



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

GISELLE DE ARAUJO LIMA E SOUZA

"DEEP EUTECTIC SOLVENT" COMO UMA ALTERNATIVA PARA A SEPARAÇÃO DA
MISTURA AZEOTRÓPICA ETANOL ÁGUA VIA DESTILAÇÃO EXTRATIVA

CAMPINAS

2019

GISELLE DE ARAUJO LIMA E SOUZA

"DEEP EUTECTIC SOLVENT" COMO UMA ALTERNATIVA PARA A SEPARAÇÃO DA
MISTURA AZEOTRÓPICA ETANOL ÁGUA VIA DESTILAÇÃO EXTRATIVA

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para obtenção do
título de Mestra em Engenharia Química.*

Orientadora: PATRÍCIA FAZZIO MARTINS MARTINEZ

Coorientadora: LUCIANA YUMI AKISAWA SILVA

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA GISELLE DE ARAUJO LIMA E SOUZA,
E ORIENTADA PELA PROF(A). DR(A).
PATRÍCIA FAZZIO MARTINS MARTINEZ

CAMPINAS

2019

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

So89d Souza, Giselle de Araujo Lima e, 1992-
"Deep eutectic solvent" como uma alternativa para separação da
mistura azeotrópica etanol água via destilação extrativa / Giselle de Araujo
Lima e Souza. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Patrícia Fazzio Martins
Martinez. Coorientador: Luciana Yumi
Akisawa Silva.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

1. Propriedades físicas. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3. Cloreto de colina. 4.
Glicerol. 5. Destilação extrativa. I. Martinez, Patrícia Fazzio Martins, 1978-. II.
Silva, Luciana Yumi Akisawa. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Deep eutectic solvent as an alternative to separate the
azeotropic ethanol water mixture via extractive distillation

Palavras-chave em inglês:

Physical properties

Vapor liquid equilibrium

Choline-chloride

Glycerol

Extractive distillation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Patrícia Fazzio Martins Martinez [Orientador]

Maria Regina Wolf Maciel

Rafael Mauricio Matricarde Falleiro

Data de defesa: 22-07-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-9212-5334>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8624987802023270>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Giselle de Araujo Lima e Souza aprovada em 22 de julho de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Patricia Fazzio Martins Martinez
FEQ / UNICAMP

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Rafael Mauricio Matricarde Falleiro
Universidade Federal de São Paulo

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Neide de Araujo Souza, ao meu pai Sergio Gomes de Souza, à minha irmã Isabelle de Araujo Lima e Souza, à minha sobrinha Sophie Pietra Rocha Lima e ao meu namorado Gabriel Luis Lima Soares Moreira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por nunca me desamparar e me dar forças durante esta caminhada. Agradeço aos meus pais por me acompanharem nesta trajetória. À minha irmã, Isabelle, e à minha sobrinha, Sophie, pelos momentos de alegria.

À professora Patrícia pela dedicada orientação e por fazer todo o possível para realização deste trabalho.

À professora Luciana pela coorientação e por sua enorme contribuição em termodinâmica.

Ao professor Artur Zaghini Francesconi (*in memoriam*) por ter se interessado pelo projeto, disponibilizado a infraestrutura do Laboratório de Termodinâmica (LT) e por ter participado inicialmente como coorientador, contribuindo imensamente com seus conhecimentos em termodinâmica.

À professora Maria Regina Wolf Maciel pelos conselhos e direcionamentos para realização dos experimentos termodinâmicos.

Ao professor Adilson Pires Afonso pelos grandes ensinamentos em engenharia química.

Ao Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (LPT), Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF) e Laboratório de Fluidodinâmica Computacional (L-CFD) pelo empréstimo dos equipamentos para análises.

À Jenniffer Ayala pela ajuda com as análises da viscosidade dos fluidos e pela companhia durante toda execução deste projeto.

Aos amigos e amigas pela amizade e compreensão. Às meninas da República 1783. Ao meu namorado Gabriel pelo amor e paciência.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Apoio de Pessoal de Nível Superior – BRASIL (CAPES) – Código de Financiamento - 001

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - número do processo- 170826/2017-1.

RESUMO

O etanol anidro apresenta grande relevância na indústria alcooleira nacional, visto que sua produção anual é superior a 10 bilhões de litros. Para obtenção deste produto, são necessárias etapas adicionais de separação, pois a formação de uma mistura azeotrópica entre o etanol e a água impede que ele seja separado pelo processo de destilação convencional. Neste caso, uma técnica amplamente difundida industrialmente para esta finalidade é a destilação extrativa. Apesar de ser produzido um etanol com alto grau de pureza, a utilização de solventes orgânicos tradicionais neste processo apresenta uma série de desvantagens do ponto de vista econômico e ambiental, visto o grande consumo de solvente, a alta volatilidade dos compostos orgânicos e a elevada toxicidade desses materiais. Por isso, solventes alternativos vêm sendo avaliados para serem utilizados na destilação extrativa do etanol. Recentemente, os *deep eutectic solvents* (DESs) passaram a ser considerados nesta aplicação devido às vantagens quanto a sua utilização, tais como: pressão de vapor negligenciável, fácil preparação, baixo custo das matérias primas, biodegradabilidade, e baixa toxicidade. Então, este trabalho investigou a influência do DES formado por cloreto de colina e glicerol (ChCl:G) no equilíbrio líquido - vapor da mistura azeotrópica etanol/água à 11,33 kPa. Para isso, inicialmente, o DES foi preparado e foi realizada uma caracterização das propriedades físicas (densidade, viscosidade, índice de refração e temperatura de degradação) deste solvente. Em seguida, foi estudado o comportamento termodinâmico dos sistemas binários etanol/ChCl:G e água/ChCl:G, através do equilíbrio líquido-vapor (ELV). Através do cálculo dos coeficientes de atividade, constatou-se que a mistura água/ChCl:G apresenta um desvio negativo da idealidade, devido ao coeficiente de atividade menor que 1 em toda faixa de concentração estudada. Isso indica que a mistura água/ChCl:G não forma um azeótropo e tal comportamento é fundamental para operação da coluna de recuperação do solvente. Em contrapartida, o sistema etanol/ChCl:G, apresenta o coeficiente de atividade maior que 1, para frações molares de etanol superiores que 0,4, indicando um desvio positivo da idealidade. Posteriormente, através da correlação dos dados experimentais aos modelos termodinâmicos, verificou-se, através do erro absoluto médio, que o modelo NRTL descreve melhor o comportamento termodinâmico da mistura etanol/ChCl:G (0,3677%), enquanto o modelo UNIQUAC melhor se adequa ao sistema água/ChCl:G (0,1716%). Finalmente, foram obtidos os dados do ELV do sistema ternário etanol/água/ChCl:G, à 11,33 kPa, e pela análise da volatilidade relativa do etanol, foi constatado que o ChCl:G desloca a volatilidade relativa da região azeotrópica de 1 para 3,7. Isso mostra que o ChCl:G é capaz de quebrar o azeótropo e

pode, então, ser considerado um potencial solvente para o processo de separação via destilação extrativa.

Palavras Chave: propriedades físicas, equilíbrio líquido-vapor, cloreto de colina, glicerol, destilação extrativa

ABSTRACT

Anhydrous ethanol is highly relevant in the national industry, since its annual production is over 10 billion liters. Besides the conventional distillation, further separation process is required to obtain this product, because of the occurrence of azeotropic point in the ethanol and water mixture. Then, an industrially widespread technique for this purpose is the extractive distillation. Although the high purity of the ethanol produced, the use of traditional organic solvents in this process presents some economic and environmental disadvantages, due to the large solvent consumption, high volatility of the organic compounds and elevated toxicity of these materials. Therefore, alternative solvents have been evaluated to be used in the extractive distillation of ethanol. Recently, deep eutectic solvents (DESs) have been considered in this application due to their advantages such as: low vapor pressure, easy synthesis, low cost of raw materials, biodegradability, low toxicity. In this way, the present work investigated the influence of the DES formed by choline chloride and glycerol (ChCl:G) in the azeotropic mixture ethanol-water. For this purpose, initially, it was performed the characterization of its physical properties (density, viscosity, refractive index and degradation temperature). Thereafter, the thermodynamic behavior of the binary systems ethanol/ChCl:G and water/ChCl:G was studied through liquid-vapor equilibrium (ELV) at 11,33 kPa. Through the activity coefficient calculation, it was shown that the system water/ChCl:G presents a negative deviation from ideality, due to the activity coefficient lower than 1 in the whole range evaluated. It indicates that the system water/ChCl:G does not form an azeotropic mixture. This behavior is fundamental to the recovery column's operation. On the other hand, the system ethanol - ChCl:G has the activity coefficients higher than 1, for ethanol molar fractions upper than 0.4, which indicates positive deviation from ideality. Then, the experimental data were fitted to the thermodynamic models and through the overall average errors, it was concluded that both models described well the systems behavior, however the NRTL model adjusts better the system ethanol/ChCl:G (0.3677%), while UNIQUAC parameters were preferable to predict the behavior of water/ChCl:G mixture (0.1716%). Finally, the VLE data of the ternary system ethanol/water/ChCl:G were obtained, at 11,33 kPa, and analyzing the ethanol's relative volatility, it was found that the ChCl:G shifts the relative volatility of the azeotropic region from 1 to 3,7. This shows that ChCl:G is capable to break the azeotrope and, therefore, it is a potential solvent for extractive distillation separation process.

Key Word: physical properties, vapor-liquid equilibrium, choline chloride, glycerol, extractive distillation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Diagrama sólido-líquido de uma mistura eutética | 26 |
| Figura 2.2: Representação esquemática de comparação do equilíbrio sólido-líquido de uma mistura eutética ideal simples e uma mistura eutética profunda | 27 |
| Figura 2.3: Número de publicações contendo o termo <i>deep eutectic solvents</i> entre 2008 e 2018 | 28 |
| Figura 2.4: Distribuição das áreas de estudo envolvendo o termo <i>deep eutectic solvents</i> nos últimos 10 anos (2008-2018)..... | 29 |
| Figura 2.5: Representação da interação entre o HBD e o sal quaternário amônio | 31 |
| Figura 2.6: Diversos sais HBA e HBD utilizados no preparo dos DES..... | 32 |
| Figura 2.7: Recristalização para recuperação dos componentes individuais do DES formado por ácido málico e glicina (1:1) utilizando etanol | 33 |
| Figura 2.8: Número de publicações contendo o termo <i>deep eutectic solvents</i> e cloreto de colina e glicerol entre 2008 e 2018..... | 35 |
| Figura 2.9: Diferentes áreas de estudo envolvendo o DES ChCl:G entre os anos de 2008 e 2018 | 36 |
| Figura 2.10: Funções de distribuição radial dos pares de interações do ChCl:G (1:2) | 38 |
| Figura 2.11: Mecanismo de formação do ChCl:G (1:2)..... | 39 |
| Figura 2.12: Diagrama de fases para o sistema binário Clorofórmio-n-Hexano contendo um azeótropo de máxima pressão (a) e mínima temperatura (b)..... | 43 |
| Figura 2.13: Diagrama de fases para o sistema binário Acetona-Clorofórmio contendo um azeótropo de mínima pressão (a) e máxima temperatura (b)..... | 43 |
| Figura 2.14: Diagrama T-x-y de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário etanol(1)/água (101,32 kPa) | 44 |
| Figura 2.15: Diagrama x-y de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário etanol(1)/água (101,32 kPa) | 45 |
| Figura 2.16: Esquema da destilação azeotrópica da mistura etanol/água..... | 46 |
| Figura 2.17: Diagrama do processo de destilação extrativa | 48 |
| Figura 3.1: Representação de dois tipos de célula para mistura binária de acordo com a teoria "two-liquid" de Scott | 59 |
| Figura 4.1: Perfil da viscosidade (μ) e tensão de cisalhamento (τ) com a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) | 74 |
| Figura 4.2: Refratômetro (esquerda) e representação da medição do índice de refração (direita). | 76 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.3: Ebuliômetro <i>Fischer</i> , Modelo 601 | 78 |
| Figura 4.4: Aparelhagem geral para determinação dos dados de ELV | 80 |
| Figura 5.1: ChCl:G (1:2) (A) antes do preparo (B) após o preparo | 92 |
| Figura 5.2: Massa específica no intervalo de 293,15 K a 363,15 K..... | 94 |
| Figura 5.3: Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o ChCl:G (1:2) a 298,15 K | 95 |
| Figura 5.4: Perfil da viscosidade dinâmica em função da taxa de deformação para o ChCl:G (1:2) a 298,15 K..... | 95 |
| Figura 5.5: Perfil da viscosidade dinâmica em função da temperatura no intervalo de temperatura de 293,15 K a 338,15 K..... | 97 |
| Figura 5.6: Valores experimentais e ajustados pela equação do índice de refração para o sistema água/ChCl:G(2) a 293,15 K..... | 101 |
| Figura 5.7: Valores experimentais e ajustados pela equação do índice de refração para o sistema etanol/ChCl:G(2) a 293,15 K | 101 |
| Figura 5.8: Resultado da análise TGA para o ChCl:G (1:2) para determinar a temperatura de decomposição | 103 |
| Figura 5.9: Curva DTG para o ChCl:G (1:2) para avaliação da temperatura de decomposição | 104 |
| Figura 5.10: Análise DSC para determinar a temperatura de decomposição do ChCl:G (1:2) | 105 |
| Figura 5.11: TGA e DTG para o AhG..... | 106 |
| Figura 5.12: Comparação entre os dados obtidos para pressão de vapor da água e a literatura | 109 |
| Figura 5.13: Comparação linear entre os dados obtidos para pressão de vapor da água e a literatura..... | 109 |
| Figura 5.14:Valores experimentais e ajustados pela curva de calibração | 110 |
| Figura 5.15: Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 101,3 kPa | 111 |
| Figura 5.16: Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, T) para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 101,3 kPa | 112 |
| Figura 5.17: Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 323,15 K | 113 |
| Figura 5.18: Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, P) para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 323 K | 114 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.19: Curva do ponto de bolha para o sistema binário água (1)/ChCl:G, P = 11,33 kPa | 120 |
| Figura 5.20: Curva do ponto de bolha para o sistema binário etanol(1)/ChCl:G, a P = 11,33 kPa | 120 |
| Figura 5.21: Diagrama T,x ₁ ',y ₁ do ELV isobárico para os sistemas etanol(1)/água(2)/ChCl:G e etanol(1)/água, P = 11,33 kPa..... | 122 |
| Figura 5.22: Diagrama x ₁ ',y ₁ do ELV isobárico para o sistema etanol(1)/água(2)/ChCl:G(3) e etanol(1)/água(2), a P=11,33 kPa | 123 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1: Fórmula geral para os diferentes tipos de DES | 30 |
| Tabela 2.2: Parâmetros ajustados para relacionar o C_p e a temperatura | 39 |
| Tabela 2.3: Trabalhos recentes envolvendo o DES ChCl:G | 40 |
| Tabela 2.4: Solventes utilizados na destilação azeotrópica para produção de etanol anidro ... | 47 |
| Tabela 2.5: Estudos da utilização dos DES na separação de misturas azeotrópicas | 50 |
| Tabela 3.1: Valores de α_{12} para diferentes sistemas em equilíbrio líquido-vapor..... | 60 |
| Tabela 3.2: Parâmetros estruturais q e r para diversas substâncias puras..... | 63 |
| Tabela 4.1: Parâmetros utilizados no preparo do DES | 72 |
| Tabela 4.2: Teste gravimétrico para determinação de DES em misturas ternárias água/etanol/ChCl:G | 87 |
| Tabela 4.3: Dados do índice de refração (n_D) e densidade (ρ) das substâncias puras a 293,15 K | 90 |
| Tabela 5.1: Valores experimentais da massa específica do ChCl:G (1:2) na faixa de 303,15 K a 363,15 K | 93 |
| Tabela 5.2: Parâmetros empíricos para correlacionar massa específica e temperatura dos DES ChCl:G (1:2)..... | 93 |
| Tabela 5.3: Dados da viscosidade dinâmica do ChCl:G (1:2) no intervalo de temperatura 293,15 K a 338,15 K..... | 96 |
| Tabela 5.4: Parâmetros para viscosidade do ChCl:G (1:2) ajustados ao modelo de Arrhenius | 97 |
| Tabela 5.5: Valores do índice de refração para a mistura água/ChCl:G(2) a 293,15 K..... | 99 |
| Tabela 5.6: Valores do índice de refração para mistura a etanol/ChCl:G(2) a 293,15 K..... | 99 |
| Tabela 5.7: Coeficientes calculados para o ajuste polinomial do índice de refração em função da composição do sistema água/ChCl:G(2) a 293,15 K..... | 100 |
| Tabela 5.8: Coeficientes calculados para o ajuste polinomial do índice de refração em função da composição do sistema etanol/ChCl:G(2) a 293,15 K..... | 100 |
| Tabela 5.9: Comparação estatística entre o índice de refração experimental e o ajustado pelo modelo polinomial..... | 100 |
| Tabela 5.10: Parâmetros da água ajustados à equação de Antoine ($P(kPa)$; $T(K)$)..... | 107 |
| Tabela 5.11: Comparação estatística entre os valores experimentais e os ajustados a equação de Antoine | 108 |
| Tabela 5.12: Comparação estatística entre os resultados obtidos para a pressão de vapor da água e os disponíveis na literatura | 108 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 5.13: Coeficientes calculados para o ajuste polinomial do índice de refração em função da composição | 110 |
| Tabela 5.14: Comparação estatística entre os dados do ELV do sistema cicloexano/tolueno com a literatura | 112 |
| Tabela 5.15: Comparação estatística entre os dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema cicloexano/tolueno com a literatura..... | 114 |
| Tabela 5.16: Dados do ponto de bolha de soluções aquosas contendo diferentes frações molares de ChCl:G no intervalo de 50 °C a 70 °C..... | 115 |
| Tabela 5.17: Dados isobáricos de ELV do sistema binário água (1)/ChCl:G, P =11,33 kPa. | 117 |
| Tabela 5.18: Dados isobáricos de ELV do sistema binário etanol (1)/ChCl:G, P =11,33 kPa | 117 |
| Tabela 5.19: Parâmetros estruturais r_i e q_i para o ChCl:G..... | 118 |
| Tabela 5.20: Valores estimados para os parâmetros binários utilizando o modelo NRTL para correlação dos dados do ELV a pressão constante de 11,33 kPa | 119 |
| Tabela 5.21: Valores estimados para os parâmetros binários utilizando o modelo UNIQUAC para correlação dos dados do ELV a pressão constante de 11,33 kPa | 119 |
| Tabela 5.22: Comparação entre a volatilidade relativa do etanol em sistemas contendo ChCl:G (α_{12exp}) e em ausência de ChCl:G (α_{12}) a 11,33 kPa | 124 |
| Tabela 5.23: Comparação entre a volatilidade relativa do etanol (α_{12}) em sistemas ternários {etanol(1)/água(2)/solvente(3) contendo LI ou DES | 125 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- DES – *Deep eutectic solvent*
- DIN - *Deutsches Institut für Normung*
- DSC – Calorimetria exploratório diferencial
- DTG- Termogravimetria derivada
- ELV – Equilíbrio líquido-vapor
- FRS - Full Scale Range
- HBA – Receptor de ligação de hidrogênio
- HBD – Doador de ligação de hidrogênio
- INPM – Instituto nacional de pesos e medidas
- KF – Karl Fischer
- LI – Líquido iônico
- NADES – *Natural deep eutectic solvent*
- NRTL *nonrandom, two-liquid*
- RN – Base nitrogenada
- SMC – Constante multiplicadora do Spindle
- SSA – *Small Sample Adapter*
- TGA – Termogravimetria
- TK – Constante do torque
- UNIQUAC - *universal quasi-chemical*

LISTA DE SÍMBOLOS

- A^* - fator de redução arbitrário da área
- A_w - área de van der Waals
- a_i - parâmetro da equação de Tsonopoulos para o componente i
- a_{ij} - parâmetro cruzado da equação de Tsonopoulos
- b_i - parâmetro da equação de Tsonopoulos para o componente i
- b_{ij} - parâmetro cruzado da equação de Tsonopoulos
- B - segundo coeficiente virial
- B_{ij} - segundo coeficiente virial cruzado
- Cat^+ - cátion amônio, sulfônico ou fosfônico;
- C_i - coeficientes estimados
- C_p - capacidade calorífica
- D - desvio médio relativo
- \bar{D} - desvio absoluto médio
- E - erro relativo médio
- F - graus de liberdade
- f_i - fugacidade do componente i
- f_i^0 - fugacidade do componente i no estado padrão
- G - energia livre de Gibbs molar
- G^E - energia de Gibbs em excesso
- \bar{G}_i - energia livre de Gibbs parcial molar do componente i
- H^E - entalpia em excesso
- k_{ij} - constante característica da equação de Tsonopoulos
- l_i - fator de bulk
- M - propriedade física
- M_i - massa molar do componente i
- m_i - massa do componente i
- m - grau do polinômio
- n_i - número de mols do componente i
- n_T - número de mols total
- n_D - índice de refração
- N - número de espécies químicas
- P - pressão do sistema

P_l – pressão lida
 P_{vapor} – pressão de vapor
 P_C - pressão crítica
 P^{sat} - pressão de saturação
 P_{Cij} - pressão crítica cruzada
 R - constante universal dos gases
 S - entropia molar
 T - temperatura
 T_C - temperatura crítica
 T_{Cij} - temperatura crítica cruzada
 T_R - temperatura reduzida
 T_m - temperatura do mercúrio
 V^E - volume em excesso
 V_w - volume de van der Waals
 v_i^l - volume molar do componente i líquido
 v_i - volume molar do componente i
 V_C - volume crítico
 V^* - fator de redução arbitrário do volume
 q_i - parâmetro estrutural relativo a área da molécula
 r_i - parâmetro estrutural relativo ao volume da molécula
 w_i - fração mássica do componente i
 x_i - fração molar do componente i na fase líquida
 X^- - base de Lewis
 y_i - fração molar do componente i na fase gasosa
 Y - é um ácido de Lewis ou Brønsted
 Z - fator de compressibilidade
 Z - número de coordenação
 Z_{RA} - Z de Rackett
 z_3 - fração molar de ChCl:G na alimentação do ebuliômetro
 α_i - atividade do componente i na solução
 α_{ij} - volatilidade relativa
 γ - taxa de deformação

γ_i - coeficiente de atividade

μ_i - potencial químico do componente i

μ - viscosidade dinâmica

π - número de fases

σ - desvio padrão

τ - tensão de cisalhamento

$\hat{\phi}_i$ - coeficiente de fugacidade do componente i em solução

ϕ_i - coeficiente de fugacidade de uma substância pura

ϕ_i^{sat} - coeficiente de fugacidade na saturação;

ω - fator acêntrico

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| Capítulo 1 – Introdução | 22 |
| 1.1 Objetivos | 25 |
| Capítulo 2 - Revisão bibliográfica..... | 26 |
| 2.1 A evolução dos deep eutectic solvents | 26 |
| 2.2 Os diferentes tipos de <i>deep eutectic solvents</i> | 29 |
| 2.3 DES formado por cloreto de colina e glicerol | 34 |
| 2.4 Azeótropo da mistura etanol-água | 41 |
| Capítulo 3 - Fundamentos termodinâmicos do equilíbrio líquido-vapor | 51 |
| 3.1 Equilíbrio de fases | 51 |
| 3.2 Regra das fases..... | 52 |
| 3.3 Coeficiente de fugacidade e coeficiente de atividade | 53 |
| 3.4 Cálculo dos coeficientes de fugacidade | 54 |
| 3.4.1 Cálculo dos coeficientes viriais | 55 |
| 3.5 Cálculo dos coeficientes de atividade | 57 |
| 3.6 Modelos para determinar os coeficientes de atividade | 58 |
| 3.6.1 O modelo NRTL e suas equações | 59 |
| 3.6.2 O modelo UNIQUAC e suas equações..... | 61 |
| 3.7 Cálculo das pressões de saturação | 65 |
| 3.8 Cálculo dos volumes líquidos molares | 65 |
| 3.9 Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário contendo DES..... | 65 |
| 3.10 Testes de Consistência Termodinâmica..... | 67 |
| 3.10.1 Teste de consistência termodinâmica para dados isotérmicos..... | 69 |
| 3.10.2 Teste de consistência termodinâmica para dados isobáricos..... | 70 |
| 3.10.3 Teste de consistência termodinâmica para os dados de ELV de sistemas contendo solventes de pressão de vapor desprezível | 70 |
| Capítulo 4 - Metodologia..... | 72 |

| | |
|---|----|
| 4.1 Preparo do DES | 72 |
| 4.2 Medidas da massa específica | 73 |
| 4.3 Medidas de viscosidade | 73 |
| 4.4 Medidas do índice de refração | 75 |
| 4.5 Medidas da temperatura de decomposição | 76 |
| 4.6 Determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor | 77 |
| 4.6.1 Descrição da aparelhagem | 77 |
| 4.7 Operações do ebuliômetro | 80 |
| 4.7.1 Operações isobáricas | 81 |
| 4.7.2 Operações isotérmicas | 81 |
| 4.8 Procedimento experimental para determinação dos dados de ELV..... | 82 |
| 4.8.1 Limpeza do equipamento..... | 82 |
| 4.8.2 Preparo do sistema de distribuição de pressão e vácuo | 82 |
| 4.8.3 Alimentação de solução..... | 83 |
| 4.8.4 Aquecimento e estabilização | 83 |
| 4.8.5 Amostragem | 84 |
| 4.8.6 Mudança na composição do sistema | 84 |
| 4.8.7 Término do procedimento experimental..... | 85 |
| 4.8.8 Medidas de temperatura..... | 85 |
| 4.8.9 Medidas de pressão..... | 85 |
| 4.9 Análise das amostras do sistema binário | 86 |
| 4.10 Análise das amostras do sistema ternário | 86 |
| 4.10.1 Método para determinação da quantidade de $\text{ChCl}:\text{G}$ | 86 |
| 4.10.2 Método para determinação da quantidade de água..... | 87 |
| 4.11 Equações para o cálculo das composições dos sistemas ternários..... | 88 |
| 4.11.1 Fase vapor..... | 88 |
| 4.11.2 Fase líquida..... | 89 |

| | |
|--|-----|
| 4.12 Reagentes utilizados | 90 |
| Capítulo 5 - Resultados e discussão | 91 |
| 5.1 Preparo do DES | 92 |
| 5.2 Massa específica do DES..... | 92 |
| 5.3 Viscosidade do DES | 94 |
| 5.4 Índice de refração do DES | 97 |
| 5.5 Temperatura de decomposição | 102 |
| 5.6 Resultados dos testes do equipamento..... | 107 |
| 5.6.1 Determinação da pressão de vapor da água..... | 107 |
| 5.6.2 Determinação dos dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema cicloexano/tolueno | 109 |
| 5.6.3 Dados isobárico a 101,3 kPa para o sistema cicloexano/tolueno | 111 |
| 5.6.4 Dados isotérmicos a 313,15 K para o sistema cicloexano/tolueno..... | 113 |
| 5.7 Equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários contendo ChCl:G | 115 |
| 5.8 Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário contendo ChCl:G..... | 120 |
| Capítulo 6 - Conclusões..... | 126 |
| REFERÊNCIAS..... | 128 |
| APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS | 147 |
| APÊNDICE B - PRINCÍPIO DAS INCERTEZAS E PROPAGAÇÃO DE ERROS..... | 155 |
| ANEXO A - MÉTODO PARA CORREÇÃO DA PRESSÃO | 162 |

Capítulo 1 – Introdução

Desde a década de 70, com o programa Proálcool, o governo brasileiro tem proporcionado um grande investimento na produção nacional de biocombustíveis. O país é o segundo maior produtor e consumidor de etanol, perdendo apenas para os Estados Unidos. Juntos os países são responsáveis por 89% da produção global e por 88% do consumo mundial de etanol (Debnath, Whistance e Thompson, 2017). Desde então, o Brasil vem sendo reconhecido mundialmente pela sua produção de etanol.

O etanol obtido pelo processo de destilação convencional é denominado etanol hidratado, cuja concentração é de 96 °INPM (96% de etanol em $m.m^{-1}$). Ele é utilizado como combustível carburante. Etapas adicionais de separação são necessárias para obtenção do etanol anidro, cuja concentração é superior a 99,5 °INPM. Tal produto possui grande relevância no mercado nacional uma vez que, além de combustível, uma de suas principais aplicações é ser utilizado como aditivo na gasolina. Tal prática é regulamentada desde a Lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993, a qual estipulou que o percentual da mistura de etanol anidro na gasolina deveria estar no intervalo de 20% a 25%. Em setembro de 2014, foi sancionada a Lei 13.033, que estabelece que o percentual obrigatório de adição de etanol anidro à gasolina pode ser elevado até 27,5%, desde que constatada sua viabilidade técnica. Na prática, desde 2015 o teor de etanol anidro na gasolina é em torno de 27%. Então, com a crescente demanda de gasolina, há uma necessidade do aumento da produção etanol anidro (Denny e Granziera, 2019).

Um dado que enfatiza a importância desse produto na indústria nacional é o levantamento realizado pela Comissão Nacional de Abastecimento (CONAB) no ano de 2018, o qual mostra que a produção de etanol anidro totalizou 10,7 bilhões de litros. Uma vez que o etanol anidro apresenta grande relevância no cenário econômico nacional, torna-se necessário o desenvolvimento constante de novas tecnologias para otimizar o processo de obtenção deste produto.

Como a mistura etanol/água apresenta um ponto de azeotropia, em que a composição das fases líquidas e vapor são idênticas, não é possível separar esses componentes através da destilação convencional. Então, para obtenção do etanol anidro, é necessária uma operação unitária capaz de separar a mistura azeotrópica. Até o presente momento, as técnicas de desidratação mais conhecidas são a destilação azeotrópica, destilação extrativa, destilação com variação de pressão e utilização de membranas de separação (Mahdi *et al.*, 2014).

A destilação extrativa é uma técnica amplamente difundida industrialmente. Ela baseia-se na adição de um solvente capaz de aumentar a volatilidade relativa de um dos componentes da mistura, alterando o equilíbrio líquido-vapor, e tornando possível a separação da mistura azeotrópica. Um dos solventes mais utilizados no processo de destilação extrativa é o etilenoglicol. O etilenoglicol produz um etanol de alta qualidade, isto é, com alto grau de pureza, sendo viável para a produção em larga escala. Todavia, durante o processo é requerida uma grande quantidade de solvente, chegando à razões de 5:1 na entrada da coluna, aumentando os gastos da produção (Kumar, Singh e Prasad, 2010a). Tal fato vem motivando pesquisas constantes de novos solventes capazes de otimizar e aprimorar este processo de separação.

Uma classe de solventes que se mostrou promissora nos últimos anos para substituir os solventes convencionais foi a de líquidos iônicos (LI). Líquidos iônicos são sais orgânicos líquidos a temperatura ambiente, compostos por uma larga cadeia de cátions orgânicos e pequena cadeia de ânions inorgânicos ou orgânicos. De forma geral, os LI podem ser divididos em duas categorias, uma formada por misturas eutéticas de haletos metálicos, como AlCl_3 , e sais orgânicos, geralmente contendo nitrogênio e ânions haleto, e outra contendo ânions discretos, como PF_6 (Beyersdorff *et al.*, 2008).

A possibilidade de se criar diferentes combinações entre cátions e ânions, para moldar as características físicas desses compostos despertou o interesse dos pesquisadores elevando exponencialmente as contribuições literárias sobre este tema. Todavia, os altos custos e dificuldades da síntese, a toxicidade, e a os possíveis impactos ambientais, limitaram suas aplicações e a implantação dessa tecnologia em larga escala (Smith, Abbott e Ryder, 2014). Além disso, a necessidade de alta pureza requerida por este solvente também tem oferecido resistência a aplicações industriais, pois, por serem formados por íons, a presença de qualquer impureza muda suas propriedades de forma significativa (Francisco, Bruinhorst, Van Den e Kroon, 2013). Apesar de terem sido estudados por diversos autores (Zhao, Dong, C., *et al.*, 2006), essas desvantagens impossibilita que esses solventes sejam implementados na indústria alcooleira (Meindersma e Haan, 2008). Além disso, eles também apresentam alta viscosidade e são sensíveis a umidade, o que dificulta a implantação dessa técnica (Earle e Seddon, 2000).

Uma nova classe de solventes, que vem ganhando projeção nos últimos anos, são os *deep eutectic solvents* (DESs) ou solventes eutéticos profundos. De forma similar aos LI, os DES são solventes que apresentam baixa pressão de vapor, baixa inflamabilidade, além de

serem líquidos em um intervalo amplo de temperatura. Além disso, eles podem ser formados por compostos naturais conferindo-lhes características como biodegradabilidade, fácil síntese e custo acessível (Paiva *et al.*, 2014). Apesar da similaridade entre as propriedades físicas, os DES e LI diferem quanto a natureza das suas soluções iônicas. O LI é um fluido formado por cátions e ânions que se mantêm unidos através de interações eletrostáticas. Já o DES são formados pela complexação dos íons das espécies fundidas. Neste caso, ocorre a complexação entre a espécie doadora de ligação de hidrogênio ou um ácido de Lewis e o ânion do sal quaternário de amônio. Então, devido a deslocalização de elétrons que ocorre durante a complexação, as espécies do DES mantêm-se unidas (Smith, Abbott e Ryder, 2014). Além disso, por ser uma substância complexada, pode-se utilizar a abordagem dos DES como *pseudo*-puro componente (Zubeir *et al.*, 2016).

Como já mencionado, a grande vantagem dos DESs sobre os LI é sua fácil preparação e menor custo de produção. Sendo assim, devido aos diferentes estudos envolvendo as aplicações dos LI como uma alternativa para a expansão da produção do etanol anidro via destilação extrativa, os DES também podem ser um potencial solvente para esta aplicação. Ademais, algumas pesquisas já estão sendo feitas em torno da utilização desses solventes para a quebra do azeótropo etanol/água (Rodríguez *et al.*, 2014; Peng, Lu, Liu, & Zhu, 2017; Hadj-Kali *et al.*, 2017) obtendo resultados positivos quanto a quebra do azeótropo. À vista disto, este trabalho foi realizado com intuito de investigar o DES formado por cloreto e glicerol na separação da mistura azeotrópica etanol/água.

A escolha do cloreto de colina, também conhecido como vitamina B4, como composto constituinte do DES deve-se ao fato dele ser um sal quaternário de amônio atóxico, biodegradável e produzido em grande quantidade para ser utilizado como aditivo na alimentação de frangos (Foch, 2012). Já o glicerol é um resíduo abundante da produção de biodiesel, sendo relevante encontrar novas aplicações para a utilização deste subproduto (Lenardão *et al.*, 2017; Araújo, & De Lima, 2011). Outra vantagem em se utilizar o DES ChCl:G foram apresentadas por Radošević *et al.*, (2015) que mostraram que ele possui baixa toxicidade, trazendo uma boa perspectiva para o desenvolvimento de tecnologias limpas.

O glicerol já foi estudado como um solvente para a destilação extrativa, entretanto, algumas limitações dessa tecnologia, principalmente devido a sua alta viscosidade (1490 cP a 293.15 K), impossibilitam a aplicabilidade deste solvente em larga escala (García-Herreros *et al.*, 2011). Uma vantagem em se utilizar o DES formado por cloreto de colina e glicerol, na razão molar 1:2, está no fato da viscosidade deste solvente (472 cP a 293.15 K)

ser cerca de 33% inferior a viscosidade do glicerol puro (Abbott *et al.*, 2011). Tal característica é interessante do ponto de vista industrial para utilização desse composto na destilação extrativa, uma vez que a alta viscosidade é um fator limitante para a transferência de massa e contribui com o aumento da perda de carga do sistema.

1.1 Objetivos

Este trabalho consistiu em avaliar a utilização do DES formado por cloreto de colina e glicerol (ChCl:G) como solvente da destilação extrativa para obtenção do etanol anidro. Para isso foram levantados os dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos sistemas binários água/ChCl:G e etanol/ChCl:G. Através dos resultados, pode-se avaliar os desvios da idealidade das misturas binárias. Além disso, os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram ajustados aos dados experimentais para obtenção dos parâmetros de interação binária. Então, pode-se determinar qual modelo melhor descreve o comportamento termodinâmico das misturas. Finalmente foi realizado o estudo do ELV do sistema ternário etanol/água/ChCl:G para verificar se o solvente provoca variação da volatilidade relativa do etanol/água, tornando possível a separação da mistura azeotrópica via destilação extrativa.

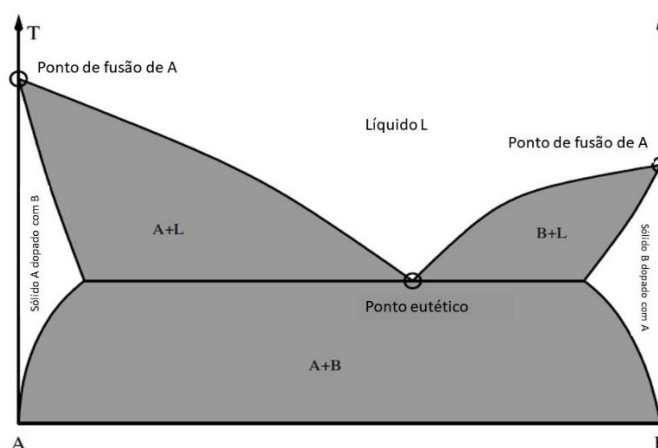
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica

A seguir será feito um breve histórico sobre os DES, bem como sua classificação e perspectiva para o futuro e aplicações. Além disso, será apresentado o DES formado por cloreto de colina e glicerol (ChCl:G) que foi o objeto de estudo deste trabalho. Também foram abordadas as técnicas de separação da mistura azeotrópica etanol/água.

2.1 A evolução dos deep eutectic solvents

Por definição, o ponto eutético é uma invariante isobárica do sistema, e representa a composição e a temperatura mínima de fusão ao longo da interseção de duas curvas de fusão (Gamsjäger *et al.*, 2008). A Figura 2.1 mostra o diagrama de equilíbrio sólido-líquido de dois componentes, que em determinada composição molar apresentam o ponto eutético, no qual a temperatura de fusão é a menor possível e inferior à dos componentes individuais.

Figura 2.1: Diagrama sólido-líquido de uma mistura eutética

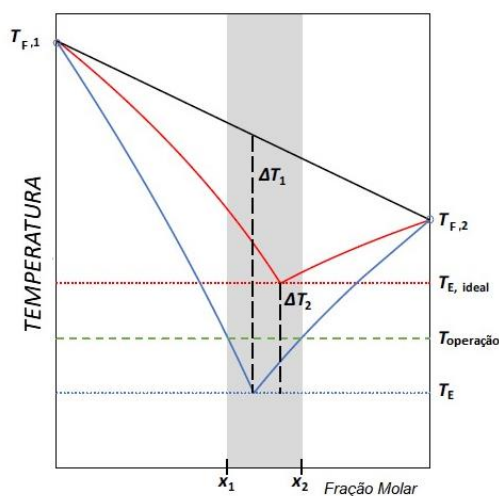


FONTE: Harris, 2009 (ADAPTADO)

Segundo Abbott *et al.* (2004), DES são substâncias formadas a partir de dois componentes, geralmente sólidos, que quando misturados em determinada composição molar formam uma mistura líquida com ponto de fusão inferior aos componentes que lhe deram origem. Recentemente, o autor e seus colaboradores expandiram a definição de DES como sendo sistemas formados por uma mistura eutética de ácidos e bases de Lewis ou Brønsted, contendo diferentes espécies aniônicas e/ou catiônicas (Smith, Abbott e Ryder, 2014). Segundo os autores, os DES são formados por uma espécie doadora de ligação de hidrogênio (HBD) ou um ácido de Lewis complexada com o íon haleto do sal quaternário de amônio. Durante a complexação, ocorre a deslocalização de elétrons, o que mantém unidos os componentes do DES. Além disso, em 2018, foi apresentada uma outra definição para DES por Martins; Pinho e Coutinho, (2018). Os autores mostraram através do estudo do equilíbrio

sólido-líquido que para utilizar o termo “profundo” ou “*deep*” de forma qualitativa deve-se avaliar a temperatura eutética da mistura. Com isso, pode-se diferenciar o DES de uma mistura eutética qualquer. Então, para ser considerado DES, a mistura deve apresentar uma diferença de temperatura (ΔT_2) entre o ponto eutético ideal ($T_{E,ideal}$) e o ponto eutético real (T_E), e não apenas uma diferença (ΔT_1) entre a combinação linear das temperaturas de fusão dos componentes puros, como mostra a Figura 2.2.

Figura 2.2: Representação esquemática de comparação do equilíbrio sólido-líquido de uma mistura eutética ideal simples e uma mistura eutética profunda



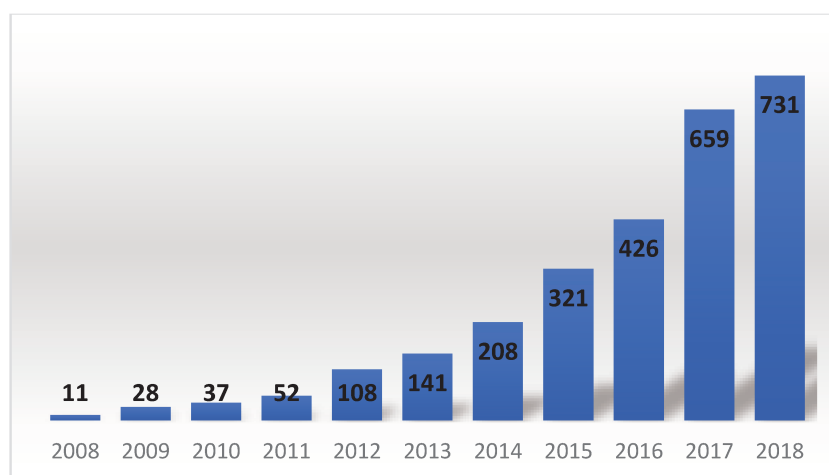
FONTE: Martins; Pinho; Coutinho, 2018 (ADAPTADO)

Como não há trabalhos que elucidem completamente a ocorrência do comportamento eutético profundo, este tema vem sendo amplamente discutido. Estudos iniciais apontaram que a ocorrência do ponto eutético profundo era devido à deslocalização das cargas negativas que ocorriam durante a complexação entre o ânion do sal quaternário de amônio e a espécie doadora de ligação de hidrogênio (HBD) (Carriazo *et al.*, 2012). Entretanto, recentemente, novas teorias surgiram, questionando esse mecanismo simplista. No trabalho de Zahn; Kirchner e Mollenhauer (2016) os autores mostraram a presença de diferentes tipos de ligações no DES formado por cloreto de colina e ureia. Então, além da deslocalização das cargas negativas, proveniente da complexação entre o ânion e o HBD, foi constatada a presença de outras ligações, entre elas neutra, iônica, e duplamente iônica. Com isso, eles sugeriram que a deslocalização de cargas que ocorre entre o ânion haleto e o HBD não é o fator responsável pela ocorrência do ponto eutético. No trabalho de Ashworth *et al.* (2016) esse comportamento também foi observado e os autores sugeriram que a competição entre interações HBD-ânion (ureia-Cl⁻) e HBD-cátion(ureia-colina⁺) podem ter um papel importante na formação do eutético profundo. Como este tema ainda vem sendo trabalhado,

ainda não há uma justificativa bem definida sobre a ocorrência do ponto eutético profundo e a natureza do DES. Então, muitos trabalhos envolvendo os DES objetivam a aplicação desses solventes.

