	1446,4	0,2248	0,73
	Acetona–água	595,2	555,7	0,4608	
	HEAA–água	9000,0	-213,6	0,2158	
323.15 K	Acetona–HEAA	454,5	1667,5	0,2248	0,23
	Acetona– água	622,8	637,7	0,4608	
	HEAA– água	4389,2	-587,8	0,2158	
293.15 K	Acetona–BHEAA	-552,8	2293,1	0,2010	0,71
	Acetona– água	625,8	583,0	0,4520	
	BHEAA– água	2616,4	-1264,9	0,2000	
323.15 K	Acetona–BHEAA	71,0	2162,9	0,2799	0,43
	Acetona– água	637,3	683,7	0,4405	
	BHEAA– água	4287,5	-1159,1	0,4700	
293.15 K	Acetona–THEAA	32,3	1147,2	0,2021	1,91
	Acetona– água	649,4	642,3	0,4387	
	THEAA– água	8848,2	343,3	0,4572	
323.15 K	Acetona–THEAA	297,6	583,3	0,2434	0,26
	Acetona– água	653,3	710,1	0,4584	
	THEAA– água	5724,8	-187,1	0,4700	

Tabela 16: Parâmetros binários de interação da equação NRTL e desempenho de correlação para o sistema n-butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) nas temperaturas de (293,15 e 323,15) K.

Temperatura	<i>i/j</i>	A_{0ij} / K	A_{0ji} / K	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	RMSD(%)
293.15 K	n-Butanol–HEAA	-514,5	23,0	0,2987	0,36
	n-Butanol – água	267,3	2738,3	0,2428	
	HEAA– água	518,1	-3629,3	0,2030	
323.15 K	n-Butanol–HEAA	-243,7	-61,0	0,4662	0,86
	n-Butanol – água	427,3	3569,0	0,2456	
	HEAA– água	4249,5	-3330,7	0,2001	
293.15 K	n-Butanol–BHEAA	-854,4	110,9	0,4696	1,15
	n-Butanol – água	753,5	1387,1	0,3609	
	n-BHEAA– água	-303,3	-1139,9	0,4638	
323.15 K	n-Butanol–BHEAA	-55,1	-103,5	0,4581	0,34
	n-Butanol – água	606,1	1865,3	0,3443	
	BHEAA– água	57580	-1011,0	0,4033	
293.15 K	n-Butanol–THEAA	1078,4	-235,5	0,4103	1,67
	n-Butanol – água	626,4	1875,1	0,3449	
	THEAA– água	-494,1	69,5	0,4656	
323.15 K	n-Butanol–THEAA	443,1	192,7	0,2451	1,21
	n-Butanol – água	603,2	1422,1	0,3999	
	THEAA– água	-564,5	-333,1	0,4435	

A qualidade dos ajustes realizados pelo modelo NRTL foi avaliada quantitativamente através do cálculo do RMSD, que estima o grau de concordância entre os dados obtidos experimentalmente e os dados determinados pelos modelos termodinâmicos. Como pode ser visto nas Tabelas 16 e 17, o maior desvio obtido foi de 1,91% para o sistema composto por acetona + água + THEAA a 293,15 K. Este resultado se apresenta abaixo do desvio de 3% considerado adequado na literatura (AZNAR, 2007), e portanto indicando uma correlação satisfatória do modelo NRTL com os dados experimentais.

Ademais também é possível observar que os maiores desvios quadráticos obtidos foram referentes aos sistemas 1) acetona + água + THEAA em $T=293,15$ e 2) n-butanol + água + THEAA em $T=293,15$, com RMSD de 1,91% e 1,67% respectivamente. É importante salientar que dentre os LIPs, o THEAA foi o que se apresentou mais instável em temperaturas mais baixas, cristalizando em diversos momentos. Portanto, estes maiores desvios poderiam ser justificados pela maior instabilidade térmica do THEAA em $T = 293,15$ K, que formou cristais durante a determinação das *tie-lines*, sendo responsável pelo aumento do erro associado a este método para o THEAA.

A rotina computacional TML-LLE 2.0, desenvolvido por Stragevitch e D'avila (1997), se mostrou eficaz na determinação dos parâmetros de interação binária do modelo NRTL em função dos dados experimentais, apresentando linhas de amarração e curvas binodais estimadas pelos parâmetros gerados. Como pode ser observado nas Fig.19 e 20, a comparação entre as linhas de amarração experimental e a obtida pelos parâmetros gerados pelo programa, nas diferentes temperaturas, apresentaram boa concordância.

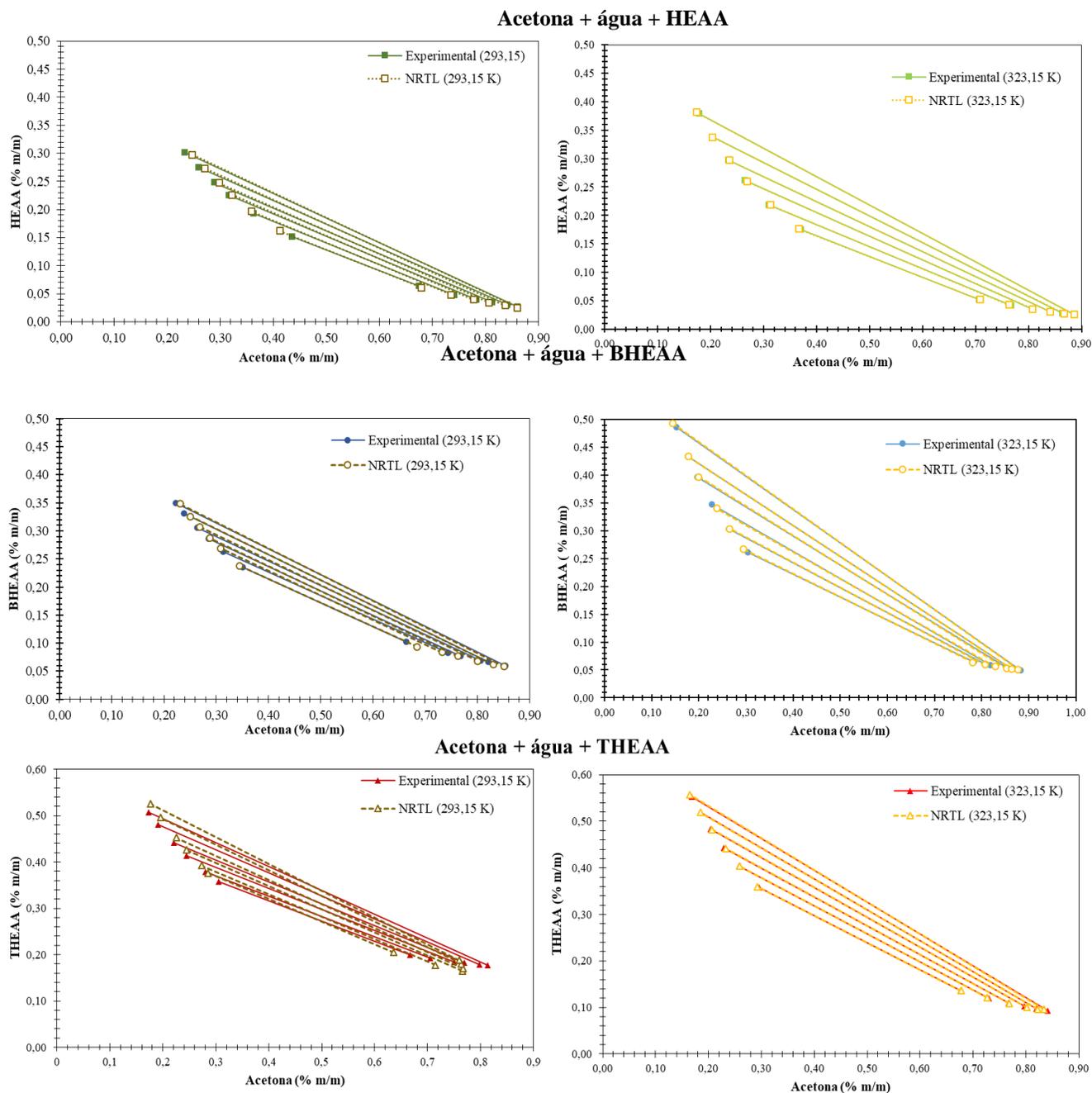


Figura 19: Linhas de amarração obtidas experimentalmente e pelo modelo NRTL para o sistemas do grupo 1A, contituido de Acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA), nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.

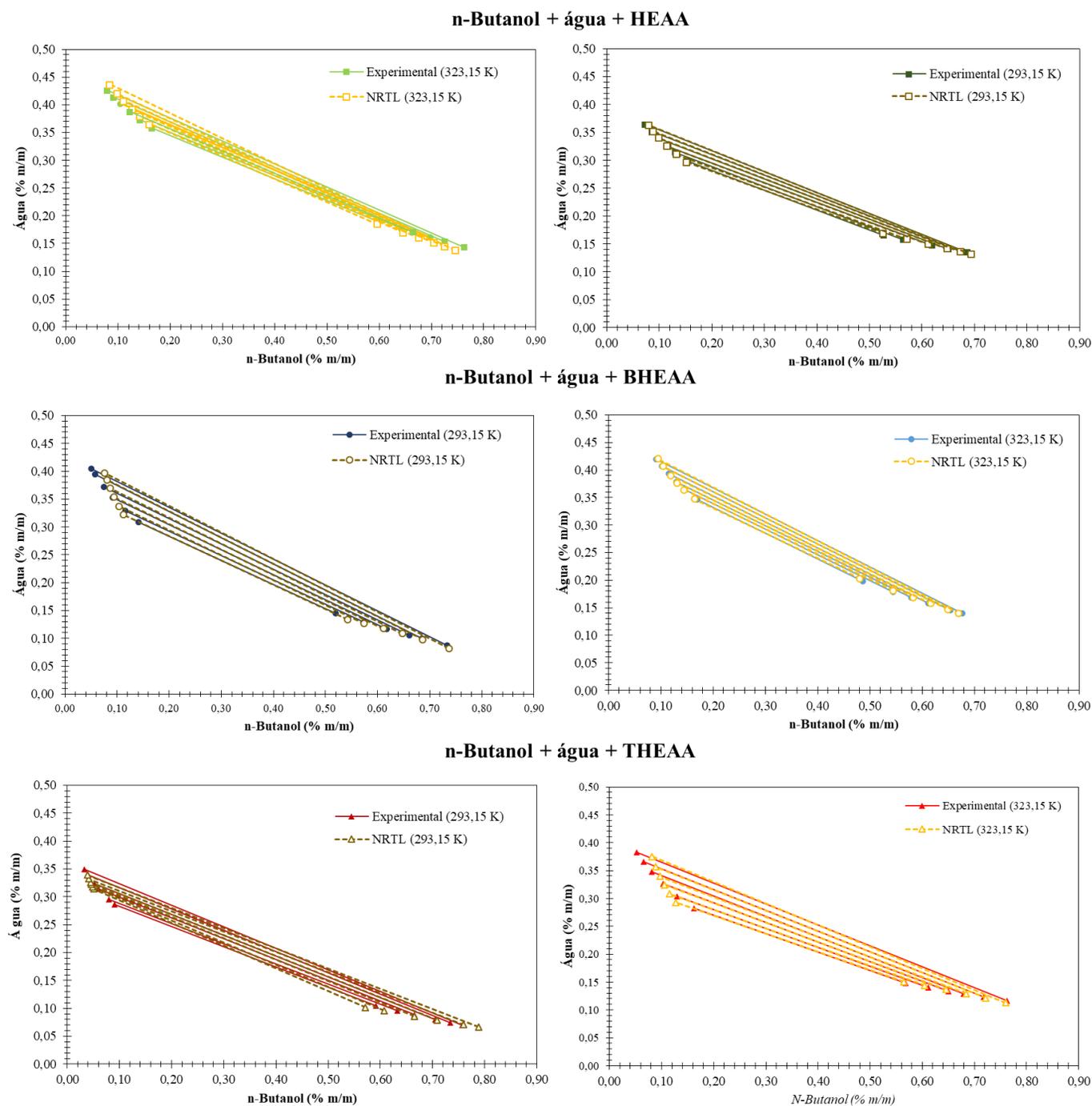


Figura 20: Linhas de amarração obtidas experimentalmente e pelo modelo NRTL para o sistemas do grupo 2A, constituído de n-Butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA), nas temperaturas de 293,15 e 323,15 K.