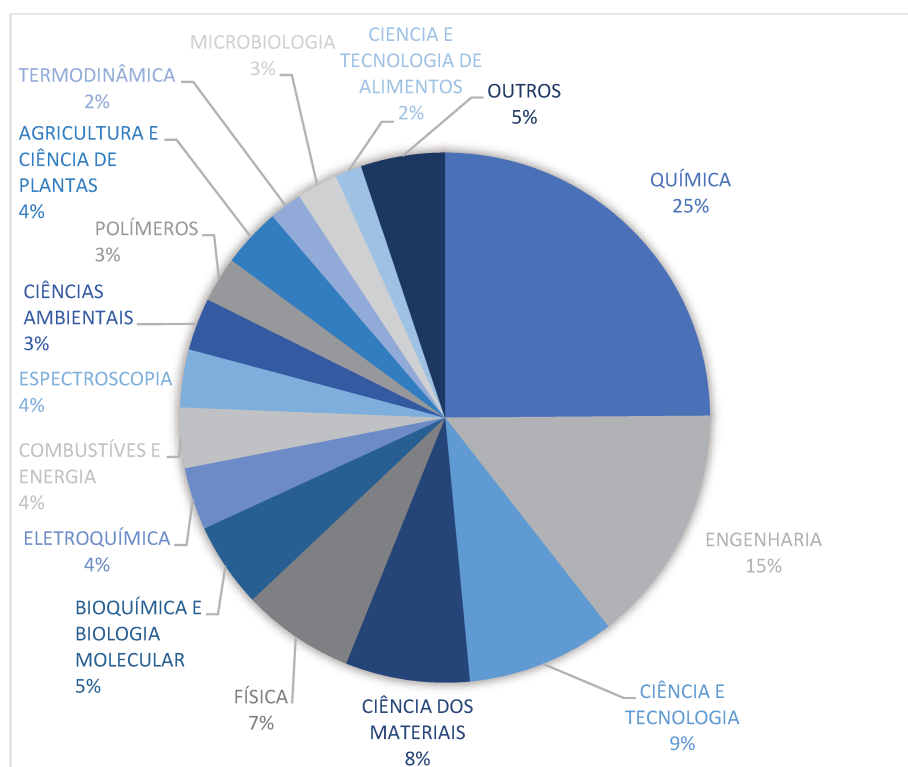
Desde 2003, quando o termo DES foi pioneiramente apresentado por Abbott e colaboradores, eles são tratados como uma alternativa à utilização dos LI. A partir daí, pesquisas sobre as propriedades desses solventes, bem com suas diversas aplicações alavancaram e muitos autores vêm trazendo contribuições literárias sobre o assunto, tais como Wu *et al.*, (2012), Tang & Row (2013), e Pena-Pereira & Namieśnik (2014). A Figura 2.3 mostra um levantamento número de publicações envolvendo DES nos últimos 10 anos a partir dos dados do *Web of Science*. É notável que o tema está ganhando espaço entre os pesquisadores, e que o número de trabalhos envolvendo este tema aumentou exponencialmente.

Figura 2.3: Número de publicações contendo o termo *deep eutectic solvents* entre 2008 e 2018



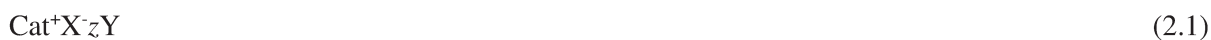
Também foi realizado um levantamento no *Web of Science* (2018) das áreas de estudo envolvendo os DES, Figura 2.4. Percebe-se que a maior parte das contribuições (25%) está relacionada a natureza química desse solvente. Isso justifica-se devido à grande quantidade de trabalhos visando a caracterização de suas propriedades fundamentais, para maior esclarecimento sobre o comportamento de fase e as interações estabelecidas entre os componentes que formam a mistura eutética. Nota-se também que o segundo maior tema abordado na literatura são da área de engenharia. Isso revela a grande quantidade de aplicações possíveis envolvendo esse solvente que estão sendo exploradas. No campo da ciência e tecnologia também há uma grande quantidade de trabalhos publicados (9%), principalmente devido ao apelo ambiental proposto por esses compostos, como sendo os “solventes verdes” do futuro.

Figura 2.4: Distribuição das áreas de estudo envolvendo o termo *deep eutectic solvents* nos últimos 10 anos (2008-2018)



2.2 Os diferentes tipos de *deep eutectic solvents*

Devido as diversas possibilidades de se formar DES a partir de diferentes combinações de componentes individuais, eles foram classificados de acordo com sua natureza. DESs são formados a partir de uma reação de complexação entre um sal quaternário de amônio e um grupo doador de hidrogênio (HBD) ou um sal metálico. A fórmula geral que descreve os DESs é apresentada na Equação 2.1 (Smith, Abbott e Ryder, 2014):



Onde:

Cat^+ é, em princípio, qualquer cátion amônio, sulfônico ou fosfônio;

X^- é uma base de Lewis (geralmente um ânion haleto);

Y é um ácido de Lewis ou Brønsted (agente complexante);

z se refere ao número de moléculas de Y que interage com o ânion.

A classificação dos DES, apresentada na Tabela 1, está relacionada com a natureza do agente complexante (Y) utilizado.

Tabela 2.1: Fórmula geral para os diferentes tipos de DES

| Grupo | Fórmula Geral | Termos |
|----------|---|---|
| Tipo I | $\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$ | M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In |
| Tipo II | $\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ | M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe |
| Tipo III | $\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRZ}$ | Z = CONH ₂ , COOH, OH |
| Tipo IV | $\text{MCl}_x + \text{RZ} = \text{MCl}_{x-1} + \cdot\text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$ | M = Al, Zn e Z = CONH ₂ , OH |

FONTE: (Smith, Abbott e Ryder, 2014)

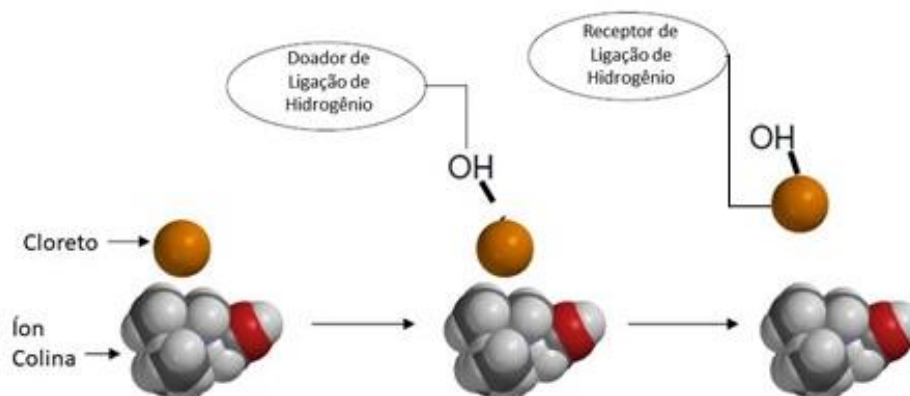
O DES do tipo I é composto por um haleto metálico, geralmente ZnCl₂, SnCl₂, FeCl₃, (ácido de Lewis) e um sal quaternário de amônio, principalmente cloreto de colina. O íon cloreto (Cl⁻) atua como a base de Lewis. Alguns dos autores que trouxeram contribuições sobre esses solventes foram Abbott *et al.* (2004b); Xu *et al.* (2006); Zheng *et al.* (2012), e em alguns trabalhos esses DESs ainda eram tratados como sendo líquidos iônicos. Todos os solventes citados anteriormente possuem temperatura de fusão abaixo de 100 °C, confirmando que DESs possuem temperatura de fusão muito inferior à dos seus componentes que deram origem (Harris, 2009). Algumas das aplicações investigadas para o uso desse tipo de solvente foram: deposição eletrolítica (Zheng *et al.*, 2012), utilização em reações orgânicas (Wang *et al.*, 2015; Dindarloo Inaloo; Majnooni, 2018), produção de biodiesel (Long *et al.*, 2010), extração da lignina (Hong *et al.*, 2016), entre outros diversos assuntos.

O tipo II é formado pela complexação entre haletos metálicos hidratados e uma espécie aniônica complexante. Por serem líquidos a baixas temperaturas, utilizarem matéria prima de custo relativamente baixo e não sofrerem interferência da umidade, esses DESs são uma alternativa que pode ser utilizada em escala industrial (Smith, Abbott e Ryder, 2014). Entretanto uma das limitações, que deve ser superada para possibilitar o uso deste grupo de DES, é sua alta viscosidade a qual pode ser reduzida de acordo com a escolha dos componentes que irão dar origem ao solvente (Abbott *et al.*, 2015). De forma semelhante ao grupo anterior, os DES desse tipo estão presentes em diversas aplicações, como: redução de metais pesados no processamento do couro (Abbott *et al.*, 2015), catálise da esterificação do ácido fórmico e acético (Cao *et al.*, 2016), produção de nanotubos de carbono (Wright *et al.*, 2012), entre outras.

Uma classe muito comum de DES, o tipo III, é formada por um sal quaternário de amônio complexado com doador de ligação de hidrogênio (HBD). Uma vez que o HBD é uma espécie capaz de doar prótons (H⁺) ele pode ser classificado como um ácido de Brønsted. Além disso, o H⁺ possui deficiência de elétrons, configurando também um ácido de Lewis. A Figura 2.5 ilustra a reação de complexação para formação do DES deste grupo. Nela está

representada a deslocalização de elétrons do ânion do sal quaternário de amônio (Cl^-) para o H^+ do HBD.

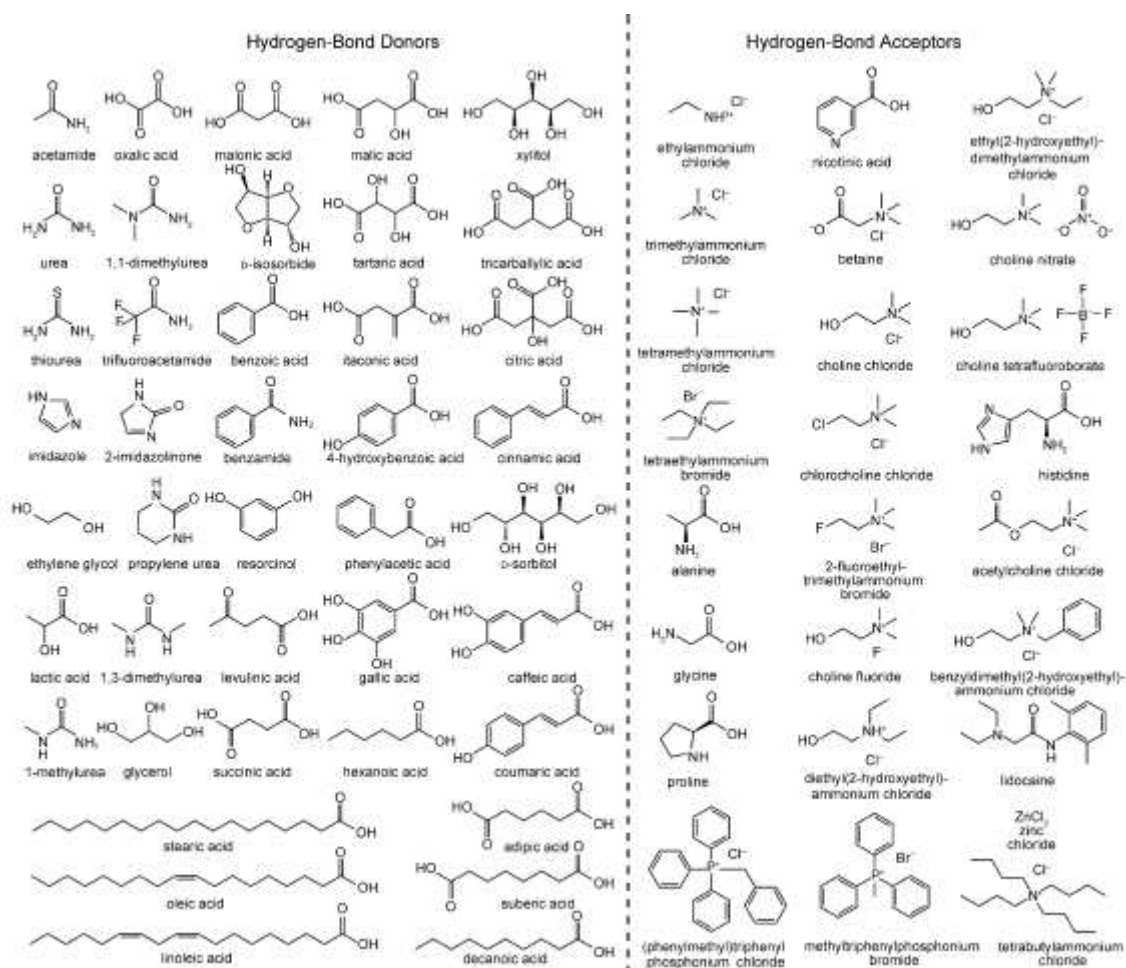
Figura 2.5: Representação da interação entre o HBD e o sal quaternário amônio



FONTE: Harris, 2009 (ADAPTADO)

As vantagens de utilizar esse tipo de solventes é a facilidade no preparo, a baixa reatividade com a água, o baixo custo de produção e a biodegradabilidade (Smith, Abbott e Ryder, 2014). Diversos componentes já foram estudados como HBD, principalmente: ácidos carboxílicos, álcoois e amidas. A Figura 2.6 traz diferentes sais receptores de ligação de hidrogênio (HBA) e HBD utilizados na preparação de DES. Devido à grande quantidade de HBA e HBD disponíveis, são inúmeras as possibilidades de combinar esses componentes e formar novos solventes. A variação da composição e das razões molares é uma ferramenta importante para moldar as propriedades físico-químicas de acordo com a aplicação de interesse.

Figura 2.6: Diversos sais HBA e HBD utilizados no preparo dos DES



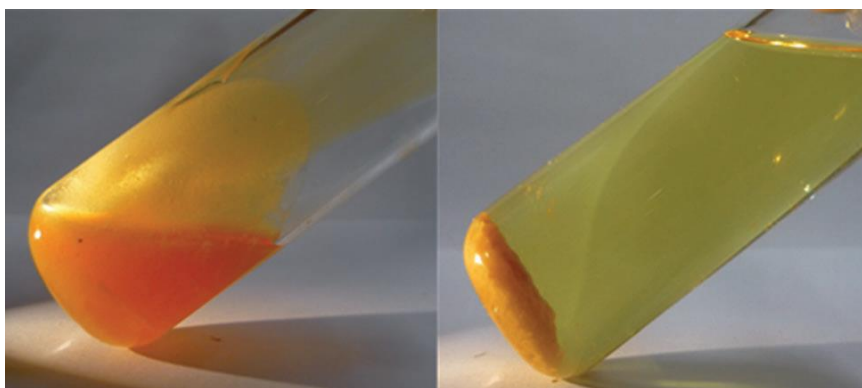
FONTE: Francisco; Van Den Bruinhorst; Kroon (2012)

Uma característica que também limita a aplicação desse tipo de DES, tal como o grupo II, é sua alta viscosidade. Isto pode acarretar em problemas operacionais, como por exemplo na extração, devido à baixa transferência de massa (Dai *et al.*, 2015). Kohno e Ohno (2012) apresentaram uma alternativa para solucionar a questão da viscosidade dos líquidos iônicos através da diluição em água. Yadav e colaboradores (2014) e Dai *et al.* (2015) também utilizaram a adição de água para reduzir a viscosidade dos DES e seus trabalhos e apresentaram bons resultados quanto a isto.

Uma das vantagens em se utilizar o DES do tipo III é a fácil recuperação dos compostos individuais pela recristalização. Essa técnica de recristalização já foi utilizada no trabalho de Maugeri; Domínguez de María (2012). Os autores precipitaram o cloreto de colina (ChCl) do DES formado por cloreto de colina e ácido levulínico através da adição de acetona em excesso. O cloreto de colina pode ser recuperado quantitativamente e suas propriedades não foram afetadas, podendo-se reutilizar o sólido para produção de novos DES. Francisco e

colaboradores (2013) também empregaram esta técnica para recuperar os componentes do DES formado por ácido málico e glicina, fazendo uso do etanol como solvente da recristalização. Na Figura 2.7 é possível observar que a precipitação de ambos os componentes ocorreu de forma bem sucedida.

Figura 2.7: Recristalização para recuperação dos componentes individuais do DES formado por ácido málico e glicina (1:1) utilizando etanol



FONTE: Francisco; Van Den Bruinhorst; Kroon, 2013

Devido a possibilidade de serem formados diferentes DESs pela combinação de HBA e HBD, eles estão presentes em diversas áreas de estudo. As propriedades químicas e físicas desses compostos é um tema bastante abordado nos trabalhos de Abbott *et al.* (2003), Durand; Lecomte; Villeneuve (2013), Francisco *et al.* (2013) e outros. Nos processos de extração e separação tem-se as contribuições de Pena-Pereira e Namieśnik (2014); Tang e Row (2015); Rodriguez (2016); Gjineci *et al.* (2016). Outra área explorada são as reação químicas e catálise, muitas delas enzimáticas, apresentadas nos trabalhos de Yadav *et al.* (2014); Gu *et al.* (2015); Vidal *et al.* (2015); Yang e Duan (2016). Alguns autores também conduziram pesquisas para o uso do DES no processamento da biomassa, principalmente na extração de celulose e lignina, como mostram os trabalhos de Francisco; Van Den Bruinhorst; Kroon (2012b); Sharma *et al.* (2013); Xia *et al.* (2014); Vigier, e Chatel, Jérôme (2015). Outras áreas como a eletroquímica, tintas e lubrificantes utilizaram DES como mostram as literaturas de Abbott *et al.* (2014); Yang, H. *et al.* (2011) e Abbott *et al.* (2009).

Os DESs do tipo IV, introduzidos em 2007 por Abbott *et al.*, são formados por um haleto metálico, geralmente $ZnCl_2$, e HBD. Apesar de não muito recente, essa classe de solventes ainda não é bastante explorada. No trabalho de Abbott (2007), a espécie $ZnCl_2$ foi usada em detrimento do sal quaternário de amônio, e diferentes HBD foram testados, sendo eles a ureia, a acetamida, o etilenoglicol e o hexanodiol. Recentemente, os trabalhos de Rong *et al.* (2018); Seyedi, Khabazzadeh, Saeednia (2015); Gano *et al.* (2014) contribuíram para o

estudo de síntese, caracterização e aplicações eletroquímicas deste tipo de solventes. Aparentemente, a maior parte dos estudos eletroquímicos bem-sucedidos utilizaram o DES ZnCl₂:ureia.

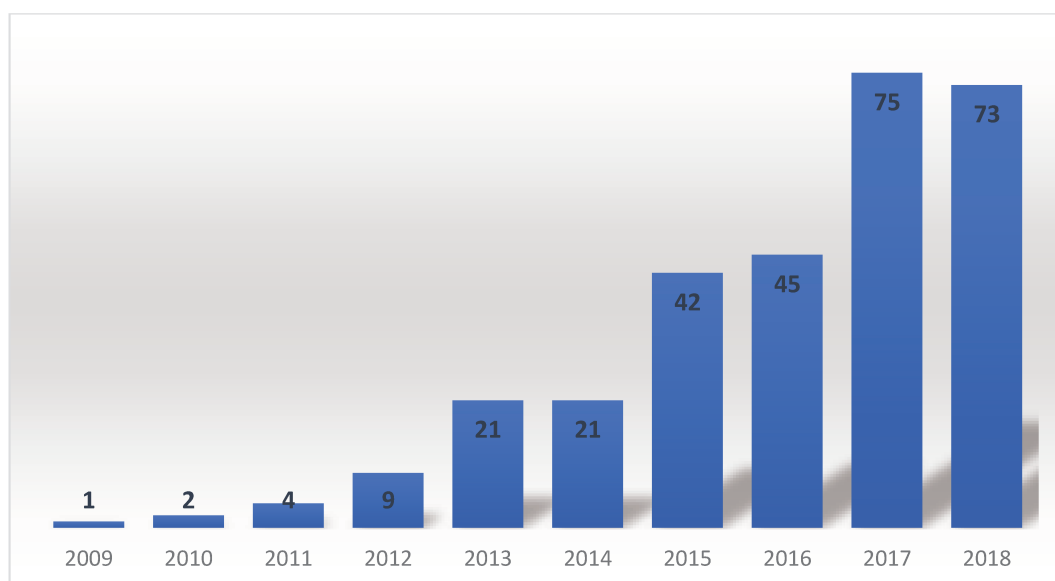
2.3 DES formado por cloreto de colina e glicerol

Tanto o glicerol quanto o cloreto de colina são matérias primas atrativas para a produção do DES. O cloreto de colina, também conhecido como vitamina B₄, é um sal quaternário de amônio capaz de atuar como HBA. Sua utilização apresenta diversas vantagens por ele ser um composto atóxico, biodegradável e produzido em grande quantidade para ser utilizado como aditivo na alimentação de frangos. Devido a essas características o cloreto de colina é o HBA mais utilizado na formulação de DES (Martins; Pinho; Coutinho, 2018).

Já o glicerol é um subproduto abundante da produção de biodiesel, sendo relevante encontrar novas aplicações para a utilização deste subproduto (Araújo, & De Lima, 2011; Lenardão *et al.*, 2017). Outras vantagens em se utilizar o DES ChCl:G foram apresentadas por Radošević *et al.* (2015) que mostraram que ele possui baixa citotoxicidade, além de biodegradabilidade, trazendo uma boa perspectiva para o desenvolvimento de tecnologias verdes.

Em 2009, foi publicado o primeiro estudo utilizando o DES formado por cloreto de colina e glicerol (ChCl:G). Nesse trabalho, Figueiredo e colaboradores (2009) estudaram a aplicação desse solvente na eletroquímica. Desde então, diversos trabalhos vêm sendo publicados envolvendo tanto a aplicação quanto caracterização do ChCl:G. A Figura 2.7, gerada a partir dos dados do *Web of Science*, que traz a evolução da bibliografia utilizando esse solvente. Observa-se que houve um aumento significativo de publicações nos últimos 4 anos.

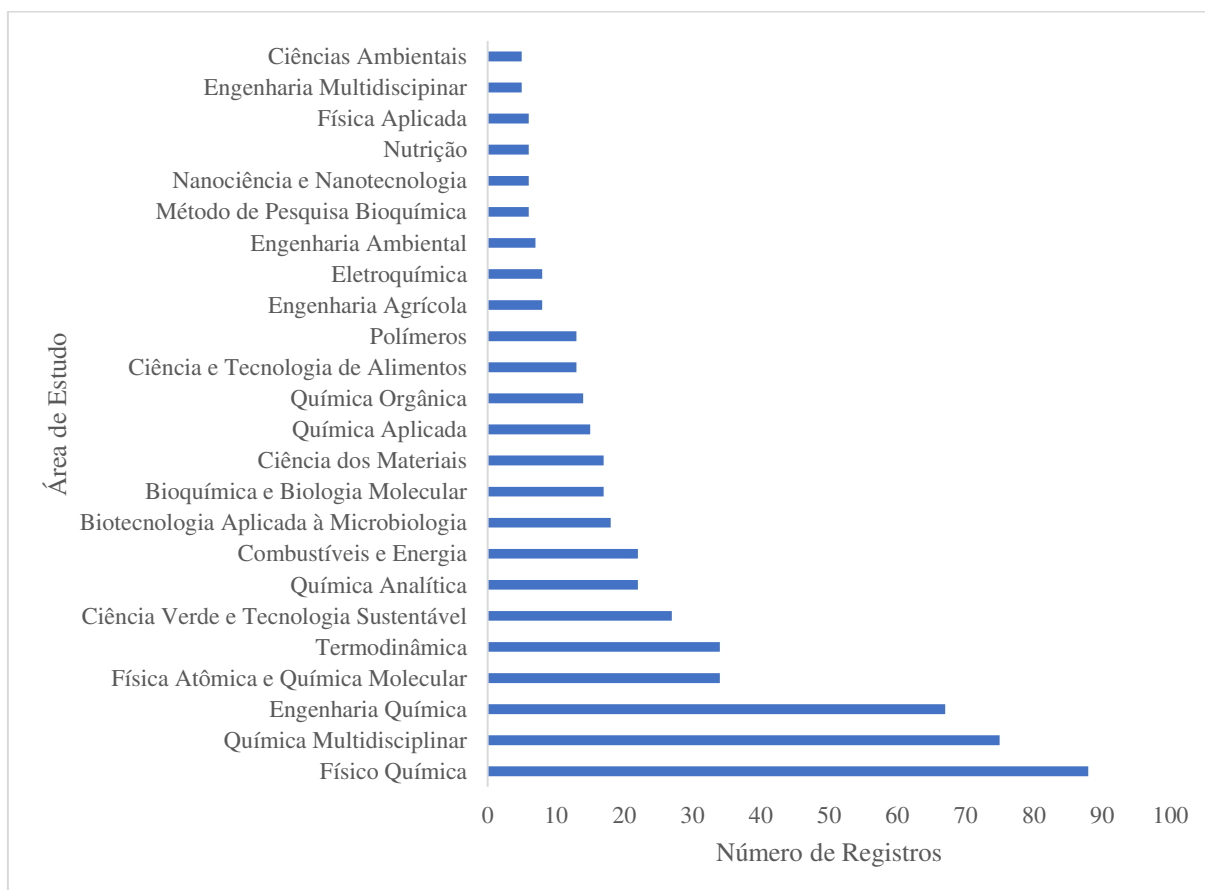
Figura 2.8: Número de publicações contendo o termo *deep eutectic solvents* e cloreto de colina e glicerol entre 2008 e 2018



Em um dos estudos pioneiros sobre esse DES, publicado em 2011 por Abbott e colaboradores foi avaliado o comportamento eutético de acordo com as razões molares dos componentes cloreto de colina e glicerol. O trabalho mostrou que para a razão molar 1:2 entre o cloreto de colina e glicerol houve uma redução significativa na viscosidade, sendo esta 3 vezes menor que a viscosidade do glicerol puro. Tal comportamento foi atribuído à ruptura das redes de ligações de hidrogênio. No mesmo trabalho, o autor ainda avaliou as propriedades físicas densidade, condutividade e tensão superficial desse solvente, trazendo grandes contribuições para a literatura. Desde então, o ChCl:G vem sendo objeto de estudo de diferentes trabalhos e áreas de pesquisa.

A Figura 2.9 apresenta um levantamento a partir do *Web of Science*, da divisão dos trabalhos envolvendo DES ChCl:G por área de estudo nos últimos 10 anos. Observa-se que as maiores contribuições estão relacionadas à físico-química desse solvente, devido a necessidade da caracterização e maior entendimento das propriedades fundamentais desse solvente. Também aparecem muitos trabalhos relacionados à química e engenharia química, devido às diversas possibilidades de aplicação. Outra parcela que merece destaque são os estudos envolvendo a física atômica e molecular e a termodinâmica desses compostos, visando a investigação de sua estrutura e relações fundamentais.

Figura 2.9: Diferentes áreas de estudo envolvendo o DES ChCl:G entre os anos de 2008 e 2018

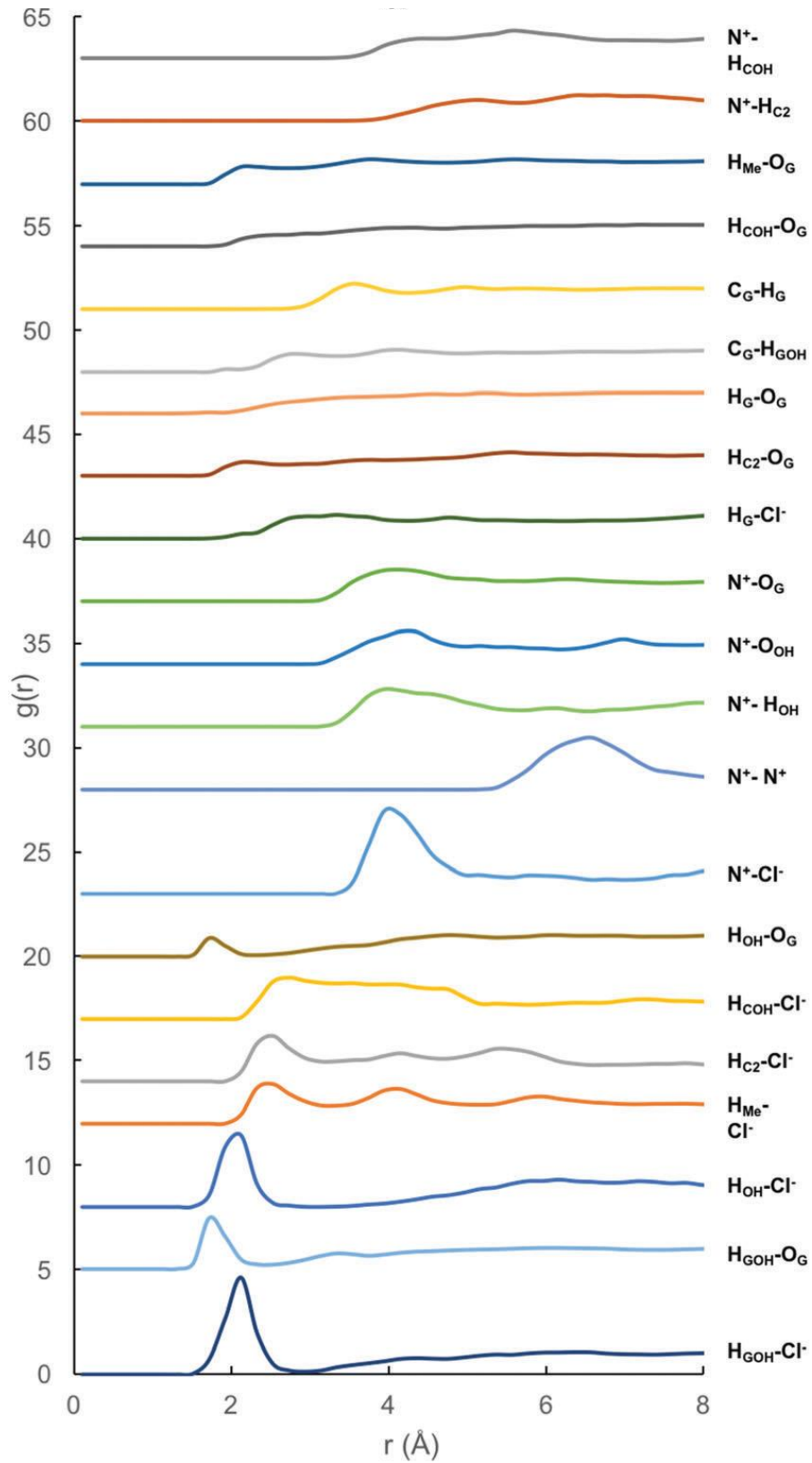


Recentemente, em 2017, Stefanovic *et al.* (2017) reportaram pela primeira vez um trabalho descrevendo a nanoestrutura do DES ChCl:G e investigaram as interações responsáveis pela redução da sua temperatura de fusão. Através da simulação computacional eles apresentaram a função de distribuição radial, Figura 2.10. A função de distribuição radial (FDR) fornece informações sobre a estrutura física de um líquido em termos do espaço físico e dos componentes elementares ou moleculares. Então, através da FDR é possível descrever como esses componentes interagem entre si no sistema líquido do DES. Os resultados mostraram que o glicerol provoca uma pequena perturbação nas interações iônicas do cloreto de colina (N^+-Cl^- ; N^+-N^+ ; N^+-HOH ; N^+-O_{OH}). Além disso, observou-se que o número de coordenação da ligação de hidrogênio entre o glicerol e o íon cloreto ($H_{GOH}-Cl^-$) foi menor que o esperado, devido à instabilidade dessa ligação, que é fraca e de curta duração. Isso sugere que as ligações de hidrogênio estáveis ocorram entre as próprias moléculas de glicerol ($H_{GOH}-O_G$). Essa hipótese foi confirmada pela função correlação de distribuição do par $H_{GOH}-$

O_G, presente na Figura 2.10. A função correlação de distribuição dos pares $g(r)$ é a medida da probabilidade de se encontrar um par de ligação em relação as partículas de um sistema formado diferentes elementos. Em outras palavras, qual a probabilidade de encontrar um determinado par de ligação na estrutura líquida (Madeira e Vitiello, 2013). A auto interação entre os átomos do glicerol resulta no enfraquecimento das interações com o íon cloreto, e este fenômeno é responsável pela diminuição da temperatura de fusão. Em suma, o trabalho de Stefanovic *et al.* (2017) mostrou que a redução da temperatura de fusão desse DES está relacionada diretamente com a força e natureza das ligações de hidrogênio presentes no líquido formado, contrariando a hipótese até então defendida de que a presença do ponto eutético era devido à deslocalização das cargas negativas resultante das interações entre os cátions e ânions do DES.

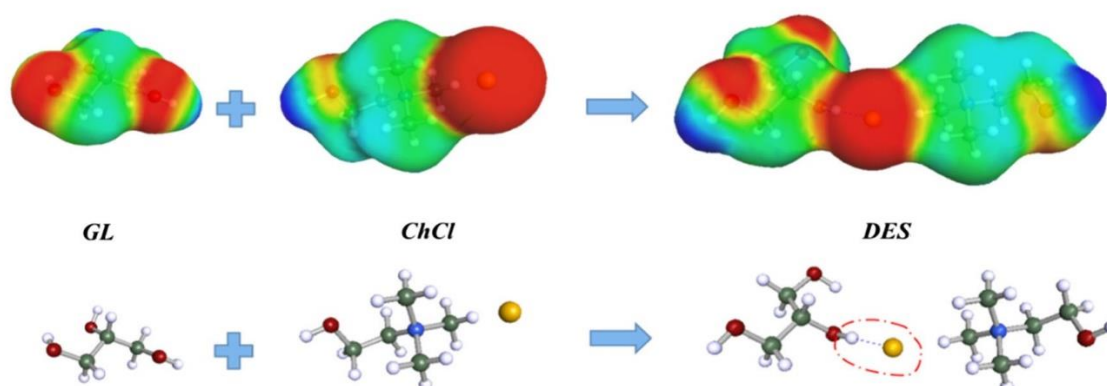
Ainda sobre trabalhos envolvendo a investigação microestrutural do ChCl:G, Aissaoui *et al.* (2017) utilizaram a simulação computacional e a teoria de densidade funcional para explicar características microestruturais e prever propriedades físicas deste solvente. Os autores mostraram que a principal interação intermolecular ocorre entre o íon Cl⁻ e o H do glicerol, como mostra o mecanismo representado na Figura 2.11. Outra contribuição importante, proveniente dessa literatura, foi a determinação da pressão de vapor deste solvente. Uma das vantagens em se utilizar o DES é sua baixa pressão de vapor que muitas vezes pode até ser negligenciada. Segundo os autores, a pressão de vapor para o ChCl:G na razão molar 1:2 a 323,15 K é $3,72 \cdot 10^{-10}$ kPa. Essa característica torna esse solvente um atrativo para ser usado em indústrias que requerem processos a altas temperaturas.

Figura 2.10: Funções de distribuição radial dos pares de interações do ChCl:G (1:2)



FONTE: Stefanovic *et al.* (2017)

Figura 2.11: Mecanismo de formação do ChCl:G (1:2)

FONTE: Aissaoui *et al.* (2017)

Leron e Li (2012) estudaram a capacidade calorífica (C_p) do DES ChCl:G, na razão molar 1:2, através da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Eles avaliaram o C_p no intervalo de 20 °C a 90 °C. Os autores relacionaram os dados obtidos com o polinômio de segundo grau apresentado na Equação 2.2, e determinaram os parâmetros apresentados na Tabela 2.2 utilizando o métodos dos mínimos quadrados.

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 \quad (2.2)$$

Onde, C_p é a capacidade calorífica em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T é a temperatura absoluta em K e a_0 , a_1 e a_2 são os parâmetros ajustados ao modelo.

Tabela 2.2: Parâmetros ajustados para relacionar o C_p e a temperatura

| Parâmetro | a_0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) | a_1 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) | a_2 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$) |
|-----------|--|--|--|
| ChCl:G | 302,8 | -0,6783 | $1,531\cdot 10^{-3}$ |

FONTE: Leron e Li (2012)

O desvio médio entre o C_p calculado pelo modelo e o C_p experimental obtidos pelo autor foi inferior a 0,05%, indicando que a equação proposta apresenta uma boa correlação entre a C_p e a temperatura.

Uma propriedade física importante para a execução deste trabalho, já apresentada na literatura de Shahbaz *et al.* (2012), é a temperatura de fusão do DES ChCl:G. Os autores utilizaram a técnica de DSC e encontraram que para o ChCl:G (1:2) a temperatura de fusão é de 237 K. Isso indica que este solvente é líquido a temperatura ambiente, ampliando a possibilidade de sua utilização em processos industriais

Outros autores que também trouxeram contribuições quanto a caracterização física deste solvente foram Leron; Soriano; e Li (2012). Os autores enfatizaram a necessidade de conhecer as propriedades físicas do DES, avaliando a densidade e o índice de refração do componente puro e diluído em água (com razões molares de água entre 0,1 a 0,9). Os resultados são importantes para trabalhos futuros, pois caracterizações físicas trazem informações sobre a pureza desses DES. Yadav *et al.* (2014) também avaliaram o comportamento da densidade e viscosidade em diferentes concentrações de água para verificar as interações moleculares no líquido. Os resultados deste trabalho mostraram maior força entre as ligações de hidrogênio das moléculas água e glicerina, do que entre as próprias moléculas de água e as próprias moléculas de glicerina.

Por fim, a Tabela 2.3 traz um sumário de alguns artigos envolvendo o ChCl:G nos últimos anos. Muitos trabalhos utilizam esse solvente no processo de extração. No que diz respeito às aplicações, eles estão em diversas áreas diferentes, como processos de extração, absorção e eletroquímica.

Tabela 2.3: Trabalhos recentes envolvendo o DES ChCl:G

| Autor | Ano | Tema |
|----------------------------|------|--|
| PANHWAR <i>et al.</i> | 2018 | Solvente na microextração líquido-líquido com ultrassom para recuperação de íons de cromo em água e alimentos |
| ATHANASIADIS <i>et al.</i> | 2018 | Solvente na extração altamente eficiente de polifenóis antioxidantes da folha de <i>Olea europaea</i> |
| XING <i>et al.</i> | 2018 | Solvente no pré tratamento da palha de arroz para fermentação de butanol |
| PROCENTESE <i>et al.</i> | 2018 | Solvente no pré tratamento de resíduos agroindustriais para a produção de açúcar fermentável |
| SHAFIE <i>et al.</i> | 2018 | Utilização como plastificante na produção de plásticos biológicos de polissacarídeos bioativos <i>Momordica charantia</i> (MCBP) |
| MOTA-MORALES <i>et al.</i> | 2018 | Aplicação na polimerização de radicais livres |
| WENG; TONER | 2018 | Avaliação dos efeitos nano estruturais do DES com diferentes teores de água. |
| KIM; PARK | 2018 | Avaliação das propriedades volumétricas do DES |

| | | |
|--|------|---|
| | | em diferentes soluções. |
| CRUZ; JORDÃO; BRANCO | 2017 | Utilização como eletrólitos alternativos de dispositivos eletrocromicos |
| KOROTKEVICH <i>et al.</i> ZHANG <i>et al.</i> | 2017 | Absorção de SO ₂ |
| YOUSEFI; SHEMIRANI; GHORBANIAN | 2017 | Solvente na extração dispersiva de fase sólida para análise de ultra traços de pesticidas organoclorados. |
| AISSAOUI <i>et al.</i> | 2017 | Estudo das características microestruturais e das propriedades físicas |
| RODRIGUEZ <i>et al.</i> | 2017 | Estudo do equilíbrio líquido-líquido do sistema hexano-benzeno-DES |
| HOSSAIN; SAMANTA | 2017 | Avaliação computacional da rotação e translação dinâmica |
| ABBOTT <i>et al.</i> | 2017 | Estudo da termodinâmica da transferência de massa de moléculas polares de alcanos para DES |

Nenhuma literatura recente apresentou a avaliação do ChCl:G como solvente para a destilação extrativa do etanol. Todavia, o glicerol já foi estudado com este intuito. Os resultados apresentaram algumas limitações dessa tecnologia, principalmente devido à alta viscosidade deste solvente, impossibilitam sua aplicabilidade em larga escala (García-Herreros *et al.*, 2011). Uma vez que o ChCl:G na razão molar 1:2, apresenta viscosidade igual a 472 cP (a 293,15 K) este valor é 68% inferior a viscosidade do glicerol puro 1490 cP a 293,15 K, ele pode ser um solvente mais atrativo que o glicerol para produção do etanol anidro.

2.4 Azeótropo da mistura etanol-água

Para sistemas que possuem um desvio suficientemente grande da Lei de Raoult, os diagramas P-x e P-y podem apresentar pontos de máximo ou mínimo. Ambas as curvas possuirão esses extremos a exatamente mesma composição. Esse fenômeno é denominado azeótropo, cujo termo, oriundo do grego, significa “evaporação sem mudança”. Quanto mais próximas as pressões de saturação dos componentes puros, mais provável deste evento acontecer. A Equação 2.3 representa o ponto de azeotropia, em que a fração molar de cada espécie na fase líquida é a mesma da fase vapor, para uma dada temperatura e pressão

(Koretsky, 2007).

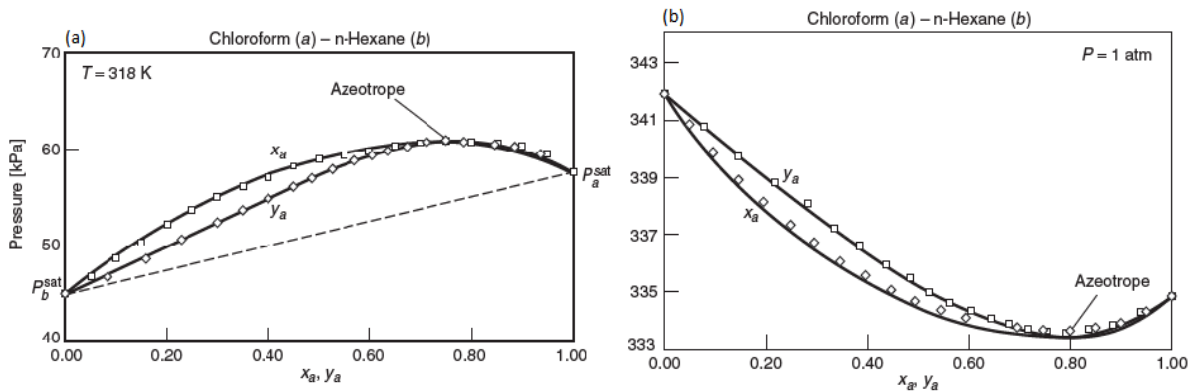
$$x_i = y_i; \text{ para uma dada } T \text{ e } P \quad (2.3)$$

No azeótropo de máxima pressão de vapor, ilustrado na Figura 2.12 (a), é possível verificar que a pressão do sistema é superior ao ponto de saturação do componente mais volátil. Isso ocorre quando as interações intermoleculares entre moléculas similares da fase líquida são muito mais fortes do que as interações entre moléculas não similares. As forças entre as moléculas similares podem ser tão fortes que evitem a miscibilidade completa, formando mais de uma fase líquida distinta ao longo de uma faixa de composição. Esses azeótropos são denominados heterogêneos e de mínimo ponto de ebulição. (Koretsky, 2007; Smith; Ness, Van; Abbott, 2007).

Já a Figura 2.13 (a) apresenta um azeótropo de mínima pressão a uma dada temperatura. Esse desvio negativo da Lei de Raoult ocorre quando as interações intermoleculares entre as moléculas não similares da fase líquida são mais fortes do que entre moléculas similares. Neste caso, a pressão total do sistema diminui a um ponto inferior a pressão de saturação do componente mais pesado.

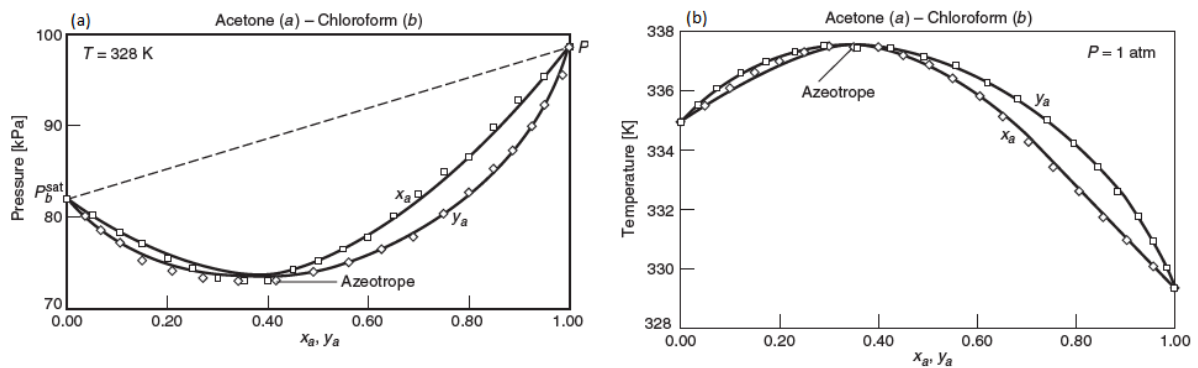
Para fins práticos, é comum apresentar os diagramas de fase na forma T-x-y, visto que os processos de destilação geralmente ocorrem a pressão constante. Em um sistema cujas interações entre as moléculas não similares são mais fracas que as interações entre as moléculas similares, o processo de ebulição ocorre mais facilmente do que das moléculas individuais. Isso provoca um desvio negativo em relação a Lei de Raoult, resultando em um azeótropo de mínima temperatura de ebulição, Figuras 2.12 (a). A situação inversa ocorre em sistemas cujas interações entre moléculas não similares são mais fortes que as interações entre moléculas similares, apresentando um azeótropo de máxima temperatura de ebulição, Figura 2.12 (b).

Figura 2.12: Diagrama de fases para o sistema binário Clorofórmio-n-Hexano contendo um azeótropo de máxima pressão (a) e mínima temperatura (b)



FONTE: Koretsky (2007)

Figura 2.13: Diagrama de fases para o sistema binário Acetona-Clorofórmio contendo um azeótropo de mínima pressão (a) e máxima temperatura (b)



FONTE: Koretsky (2007)

Como a formação do azeótropo ocorre quando as composições dos componentes da fase líquida e vapor são iguais, não é possível separá-los via destilação convencional. Dessa forma, são requeridas formas alternativas para separação. Uma mistura azeotrópica bastante explorada tanto na literatura quanto em processos industriais é o etanol/água.

Existem na literatura mais de 127 referências para os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol/água (Pereiro *et al.*, 2012). Em 1976, Paul apresentou os resultados experimentais isobáricos a 101,3 kPa. Recentemente este mesmo sistema também foi avaliado por Lai; Lin; Tu (2014) e LI *et al.* (2012). No ano de 1978, Pemberton e Mash trouxeram uma extensiva contribuição para dados isotérmicos na faixa de 303,15 K a 363,15 K. Anos depois, em 1985, Kolbe; Gmehling estenderam essa avaliação para a faixa de 363,15 K a 413,15 K. Em trabalhos recentes, Cristino *et al.* (2013) também apresentaram dados isotérmicos, mas para uma faixa de temperatura um pouco mais elevada, de 363 K a 443 K.

Para a pressão atmosférica, 101,3 kPa, a formação de um azeótropo de mínima temperatura ocorre a 351,25 K. Nessas condições a composição molar da fase líquida e vapor é 89,7% de etanol (equivalente a 96,5% em massa) e 10,3% de água, como ilustram as Figuras 2.14 e 2.15, geradas pelo programa *ASPEN PLUS* V8.8, utilizando o modelo NRTL.

Figura 2.14: Diagrama T-x-y de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário etanol(1)/água (101,32 kPa)

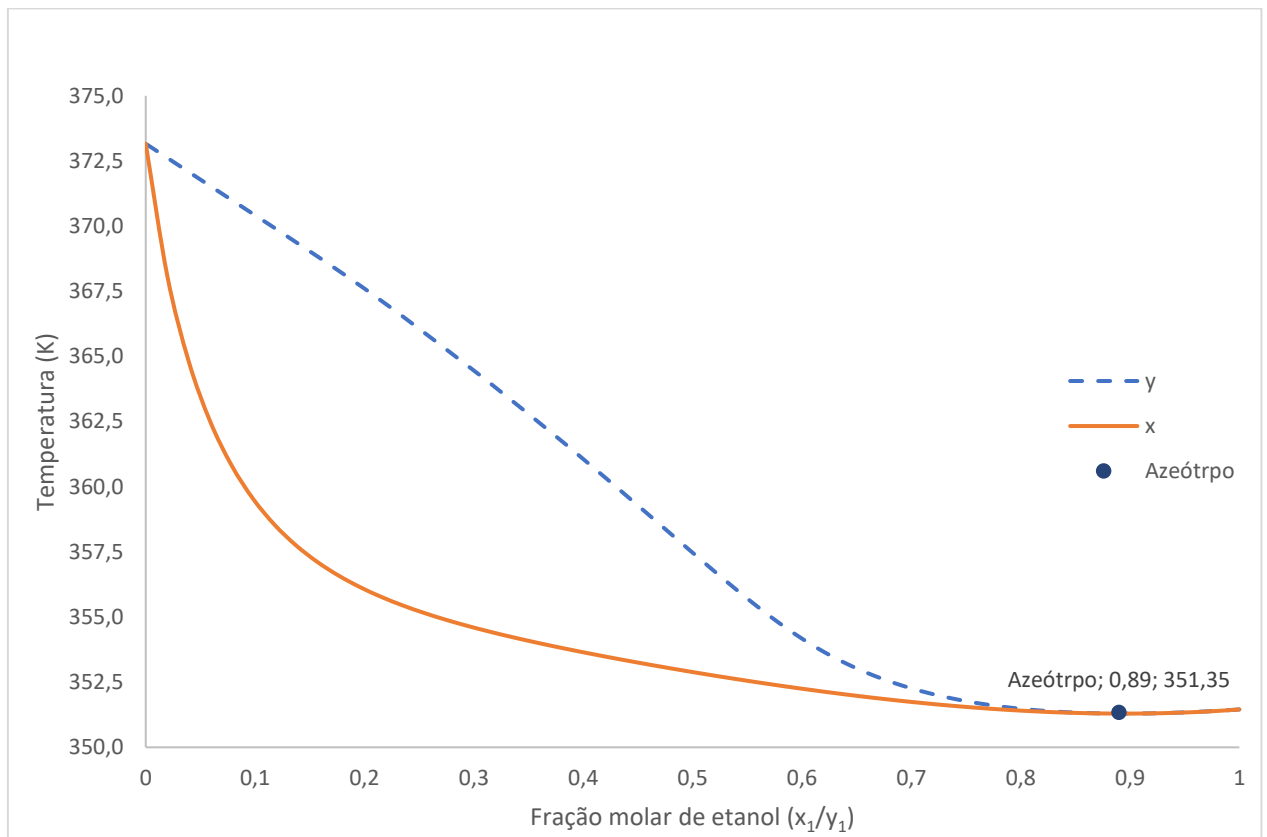
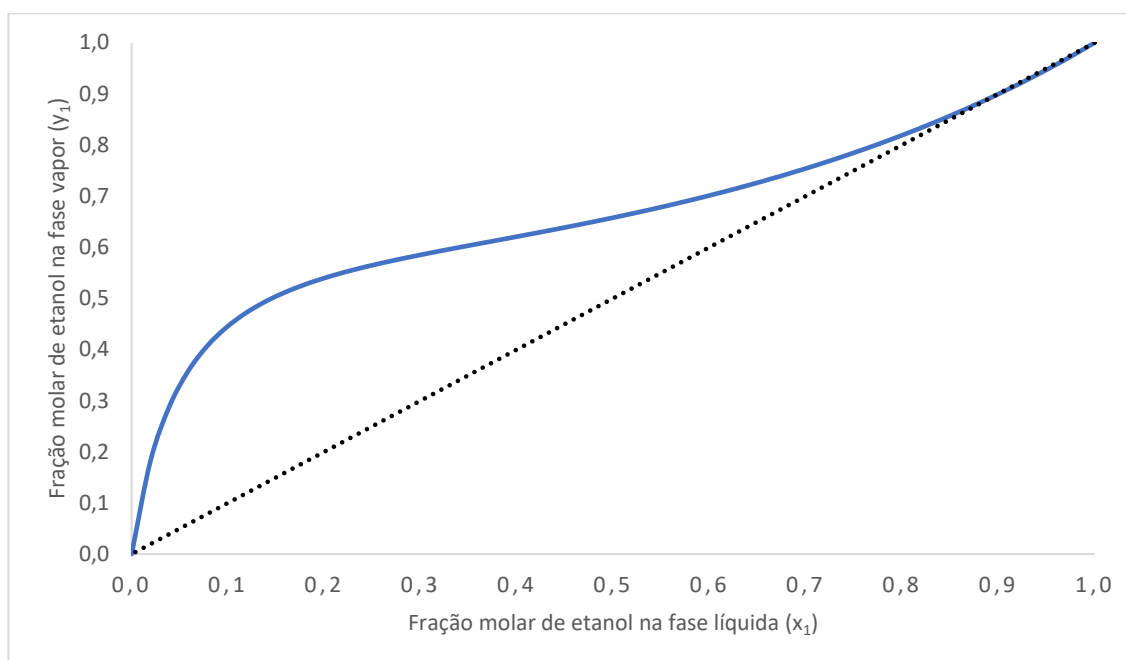


Figura 2.15: Diagrama x-y de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário etanol(1)/água (101,32 kPa)



Para obter produtos de alta pureza, cuja concentração está além do ponto de azeotropia, o processo de destilação convencional deve ser substituído por outras tecnologias. Visando a produção do etanol anidro, existem diversas técnicas de separação já utilizadas industrialmente e completamente desenvolvidas, todavia, pesquisas são constantemente desenvolvidas para aprimorar esses processos. Alguns deles são:

- I. Destilação com variação de pressão (*pressure swing*)
- II. Destilação azeotrópica
- III. Destilação extrativa
- IV. Separação por membranas
- V. Processos de adsorção
- VI. Outros

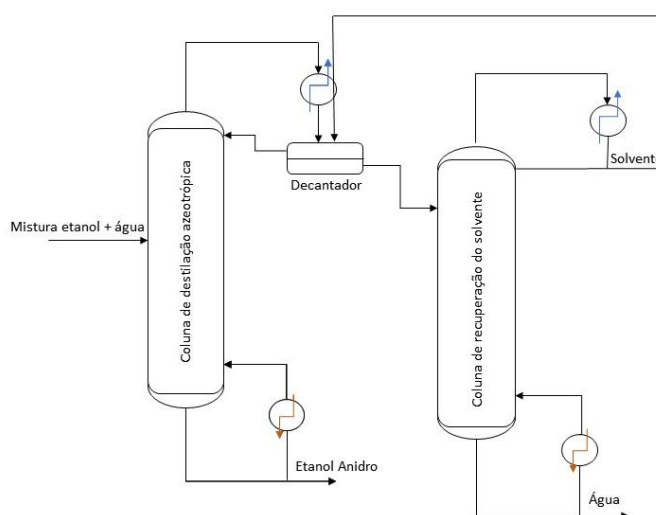
Destilação do tipo *pressure swing*, ou com variação de pressão, baseia-se apenas no fato de que a mudança de pressão pode alterar as volatilidades relativas da mistura líquida. No caso do processo de produção de etanol anidro, à medida que a pressão de operação diminui, a concentração do etanol, componente mais leve, aumenta (Black, 1980). O processo de destilação com variação de pressão convencional consiste na utilização de duas colunas operando com pressões diferentes, uma a baixa pressão e outra a alta pressão. Tal processo requer alta demanda de energia e por isso não é amplamente difundido (Ohmori *et al.*, 2003).

A destilação extrativa baseia-se em adicionar um solvente como agente de

separação que irá alterar o coeficiente de atividade dos componentes da mistura, acarretando também na variação das suas volatilidades relativas (Kumar, Singh e Prasad, 2010b). Ambas são aplicadas industrialmente.

A destilação azeotrópica pode ser definida como o processo de destilação em que quantidades relativamente pequenas de um solvente é capaz de formar um novo azeótropo com um ou mais componentes da mistura, devido a diferença de polaridade (King, Bañares-Alcántara e Manan, 1999). A Figura 2.16 apresenta um diagrama do processo de separação da mistura etanol e água através da destilação azeotrópica heterogênea. Como ilustrado, o etanol, previamente concentrado via destilação convencional, até um ponto próximo a azeotropia, é alimentado a coluna de destilação azeotrópica. O etanol anidro é obtido na parte inferior da coluna, ao passo que na parte superior é obtida uma mistura contendo água, solvente e etanol residual. Essa mistura é enviada a um decantador, no qual ocorre a separação das duas fases líquidas. A fase superior, rica em solvente orgânico, que é o componente mais leve, é recirculada para a coluna azeotrópica, enquanto a fase aquosa é recuperada em uma segunda coluna de destilação. O solvente proveniente da coluna de recuperação é reutilizado durante o processo. Esse tipo de destilação azeotrópica, em que há ocorrência de duas fases líquidas distintas, é denominado destilação azeotrópica heterogênea (Li, Lei e Ding, 2005).

Figura 2.16: Esquema da destilação azeotrópica da mistura etanol/água



Diversos solventes já foram estudados a fim de serem utilizados na destilação azeotrópica para produção de etanol anidro, como mostra a Tabela 2.4. Todavia esse processo apresenta grandes desvantagens como: elevado custo capital, a alta toxicidade e alta volatilidade dos solventes orgânicos e presença de impurezas no produto obtido (Kumar,

Singh e Prasad, 2010b).

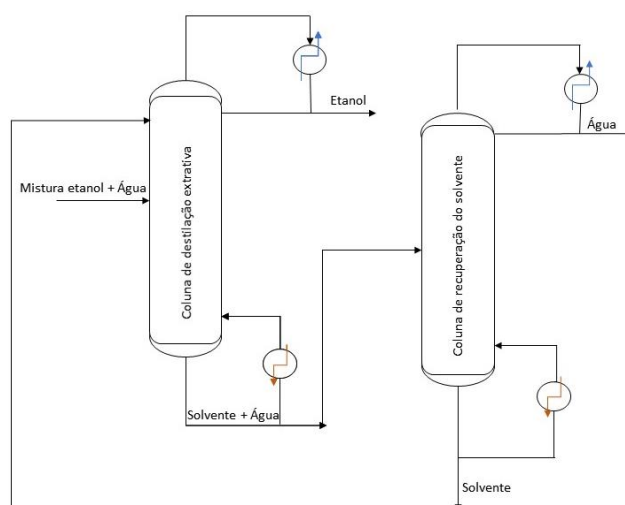
Tabela 2.4: Solventes utilizados na destilação azeotrópica para produção de etanol anidro

| Solvente | Literatura |
|------------|------------------------------|
| Benzeno | (Young, 1902) |
| Metanol | (Castillo e Towler, 1998) |
| Polímeros | (Al-amer, 2000) |
| Isooctano | (Font <i>et al.</i> , 2003) |
| Cicloexano | (Gomis <i>et al.</i> , 2005) |
| n-heptano | (Gomis <i>et al.</i> , 2005) |
| Hexano | (Gomis <i>et al.</i> , 2007) |

O processo de destilação extrativa envolve a utilização de um solvente relativamente pouco volátil, quando comparado aos componentes que serão separados. Esse solvente deve ser carregado continuamente próximo ao topo da coluna de separação, via *make-up*, como ilustra a Figura 2.17, mantendo uma quantidade considerável em todos os pratos da coluna, abaixo da sua alimentação (Gil *et al.*, 2008). Uma das vantagens em se utilizar esse processo é a maior variedade de solventes possíveis para serem utilizados e o menor consumo de energia requerido (Meirelles, 1992). Todavia, o produto obtido pela destilação extrativa é menos puro quando comparado a destilação azeotrópica, visto que o solvente proveniente do fundo da coluna de recuperação contém impurezas que podem afetar o processo de separação (MAHDI *et al.*, 2015).

Diferentes tipos de agentes de separação podem ser utilizados no processo de destilação extrativa, entre eles encontram-se os solventes líquidos, sais dissolvidos, misturas de solventes líquidos, misturas de sais dissolvidos, polímeros hiper-ramificados e líquidos iônicos. Alguns exemplos de solventes líquidos estudados para a destilação extrativa são: etilenoglicol, glicerol, tetraetilenoglicol e butanodiol (Lee; Pahl, 1985; Meirelles, 1992). O etilenoglicol é um dos solventes prioritários utilizado em larga escala, produzindo etanol de alta qualidade, devido ao baixo teor de impurezas. Todavia, a alta razão de solvente líquido requerido, geralmente 5:1 em massa, demanda alto consumo de energia para a recuperação e recirculação do solvente durante o processo (Maciel e Brito, 1995).

Figura 2.17: Diagrama do processo de destilação extrativa



Uma estratégia apresentada na década passada para aprimorar o processo de destilação extrativa é a utilização de líquidos iônicos como solventes. Tal como mencionado no Capítulo 1, os líquidos iônicos apresentam pressão de vapor negligenciável a temperatura ambiente, representando baixos riscos de contaminação durante o processo de destilação e baixas perdas do solvente para a atmosfera (Earle *et al.*, 2006). Outras vantagens em se utilizar esses solventes são listadas a seguir (Earle e Seddon, 2000):

- I. Ausência de impurezas no produto no topo da coluna, porque líquidos iônicos são pouco voláteis.
- II. Viabilidade em se utilizar esses líquidos em uma ampla faixa de temperatura, da temperatura ambiente até acima de 300 °C.
- III. Compatibilidade com uma variedade de materiais, incluindo orgânicos, inorgânicos e poliméricos.
- IV. Fácil recuperação e reutilização.
- V. Alta estabilidade térmica e química nas condições operacionais da destilação extrativa.

Nas últimas décadas foram apresentados diversos estudos utilizando líquidos iônicos (LI) visando a quebra do azeótropo da mistura etanol/água (ZHAO *et al.*, 2006, WANG *et al.*, 2007). Alguns resultados mostraram que LI provocam o efeito *salting out*, aumentando a volatilidade relativa do álcool e até mesmo eliminando o azeótropo (Rodríguez *et al.*, 2015). Todavia, algumas desvantagens ao se utilizar esses solventes no processo industrial consistem na dificuldade de síntese e alto custo requerido destes materiais

(Meindersma e Haan, 2008). Além disso eles apresentam alta viscosidade e são sensíveis a umidade, o que dificulta a implantação dessa técnica (Earle e Seddon, 2000).

Devido a estas desvantagens apresentadas pelos LI os *deep eutectic solvents* (DES) surgiram como uma alternativa promissora para serem usados no processo de destilação extrativa. Apesar de apresentar características físico químicas parecidas com os LI, os DES possuem benefícios como baixo custo de produção, fácil preparação e biodegradabilidade. Sendo assim, estes solventes podem ser uma alternativa para a expansão da produção do etanol anidro via destilação extrativa. Ademais, algumas pesquisas já estão sendo feitas em torno da utilização desses solventes para a quebra do azeótropo etanol/água, e de outras misturas azeotrópicas como mostra a Tabela 2.5.

Com o crescente aumento de trabalhos avaliando os efeitos dos DES nas misturas azeotrópicas, através do estudo do equilíbrio líquido-vapor, o presente estudo avaliou o efeito do ChCl:G na quebra do azeótropo da mistura etanol/água. Através dessa análise foi possível verificar se esse solvente pode ser um viés alternativo para o processo de destilação extrativa. Tal análise foi realizada através do estudo do comportamento termodinâmico das misturas binárias e ternárias contendo o ChCl:G. A partir dos resultados foi possível avaliar a aplicabilidade do ChCl:G no processo de produção de etanol anidro como solvente da destilação extrativa.

Tabela 2.5: Estudos da utilização dos DES na separação de misturas azeotrópicas

| SISTEMA | DES | AUTOR E METODOLOGIA |
|-------------------------|--|--|
| Etanol/água/DES | Cloreto de colina: ureia (1:2) | (Gjineci <i>et al.</i> , 2016b) – Ebulliômetro Fischer VLE-602 |
| | Cloreto de colina:triétilenoglicol (1:3) | (Peng <i>et al.</i> , 2017) – Ebulliômetro de Othmer modificado |
| | Cloreto de colina:ácido láctico (1:2) | (Rodríguez <i>et al.</i> , 2014) – Ebulliômetro Fischer VLE-602 |
| | Cloreto de colina:ácido glicólico (1:3) | |
| | Cloreto de colina:ácido glicólico (1:1) | |
| | Cloreto de colina:ácido málico (1:1) | |
| | Cloreto de colina:ácido láctico (2:1) | |
| Isopropanol/água/DES | Cloreto de colina:triétilenoglicol (1:3) | (Jiang, Xu, <i>et al.</i> , 2019) – Ebulliômetro Rose modificado |
| | Cloreto de colina:ácido láctico (1:2) | (Rodríguez e Kroon, 2015) - Ebulliômetro Fischer VLE- |
| | Cloreto de colina:ácido glicólico (1:3) | 602 |
| Álcool alílico/água/DES | Cloreto de colina:glycerol (1:1) | (Jiang, Diao, <i>et al.</i> , 2019) - Ebulliômetro Rose modificado |
| | Cloreto de colina:ureia (1:2) | |
| 2-propanol/água/DES | Cloreto de colina:etilenoglicol (1:2) | (Zhang <i>et al.</i> , 2018) - Ebulliômetro de quartzo |
| | Cloreto de colina:glicerol (1:2) | (Zhang, L. <i>et al.</i> , 2017) – Ebulliômetro de quartzo |
| Acetonitrila/água/DES | Cloreto de colina:ácido glicólico (1:3) | (Sharma <i>et al.</i> , 2018) – Ebulliômetro de Othmer modificado |

Capítulo 3 - Fundamentos termodinâmicos do equilíbrio líquido-vapor

Neste capítulo será apresentada a fundamentação teórica envolvendo cálculos do equilíbrio de fases líquido e vapor (ELV). Também serão descritos os critérios de consistência termodinâmica para avaliação dados experimentais obtidos.

3.1 Equilíbrio de fases

Neste trabalho foi estudado o equilíbrio termodinâmico, formado pelas fases líquida e vapor. O objetivo da termodinâmica do equilíbrio de fases é descrever quantitativamente a distribuição de cada componente presente nas fases em equilíbrio. Para que seja estabelecido o equilíbrio termodinâmico, o sistema deve estar em equilíbrio térmico, mecânico e químico em toda sua extensão. Isso significa que a temperatura, pressão e potencial químico são uniformes para todo o sistema. Além disso, as propriedades são independentes do tempo. De forma geral, estes critérios de equilíbrio, para um sistema fechado, heterogêneo, contendo π fases e m componentes são representados pelas Equações 3.1 a 3.3:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (3.1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \vdots & \quad \quad \quad \vdots \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Em que T é a temperatura, P a pressão e μ o potencial químico.

É possível caracterizar cada fase presente em um sistema heterogêneo, que se encontra em equilíbrio, através das variáveis temperatura, pressão e potencial químico, devido às relações anteriores. Todavia, essas variáveis não são totalmente independentes, e a equação de Gibbs-Duhem, Equação 3.4, apresenta como elas estão relacionadas.

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.4)$$

De forma imediata não é possível computar um valor absoluto para o potencial químico. Assim, ele deve ser expresso em termos de funções auxiliares, mais próximas da realidade física.

A seguir será apresentado como o potencial químico pode ser escrito em termos de grandezas físicas mensuráveis. Para simplificação da análise, inicialmente o conceito será aplicado para um gás puro e ideal e posteriormente ele será estendido para aplicações reais. Partindo-se da relação apresentada por G. N. Lewis, Equação 3.5, temos:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = v_i \quad (3.5)$$

Mas, da equação dos gases ideais, Equação 3.6, tem-se que:

$$v = \frac{RT}{P} \quad (3.6)$$

Substituindo (3.6) em (3.5) e integrando, pode-se escrever o potencial químico como uma função logarítmica da pressão, Equação 3.7:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (3.7)$$

A equação anterior (3.7), mostra que, para uma temperatura constante, a mudança na quantidade do potencial químico, que antes era “abstrata”, pode ser representada por uma função simples de uma grandeza fisicamente mensurável, a pressão. Como essa equação (3.7) é restrita a gases puros e ideais, Lewis generalizou-a para diferentes aplicações definindo a função f , fugacidade.

A fugacidade pode ser interpretada como a “pressão corrigida” de um componente devido ao seu comportamento não ideal, causado pelas interações moleculares. Para uma mudança isotérmica, de qualquer componente, em qualquer sistema, sólido, líquido ou gasoso, puro ou misturado, ideal ou não, tem-se que o potencial químico pode ser expresso de acordo com a Equação 3.8:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.8)$$

Em que μ_i^0 e f_i^0 são arbitrários, e referem-se a um estado padrão, mas não podem ser escolhidos independentemente, isto é, quando um é escolhido o outro deve ser fixado.

Agora para as suposições de que, o estado padrão das duas fases é o mesmo ou que as ambas as fases estão a mesma temperatura, mas não necessariamente a mesma pressão e composição, temos que a condição de equilíbrio é dada pela Equação 3.9:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (3.9)$$

Isto indica que sob condições de equilíbrio o termo potencial químico, da Equação 3.3 pode ser substituído sem perdas da generalidade, para qualquer espécie, pela fugacidade, Equação 3.9.

3.2 Regra das fases

Em 1875, J. Willard Gibbs, apresentou a regra das fases, Equação 3.10, tornando possível prever quantas variáveis devem ser especificadas para que seja possível fixar os valores das outras variáveis que caracterizam o sistema. Em outras palavras, essa regra

estabelece qual o número mínimo de grandezas termodinâmicas que devem ser determinadas para que o sistema seja perfeitamente caracterizado.

$$F = 2 - \pi + N \quad (3.10)$$

Em que:

π = número de fases

N = número de espécies químicas

F = variância (graus de liberdade)

Um sistema composto por 2 componentes voláteis e miscíveis, formando 2 fases, líquida e vapor, possui 2 graus de liberdade. Ou seja, duas variáveis, dentre T , P , x , y , devem ser especificadas para caracterização do sistema.

3.3 Coeficiente de fugacidade e coeficiente de atividade

Já foi mostrado que a condição de equilíbrio termodinâmico pode ser representada pela igualdade entre as fugacidades. A Equação 3.11, apresenta esta relação para um componente i no equilíbrio líquido-vapor.

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^L(T, P, x_i) \quad (3.11)$$

Agora, para fins práticos, serão definidos o coeficiente de fugacidade e coeficiente de atividade, para simplificação das relações de equilíbrio.

Para uma substância pura, o coeficiente de fugacidade (ϕ_i) é a razão entre a fugacidade e a sua pressão, Equação 3.12a. Em um sistema multicomponente, o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) é um parâmetro adimensional que representa a razão entre a fugacidade de um componente na mistura e a sua pressão parcial, Equação 3.12b.

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (3.12a)$$

$$\hat{\phi}_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (3.12b)$$

Por definição, a atividade (α) de um componente i em solução, sob determinada temperatura, pressão e composição, é a razão entre sua fugacidade nestas condições e no estado padrão. No estado padrão a temperatura e pressão do componente líquido deve ser a mesma do sistema. Esta relação é apresentada na Equação 3.13. A atividade de uma substância indica o quão ativa essa substância é em relação ao seu estado padrão, porque ela fornece a diferença entre o potencial químico da substância no estado de interesse e no estado padrão.

$$\alpha_i(T, P, x) \equiv \frac{f_i(T, P, x)}{f_i^0(T, P^0, x^0)} \quad (3.13)$$

O coeficiente de atividade γ_i é a razão entre a atividade de i e alguma medida conveniente de concentração de i , que normalmente é a fração molar, dado pela Equação 3.14:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (3.14)$$

Aplicando as relações anteriores, tem-se que a condição de equilíbrio líquido-vapor pode ser expressa pela Equação 3.15:

$$\hat{\phi}_i y_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (3.15)$$

Observa-se que as grandezas temperatura, pressão e composições podem ser determinadas experimentalmente. Todavia são necessárias relações funcionais para determinar $\hat{\phi}$, γ_i , f_i^0 , como mostram as expressões das Equações 3.16 a 3.18.

$$\hat{\phi}_i = \phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}) \quad (3.16)$$

$$\gamma_i = \gamma(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \quad (3.17)$$

$$f_i^0 = f(T, P) \quad (3.18)$$

3.4 Cálculo dos coeficientes de fugacidade

O coeficiente de fugacidade pode ser calculado a partir de dados de P , T e v , como mostra a Equação 3.19, deduzida na literatura de Smith *et al.* (1980) e Prausnitz *et al.* (1986). Antes de apresentar essa equação é necessário introduzir o termo fator de compressibilidade (Z) dado pela relação $Z = P\bar{v}/RT$. Agora, pode-se expressar o coeficiente de fugacidade na forma das Equações 3.19 e 3.20:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (3.19)$$

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (3.20)$$

Para determinar o coeficiente de fugacidade, utilizando-se as Equações 3.19 e 3.20, é necessária uma equação de estado válida para o sistema de interesse. Existem várias equações de estado na literatura, mas a maioria são experimentais e baseadas em hipóteses arbitrárias que não tem validade geral, limitando sua aplicação para misturas.

A equação Virial é uma equação de estado para gases amplamente utilizada. Sua grande vantagem reside no fato dela não ser baseada em hipóteses arbitrárias, apresentando fundamento teórico e significado físico para os seus parâmetros. Para pressões não muito elevadas, esta equação pode ser apresentada na sua forma mais simples, truncada após o segundo termo, como sendo a Equação 3.21:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (3.21)$$

Em que B é denominado o segundo coeficiente de virial.

Agora, substituindo a Equação 3.21 na Equação 3.20 e posteriormente na Equação 3.19, obtém-se uma expressão para o coeficiente de fugacidade em função do segundo coeficiente de virial, Equação 3.22:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (3.22)$$

E, para um sistema binário, os coeficientes de fugacidade dos componentes 1 e 2, podem ser calculados utilizando a equação anterior (3.22), tal como as Equações 3.23 e 3.24.

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (3.23)$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (3.24)$$

Em que:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (3.25)$$

3.4.1 Cálculo dos coeficientes viriais

O coeficiente virial (B), quando estendido para misturas, é calculado pela Equação 3.26, sem a necessidade de hipóteses arbitrárias. Ele estabelece uma relação entre a composição do sistema gasoso (y) e as interações bimoleculares (B_{ij}) entre os componentes da mistura. O coeficiente B_{ij} é denominado segundo coeficiente virial cruzado e é função apenas da temperatura, tal como os coeficientes dos componentes puros (B_{ii} e B_{jj}).

$$B = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j B_{ij} \quad (3.26)$$

A correlação utilizada para o cálculo dos coeficientes virial é apresentada por Tsonopoulos (1974), de acordo com a Equação 3.27.

$$\frac{BP_C}{RT_C} = f^{(0)}(T_R) + \omega f^{(1)}(T_R) + f^{(2)}(T_R) \quad (3.27)$$

Em que, R é a constante universal dos gases, P_C é a pressão crítica, T_C é a temperatura crítica, e T_R é a temperatura reduzida, tal que, $T_R = T/T_C$.

O parâmetro ω que aparece na equação anterior, é ao fator acêntrico e já possui

seus valores tabulados na literatura (Smith; Van Ness; Abbott, 1980; Prausnitz; Lichtenthaler; De Azevedo, 1986).

Os termos $f^{(0)}(T_R)$, $f^{(1)}(T_R)$ e $f^{(2)}(T_R)$ podem ser calculados pelas Equações 3.28-3.30, respectivamente:

$$f^{(0)}(T_R) = 0,1445 - 0,330/T_R - 0,1385/T_R^2 - 0,0121/T_R^3 - 0,000607/T_R^8 \quad (3.28)$$

$$f^{(1)}(T_R) = 0,0637 + 0,331/T_R^2 - 0,423/T_R^3 - 0,008/T_R^8 \quad (3.29)$$

$$f^{(2)}(T_R) = a/T_R^6 - b/T_R^8 \quad (3.30)$$

O termo $f^{(2)}(T_R)$, Equação 3.27, deve ser adicionado ao cálculo do segundo coeficiente virial apenas para o caso de componentes polares. Além disso, o segundo termo da Equação 3.30, (b/T_R^8) , só deve ser utilizado para compostos polares com ligações de hidrogênio, por exemplo, água, álcoois e fenóis. Ambas as constantes a e b assumem valores positivos e podem ser encontrados na literatura.

O segundo coeficiente virial cruzado (B_{ij}) possui a mesma dependência da temperatura que os parâmetros B_{ii} e B_{jj} . Todavia os parâmetros utilizados nas Equações 3.27 e 3.30 são T_{cij} , P_{cij} , ω_{ij} , a_{ij} , b_{ij} . A regra de misturas permite o cálculo desses parâmetros de acordo com as Equações 3.31-3.35.

$$T_{cij} = (T_{ci}T_{cj})^{1/2}(1 - k_{ij}) \quad (3.31)$$

$$P_{cij} = \frac{4T_{cij} \left(\frac{P_{ci}v_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj}v_{cj}}{T_{cj}} \right)}{\left(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3} \right)^3} \quad (3.32)$$

$$\omega_{ij} = 0,5(\omega_i + \omega_j) \quad (3.33)$$

$$a_{ij} = 0,5(a_i + a_j) \quad (3.34)$$

$$b_{ij} = 0,5(b_i + b_j) \quad (3.35)$$

O termo k_{ij} , presente na Equação 3.31, é uma constante característica para cada binário. Existem várias contribuições literárias onde é possível encontrar essas constantes (Tsonopoulos, 1974). Para o sistema álcool e água o valor de $k_{ij} = 0,10$.

3.5 Cálculo dos coeficientes de atividade

Como já exposto anteriormente, no item 3.3, o coeficiente de atividade para um componente em solução, representa a razão entre a fugacidade real e a fugacidade na solução ideal, que pode ser expresso pela Equação 3.36.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} \quad (3.36)$$

A fugacidade de um componente i em solução ideal é, em geral, definida pela Equação 3.37.

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (3.37)$$

Em que a fugacidade do componente i no estado padrão (f_i^0) do componente líquido depende de condições específicas de pressão e temperatura, que são as mesmas que a da mistura. Assumindo como estado padrão o estado real contendo apenas i puro, $f_i^0 = f_i$, verifica-se pela regra de Lewis-Randall, que a fugacidade no estado padrão é a fugacidade do componente puro no seu estado real de existência, Equação 3.38. Vale ressaltar que esta consideração tem validade apenas no limite em que x_i se aproxima da unidade (Smith, Ness, Van e Abbott, 1980).

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = f_i \quad (3.38)$$

Para um líquido puro, a fugacidade (f_i) pode ser calculada pela Equação 3.39 (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001).

$$f_i = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \quad (3.39)$$

Em que, P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i ; ϕ_i^{sat} é a fugacidade na saturação; e o termo integral é o fator de Poynting.

A fugacidade de saturação é a correção do distanciamento do estado ideal para o estado de vapor saturado. Já o termo fator de Poynting, corrige a compressão do líquido para pressões maiores que a de saturação. Quando a temperatura e pressão do líquido estão abaixo da temperatura crítica, o líquido é praticamente incompressível. Dessa forma, o volume do líquido não precisa ser considerado uma função da temperatura e pressão, então a Equação 3.39 torna-se a Equação 3.40.

$$f_i = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \frac{v_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (3.40)$$

Considerando que existe somente uma espécie química, os termos $\ln \phi_i^{sat}$ podem ser calculados pelas Equações 3.33 e 3.34. Além disso, como não há mistura o termo δ_{12} é igual a 0. Dessa forma, ϕ_1^{sat} e ϕ_2^{sat} são calculados de acordo com as Equações 3.41 e 3.42.

$$\ln \phi_1^{sat} = \frac{P_1^{sat} B_{11}}{RT} \quad (3.41)$$

$$\ln \phi_2^{sat} = \frac{P_2^{sat} B_{22}}{RT} \quad (3.42)$$

Quando as composições das fases são determinadas experimentalmente é possível calcular o coeficiente de atividade, aplicando o logaritmo na Equação 3.15, e substituindo a Equação 3.40, tem-se a Equação 3.43:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} + \ln \phi_i - \ln \phi_i^{sat} - \frac{v_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (3.43)$$

Então, substituindo as Equações 3.41, 3.42, 3.23, 3.24 em 3.43, obtém-se as Equações 3.44 e 3.45, para estimar os coeficientes de atividade de um sistema binário formado por dois solventes.

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_1^S} + \frac{(B_{11} + V_1^l)(P - P_1^S)}{RT} + \frac{P y_2^2 \delta_{12}}{RT} \quad (3.44)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^S} + \frac{(B_{22} + V_2^l)(P - P_2^S)}{RT} + \frac{P y_1^2 \delta_{12}}{RT} \quad (3.45)$$

3.6 Modelos para determinar os coeficientes de atividade

O cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida pode ser realizado empregando modelos derivados de expressões dadas pela energia livre de Gibbs em excesso, relacionada com a composição e temperatura, Equação 3.46.

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (3.46)$$

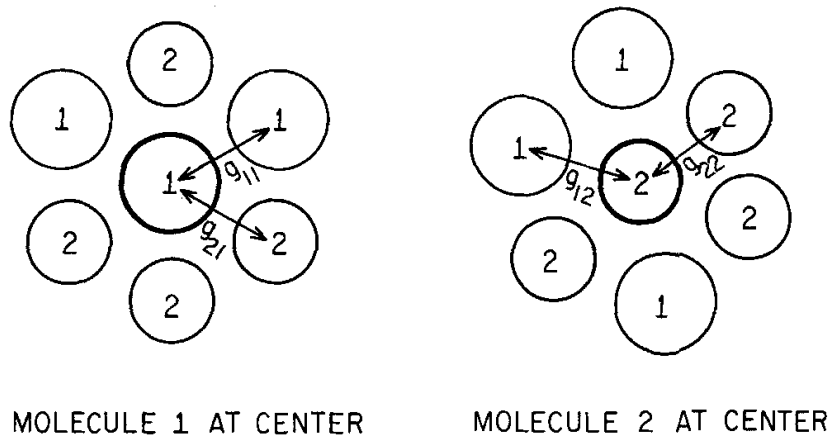
Na literatura, diversos modelos foram propostos para relacionar os coeficientes de atividade a partir da energia de Gibbs em excesso (G^E). A baixas e médias pressões pode-se desprezar a dependência da energia de Gibbs em relação da pressão, pois seu efeito é

suficientemente pequeno (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001). Nestes modelos a energia de interação entre as moléculas é expressa na forma de parâmetros de interações binárias. Nesse trabalho será dado ênfase ao modelo *nonrandom, two-liquid* (NRTL), aplicável a sistemas miscíveis e parcialmente miscíveis, e ao modelo *universal quasi-chemical* (UNIQUAC).

3.6.1 O modelo NRTL e suas equações

Em 1968, Renon e Prausnitz apresentaram o modelo NRTL. Eles utilizaram a teoria de Scott para misturas binárias, que considera as frações molares x_{ij} e x_{ji} das moléculas que circundam imediatamente a molécula x_i central, com ilustra a Figura 3.1.

Figura 3.1: Representação de dois tipos de célula para mistura binária de acordo com a teoria "two-liquid" de Scott



FONTE: Renon e Prausnitz (1968)

Além disso, os autores também utilizaram na formulação do modelo NRTL uma hipótese similar a teoria *quasichemical* de Guggenheim, acrescentando o termo α_{12} como uma constante relacionada a não aleatoriedade da mistura, sendo ela empírica e independente da temperatura. O valor de α_{12} varia de 0,2 a 0,47, dependendo apenas da natureza do sistema, como mostra a Tabela 3.1. Uma escolha arbitrária e tipicamente utilizada é considerar α_{12} igual a 0,3 (Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977).

Tabela 3.1: Valores de α_{12} para diferentes sistemas em equilíbrio líquido-vapor

| Tipo | Sistema | Exemplo | α_{12} |
|------|--|--|---------------|
| Ia | Mistura de substâncias não polares | Hidrocarbonetos e CCl ₄ ; (Excluí fluorocarbonetos e parafinas). | 0,3 |
| Ib | Misturas de líquidos não associados polares e não polares | n-heptano e metiletilcetona; Benzeno e acetona; CCl ₄ e nitroetano. | 0,3 |
| Ic | Misturas de líquidos polares com energia de Gibbs de excesso negativa ou positiva, porém baixa | Acetona e clorofórmio; Clorofórmio e dioxano; Acetona e metilacetato; Etanol e água | 0,3 |
| II | Hidrocarbonetos saturados com líquidos polares não associados | n-hexano e acetona; Isooctano e nitroetano | 0,2 |
| III | Mistura de hidrocarbonetos saturados e perfluorocarbonetos | n-hexano e perfluor-nhexano | 0,4 |
| IV | Substâncias fortemente associadas | Álcool e hidrocarboneto; Álcool e CCl ₄ | 0,47 |
| V | Substâncias polares com CCl ₄ | Acetonitrila e CCl ₄ Nitrometano e CCl ₄ | 0,47 |
| VI | Substância polar não associada e água | Acetona e água; Dioxano e água | 0,3 |
| VII | Substância polar associada e água | Piridina e água; Butilglicol e água | 0,47 |

FONTE: Renon e Prausnitz (1968)

Outra modificação na teoria de Guggenheim, foi substituir o termo da energia potencial resultante da interação entre as moléculas, pela energia de Gibbs g_{ij} . Dessa forma, através do desenvolvimento matemático detalhado no artigo de Renon e Prausnitz (1968), os autores chegaram a equação NRTL para a energia de Gibbs de excesso, Equação 3.47:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (3.47)$$

Em que, τ_{12} e τ_{21} são dados pelas Equações 3.48 e 3.49, respectivamente.