As composições da fase de topo e fundo, obtidas experimentalmente e estimado pelo modelo NRTL para cada sistema estudado estão detalhadas nas Tabelas D1 e D2 no Apêndice D.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os LIPs sintetizados foram caracterizados quanto ao teor de água (< 1,0%), densidade e viscosidade no mesmo intervalo de (293,15 a 323,15) K, fornecendo valores de densidade entre 1,0580 g/cm³ para HEAB a 323,15 K até 1,1950 g/cm³ para THEAA a 293,15 K. Além disso, a viscosidade variou de 2269,78 mPas para BHEAA até 858,3 mPas para THEAB a 303,15 K, e de 497,38 mPas para BHEAA até 214,54 mPas para THEAB a 323,15 K. Em relação ao efeito do cátion nas propriedades termofísicas, pode ser observado que o aumento na cadeia catiônica promoveu o aumento na densidade enquanto o efeito na viscosidade foi inconclusivo. Para ambas as propriedades, o aumento da cadeia alquílica do ânion provocou a redução nos valores das mesmas.

Para os sistemas ternários do grupo 1A, a região bifásica foi pouco afetada pela mudança na temperatura de (293,15-323,15) K. Além disso, no mesmo intervalo de temperatura apenas foi possível observar a uma variação expressiva na inclinação das linhas de amarração das binodais constituídas por THEAA, sugerindo um aumento da hidrofiliabilidade deste LIP com o aumento da temperatura. Para este grupo, o aumento do cátion promoveu a redução da região bifásica seguindo a ordem HEAA>BHEAA>THEAA.

Para todos os sistemas ternários compostos de n-butanol + água + LIP, apesar da inclinação das linhas de amarração ter sido fracamente impactada pelo aumento da temperatura, o tamanho da região de imiscibilidade diminuiu com este aumento. Ademais, a região bifásica tornou-se maior à medida que a cadeia catiônica se tornou mais volumosa, sendo [THEA]⁺> [BHEA]⁺> [HEA]⁺. Por outro lado, a região de imiscibilidade diminuiu para todos os sistemas à medida que a cadeia aniônica se tornou mais extensa, de acordo com THEAA> BHEAA> HEAA> THEAB> BHEAB> HEAB.

Os dados de ELL foram correlacionados usando o modelo NRTL, e um bom ajuste foi encontrado entre a correlação e os dados experimentais, com RMSDs abaixo de 1,91%.

Como os coeficientes de distribuição do n-butanol para todos os sistemas foram menores que 1, a alta hidrofiliabilidade desses LIPs foi confirmada. Portanto, estes não se apresentaram adequados para extrair o n-butanol da água. Os cátions de hidroxietilamônios mostraram-se uma opção hidrofílica, e os LIPs à base de butirato como a opção mais hidrofóbica entre os LIPs à base de subprodutos de ABE.

Como resultado, com o objetivo de chegar a um entendimento final sobre o uso de LIPs baseados em subproduto ABE para recuperação de n-butanol, é fortemente recomendado para trabalhos futuros mais estudos usando o ácido butírico como o ânion associado a cátions mais hidrofóbicos, por exemplo, como o cation $[C_8DIPA]^+$ usado nos Lls adequados propostos por Yu et al. (2019).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ABBASZAADEH, Ahmad; GHOBADIAN, Barat; OMIDKHAH, Mohammad Reza; NAJAFI, Gholamhassan. Current biodiesel production technologies : A comparative review. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 63, p. 138–148, 2012. DOI: 10.1016/j.enconman.2012.02.027. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>.

ABDEHAGH, Niloofar; TEZEL, F. Handan; THIBAUT, Jules. Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 60, p. 222–246, 2014. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.10.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.10.003>.

ADHAMI, Lalleh; GRIGGS, Bennie; HIMEBROOK, Patrick; TACONI, Katherine. Liquid-liquid extraction of Butanol from dilute aqueous solutions using soybean-derived biodiesel. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S. l.], v. 86, n. 11, p. 1123–1128, 2009. DOI: 10.1007/s11746-009-1447-7.

ÁLVAREZ, V. H.; DOSIL, N.; GONZALEZ-CABALEIRO, R.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; IGLESIAS, M.; NAVAZA, J. M. Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties†. **J. Chem. Eng. Data**, [S. l.], v. 55, p. 625–632, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/je900550v>.

AMORIM, Karina S.; SOARES, Amanda G.; GANEM, Fernanda M.; DE SOUZA, Erik A.; MATTEDI, Silvana. Liquid-liquid equilibria data of N-methyl-2-hydroxyethyl ammonium alkylates with butanol+water and pentanol+water at 293.15K, 313.15K and 333.15K. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 35, n. 2, p. 299–312, 2018. DOI: 10.1590/0104-6632.20180352s20160282.

ANBARASAN, Pazhamalai; BAER, Zachary C.; SREEKUMAR, Sanil; GROSS, Elad; BINDER, Joseph B.; BLANCH, Harvey W.; CLARK, Douglas S.; DEAN TOSTE, F. Integration of chemical catalysis with extractive fermentation to produce fuels. **Nature**, [S. l.], v. 491, n. 7423, p. 235–239, 2012. DOI: 10.1038/nature11594.

ANIYA, Vineet; DE, Debiparna; SATYAVATHI, B. Comprehensive Approach toward Dehydration of tert- Butyl Alcohol by Extractive Distillation : Entrainer Selection , Thermodynamic Modeling and Process Optimization. [S. l.], 2016. DOI:

10.1021/acs.iecr.5b04640.

ANTONI, Dominik; ZVERLOV, Vladimir V.; SCHWARZ, Wolfgang H. Biofuels from microbes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 77, n. 1, p. 23–35, 2007. DOI: 10.1007/s00253-007-1163-x.

AZNAR, M. Correlation of (liquid + liquid) equilibrium of systems including ionic liquids. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 143–149, 2007. DOI: 10.1590/S0104-66322007000100013.

BAKER, Gary A.; BAKER, Sheila N.; PANDEY, Siddharth; BRIGHT, Frank V. An analytical view of ionic liquids. **Analyst**, [S. l.], v. 130, n. 6, p. 800–808, 2005. DOI: 10.1039/b500865b.

BARAMAKI, Zargham; ARAB ABOOSADI, Zahra; ESFANDIARI, Nadia. Fluid phase equilibrium prediction of acid gas solubility in imidazolium-based ionic liquids with the Peng-Robinson and the PC-SAFT models. **Petroleum Science and Technology**, [S. l.], v. 37, n. 1, p. 110–117, 2019. DOI: 10.1080/10916466.2018.1511593. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1511593>.

BERK, Zeki. Food Process Engineering and Technology. **Academic Press**, [S. l.], v. 3, p. 289–310, 2018.

BHARATHIRAJA, B.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; SUDHARSANAA, T.; BHARGHAVI, A.; PRAVEENKUMAR, R.; CHAKRAVARTHY, M.; YUVARAJ, D. Biobutanol – An impending biofuel for future: A review on upstream and downstream processing techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 68, p. 788–807, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.10.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.017>.

BREKKE, K. Butanol an energy alternative? **Ethanol Today**, [S. l.], p. 36–39, 2007.

CAMPOS-FERNÁNDEZ, Javier; ARNAL, Juan M.; GÓMEZ, Jose; DORADO, M. Pilar. A comparison of performance of higher alcohols/diesel fuel blends in a diesel engine. **Applied Energy**, [S. l.], v. 95, p. 267–275, 2012. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.02.051.

CAO, Guangli; SHENG, Yachun. Biobutanol Production from Lignocellulosic Biomass: Prospective and Challenges. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, [S. l.], v. 7, n. 4, 2016. DOI: 10.4172/2155-6199.1000363.

CHAPEAUX, Alexandre; SIMONI, Luke D.; RONAN, Thomas S.; STADTHERR, Mark A.; BRENNECKE, Joan F. Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 10, n. 12, p. 1301–1306, 2008. DOI: 10.1039/b807675h.

CHEN, Li et al. On the Formation of a Protic Ionic Liquid in Nature **. **Angewandte Zeitschriften**, [S. l.], v. 126, p. 11956–11959, 2014. DOI: 10.1002/ange.201404402.

CHHOTARAY, Pratap K.; GARDAS, Ramesh L. Thermophysical properties of ammonium and hydroxylammonium protic ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, [S. l.], v. 72, p. 117–124, 2014. DOI: 10.1016/j.jct.2014.01.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.004>.

D.R. ANTON, J. CIRAKOVIC, B.A. DINER, M.C. GRADY, F. J. Woerner. Extraction solvents derived from oil for alcohol removal in extractive fermentation. **US Patent 20110312044**, [S. l.], 2011.

DAVISON, Brian H.; THOMPSON, James E. Continuous direct solvent extraction of butanol in a fermenting fluidized-bed bioreactor with immobilized *Clostridium acetobutylicum*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [S. l.], v. 39–40, n. 1, p. 415–426, 1993. DOI: 10.1007/BF02919007.

DEHURY, Pyarimohan; MAHANTA, Upasana; BANERJEE, Tamal. Partitioning of butanol between a hydrophobic ionic liquid and aqueous phase: Insights from Liquid Liquid Equilibria measurements and Molecular Dynamics simulations. **Fluid Phase Equilibria**, [S. l.], v. 425, p. 421–431, 2016. a. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.06.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.007>.

DEHURY, Pyarimohan; MAHANTA, Upasana; BANERJEE, Tamal. Fluid Phase Equilibria Partitioning of butanol between a hydrophobic ionic liquid and aqueous phase : Insights from Liquid Liquid Equilibria measurements and Molecular Dynamics simulations. **Fluid Phase Equilibria**, [S. l.], v. 425, p. 421–431, 2016. b. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.06.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.007>.

DHAMOLE, Pradip B.; WANG, Zhilong; LIU, Yuanqin; WANG, Bin; FENG, Hao. Extractive fermentation with non-ionic surfactants to enhance butanol production. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 40, p. 112–119, 2012. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.02.007. Disponível

em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.02.007>.

DIAS, Rafael M.; LOPES, André M. Costa; SILVESTRE, Armando J. D.; JOÃO, A. P.; COSTA, Mariana C. Uncovering the potentialities of protic ionic liquids and their aqueous solutions as non-derivatising solvents of Kraft lignin. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 143, p. 1–27, 2020. a.

DIAS, Rafael M.; NETTO, Giovana C. A.; PETRIN, Livia C. G.; PELAQUIM, Fernanda P.; SOSA, Filipe H. B.; COSTA, Mariana Conceição Da. Aqueous two-phase system formed by alkanolammonium-based Protic Ionic Liquids and acetone: Experimental data, thermodynamic modeling, and Kraft lignin partition. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 250, n. May, p. 117207, 2020. b. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117207. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117207>.

DIAS, Rafael Macedo; SOSA, Filipe Hobi Bordón; COSTA, Mariana Conceição Da. Dissolution of lignocellulosic biopolymers in ethanolamine-based protic ionic liquids. **Polymer Bulletin**, [S. l.], 2019. DOI: DOI: 10.1007/s00289-019-02929-2.

DIMITRIJEVIC, Aleksandra; TRTIĆ-PETROVIĆ, Tatjana; VRANEŠ, Milan; PAPOVIĆ, Snežana; TOT, Aleksandar; DOŽIĆ, Sanja; GADŽURIC, Slobodan. Liquid-Liquid Equilibria in Aqueous 1-Alkyl-3-methylimidazolium- and 1-Butyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [S. l.], v. 61, n. 1, p. 549–555, 2016. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00697.

DIMITRIJEVIĆ, Aleksandra; ZEC, Nebojša; ZDOLŠEK, Nikola; DOŽIĆ, Sanja; TOT, Aleksandar; GADŽURIC, Slobodan; VRANEŠ, Milan; TRTIĆ-PETROVIĆ, Tatjana. Aqueous biphasic system formation using 1-alkyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids as new extractants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 40, p. 152–160, 2016. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.06.017.

DOBSON, Andrew P. et al. Ecology and economics for pandemic prevention. **Science**, [S. l.], v. 369, n. 6502, p. 379–381, 2020. Disponível em: <http://science.sciencemag.org/>.

DOMAŃSKA, Urszula; KRÓLIKOWSKI, Marek. Extraction of butan-1-ol from water with ionic liquids at T = 308.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, [S. l.], v. 53, p. 108–113, 2012. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.017.

DOMAŃSKA, Urszula; WLAZŁO, Michał; PADUSZYŃSKI, Kamil. Extraction of butan-1-ol from aqueous solution using ionic liquids: An effect of cation revealed by experiments and thermodynamic models. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 196, p. 71–81, 2018. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.05.056.

DOS SANTOS GOMES, Rossimar; MATTEDI, Silvana; SANTOS, Geormenny R. Liquid-liquid equilibria data of protic ionic liquid (ethyl-2-hydroxyethylammonium propionate, diethylammonium propionate, or butylammonium propionate) with 1-Butanol + Water at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [S. l.], v. 64, n. 7, p. 2915–2922, 2019. DOI: 10.1021/acs.jced.8b01009.

DÜRRE, Peter. Biobutanol: An attractive biofuel. **Biotechnology Journal**, [S. l.], v. 2, n. 12, p. 1525–1534, 2007. DOI: 10.1002/biot.200700168.

EGOROVA, Ksenia S.; ANANIKOV, Valentine P. Fundamental importance of ionic interactions in the liquid phase: A review of recent studies of ionic liquids in biomedical and pharmaceutical applications. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 272, p. 271–300, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.09.025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.025>.