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT} \quad (2.48)$$

$$\tau_{12} = \frac{(g_{21} - g_{11})}{RT} \quad (2.49)$$

E, G_{21} e G_{12} são simplificações dadas pelas Equações 3.50 e 3.51, respectivamente:

$$G_{12} = \exp(-2\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (3.50)$$

$$G_{21} = \exp(-2\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (3.51)$$

E, neste caso, $g_{12} = g_{21}$

A partir da diferenciação da Equação 3.47, é possível determinar expressões para o cálculo dos coeficientes de atividade γ_i de uma mistura binária, Equações 3.52 e 3.53.

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{[x_1 + x_2G_{21}]^2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{[x_2 + x_1G_{12}]^2} \right) \quad (3.52)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \left(\frac{\tau_{12}G_{12}}{[x_2 + x_1G_{12}]^2} + \frac{\tau_{21}G_{21}}{[x_1 + x_2G_{21}]^2} \right) \quad (3.53)$$

Para sistemas moderadamente não ideais, o modelo NRTL não oferece muitas vantagens em relação aos modelos mais simples de van Laar e Margules. Todavia, para sistemas fortemente não ideais e misturas parcialmente miscíveis, as equações NRTL geralmente apresentam uma boa predição tanto para os dados de líquido-vapor, quanto para equilíbrio líquido-líquido, podendo também ser generalizado para sistemas de multicomponentes.

3.6.2 O modelo UNIQUAC e suas equações

Em 1975, Abrams e Prausnitz, desenvolveram um modelo para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida denominado *universal quasi-chemical* (UNIQUAC), utilizando a mecânica estatística partindo da teoria *quasichemical* de Guggenheim, estendendo sua abordagem para moléculas de diferentes formas e tamanhos. O modelo UNIQUAC possui dois parâmetros ajustáveis por binário e é aplicável para misturas líquidas de multicomponentes apolar ou polar (incluindo os que possuem ligações de hidrogênio). Segundo a Equação 3.54, apresentada pelos autores, a energia de Gibbs de excesso consiste em dois termos, a parte *combinatorial*, com intuito de descrever as contribuições entrópicas dominantes, e a parte *residual*, oriunda principalmente das forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de misturas.

$$g^E = g_{combinatorial}^E + g_{residual}^E \quad (3.54)$$

Os termos combinatorial e residual são determinados pelas Equações 3.55 e 3.56, respectivamente.

$$\frac{g_{combinatorial}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) \quad (3.55)$$

$$\frac{g_{residual}^E}{RT} = -x_1 q_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - x_2 q_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}] \quad (3.56)$$

Em que:

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (3.57)$$

$$\theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (3.58)$$

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (3.59)$$

$$\Phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (3.60)$$

Os termos q_i e r_i , das Equações 3.57 a 3.60 são parâmetros estruturais, relativos à área e ao volume da molécula, respectivamente. A Tabela 3.2 apresenta alguns valores desses parâmetros para uma série de moléculas. Eles foram calculados nos trabalhos de Anderson e Prausnitz (1978) e Abrams e Prausnitz (1975) através das relações expressas nas Equações 3.61 e 3.62.

$$r_i = \frac{V_w}{V^*} \quad (3.61)$$

$$q_i = \frac{A_w}{A^*} \quad (3.62)$$

Em que:

V_w é o volume de van der Walls, quantidade relacionada ao volume (ou tamanho) da molécula;

A_w é a área de van der Walls, quantidade relativa a área superficial (forma) da molécula;

V^* e A^* são fatores de redução arbitrários que estão associados ao volume e a área de uma determinada família de componentes.

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais q e r para diversas substâncias puras

| Substância | r | q |
|---------------------------------------|-------|------|
| Tetracloroeto de carbono ¹ | 3,33 | 2,82 |
| Ácido fórmico ¹ | 1,54 | 1,48 |
| Metanol ¹ | 1,43 | 1,43 |
| Acetonitrila ¹ | 1,87 | 1,72 |
| Ácido acético ¹ | 1,90 | 1,80 |
| Nitroetano ¹ | 2,68 | 2,41 |
| Etanol ¹ | 2,11 | 1,97 |
| Acetato de etila ¹ | 3,48 | 3,12 |
| Metiletilcetona ¹ | 3,25 | 2,88 |
| Demitilamina ¹ | 3,68 | 3,17 |
| Benzeno ¹ | 3,19 | 2,40 |
| Metilciclopentano ¹ | 3,97 | 3,01 |
| Metilisobutilcetona ¹ | 4,60 | 4,03 |
| n-Hexano ¹ | 4,50 | 3,86 |
| Tolueno ¹ | 3,92 | 2,97 |
| n-Heptano ¹ | 5,17 | 4,40 |
| n-Octano ¹ | 5,85 | 4,94 |
| Dióxido de carbono ² | 1,30 | 1,12 |
| Acetaldeído ² | 1,90 | 1,80 |
| Etano ² | 1,80 | 1,70 |
| Dimetilamina ² | 2,33 | 2,09 |
| Metilacetato ² | 2,80 | 2,58 |
| Furfural ² | 2,80 | 2,58 |
| Anilina ² | 3,72 | 2,83 |
| Trietilamina ² | 5,01 | 4,26 |
| n-Decano ² | 7,20 | 6,02 |
| n-Hexadecano ² | 11,24 | 9,26 |
| Acetona ² | 2,57 | 2,34 |
| Clorofórmio ² | 2,87 | 2,41 |

FONTE: ¹Anderson e Prausnitz (1978); ²Abrams e Prausnitz (1975)

Para determinar V_w e A_w pode ser usado o método de Bondi (Bondi, 1968) considerando as distâncias e ângulos de ligações e o raio de van der Waals (r_w), sendo esta uma metodologia puramente geométrica. Uma outra abordagem para o cálculo dos parâmetros r_i e q_i foi apresentada no trabalho de Vera *et al.* (1977) em que são introduzidas correlação utilizando o volume molar. Uma vez que o volume de van der Waals é diretamente proporcional ao volume molar, a 20 °C, foram apresentadas relações simplificadas, Equações 3.62 e 3.63, para o cálculo de r_i e q_i (Hofman e Nagata, 1986).

$$r_i = 0,029281v_i \quad (3.63)$$

$$q_i = (z - 2)r_i/z + 2(1 - l_i)/z \quad (3.64)$$

Em que:

v_i é o volume molar do componente puro a 20 °C ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);

Z é o número de coordenação, assumido como 10;

l_i é o fator de bulk, sendo $l_i = 0$ para cadeias abertas, ramificadas ou não.

Para cada mistura binária, existem então 2 parâmetros ajustáveis na Equação 3.56, τ_{12} e τ_{21} . Esses parâmetros também podem ser escritos em termos de energias características, conforme as Equações 3.65 e 3.66.

$$\tau_{12} = \exp \left\{ - \left[\frac{u_{21} - u_{11}}{RT} \right] \right\} = \exp \left\{ - \left[\frac{\Delta u_{12}}{RT} \right] \right\} = \exp \left\{ - \left[\frac{a_{12}}{T} \right] \right\} \quad (3.65)$$

$$\tau_{21} = \exp \left\{ - \left[\frac{u_{12} - u_{22}}{RT} \right] \right\} = \exp \left\{ - \left[\frac{\Delta u_{21}}{RT} \right] \right\} = \exp \left\{ - \left[\frac{a_{21}}{T} \right] \right\} \quad (3.66)$$

Para obter a expressão para o cálculo dos coeficientes de atividade, basta derivar a Equação 3.54, agrupada às Equações 3.55 e 3.56. Fazendo este procedimento matemático, os coeficientes de atividade para uma mistura binária são dados pelas Equações 3.67 e 3.68.

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} \left(q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} \right) + \Phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (3.67)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) + \Phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (3.68)$$

E os termos l_1 e l_2 são dados pelas Equações 3.69 e 3.70, respectivamente.

$$l_1 = \left(\frac{z}{2} \right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (3.69)$$

$$l_2 = \left(\frac{z}{2} \right) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (3.70)$$

As vantagens em se utilizar o modelo UNIQUAC residem no fato dele ser relativamente simples, pois possui apenas 2 parâmetros ajustáveis, e sua ampla aplicabilidade, sendo satisfatório para prever diversos sistemas químicos. Tal modelo é aplicável para uma ampla variedade de misturas líquidas, não eletrolíticas, contendo fluídos polares ou não polares, como hidrocarbonetos, álcoois, nitrilas, cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos, e água, incluindo misturas parcialmente miscíveis

3.7 Cálculo das pressões de saturação

A Equação de Antoine, apresentada na Equação 3.71, é um modelo amplamente utilizado para o cálculo das pressões de vapor.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{C + T} \quad (3.71)$$

As constantes A, B e C devem ser determinadas experimentalmente. Uma das desvantagens de se utilizar a Equação de Antoine é que ela se aplica a uma faixa restrita de temperatura. Todavia sua simplicidade e a grande quantidade de constantes já determinadas na literatura, são vantagens que a tornam amplamente utilizada (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001).

3.8 Cálculo dos volumes líquidos molares

Outro parâmetro necessário para utilização das equações deduzidas anteriormente é o volume molar v_i^l do componente i líquido, que pode ser calculado pela equação de Rackett-Spencer-Danner, Equação 3.72.

$$v_i^l = \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA} [1 + (1 - T_R)^{2/7}] \quad (3.72)$$

Em que Z_{RA} é uma constante única para cada substância e pode ser encontrado na literatura (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001).

3.9 Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário contendo DES

No presente trabalho, apesar do DES ser formado por uma mistura de dois componentes, ele foi tratado como um pseudo-puro componente cuja massa molar é calculada a partir da massa molar dos constituintes do DES e suas razões molares (Zubeir *et al.*, 2016). Um sistema composto por dois componentes voláteis (etanol e água) e um solvente não volátil (DES), em equilíbrio de fases líquido-vapor, apresenta duas fases ($\pi = 2$) e três componentes

($N = 3$). Pela regra das fases, Equação 3.10, o sistema possui $F = 3$, ou seja, 3 graus de liberdade.

Dessa forma, para determinar completamente o estado do sistema é necessário fixar 3 variáveis. Como a fase líquida apresenta 3 componentes, é possível determinar duas variáveis do tipo fração molar, já que o terceiro componente é função das outras duas. Para a fase vapor é necessário determinar apenas um único componente, já que nela estão presentes apenas dois componentes. As duas variáveis restantes são a pressão e a temperatura. Dessa forma, tem-se o seguinte conjunto de variáveis: $\{x_1, x_2, y_1, T, P\}$.

De acordo com a regra das fases, fixando-se 3 variáveis, as outras 2 serão automaticamente determinadas. Uma alternativa que será utilizada no presente trabalho, também utilizada para sistemas salinos, é fixar uma variável a mais, sendo neste caso a composição do solvente na solução (Zemp, 1989).

Para este tipo de sistema, as condições de equilíbrio são as mesmas apresentadas anteriormente: temperatura, pressão e potenciais químicos devem ser iguais nas duas fases para todos os componentes. Como a concentração do solvente não volátil na fase vapor é desprezível, a igualdade dos potenciais químicos para essa espécie não é considerada.

A descrição do potencial químico para a fase líquida contendo o solvente não volátil deve ser abordada de uma forma alternativa. Como o solvente não volátil interage de forma diferente com os outros componentes da mistura, haverá uma mudança na volatilidade de cada um. No trabalho de Zhao *et al.* (2006) foi estudado o equilíbrio líquido-vapor de uma solução contendo etanol, água e líquido iônico, que é um solvente não volátil. Os resultados mostram que houve um aumento da volatilidade relativa do etanol na região rica em etanol, enquanto uma tendência oposta foi obtida na região rica em água. Esse comportamento é justificado devido às diferentes atrações entre os íons e as moléculas dos solventes. Mais especificamente, os íons apresentaram uma atração mais forte com a água do que com o etanol, devido a diferença de polaridade e uma maior tendência a solvatação.

A abordagem utilizada para o cálculo do coeficiente de atividades dos componentes na solução será utilizando as composições da fase líquida em base livre de DES, Equação 3.73:

$$x'_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (3.73)$$

Em que:

x_1, x_2 são as frações molares estequiométricas dos componentes no sistema ternário;

x'_1 é a fração molar do componente i em base livre de DES.

Ao se utilizar x'_1 para o cálculo dos coeficientes de atividade com as Equações 3.44 e 3.45, deve-se dispor da abordagem de pseudo-coeficientes. A abordagem dos pseudo-coeficientes de atividade possibilita o uso de equações empíricas para a correlação dos dados de equilíbrio líquido-vapor, como por exemplo a equação de Wilson e Margules. Ao se utilizar o ChCl:G em soluções contendo mais de 95% de água, em fração molar, há ocorrência da dissociação dos componentes individuais (Dai *et al.*, 2015). O emprego dos pseudo-coeficientes não considera tal fenômeno, todavia, no presente trabalho não será feita outra discussão acerca de outros métodos de correlação e predição de dados de equilíbrio líquido-vapor para frações molares de DES contendo mais de 95% de água.

Para verificar o comportamento de um sistema binário com adição de um solvente não volátil pode-se aferir a variação da volatilidade relativa (α_{12}) dos componentes. Em um sistema binário, a volatilidade relativa é definida como a relação da volatilidade do componente mais volátil com a volatilidade do outro componente. Considerando o componente 1 como o mais volátil, tem-se, Equação 3.74:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1x_2}{y_2x_1} \quad (3.74)$$

Na presença do solvente não volátil, a volatilidade relativa pode ser calculada através da seguinte Equação 3.75:

$$\alpha'_{12} = \frac{y_1/x'_1}{y_2/x'_2} = \frac{y_1x'_2}{y_2x'_1} \quad (3.75)$$

Em que x_i' é a fração molar do componente i na fase líquida em base livre de DES.

3.10 Testes de Consistência Termodinâmica

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para um sistema binário são geralmente apresentados como a composição da fase líquida em função da temperatura, mantendo-se a pressão constante, ou em função da pressão, para a temperatura constante. Segundo a regra das fases essas informações são suficientes para caracterizar completamente o sistema e utilizando-se ferramentas da termodinâmica clássica, a composição da fase vapor pode ser calculada.

Se os dados experimentais consistem na pressão, temperatura e composição de ambas as fases, o valor experimental extra pode ser usado para testar a consistência termodinâmica dos resultados obtidos. Existem diferentes testes de consistência na literatura, como mostram as contribuições bibliográficas de Redlich; Kister (1948), Liebermann; Fried

(1972), Dohnal; Fenclova (1985), Wisniak, (1994), Van Ness (1995), Eubank; Lamonte; Alvarado, (2000), Wisniak; Ortega; Fernández (2017) e outros.

Em geral, a maioria dos testes de consistência se baseia em calcular a composição da fase vapor a partir dos dados experimentais P-x ou T-x obtidos e então é feita uma comparação entre os valores obtidos (y_{exp}) e os valores calculados (y_{calc}). Para que haja consistência termodinâmica entre os dados, o desvio médio absoluto entre y_{exp} e y_{calc} deve ser pequeno, normalmente inferior a 0,01. A escolha de 0,01 é arbitrária, mas normalmente corresponde a um valor razoável para a soma dos erros nas medidas das frações molares das fases líquida e vapor.

A seguir será apresentado o teste de Van Ness-Fredenslund (Fredenslund, Gmehling e Rasmussen, 1977) que pode ser utilizado tanto para dados isobáricos quanto para dados isotérmicos.

Partindo da relação fundamental da termodinâmica, tem-se que a energia livre de Gibbs total depende da temperatura, pressão e número de mols de cada componente, como mostra a Equação 3.76:

$$\partial(n_T G) = n_T v dP - n_T S dT + \sum (\bar{G}_i dn_i) \quad (3.76)$$

Em que:

G é a energia livre de Gibbs molar;

n_i é o número de mols do componente i ;

v é o volume molar;

S é a entropia molar;

\bar{G}_i é a energia livre de Gibbs parcial molar do componente i ;

n_T é o número de mols total e é dado por $n_T = \sum n_i$;

Por definição, \bar{G}_i é dado pela Equação 3.77:

$$\bar{G}_i = RT \ln \gamma_i \quad (3.77)$$

Aplicando a Equação 3.68 a um sistema bifásico em equilíbrio, a Equação de Gibbs-Duhem, não isobárica e não isotérmica, resulta na Equação 3.78:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dP + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (3.78)$$

Onde V^E e H^E são volume e entalpia de excesso, respectivamente.

A Equação de Gibbs Duhem, Equação 3.78, pode ser aplicada para dados isotérmicos ou dados isobáricos de um sistema binário em equilíbrio líquido-vapor. Nos itens a seguir será apresentada a aplicação desta equação e o procedimento para avaliar a consistência termodinâmica em ambos os casos, segundo Fredenslund; Gmehling; Rasmussen

(1977). Em ambos as situações, as soluções envolvem cálculos iterativos que foram desenvolvidos utilizando-se os polinômios de Legendre. Uma alternativa, que torna o procedimento matemático mais simples, é utilizando o programa *THERTEST* elaborado na linguagem *FORTTRAN77*. O algoritmo para a programação, bem como as sub-rotinas necessárias estão disponíveis na literatura de Fredenslund; Gmehling; Rasmussen (1977). Também pode-se realizar esses testes de consistência utilizando programa *Aspen Plus*, através da ferramenta *Properties User Interface* do simulador, cujo procedimento é descrito em Sandler (2011). Outra ferramenta computacional para o cálculo do ELV é o programa *DDBSP* (Dortmund Data Bank Software Package).

3.10.1 Teste de consistência termodinâmica para dados isotérmicos

Para dados isotérmicos, a baixas pressões é possível negligenciar o termo $\frac{V^E}{RT} dP$ da Equação 3.78. Além disso, para dados coletados isotermicamente o termo $\frac{H^E}{RT^2} dT$ também é 0. Dessa forma, a expressão se reduz a forma da Equação 3.79:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.79)$$

Para um sistema binário em equilíbrio, a pressão total P, é dada pela Equação 3.80:

$$P = \sum_{i=1,2}^i y_i P \hat{\phi}_i = \sum_{i=1,2}^i x_i \gamma_i f_i^0 \quad (3.80)$$

Aplicando ambas as equações (2.77) e (2.78) para um sistema binário, obtém-se as Equações 3.81 e 3.82:

$$P = x_1 P_1^S \frac{\phi_1^S}{\phi_1} \exp \left(g + x_2 g' + \frac{v_1 (P - P_1^S)}{RT} \right) + x_2 P_2^S \frac{\phi_2^S}{\phi_2} \exp \left(g + x_1 g' + \frac{v_2 (P - P_2^S)}{RT} \right) \quad (3.81)$$

Em que o subscrito *s* significa “ao longo da linha de saturação” e as simplificações *g* e *g'* são:

$$\begin{aligned} g &= G^E / RT ; \\ g' &= \left(\frac{dg}{dx_1} \right)_\sigma ; \\ g &= 0 \text{ para } x_1 \text{ e } x_2 = 0. \end{aligned} \quad (3.82)$$

$$\begin{cases} \ln x_1 = g + x_2 g' \\ \ln x_2 = g + x_1 g' \end{cases}$$

Para se utilizar a Equação 3.81, deve-se considerar que os líquidos puros são incompressíveis para a faixa de pressão em questão, e os volumes dos líquidos puros, v_1 e v_2 são constantes.

A partir das Equações 3.81 e 3.82 pode-se então chegar a uma expressão para o cálculo da composição da fase vapor, Equação 3.83:

$$y_{i\text{calc}} = x_i \gamma_i f_i^0 / P \hat{\phi}_i \quad (3.83)$$

Para solucionar esta equação (3.83) é necessário um processo iterativo, visto que $\hat{\phi}_i$ depende de $y_{i\text{calc}}$ nas Equações 3.81 e 3.83.

3.10.2 Teste de consistência termodinâmica para dados isobáricos

Para dados isobáricos, o termo $\frac{V^E}{RT} dP$ da Equação 3.78 desaparece. Já o termo $\frac{H^E}{RT^2} dT$ em alguns casos não é negligenciável. Como os dados experimentais da entalpia de excesso são considerados escassos na literatura e não há métodos confiáveis para predizê-los, Fredenslund e colaboradores (1977) optaram por não implementar um procedimento análogo ao utilizado para dados isotérmicos. Dessa forma, os autores desenvolveram um procedimento experimental para testar a consistência de dados isobáricos.

Neste procedimento, deve-se inicialmente negligenciar o termo $\frac{H^E}{RT^2} dT$. Assim, as Equações 3.79 a 3.82 podem ser utilizadas. O método iterativo é exatamente o mesmo do caso anterior. Os resultados de $y_{i\text{calc}}$ correspondem aos valores experimentais de T- x_i .

Quando $\frac{H^E}{RT^2} dT$ é negligenciado o coeficiente de atividade calculado pela Equação 2.67 não é totalmente correto. Todavia, quando os dados isobáricos são consistentes, ou seja, quando o desvio médio absoluto y_{exp} e y_{calc} é inferior a 0,01, o coeficiente de atividade é calculado de acordo com a Equação 3.84:

$$\gamma_i(\text{exp}) = y_i(\text{exp}) \phi_i P(\text{exp}) / x_i(\text{exp}) f_i^0 \quad (2.84)$$

3.10.3 Teste de consistência termodinâmica para os dados de ELV de sistemas contendo solventes de pressão de vapor desprezível

Em trabalhos publicados referentes aos dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo solventes não voláteis, como líquidos iônicos e *deep eutectic solvents*, pouco se fala sobre sua consistência termodinâmica. Alguns exemplos são as literaturas de Rodriguez (2016); Aki *et al.* (2004); Shariati; Peters (2003). A importância dos testes de consistência está na necessidade de discriminar se os resultados estão corretos para serem usados em aplicações como modelagem e simulação.

O grande obstáculo em se utilizar testes de consistência tradicionais, apresentados nos itens anteriores 3.10.1 e 3.10.2, reside no fato de que os dados da concentração de equilíbrio são obtidos apenas para a fase líquida, ou seja, estão disponíveis apenas as variáveis P , T e x_i . Isso ocorre porque o solvente não volátil não está presente na fase condensada, devido a sua baixa pressão de vapor, sendo esta fase composta apenas pelo componente volátil.

Alguns trabalhos apresentaram testes de consistência para sistemas contendo líquidos iônicos e não abrangendo toda a faixa de concentração, todavia o desenvolvimento matemático foi realizado para dados obtidos isotermicamente e não isobaricamente ou para pressões supercríticas (Valderrama; Reátegui; Sanga, 2008; Valderrama; Alvarez, 2004). Devido à escassez de literatura, a consistência termodinâmica dos dados de ELV isobárico, obtidos para os sistemas binários contendo DES não será avaliada e discussões sobre esse tema não serão abordadas.

Capítulo 4 - Metodologia

A seguir serão apresentadas as metodologias empregadas para a preparação e caracterização do DES ChCl:G. Além da densidade e viscosidade, também foi avaliada a temperatura de decomposição dessa substância, dado ainda não existente na literatura e importante para futuros desenvolvimentos, no que diz respeito a destilação extrativa. Também foi avaliado o índice de refração deste composto em soluções de água e etanol. Essa grandeza é importante para determinar a composição de misturas com concentrações desconhecidas. Além disso, foi realizado um estudo reológico do DES para verificar se ele se comporta como um fluido newtoniano.

Neste capítulo também será apresentado o equipamento utilizado para obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e seu princípio de funcionamento. Serão descritas as metodologias para análise das amostras líquidas e condensadas.

4.1 Preparo do DES

O DES estudado é do tipo III, formado por um sal quaternário de amônio complexado com um doador de ligação de hidrogênio (HBD). A substância utilizada como sal foi o cloreto de colina ($C_5H_{14}ClNO$) e para o grupo doador de hidrogênio foi selecionado o glicerol ($C_3H_8O_3$). Os reagentes foram adquiridos da *Sigma-Aldrich*, com pureza superior a 98% para o cloreto de colina (ChCl) e 99,5% para o glicerol (G). O reagente sólido, ChCl, foi seco a vácuo antes do uso por pelo menos 24 horas. O glicerol foi utilizado como recebido sem nenhum tratamento prévio antes da preparação do DES.

A metodologia empregada na preparação do DES foi a mesma apresentada por Abbott *et al.* (2004). Os reagentes foram pesados utilizando-se a balança analítica de precisão *Shimadzu*, modelo ATX224, com precisão de $\pm 0,1$ mg, misturados nas devidas proporções molares em um frasco reagente fechado, e aquecidos em uma placa de aquecimento *Fisatom*, modelo 725A, sob agitação magnética constante, até que um líquido homogêneo, incolor e sem evidências de partículas sólidas fosse formado. Os parâmetros para o preparo do DES estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados no preparo do DES

| DES | Razão Molar (Sal:HBD) | Temperatura (°C) |
|--------|-----------------------|------------------|
| ChCl:G | 1:2 | 80 |

FONTE: Abbott *et al.* (2011)

Após o preparo também a quantidade de água no DES preparado foi verificada pelo método de Karl Fischer, utilizando-se o titulador *848 Titrino plus* da *Metrohm* acoplado ao *803 Ti Stand*. Uma descrição mais detalhada do processo de titulação, será apresentada no item 4.10.2.

4.2 Medidas da massa específica

Para medir a massa específica (ρ) do DES sintetizado, foi utilizado o densímetro da *Mettler Toledo*, modelo *DM45 Delta Range*, cujo erro é inferior a $0,00005 \text{ g.cm}^{-3}$. Neste equipamento as medidas de densidade são baseadas em oscilações induzidas eletromagneticamente sobre uma célula de vidro em formato de U (*Mettler Toledo*, 2009). Antes de se utilizar o equipamento, foi realizada a calibração do mesmo através do ajuste (ADJ20) com ar e água.

Devido a alta viscosidade do DES, a função do equipamento que permite a correção automática da viscosidade foi ativada para a tomada de todas as medidas. Esse ajuste é recomendado para amostras cuja viscosidade é superior a 7 cP. As medidas de densidade foram realizadas na faixa de 313,15 K a 363,15 K, em intervalos de 10 K. Para essa faixa de temperatura, o limite de erro do equipamento é de $0,05 \text{ }^\circ\text{C}$.

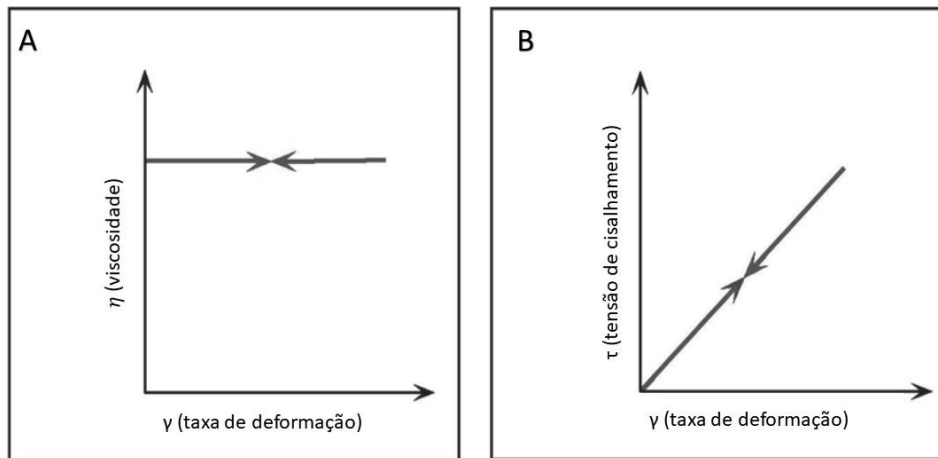
4.3 Medidas de viscosidade

A viscosidade (μ) nada mais é do que a medida da fricção interna do fluido. Matematicamente, η é definida pela razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação (γ), Equação 4.1.

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4.1)$$

Um fluido Newtoniano é aquele cuja taxa de deformação é linearmente proporcional à tensão de cisalhamento e para uma determinada temperatura, a viscosidade independe da taxa de deformação (Çengel e Cimbala, 2007). Graficamente essa relação é uma constante, como mostra a Figura 4.1 A. Além disso a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação possuem um perfil linear, Figura 4.1 B. Ambos os modelos estão apresentados na Figura 4.1.

Figura 4.1: Perfil da viscosidade (μ) e tensão de cisalhamento (τ) com a taxa de deformação (γ)



FONTE: Brookfield (2017)

Para verificar se o DES ChCl:G é um fluido newtoniano, foram realizadas medidas da viscosidade sob diferentes taxas de cisalhamento em um reômetro rotacional *Haake Mars III*. O equipamento é acoplado a um banho para controle de temperatura modelo *Thermo Haake Phoenix II – P1-C50P*, ambos fornecidos pela *Thermo Scientific*. O tipo de geometria utilizada neste trabalho foi de placas paralelas (Thermo Fischer Scientific, 2009). Com os resultados obtidos foi possível avaliar os perfis da viscosidade e tensão de cisalhamento com a taxa de deformação para verificar se o ChCl:G é um fluido newtoniano.

As medidas de viscosidade dinâmica (μ) do ChCl:G foram realizadas através do viscosímetro *Brookfield*, modelo *DVI-Prime*, acoplado a um banho termostático para ajuste da temperatura. A precisão da viscosidade medida pelo equipamento é de $\pm 1\%$ *Full Scale Range* (FSR), calculado pela Equação 4.2, em cP. Para efetuar o cálculo é necessário o modelo do equipamento, o *spindle* e velocidades utilizados na medição. Ambos os parâmetros estão disponíveis no manual de instruções número M/07-022-D0613 da *Brookfield Engineering Laboratories*:

$$\text{FSR} = \text{TK} * \text{SMC} * \frac{10000}{\text{RPM}} \quad (4.2)$$

Em que:

TK = Constante do torque (0,09373 para o modelo LVDV-I Prime)

SMC = Constante multiplicadora do spindle (32 para o spindle utilizado número 31)

RPM = 60 (velocidade utilizada)

Através da equação 1.3, pode-se estabelecer que a precisão das medidas da viscosidade para os parâmetros utilizados foram de ± 5 cP.

Devido a uma limitação na quantidade das amostras, foi utilizado o *Small Sample Adapter* (SSA) do equipamento, cujo volume requerido para análise é de apenas 10 mL. O SSA possui uma jaqueta de aquecimento envolvendo a câmara de amostragem e acoplada a um sensor de temperatura, que permite o monitoramento e ajuste constante da mesma. Dessa forma, foi possível realizar as medidas de viscosidade na faixa de 293,15 K a 338,15 K. Para essa faixa de temperatura a precisão do equipamento é de ± 1 K.

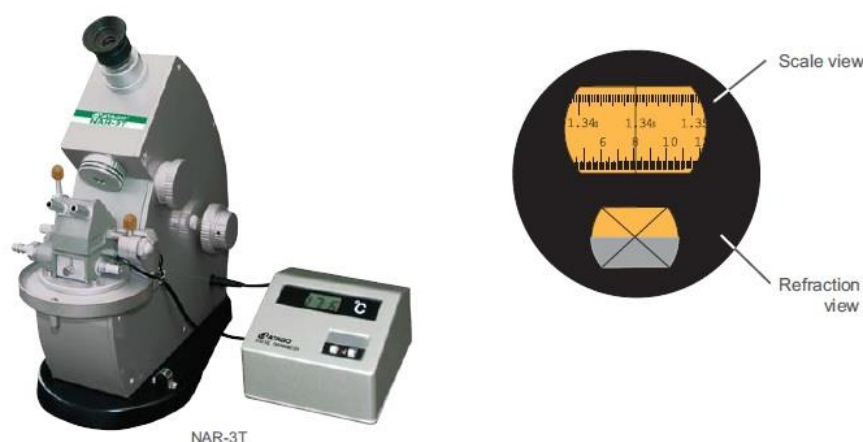
O princípio operacional do equipamento consiste em conectar o *spindle* ao viscosímetro, e imergindo-o completamente na amostra de analisada. A velocidade de rotação e o número do *spindle* foram selecionados e o equipamento ativado em sequência. A viscosidade é medida continuamente de acordo com a deflexão da mola, causada durante a rotação do *spindle*. O resultado da leitura aparece continuamente no visor do equipamento devido a presença de um transdutor rotativo. O procedimento conclui-se quando o valor da viscosidade mostrado no visor torna-se estável, e, para que o resultado seja válido o torque deve estar entre 10% a 90% da escala total.

4.4 Medidas do índice de refração

As medidas do índice de refração (n_D) foram realizadas utilizando-se um refratômetro *ATAGO-3T*, cuja precisão é 10^{-4} . Apesar de ser um equipamento analógico, seu sistema óptico é aprimorado devido a presença de um botão de controle duplo, para um ajuste rápido e preciso da linha limite, a presença de lâmpada de maior intensidade e uma ampla escala de medição.

O princípio de funcionamento desse dispositivo consiste inicialmente em conectar o equipamento ao banho termostático, para ajustar a temperatura em 20 °C. O monitoramento constante da temperatura é viabilizado pela presença de um termômetro digital acoplado ao refratômetro. Em seguida, aproximadamente 0,5 mL da amostra eram inseridos na célula de leitura. Olhando pela lente e utilizando o botão de ajuste, é possível movimentar a escala até que a linha limite esteja posicionada na interseção das linhas cruzadas, como mostra a Figura 4.2. Atingindo-se este ponto, o índice de refração pode ser lido na parte superior da escala.

Figura 4.2: Refratômetro (esquerda) e representação da medição do índice de refração (direita).



FONTE: ATAGO (2016)

As medidas foram realizadas com a fração molar (x_1) do DES variando de 0 a 1 em soluções aquosas e etanólicas. As amostras analisadas foram preparadas com concentrações conhecidas, de acordo com a Equação 4.3 (Maciel, 1985).

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{m_2 m_1}{M_2 M_1}} \quad (4.3)$$

Em que:

m_i = massa do componente i

M_i = massa molar do componente i

Tal como já mencionado, essa caracterização e obtenção de uma curva de calibração com concentrações conhecidas, é de extrema relevância para etapas posteriores deste trabalho.

4.5 Medidas da temperatura de decomposição

Para medir a temperatura de decomposição do DES, ChCl:G, utilizou-se a análise térmica simultânea de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O princípio operacional da análise TGA consiste em medir as mudanças na massa de um material em função da temperatura, sob uma atmosfera controlada. Durante a análise de TGA o aumento da temperatura da amostra, localizada dentro de um forno, é realizado de forma gradativa, e sua massa é constantemente medida em uma balança analítica contida no exterior do forno. Durante o TGA, a perda de massa é observada quando ocorre um evento térmico acarretando na perda de um componente volátil (Mettler Toledo, 2012). Já a análise DSC que

ocorre de forma simultânea, consiste medir a diferença de energia entre a amostra e um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma variação programada da temperatura, medindo-se a diferença de energia fornecida a cada substância. Tal técnica possibilita acompanhar os efeitos de calor associados a mudanças físicas da amostra, como a transição de fase, e também a efeitos químicos como a decomposição e degradação oxidativa (Ionashiro, 2008).

Para medir a temperatura de decomposição, utilizou-se um equipamento da marca *Mettler Toledo*, modelo TGA/DSC1, cujo método está descrito a seguir. Foi medido 13,1141 mg da amostra e colocada em um cadinho de alumínio de 40 μL , selado, contendo um pequeno furo na superfície. Em seguida, a amostra foi aquecida de 25° C a 400 °C, com uma taxa de 10 °C.min⁻¹ e pesada continuamente para que fosse registrado quaisquer efeitos térmicos. O gás de análise foi o nitrogênio, em uma vazão de 25 mL.min⁻¹.

4.6 Determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor

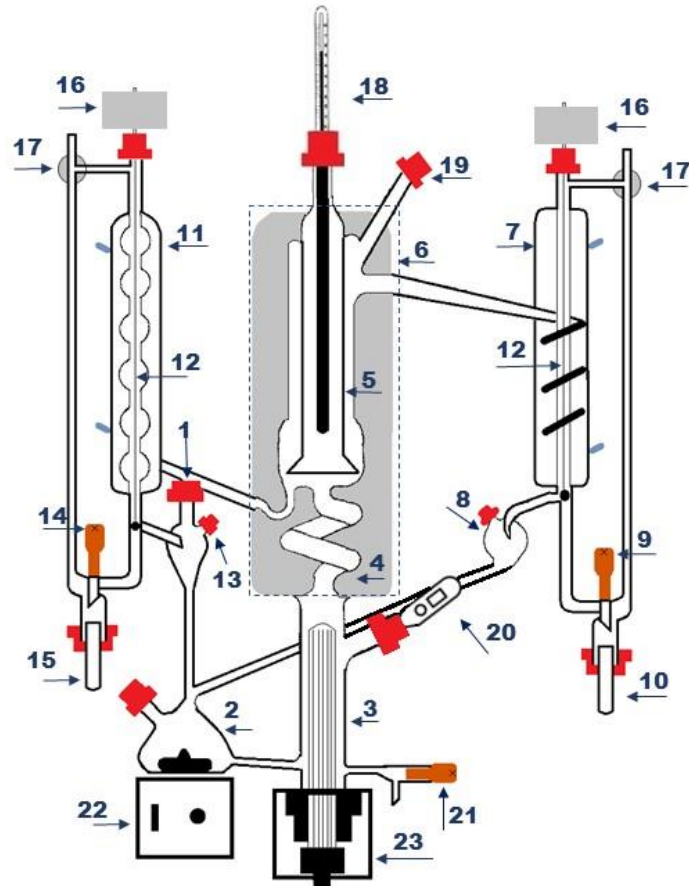
Para determinar os dados de ELV utilizou-se um ebulliômetro *Fischer*, modelo 601, cujo princípio básico de funcionamento é o método dinâmico de recirculação das fases líquidas e vapor condensado, podendo-se determinar os dados de equilíbrio (T, P, x, y), quando alcançado o estado de equilíbrio termodinâmico.

4.6.1 Descrição da aparelhagem

Para a determinação dos dados de ELV e pressão de vapor, foi utilizado um ebulliômetro *Fischer*, comercial, modelo VLE-601, ilustrado na Figura 4.1. A estrutura do ebulliômetro é contínua, e inicia-se no frasco de alimentação da solução (1), que conduz a amostra ao misturador (2), interligado ao frasco de ebulição (3) que contém um cartucho de aquecimento (23). Na parte superior ao frasco de ebulição existe uma bomba *Cottrell* (4) que conduz a mistura à câmara de separação (5), a qual é envolta por uma camisa de aquecimento (6). À direita da câmara de separação, tem-se o condensador da fase vapor (7) e à esquerda o condensador de segurança (11). Ao atingir o equilíbrio, o vapor sai pela parte superior, é condensado e retorna para o misturador. Já a fase líquida, sai pela parte inferior da câmara de separação e retorna para o misturador. As amostras de ambas as fases podem ser retiradas utilizando-se as válvulas solenoides (16) que movimentam as hastes (12), fazendo com que a amostra escoie para seção de amostragem (10, 15) ou também podem ser retiradas hermeticamente nos pontos de micro remoção (13) e (8). Algumas vantagens em se utilizar

esse equipamento é a simplicidade de operação para determinação da pressão e temperatura de equilíbrio.

Figura 4.3: Ebulliômetro *Fischer*, Modelo 601



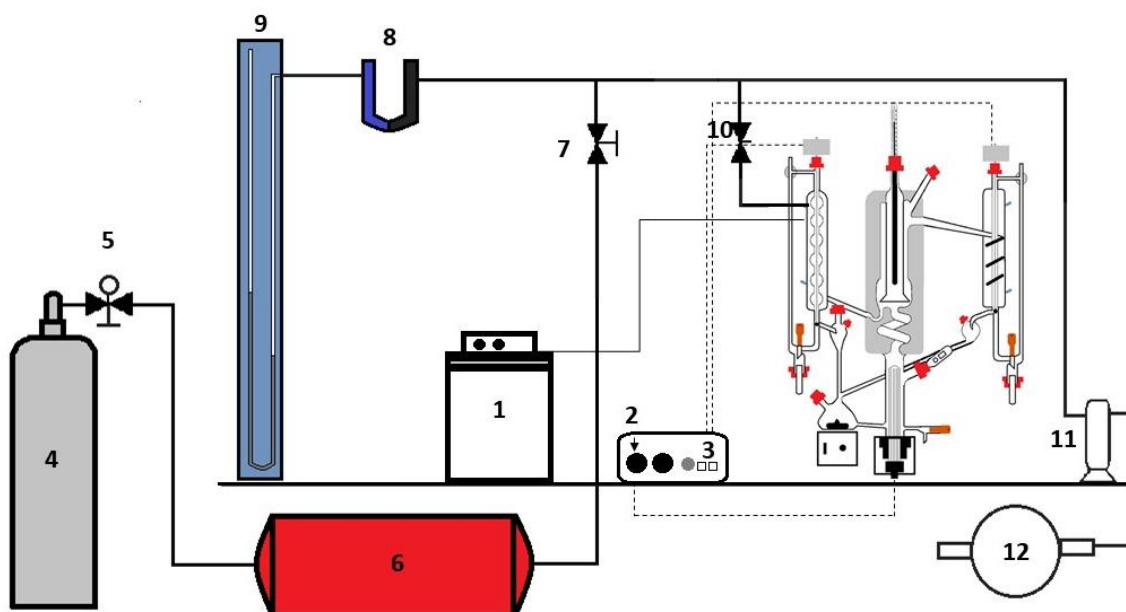
Legenda referente à Figura 4.3 (Ebulliômetro *Fischer*):

1. Conexão do funil de alimentação
2. Misturador
3. Frasco de ebulição
4. Bomba Cottrell
5. Câmara de separação
6. Camisa de aquecimento
7. Condensador da fase vapor
8. Ponto para micro remoção de amostra da fase vapor condensado
9. Válvula para remoção da amostra da fase vapor condensado
10. Recipiente de amostra para a fase vapor condensado
11. Condensador de segurança

12. Haste da válvula para remoção de amostra
13. Ponto de micro remoção de amostra da fase líquida
14. Válvula para retirada da amostra da fase líquida
15. Válvula para remoção da amostra da fase líquida
16. Válvula solenoide para remoção da amostra
17. Válvula de ventilação
18. Termômetro de mercúrio
19. Ponto para micro remoção de amostra para sistema parcialmente miscíveis
20. Termômetro de mercúrio
21. Válvula de drenagem
22. Agitador magnético
23. Aquecedor interno

O sistema de pressurização e vácuo, apresentado na Figura 4.4, também foi adaptado para que houvesse um bom funcionamento do equipamento. Utilizou-se um manômetro em U de mercúrio para efetuar as leituras da pressão (9), protegido por um *trap* (8) de sílica e carvão ativado. Para realizar medidas acima da pressão atmosférica utilizou-se um sistema de pressurização composto por um cilindro de nitrogênio gasoso (4), uma válvula reguladora de pressão (5) e um tanque estabilizador de pressão (6). O tanque funcionava como um “pulmão” para o ebuliômetro, e como seu volume é muito superior ao volume do ebuliômetro as pequenas flutuações na pressão eram compensadas pelo próprio o tanque. Para operações realizadas a vácuo utilizou-se uma bomba de vácuo (12), da marca *Fisatom* Modelo 825, protegida por um *cold trap* (11), imerso em um banho de gelo. Também estavam conectados ao ebuliômetro a unidade de controle eletrônico de temperatura (2) e das válvulas solenoides (3) e o banho termostático (1), necessário para operação dos condensadores.

Figura 4.4: Aparelhagem geral para determinação dos dados de ELV



Legenda referente à Figura 2 (Aparelhagem geral)

1. Banho termostático
2. Controle eletrônico da temperatura do evaporador
3. Controle eletrônico das válvulas solenoides para retirada das amostras
4. Cilindro de nitrogênio gasoso.
5. Válvula reguladora de pressão
6. Tanque estabilizador de pressão (pulmão)
7. Válvula de fluxo único para alimentação do nitrogênio no sistema
8. *Trap* de proteção para o manômetro de mercúrio, feito de carvão ativado e sílica.
9. Manômetro de mercúrio
10. Válvula que conecta o ebulliômetro à linha de pressão
11. *Cold-trap* para a bomba de vácuo
12. Bomba de vácuo

4.7 Operações do ebulliômetro

A coleta de dados de equilíbrio líquido-vapor pode ser efetuada de forma isobárica ou isotérmica. Ambas as metodologias foram testadas neste trabalho e estão descritas a seguir.

4.7.1 Operações isobáricas

O procedimento isobárico é preferível por ser um método mais simples. Nesta operação a pressão é ajustada logo no início do experimento para o valor desejado e mantida constante. Pequenas oscilações na pressão podem ocorrer durante a operação, portanto, para assegurar que o ebuliômetro opere na forma isobárica ao longo de toda faixa de composição, a pressão deve ser continuamente monitorada.

Como as leituras das pressões foram feitas com o manômetro em U, realizou-se as devidas correções em função da altura, gravidade local e temperatura do mercúrio. Esse procedimento está descrito no Anexo A. Uma vez estabelecido o equilíbrio termodinâmico, a temperatura torna-se estável durante pelo menos 3 minutos, e pode ser então lida e anotada. Feito isso, amostras de ambas as fases podem ser retiradas para determinação das suas composições.

Nas operações isobáricas, iniciava-se as medidas com uma solução de baixa concentração do constituinte menos volátil, e a medida que as amostras eram retiradas, certa quantidade deste componente puro era adicionada, até que sua fração molar (x_2) variasse no intervalo de 0 a 1.

4.7.2 Operações isotérmicas

Para operações isotérmicas, a temperatura do sistema deve ser mantida constante ao longo da faixa de variação da composição. Esse procedimento é mais trabalhoso e demorado, visto que não se sabe qual a pressão necessária para que se atinja a temperatura de equilíbrio. Inicialmente o sistema deve ser pressurizado ou despressurizado até que se atinja uma temperatura próxima a do equilíbrio. Em seguida, a pressão deve ser cuidadosamente variada com N_2 ou com o retorno da bomba de vácuo, até que se atinja a temperatura desejada de equilíbrio. Decorridos 3 minutos após o sistema alcançar o equilíbrio, permanecendo na temperatura de interesse, a pressão correspondente é anotada e pode ser feita a retirada das amostras das fases líquida e vapor condensado.

Por conveniência é recomendado iniciar as medidas com uma solução de baixa concentração do componente mais volátil e sucessivamente ir adicionando-o, até que se tenha uma curva completa, em que x_1 varie de 0 a 1. As leituras da pressão também devem ser corrigidas de acordo com o procedimento do Anexo A.

4.8 Procedimento experimental para determinação dos dados de ELV

O procedimento experimental para operação do Ebuliômetro *Fischer*, que será descrito nos itens subsequentes, foi baseado nos trabalhos de Maciel (1985) e Araujo (1990). Algumas considerações a respeito do procedimento experimental isobárico também estão relacionadas ao trabalho de Zemp (1989), que utilizou um ebuliômetro de confecção própria, e conseqüentemente modelo diferente, todavia o princípio operacional é muito semelhante ao do equipamento utilizado neste trabalho e sua contribuição literária foi de grande importância para execução deste projeto.

4.8.1 Limpeza do equipamento

Antes de se iniciar a operação do equipamento, o sistema de resfriamento composto pelo banho termostático era acionado e regulado para operar a aproximadamente 5 °C. Além disso, todas as junções e encaixes eram verificadas, para certificar que não havia vazamentos. O ebuliômetro era então limpo e seco para evitar a contaminação das soluções estudadas anteriormente.

O procedimento para lavagem do equipamento consistiu na utilização de solventes capazes de realizar o arraste de impurezas. Neste trabalho, foram água destilada e álcool isopropílico. O solvente de lavagem era inserido no frasco de alimentação, seguindo para o frasco de ebulição, para que houvesse aquecimento e recirculação, causando o arraste de possíveis contaminantes. Após 30 minutos, o líquido era drenado e o ebuliômetro esvaziado. A última lavagem era realizada com a solução que se desejava estudar.

Feita a lavagem do equipamento o ebuliômetro era então colocado em contato com a linha de distribuição de pressão, abrindo-se a válvula que os conectava. A bomba de vácuo era acionada e o equipamento evacuado até a menor pressão possível, 9,7 kPa, mantendo-se essa condição por no mínimo 10 minutos. Se a pressão não variasse durante esse intervalo, era possível assegurar a completa vedação do sistema. Além disso, qualquer solvente residual no equipamento, remanescente da etapa de limpeza, era removido com esse procedimento.

4.8.2 Preparo do sistema de distribuição de pressão e vácuo

Para operações realizadas a pressões superiores a ambiente, era necessário preparar o tanque estabilizador de pressão antes de iniciar o funcionamento do ebuliômetro. Inicialmente o tanque era completamente evacuado, utilizando-se a bomba de vácuo. Em

seguida, era preenchido com nitrogênio gasoso, até que fosse atingida uma pressão levemente superior a de interesse para o estudo do sistema. Finalmente, após a alimentação da solução, o ebuliômetro era colocado em contato com a linha de distribuição de pressão abrindo-se a válvula que os conectava, alimentando uma atmosfera inerte de nitrogênio no interior do equipamento.

Para operações realizadas a baixa pressão, a bomba de vácuo era mantida ligada durante todo o procedimento e a pressão desejada ajustado no próprio retorno da bomba. Era necessário sempre manter o *cold-trap* entre a bomba e a linha de pressão para evitar que vapores provenientes do ebuliômetro contaminassem a bomba, degradando o equipamento.

4.8.3 Alimentação de solução

Aproximadamente 60 mL da solução estudada era inserida no funil de alimentação, que era fechado logo após o enchimento. Após passar pelo misturador, a solução seguia para o frasco de ebulição. Deve-se atentar a quantidade de amostra adicionada ao equipamento, pois o aquecedor de imersão precisa estar inteiramente coberto pelo líquido.

4.8.4 Aquecimento e estabilização

O aquecedor interno era ligado e a temperatura ajustada através do controlador eletrônico. Quando se iniciava o processo de ebulição, eram formadas bolhas de vapor. A alta tensão superficial do líquido em ebulição dificulta o desprendimento das bolhas de vapor, fazendo com que ele seja superaquecido. Dessa forma, o aquecedor interno é de extrema importância para a operação, pois ele possibilita a nucleação contínua das bolhas de vapor, diminuindo o superaquecimento.

As bolhas de vapor devem ser produzidas em grande quantidade, para que haja o arraste do líquido para a bomba *Cottrell*, cuja função é assegurar que as fases interajam de forma mais eficiente durante o processo de transferências de calor e massa, uma vez que ainda não foi atingido o estado de equilíbrio.

O calor fornecido ao frasco de ebulição era ajustado assegurando a circulação constante das fases líquida e vapor. A taxa de aquecimento necessária variava de acordo com o sistema estudado e temperatura desejada. Quando o calor fornecido era muito baixo, a bomba *Cottrell* operava de forma irregular, e pouca quantidade de condensado era formado. Se o calor fornecido era muito alto, o líquido escoava muito rápido pela câmara de separação, e o fluxo na saída do condensado era alto e irregular.

Quando a taxa de fornecimento de calor era corretamente regulada, um gotejamento contínuo era produzido no lado do vapor, na saída do condensado. Atingindo-se essa condição de operação, o funcionamento do ebulliômetro era mantido por pelo menos 3 minutos, para assegurar a condensação total do vapor.

Na câmara de separação ocorria a separação total das fases líquida e vapor, que seguiam para saídas inferior e superior, respectivamente, e retornavam para o misturador antes de entrarem novamente no frasco de ebulição.

A função do misturador era eliminar os gradientes de temperatura e concentração, favorecendo o estado de equilíbrio. Isso era necessário, uma vez que a composição do condensado frio era mais rica em componente mais volátil que o líquido recirculado, gerando um gradiente de temperatura e composição. Caso a mistura fosse imperfeita, o gradiente de concentração possivelmente acarretaria na vaporização do condensado, com menor ponto de ebulição. Para sistemas contendo DES, componentes viscosos, era necessário manter a agitação vigorosa durante todo o procedimento para evitar gradientes de temperatura.

4.8.5 Amostragem

Decorridos pelo menos 3 minutos após o sistema entrar em equilíbrio, as amostras eram retiradas, acionando-se as válvulas solenóides, que causavam um pulso na haste da válvula para retirada da amostra, possibilitando que o líquido e condensado escoassem para os reservatórios de amostragem. Outra alternativa era fazer a retirada da amostra de forma hermética, utilizando-se uma seringa de precisão do tipo *Pressure-Lok® Syringe*. No mínimo 0,5 mL era requeridos para que fossem feitas análises da composição por refratometria e Karl-Fischer e 2 mL para análises por densimetria.

4.8.6 Mudança na composição do sistema

Para realizar as mudanças na composição um pequeno volume de solução era retirado e substituído por um volume igual do componente puro. Caso o ebulliômetro estivesse operando a pressões acima da pressão ambiente, bastava abrir a válvula de drenagem do frasco de ebulição, deixando-se escoar a quantidade necessária de solução. Durante esse procedimento, a válvula que conectava o ebulliômetro à linha de pressão deveria estar fechada. Caso o ebulliômetro estivesse operando abaixo da pressão ambiente, a válvula que conectava o ebulliômetro ao sistema de distribuição de pressão era fechada, em seguida a válvula de ventilação era aberta para que fosse retirada uma pequena quantidade de solução através da

válvula de drenagem. Em seguida o componente puro era adicionado pelo sistema de alimentação da amostra e decorridos aproximadamente 5 minutos o equilíbrio era atingido novamente.

As pressões de vapor dos componentes puros foram obtidas por este mesmo procedimento, porém não houve necessidade de retirar e repor a amostra, apenas variava-se a pressão através do sistema de pressurização e vácuo, e anotava-se o novo valor da temperatura quando o equilíbrio era reestabelecido.

4.8.7 Término do procedimento experimental

Após realizar o procedimento experimental, em toda a faixa de concentração desejada no caso do ELV, ou em toda faixa de pressão, no caso do estudo das pressões de vapor, o sistema de aquecimento era desligado e o ebuliômetro isolado do sistema de pressão através do fechamento da válvula. Em seguida, as válvulas de ventilação eram abertas e todo o conteúdo do frasco de ebulição era drenado. Antes de ter início o estudo de um novo sistema, era feito o processo de limpeza e secagem.

4.8.8 Medidas de temperatura

Para leitura das temperaturas de equilíbrio, foi utilizado um termômetro de mercúrio comum e um termômetro digital, ambos com precisão de 0,1 °C. Um termômetro de mercúrio com a mesma precisão também era mantido junto ao manômetro de mercúrio para aferição da temperatura do mercúrio no momento da leitura da pressão, necessário para posteriores correções.

4.8.9 Medidas de pressão

Para medir a pressão durante a operação foi utilizado um manômetro em U, e as leituras eram efetuadas com a precisão de 0,1 mmHg. O manômetro consiste em um tubo de vidro, em formato de U, parcialmente preenchido com mercúrio. Para realizar as medidas da pressão de um fluido menos denso e imiscível que o fluido manométrico, ele deve ser aplicado em uma das extremidades tubo do manômetro, enquanto um fluido de referência (ar atmosférico) era aplicado na outra extremidade. No estado estacionário, a diferença entre a pressão desconhecida e a pressão de referência (ΔP) é dada pela Equação 3.1:

$$\Delta P = W_M \Delta h_E \tag{3.1}$$

Onde:

W_M é o peso específico do fluido manométrico;

Δh_E é a altura equivalente ao deslocamento da coluna do fluido manométrico.

O peso específico do fluido manométrico depende de alguns fatores como temperatura e gravidade local, já a altura equivalente do fluido manométrico também depende de variáveis como gravidade local, efeitos de capilaridade, temperatura, e peso específico dos fluidos (Benedict, 1984). Dessa forma, todas as leituras foram corrigidas, levando-se em conta esses fatores, de acordo o procedimento descrito no Anexo A.

4.9 Análise das amostras do sistema binário

As amostras das fases líquida e vapor condensado dos sistemas binários foram analisadas utilizando-se um refratômetro *ATAGO 3T*, com precisão de 10^{-4} . O equipamento era conectado a um banho termostático, para que fossem feitas leituras a temperatura constante e igual a 20 °C, evitando assim qualquer volatilização.

Para determinar a composição das amostras, houve necessidade de um levantamento prévio de curvas de calibração do tipo índice de refração (n_D) versus fração molar (x_1). Essas curvas foram feitas a partir de análises de amostras preparadas com concentrações conhecidas. Os resultados obtidos estão no Capítulo 5 (água/ChCl:G e etanol/ChCl:G) e no Apêndice B (cicloexano/tolueno).

4.10 Análise das amostras do sistema ternário

Para determinar as composições de amostras do sistema ternário, deve ser empregada uma metodologia diferente da refratometria, uma vez que diferentes valores de composição possuem o mesmo índice de refração. Então, optou-se por utilizar diferentes estratégias para determinar a fração molar de cada componente presente nas fases de equilíbrio.

4.10.1 Método para determinação da quantidade de ChCl:G

A determinação da quantidade de ChCl:G, solvente não volátil, na fase líquida foi realizada gravimetricamente, evaporando-se cuidadosamente os componentes voláteis etanol e água. A quantidade de ChCl:G era então mensurada através da pesagem da amostra antes e depois da evaporação.

Para certificar a validade dessa metodologia para amostras contendo etanol/água/ChCl:G, o teste gravimétrico foi previamente realizado. Foram preparadas misturas contendo massas conhecidas de cada componente. Essas amostras foram acondicionadas no interior de um frasco, de 5 mL de volume, cuja massa também foi determinada. Os frascos eram

mantidos em uma estufa termostatizada, mantendo-se a temperatura em aproximadamente 120 °C. Após 24 horas restava no frasco apenas ChCl:G, visto que os componentes voláteis, água e etanol, haviam evaporado. Os frascos eram então mantidos sob vácuo, em um dissecador, até serem completamente resfriados. Posteriormente, eles eram pesados sendo possível determinar a massa de DES (m_{DES}) por diferença de massas. Com isso, era possível calcular a fração mássica de DES (w_3) presente na amostra, através da divisão de m_{DES} pela massa inicial da amostra (m_i).

A Tabela 4.2 apresenta os resultados do teste gravimétrico, e visto que o desvio absoluto médio foi de 0,004 g, essa metodologia apresentou-se satisfatória e foi utilizada para determinar a massa desconhecida DES das amostras do ELV.

Tabela 4.2: Teste gravimétrico para determinação de DES em misturas ternárias água/etanol/ChCl:G

| $m_{ChCl:G\text{inicial}}$ (g) | $m_{ChCl:G\text{final}}$ (g) | Erro abs. (g) |
|--------------------------------|------------------------------|---------------|
| 17,1048 | 17,1091 | 0,0043 |
| 17,5415 | 17,5460 | 0,0045 |
| 17,6138 | 17,6173 | 0,0035 |
| 17,1848 | 17,1888 | 0,004 |
| 16,1316 | 16,1357 | 0,0041 |
| 17,1048 | 17,1091 | 0,0043 |

*Incerteza da variável: $u(m) = 0,00005$ g

4.10.2 Método para determinação da quantidade de água

Para determinação da quantidade de água nas amostras líquidas foi utilizada a técnica titulométrica de Karl Fisher (KF). Como a fase condensada contém apenas etanol e água poderia ser aplicada a técnica de refratometria. Entretanto, para altas concentrações de etanol seria necessário realizar a diluição das amostras. Esse procedimento poderia aumentar as fontes de erro das análises (Moreira, 2005). Então, como a titulação possibilita determinar o teor de água em uma ampla faixa de concentrações, de ppm até 100%, essa técnica foi escolhida para determinar a composição de água em ambas as fases líquida e condensada. Para realizar o procedimento experimental, foi utilizado o equipamento *848 Titrino Plus* da *Methrom*.

A metodologia da titulação KF, publicada no trabalho de Fischer (1935), baseia-se na reação de Bunsen, Equação 4.4, a qual é usada para determinação de dióxido de enxofre em soluções aquosas. Tal reação também pode ser utilizada para determinar o teor de água em

qualquer amostra, uma vez que o dióxido de enxofre, presente em excesso, reage com a água produzindo ácidos que são neutralizados por uma base.



Os reagentes clássicos da titulação KF são uma solução de iodo, dióxido de enxofre, piridina e metanol. A função da base nitrogenada (RN) na titulação Karl Fischer é atuar como solução tampão. Devido à alta toxicidade da piridina, este reagente pode ser substituído por outra base nitrogenada adequada. No presente trabalho as soluções utilizadas foram a base de iodo e imidazol (*CombiTritant5*) e metanol (P.A). A reação KF em soluções metanólicas pode ser formulada segundo a Equação 4.5. Como o I_2 reage com uma quantidade equivalente de H_2O , a determinação quantitativa da água pode ser realizada de forma simples e precisa.



O procedimento experimental consiste em realizar o pré condicionamento do meio de titulação (metanol) com o reagente KF, até que o desvio seja inferior a $20 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Em seguida, uma quantidade de amostra, armazenada em uma seringa para evitar contato com a umidade do ar, é gotejada no vaso de titulação. A quantidade mássica da amostra adicionada no vaso de titulação é determinada por diferença, em uma balança com precisão de 0,1 mg. O valor da massa a ser titulado é então inserido no equipamento e tem-se início o processo de titulação. Ao atingir o ponto de equivalência, o aparelho emite um sinal sonoro e a fração mássica de água contida na amostra é fornecida diretamente no visor do equipamento. Todas as análises de KF foram realizadas em duplicata, e o desvio absoluto médio entre os resultados foi inferior a 0,004%. Durante o procedimento experimental, o meio de titulação deve ser mantido sob agitação magnética constante.

4.11 Equações para o cálculo das composições dos sistemas ternários

Com intuito de analisar as concentrações das amostras em base molar, foram realizados cálculos para determinação das composições de acordo com os resultados obtidos nas análises anteriores.

4.11.1 Fase vapor

Como a fase vapor não apresenta DES em sua composição, os cálculos para determinação dos componentes baseiam-se apenas em transformar os resultados medidos na

análise Karl Fischer para base molar. A fração molar de água é então dada pela Equação 4.6 e a fração molar de etanol é dada pela Equação 4.5, resultante do balanço de massa:

$$y_2 = \frac{(w_2/M_2)}{(w_2/M_2 + (1 - w_2)/M_1)} \quad (4.6)$$

$$y_1 = 1 - y_2 \quad (4.7)$$

Em que:

w_2 = fração mássica de água resultante da análise Karl Fischer

M_2 = massa molar da água

M_1 = massa molar do etanol

4.11.2 Fase líquida

Como a fase líquida apresenta os 3 componentes, para o cálculo das composições é necessário inicialmente determinar cada componente em base mássica e posteriormente converter esses resultados para frações molares. Dessa forma, a fração mássica de DES na amostra, medida por gravimetria, é dada pela Equação 4.8. A fração mássica de água (w_2) é determinada diretamente pela análise Karl Fischer.

$$w_3 = \frac{m_{DES}}{m_{amostra}} \quad (4.8)$$

Em que m_{DES} e $m_{amostra}$ são as massas de DES e a massa da amostra, respectivamente, obtidas nas análises gravimétricas.

Finalmente, a fração mássica de etanol é determinada pelo balanço de massa, Equação 4.9

$$w_1 = 1 - w_2 - w_3 \quad (4.9)$$

Para converter os resultados das frações mássicas para base molar, basta aplicar a Equação 4.10.

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_{j=1}^3 w_j/M_j} \quad (4.10)$$

No qual M_i é a massa molar do componente i .

4.12 Reagentes utilizados

Para verificar a pureza dos reagentes utilizados nas análises de ELV, foram medidas as propriedades físicas massa específica (ρ) e índice de refração (n_D) a 293,15 K e comparadas com a literatura disponível, como mostra a Tabela 4.3. O etanol utilizado nos ensaios de equilíbrio líquido-vapor foi fornecido pela *Sigma-Aldrich*, com pureza superior a 99,5%. A água destilada utilizada foi produzida no próprio laboratório. O cicloexano e tolueno, utilizados na etapa de teste do equipamento foram fornecidos pela *Anidrol e Synth*, respectivamente ambos com pureza analítica.

Tabela 4.3: Dados do índice de refração (n_D) e densidade (ρ) das substâncias puras a 293,15 K

| Componente | Fonte | n_D | $n_{D\text{literatura}}$ | ρ (g.cm ⁻³) | $\rho_{\text{literatura}}$ (g.cm ⁻³) |
|------------|--------------------|--------|--------------------------|------------------------------|--|
| Etanol | (Timmermans, 1950) | 1,3612 | 1,36126 | 0,78944 | 0,7893 |
| Água | (Dean, 1999) | 1,3332 | 1,3330 | 0,99819 | 0,99820 |
| Cicloexano | (Timmermans, 1950) | 1,4264 | 1,4263 | 0,77827 | 0,7785 |
| Tolueno | (Dean, 1999) | 1,4962 | 1,4962 | 0,86654 | 0,8669 |

*Incerteza das variáveis: $u(n_D) = 0,00005$, $u(\rho) = 0,00005$ g.cm⁻³, $u(T) = 0,05$ K

Capítulo 5 - Resultados e discussão

Como o aumento do número de trabalhos relacionados ao ELV de sistemas contendo DESs, o presente estudo avaliou o efeito do DES formado por cloreto de colina e glicerol no sistema etanol/água, com o intuito de eliminar o azeótropo e alterar substancialmente a volatilidade relativa do etanol/água. Dessa forma pode-se averiguar se ele seria um potencial solvente da destilação extrativa para produção de etanol anidro.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos no preparo e caracterização do ChCl:G. Esse resultados são importantes para averiguar se as propriedades físicas do DES preparado estão de acordo com as literaturas disponíveis, indicando que o procedimento de preparo dessa substância foi realizado com êxito. Além disso, pode-se apresentar discussões acerca das propriedades físicas: densidade, viscosidade, índice de refração e temperatura de degradação, determinadas experimentalmente.

Na sequência, serão apresentados os resultados e discussões referentes aos testes do equipamento, realizados para verificar o bom funcionamento do sistema de medição de temperatura e pressão, bem como a metodologia empregada na análise das composições das amostras.

Através da obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos sistemas binários: etanol/ChCl:G; água/ChCl:G, também foram estudados os efeitos provocados pelo ChCl:G em soluções aquosas e etanólicas. Devido às limitações do equipamento e as características do sistema estudado, os dados foram coletados a pressão constante e inferior a atmosférica, 11,33 kPa. Para realizar experimentos a pressão próximas a atmosférica, seria necessário utilizar um equipamento capaz de atingir uma temperatura superior a temperatura limite do ebulliômetro *Fischer* – Modelo 601, aproximadamente 200 °C. Então, optou-se por estudar um sistema a baixa pressão devido a limitações do aparato experimental.

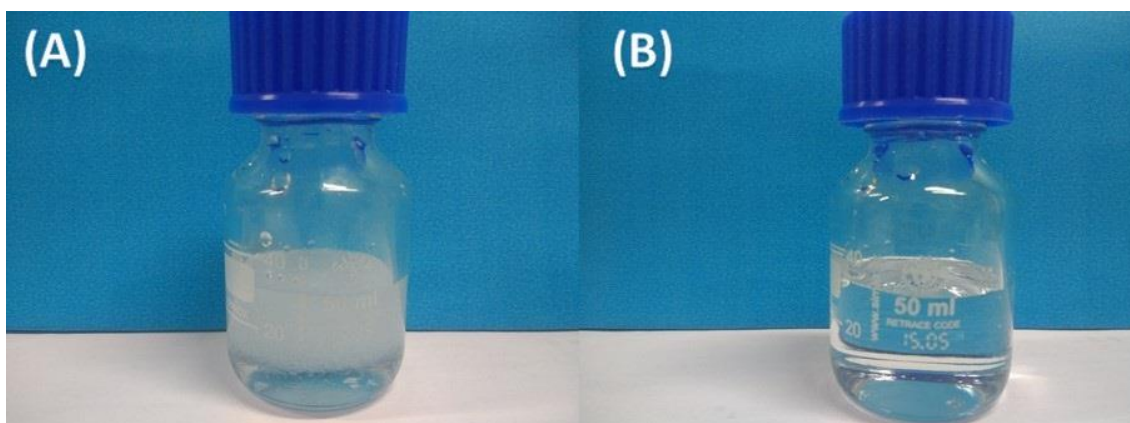
Finalmente serão mostrados e discutidos os dados de ELV obtidos para o sistema ternário etanol/água/ChCl:G, também a pressão de 11,33 kPa, mantendo-se a fração molar de ChCl:G constante na alimentação do ebulliômetro ($z_3 = 0,2$). Para fins comparativos dos efeitos causado por este DES na mistura azeotrópica, também foram obtidos dados experimentais de ELV para o sistema binário etanol/água a 11,33 kPa. Com isso, pode-se verificar a influência do ChCl:G na volatilidade relativa do etanol e se ele é capaz de provocar a quebra do azeótropo. Durante todo o procedimento experimental, o ChCl:G foi tratado como um pseudo-puro componente uma vez que essa abordagem já foi utilizada em trabalhos de

ELV utilizando DES, mostrando-se adequada para representar os resultados experimentais obtidos (Zubeir *et al.*, 2016).

5.1 Preparo do DES

O DES estudado neste trabalho, preparados a partir de cloreto de colina e glicerol, na proporção molar de 1:2, respectivamente, está apresentado na Figura 5.1. Na imagem, fica evidente que o solvente possui aparência transparente, e sem evidências de partículas sólidas. Ele permaneceu líquido a temperatura ambiente. O teor de água no solvente preparado, medido pela técnica de Karl Fischer, foi inferior a 0,5%. (m.m^{-1}).

Figura 5.1: ChCl:G (1:2) (A) antes do preparo (B) após o preparo



5.2 Massa específica do DES

As medidas da massa específica (ρ) para o ChCl:G (1:2) foram realizadas no intervalo de 293,15 K a 363,15 K, em duplicatas. O erro absoluto médio entre os valores coletados foi de $3,33 \cdot 10^{-6}$. Os dados experimentais estão apresentados na Tabela 1.1, juntamente com os resultados obtidos no trabalho de Shahbaz *et al.* (2012). O desvio absoluto médio (\bar{D}) entre os dados experimentais e a literatura foi $0,00108 \text{ g.cm}^{-3}$, indicando boa concordância entre o presente trabalho e a bibliografia disponível.

Tabela 5.1: Valores experimentais da massa específica do ChCl:G (1:2) na faixa de 303,15 K a 363,15 K

| Temperatura (K) | ρ (g.cm ⁻³) | |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|
| | Experimental | Shahbaz <i>et al.</i> , 2012 |
| 293,15 | 1,19234 | 1,1920 |
| 303,15 | 1,18683 | 1,1895 |
| 313,15 | 1,18262 | 1,1838 |
| 323,15 | 1,17730 | 1,1776 |
| 333,15 | 1,17173 | 1,1741 |
| 343,15 | 1,16620 | 1,1674 |
| 353,15 | 1,16061 | 1,1635 |
| 363,15 | 1,15503 | 1,1571 |

*Incerteza das variáveis: $u(\rho) = 0,00005$ g.cm⁻³, $u(T) = 0,05$ K

Para obter a correlação entre a massa específica (ρ) e a temperatura (T) os dados experimentais foram ajustados a Equação 5.1, com perfil linear:

$$\rho = \alpha_0 + \alpha \times T \quad (5.1)$$

Em que α_0 e α são constantes empíricas, em g.cm⁻³ e K⁻¹, respectivamente. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.2. Na mesma tabela também são apresentados os valores do coeficiente de correlação e do desvio médio calculado entre os valores obtidos e os valores ajustados.

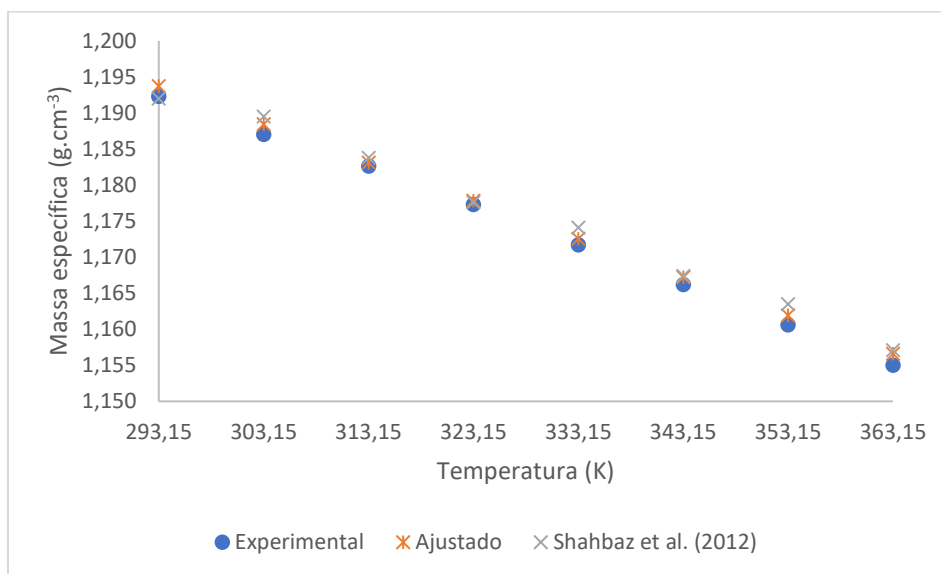
Tabela 5.2: Parâmetros empíricos para correlacionar massa específica e temperatura dos DES ChCl:G (1:2)

| DES | α_0 (g.cm ⁻³) | α (K ⁻¹) | R ² | \bar{D} (g.cm ⁻³) |
|--------|----------------------------------|-----------------------------|----------------|---------------------------------|
| ChCl:G | 1,3491 | -0,00053 | 0,999 | 0,00036 |

Como o coeficiente de correlação foi igual a 0,999, pode-se assumir que a equação aqui apresentada é adequada para fazer boas previsões sobre a massa específica a diferentes temperaturas. A Figura 1.2 apresenta a representação gráfica dos valores obtidos e os valores ajustados através da Equação 1.1, com os parâmetros encontrados. Na mesma imagem é possível fazer uma comparação entre os dados experimentais, o modelo encontrado e a literatura disponível em Shahbaz *et al.* (2012). A boa concordância entre os valores

experimentais e a literatura disponível indicam que o preparo da solução foi realizado de forma adequada.

Figura 5.2: Massa específica no intervalo de 293,15 K a 363,15 K



5.3 Viscosidade do DES

A viscosidade é uma propriedade física importante que impacta diretamente na transferência de massa e hidrodinâmica de um fluido. Em geral, os DESs apresentam alta viscosidade, o que impede a aplicação desses solventes em larga escala. (Dai *et al.*, 2015). Então, com intuito de melhor compreender essa propriedade física, foi obtido o perfil reológico do ChCl:G.

Foi obtido o perfil da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação variando de 10 a 2000 s⁻¹, para a temperatura constante de 298,15K. Os dados foram obtidos em duplicata e o desvio médio durante o experimento foi de 0,9 Pa.s. Ao ajustar os dados obtidos a um modelo linear, através da linha de tendência, obteve-se que o coeficiente de correlação (R²) foi igual a 0,9987, como mostra a Figura 5.3. Esse resultado é característico de um fluido newtoniano.

Além disso, foi verificada a relação da viscosidade dinâmica com a taxa de deformação, também a 298,15 K. O desvio médio entre as análises foi de 0,00293 Pa.s. A Figura 5.4 mostra que a viscosidade é constante, 0,34 Pa.s, e independente da taxa de deformação. Na mesma ilustração está apresentada a equação linear, obtidas a partir da regressão dos dados experimentais. É possível verificar que o coeficiente angular foi próximo de zero, $1 \cdot 10^{-5}$, indicando que a viscosidade é constante com a variação da taxa de deformação. Por isso, é possível concluir que o ChCl:G (1:2) é um fluido newtoniano, pois apresenta o

comportamento reológico atribuído a essa classe de fluidos. O trabalho de Stefanovic *et al.* (2017) também classifica esse DES como sendo um fluido newtoniano, todavia não foi apresentado pelo autor o reograma referentes a essa análise.

Figura 5.3: Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para o ChCl:G (1:2) a 298,15 K

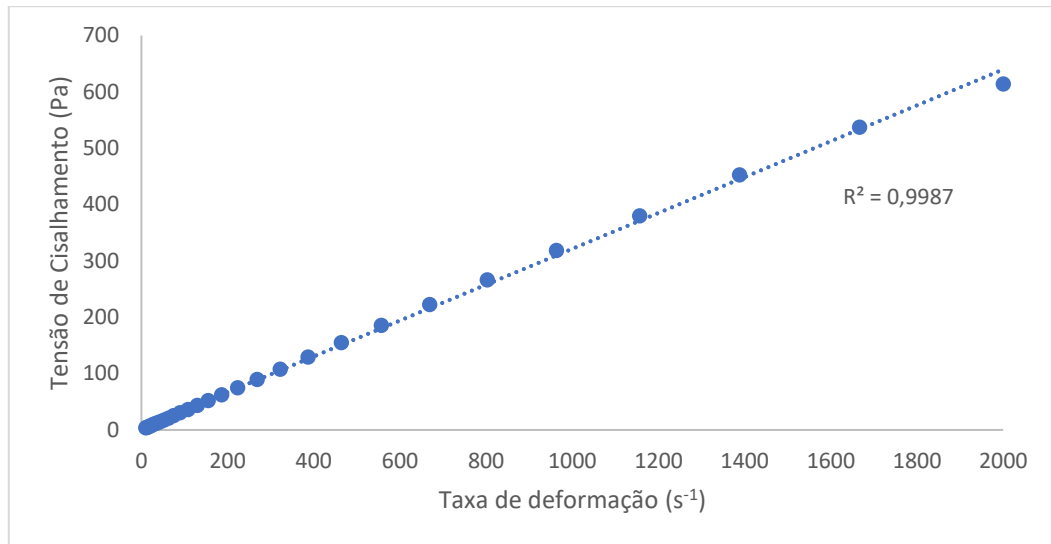
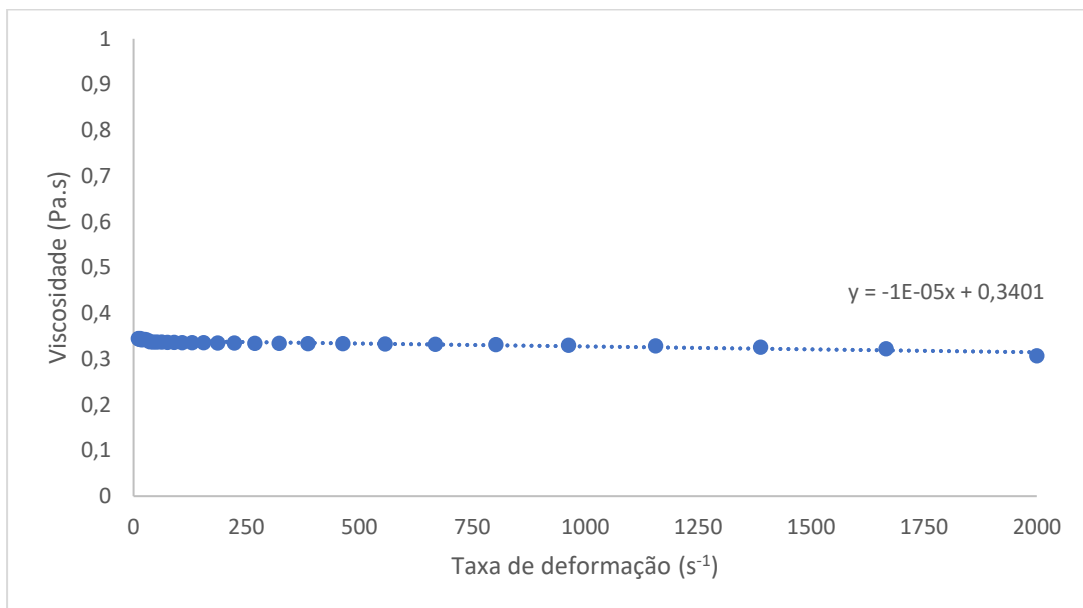


Figura 5.4: Perfil da viscosidade dinâmica em função da taxa de deformação para o ChCl:G (1:2) a 298,15 K



Os resultado das análises da viscosidade dinâmica do ChCl:G (1:2), no intervalo de 293,15 K a 338,15 K, estão apresentados na Tabela 5.3. As análises foram realizadas em triplicatas, e o erro médio absoluto entre os resultados obtidos foi de 0,58 cP.

Tabela 5.3: Dados da viscosidade dinâmica do ChCl:G (1:2) no intervalo de temperatura 293,15 K a 338,15 K

| T (K) | μ (cP) | |
|--------|--------------|----------------------------|
| | Experimental | Yadav <i>et al.</i> , 2014 |
| 293,15 | 471,9 | 472,9 |
| 298,15 | 343,9 | - |
| 303,15 | 252,4 | 246,79 |
| 308,15 | 190 | - |
| 313,15 | 147,6 | 133,37 |
| 318,15 | 113 | - |
| 323,15 | 90,3 | 81,59 |
| 328,15 | 69,9 | - |
| 333,15 | 58,5 | 53,81 |
| 338,15 | 46,8 | - |

Incerteza das variáveis: $u(\mu) = 0,05$ cP, $u(T) = 0,05$ K

Os dados experimentais também foram comparados com a literatura de Yadav *et al.* (2014) e o desvio absoluto médio entre os resultados dos trabalhos foi de 3,24 cP. Isso indica que a viscosidade do ChCl:G (1:2) preparado está em boa concordância com a literatura.

Sabendo-se que o ChCl:G (1:2) é um fluido newtoniano, pode-se relacionar a dependência da viscosidade deste DES com a temperatura, pelo modelo de Arrhenius, Equação 5.2, o qual atribui um decaimento exponencial da viscosidade com o aumento da temperatura. Os parâmetros encontrados estão apresentados na Tabela 5.4, juntamente com o coeficiente de correlação e o desvio absoluto médio entre os valores ajustados e os encontrados experimentalmente.

$$\eta = A e^{\frac{E}{RT}} \quad (5.2)$$

Em que:

A é uma constante experimental em cP;

E é a energia de ativação do fluxo viscoso em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;

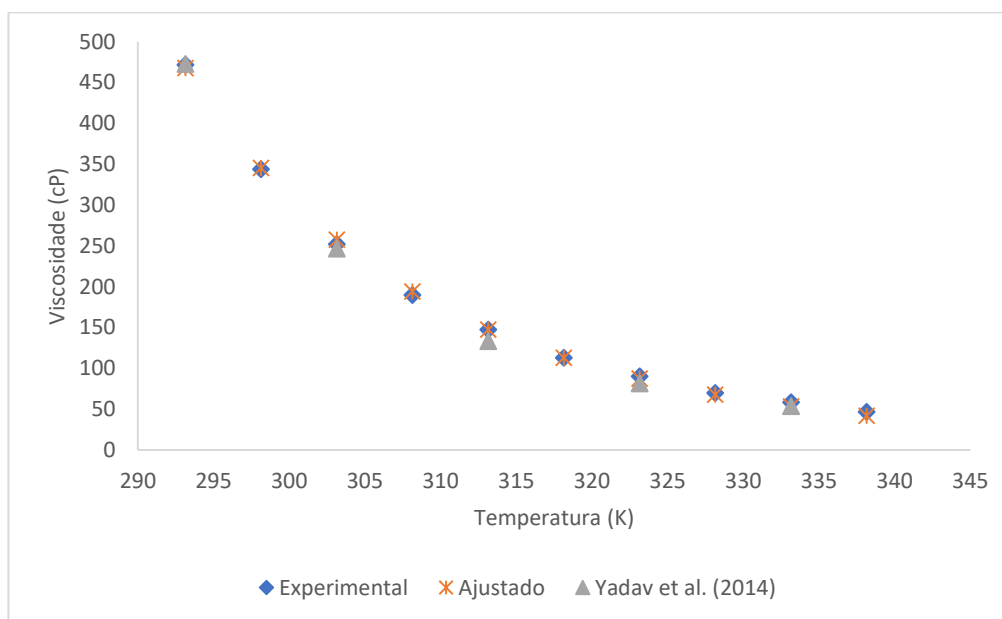
R é a constante dos gases $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Tabela 5.4: Parâmetros para viscosidade do ChCl:G (1:2) ajustados ao modelo de Arrhenius

| Parâmetro | A (cP) | E (J.mol ⁻¹) | R ² | \bar{D} |
|-----------|-------------------------|--------------------------|----------------|-----------|
| Valor | $6,65486 \cdot 10^{-6}$ | 44036,77 | 0,9921 | 1,4822 |

Como coeficiente de correlação se aproxima da unidade, pode-se concluir que os parâmetros encontrados para este modelo são úteis para fazer boas previsões da viscosidade neste intervalo de temperatura. Através da Figura 5.4 também é possível fazer uma comparação gráfica entre os valores ajustados pelo modelo, os dados experimentais e a literatura disponível de Yadav *et al.* (2014). Uma vez que os resultados experimentais foram muito próximas a literatura, pode-se mais uma vez inferir que o preparo do ChCl:G (1:2) ocorreu de forma bem-sucedida.