ELLIOTT, J. Richar.; LIRA, Carl T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**. 2 ed ed. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Education, 2012.

FADEEV, A. G.; MEAGHER, M. M. Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels. **Chemical Communications**, [S. l.], n. 3, p. 295–296, 2001. DOI: 10.1039/b006102f.

FERNÁNDEZ, J. ...; NEUMANN, J.; THÖMING, J. Regeneration, recovery and removal of ionic liquids. **Current Organic Chemistry**, [S. l.], v. 15, n. 12, p. 1992–2004, 2011.

FERNANDO, Sandun; ADHIKARI, Sushil; CHANDRAPAL, Chauda; MURALI, Naveen. Biorefineries : Current Status , Challenges , and Future Direction. **Energy & Fuels**, [S. l.], n. 3, p. 1727–1737, 2006. DOI: 10.1021/ef060097w.

FUMINO, K. ...; WULF, A. ...; LUDWIG, R. The Potential Role of Hydrogen Bonding in Aprotic and Protic Ionic Liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys**, [S. l.], v. 11, p. 8790–8794, 2009.

GABRIEL, S.; WEINER, J. On some derivatives of propylamines. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 21, p. 2669–2679, 1888.

GARCÍA, Verónica; PÄKKILÄ, Johanna; OJAMO, Heikki; MUURINEN, Esa; KEISKI,

Riitta L. Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 15, n. 2, p. 964–980, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.008.

GHANDI, Khashayar. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. **Green and Sustainable Chemistry**, [S. l.], v. 04, n. 01, p. 44–53, 2014. DOI: 10.4236/gsc.2014.41008.

GOVINDA, Varadhi; REDDY, P. Madhusudhana; BAHADUR, Indra; ATTRI, Pankaj; VENKATESU, P.; VENKATESWARLU, P. Effect of anion variation on the thermophysical properties of triethylammonium based protic ionic liquids with polar solvent. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 556, p. 75–88, 2013. DOI: 10.1016/j.tca.2013.02.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.002>.

GREAVES, Tamar L.; DRUMMOND, Calum J. Protic Ionic Liquids : Properties and Applications. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 108, p. 206–237, 2008. a. DOI: 10.1021/cr068040u.

GREAVES, Tamar L.; DRUMMOND, Calum J. Protic ionic liquids: Properties and applications. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 108, n. 1, p. 206–237, 2008. b. DOI: 10.1021/cr068040u.

GREAVES, Tamar L.; DRUMMOND, Calum J. Protic Ionic Liquids : Evolving Structure – Property Relationships and Expanding Applications. **Chemical reviews**, [S. l.], v. 115, 2015. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00158.

GREAVES, Tamar L.; WEERAWARDENA, Asoka; FONG, Celesta; KRODKIEWSKA, Irena; DRUMMOND, Calum J. Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 110, n. 45, p. 22479–22487, 2006. DOI: 10.1021/jp0634048.

GREEN, Edward M. Fermentative production of butanol-the industrial perspective. **Current Opinion in Biotechnology**, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 337–343, 2011. DOI: 10.1016/j.copbio.2011.02.004.

GROOT, W. J.; VAN DER LANS, R. G. J. M.; LUYBEN, K. Ch A. M. Technologies for butanol recovery integrated with fermentations. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 61–75, 1992. DOI: 10.1016/0032-9592(92)80012-R.

GUILHERME J. MAXIMO, MARCELA C. FERREIRA, Simone Shiozawa; LARISSA

C.B.A. BESSA, Antonio J. A. Meirelles and Eduardo A. C. Batista. **Thermodynamics of phase equilibria in food engineering**. [s.l.] : Academic Press, 2019.

HA, Sung Ho; MAI, Ngoc Lan; KOO, Yoon Mo. Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid-liquid extraction. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 45, n. 12, p. 1899–1903, 2010. DOI: 10.1016/j.procbio.2010.03.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2010.03.030>.

HALDER, Pobitra; KUNDU, Sazal; PATEL, Savankumar; SETIAWAN, Adi; ATKIN, Rob; PARTHASARTHY, Rajarathinam; PAZ-FERREIRO, Jorge; SURAPANENI, Aravind; SHAH, Kalpit. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 105, n. December 2018, p. 268–292, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.01.052. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>.

HAN, Bei; UJOR, Victor; LAI, Lien B.; GOPALAN, Venkat; EZEJI, Thaddeus Chukwuemeka. Use of Proteomic Analysis To Elucidate the Role of Calcium in Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation by *Clostridium beijerinckii*. [S. l.], v. 79, n. 1, p. 282–293, 2013. DOI: 10.1128/AEM.02969-12.

HATTI-KAUL, Rajni; KAUL, Anita. The Phase Diagram. **Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols. Methods in Biotechnology™**, [S. l.], v. 11, p. 11–21, 2000. DOI: 10.1385/1-59259-028-4:11.

HENLEY, Ernest J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**. [s.l.] : John Wiley & Sons, 1968.

HU, Xuesheng; YU, Jiang; LIU, Huizhou. Liquid - Liquid Equilibria of the System 1- (2-Hydroxyethyl) -3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Water + 1-Butanol at 293 . 15 K. **Applied Organometallic Chemistry**, [S. l.], v. 22, n. 7, p. 691–695, 2006.

HUANG, Hua Jiang; RAMASWAMY, Shri; LIU, Youyan. Separation and purification of biobutanol during bioconversion of biomass. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 132, p. 513–540, 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.06.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.013>.

HUANG, Hua Jiang; RAMASWAMY, Shri; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A

review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 1–21, 2008. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.12.011.

HUANG, M. M. ..; WEINGARTNER, H. Protic Ionic Liquids with Unusually High Dielectric Permittivities. **Chem Phys Chem**, [S. l.], v. 9, p. 2172–2173, 2008.

HUDDLESTON, Jonathan G.; WILLAUER, Heather D.; SWATLOSKI, Richard P.; VISSER, Ann E.; ROGERS, Robin D. Room temperature ionic liquids as novel media for “clean” liquid-liquid extraction. **Chemical Communications**, [S. l.], n. 16, p. 1765–1766, 1998. DOI: 10.1039/A803999B.

HUNT, Patricia A.; ASHWORTH, Claire R.; MATTHEWS, Richard P. Hydrogen bonding in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 44, n. 5, p. 1257–1288, 2015. DOI: 10.1039/c4cs00278d.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistics**. 2011. Disponível em: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key_world_e%0Anergy_stats-1.pdf. Acesso em: 4 ago. 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Outlook 2019. **World Energy Outlook 2019**, [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>.

ISHIZAKI, Ayaaki; MICHIWAKI, Shigeru; CRABBE, Edward; KOBAYASHI, Genta; SONOMOTO, Kenji; YOSHINO, Sadazo. Extractive acetone-butanol-ethanol fermentation using methylated crude palm oil as extractant in batch culture of *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4 (ATCC 13564). **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [S. l.], v. 87, n. 3, p. 352–356, 1999. DOI: 10.1016/S1389-1723(99)80044-9.

JAVED, Fatima; ULLAH, Faheem; ZAKARIA, Muhammad Razlan; AKIL, Hazizan Md. An approach to classification and hi-tech applications of room-temperature ionic liquids (RTILs): A review. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 271, p. 403–420, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.09.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.005>.

JEIHANIPOUR, A.; KARIMI, K.; TAHERZADEH, M. J. Enhancement of ethanol and biogas production from high-crystalline cellulose by different modes of NMO pretreatment. **Biotechnol Bioeng** 2010, [S. l.], v. 105, p. 469–76, 2010.

JEON, Y. J.; LEE, Y. Y. Membrane-Assisted Extractive Butanol Fermentation. **Annals of the New York Academy of Sciences**, [S. l.], v. 506, n. 1, p. 536–542, 1987. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1987.tb23848.x.

JIN, Chao; YAO, Mingfa; LIU, Haifeng; LEE, Chia-fon F.; JI, Jing. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 15, n. 8, p. 4080–4106, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2011.06.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.06.001>.

JONES, David T.; WOODS, David R. Acetone-Butanol Fermentation Revisited. [S. l.], v. 50, n. 4, p. 484–524, 1986.

JURGENS, German; SURVASE, Shrikant; BEREZINA, Oxana; SKLAVOUNOS, Evangelos; LINNEKOSKI, Juha; KURKIJÄRVI, Antti; VÄKEVÄ, Minna; VAN HEININGEN, Adriaan; GRANSTRÖM, Tom. Butanol production from lignocellulosics. **Biotechnology Letters**, [S. l.], v. 34, n. 8, p. 1415–1434, 2012. DOI: 10.1007/s10529-012-0926-3.

KAMIŃSKI, Władysław; GÓRAK, Andrzej; KUBICZEK, Artur. Modeling of liquid-liquid equilibrium in the quinary system of water, acetone, n-butanol, ethanol, and ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, [S. l.], v. 384, p. 114–121, 2014. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.10.017.

KARIMI, Keikhosro; TABATABAEI, Meisam; SÁRVÁRI HORVÁTH, Ilona; KUMAR, Rajeev. Recent trends in acetone, butanol, and ethanol (ABE) production. **Biofuel Research Journal**, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 301–308, 2015. DOI: 10.18331/brj2015.2.4.4.

KORETSKY, Milo. .. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 1 ed ed. River Street, Hoboken: Jhon Wiley & Sons, 2004.

KRAEMER, Korbinian; HARWARDT, Andreas; BRONNEBERG, Rob; MARQUARDT, Wolfgang. Separation of butanol from acetone-butanol-ethanol fermentation by a hybrid extraction-distillation process. **Computers and Chemical Engineering**, [S. l.], v. 35, n. 5, p. 949–963, 2011. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2011.01.028.

KUBICZEK, Artur; KAMIŃSKI, Władysław. IONIC LIQUIDS FOR THE EXTRACTION OF N-BUTANOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS. **ECOL CHEM ENG A**, [S. l.], v. 20, n. 01, p. 77–87, 2013. DOI: 10.2428/ecea.2013.20(01)009.

KUBICZEK, Artur; KAMIŃSKI, Władysław. Liquid-liquid extraction in systems

containing butanol and ionic liquids-a review. **Chemical and Process Engineering - Inzynieria Chemiczna i Procesowa**, [S. l.], v. 38, n. 1, p. 97–110, 2017. DOI: 10.1515/cpe-2017-0008.

KUMAR, Parveen; BARRETT, D. ..; DELWICHE, M. ..; STROEVE, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 48, n. 8, p. 3713–3729, 2009.

KURNIA, K. A.; WILFRED, C. D.; MURUGESAN, T. Thermophysical properties of hydroxyl ammonium ionic liquids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, [S. l.], v. 41, n. 4, p. 517–521, 2009. DOI: 10.1016/j.jct.2008.11.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2008.11.003>.

KUSHWAHA, Deepika; SRIVASTAVA, Neha; MISHRA, Ishita; UPADHYAY, Siddh Nath; MISHRA, Kumar. Recent trends in biobutanol production. **Rev Chem Eng**, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 475–504, 2019.

LEI, Zhigang; CHEN, Biaohua; KOO, Yoon-Mo; MACFARLANE, Douglas R. Introduction: Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 117, n. 10, p. 6633–6635, 2017. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00246.

LEI, Zhigang; DAI, Chengna; ZHU, Jiqin; CHEN, Biaohua. Extractive Distillation with Ionic Liquids : A Review. [S. l.], v. 60, n. 9, 2014. DOI: 10.1002/aic.

LI, Yuqiang; TANG, Wei; CHEN, Yong; LIU, Jiangwei; LEE, Chia fon F. Potential of acetone-butanol-ethanol (ABE) as a biofuel. **Fuel**, [S. l.], v. 242, n. October 2018, p. 673–686, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.063. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.063>.

LIU, Chun-zhao; WANG, Feng; STILES, Amanda R.; GUO, Chen. Ionic liquids for biofuel production : Opportunities and challenges. **Applied Energy**, [S. l.], v. 92, p. 406–414, 2012. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.11.031. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.11.031>.

LIU, Hongjuan; WANG, Genyu; ZHANG, Jianan. The Promising Fuel-Biobutanol. **IntechOpen**, [S. l.], v. Ch. 6, p. 98–175, 2013.

LUYBEN, William L. Control of the Heterogeneous Azeotropic n -Butanol / Water Distillation System. [S. l.], n. 4, p. 4249–4258, 2008.

M. PRAUSNITZ, John; N. LICHTENTHALER, Rüdiger; GOMES DE AZEVEDO, Edmundo. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Ed, 3^o ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

MACFARLANE, D. R.; SEDDON, K. R. Ionic liquids – Progress on the fundamental issues. **Aust. Journal Chem.**, [S. l.], v. 60, p. 3–5, 2007.