Figura 5.5: Perfil da viscosidade dinâmica em função da temperatura no intervalo de temperatura de 293,15 K a 338,15 K



5.4 Índice de refração do DES

Nesta etapa do trabalho foram obtidos os valores para o índice de refração de soluções binárias ChCl:G/água; ChCl:G/etanol, contendo frações molares de DES variando de 0 a 1. As medidas foram realizadas a temperatura constante 293,15 K, sob pressão atmosférica local, aproximadamente 94 kPa. Os valores experimentais estão apresentados na Tabela 5.5 e 5.6. Ambas as medidas foram realizadas em duplicatas, e o erro absoluto médio entre as

análises foi de 0,00139 e 0,00173 para os sistemas ChCl:G/água e ChCl:G/etanol, respectivamente.

Observa-se que o aumento da fração molar de DES provoca o aumento do índice de refração da solução. Esse resultado era esperado visto que o índice de refração do DES puro é maior do que do etanol e da água. Tal comportamento também foi observado por Leron, Soriano e Li, (2012) em sistemas aquosos de ChCl:G. Não foi possível comparar os resultados obtidos com outros trabalhos, pois eles foram realizados em diferentes faixas de temperatura. Até o presente momento não há literaturas disponíveis trazendo o índice de refração dessas misturas binárias a 293,15 K. Além disso, não foi possível encontrar nenhum artigo que trouxesse o comportamento do índice de refração para o ChCl:G em soluções de etanol.

Tabela 5.5: Valores do índice de refração para a mistura água/ChCl:G(2) a 293,15 K

| x_2 | n_D |
|-------|--------|
| 0,00 | 1,3333 |
| 0,05 | 1,3947 |
| 0,10 | 1,4190 |
| 0,15 | 1,4349 |
| 0,20 | 1,4444 |
| 0,25 | 1,4493 |
| 0,30 | 1,4537 |
| 0,35 | 1,4580 |
| 0,40 | 1,4602 |
| 0,45 | 1,4637 |
| 0,51 | 1,4674 |
| 0,56 | 1,4711 |
| 0,59 | 1,4757 |
| 0,66 | 1,4800 |
| 0,70 | 1,4821 |
| 0,76 | 1,4825 |
| 0,80 | 1,4833 |
| 0,86 | 1,4841 |
| 0,90 | 1,4842 |
| 1,00 | 1,4851 |

*Incerteza das variáveis: $u(n_D) = 0,00005$, $u(T) = 0,05$ K

Tabela 5.6: Valores do índice de refração para a mistura a etanol/ChCl:G(2) a 293,15 K

| x_2 | n_D |
|-------|--------|
| 0,00 | 1,3616 |
| 0,05 | 1,3808 |
| 0,10 | 1,4116 |
| 0,15 | 1,4217 |
| 0,20 | 1,4325 |
| 0,25 | 1,4442 |
| 0,30 | 1,4482 |
| 0,35 | 1,4566 |
| 0,40 | 1,4586 |
| 0,45 | 1,4596 |
| 0,50 | 1,4640 |
| 0,56 | 1,4708 |
| 0,60 | 1,4714 |
| 0,65 | 1,4750 |
| 0,69 | 1,4760 |
| 0,76 | 1,4790 |
| 0,85 | 1,4812 |
| 0,90 | 1,4838 |
| 1,00 | 1,4852 |

*Incerteza das variáveis: $u(n_D) = 0,00005$, $u(T) = 0,05$ K

Os dados experimentais foram ajustados a uma função do tipo polinomial, Equação 5.3, utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados.

$$f(n_D, x_2) = \sum_{i=0}^m C_i x_2^i \quad (5.3)$$

Em que:

m é o grau do polinômio que melhor ajusta os dados experimentais e C_i são os coeficientes estimados. Os resultados obtidos para os coeficientes do polinômio estão apresentados na Tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5.7: Coeficientes calculados para o ajuste polinomial do índice de refração em função da composição do sistema água/ChCl:G(2) a 293,15 K.

| Coeficiente | C ₀ | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Valor | 1,33737 | 1,2327 | -5,15576 | 10,43644 | -9,73382 | 3,36916 |

Tabela 5.8: Coeficientes calculados para o ajuste polinomial do índice de refração em função da composição do sistema etanol/ChCl:G(2) a 293,15 K

| Coeficiente | C ₀ | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Valor | 1,35959 | 0,61227 | -1,60966 | 2,35315 | -1,71199 | 0,48158 |

Também foi realizada uma comparação entre os dados experimentais e os valores ajustados pelo modelo, e na Tabela 5.9 estão apresentados os coeficientes de correlação e o desvio absoluto médio. Para ambos os sistemas houve boa concordância entre os resultados experimentais e o modelo ajustado, indicando que se pode fazer boas previsões das concentrações desconhecida utilizando a técnica de refratometria através do polinômio determinado. As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam a comparação gráfica entre os dados experimentais e os valores ajustados através do polinômio.

Tabela 5.9: Comparação estatística entre o índice de refração experimental e o ajustado pelo modelo polinomial

| Sistema Binário | R ² | \bar{D} |
|-----------------|----------------|-----------|
| Água/ChCl:G | 0,99454 | 0,000829 |
| Etanol/ChCl:G | 0,99475 | 0,00075 |

Figura 5.6: Valores experimentais e ajustados pela equação do índice de refração para o sistema água/ChCl:G(2) a 293,15 K

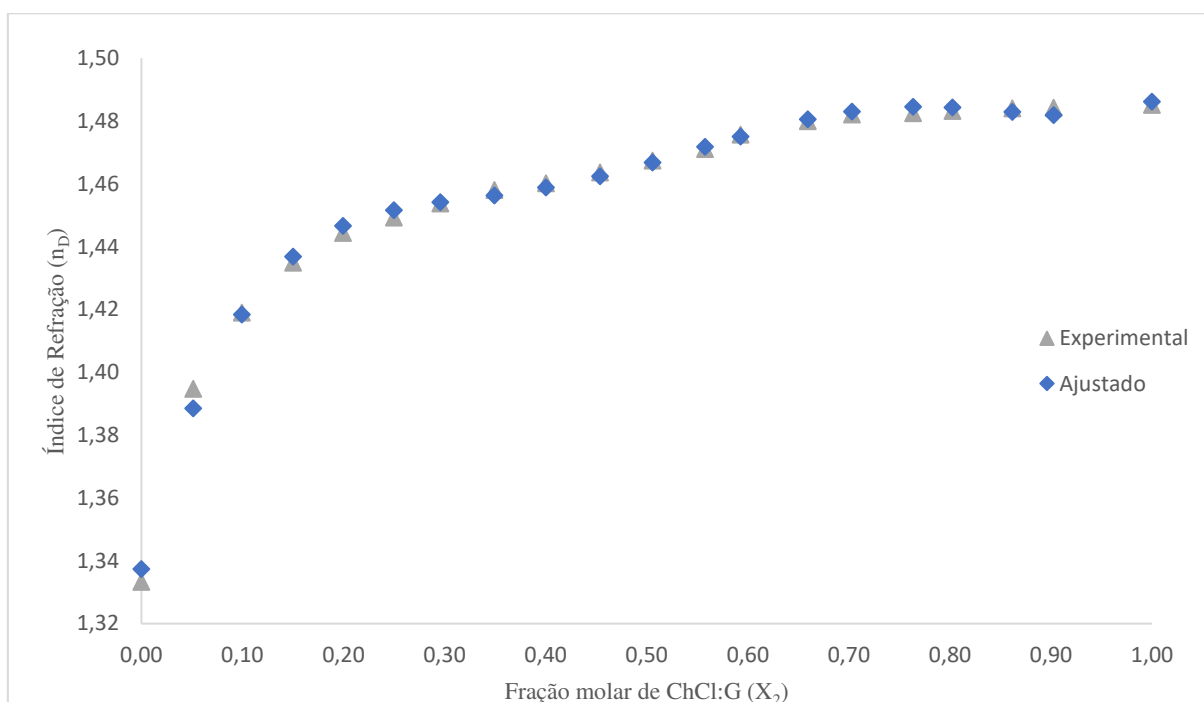
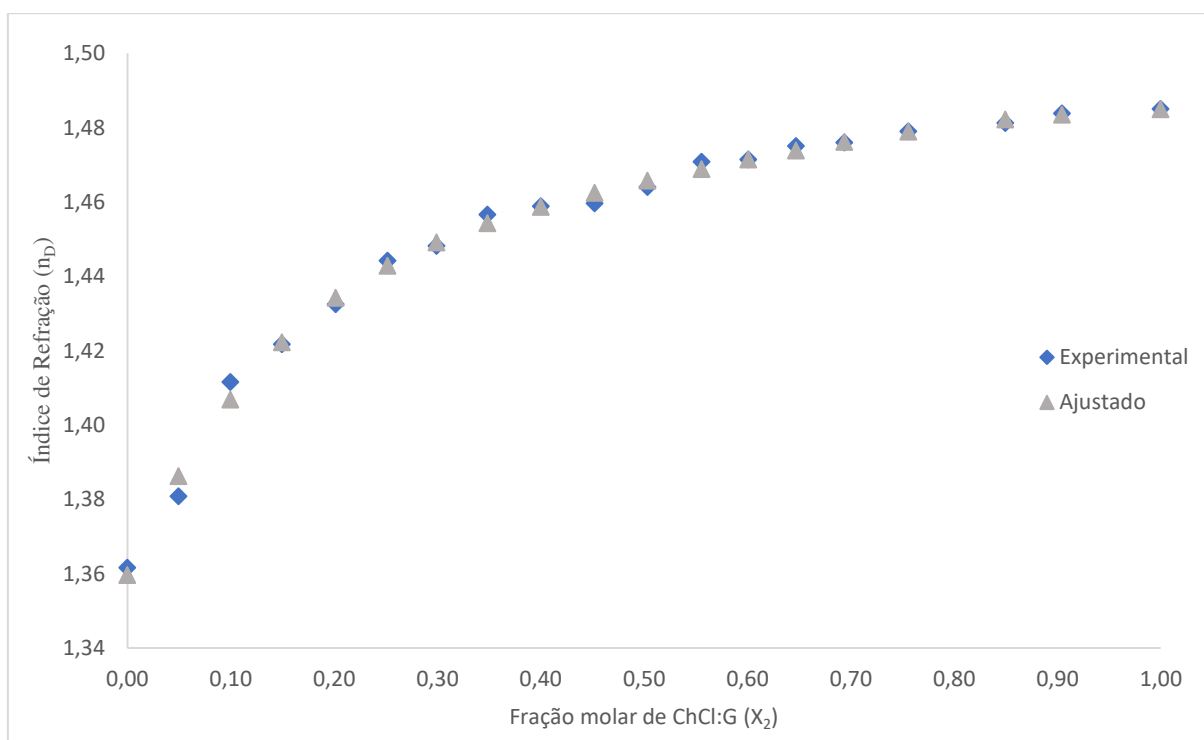


Figura 5.7: Valores experimentais e ajustados pela equação do índice de refração para o sistema etanol/ChCl:G(2) a 293,15 K



5.5 Temperatura de decomposição

As análises de TGA e DSC permitiram avaliar a temperatura de decomposição do ChCl:G (1:2). A temperatura inicial é aquela em que é detectado o início da variação da massa para as condições experimentais adotadas e é identificada pelo começo da inflexão da curva TGA. A temperatura final em que se encerra a decomposição é identificada pelo patamar final da curva, neste ponto o processo responsável pela variação de massa foi concluído. Traçando-se linhas tangenciais a essas temperaturas, inicial e final, obtém-se no cruzamento identificado como *Tonset* a temperatura de decomposição. Na Figura 5.8, esta temperatura é 288,2 °C.

Uma melhor avaliação do processo de decomposição é obtida pela derivada do gráfico TGA, a curva DTG, apresentada na Figura 5.9. Neste gráfico é possível observar que a decomposição térmica do ChCl:G ocorre em uma única etapa, devido a presença de apenas um pico. Isso indica que de fato os componentes que deram origem ao solvente estão formando uma única substância. Caso houvesse cloreto de colina ou glicerol dispersos na solução, o pico de decomposição desses compostos seria constatado por esta análise, uma vez que a temperatura de decomposição do cloreto de colina é 304,84 °C (Chemat *et al.*, 2016) e do glicerol é 213 °C.

O resultado da análise de DSC, realizada de forma simultânea, está apresentado na Figura 5.10. O gráfico mostra o comportamento térmico do ChCl:G mediante ao fluxo de calor que provoca o aquecimento dessa substância. É possível observar que a decomposição é uma transição de primeira ordem, representada por um pico exotérmico, e que a temperatura extrapolada em que ocorre a decomposição, 288,02 °C, foi muito próxima a obtida pela análise TGA, validando o valor obtido por estas análises.

No trabalho de Li *et al.*, 2018 foi obtida a curva termogravimétrica para avaliação da temperatura de decomposição do DES formado por cloridrato de aminoguanidina e glicerol (AhG), como mostra a Figura 5.11. Tal como para o ChCl:G, a decomposição do AhG ocorre em uma única etapa e o perfil da curva termogravimétrica é similar ao apresentado neste trabalho.

Figura 5.8: Resultado da análise TGA para o ChCl:G (1:2) para determinar a temperatura de decomposição

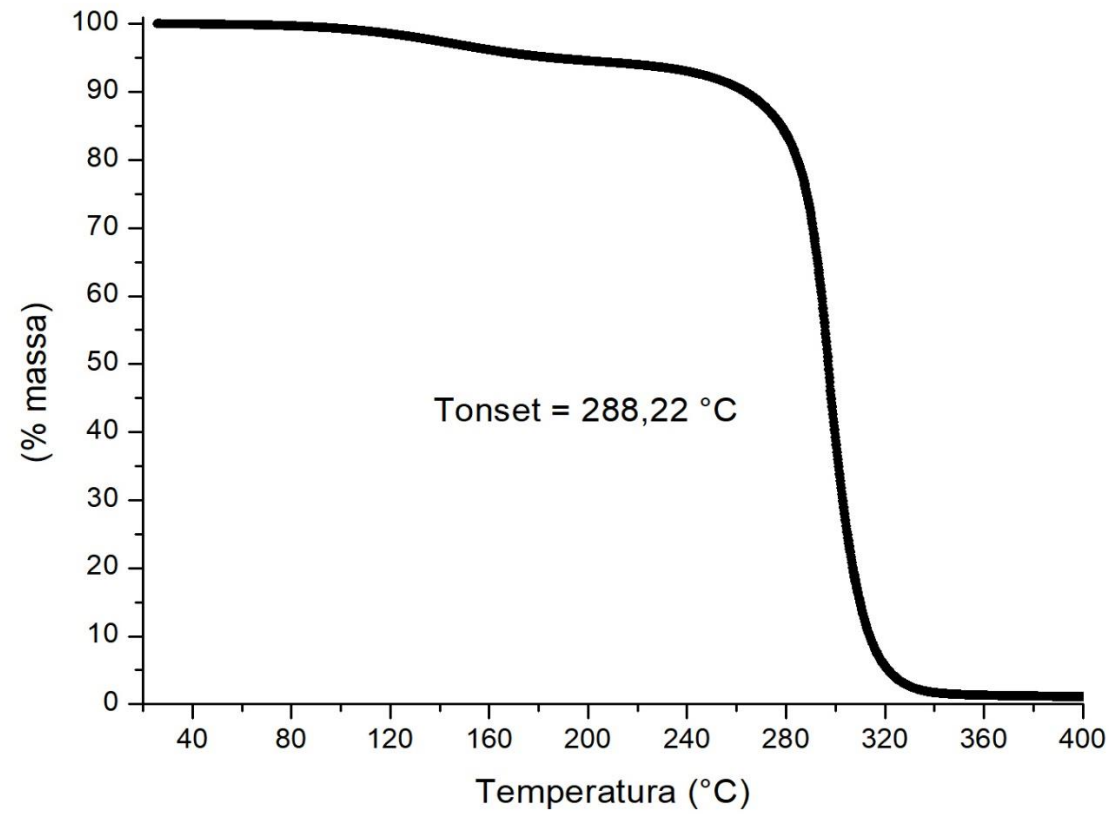


Figura 5.9: Curva DTG para o ChCl:G (1:2) para avaliação da temperatura de decomposição

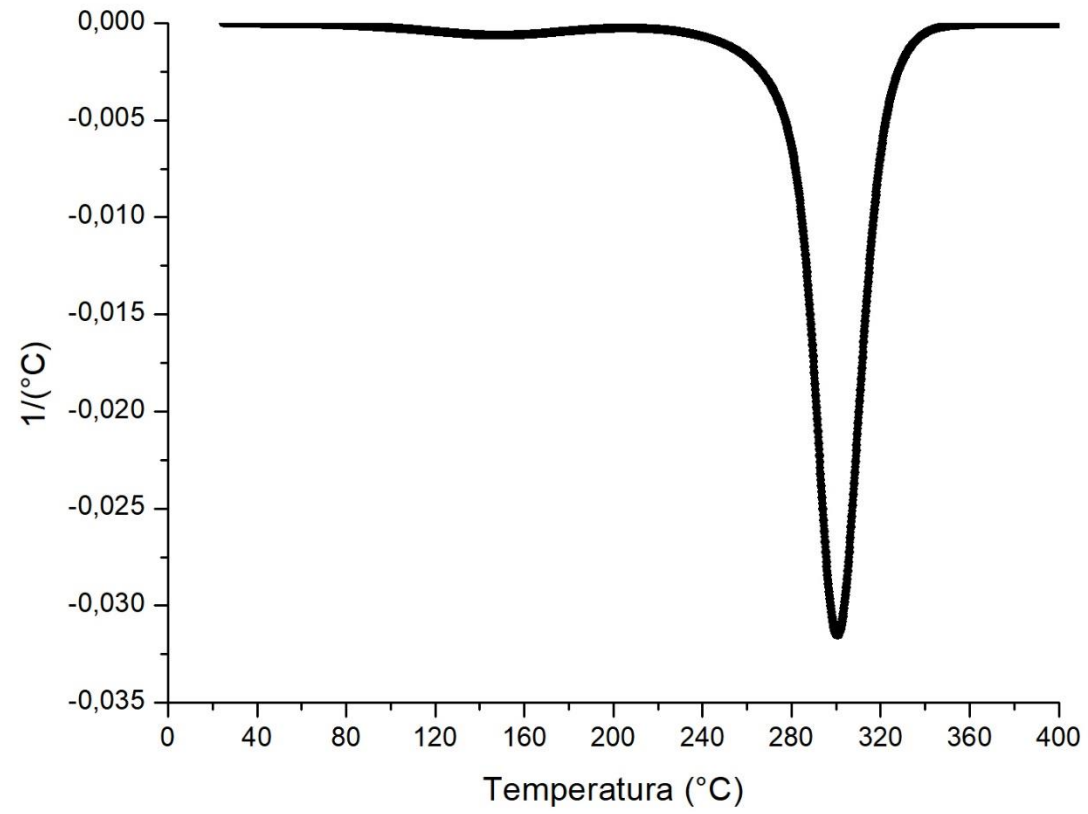


Figura 5.10: Análise DSC para determinar a temperatura de decomposição do ChCl:G (1:2)

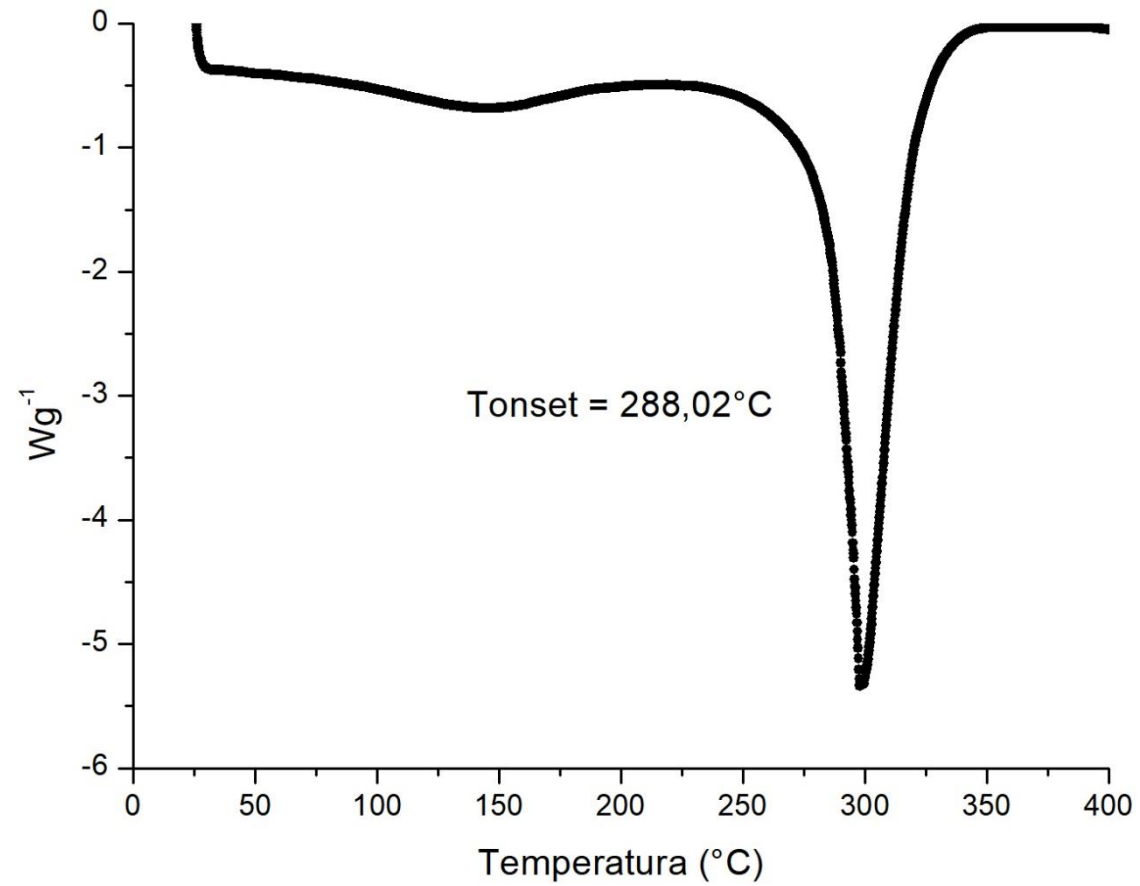
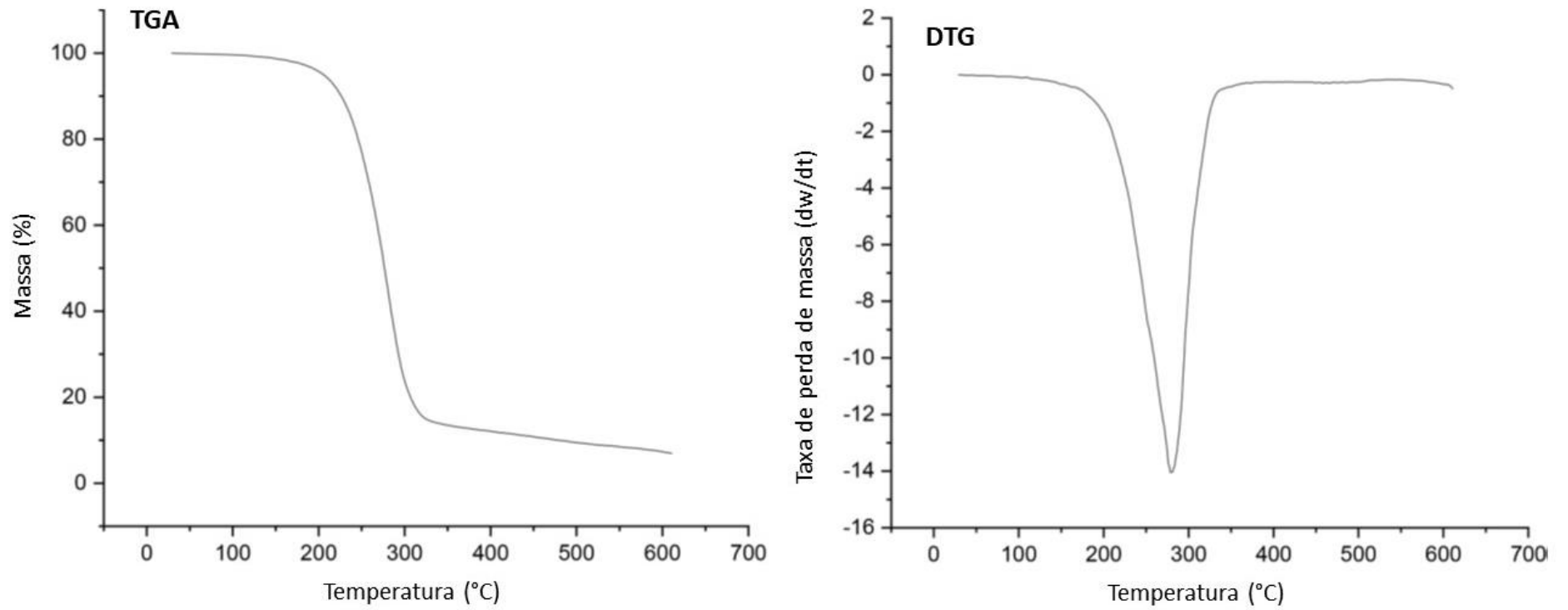


Figura 5.11: TGA e DTG para o AhG

FONTE: Li *et al.*, 2018 (ADAPTADO)

5.6 Resultados dos testes do equipamento

A seguir serão apresentados os resultados referentes ao teste do equipamento e metodologias para análise de composição das amostras, necessários para obtenção dos dados de ELV.

5.6.1 Determinação da pressão de vapor da água

A primeira etapa do teste do equipamento consistiu na aferição do funcionamento do termômetro de mercúrio da câmara de equilíbrio e do manômetro U de mercúrio, através do levantamento da pressão de vapor da água, no intervalo de 17,87 kPa a 101,36 kPa. Com os dados obtidos foi possível determinar as constantes da equação de Antoine e comparar com os valores já existentes na literatura.

Os valores experimentais, já corrigidos de acordo com o procedimento descrito no Anexo A, estão apresentados no Apêndice B. Eles foram ajustados à Equação de Antoine, Equação 5.4, pelo método dos mínimos quadrados. Vale ressaltar que a equação de Antoine não deve ser utilizada fora dos limites de temperatura aqui estabelecidos, pois extrapolações podem ocasionar em grandes erros (Reid, Prausnitz e Sherwood, 1977).

$$\ln(P_{sat}) = A - \frac{B}{(T + C)} \quad (5.4)$$

Em que:

A, B e C são constantes; P_{sat} é a pressão de saturação; T é a temperatura.

As constantes encontradas após o ajuste estão apresentadas na Tabela 5.10, e o método forneceu o coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9998, indicando boa concordância com o modelo utilizado.

Tabela 5.10: Parâmetros da água ajustados à equação de Antoine (P(kPa); T(K))

| Parâmetro | Valor |
|-----------|-----------|
| A | 14,9962 |
| B | 3072,7210 |
| C | -76,9132 |

Os dados experimentais foram comparados com os dados calculados utilizando-se os parâmetros da equação de Antoine, através do cálculo do desvio padrão (σ), desvio médio relativo (D) e desvio absoluto médio (\bar{D}), apresentados nas Equações 5.5 a 5.7, respectivamente. Os resultados da análise estatística estão apresentados na Tabela 5.11.

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (P_{cal} - P_{exp})^2}{(n-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{P_{cal} - P_{exp}}{P_{exp}} \right]}{n} \quad (5.6)$$

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n |P_{exp} - P_{cal}|}{n} \quad (5.7)$$

Tabela 5.11: Comparação estatística entre os valores experimentais e os ajustados a equação de Antoine

| Parâmetro estatístico | Valor |
|-----------------------|--------|
| σ (kPa) | 0,2866 |
| D | 0,004 |
| \bar{D} (kPa) | 0,2457 |

Os valores calculados utilizando os parâmetros obtidos neste trabalho também foram comparados com os dados de Ambrose (1972) e Araujo (1990), como mostram as Figuras 5.11 e 5.1, obtendo-se os seguintes desvios, Tabela 5.12:

Tabela 5.12: Comparação estatística entre os resultados obtidos para a pressão de vapor da água e os disponíveis na literatura

| Parâmetro estatístico | Ambrose (1972) | Araujo (1990) |
|-----------------------|----------------|---------------|
| σ (kPa) | 0,5269 | 0,56208 |
| D | 0,010 | 0,011 |
| \bar{D} (kPa) | 0,4547 | 0,5199 |

Pode-se verificar que os resultados obtidos no presente trabalho, possuem melhor concordância com o trabalho de Ambrose (1972). Além disso, tanto a análise gráfica quanto a análise estatística mostraram que os dados coletados experimentalmente estão de acordo com as literaturas disponíveis. Isso indica que há um bom funcionamento dos medidores de pressão e temperatura do ebuliômetro utilizado.

Figura 5.12: Comparação entre os dados obtidos para pressão de vapor da água e a literatura

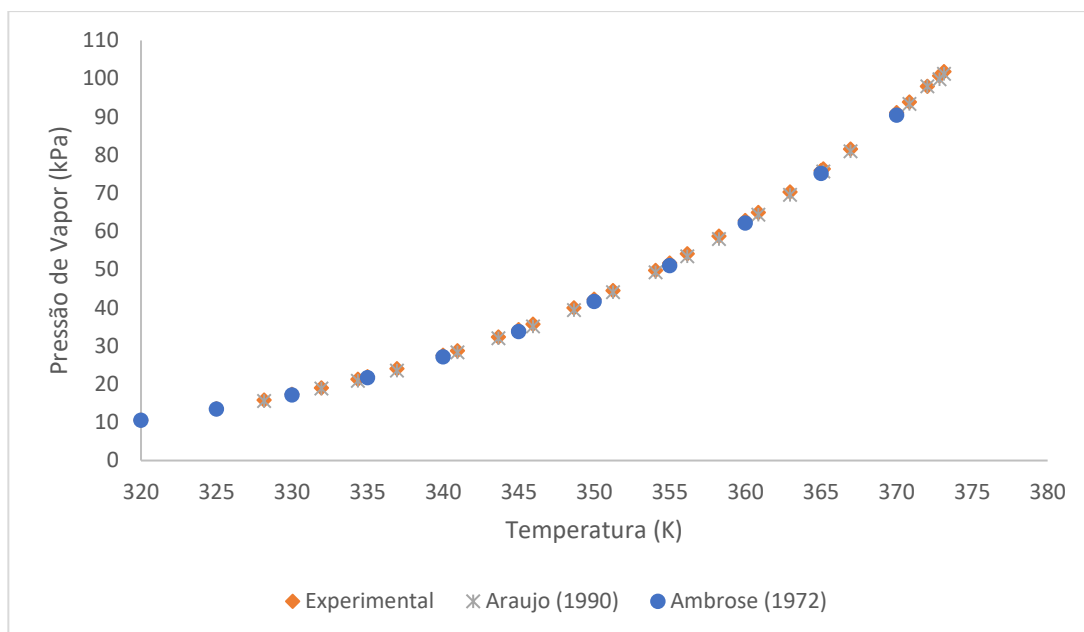
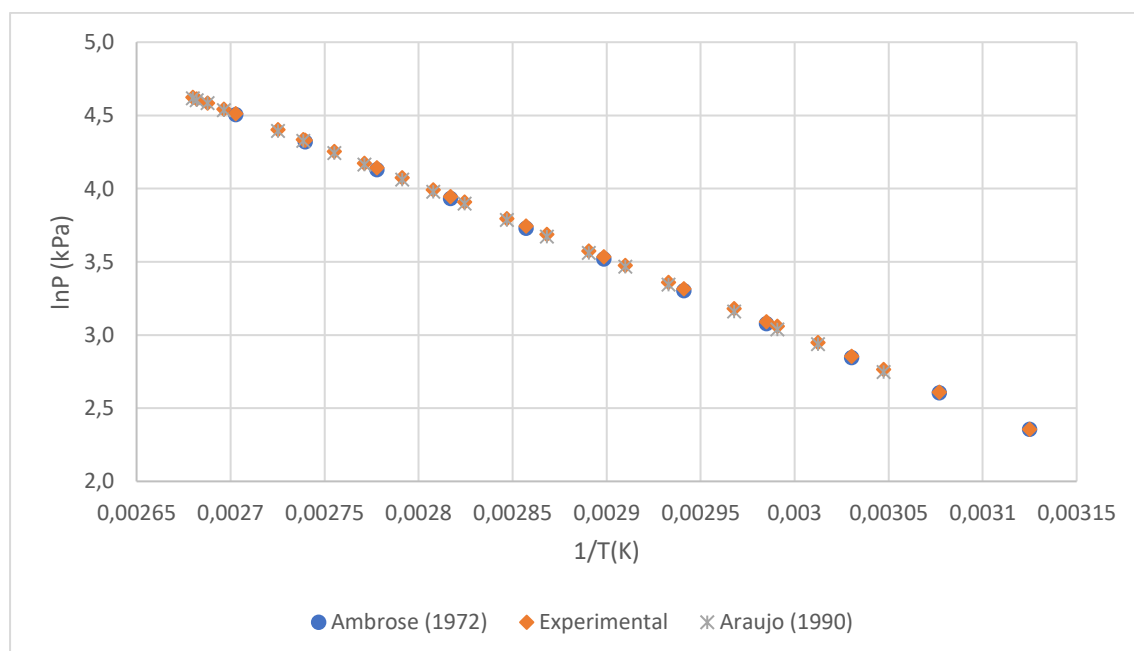


Figura 5.13: Comparação linear entre os dados obtidos para pressão de vapor da água e a literatura



5.6.2 Determinação dos dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema cicloexano/tolueno

Na segunda etapa do teste do equipamento, determinou-se os dados de equilíbrio de fases para o sistema cicloexano/tolueno de forma isobárica a 101,3 kPa e isotérmica a 323,15 K. Dessa forma foi possível verificar o método de análise das composições das amostras e o funcionamento do equipamento como um todo.

Para analisar as composições das fases em equilíbrio foi utilizado o refratômetro *ATAGO-3T*. A técnica de refratometria se aplica bem ao sistema cicloexano e tolueno porque eles possuem uma diferença relativamente grande entre seus índices de refração (Zemp, 1989). Então, foi levantada uma curva de calibração, através da medição do índice de refração de amostras de concentração conhecida, com a fração molar de cicloexano (x_1) variando de 0 a 1. Os dados experimentais foram ajustados a uma função do tipo polinomial, Equação 5.8, utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados.

$$f(n_D, x_1) = \sum_{i=0}^m C_i x_1^i \quad (5.8)$$

Em que:

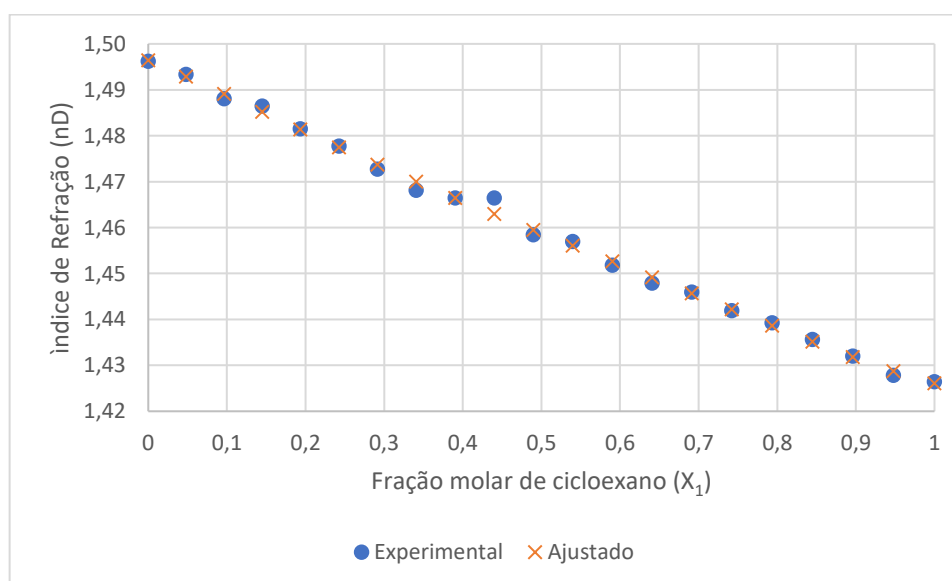
m é o grau do polinômio que melhor ajusta os dados experimentais e C_i são os coeficientes estimados. Para determinar as frações molares das amostras líquida e condensada, utilizou-se o método iterativo de Newton-Raphson, aplicado ao polinômio da calibração.

Os resultados obtidos para os coeficientes estão apresentados na Tabela 5.13, e a comparação gráfica entre os dados obtidos experimentalmente e os calculados através do polinômio podem ser vistos na Figura 5.13. O ajuste polinomial apresentou R^2 igual a 0,996, indicando boa concordância entre os dados e o modelo aplicado.

Tabela 5.13: Coeficientes calculados para o ajuste polinomial do índice de refração em função da composição

| Coeficiente | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_5 |
|-------------|---------|----------|----------|---------|----------|---------|
| Valor | 1,49637 | -0,07027 | -0,07878 | 0,26163 | -0,31245 | 0,12957 |

Figura 5.14: Valores experimentais e ajustados pela curva de calibração



Analisando estatisticamente o ajuste polinomial empregado, temos que o desvio padrão entre os valores foi de 0,0011 enquanto o desvio médio relativo e o desvio médio foram 0,0005 e 0,0008, respectivamente. Como os desvios foram muito baixos, pode-se dizer que esta metodologia se aplica bem para prever as concentrações das amostras de misturas contendo cicloexano e tolueno.

5.6.3 Dados isobárico a 101,3 kPa para o sistema cicloexano/tolueno

Os dados coletados isobaricamente para o ELV do sistema cicloexano/tolueno estão apresentados no Apêndice B. Os resultados foram comparados com os trabalhos de Sieg (1950) e Zemp (1989) como mostram as Figura 5.14 e 5.15. Através da análise gráfica foi possível verificar uma boa concordância com ambos os trabalhos, indicando a eficácia da metodologia experimental empregada.

Figura 5.15: Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 101,3 kPa

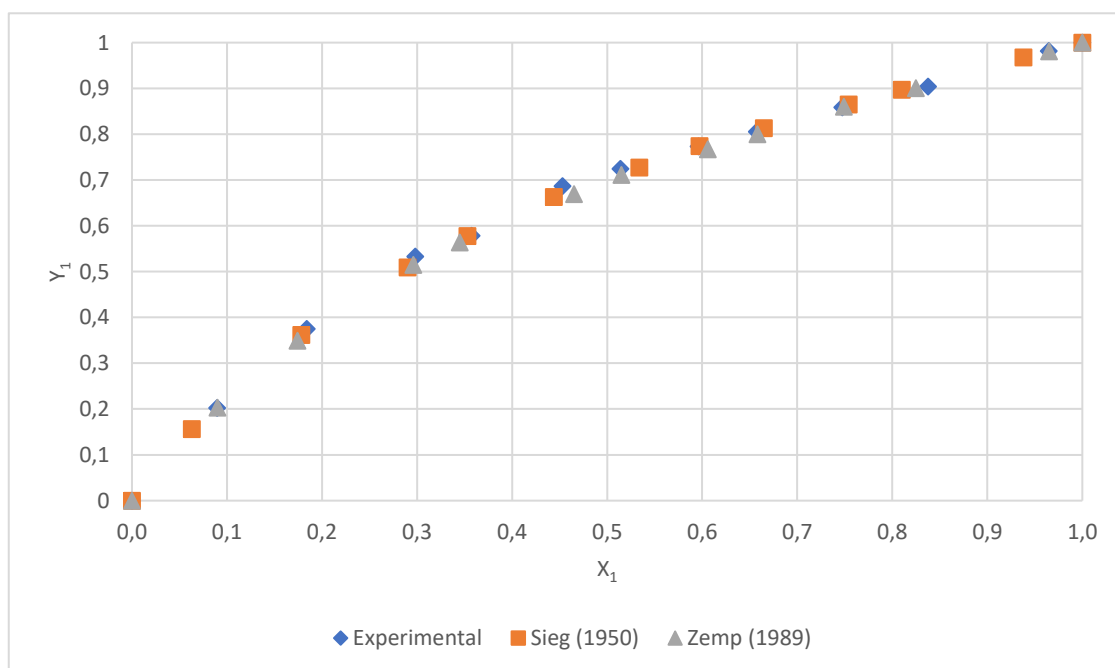
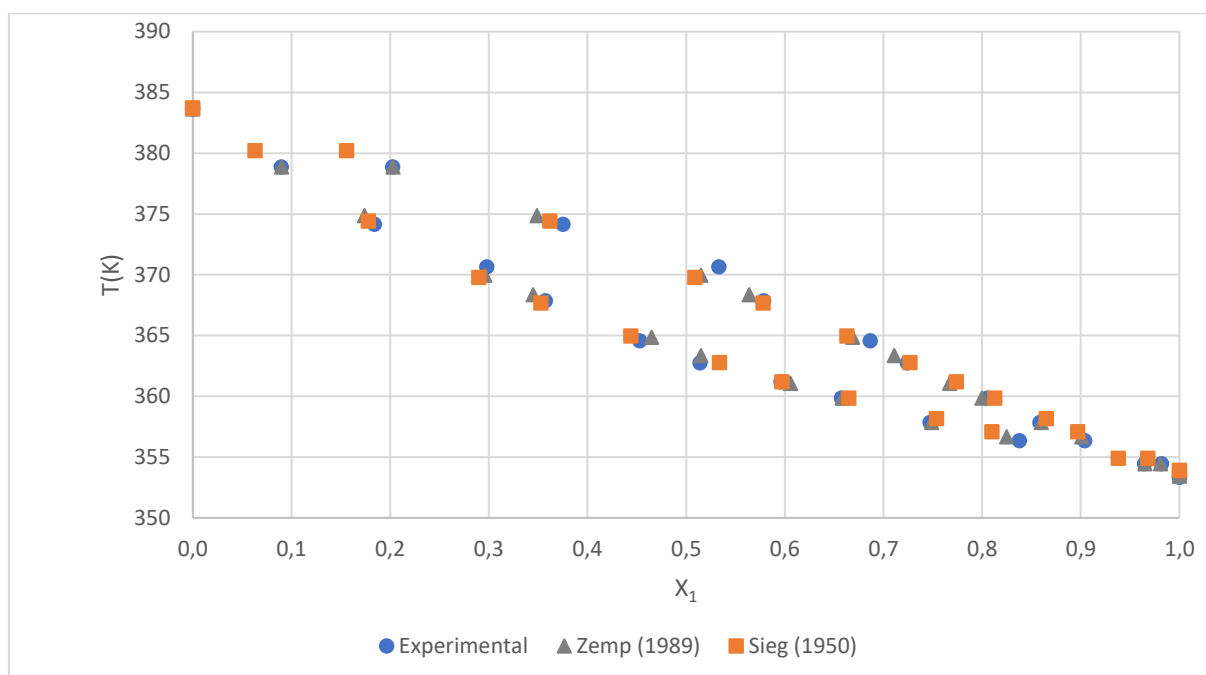


Figura 5.16: Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, T) para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 101,3 kPa



Também foi realizada a comparação estatística das temperaturas de equilíbrio e composições da fase vapor entre os dados obtidos experimentalmente e as literaturas. A Tabela 5.14 mostra que em ambos os casos os desvios absolutos médios foram baixos indicando que os resultados experimentais foram bem-sucedidos e a metodologia experimental utilizada neste trabalho foi adequada. Os dados experimentais estão em melhor acordo com o trabalho de Zemp (1989).

Tabela 5.14: Comparação estatística entre os dados do ELV do sistema cicloexano/tolueno com a literatura

| Parâmetro estatístico | Zemp (1989) | Sieg (1950) |
|-----------------------|-------------|-------------|
| $\bar{D} (y_1)$ | 0,004 | 0,005 |
| $\bar{D} (K)$ | 0,129 | 0,197 |

Finalmente procedeu-se para análise da consistência termodinâmica dos dados de ELV obtidos isobaricamente. Realizou-se o teste de Van Ness-Fredenslund (1977), utilizando-se o programa *THERTEST*, e obteve-se um desvio de 0,00095 para y_1 . De acordo com os critérios estabelecidos pelo teste, os dados podem ser considerados consistentes, visto que o desvio absoluto entre $y_{i\text{experimental}}$ e $y_{i\text{calculado}}$ foi menor que 0,01.

5.6.4 Dados isotérmicos a 313,15 K para o sistema cicloexano/tolueno

Os dados experimentais coletados isotermicamente para o ELV do sistema cicloexano/tolueno estão apresentados no Apêndice B. Os resultados foram comparados com os trabalhos de Kaiser *et al.* (1992) e Zemp (1989) como mostram as Figuras 5.16 e 5.17. Apesar do trabalho de Kaiser (1992) apresentar apenas 10 pontos experimentais, a análise gráfica permitiu verificar uma boa concordância entre os resultados obtidos e ambas as literaturas disponíveis, indicando a eficácia da metodologia experimental empregada.

Figura 5.17: Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1) para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 323,15 K

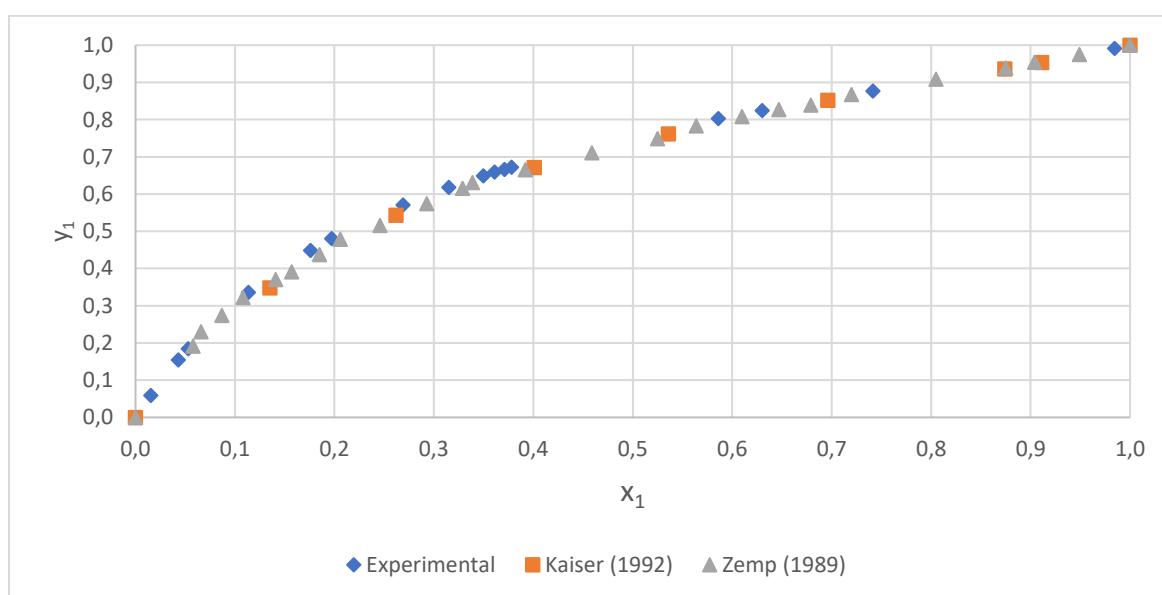
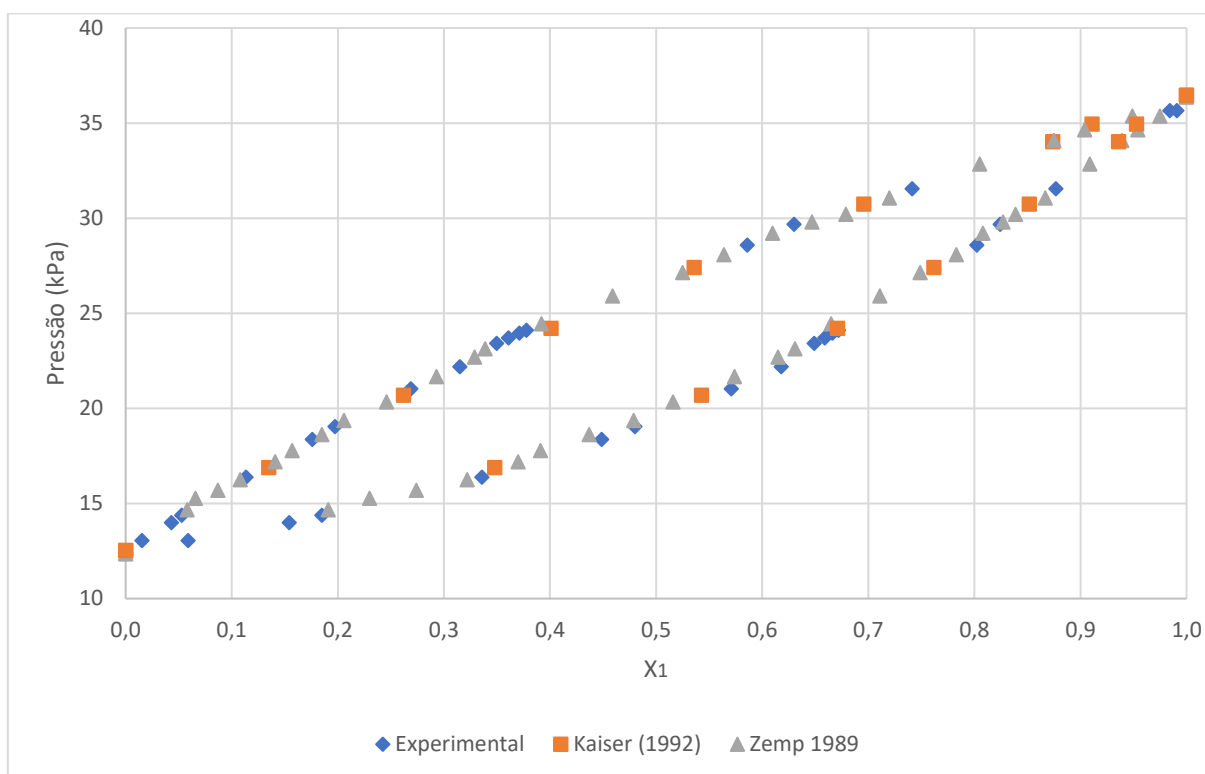


Figura 5.18: Diagrama de equilíbrio de fases (x_1, y_1, P) para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 323 K



Em seguida foi realizada uma análise estatística entre os resultados experimentais e as literaturas, para comparar as pressões e composições da fase vapor. A Tabela 5.15 mostra que em ambos os casos os desvios absolutos médios foram baixos, todavia os resultados experimentais estão em melhor acordo com o trabalho de Zemp (1989). A melhor concordância com este trabalho talvez tenha sido pelo fato de a metodologia empregada pelo autor basear-se na utilização de um ebuliômetro, já Kaiser e colaboradores (1992) fizeram um estudo do ELV através de espectroscopia Raman.

Tabela 5.15: Comparação estatística entre os dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema cicloexano/tolueno com a literatura

| Parâmetro estatístico | Zemp (1989) | Kaiser (1992) |
|-----------------------|-------------|---------------|
| $\bar{D} (y_1)$ | 0,004 | 0,028 |
| $\bar{D} (kPa)$ | 0,1612 | 0,2770 |

Finalmente procedeu-se para análise da consistência termodinâmica dos dados obtidos. Realizou-se o teste de Van Ness-Fredenslund (1977), no programa *ASPEN PLUS* V8.8 e obteve-se um desvio de 0,00911, valor este menor que a tolerância de 0,01, indicando que os dados obtidos foram consistentes.

5.7 Equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários contendo ChCl:G

Para obtenção dos dados de ELV do sistema água/ChCl:G e etanol/ChCl:G foi utilizado o mesmo procedimento experimental descrito no Capítulo 4. A análise das amostras das fases líquida e condensada foram realizadas a partir das curvas dos índices de refração.

Para certificar que a metodologia empregada para obtenção dos dados de ELV é válida para sistemas contendo ChCl:G, foram coletados inicialmente os dados das pressões de vapor de soluções aquosas, contendo diferentes frações molares de ChCl:G ($x_1 = 0,1002$ e $x_1 = 0,0401$), entre 50 °C a 70 °C, para serem comparadas com a literatura disponível de Wu *et al.* (2012), como mostra a Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Dados do ponto de bolha de soluções aquosas contendo diferentes frações molares de ChCl:G no intervalo de 50 °C a 70 °C.

| x_1 | P (mmHg) | | T (°C) | |
|--------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| | Experimental | Wu <i>et al.</i> (2012) | Experimental | Wu <i>et al.</i> (2012) |
| 0,1002 | 78,3 | 78,8 | 50,3 | 50 |
| 0,1002 | 128,2 | 128,4 | 60,5 | 60 |
| 0,1002 | 203,7 | 202,9 | 70,5 | 70 |
| 0,0401 | 85,3 | 85,4 | 50,6 | 50 |
| 0,0401 | 140,0 | 139,3 | 60,4 | 60 |
| 0,0401 | 219,6 | 219,6 | 70,6 | 70 |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 1,30$ mmHg, $u(T) = 0,05$ °C, $u(x_1) = 0,00436$

Os resultados experimentais foram comparados estatisticamente, e o desvio absoluto médio foi de 0,483 °C e 0,38 mmHg para temperatura e pressão, respectivamente, sendo estes relativamente baixos, validando a metodologia empregada.

Para avaliar o comportamento do ChCl:G com os componentes da mistura azeotrópica etanol/água, foram coletados dados de ELV isobaricamente a 11,33 kPa dos sistemas binários água/ChCl:G e etanol/ChCl:G, variando a faixa de concentração de ChCl:G, como mostram as Tabelas 5.17 e 5.18. O ChCl:G (1:2) apresenta massa molar elevada (323,8 g.mol⁻¹) quando comparada com a massa molar da água (18,01 g.mol⁻¹) e do etanol (46,07 g.mol⁻¹). Então, para soluções contendo altas frações molares de ChCl:G não é possível determinar as condições de equilíbrio através do método de recirculação, uma vez que o ChCl:G não volatiliza e não há quantidade suficiente do outro componente (etanol ou água) para recirculação da fase condensada. Além disso, a baixa pressão de vapor do ChCl:G (1:2), impossibilita a análise do sistema binário em pressões próximas a atmosférica no ebulliômetro

Fischer-601, uma vez que a temperatura de equilíbrio tende a exceder o limite permitido pelo equipamento, aproximadamente 200 °C.

Então, para sistemas aquosos, a 11,33 kPa, não foi possível coletar dados para frações molares de ChCl:G na fase líquida superiores a 0,6 e para soluções de etanol, a fração máxima de ChCl:G obtida foi de 0,87. Outro fato interessante, comum a ambos os experimentos, foi a ausência de ChCl:G na fase condensada. Ao analisar os índices de refração das amostras condensadas, os valores obtidos eram sempre idênticos ao índice de refração da substância pura mais volátil (1,3332 para a água e 1,3612 para o etanol). Tal fato ocorre devido à baixa pressão de vapor do ChCl:G, e reitera a hipótese de que no ELV de sistemas ternários, este solvente não estará presente na fase vapor. Além disso, como não há presença dos constituintes individuais do DES, cloreto de colina e glicerol, nas fases condensadas, uma vez que a presença desses componentes iria alterar o valor do índice de refração mensurado. Tal fato reitera a hipótese do ChCl:G ser tratado como um pseudo-puro componente e valida a análise do ELV como sendo um sistema binário, para uma dada temperatura e pressão.

Com intuito de analisar as interações entre o ChCl:G e os componentes da mistura azeotrópica, através dos dados de ELV, foram calculados os valores dos coeficientes de atividade (γ), através da abordagem gama-phi, Equação 5.18, para água e etanol nas temperaturas correspondentes. Os valores dos coeficientes de atividade também estão mostrados nas Tabelas 5.17 e 5.18. Uma abordagem mais completa para o cálculo de coeficiente de atividade foi apresentada no Capítulo 3, Equação 3.44, entretanto, como na literatura não há informações sobre as propriedades termodinâmicas do ChCl:G (1:2), necessários para calcular o volume do líquido molar e os coeficientes virial, foi utilizada uma abordagem simplificada para verificar os desvios da idealidade da mistura binária, visto que a baixas pressões o comportamento da fase vapor aproxima-se do ideal ($\hat{\phi}_i = 1$).

$$\gamma_i = \frac{Py_i}{x_i P_i^{sat}} \quad (5.18)$$

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

Tabela 5.17: Dados isobáricos de ELV do sistema binário água (1)/ChCl:G, P =11,33 kPa

| T (K) | $x_{\text{água}}$ | γ_1 |
|--------|-------------------|------------|
| 348,45 | 0,894 | 0,91 |
| 346,75 | 0,836 | 0,90 |
| 344,25 | 0,75 | 0,88 |
| 343,05 | 0,677 | 0,88 |
| 341,05 | 0,643 | 0,87 |
| 339,35 | 0,605 | 0,85 |
| 338,95 | 0,577 | 0,82 |
| 337,25 | 0,545 | 0,81 |
| 335,45 | 0,542 | 0,79 |
| 333,55 | 0,521 | 0,77 |
| 332,35 | 0,493 | 0,75 |
| 329,95 | 0,485 | 0,72 |
| 327,35 | 0,462 | 0,68 |
| 325,65 | 0,444 | 0,66 |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 0,1745$ kPa, $u(T) = 0,05$ K, $u(x_1) = 0,004$, $u(\gamma_1) = 0,02$.

Tabela 5.18: Dados isobáricos de ELV do sistema binário etanol (1)/ChCl:G, P =11,33 kPa

| T (K) | x_{etanol} | γ_1 |
|--------|---------------------|------------|
| 348,45 | 0,861 | 1,356 |
| 339,75 | 0,819 | 1,349 |
| 333,85 | 0,750 | 1,342 |
| 329,35 | 0,710 | 1,335 |
| 328,45 | 0,673 | 1,332 |
| 322,15 | 0,644 | 1,239 |
| 323,35 | 0,593 | 1,247 |
| 312,05 | 0,567 | 1,193 |
| 318,85 | 0,505 | 1,064 |
| 316,55 | 0,462 | 1,036 |
| 306,75 | 0,424 | 1,031 |
| 310,35 | 0,406 | 1,004 |
| 345,75 | 0,390 | 0,986 |
| 327,25 | 0,342 | 0,932 |
| 320,65 | 0,326 | 0,927 |
| 308,85 | 0,322 | 0,901 |
| 305,65 | 0,297 | 0,797 |
| 304,55 | 0,260 | 0,701 |
| 302,75 | 0,233 | 0,608 |
| 301,85 | 0,222 | 0,571 |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 0,1745$ kPa, $u(T) = 0,05$ K, $u(x_1) = 0,004$, $u(\gamma_1) = 0,02$.

O coeficiente de atividade indica o desvio da idealidade de uma solução. Para coeficientes de atividade com valores maiores que 1, ocorrem desvios positivos, resultantes das forças atrativas mais fracas entre as diferentes moléculas do sistema. Para coeficientes de atividade menores do que 1, ocorrem desvios negativos, resultantes de fortes interações moleculares atrativas, que não estão presentes nos componentes puros. Os resultados calculados para as misturas binárias mostraram que para sistemas aquosos os desvios da idealidade são negativos, e tornam-se mais evidentes para maiores concentrações de ChCl:G. Já para o sistema etanol/ChCl:G o desvio da idealidade é inicialmente positivo, tornando-se

negativo para soluções contendo frações molares de ChCl:G maiores que 60%. Entretanto, para altas concentrações de etanol, ocorre o desvio positivo, indicando a presença de forças repulsivas na mistura.

Uma das premissas para seleção do solvente da destilação extrativa é que não haja formação do azeótropo entre os componentes da mistura. De acordo com os dados da Tabela 5.17, a mistura binária água/ChCl:G não apresentou o coeficiente de atividade igual a 1, para toda faixa de composição analisada. Isso indica que esse sistema não forma um azeótropo. Uma vez que a coluna de recuperação contém majoritariamente água e ChCl:G, a não formação do azeótropo entre esses componentes torna-se imprescindível para recuperação do solvente ChCl:G, que será reutilizado no processo de desidratação do etanol.

Os dados do ELV dos sistemas binários também foram correlacionados aos modelos *non-random two liquid* (NRTL) e *universal quasichemical* (UNIQUAC). Os parâmetros estruturais r_i e q_i , relativos ao volume e área superficial da molécula, respectivamente, são necessários para estimar parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC. Dessa forma, eles foram calculados de acordo com a metodologia apresentada no trabalho de Vera *et al.* (1977), e os resultados, apresentados na Tabela 5.19, foram implementados no simulador.

Tabela 5.19: Parâmetros estruturais r_i e q_i para o ChCl:G

| Parâmetro | Valor |
|-----------------------|-------|
| $r_{(\text{ChCl:G})}$ | 7,952 |
| $q_{(\text{ChCl:G})}$ | 6,561 |

As correlações de ambos os modelos foram realizadas no programa *Aspen Plus*®, através da regressão utilizando a função objetivo *Maximum-Likelihood* (Berkson, 1955), sendo solucionadas através do algoritmo *New Britt-Luecke* (Britt e Luecke, 1973; Choliński *et al.*, 1981). Em ambos os casos o ChCl:G foi tratado como um único componente, através da hipótese de *pseudo*-puro componente. Os valores dos parâmetros estimados para as interações binárias estão apresentados nas Tabelas 5.20 e 5.21. O desvio absoluto médio e o erro relativo médio entre os valores experimentais do ELV e os valores ajustados pelos modelos NRTL e UNIQUAC foram calculados de acordo com as Equações (5.19) e (5.20), respectivamente.

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^n \frac{|M_{exp} - M_{cal}|}{n} \quad (5.19)$$

$$E(\%) = 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n |M_{exp} - M_{cal}| / M_{exp}}{n} \quad (5.20)$$

Em que M é a propriedade física avaliada.

Tabela 5.20: Valores estimados para os parâmetros binários utilizando o modelo NRTL para correlação dos dados do ELV a pressão constante de 11,33 kPa

| Componente | | a_{ij} | a_{ji} | b_{ij} | b_{ji} | c_{ij} | \bar{D}_{VLEx} | \bar{D}_{VLET} | E (%) |
|------------|--------|------------------------|------------------------|--|--|----------|------------------|------------------|--------|
| i | j | (J.mol ⁻¹) | (J.mol ⁻¹) | (J.mol ⁻¹ K ⁻¹) | (J.mol ⁻¹ K ⁻¹) | | | (K) | |
| Água | ChCl:G | 7,167 | 42,791 | 13183,636 | 1612,690 | 0,2 | 0,0039 | 4,117 | 0.9616 |
| Etanol | ChCl:G | -17,543 | 0,816 | 0 | 0 | 0,3 | 0,0009 | 1,191 | 0.3677 |

Tabela 5.21: Valores estimados para os parâmetros binários utilizando o modelo UNIQUAC para correlação dos dados do ELV a pressão constante de 11,33 kPa

| Componente | | a_{ij} | a_{ji} | b_{ij} | b_{ji} | \bar{D}_{VLEx} | \bar{D}_{VLET} | E (%) |
|------------|--------|------------------------|------------------------|--|--|------------------|------------------|--------|
| i | j | (J.mol ⁻¹) | (J.mol ⁻¹) | (J.mol ⁻¹ K ⁻¹) | (J.mol ⁻¹ K ⁻¹) | | (K) | |
| Água | ChCl:G | 2,553 | 0,986 | -461,216 | -1239,49 | 0,0005 | 0,844 | 0.1716 |
| Etanol | ChCl:G | -11,268 | 0,929 | 0 | 0 | 0,0017 | 2,080 | 0.4925 |

Através da análise do erro relativo médio e do desvio médio entre os dados experimentais e os ajustados pelos modelos, observa-se que o modelo NRTL descreve melhor o sistema etanol/ChCl:G, enquanto o modelo UNIQUAC é preferível para o sistema água/ChCl:G. As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam uma comparação gráfica entre os dados obtidos experimentalmente e os ajustados pelos modelos. Apesar do modelo NRTL apresentar melhor ajuste ao sistema etanol/ChCl:G, em soluções cuja fração molar de etanol é superior a 0,65, o modelo UNIQUAC mostra-se mais próximo ao comportamento real da solução. De forma geral, ambos os modelos apresentam boa predição para os dados de ELV de sistemas fortemente não ideais sendo aplicáveis a uma ampla variedade de misturas líquidas, não eletrolíticas. Os dados obtidos experimentalmente e calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC estão apresentados no Apêndice A.

Figura 5.19: Curva do ponto de bolha para o sistema binário água (1)/ChCl:G, P = 11,33 kPa

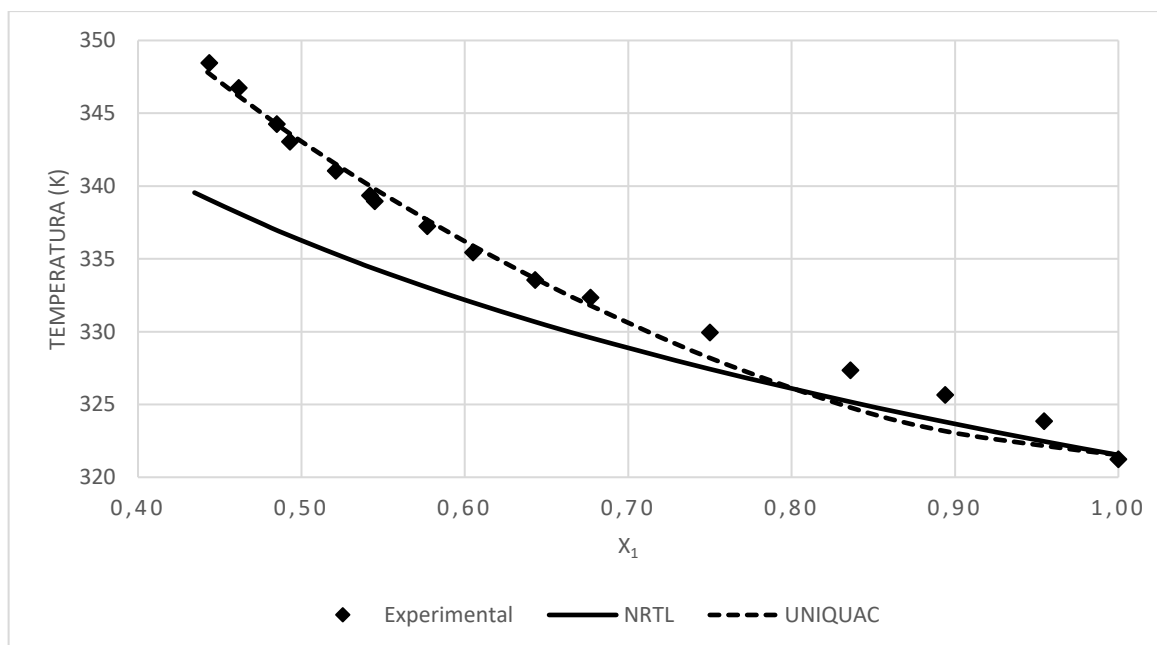
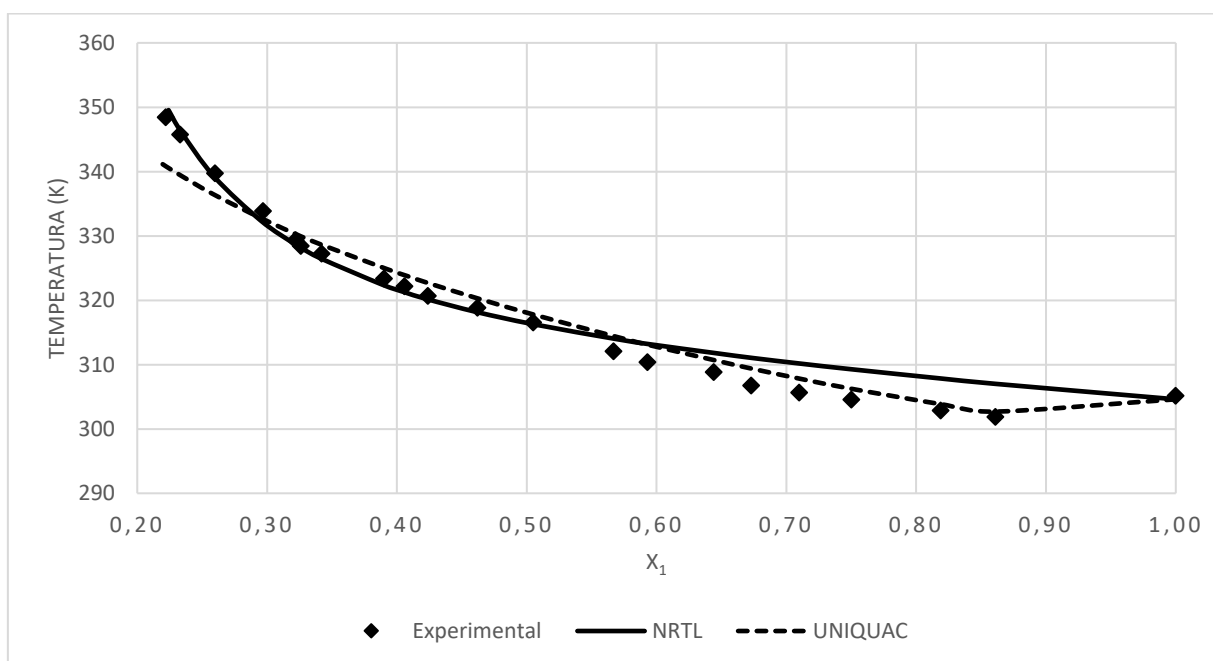


Figura 5.20: Curva do ponto de bolha para o sistema binário etanol(1)/ChCl:G, a P = 11,33 kPa



5.8 Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário contendo ChCl:G

Inicialmente foram obtidos os dados de ELV para o sistema binário etanol(1)/água isobaricamente à 11,33 kPa, para avaliar a presença do azeótropo à essa pressão. Os resultados dessa análise estão no Apêndice B. A consistência termodinâmica dos dados

experimentais foi realizada pelo teste de Van Ness-Fredenslund (1977), utilizando-se o programa DDBSP, e obteve-se um desvio de 0,00218 para y_1 . De acordo com os critérios estabelecidos pelo teste, os dados são considerados consistentes, visto que o desvio absoluto entre $y_{i\text{experimental}}$ e $y_{i\text{calculado}}$ foi menor que 0,01.

Na sequência, com intuito de estudar o equilíbrio líquido-vapor da mistura azeotrópica etanol/água na presença do ChCl:G, foram conduzidos experimentos para coletar os dados de ELV do sistema ternário {etanol(1)/água(2)/ChCl:G (3)}, isobaricamente à 11,33 kPa e mantendo-se a fração molar de ChCl:G na alimentação constante igual a $z_3 = 0,2$.

Devido à baixa pressão de vapor do ChCl:G, para realizar análises do sistema ternário a pressões atmosféricas, próximas a 101,3 kPa, mantendo-se a fração molar de ChCl:G igual a 0,2 na alimentação, seriam requeridas temperaturas superiores a temperatura máxima do ebuliômetro *Fischer-601*. Dessa forma, para fins de estudo e comparação, optou-se por utilizar a mesma pressão adotada na análise dos sistemas binários contendo ChCl:G, item 5.8.

Para certificar que as soluções alimentadas no ebuliômetro mantiveram a fração molar de ChCl:G constante durante todo o experimento ($z_3=0,2$), após o estabelecimento do equilíbrio e retirada das amostras, todo o conteúdo do ebuliômetro era esvaziado e substituído por uma nova solução contendo a fração molar de ChCl:G pré determinada. Dessa forma, pode-se variar as composições do etanol e água, mantendo-se constante a fração molar de ChCl:G.

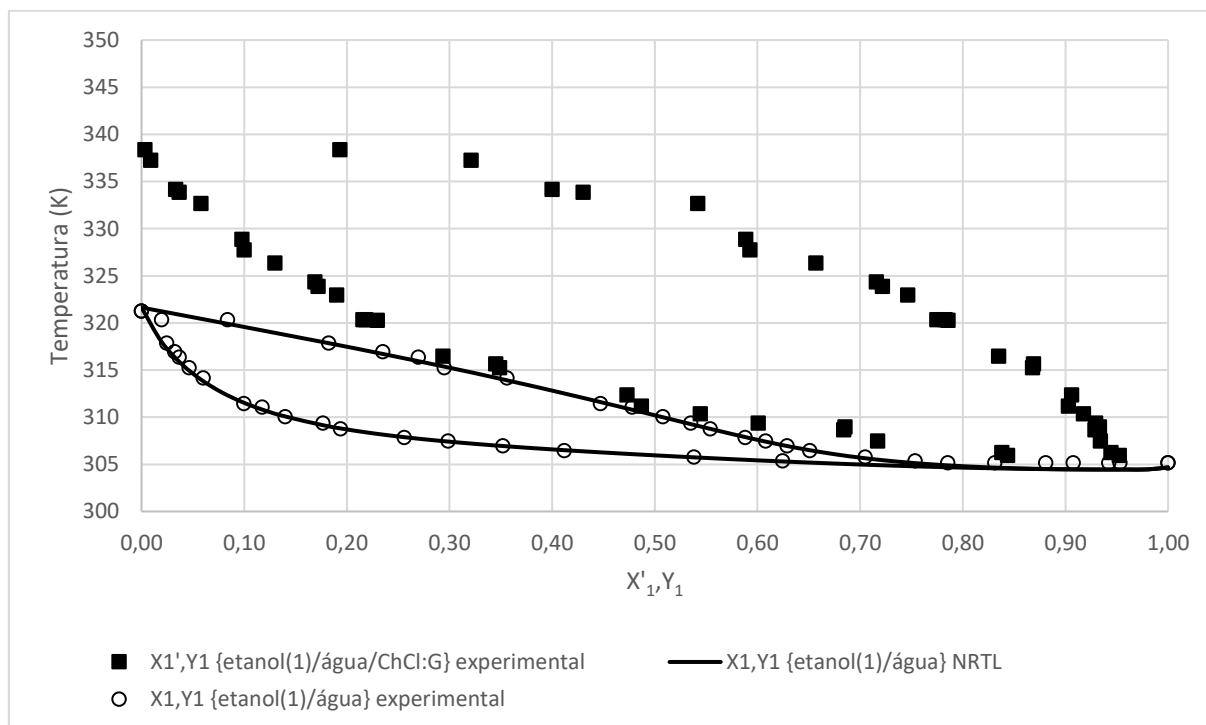
Os resultados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol(1)/água (2)/ChCl:G (Apêndice B) estão mostrados graficamente nas Figuras 5.20 e 5.21, juntamente com os dados experimentais do sistema binário etanol(1)/água e os valores estimados pelo *ASPEN PLUS* V8.8 utilizando-se o modelo NRTL. A representação da fração molar de etanol (x_1') do sistema ternário é expressa em base livre de ChCl:G. O valor de x_1' é calculado de acordo com a Equação 5.21:

$$x_1' = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad (5.21)$$

Através da Figura 5.21 é possível verificar que a adição do ChCl:G provoca um aumento da temperatura de equilíbrio e modifica de forma significativa a composição do sistema na região azeotrópica, visto que há um aumento da quantidade de etanol e a redução da quantidade de água presentes na fase vapor. Uma vez que os resultados do estudo do ELV dos sistemas binários mostraram que presença do ChCl:G provoca o decréscimo do

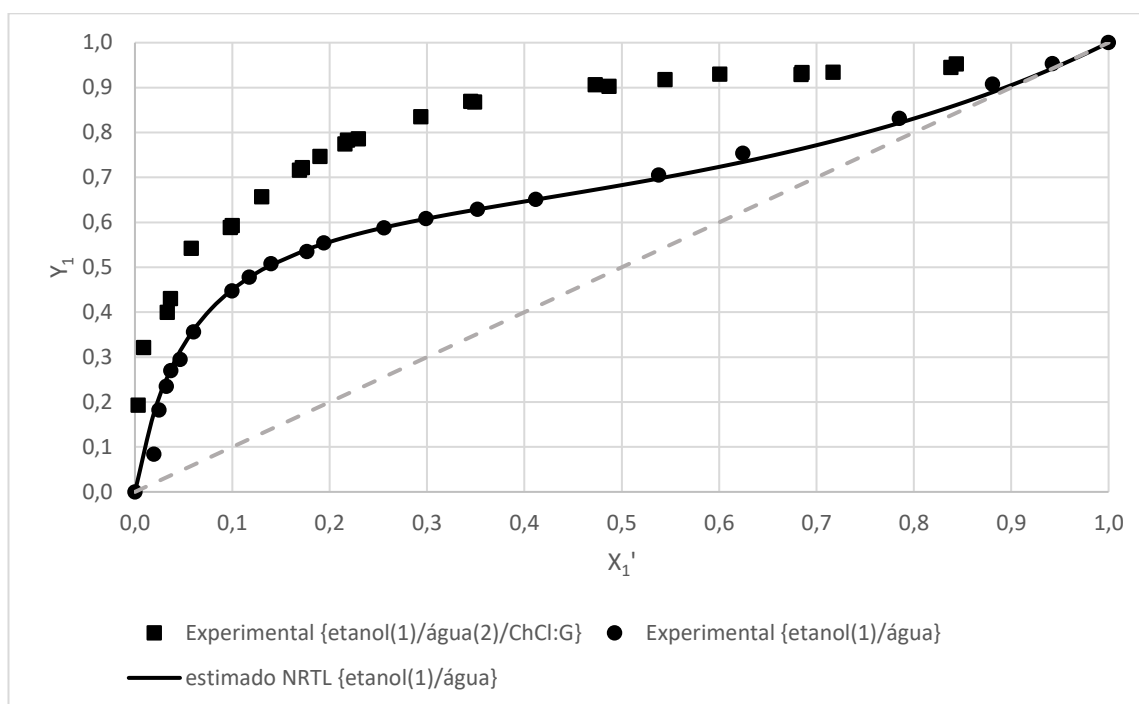
coeficiente de atividade da água e aumento do coeficiente de atividade do etanol, esse comportamento era esperado para o sistema ternário.

Figura 5.21: Diagrama T, x_1', y_1 do ELV isobárico para os sistemas etanol(1)/água(2)/ChCl:G e etanol(1)/água, $P = 11,33 \text{ kPa}$



A Figura 5.22 deixa evidente que o ChCl:G provoca um deslocamento positivo da região azeotrópica, uma vez que os pontos experimentais do sistema contendo este solvente estão fora da linha tracejada de 45° . Isso indica que o ChCl:G provoca o efeito *salting-out* do sistema, evidenciando o rompimento do azeótropo. Como a massa molar do ChCl:G é muito maior que a dos componentes do azeótropo, etanol e água, não é possível obter experimentalmente dados de ELV para frações molares de etanol (x_1') superiores à 0,95, mantendo-se a fração molar de ChCl:G na alimentação igual a 0,2. Isso ocorre porque o volume de água requerido para tal procedimento é muito baixo, não sendo possível sua plena recirculação.

Figura 5.22: Diagrama x_1', y_1 do ELV isobárico para o sistema etanol(1)/água(2)/ChCl:G(3) e etanol(1)/água(2), a $P=11,33$ kPa



Outra forma de avaliar o comportamento do sistema em equilíbrio líquido-vapor é através da volatilidade relativa. De forma simples, a volatilidade relativa representa a comparação entre as pressões de vapor dos componentes da mistura. Através da volatilidade relativa é possível verificar a viabilidade de separar os componentes via destilação. Ademais, para valores da volatilidade relativa do componente mais volátil superiores a 1, em toda faixa de composição, não há formação do azeótropo. Caso contrário, se a volatilidade relativa, em qualquer ponto, for menor ou igual a 1, há a formação do azeótropo. Então, para melhor avaliar o comportamento do sistema ternário, foi calculada a volatilidade relativa do etanol, utilizando-se a Equação 5.23:

$$\alpha_{12} = \frac{\left(\frac{y_1}{x_1'}\right)}{\left(\frac{y_2}{x_2'}\right)} \quad (5.23)$$

Em que y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, x_i' é a fração molar do componente i na fase líquida em base livre de ChCl:G.

Os valores calculados para a volatilidade relativa (α_{12exp}) estão apresentados na Tabela 5.22. Para fins comparativos, também estão apresentados os valores da volatilidade relativa para o etanol no sistema binário etanol e água, calculados a partir dos dados experimentais (α_{12}) e

dos dados gerados pelo programa *ASPEN PLUS V8.8* (α_{12NRTL}). Através da comparação entre os valores da volatilidade relativa na região azeotrópica ($\alpha_{12} = 1$) é possível observar que o ChCl:G é capaz de provocar a quebra do azeótropo ($\alpha_{12} = 3,71$)

Tabela 5.22: Comparação entre a volatilidade relativa do etanol em sistemas contendo ChCl:G (α_{12exp}) e em ausência de ChCl:G (α_{12}) a 11,33 kPa

| $y_1(\text{ternário})$ | α_{12exp} | y_1NRTL | α_{12NRTL} | $y_1(\text{binário})$ | α_{12} |
|------------------------|------------------|-----------|-------------------|-----------------------|---------------|
| 0,95 | 3,71 | 0,96 | 0,98 | 0,94 | 1,02 |
| 0,94 | 3,36 | 0,91 | 1,06 | 0,90 | 1,32 |
| 0,93 | 5,98 | 0,83 | 1,22 | 0,83 | 1,34 |
| 0,92 | 9,31 | 0,66 | 2,53 | 0,65 | 2,66 |
| 0,90 | 9,80 | 0,63 | 3,11 | 0,62 | 3,12 |
| 0,87 | 12,26 | 0,59 | 4,17 | 0,58 | 4,14 |
| 0,83 | 12,18 | 0,55 | 5,09 | 0,55 | 5,16 |
| 0,79 | 12,28 | 0,54 | 5,46 | 0,53 | 5,36 |
| 0,77 | 12,50 | 0,50 | 6,33 | 0,50 | 6,35 |
| 0,75 | 12,54 | 0,48 | 6,85 | 0,47 | 6,87 |
| 0,72 | 12,65 | 0,45 | 7,43 | 0,44 | 7,29 |
| 0,66 | 12,83 | 0,36 | 8,84 | 0,35 | 8,60 |
| 0,59 | 13,10 | 0,28 | 9,70 | 0,29 | 8,62 |
| 0,54 | 19,22 | 0,18 | 10,70 | 0,26 | 9,66 |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 0,1745$ kPa, $u(y_1) = 0,004$.

A volatilidade relativa é um parâmetro de grande importância na seleção de um solvente para ser utilizado no processo de destilação extrativa. Segundo Momoh (1991) o agente de separação mais promissor é aquele que apresenta a volatilidade relativa mais afastada positivamente de 1. Do ponto de vista econômico, o autor sugere que o uso solvente com a maior volatilidade relativa resulta no menor custo anual total do processo de destilação extrativa (incluindo o processo de extração e recuperação dos solventes).

A Tabela 5.23 apresenta alguns valores da volatilidade relativa do etanol em presença de LI e alguns DES. Em todos os trabalhos é possível observar que esses solventes causam um efeito *salting-out* no etanol, entretanto alguns deles não provocam um aumento significativo da volatilidade relativa, pois os valores de α ainda são próximos de 1. Os resultados para o ChCl:G mostraram a grande influência desse solvente na mistura

azeotrópica, todavia, como os dados não foram obtidos à pressão atmosférica não é possível compará-los diretamente com as literaturas disponíveis. Ainda assim, os resultados deste trabalho mostraram que a volatilidade relativa do etanol em presença de ChCl:G, para a pressão 11,33 kPa, aumentou de forma expressiva na região azeotrópica, de 1 para 3,7.

Tabela 5.23: Comparação entre a volatilidade relativa do etanol (α_{12}) em sistemas ternários {etanol(1)/água(2)/solvente(3) contendo LI ou DES

| Solvente | y_1 | w_3^a ou x_3^b | α_{12} | Pressão (kPa) | Referência |
|-----------------------------|-------|--------------------|---------------|---------------|---|
| [bmim][BF ₄] | 0,95 | 0,20 ^a | 1,12 | 100 | (Ge <i>et al.</i> , 2008) |
| [emim][BF ₄] | 0,95 | 0,20 ^a | 1,21 | 100 | (Ge <i>et al.</i> , 2008) |
| [bmim][N(CN) ₂] | 0,95 | 0,2 ^a | 1,19 | 100 | (Ge <i>et al.</i> , 2008) |
| [emim][OAc] | 0,95 | 0,2 ^a | 1,39 | 100 | (Ge <i>et al.</i> , 2008) |
| [bmim][OAc] | 0,93 | 0,79 ^a | 3,56 | 30,40 | (Deng <i>et al.</i> , 2011) |
| [bmim][OAc] | 0,97 | 0,79 ^a | 3,31 | 30,40 | (Deng <i>et al.</i> , 2011) |
| [emim][triflate] | 0,95 | 0,22 ^b | 1,43 | 101,3 | (Orchillés <i>et al.</i> , 2010) |
| [BMIM][Cl] | 0,94 | 0,30 ^b | 1,25 | 101,3 | (Zhao, Dong, C.-C., <i>et al.</i> , 2006) |
| ChCl:AG ¹ (1:1) | 0,95 | 0,2 ^b | 1,22 | 101,3 | (Rodriguez, 2016) |
| ChCl:AM ² (1:1) | 0,95 | 0,2 ^b | 1,3 | 101,3 | (Rodriguez, 2016) |
| ChCl:G (1:2) | 0,95 | 0,27 ^b | 3,71 | 11,33 | Autor |

¹AG: Acido-glicólico ²AM: Ácido-málico

A utilização do etilenoglicol no processo de destilação extrativa é amplamente difundida. Na presença deste solvente, a volatilidade relativa do etanol é igual a 1,85 (Lei, Li e Chen, 2003). Apesar do ChCl:G provocar um aumento significativo na volatilidade relativa do etanol, a alta quantidades de DES requerida na alimentação, para manter a fração molar no interior do ebuliômetro (em torno de 20% em base molar) corresponde a um valor muito alto em base mássica, aproximadamente 70%, o que não é atrativo para aplicações industriais. Entretanto, como os resultados obtidos no presente trabalho foram positivos quanto a quebra do azeótropo, pode-se investigar a utilização de frações molares inferiores de ChCl:G na alimentação e verificar sua influência na mistura azeotrópica.