MACFARLANE, Douglas R.; PRINGLE, Jennifer M.; JOHANSSON, Katarina M.; FORSYTH, Stewart A.; FORSYTH, Maria. Lewis base ionic liquids. **Chemical Communications**, [S. l.], n. 18, p. 1905–1917, 2006. DOI: 10.1039/b516961p.

MAHAPATRA, Manoj Kumar; KUMAR, Arvind. A Short Review on Biobutanol , a Second Generation Biofuel Production from Lignocellulosic Biomass. **Clean Energy Technologies**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 27–30, 2017. DOI: 10.18178/jocet.2017.5.1.338.

MARIANO, Adriano Pinto; FILHO, Rubens Maciel. **Improvements in Biobutanol Fermentation and Their Impacts on Distillation Energy Consumption and Wastewater Generation** **Bioenergy Research**, 2012. DOI: 10.1007/s12155-011-9172-0.

MARZIEH, Shafiei.; KEIKHOSRO, Karimi.; HAMID, Zilouei.; MOHAMMAD, J. Taherzadeh. Economic impact of NMMO pretreatment on ethanol and biogas production from pinewood. **BioMed Research International**, [S. l.], v. 2014, p. 13, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/320254>.

MASCAL, Mark. Chemicals from biobutanol: technologies and markets. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [S. l.], p. 483–493, 2012. DOI: 10.1002/BBB.

MAXIMILLIAN, J.; BRUSSEAU, M. L.; GLENN, E. P.; MATTHIAS, A. D. Chapter 25 - Pollution and Environmental Perturbations in the Global System. *In*: **Environmental and Pollution Science (Third Edition)**. [s.l: s.n.]. p. 457–476.

MERCHUK, Jose C.; ANDREWS, Barbara A.; ASENJO, Juan A. Aqueous two-phase systems for protein separation studies on phase inversion. **Journal of Chromatography B: Biomedical Applications**, [S. l.], v. 711, n. 1–2, p. 285–293, 1998. DOI: 10.1016/S0378-4347(97)00594-X.

MIRAN, M. S. ...; KINOSHITA, H. ...; YASUDA, T. ...; ABU BIN, M. ...; SUSANZ, H. ...; WATANABE, M. Hydrogen Bonds in Protic Ionic Liquids and their Correlation with

Physicochemical Properties. **Chem. Commun**, [*S. l.*], v. 47, p. 12676–12678, 2011.

MIRJAFARI, Arsalan; PHAM, Lam N.; MCCABE, John R.; MOBARREZ, Niloufar; SALTER, E. Alan; WIERZBICKI, Andrzej; WEST, Kevin N.; SYKORA, Richard E.; DAVIS, James H. Building a bridge between aprotic and protic ionic liquids. **RSC Advances**, [*S. l.*], v. 3, n. 2, p. 337–340, 2013. DOI: 10.1039/c2ra22752e.

MOENS, Luc; BLAKE, Daniel M.; RUDNICKI, Daniel L.; HALE, Mary Jane. Advanced Thermal Storage Fluids for Solar Parabolic Trough Systems. **J. Solar Energy Eng**, [*S. l.*], v. 125, n. February 2003, p. 112–116, 2003. DOI: 10.1115/1.1531644.

MORADI, Fereshteh; RAHBAR SHAHROUZI, Javad. Phase equilibrium and partitioning of cephalosporins (cephalexin, cefazolin, cefixime) in aqueous two-phase systems based on carbohydrates (glucose, fructose, sucrose, maltose) / acetonitrile. **Fluid Phase Equilibria**, [*S. l.*], v. 507, p. 112388, 2020. DOI: 10.1016/j.fluid.2019.112388. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112388>.

NANN, Alexander; HELD, Christoph; SADOWSKI, Gabriele. Liquid-liquid equilibria of 1-butanol/water/IL systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [*S. l.*], v. 52, n. 51, p. 18472–18481, 2013. DOI: 10.1021/ie403246e.

NANN, Alexander; MÜNDGES, Jan; HELD, Christoph; VEREVKIN, Sergey P.; SADOWSKI, Gabriele. Molecular interactions in 1-butanol + IL solutions by measuring and modeling activity coefficients. **Journal of Physical Chemistry B**, [*S. l.*], v. 117, n. 11, p. 3173–3185, 2013. DOI: 10.1021/jp307276y.

NDABA, B.; CHIYANZU, I.; MARX, S. n -Butanol derived from biochemical and chemical routes : A review. **Biotechnology Reports**, [*S. l.*], v. 8, p. 1–9, 2015.

NELDER, J. A.; MEAD, R. Simplex Method for Function Minimization. **Comput. J**, [*S. l.*], v. 7, p. 308–313, 1965.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, [*S. l.*], v. 373, n. 1–2, p. 1–56, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008.

OUDSHOORN, Arjan; WIELEN, Luuk A. M. Van Der; STRAATHOF, Adrie J. J. Assessment of options for selective 1-butanol recovery from aqueous solution. **Ind. Eng. Chem.**

Res, [S. l.], v. 48, n. December, p. 7325–7336, 2009. DOI: 10.1021/ie900537w.

PARK, Chang Ho. Pervaporative butanol fermentation using a new bacterial strain. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 1–8, 1996. DOI: 10.1007/BF02949135.

PASSOS, Helena; LUÍS, Andreia; COUTINHO, João A. P.; FREIRE, Mara G. Thermoreversible (Ionic-Liquid-Based) Aqueous Biphasic Systems. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 6, n. July 2015, p. 1–7, 2016. DOI: 10.1038/srep20276.

PEREIRO, A. B.; ARAÚJO, J. M. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; MARRUCHO, I. M.; REBELO, L. P. N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, [S. l.], v. 46, p. 2–28, 2012. DOI: 10.1016/j.jct.2011.05.026. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.026>.

QURESHI, N.; HUGHES, S.; MADDOX, I. S.; COTTA, M. A. Energy-efficient recovery of butanol from model solutions and fermentation broth by adsorption. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, [S. l.], v. 27, n. 4, p. 215–222, 2005. DOI: 10.1007/s00449-005-0402-8.

RAKOPOULOS, D. C.; RAKOPOULOS, C. D.; GIAKOUMIS, E. G.; DIMARATOS, A. M.; KYRITSIS, D. C. Effects of butanol – diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 51, n. 10, p. 1989–1997, 2010. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.02.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.02.032>.

RANJAN, Amrita; MOHOLKAR, Vijayanand S. Biobutanol: science, engineering, and economics. **International journal of energy research**, [S. l.], v. 36, p. 277–323, 2011. DOI: 10.1002/er.1948.

REBELO, Luis P. N.; LOPES, José N. Canongi.; ESPERANÇA, José M. S. S.; FILIPE, Eduardo. On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 109, n. 13, p. 6040–6043, 2005. DOI: 10.1021/jp050430h.

ROBERTO, Wagner; GONÇALVES, Rogério. Review on the characteristics of butanol , its production and use as fuel in internal combustion engines. **Renewable and Sustainable**

Energy Reviews, [S. l.], v. 69, n. October 2015, p. 642–651, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.213. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.213>.

ROCHA, E. G. A.; PIN, T. C.; RABELO, S. C.; COSTA, A. C. Evaluation of the use of protic ionic liquids on biomass fractionation. **Fuel**, [S. l.], v. 206, p. 145–154, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.06.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.014>.

RUDLOFF, J.; ZACCARDI, J. M.; RICHARD, S.; ANDERLOHR, J. M. Analysis of pre-ignition in highly charged SI engines: Emphasis on the auto-ignition mode. **Proceedings of the Combustion Institute**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 2959–2967, 2013. DOI: 10.1016/j.proci.2012.05.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2012.05.005>.

S.G. CULL, J.D. HOLBREY, V. VARGAS-MORA, K.R. SEDDON, G. J. Lye. Room-Temperature Ionic Liquids as Replacements for Organic Solvents in Multiphase Bioprocess Operations. **Biotechnology and Bioengineering**, [S. l.], v. 69, n. 2, p. 227–233, 2000.

SANDLER, Stanley I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3 ed ed. New York: John Wiley & Sons, 2006.

SARATHY, S. Mani et al. A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 159, n. 6, p. 2028–2055, 2012. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.12.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.12.017>.

SHAFIEI, Marzieh; KARIMI, Keikhosro; TAHERZADEH, Mohammad J. Pretreatment of spruce and oak by N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) for efficient conversion of their cellulose to ethanol. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 13, p. 4914–4918, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.100. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.100>.

SHENG, Yachun; WU, Jiwen; ZHAO, Lei; WU, Congrong; QI, Zian; CAO, Guangli. Optimization of culture conditions for enhanced butanol production by a high butanol tolerant *Clostridium beijerinckii* F-6. **Energy Procedia**, [S. l.], v. 158, p. 471–476, 2019. DOI: 10.1016/j.egypro.2019.01.137.

SHUKLA, S. K.; KHUPSE, N. D.; KUMAR, A. Do Anions Influence the Polarity of Protic Ionic Liquids. **Phys. Chem. Chem. Phys**, [S. l.], v. 14, p. 2754–2761, 2012.

SINGH, Virendra V; NIGAM, Anil K.; BATRA, Anirudh; BOOPATHI, Mannan; SINGH,

Beer; VIJAYARAGHAVAN, Rajagopalan. Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors and Biosensors. **International Journal of Electrochemistry**, [S. l.], v. 2012, p. 19, 2012. DOI: 10.1155/2012/165683.

SMIGLAK, M.; METLEN, A.; ROGERS, R. D. The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials—Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook. **Acc. Chem. Res.**, [S. l.], v. 40, p. 1182, 2007.

SMIGLAK, M.; PRINGLE, J. M.; LU, X.; HAN, L.; ZHANG, S.; GAO, H.; MACFARLANE, D. R.; ROGERS, R. D. Ionic liquids for energy, materials, and medicine. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 50, n. 66, p. 9228–9250, 2014. DOI: 10.1039/c4cc02021a.

SMITH, J. ..; VAN NESS, H. ..; ABBOTT, M. ..; SWIHART, M. .. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7 ed ed. Boston: McGraw-Hill, 2005.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.; SNYDER, A. Scott. **Organic Chemistry**. Global Edi ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, 2017.

SORIANO, Allan N.; DOMA, Bonifacio T.; LI, Meng Hui. Measurements of the density and refractive index for 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, [S. l.], v. 41, n. 3, p. 301–307, 2009. DOI: 10.1016/j.jct.2008.08.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2008.08.010>.

SOSA, Filipe Hobi Bordón; DE ARAUJO SAMPAIO, Daniela; FARIAS, Fabiane Oliveira; BONASSOLI, Andrea Briones Gonçalves; IGARASHI-MAFRA, Luciana; MAFRA, Marcos Rogério. Measurement and correlation of phase equilibria in aqueous two-phase systems containing polyethyleneglycol (2 000, 4 000, and 6 000) and sulfate salts (manganese sulfate and copper sulfate) at different temperatures (298.15, 318.15, and 338.15 K). **Fluid Phase Equilibria**, [S. l.], v. 449, p. 68–75, 2017. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.06.009.

STEPHENSON, Richard; STUART, James. Mutual Binary Solubilities: Water-Alcohols and Water-Esters. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 56–70, 1986. DOI: 10.1021/je00043a019.

STOFFERS, Martin; GÓRAK, Andrzej. Continuous multi-stage extraction of n-butanol from aqueous solutions with 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 120, p. 415–422, 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.10.016.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.016>.

STOIMENOVSKI, Jelena; IZGORODINA, Ekaterina I.; MACFARLANE, Douglas R. Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 12, n. 35, p. 10341–10347, 2010. a. DOI: 10.1039/c0cp00239a.

STOIMENOVSKI, Jelena; IZGORODINA, Ekaterina I.; MACFARLANE, Douglas R. Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 12, n. 35, p. 10341–10347, 2010. b. DOI: 10.1039/c0cp00239a.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. G. APPLICATION OF A GENERALIZED MAXIMUM LIKELIHOOD METHOD IN THE REDUCTION OF MULTICOMPONENT LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM DATA. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 14, p. 41–52, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66321997000100004>.

SUN, Dezhang; FENG, Huisheng; XIN, Feng; LI, Wenxiu; ZHANG, Zhigang. Screening of ionic liquids as extractant for 1-butanol extraction from dilute solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 91, p. 119–129, 2018. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.06.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.005>.

TESTER, Jefferson; MODELL, Michael. **Thermodynamics and its Applications**. 3 ed ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice- Hall, 1996.

TRINDADE, Wagner Roberto da Silva; SANTOS, Rogério Gonçalves Dos. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 69, n. November 2016, p. 642–651, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.213. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.213>.

TSUZUKI, Seiji; TOKUDA, Hiroyuki; HAYAMIZU, Kikuko; WATANABE, Masayoshi. Magnitude and directionality of interaction in ion pairs of ionic liquids: Relationship with ionic conductivity. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 109, n. 34, p. 16474–16481, 2005. DOI: 10.1021/jp0533628.

VALKENBURG, Michael E. Va.; VAUGHN, Robert L.; WILLIAMS, Margaret; WILKES, John S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 425, n. 1–2, p. 181–188, 2005. DOI: 10.1016/j.tca.2004.11.013.

WALDEN, Paul. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. **Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)**, [S. l.], p. 405–422, 1914.

WELTON, Thomas. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 99, n. 8, p. 2071–2084, 1999. DOI: 10.1021/cr980032t. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr980032t>.

WELTON, Tom. Ionic liquids : a brief history. **Biophysical Reviews**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 691–706, 2018.

XUE, Chuang; ZHAO, Jing Bo; CHEN, Li Jie; BAI, Feng Wu; YANG, Shang Tian; SUN, Jian Xin. Integrated butanol recovery for an advanced biofuel: Current state and prospects. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 98, n. 8, p. 3463–3474, 2014. DOI: 10.1007/s00253-014-5561-6.

XUE, Chuang; ZHAO, Xin Qing; LIU, Chen Guang; CHEN, Li Jie; BAI, Feng Wu. Prospective and development of butanol as an advanced biofuel. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 31, n. 8, p. 1575–1584, 2013. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2013.08.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.08.004>.

YOSHIZAWA, M.; XU, W.; ANGELL, C. A. Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of pK_a from Aqueous Solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, [S. l.], v. 125, p. 15411–15419, 2003.

YOSHIZAWA, Masahiro; XU, Wu; ANGELL, C. Austen. Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 125, n. 50, p. 15411–15419, 2003. DOI: 10.1021/ja035783d.

YU, Hui; CUI, Ke; LI, Tenghui; ZHANG, Zidong; ZHOU, Zhiyong; REN, Zhongqi. Recovery of Butanol from ABE Fermentation Broth with Hydrophobic Functionalized Ionic Liquids as Extractants. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [S. l.], v. 7, n. 10, p. 9318–9329, 2019. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00434.

ZAHN, Stefan; UHLIG, Frank; THAR, Jens; SPICKERMANN, Christian; KIRCHNER, Barbara. Intermolecular forces in an ionic liquid ([Mmim][Cl]) versus those in a typical salt (NaCl). **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 47, n. 19, p. 3639–3641, 2008.

DOI: 10.1002/anie.200705526.

ZHANG, YP; DING, SY; MIELENZ, JR; CUI, JB; ELANDER, RT; LASER, M. Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions. **Biotechnol Bioeng**, [S. l.], v. 97, p. 214–223, 2007.

ZHENG, Yan Ning; LI, Liang Zhi; XIAN, Mo; MA, Yu Jiu; YANG, Jian Ming; XU, Xin; HE, Dong Zhi. Problems with the microbial production of butanol. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 36, n. 9, p. 1127–1138, 2009. DOI: 10.1007/s10295-009-0609-9.

APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

A validação da metodologia experimental do ponto de névoa proposta por Merchuk (1998) para a determinação da curva binodal, foi realizada através da comparação dos dados da curva de equilíbrio entre a água/n-butanol produzidos neste trabalho, com os dados já reportados na literatura.

Para tal, primeiramente foi determinada a curva binodal referente a solubilidade do n-butanol em água no intervalo de temperatura de 293,15 a 343,15 K. O mesmo procedimento foi realizado só que referente a solubilidade da água em n-butanol. Os valores obtidos neste trabalho juntamente com os valores reportados pela literatura estão detalhados na tabela A1 que foi utilizada para a construção do gráfico da Fig A1.

Tabela A 1: Solubilidade mútua entre n-butanol e água, valores apresentados na literatura e produzidos neste trabalho.

Sendo α = (STEPHENSON; STUART, 1986)

T (K)	Literatura ^a		Neste trabalho		Desvio Padrão	
	BuOH na fase rica em H ₂ O	BuOH na fase rica em BuOH	BuOH na fase rica em H ₂ O	BuOH na fase rica em BuOH	Fase rica em H ₂ O	Fase rica em BuOH
293,15	0,0803	0,799	0,0817	-	-	-
303,15	0,0707	0,794	0,069	0,7958	1,20E ⁻⁰³	1,27E ⁻⁰³
313,15	0,0677	0,786	0,0666	0,7791	7,78E ⁻⁰⁴	4,88E ⁻⁰³
323,15	0,0654	0,778	0,0636	0,7710	1,27E ⁻⁰³	4,95E ⁻⁰³
333,15	0,0665	0,76	0,0688	0,7519	1,63E ⁻⁰³	5,73E ⁻⁰³
343,15	0,0673	0,752	0,0689	0,7423	1,13E ⁻⁰³	6,86E ⁻⁰³

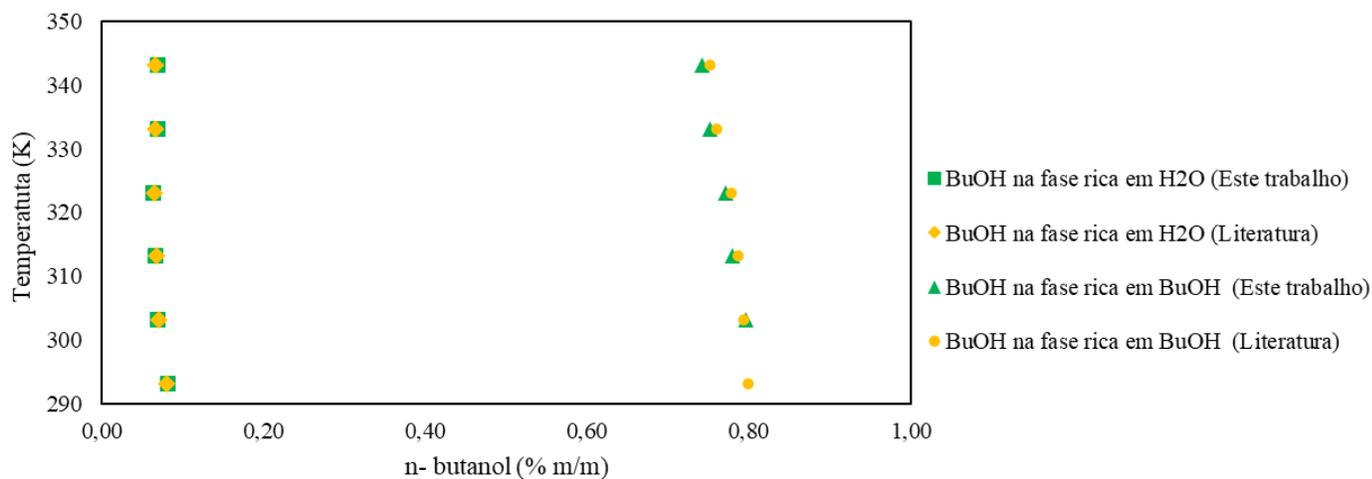


Figura A1 : Comparação das solubilidades mútuas entre 1-butanol e água no intervalo de temperatura de (293,15 – 343,15) K deste trabalho com a literatura.

Observa-se pela análise da Tabela A1 e pela Fig. A1 que os valores referente a solubilidade entre n-butanol/água encontrados neste trabalho se aproximaram dos valores reportados por Stephenson e Stuart, (1986), com desvios menores que $1,13E^{-3}$ (%m/m), atestando a validação da metodologia de ponto de névoa para o presente trabalho.

APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO DOS LIPS

1) Densidade experimental e parâmetros de ajuste

Tabela B1: Conteúdo de água em %m/m (% H₂O) e dados de densidade experimental (ρ) de LIs baseados em acetato (HEAA, BHEAA e THEAA) de 293,15 K a 323,15 K.

Temperatura (K)	ρ (g/ cm ³)(1)		
	HEAA	BHEAA	THEAA
293,15	1,1559	1,1792	1,1959
298,15	1,1531	1,1760	1,1922
303,15	1,1504	1,1729	1,1884
308,15	1,1476	1,1697	1,1846
313,15	1,1448	1,1664	1,1808
318,15	1,1419	1,1632	1,1769
323,15	1,1391	1,1599	1,1731
(%H ₂ O)(2)	0,73%	1,03%	0,60%

Desvio padrão (σ) para ⁽¹⁾ é 1×10^{-4} g/ cm³e para ⁽²⁾ é 1×10^{-2} (%m/m)

Tabela B2: Conteúdo de água em %m/m (% H₂O) e dados de densidade experimental (ρ) de LIs baseados em butirato (HEAB, BHEAB e THEAB) de 293,15 K a 323,15 K.

Temperatura (K)	ρ (g/ cm ³)(1)		
	HEAB	BHEAB	THEAB
293,15	1,0764	1,1102	1,1302
298,15	1,0734	1,1068	1,1264
303,15	1,0703	1,1034	1,1225
308,15	1,0673	1,0999	1,1187
313,15	1,0642	1,0966	1,1148
318,15	1,0611	1,0931	1,1109
323,15	1,0580	1,0896	1,1070
(%H ₂ O)(2)	0,65%	0,99%	0,48%

Desvio padrão (σ) para (1) é 1×10^{-4} g/ cm³e para (2) é 1×10^{-2} (%m/m)

A equação (1) foi usada para ajustar os dados experimentais de densidade. Os coeficientes e R² são apresentados na Tabela B3.

$$\rho = \sum_{i=0}^1 B_i(T/K)^i \quad (1)$$

Em que ρ é a densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), B_i o coeficiente ajustado, T é a temperatura (K).

Tabela B3: Coeficientes B_0 and B_1 da Equação 1 (densidade).

LI	B_0 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	B_1 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	R^2
HEAA	1,3201	-0,00056	0,9999
BHEAA	1,3676	-0,00064	0,9990
THEAA	1,4192	-0,00076	0,9998
HEAB	1,2553	-0,00061	0,9894
BHEAB	1,3110	-0,00068	0,9975
THEAB	1,3570	-0,00077	0,9998

2) Viscosidade experimental e parâmetros de ajuste

Tabela B4: Conteúdo de água em %m/m (% H_2O) e dados de viscosidade experimental (η) de LIs à base de acetato (HEAA, BHEAA e THEAA) de 303,15 K a 323,15 K.

Temperatura (K)	η (mPa.s)		
	HEAA	BHEAA	THEAA
303,15	2018,54 \pm 8,35	2269,79 \pm 3,83	1940,16 \pm 10,89
308,15	1331,99 \pm 5,06	1521,22 \pm 1,36	1239,83 \pm 10,57
313,15	908,45 \pm 3,63	1045,11 \pm 3,03	818,61 \pm 0,94
318,15	636,82 \pm 1,66	703,89 \pm 0,19	553,89 \pm 1,68
323,15	455,86 \pm 0,96	497,38 \pm 0,60	386,33 \pm 0,44
(% H_2O)	0,73% \pm 1,0E ⁻²	1,03% \pm 1,0E ⁻²	0,60% \pm 1,0E ⁻²

Tabela B5: Conteúdo de água em %m/m (% H₂O) e dados de viscosidade experimental (η) de LIs à base de butirato (HEAB, BHEAB e THEAB) de 303,15 K a 323,15 K.

Temperatura (K)	η (mPa.s)		
	HEAB	BHEAB	THEAB
298,15	-	1792,91 ± 6,69	1427,18 ± 6,76
303,15	1608,88 ± 2,08	1213,79 ± 0,27	858,33 ± 0,94
308,15	1134,92 ± 4,43	838,81 ± 3,05	586,88 ± 2,27
313,15	814,78 ± 0,21	592,71 ± 1,33	406,54 ± 0,62
318,15	592,94 ± 1,91	425,95 ± 1,87	291,30 ± 0,41
323,15	440,22 ± 0,12	312,78 ± 0,97	214,54 ± 0,65
(%H ₂ O)	0,65% ± 1,0E ⁻²	0,99% ± 1,0E ⁻²	0,48% ± 1,0E ⁻²

A equação (2) foi usada para ajustar os dados experimentais de viscosidade. Os coeficientes e R² são apresentados na Tabela B6.

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta^0}\right) = \sum_{i=0}^3 C_i (K/T)^i \quad (2)$$

No qual $\eta^0 = 1$ mPa.s, η é a viscosidade (mPa.s), C_i o coeficiente ajustado, T é a temperatura (K).

Tabela B6: Coeficientes C₀, C₁, C₂ e C₃ da Equação 2 (viscosidade).

PIL	C ₀ (mPa.s)	C ₁ (mPa.s)	C ₂ (mPa.s)	C ₃ (mPa.s)	R ²
HEAA	-16,96	7448,10	-619,80	270,00	0,9915
BHEAA	-16,84	7448,60	-619,81	270,00	0,9986
THEAA	-19,094	8084,33	-619,71	270,00	0,9921
HEAB	-13,737	6404,48	-619,95	270,00	0,9980
BHEAB	-15,524	6863,04	-619,87	270,00	0,9932
THEAB	-18,996	7825,66	-620,95	275,33	0,9737

**APÊNDICE C – AJUSTE DOS PARÂMETROS DE MERCHUK E DADOS
EXPERIMENTAIS DAS CURVAS BINODAIS**

Tabela C1: Ajuste dos parâmetros de Merchuk (equações 2.3 a 2.6) das curvas binodais compostas pelos sistemas estudados em diferentes temperaturas (293,15 e 323,15) K.

Sistemas		A	B	C	R ²
Grupo 1	1 Acetona + água + HEAA, T= 293,15 K	151,8942	-0,3303	1,50E ⁻⁶	0,9981
	2 Acetona + água + HEAA, T= 323,15 K	200,3644	-0,3927	9,62E ⁻⁷	0,9982
	3 Acetona + água+ BHEAA, T= 293,15 K	152,0104	-0,3103	5,80E ⁻⁷	0,9980
	4 Acetona + água+ BHEAA, T= 323,15 K	218,2822	-0,3840	2,64E ⁻⁷	0,9928
	5 Acetona + água+ THEAA, T= 293,15 K	153,1470	-0,2660	-4,48E ⁻⁷	0,9943
	6 Acetona + água+ THEAA, T= 323,15 K	207,3460	-0,3219	2,50E ⁻⁷	0,9924
Grupo 2	1 n-Butanol + água+ HEAA, T= 293,15 K	57,2898	-0,1663	2,18E ⁻⁷	0,9916
	2 n-Butanol + água+ HEAA, T= 323,15 K	62,6581	-0,1367	6,39E ⁻⁷	0,9940
	3 n-Butanol + água+ BHEAA, T= 293,15 K	60,6266	-0,1791	1,01E ⁻⁶	0,9921
	4 n-Butanol + água+ BHEAA, T= 323,15 K	69,8020	-0,1691	7,02E ⁻⁷	0,9935
	5 n-Butanol + água+ THEAA, T= 293,15 K	47,2966	-0,1664	1,08E ⁻⁶	0,9914
	6 n-Butanol + água+ THEAA, T= 323,15 K	57,1183	-0,1748	1,49E ⁻⁷	0,9905
	1 n-Butanol + água+ HEAB, T= 293,15 K	106,9695	-0,1126	1,78E ⁻⁶	0,9927
	2 n-Butanol + água+ HEAB, T= 323,15 K	112,8310	-0,1121	1,80E ⁻⁶	0,9937
	3 n-Butanol + água+ BHEAB, T= 293,15 K	101,9129	-0,1120	1,59E ⁻⁶	0,9995
	4 n-Butanol + água+ BHEAB, T= 323,15 K	109,0605	-0,1115	1,66E ⁻⁶	0,9989
	5 n-Butanol + água+ THEAB, T= 293,15 K	96,1467	-0,1143	1,35E ⁻⁶	0,9994
	6 n-Butanol + água+ THEAB, T= 323,15 K	108,2295	-0,1238	1,62E ⁻⁶	0,9998

1) **Curvas binodais para o grupo 1 A:****Tabela C 2:** Dados de binodal para o sistema Acetona (1) + LIP (2) + Água (3) a 293,15 K.

HEAA ^a			BHEAA ^b			THEAA ^c		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,8906	0,0245	0,0849	0,8928	0,0683	0,0389	0,1254	0,6791	0,1955
0,8173	0,0294	0,1533	0,7084	0,0774	0,2142	0,1309	0,6353	0,2337
0,7589	0,0301	0,2110	0,6745	0,0880	0,2375	0,1551	0,5661	0,2788
0,7322	0,0364	0,2316	0,6344	0,1021	0,2635	0,1912	0,4964	0,3125
0,6675	0,0607	0,2718	0,5982	0,1159	0,2860	0,2413	0,4294	0,3292
0,6212	0,0771	0,3017	0,5632	0,1313	0,3055	0,3005	0,3622	0,3373
0,5679	0,0935	0,3386	0,5255	0,1495	0,3250	0,3728	0,3012	0,3260
0,5160	0,1158	0,3683	0,4893	0,1641	0,3466	0,4910	0,2210	0,2880
0,4703	0,1353	0,3944	0,4545	0,1809	0,3646	0,5688	0,1756	0,2556
0,4140	0,1618	0,4241	0,4232	0,1975	0,3793	0,5981	0,1589	0,2430
0,3782	0,1821	0,4396	0,3904	0,2159	0,3937	0,6240	0,1448	0,2312
0,3492	0,2011	0,4497	0,3630	0,2330	0,4040	0,6556	0,1286	0,2158
0,3220	0,2221	0,4560	0,3367	0,2512	0,4121	0,6871	0,1131	0,1999
0,2916	0,2487	0,4597	0,3135	0,2697	0,4168			
0,2695	0,2700	0,4605	0,2884	0,2924	0,4192			
0,2439	0,2995	0,4566	0,2667	0,3127	0,4206			
0,2127	0,3306	0,4567	0,2478	0,3378	0,4144			
0,1901	0,3617	0,4483	0,2295	0,3588	0,4118			
0,1668	0,3990	0,4342	0,2055	0,3899	0,4046			
0,1419	0,4469	0,4112	0,1834	0,4227	0,3939			
0,1261	0,4871	0,3868	0,1633	0,4582	0,3785			
0,1060	0,5429	0,3512	0,1412	0,4998	0,3591			
0,0892	0,6126	0,2982	0,1260	0,5324	0,3416			
0,0722	0,6796	0,2482	0,1129	0,5723	0,3148			

^aAcetato de 2-hidroxietilamônio; ^bAcetato de bis (2-hidroxietil) amônio; ^cacetato de tris (2-hidroxietil) amônio.

Tabela C3: Dados de binodal para o sistema Acetona (1) + LIP (2) + Água (3) a 323,15 K.

HEAA ^a			BHEAA ^b			THEAA ^c		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
0,8313	0,0297	0,1391	0,9241	0,0379	0,0379	0,8145	0,0907	0,0949
0,7910	0,0313	0,1777	0,8102	0,0371	0,1527	0,7354	0,0919	0,1727
0,7503	0,0355	0,2142	0,7708	0,0470	0,1823	0,7119	0,0999	0,1882
0,6933	0,0488	0,2579	0,7252	0,0597	0,2151	0,6809	0,1126	0,2066
0,6405	0,0657	0,2938	0,6797	0,0762	0,2441	0,6393	0,1336	0,2271
0,5935	0,0839	0,3226	0,6520	0,0866	0,2614	0,5919	0,1601	0,2481
0,5535	0,0977	0,3488	0,6086	0,1034	0,2881	0,5436	0,1875	0,2688
0,5114	0,1136	0,3751	0,5643	0,1231	0,3127	0,4833	0,2245	0,2922
0,4737	0,1290	0,3973	0,5276	0,1398	0,3326	0,4256	0,2614	0,3130
0,4355	0,1444	0,4201	0,4904	0,1571	0,3526	0,3813	0,2949	0,3239
0,4003	0,1617	0,4381	0,4559	0,1744	0,3697	0,3424	0,3285	0,3291
0,3675	0,1805	0,4520	0,4246	0,1912	0,3842	0,3019	0,3727	0,3254
0,3359	0,2007	0,4634	0,3947	0,2093	0,3960	0,2648	0,4197	0,3155
0,2948	0,2341	0,4711	0,3656	0,2271	0,4073	0,2368	0,4264	0,2999
0,2711	0,2577	0,4712	0,3473	0,2482	0,4045	0,2097	0,4594	0,2870
0,2495	0,2815	0,4691	0,3414	0,2404	0,4182	0,1867	0,4999	0,2635
0,2466	0,2918	0,4616	0,3173	0,2613	0,4214	0,1516	0,5860	0,2047
0,2303	0,3048	0,4649	0,3053	0,2794	0,4154	0,1341	0,6452	0,1597
0,2202	0,3217	0,4581	0,2918	0,2856	0,4226	0,1227	0,7142	0,0978
0,1990	0,3536	0,4474	0,2705	0,3110	0,4185			
0,1783	0,3873	0,4344	0,2432	0,3430	0,4138			
0,1596	0,4297	0,4108	0,2136	0,3795	0,4069			
0,1436	0,4759	0,3805	0,1874	0,4221	0,3905			
0,1254	0,5341	0,3405	0,1690	0,4623	0,3688			
0,1107	0,5907	0,2985	0,1483	0,5098	0,3419			
0,0953	0,6623	0,2424	0,1297	0,5636	0,3067			
			0,1115	0,6250	0,2635			
			0,0999	0,7045	0,1956			
			0,0895	0,7950	0,1155			

^aAcetato de 2-hidroxiethylamônio; ^bAcetato de bis (2-hidroxiethyl) amônio; ^cacetato de tris (2-hidroxiethyl) amônio.

2) Curvas binodais para o grupo 2A:

Tabela C4: Dados de binodal para o sistema Butanol (1) + LIP (2) + Água (3) a 293,15 K

HEAA ^a			BHEAA ^b			THEAA ^c		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,7835	0,0888	0,1276	0,8033	0,1200	0,0766	0,8433	0,0946	0,0620
0,6979	0,1800	0,1221	0,6951	0,2095	0,0953	0,7198	0,2105	0,0696
0,6558	0,2131	0,1310	0,6603	0,2362	0,1033	0,6740	0,2493	0,0766
0,6120	0,2451	0,1428	0,6062	0,2743	0,1194	0,6473	0,2678	0,0847
0,5785	0,2707	0,1508	0,5740	0,2966	0,1293	0,6111	0,2948	0,0940
0,5432	0,2974	0,1593	0,5425	0,3190	0,1384	0,5798	0,3164	0,1037
0,4968	0,3297	0,1734	0,5271	0,3294	0,1434	0,5530	0,3344	0,1125
0,4589	0,3566	0,1844	0,4949	0,3517	0,1533	0,5264	0,3534	0,1200
0,4249	0,3796	0,1954	0,4688	0,3687	0,1624	0,4809	0,3859	0,1330
0,3913	0,4022	0,2064	0,4441	0,3847	0,1710	0,4482	0,4060	0,1456
0,3614	0,4216	0,2169	0,4139	0,4036	0,1824	0,4195	0,4268	0,1535
0,3311	0,4419	0,2269	0,3902	0,4183	0,1913	0,3933	0,4418	0,1648
0,3063	0,4578	0,2358	0,3679	0,4312	0,2008	0,3729	0,4568	0,1702
0,3023	0,4676	0,2299	0,3160	0,4490	0,2348	0,3596	0,4656	0,1746
0,2853	0,4717	0,2430	0,2790	0,4738	0,2471	0,3439	0,4780	0,1780
0,2750	0,4850	0,2399	0,2534	0,4916	0,2549	0,3249	0,4828	0,1921
0,2527	0,4951	0,2521	0,2314	0,5065	0,2620	0,3067	0,4966	0,1966
0,2366	0,5051	0,2582	0,2141	0,5178	0,2680	0,2829	0,5139	0,2031
0,2219	0,5147	0,2633	0,1997	0,5268	0,2734	0,2617	0,5279	0,2103
0,2087	0,5244	0,2668	0,1862	0,5345	0,2792	0,2446	0,5386	0,2166
0,1948	0,5316	0,2735	0,1746	0,5419	0,2834	0,2316	0,5499	0,2184
0,1826	0,5380	0,2793	0,1645	0,5474	0,2880	0,2180	0,5574	0,2245
0,1697	0,5457	0,2845	0,1061	0,5816	0,3122	0,2074	0,5598	0,2327
0,1581	0,5509	0,2909	0,0720	0,5744	0,3534	0,1963	0,5672	0,2363
0,1494	0,5566	0,2939	0,0614	0,5606	0,3779	0,1793	0,5940	0,2265
0,1405	0,5602	0,2993	0,0565	0,5397	0,4037	0,1657	0,6017	0,2325
0,1347	0,5622	0,3029	0,0286	0,5044	0,4669	0,1531	0,6087	0,2381
0,1283	0,5657	0,3059				0,1420	0,6143	0,2435
0,1238	0,5681	0,3080				0,1300	0,6195	0,2503
0,1196	0,5690	0,3113				0,1176	0,6243	0,2579
0,1155	0,5706	0,3138				0,1076	0,6248	0,2675

0,1088	0,5723	0,3188	0,0994	0,6291	0,2713
0,0997	0,5738	0,3265	0,0913	0,6297	0,2789
0,0909	0,5724	0,3366	0,0838	0,6309	0,2852
0,0757	0,5814	0,3428	0,0836	0,6309	0,2854
0,0653	0,5669	0,3677	0,0756	0,6266	0,2976
0,0613	0,5645	0,3741	0,0404	0,6207	0,3388
0,0556	0,5508	0,3935	0,0241	0,6056	0,3701
0,0503	0,5391	0,4106			

^aAcetato de 2-hidroxiethylamônio; ^bAcetato de bis (2-hidroxiethyl) amônio; ^cacetato de tris (2-hidroxiethyl) amônio.

Tabela C5: Dados de binodal para o sistema Butanol (1) + LIP (2) + Água (3) a 323,15 K.

HEAA ^a			BHEAA ^b			THEAA ^c		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
0,8187	0,0506	0,1306	0,7801	0,1099	0,1099	0,7917	0,0889	0,1192
0,7733	0,0865	0,1401	0,7381	0,1309	0,1309	0,6468	0,2368	0,1162
0,7254	0,1286	0,1459	0,6868	0,1565	0,1565	0,6196	0,2570	0,1233
0,6881	0,1551	0,1567	0,5959	0,2401	0,1639	0,5752	0,2790	0,1456
0,6463	0,1817	0,1718	0,5603	0,2649	0,1746	0,5359	0,3084	0,1556
0,6142	0,2030	0,1826	0,5299	0,2849	0,1850	0,5066	0,3303	0,1630
0,5507	0,2461	0,2031	0,4971	0,3052	0,1977	0,4791	0,3522	0,1685
0,5106	0,2688	0,2205	0,4648	0,3260	0,2090	0,4488	0,3744	0,1767
0,4692	0,2954	0,2353	0,4392	0,3412	0,2194	0,4224	0,3934	0,1841
0,4290	0,3198	0,2510	0,4205	0,3541	0,2252	0,3982	0,4100	0,1917
0,3962	0,3406	0,2630	0,3978	0,3668	0,2353	0,3741	0,4268	0,1990
0,3650	0,3595	0,2753	0,3782	0,3783	0,2433	0,3504	0,4419	0,2076
0,3322	0,3797	0,2880	0,3595	0,3885	0,2519	0,3275	0,4567	0,2157
0,3070	0,3946	0,2982	0,3391	0,4002	0,2605	0,3091	0,4709	0,2199
0,2847	0,4076	0,3076	0,3199	0,4106	0,2694	0,2944	0,4804	0,2251
0,2651	0,4192	0,3156	0,3033	0,4192	0,2774	0,2776	0,4922	0,2300
0,2440	0,4319	0,3240	0,2878	0,4285	0,2836	0,2626	0,5018	0,2355
0,2127	0,4499	0,3373	0,2685	0,4395	0,2918	0,2421	0,5171	0,2407
0,1609	0,4878	0,3511	0,2542	0,4492	0,2964	0,2116	0,5353	0,2529
0,1401	0,4962	0,3636	0,2401	0,4573	0,3025	0,1851	0,5500	0,2648
0,1179	0,5015	0,3805	0,2268	0,4645	0,3086	0,1622	0,5619	0,2758
0,1020	0,5036	0,3943	0,2199	0,4633	0,3167	0,1425	0,5709	0,2865
0,0919	0,5032	0,4048	0,1967	0,4755	0,3276	0,1393	0,5740	0,2866
0,0815	0,4993	0,4191	0,1752	0,4864	0,3383	0,1268	0,5772	0,2959
0,0732	0,4919	0,4347	0,1606	0,4925	0,3468	0,1170	0,5809	0,3019
0,0495	0,4791	0,4713	0,1473	0,4958	0,3568	0,1057	0,5805	0,3136
			0,1366	0,4997	0,3636	0,1006	0,5804	0,3188
			0,1291	0,5017	0,3691	0,0961	0,5786	0,3251
			0,1202	0,5022	0,3774	0,0911	0,5778	0,3310
			0,1145	0,5024	0,3830	0,0865	0,5734	0,3401
			0,1034	0,5026	0,3939	0,0818	0,5714	0,3466
			0,0919	0,4978	0,4102	0,0753	0,5594	0,3652

0,0816 0,4887 0,4295 0,0504 0,5425 0,4070
 0,0697 0,4566 0,4735

^aAcetato de 2-hidroxiethylamônio; ^bAcetato de bis (2-hidroxiethyl) amônio; ^cacetato de tris (2-hidroxiethyl) amônio.

3) Curvas binodais para o grupo 2B:

Tabela C6: Dados de binodal para o sistema Butanol (1) + LIP (2) + Água (3) a 293,15 K.

HEAB ^a			BHEAB ^b			THEAB ^c		
W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₂	W ₃
0,4681	0,1222	0,4096	0,2170	0,1843	0,5986	0,6773	0,0770	0,2456
0,4596	0,1239	0,4163	0,2003	0,1876	0,6119	0,6570	0,0840	0,2589
0,4421	0,1254	0,4324	0,1836	0,1896	0,6267	0,6296	0,0965	0,2738
0,4316	0,1275	0,4408	0,1653	0,1904	0,6442	0,5893	0,1124	0,2981
0,4162	0,1295	0,4542	0,1517	0,1927	0,6555	0,5433	0,1293	0,3272
0,4080	0,1327	0,4592	0,1411	0,1935	0,6653	0,5019	0,1437	0,3543
0,3937	0,1342	0,4720	0,1313	0,1941	0,6745	0,4649	0,1549	0,3801
0,3750	0,1371	0,4878	0,1232	0,1943	0,6824	0,4329	0,1661	0,4009
0,3577	0,1394	0,5027	0,1172	0,1934	0,6893	0,3687	0,1850	0,4462
0,3423	0,1405	0,5170	0,1095	0,1929	0,6974	0,3346	0,1935	0,4718
0,3297	0,1422	0,5280	0,1012	0,1918	0,7068	0,3037	0,2018	0,4944
0,3102	0,1448	0,5448	0,0945	0,1906	0,7148	0,2763	0,2086	0,5149
0,2866	0,1472	0,5661	0,0878	0,1882	0,7239	0,2508	0,2149	0,5342
0,2689	0,1498	0,5812	0,0858	0,1876	0,7264	0,2303	0,2193	0,5502
0,2527	0,1518	0,5954	0,0827	0,1863	0,7309	0,2106	0,2240	0,5653
0,2387	0,1529	0,6082	0,0788	0,1831	0,7379	0,1931	0,2278	0,5790
0,2291	0,1528	0,6180	0,0748	0,1785	0,7465	0,1813	0,2300	0,5886
0,2210	0,1545	0,6244	0,0686	0,1696	0,7617	0,1699	0,2320	0,5979
0,2127	0,1552	0,6319				0,1609	0,2335	0,6055
0,2067	0,1565	0,6366				0,1526	0,2346	0,6127
0,2000	0,1569	0,6429				0,1433	0,2409	0,6156
0,1928	0,1583	0,6488				0,1354	0,2406	0,6239
0,1869	0,1586	0,6543				0,1289	0,2403	0,6307
0,1814	0,1595	0,6590				0,1213	0,2390	0,6396
0,1741	0,1601	0,6657				0,1160	0,2380	0,6459
0,1669	0,1607	0,6723				0,1100	0,2363	0,6536

0,1599	0,1613	0,6787	0,1040	0,2350	0,6609
0,1527	0,1615	0,6857	0,0968	0,2331	0,6699
0,1468	0,1618	0,6912	0,0926	0,2309	0,6764
0,1437	0,1621	0,6940	0,0876	0,2270	0,6852
0,1398	0,1622	0,6978	0,0845	0,2253	0,6900
0,1350	0,1625	0,7024	0,0770	0,2142	0,7086
0,1292	0,1622	0,7085			
0,1254	0,1626	0,7118			
0,1214	0,1627	0,7157			
0,1176	0,1625	0,7197			
0,1130	0,1624	0,7245			
0,1089	0,1623	0,7286			
0,1061	0,1618	0,7320			
0,1049	0,1587	0,7363			
0,1025	0,1584	0,7390			
0,1013	0,1583	0,7403			
0,0997	0,1586	0,7416			
0,0984	0,1583	0,7432			
0,0976	0,1584	0,7439			
0,0961	0,1583	0,7455			
0,0944	0,1580	0,7475			
0,0920	0,1567	0,7512			
0,0907	0,1573	0,7519			
0,0888	0,1567	0,7544			
0,0870	0,1559	0,7569			
0,0851	0,1550	0,7597			
0,0834	0,1545	0,7619			
0,0810	0,1529	0,7659			
0,0796	0,1531	0,7672			
0,0757	0,1485	0,7757			
0,0723	0,1455	0,7821			

^aButirato de 2-hidroxiethylamônio; ^bButirato de bis (2-hidroxiethyl) amônio; ^cButirato de tris (2-hidroxiethyl) amônio.

Tabela C7: Dados de binodal para o sistema Butanol (1) + LIP (2) + Água (3) a 323,15 K.

HEAB ^a			BHEAB ^b			THEAB ^c		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
0,5071	0,0912	0,4015	0,6245	0,0704	0,3050	0,7015	0,0789	0,2194
0,4820	0,0961	0,4218	0,5964	0,0762	0,3273	0,6777	0,0862	0,2360
0,4588	0,0974	0,4437	0,5721	0,0814	0,3464	0,6428	0,0960	0,2610
0,4407	0,0997	0,4594	0,5498	0,0867	0,3634	0,5838	0,1132	0,3029
0,4288	0,1011	0,4700	0,5336	0,0902	0,3761	0,5394	0,1252	0,3353
0,4153	0,1037	0,4809	0,5152	0,0941	0,3905	0,4938	0,1362	0,3698
0,3827	0,1070	0,5102	0,4793	0,1015	0,4192	0,4576	0,1441	0,3982
0,3532	0,1106	0,5361	0,4456	0,1083	0,4460	0,4241	0,1504	0,4253
0,3246	0,1136	0,5617	0,4145	0,1141	0,4713	0,3902	0,1557	0,4540
0,2988	0,1156	0,5855	0,3917	0,1178	0,4903	0,3554	0,1619	0,4826
0,2754	0,1159	0,6086	0,3677	0,1217	0,5105	0,3266	0,1657	0,5075
0,2511	0,1194	0,6295	0,3269	0,1274	0,5456	0,2934	0,1709	0,5356
0,2264	0,1214	0,6521	0,2905	0,1258	0,5836	0,2608	0,1752	0,5639
0,2058	0,1232	0,6709	0,2715	0,1288	0,5996	0,2394	0,1779	0,5826
0,1898	0,1242	0,6858	0,2554	0,1315	0,6129	0,2209	0,1803	0,5987
0,1748	0,1256	0,6994	0,2386	0,1340	0,6273	0,2035	0,1817	0,6146
0,1635	0,1257	0,7107	0,2201	0,1366	0,6432	0,1881	0,1830	0,6288
0,1505	0,1255	0,7239	0,2034	0,1390	0,6575	0,1744	0,1827	0,6428
0,1377	0,1248	0,7374	0,1886	0,1406	0,6706	0,1653	0,1849	0,6497
0,1910	0,1227	0,6862	0,1757	0,1417	0,6825	0,1542	0,1847	0,6609
0,1691	0,1215	0,7093	0,1620	0,1429	0,6950	0,1545	0,1830	0,6624
0,1556	0,1216	0,7227	0,1497	0,1434	0,7067	0,1426	0,1815	0,6757
0,1429	0,1206	0,7363	0,1403	0,1438	0,7157	0,1327	0,1803	0,6869
0,1233	0,1203	0,7563	0,2004	0,1508	0,6487	0,1244	0,1798	0,6957
0,1070	0,1182	0,7747	0,1906	0,1516	0,6577	0,1151	0,1764	0,7083
0,0881	0,1109	0,8009	0,1717	0,1518	0,6764	0,1080	0,1744	0,7175
0,0777	0,1015	0,8207	0,1473	0,1513	0,7012	0,1010	0,1711	0,7277
			0,1358	0,1502	0,7139	0,0937	0,1665	0,7396
			0,1258	0,1490	0,7250	0,0878	0,1625	0,7496
			0,1166	0,1479	0,7354	0,0777	0,1502	0,7720
			0,1056	0,1444	0,7499			
			0,0964	0,1405	0,7630			

0,0869 0,1352 0,7778

^aButirato de 2-hidroxiethylamônio; ^bButirato de bis (2-hidroxiethyl) amônio; ^cButirato de tris (2-hidroxiethyl) amônio.

APÊNDICE D – DADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA

Tabela D1: Composição das fases de topo e fundo, obtidas experimentalmente e estimados pelo modelo NRTL para o sistema Acetona + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) em T= 293,15 e 323,15 K.

LA	Composição de Topo (%m/m)				Composição de Fundo (% m/m)				% RMSD
	Experimental		NRTL		Experimental		NRTL		
	Acetona	HEAA	Acetona	HEAA	Acetona	HEAA	Acetona	HEAA	
Acetona + água + HEAA, T= 293,15 K									
1	0,6749	0,0636	0,6798	0,0604	0,4359	0,1516	0,4125	0,1618	1,20
2	0,7413	0,0480	0,7358	0,0481	0,3633	0,1931	0,3602	0,1965	0,37
3	0,7833	0,0398	0,7781	0,0395	0,3165	0,2259	0,3227	0,2257	0,47
4	0,8127	0,0346	0,8066	0,0342	0,2895	0,2477	0,2985	0,2469	0,62
5	0,8415	0,0301	0,8377	0,0287	0,2595	0,2751	0,2712	0,2731	0,68
6	0,8607	0,0273	0,8607	0,0251	0,2338	0,3017	0,2479	0,2976	0,74
Acetona + água + HEAA, T= 323,15 K									
1	0,7063	0,0526	0,7087	0,0521	0,3700	0,1751	0,3661	0,1762	0,24
2	0,7670	0,0417	0,7633	0,0427	0,3100	0,2187	0,3126	0,2181	0,23
3	0,8078	0,0354	0,8080	0,0356	0,2641	0,2616	0,2694	0,2592	0,26
4	0,8410	0,0309	0,8409	0,0307	0,2327	0,2978	0,2353	0,2969	0,13
5	0,8641	0,0280	0,8668	0,0275	0,2037	0,3378	0,2035	0,3372	0,15
6	0,8878	0,0253	0,8866	0,0256	0,1791	0,3782	0,1730	0,3815	0,31
Acetona + água + BHEAA, T= 293,15 K									
1	0,6640	0,1023	0,6850	0,0938	0,3509	0,2358	0,3447	0,2381	1,10
2	0,7433	0,0825	0,7323	0,0835	0,3131	0,2630	0,3080	0,2691	0,69
3	0,7681	0,0770	0,7626	0,0767	0,2851	0,2860	0,2885	0,2872	0,40
4	0,8069	0,0690	0,8005	0,0681	0,2637	0,3056	0,2683	0,3073	0,51
5	0,8210	0,0663	0,8309	0,0617	0,2387	0,3311	0,2509	0,3257	0,79
6	0,8537	0,0602	0,8518	0,0585	0,2223	0,3496	0,2310	0,3481	0,50
Acetona + água + BHEAA, T= 323,15 K									
1	0,7833	0,0643	0,7808	0,0635	0,3033	0,2614	0,2948	0,2669	0,47
2	0,8089	0,0600	0,8070	0,0595	0,2632	0,3030	0,2652	0,3034	0,18
3	0,8186	0,0585	0,8287	0,0561	0,2281	0,3476	0,2377	0,3405	0,72
4	0,8551	0,0531	0,8526	0,0527	0,1966	0,3970	0,2000	0,3970	0,25
5	0,8637	0,0519	0,8639	0,0515	0,1766	0,4340	0,1776	0,4338	0,55
6	0,8827	0,0493	0,8777	0,0506	0,1525	0,4868	0,1446	0,4933	0,50
Acetona + água + THEAA, T= 293,15 K									
1	0,6664	0,1993	0,6359	0,2046	0,3051	0,3569	0,2855	0,3762	1,98
2	0,7052	0,1920	0,7147	0,1771	0,2808	0,3778	0,2726	0,3920	1,04
3	0,7505	0,1847	0,7656	0,1649	0,2445	0,4137	0,2448	0,4258	1,25
4	0,7689	0,1822	0,7666	0,1701	0,2205	0,4413	0,2250	0,4523	1,11
5	0,7981	0,1786	0,7635	0,1803	0,1908	0,4806	0,1954	0,4956	2,20
6	0,8132	0,1770	0,7597	0,1879	0,1735	0,5070	0,1769	0,5251	3,05
Acetona + água + THEAA, T= 323,15 K									
1	0,6769	0,1358	0,6776	0,1361	0,2953	0,3583	0,2919	0,3596	0,18

2	0,7301	0,1202	0,7264	0,1216	0,2573	0,4034	0,2589	0,4032	0,21
3	0,7669	0,1105	0,7679	0,1090	0,2290	0,4429	0,2324	0,4417	0,19
4	0,7970	0,1032	0,8020	0,0997	0,2040	0,4835	0,2067	0,4820	0,29
5	0,8198	0,0979	0,8219	0,0963	0,1847	0,5191	0,1848	0,5192	0,11
6	0,8411	0,0933	0,8340	0,0966	0,1684	0,5527	0,1641	0,5572	0,44

Tabela D2: Composição das fases de topo e fundo, obtidas experimentalmente e estimados pelo modelo NRTL para o sistema n-Butanol + água + LIP (HEAA, BHEAA e THEAA) em T= 293,15 e 323,15 K.

LA	Composição de Topo (%m/m)				Composição de Fundo (% m/m)				% RMSD
	Experimental		NRTL		Experimental		NRTL		
	n-Butanol	Água	n-Butanol	Água	n-Butanol	Água	n-Butanol	Água	
n-Butanol + água + HEAA, T= 293,15 K									
1	0,5273	0,1659	0,5257	0,1688	0,1542	0,2980	0,1520	0,2964	0,24
2	0,5644	0,1580	0,5715	0,1584	0,1306	0,3140	0,1321	0,3106	0,45
3	0,6199	0,1468	0,6123	0,1493	0,1174	0,3239	0,1148	0,3250	0,41
4	0,6511	0,1410	0,6478	0,1414	0,0996	0,3389	0,0996	0,3397	0,18
5	0,6758	0,1365	0,6733	0,1357	0,0869	0,3509	0,0886	0,3520	0,22
6	0,6862	0,1346	0,6941	0,1311	0,0733	0,3652	0,0795	0,3634	0,51
n-Butanol + água + HEAA, T= 323,15 K									
1	0,5953	0,1908	0,5966	0,1851	0,1650	0,3586	0,1602	0,3658	0,47
2	0,6431	0,1767	0,6459	0,1694	0,1421	0,3736	0,1412	0,3801	0,51
3	0,6645	0,1705	0,6760	0,1599	0,1217	0,3885	0,1269	0,3921	0,78
4	0,6975	0,1611	0,7052	0,1507	0,1038	0,4031	0,1105	0,4073	0,77
5	0,7256	0,1532	0,7250	0,1444	0,0912	0,4145	0,0978	0,4206	0,83
6	0,7628	0,1430	0,7452	0,1381	0,0793	0,4263	0,0840	0,4371	1,43
n-Butanol + água + BHEAA, T= 293,15 K									
1	0,5191	0,1448	0,5419	0,1339	0,1410	0,3086	0,1127	0,3218	1,82
2	0,5741	0,1289	0,5742	0,1265	0,1163	0,3287	0,1034	0,3368	0,67
3	0,6173	0,1170	0,6109	0,1177	0,0911	0,3529	0,0942	0,3537	0,41
4	0,6610	0,1056	0,6469	0,1086	0,0748	0,3714	0,0868	0,3694	0,98
5	0,6845	0,0997	0,6867	0,0976	0,0576	0,3944	0,0804	0,3847	1,15
6	0,7329	0,0879	0,7369	0,0819	0,0507	0,4050	0,0757	0,3972	1,31
n-Butanol + água + BHEAA, T= 323,15 K									
1	0,4869	0,1978	0,4808	0,2026	0,1694	0,3468	0,1644	0,3470	0,43
2	0,5440	0,1791	0,5438	0,1814	0,1459	0,3651	0,1446	0,3635	0,19
3	0,5796	0,1680	0,5830	0,1684	0,1302	0,3786	0,1312	0,3762	0,24
4	0,6113	0,1584	0,6161	0,1575	0,1152	0,3927	0,1184	0,3898	0,31
5	0,6539	0,1461	0,6488	0,1470	0,1020	0,4064	0,1044	0,4068	0,31
6	0,6771	0,1396	0,6697	0,1404	0,0906	0,4193	0,0948	0,4201	0,49
n-Butanol + água + THEAA, T= 293,15 K									
1	0,5915	0,1050	0,5715	0,1019	0,0903	0,2866	0,0507	0,3141	2,39
2	0,6327	0,0956	0,6069	0,0957	0,0802	0,2951	0,0486	0,3178	2,21
3	0,6657	0,0884	0,6651	0,0860	0,0599	0,3147	0,0460	0,3227	0,71

4	0,7054	0,0799	0,7087	0,0789	0,0521	0,3234	0,0443	0,3261	0,43
5	0,7337	0,0741	0,7600	0,0708	0,0399	0,3392	0,0412	0,3325	1,48
6	0,7566	0,0695	0,7879	0,0665	0,0333	0,3491	0,0384	0,3389	1,67
n-Butanol + água + THEAA, T= 323,15 K									
1	0,5686	0,1487	0,5645	0,1507	0,1625	0,2821	0,1267	0,2931	1,84
2	0,6121	0,1406	0,6047	0,1440	0,1299	0,3041	0,1154	0,3081	0,84
3	0,6499	0,1340	0,6455	0,1366	0,1028	0,3261	0,1053	0,3241	0,26
4	0,6799	0,1289	0,6839	0,1292	0,0810	0,3473	0,0968	0,3399	0,83
5	0,7175	0,1230	0,7219	0,1213	0,0654	0,3653	0,0892	0,3565	1,22
6	0,7621	0,1163	0,7599	0,1128	0,0528	0,3822	0,0818	0,3753	1,54

APÊNDICE E – DISCUSSÃO DOS SISTEMAS TERNÁRIOS

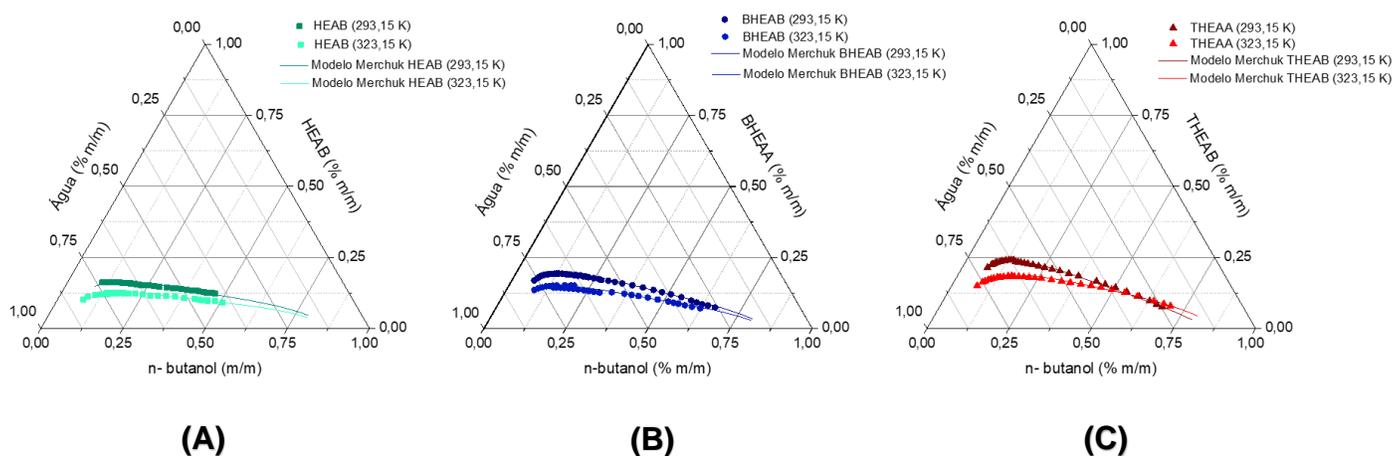


Figura E1: Diagrama ternário para o sistema (A) n- Butanol + água+ HEAB; (B) n- Butanol + água+ BHEAB e (C) n- Butanol + água+T HEAB, em T=293,15 e 323,15 K.

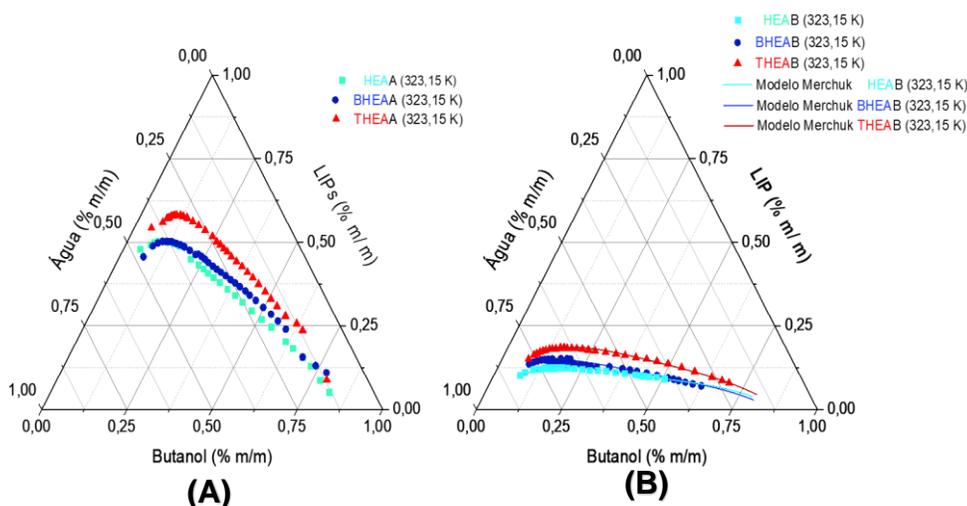


Figura E2: Diagramas ternários obtido neste trabalho para o sistema n-butanol + água + LIP em 323,15 K. No qual para: (A) LIP = HEAA, BHEAA e THEAA e (B) LIP = HEAB, BHEAB e THEAB.