Capítulo 6 - Conclusões

Este trabalho foi realizado com intuito de avaliar a viabilidade da utilização do *deep eutectic solvent* formado por cloreto de colina e glicerol no processo de destilação extrativa do etanol. Através dos estudos das propriedades físicas, densidade e viscosidade do ChCl:G (1:2) preparado foi possível constatar que o material estava de acordo com a literatura disponível, indicando que o processo de preparação foi bem-sucedido. A partir das análises reológicas do ChCl:G foi possível determinar que ele é um fluido newtoniano para taxa de deformação inferior a 2000 s^{-1} . Também foram estabelecidos parâmetros das correlações para determinação da viscosidade, propriedade importante para a transferência de massa em processos hidrodinâmicos. Também foram realizadas correlações para o índice de refração de misturas binárias de ChCl e água; ChCl e etanol, e através do polinômio obtido, pode-se determinar composições de amostras desconhecidas através da técnica de refratometria. Finalmente, determinou-se que a temperatura de decomposição desse solvente é $288 \text{ }^\circ\text{C}$ através de análises térmicas TGA e DSC. Tal dado é importante para se estabelecer a temperatura do refterverdor no processo de destilação, uma vez que o solvente extrator não pode sofrer degradação no interior da coluna.

Em seguida foi realizado o teste do ebuliômetro para determinação dos dados de ELV. Através do levantamento da pressão de vapor da água e dos dados do equilíbrio líquido-vapor do sistema cicloexano/tolueno, foi possível constatar o bom funcionamento do ebuliômetro, dos sistemas de medição de pressão e temperatura e da técnica para análise das composições das amostras. Então, foi possível realizar o levantamento dos dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários contendo o ChCl:G (1:2).

Os resultados mostraram que a mistura etanol/ChCl:G apresenta desvios positivos da idealidade, devido ao coeficiente de atividade ser maior do que 1, para concentrações superiores a 60% em base molar. Em contrapartida, o sistema água/ChCl:G apresenta desvios negativos da idealidade, visto que os valores do coeficiente de atividade calculados foram menores que 1, em toda faixa de concentração estudada. Isso indica que o ChCl:G interage fortemente com a água, enquanto com o etanol há presença de interações repulsivas. Também foram determinados os parâmetros de interação binária para os modelos NRTL e UNIQUAC. O modelo NRTL descreve melhor o sistema etanol-ChCl:G, visto que o erro absoluto médio entre os dados experimentais e os valores ajustados foi de 0,3677%. Em contrapartida, o modelo UNIQUAC melhor se adequa ao sistema água – ChCl:G para o qual o erro absoluto médio é de 0,1716%. Trabalhos futuros podem ser realizado utilizando outras técnicas para

determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor, com intuito de confirmar os resultados aqui apresentados. Dentre elas destaca-se a metodologia utilizando a calorimetria exploratória diferencial.

Através do estudo do sistema ternário etanol/água/ChCl:G, a 11,33 kPa, foi possível verificar que o ChCl:G é capaz de quebrar o azeótropo etanol-água e alterar a volatilidade relativa do etanol de forma significativa, de 1 para 3,7. Levando em conta apenas a análise da volatilidade relativa, é possível considerar o ChCl:G (1:2) um solvente promissor para ser utilizado no processo de destilação extrativa do etanol. Algumas limitações para implementação dessa tecnologia podem ser decorrentes da alta concentração mássica requerida do ChCl:G, quando comparado aos solventes tradicionais utilizados no processo extrativo. Todavia, de posse dos resultados dos estudos de equilíbrio líquido-vapor, pode ser realizada futuramente uma análise técnica do processo de destilação extrativa para produção do etanol anidro utilizando o ChCl:G como solvente. Isso inclui o estudo do reaproveitamento do ChCl:G através da coluna de recuperação.

REFERÊNCIAS

ABBOTT, A. P.; AHMED, E. I.; HARRIS, R. C.; RYDER, K. S. Evaluating water miscible deep eutectic solvents (DESs) and ionic liquids as potential lubricants. **Green Chemistry**, v. 16, n. 9, p. 4156–4161, 2014.

ABBOTT, A. P.; AL-MURSHEDI, A. Y. M.; ALSHAMMARI, O. A. O.; HARRIS, R. C.; KAREEM, J. H.; QADER, I. B.; RYDER, K. Thermodynamics of phase transfer for polar molecules from alkanes to deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 448, p. 99–104, 2017.

ABBOTT, A. P.; ALAYSUY, O.; ANTUNES, A. P. M.; DOUGLAS, A. C.; GUTHRIE-STRACHAN, J.; WISE, W. R. Processing of Leather Using Deep Eutectic Solvents. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 6, p. 1241–1247, 2015.

ABBOTT, A. P.; BARRON, J. C.; RYDER, K. S.; WILSON, D. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 22, p. 6495–6501, 2007.

ABBOTT, ANDREW P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. Deep Eutectic Solvents Formed Between Choline Chloride and Carboxylic Acids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 9, p. 9142, 2004.

ABBOTT, ANDREW P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 29, p. 9142–9147, 2004.

ABBOTT, ANDREW P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 11, p. 3447–3452, 2004.

ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYRAJAH, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, n. 1, p. 70–71, 2003.

ABBOTT, ANDREW P.; HARRIS, R. C.; RYDER, K. S.; AGOSTINO, C. D.; GLADDEN, F.; MANTLE, M. D. Green Chemistry Glycerol eutectics as sustainable solvent systems †. p. 82–90, 2011.

ABBOTT, ANDREW P.; HARRIS, R. C.; RYDER, K. S.; D'AGOSTINO, C.; GLADDEN, L. F.; MANTLE, M. D. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. **Green Chem.**, v. 13, n. 1, p. 82–90, 2011.

ABBOTT, A. P.; TTAIB, K. EL; FRISCH, G.; MCKENZIE, K. J.; RYDER, K. S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 21, p. 4269–4277, 2009.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.

AISSAOUI, T.; BENGUERBA, Y.; ALOMAR, M. K.; ALNASHEF, I. M. Computational investigation of the microstructural characteristics and physical properties of glycerol-based deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Modeling**, v. 23, n. 10, 2017.

AKI, S. N. V. K.; MELLEIN, B. R.; SAURER, E. M.; BRENNECKE, J. F. High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 108, n. B, p. 20355–20365, 2004.

AL-AMER, A. M. Investigating Polymeric Entrainers for Azeotropic Distillation of the Ethanol / Water and MTBE / Methanol Systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 3901–3906, 2000.

AMBROSE, D. The vapour pressure of water. **Chem. Thermodynamics**, v. 4, p. 755–761, 1972.

ARAÚJO, M. E. **Estudo Experimental do Excesso da Energia Livre de Gibbs dos Sistemas Ciclohexano/2-Butanol e N-Hexano/2-Butanol entre 323,15 e 348,15 K.** - Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, p. 150.1990.

ASHWORTH, C. R.; MATTHEWS, R. P.; WELTON, T.; HUNT, P. A. Doubly ionic hydrogen bond interactions within the choline chloride – urea deep eutectic solvent †. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 18145–18160, 2016.

ATAGO. **Abbe refractometers** -Tokyo, 2016.

ATHANASIADIS, V.; GRIGORAKIS, S.; LALAS, S.; MAKRIS, D. P. Highly Efficient Extraction of Antioxidant Polyphenols from *Olea europaea* Leaves Using an Eco-friendly Glycerol/Glycine Deep Eutectic Solvent. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 11, p. 1985–1992, 2018.

BENEDICT, R. P. **Fundamentals of Temperature, Pressure and Flow Measurements**. 3a. ed. Philadelphia: John Wiley & Sons, 1984.

BERKSON, J. Maximum Likelihood and Minimum x^2 Estimates of the Logistic Function. **Journal of the American Statistical Association**, v. 50, n. 269, p. 130–162, 1955.

BEYERSDORFF, T.; SCHUBERT, T. J. S.; WELZ-BIERMANN, U.; PITNER, W.; ABBOTT, A. P.; MCKENZIE, K. J.; RYDER, K. S. **Synthesis of Ionic Liquids**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2008.

BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. **Chem Eng Prog**, v. 76, p. 78–85, 1980.

BONDI, A. **Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses**. 1. ed. New York: Wiley, 1968.

BRITT, H. I.; LUECKE, R. H. The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models. **Technometrics**, v. 15, n. 2, p. 233–247, maio 1973.

BROOKFIELD, AME. **More Solutions to Sticky Problems**. Middleboro: Ametek Brookfield, 2017.

BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, I. **BROOKFIELD DV1 Digital Viscometer Operating Instructions** Middleboro BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC., , 2017.

CAO, J.; QI, B.; LIU, J.; SHANG, Y.; LIU, H.; WANG, W.; LV, J.; CHEN, Z.; ZHANG, H.; ZHOU, X. Deep eutectic solvent choline chloride·2CrCl₃·6H₂O: An efficient catalyst for esterification of formic and acetic acid at room temperature. **RSC Advances**, v. 6, n. 26, p. 21612–21616, 2016.

CARRIAZO, D.; CONCEPCIO, M.; FERRER, L.; MONTE, F. Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials. **Chem Soc Rev**, v. 41, p. 4996–5014, 2012.

CASTILLO, F. J. L.; TOWLER, G. P. Influence of multicomponent mass transfer on homogeneous azeotropic distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 5, p. 963–976, 1998.

ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Mecânica dos Fluidos – Fundamentos e Aplicações**. 1. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2007.

CHEMAT, F.; ANJUM, H.; SHARIFF, A. M.; KUMAR, P.; MURUGESAN, T. Thermal and physical properties of (Choline chloride + urea + l-arginine) deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 301–308, 2016.

CHOLIŃSKI, J.; PALCZEWSKA-TULIŃSKA, M.; SZAFRAŃSKA, A.; WYRZYKOWSKASTANKIEWICZ, D. A new method of parameter adjustment and diagnostic checks on gamma models used in vapor–liquid equilibrium calculations. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 1, p. 173–181, 1981.

CRISTINO, A. F.; ROSA, S.; MORGADO, P.; GALINDO, A.; FILIPE, E. J. M.; PALAVRA, A. M. F.; NIETO DE CASTRO, C. A. High-temperature vapour–liquid equilibrium for the water–alcohol systems and modeling with SAFT-VR: 1. Water–ethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 341, p. 48–53, 2013.

CRUZ, H.; JORDÃO, N.; BRANCO, L. C. Deep eutectic solvents (DESs) as low-cost and green electrolytes for electrochromic devices. **Green Chemistry**, v. 19, n. 7, p. 1653–1658, 2017.

DAI, Y.; WITKAMP, G. J.; VERPOORTE, R.; CHOI, Y. H. Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. **Food Chemistry**, v. 187, p. 14–19, 2015.

DDBSP. **Dortmund Data Bank Software Package** Oldenburg DDB, , 2015.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15a. ed. Knoxville: McGraw-Hill, 1999.

DEBNATH, D.; WHISTANCE, J.; THOMPSON, W. The causes of two-way U.S.–Brazil ethanol trade and the consequences for greenhouse gas emission. **Energy**, v. 141, p. 2045–2053, 2017.

DENG, D.; WANG, R.; ZHANG, L.; GE, Y.; JI, J. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Modeling for Ternary. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 4, p. 703–708, 2011.

DENNY, D. M. T.; GRANZIERA, M. L. M. Etanol e a Agenda 2030 Análise do escoamento pelo Porto de Santos. *In: Estudos sobre direito econômico internacional e meio ambiente implementação local dos objetivos de desenvolvimento sustentável o Porto de Santos e região na rota 2030*. São Paulo: Editora Universitária Leopoldianum, 2019. p. 164.

DIN 1319-3. **Fundamentals of metrology - Part 3: Evaluation of measurements of a single measurand, measurement uncertainty** Berlin, 1972.

DINDARLOO INALOO, I.; MAJNOONI, S. Ureas as safe carbonyl sources for the synthesis of carbamates with deep eutectic solvents (DESs) as efficient and recyclable solvent/catalyst systems. **New Journal of Chemistry**, 2018.

DOHNAL, V.; FENCLOVA, D. A new procedure for consistency testing of binary vapor-liquid equilibrium data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 21, n. 3, p. 211–235, 1985.

DURAND, E.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P. Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 115, n. 4, p. 379–385, 2013.

EARLE, M. J.; ESPERANC, J. M. S. S.; GILEA, M. A.; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N.; MAGEE, J. W.; SEDDON, K. R.; WIDEGREN, J. A. The distillation and volatility of ionic liquids †. **Nature**, v. 439, n. February, p. 831–834, 2006.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids . Green solvents for the future *. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1391–1398, 2000.

EUBANK, P. T.; LAMONTE, B. G.; ALVARADO, J. F. J. Consistency tests for binary VLE data. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 45, n. 6, p. 1040–1048, 2000.

FIGUEIREDO, M.; GOMES, C.; COSTA, R.; MARTINS, A.; PEREIRA, C. M.; SILVA, F. Differential capacity of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol on solid electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2630–2634, 2009.

FISCHER, K. Neues Verfahren zur mdanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Fllissigkeiten und festen Kgrpern. **Angew. Chem.**, v. 48, n. 35, p. 394–396, 1935.

FONT, A.; ASENSI, J. C.; RUIZ, F.; GOMIS, V. Application of Isooctane to the Dehydration of Ethanol . Design of a Column Sequence To Obtain Absolute Ethanol by Heterogeneous Azeotropic Distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 140–144, 2003.

FRANCISCO, M.; BRUINHORST, A. VAN DEN; KROON, M. C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing. **Green Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 2153, 2012.

FRANCISCO, M.; BRUINHORST, A. VAN DEN; KROON, M. C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing. **Green Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 2153–2157, 2012.

____. Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 11, p. 3074–3085, 2013.

FRANCISCO, M.; GONZÁLEZ, A. S. B.; GARCÍA DE DIOS, S. L.; WEGGEMANS, W.; KROON, M. C. Comparison of a low transition temperature mixture (LTTM) formed by lactic acid and choline chloride with choline lactate ionic liquid and the choline chloride salt: physical properties and vapour–liquid equilibria of mixtures containing water and ethanol. **RSC Advances**, v. 3, n. 45, p. 23553, 2013.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid equilibria using UNIFAC a group-contribution method**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier scientific Publishing Company, 1977.

GAMJSJÄGER, H.; LORIMER, J. W.; SCHARLIN, P.; SHAW, D. G. Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations 2008). **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 2, p. 233–276, 2008.

GANO, Z. S.; MJALLI, F. S.; AL-WAHAIBI, T.; AL-WAHAIBI, Y.; ALNASHEF, I. M. Solubility of thiophene and dibenzothiophene in anhydrous FeCl₃- and ZnCl₂-based deep eutectic solvents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 16, p. 6815–6823, 2014.

GARCÍA-HERREROS, P.; GOÌMEZ, J. M.; GIL, I. D.; RODRÌGUEZ, G. Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3977–3985, 2011.

GE, Y.; ZHANG, L.; YUAN, X.; GENG, W.; JI, J. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 8, p. 1248–1252, 2008.

GIL, I. . D.; UYAZÁN, A. M.; AGUILAR, J. L.; RODRÌGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: Process Simulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 1, p. 207–215, 2008.

GJINECI, N.; BOLI, E.; TZANI, A.; DETSI, A.; VOUTSAS, E. Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 424, p. 1–7, 2016a.

_____. Separation of the ethanol/water azeotropic mixture using ionic liquids and deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 424, p. 1–7, 2016b.

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

_____. Isobaric vapor – liquid and vapor – liquid – liquid equilibrium data for the water – ethanol – hexane system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 259, p. 66–70, 2007.

GU, T.; ZHANG, M.; CHEN, J.; QIU, H. A novel green approach for the chemical modification of silica particles based on deep eutectic solvents. **Chemical Communications**, v. 51, n. 48, p. 9825–9828, 2015.

HADJ-KALI, M. K.; HIZADDIN, H. F.; WAZEER, I.; BLIDI, L. EL; MULYONO, S.; HASHIM, M. A. Liquid-liquid separation of azeotropic mixtures of ethanol/alkanes using deep eutectic solvents: COSMO-RS prediction and experimental validation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 448, p. 105–115, 2017.

HARRIS, R. C. **Physical Properties of Alcohol Based Deep Eutectic Solvents**. [s.l.] University of Leicester, 2009.

HOFMAN, T.; NAGATA, I. Determination of association constants for alcohols based on ethers as homomorphs. **Fluid Phase Equilibria**, v. 25, n. 2, p. 113–128, 1986.

HONG, S.; LIAN, H.; SUN, X.; PAN, D.; CARRANZA, A.; POJMAN, J. A.; MOTA-MORALES, J. D. Zinc-based deep eutectic solvent-mediated hydroxylation and demethoxylation of lignin for the production of wood adhesive. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89599–89608, 2016.

HOSSAIN, S. S.; SAMANTA, A. Solute Rotation and Translation Dynamics in an Ionic Deep Eutectic Solvent Based on Choline Chloride. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 46, p. 10556–10565, 2017.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: ESPER, 2008. v. 1

JIANG, H.; DIAO, B.; XU, D.; ZHANG, L.; MA, Y.; GAO, J.; WANG, Y. Deep eutectic solvents effect on vapor-liquid phase equilibrium for separation of allyl alcohol from its aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 279, p. 524–529, 2019.

JIANG, H.; XU, D.; ZHANG, L.; MA, Y.; GAO, J.; WANG, Y. Vapor-Liquid Phase Equilibrium for Separation of Isopropanol from Its Aqueous Solution by Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent Selected by COSMO-SAC Model. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, n. 4, p. 1338–1348, 2019.

KAISER, T.; VOSSMERBAEUMER, C.; SCHWEIGER, G. New approach to the determination of fluid phase equilibria. Concentration measurements by Raman spectroscopy. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 96, n. 8, p. 976–980, 1992.

KIM, K. S.; PARK, B. H. Volumetric properties of solutions of choline chloride + glycerol deep eutectic solvent with water, methanol, ethanol, or iso-propanol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 272–279, 2018.

KING, J. M. P.; BAÑARES-ALCÁNTARA, R.; MANAN, Z. A. Minimising environmental impact using CBR: An azeotropic distillation case study. **Environmental Modelling and Software**, v. 14, n. 5, p. 359–366, 1999.

KOHNO, Y.; OHNO, H. Ionic liquid/water mixtures: From hostility to conciliation. **Chemical Communications**, v. 48, n. 57, p. 7119–7130, 2012.

KOLBE, B.; GMEHLING, J. Thermodynamic properties of ethanol + water. I. Vapour-liquid equilibria measurements from 90 to 150°C by the static method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 23, n. 2–3, p. 213–226, 1985.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. 2^a ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos Científicos, 2007.

KOROTKEVICH, A.; FIRAHA, D. S.; PADUA, A. A. H.; KIRCHNER, B. Ab initio molecular dynamics simulations of SO₂ solvation in choline chloride/glycerol deep eutectic solvent. **Fluid Phase Equilibria**, v. 448, p. 59–68, 2017.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1830–1844, 2010a.

_____. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1830–1844, 2010b.

LAI, H. S.; LIN, Y. F.; TU, C. H. Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol + water + 1,3-propanediol) and three constituent binary systems at P = 101.3 kPa. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 13–19, 2014.

LEE, F.; PAHL, R. H. Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process To Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth. p. 168–172, 1985.

LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. Extractive distillation: A review. **Separation and Purification Reviews**, v. 32, n. 2, p. 121–213, 2003.

LERON, R. B.; LI, M. H. Molar heat capacities of choline chloride-based deep eutectic solvents and their binary mixtures with water. **Thermochimica Acta**, v. 530, p. 52–57, 2012.

LERON, R. B.; SORIANO, A. N.; LI, M. H. Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride+ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15K. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 551–557, 2012.

LI, J.; LEI, Z.; DING, Z. Separation & Purification Reviews Azeotropic Distillation : A Review of Mathematical Models. **Separation & Purification Reviews**, v. 34, p. 87–129, 2005.

LI, P.; SIRVIÖ, J. A.; ASANTE, B.; LIIMATAINEN, H. Recyclable deep eutectic solvent for the production of cationic nanocelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, n. July, p. 219–227, 2018.

LI, Q.; ZHU, W.; WANG, H.; RAN, X.; FU, Y.; WANG, B. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for the Ethanol + Water + 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphate System at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 3, p. 696–700, 2012.

LIEBERMANN, E.; FRIED, V. Thermodynamic Consistency Test Methods. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, n. 2, p. 280–281, 1972.

LONG, T.; DENG, Y.; GAN, S.; CHEN, J. Application of choline chloride·xZnCl₂ ionic liquids for preparation of biodiesel. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 2, p. 322–327, 2010.

MACIEL, M. R. W. **Determinação do excesso da energia livre de gibbs de sistemas do tipo n-hexano/alcool alifático na faixa de 323,15 a 348,15 K e de 30 a 130 KPa.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, p. 223. 1985.

MACIEL, M. R. W.; BRITO, R. P. Evaluation of the dynamic behavior of an extractive distillation column for dehydration of aqueous ethanol mixture. **Computers Chem. Engng.**, v. 19, n. 95, p. 405–408, 1995.

MADEIRA, L.; VITIELLO, S. A. A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 2013.

MAHDI, T.; AHMAD, A.; NASEF, M. M.; RIPIN, A. State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. **Separation & Purification Reviews**, v. 44, n. 4, p. 308–330, 2014.

MAHDI, T.; AHMAD, A.; NASEF, M. M.; RIPIN, A.; MAHDI, T.; AHMAD, A.; NASEF, M. M.; RIPIN, A. State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures. **Separation & Purification Reviews**, v. 44, n. 4, p. 308–330, 2015.

MARTINS, M. A. R.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, p. 1–21, 2018.

MAUGERI, Z.; DOMÍNGUEZ DE MARÍA, P. Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: Levulinic acid and sugar-based polyols. **RSC Advances**, v. 2, n. 2, p. 421–425, 2012.

MEINDERSMA, G. W.; HAAN, A. B. DE. Conceptual process design for aromatic / aliphatic separation with ionic liquids. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 6, p. 745–752, 2008.

MEIRELLES, A. Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. **J. Chem. Tech. Biootechnol.**, v. 53, p. 181–188, 1992.

METTLER TOLEDO. **Density Meters DM40 / DM45 DeltaRange / DM50** Mettler Toledo Switzerland, 2009.

METTLER TOLEDO. Thermogravimetry for Routine and Research. **Thermal Analysis Excellence**, p. 1–14, 2012.

MOMOH, S. O. Assessing the Accuracy of Selectivity as a Basis for Solvent Screening in Extractive Distillation Processes. **Separation Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 729–742, 1991.

MOREIRA, A. M. **Separação adsortiva de misturas etanol-água por processo PSA**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2005.

MOTA-MORALES, J. D.; SÁNCHEZ-LEIJA, R. J.; CARRANZA, A.; POJMAN, J. A.; MONTE, F. DEL; LUNA-BÁRCENAS, G. Free-radical polymerizations of and in deep eutectic solvents: Green synthesis of functional materials. **Progress in Polymer Science**, v. 78, p. 139–153, 2018.

NESS, H. C. VAN. Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) data. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 859–872, 1995.

OHMORI, T.; AKIYA, T.; NAKAIWA, M.; TAKAMATSU, T.; HUANG, K.; ENDO, A. Internally Heat-Integrated Distillation Columns: A Review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 81, n. 1, p. 162–177, 2003.

ORCHILLÉS, A. V.; MIGUEL, P. J.; VERCHER, E.; MARTÍNEZ-ANDREU, A. Using 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate as an entrainer for the extractive distillation of ethanol + water mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 4, p. 1669–1674, 2010.

PAIVA, A.; CRAVEIRO, R.; AROSO, I.; MARTINS, M.; REIS, R. L.; DUARTE, A. R. C. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 1063–1071, 2014.

PANHWAR, A. H.; TUZEN, M.; DELIGONUL, N.; KAZI, T. G. Ultrasonic assisted deep eutectic solvent liquid–liquid microextraction using azadipyromethene dye as complexing agent for assessment of chromium species in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 1–9, 2018.

PAUL, R. N. Study of Liquid-Vapor Equilibrium in Improved Equilibrium Still. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 21, n. 2, p. 165–169, 1976.

PEMBERTON, R. C.; MASH, C. J. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water + ethanol at 303.15 to 363.15 K determined by an accurate static method. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 10, p. 867–888, 1978.

PENA-PEREIRA, F.; NAMIEŚNIK, J. Ionic liquids and deep eutectic mixtures: Sustainable solvents for extraction processes. **ChemSusChem**, v. 7, n. 7, p. 1784–1800, 2014.

PENG, Y.; LU, X.; LIU, B.; ZHU, J. Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 448, p. 128–134, 2017.

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

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hil, 2001. v. 5^a

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. J.; AZEVEDO, E. G. DE. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3a. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1986.

PROCENTESE, A.; RAGANATI, F.; OLIVIERI, G.; RUSSO, M. E.; REHMANN, L.; MARZOCHELLA, A. Deep Eutectic Solvents pretreatment of agro-industrial food waste. **Biotechnology for Biofuels**, v. 11, n. 1, p. 1–12, 2018.

RADOŠEVIĆ, K.; CVJETKO BUBALO, M.; GAURINA SRČEK, V.; GRGAS, D.; LANDEKA DRAGIČEVIĆ, T.; REDOVNIKović, R. I. Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 46–53, 2015.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions - x-y-t relations in a Binary System. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 341–345, 1948.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The properties of gases and liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.

RODRIGUEZ, N. R.; GERLACH, T.; SCHEEPERS, D.; KROON, M. C.; SMIRNOVA, I. Experimental determination of the LLE data of systems consisting of {hexane + benzene + deep eutectic solvent} and prediction using the Conductor-like Screening Model for Real Solvents. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 104, p. 128–137, 2017.

RODRÍGUEZ, N. R.; GONZÁLEZ, A. S. B.; TIJSSEN, P. M. A.; KROON, M. C. Low transition temperature mixtures (LTTMs) as novel entrainers in extractive distillation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 385, p. 72–78, 2014.

_____. Low transition temperature mixtures (LTTMs) as novel entrainers in extractive distillation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 385, p. 72–78, 2015.

RODRIGUEZ, N. R.; KROON, M. C. Isopropanol dehydration via extractive distillation using low transition temperature mixtures as entrainers. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 85, p. 216–221, 2015.

RODRIGUEZ, R. **Azeotrope breaking using deep eutectic solvents Azeotrope Breaking Using Deep Eutectic Solvents**. [s.l.] Technische Universiteit Eindhoven General, 2016.

RONG, K.; HUANG, L.; ZHANG, H.; ZHAI, J.; FANG, Y.; DONG, S. Electrochemical Fabrication of Nanoporous Gold Electrodes in Deep Eutectic Solvent for Electrochemical Detections. **Chemical Communications**, p. 2–6, 2018.

SANDLER, I. S. **Using Aspen Plus® in Thermodynamics Instruction A Step-by-Step Guide**. I ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

SEYEDI, N.; KHABAZZADEH, H.; SAEEDNIA, S. ZnCl₂/urea as a deep eutectic solvent for the preparation of bis(indolyl)methanes under ultrasonic conditions. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 45, n. 10, p. 1501–1505, 2015.

SHAFIE, M. H.; SAMSUDIN, D.; YUSOF, R.; GAN, C. Y. Characterization of bio-based plastic made from a mixture of Momordica charantia bioactive polysaccharide and choline chloride/glycerol based deep eutectic solvent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 1183–1192, 2018.

SHAHBAZ, K.; BAROUTIAN, S.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Prediction using artificial intelligence and group contribution techniques. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 59–66, 2012.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. Prediction of the surface tension of deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 319, p. 48–54, 2012.

SHARIATI, A.; PETERS, C. J. High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids : measurements and modeling of the binary system fluoroform ' 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 25, p. 109–117, 2003.

SHARMA, B.; SINGH, N.; JAIN, T.; KUSHWAHA, J. P.; SINGH, P. Acetonitrile Dehydration via Extractive Distillation Using Low Transition Temperature Mixtures as Entrainers. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 63, n. 8, p. 2921–2930, 2018.

SHARMA, M.; MUKESH, C.; MONDAL, D.; PRASAD, K. Dissolution of ??-chitin in deep eutectic solvents. **RSC Advances**, v. 3, n. 39, p. 18149–18155, 2013.

SIEG, V. D. L. Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte in binaren Systemen von Kohlenwasserstoffen verschiedenen Typs. **Chem.-Inq .-Technik**, n. 15, p. 322–324, 1950.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 2014.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. VAN; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 3a. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1980.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. VAN; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos Científicos, 2007.

STEFANOVIC, R.; LUDWIG, M.; WEBBER, G. B.; ATKIN, R.; PAGE, A. J. Nanostructure, hydrogen bonding and rheology in choline chloride deep eutectic solvents as a function of the hydrogen bond donor. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 3297–3306, 2017.

TANG, B.; ROW, K. H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences. **Monatshefte fur Chemie**, v. 144, n. 10, p. 1427–1454, 2013.

TANG, B.; ZHANG, H.; ROW, H. K. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples. **Journal of Separation Science**, v. 38, p. 1053–1064, 2015.

THERMO FISCHER SCIENTIFIC. **Modular Rheometer Platform for Individual Demands - Thermo Scientific HAAKE MARS III**, 2009.

TSONOPOULOS, C. An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. **AIChE Journal**, v. 20 (2), n. 02293, p. 263–272, 1974.

VALDERRAMA, J. O.; ALVAREZ, V. H. A versatile thermodynamic consistency test for incomplete phase equilibrium data of high-pressure gas-liquid mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, n. 1–2, p. 149–159, 2004.

VALDERRAMA, O.; REÁTEGUI, A.; SANGA, W. W. Thermodynamic Consistency Test of Vapor - Liquid Equilibrium Data for Mixtures Containing Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 8416–8422, 2008.

VERA, J. H.; SAYEGH, S. G.; RATCLIFF, G. A. A quasi lattice-local composition model for the excess Gibbs free energy of liquid mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 1, n. 2, p. 113–135, 1977.

VIDAL, C.; MERZ, L.; GARCÍA-ÁLVAREZ, J. Deep eutectic solvents: Biorenewable reaction media for Au(i)-catalysed cycloisomerisations and one-pot tandem cycloisomerisation/Diels-Alder reactions. **Green Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 3870–3878, 2015.

VIGIER, K. D. O.; CHATEL, G.; JÉRÔME, F. Contribution of deep eutectic solvents for biomass processing: Opportunities, challenges, and limitations. **ChemCatChem**, v. 7, n. 8, p. 1250–1260, 2015.

WANG, A.; XING, P.; ZHENG, XUELIANG; CAO, H.; YANG, G.; ZHENG, XUEFANG. Deep eutectic solvent catalyzed Friedel–Crafts alkylation of electron-rich arenes with aldehydes. **RSC Adv.**, v. 5, n. 73, p. 59022–59026, 2015.

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

Web of Science. Disponível em: <<http://apps.webofknowledge.com/>>.

WENG, L.; TONER, M. Janus-faced role of water in defining nanostructure of choline chloride/glycerol deep eutectic solvent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 35, p. 22455–22462, 2018.

WISNIAK, J. The Herington Test for Thermodynamic Consistency. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 1, p. 177–180, 1994.

WISNIAK, J.; ORTEGA, J.; FERNÁNDEZ, L. A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 105, p. 385–395, 2017.

WRIGHT, A. C.; FAULKNER, M. K.; HARRIS, R. C.; GODDARD, A.; ABBOTT, A. P. Nanomagnetic domains of chromium deposited on vertically-aligned carbon nanotubes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 24, p. 4170–4174, 2012.

WU, S. H.; CAPARANGA, A. R.; LERON, R. B.; LI, M. H. Vapor pressure of aqueous choline chloride-based deep eutectic solvents (ethaline, glyceline, maline and reline) at 30–70 °C. **Thermochimica Acta**, v. 544, p. 1–5, 2012.

XIA, S.; BAKER, G.; LI, H.; RAVULA, S.; ZHAO, H. Aqueous ionic liquids and deep eutectic solvents for cellulosic biomass pretreatment and saccharification. **RSC advances**, v. 4, n. 21, p. 10586–10596, 2014.

XING, W.; XU, G.; DONG, J.; HAN, R.; NI, Y. Novel dihydrogen-bonding deep eutectic solvents: Pretreatment of rice straw for butanol fermentation featuring enzyme recycling and high solvent yield. **Chemical Engineering Journal**, v. 333, n. June 2017, p. 712–720, 2018.

XU, W.-G.; LU, X.-M.; ZHANG, Q.-G.; GUI, J.-S.; YANG, J.-Z. Studies on the thermodynamic properties of the ionic liquid BMiGaCl₄. **Chin. J. Chem.**, v. 24, n. 3, p. 331–335, 2006.

YADAV, A.; TRIVEDI, S.; RAI, R.; PANDEY, S. Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15–363.15)K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 367, p. 135–142, 2014.

YADAV, U. N.; SHANKARLING, G. S. Synergistic effect of ultrasound and deep eutectic solvent choline chloride-urea as versatile catalyst for rapid synthesis of β -functionalized ketonic derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 195, p. 188–193, 2014.

YANG, H.; GUO, X.; BIRBILIS, N.; WU, G.; DING, W. Tailoring nickel coatings via electrodeposition from a eutectic-based ionic liquid doped with nicotinic acid. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 21, p. 9094–9102, 2011.

YANG, S. L.; DUAN, Z. Q. Insight into enzymatic synthesis of phosphatidylserine in deep eutectic solvents. **Catalysis Communications**, v. 82, p. 16–19, 2016.

YOUNG, S. R. S. LXXIII.-The Preparation of Absolute Alcohol from Strong Spirit. **J Chem Soc**, v. 83, p. 707–717, 1902.

YOUSEFI, S. M.; SHEMIRANI, F.; GHORBANIAN, S. A. Deep eutectic solvent magnetic bucky gels in developing dispersive solid phase extraction: Application for ultra trace analysis of organochlorine pesticides by GC-micro ECD using a large-volume injection technique. **Talanta**, v. 168, n. January, p. 73–81, 2017.

ZAHN, S.; KIRCHNER, B.; MOLLENHAUER, D. Charge Spreading in Deep Eutectic Solvents. **ChemPhysChem Communication**, v. 17, p. 3354–3358, 2016.

ZEMP, R. J. **Desenvolvimento de um ebulliometro com recirculacao de ambas as fases para o estudo do equilibrio liquido-vapor de sistemas salinos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, p. 197. 1989.

ZHANG, K.; REN, S.; HOU, Y.; WU, W. Efficient absorption of SO₂ with low-partial pressures by environmentally benign functional deep eutectic solvents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 457–463, 2017.

ZHANG, L.; LAN, M.; WU, X.; ZHANG, Y. Vapor-Liquid Equilibria for 2-Propanol Dehydration through Extractive Distillation Using Mixed Solvent of Ethylene Glycol and Choline Chloride. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 63, n. 8, p. 2825–2832, 2018.

ZHANG, L.; ZHANG, Z.; SHEN, D.; LAN, M. 2-Propanol Dehydration via Extractive Distillation Using a Renewable Glycerol-Choline Chloride Deep Eutectic Solvent: Vapor-

Liquid Equilibrium. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 62, n. 2, p. 872–877, 2017.

ZHAO, J.; DONG, C.-C.; LI, C.-X.; MENG, H.; WANG, Z.-H. Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol–water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 242, n. 2, p. 147–153, 2006.

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

ZHENG, Y.; DONG, K.; WANG, Q.; ZHANG, S. J.; ZHANG, Q. Q.; LU, X. M. Electrodeposition of zinc coatings from the solutions of zinc oxide in imidazolium chloride/urea mixtures. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1587–1597, 2012.

ZUBEIR, L. F.; HELD, C.; SADOWSKI, G.; KROON, M. C. PC-SAFT Modeling of CO₂ Solubilities in Deep Eutectic Solvents. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 9, p. 2300–2310, 2016.

APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela A1: Dados da pressão de vapor e temperatura de ebulição da água

| P (kPa) | T (K) |
|---------|--------|
| 17,87 | 330,75 |
| 22,01 | 334,85 |
| 28,09 | 340,65 |
| 34,35 | 345,05 |
| 35,67 | 346,05 |
| 36,98 | 346,95 |
| 37,80 | 347,35 |
| 39,52 | 348,35 |
| 42,30 | 349,85 |
| 44,55 | 351,05 |
| 46,01 | 351,85 |
| 47,75 | 352,75 |
| 51,46 | 355,05 |
| 53,19 | 355,75 |
| 56,25 | 357,05 |
| 59,30 | 358,55 |
| 64,35 | 360,65 |
| 69,65 | 362,75 |
| 74,30 | 364,25 |
| 81,73 | 367,05 |
| 84,65 | 368,15 |
| 94,73 | 370,95 |
| 96,06 | 371,45 |
| 97,38 | 371,95 |
| 101,36 | 372,95 |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 0,1745$ kPa, $u(T) = 0,05$ K

Tabela A2: Dados de índice de refração em função da fração molar (x_1) do cicloexano para o sistema cicloexano/tolueno

| X_1 | η_D |
|--------|----------|
| 0,0000 | 1,4962 |
| 0,0481 | 1,4933 |
| 0,0965 | 1,4880 |
| 0,1450 | 1,4865 |
| 0,1937 | 1,4815 |
| 0,2426 | 1,4777 |
| 0,2917 | 1,4727 |
| 0,3410 | 1,4681 |
| 0,3905 | 1,4664 |
| 0,4401 | 1,4664 |
| 0,4900 | 1,4584 |
| 0,5401 | 1,4569 |
| 0,5904 | 1,4518 |
| 0,6409 | 1,4479 |
| 0,6915 | 1,4459 |
| 0,7424 | 1,4419 |
| 0,7935 | 1,4392 |
| 0,8448 | 1,4356 |
| 0,8963 | 1,4320 |
| 0,9481 | 1,4278 |
| 1,0000 | 1,4264 |

*Incerteza das variáveis: $u(x_1) = 0,004$, $u(n_D) = 0,0005$.

Tabela A3: Dados do ELV para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 101,3 kPa*

| T (K) | x ₁ | y ₁ | γ ₁ | γ ₂ |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 353,35 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,2640 |
| 354,45 | 0,9647 | 0,982 | 1,0003 | 1,2437 |
| 356,35 | 0,8378 | 0,9041 | 1,0062 | 1,1788 |
| 357,85 | 0,7473 | 0,8588 | 1,0151 | 1,1398 |
| 359,85 | 0,6576 | 0,8054 | 1,0279 | 1,1066 |
| 361,25 | 0,5962 | 0,7734 | 1,0389 | 1,0869 |
| 362,75 | 0,514 | 0,7242 | 1,0569 | 1,0639 |
| 364,55 | 0,4531 | 0,6866 | 1,0726 | 1,0493 |
| 367,85 | 0,3573 | 0,5786 | 1,1016 | 1,0304 |
| 370,65 | 0,2979 | 0,5331 | 1,1224 | 1,0210 |
| 372,35 | 0,2613 | 0,4259 | 1,1364 | 1,0161 |
| 374,15 | 0,184 | 0,3752 | 1,1688 | 1,0080 |
| 378,85 | 0,0897 | 0,2025 | 1,2143 | 1,0019 |
| 383,65 | 0,0000 | 0,0000 | 1,2640 | 1,0000 |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 0,1745$ kPa, $u(T) = 0,05$ K, $u(x_1) = 0,00436$, $u(\gamma_1) = 0,02476$.

Tabela A4: Dados do ELV para o sistema cicloexano(1)/tolueno a 323,15 K*

| Pressão (kPa) | x_1 | y_1 | γ_1 | γ_2 |
|---------------|--------|--------|------------|------------|
| 12,3839 | 0,0000 | 0,0000 | 1,397061 | 1 |
| 13,0474 | 0,0154 | 0,0590 | 1,387695 | 1,000051 |
| 13,9835 | 0,0432 | 0,1544 | 1,37038 | 1,000427 |
| 14,3744 | 0,0530 | 0,1849 | 1,36425 | 1,000653 |
| 16,3826 | 0,1136 | 0,3359 | 1,327501 | 1,003156 |
| 18,3570 | 0,1761 | 0,4488 | 1,29135 | 1,007877 |
| 19,0394 | 0,1974 | 0,4802 | 1,279397 | 1,010029 |
| 21,0235 | 0,2690 | 0,5709 | 1,239618 | 1,019792 |
| 22,1911 | 0,3152 | 0,6180 | 1,215239 | 1,028188 |
| 23,4149 | 0,3498 | 0,6490 | 1,197268 | 1,035851 |
| 23,6965 | 0,3610 | 0,6590 | 1,191728 | 1,038505 |
| 23,9454 | 0,3711 | 0,6663 | 1,186737 | 1,041024 |
| 24,1008 | 0,3780 | 0,6719 | 1,183269 | 1,04285 |
| 28,5879 | 0,5859 | 0,8025 | 1,091257 | 1,125861 |
| 29,6788 | 0,6300 | 0,8243 | 1,074902 | 1,152563 |
| 31,5354 | 0,7415 | 0,8770 | 1,039224 | 1,241319 |
| 35,6409 | 0,9844 | 0,9911 | 1,000183 | 1,60165 |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 0,1745$ kPa, $u(T) = 0,05$ K, $u(x_1) = 0,00436$, $u(\gamma_1) = 0,02476$.

Tabela A5: Dados do ponto de bolha para o sistema binário água(1)/ChCl:G, P = 11,33 kPa

| X ₁ | Temperatura (K) | | |
|----------------|-----------------|--------|---------|
| | Experimental | NRTL | UNIQUAC |
| 1,00 | 321,25 | 321,53 | 321,53 |
| 0,95 | 323,85 | 322,46 | 322,16 |
| 0,89 | 325,65 | 323,80 | 323,17 |
| 0,84 | 327,35 | 325,18 | 324,80 |
| 0,75 | 329,95 | 327,44 | 328,22 |
| 0,68 | 332,35 | 329,61 | 331,81 |
| 0,64 | 333,55 | 330,71 | 333,64 |
| 0,61 | 335,45 | 332,07 | 335,87 |
| 0,58 | 337,25 | 333,24 | 337,62 |
| 0,55 | 338,95 | 334,52 | 339,69 |
| 0,54 | 339,35 | 334,66 | 339,93 |
| 0,52 | 341,05 | 335,61 | 341,45 |
| 0,49 | 344,25 | 337,34 | 344,25 |
| 0,49 | 343,05 | 336,90 | 343,53 |
| 0,46 | 346,75 | 338,57 | 346,25 |
| 0,44 | 348,45 | 339,55 | 347,82 |

Tabela A6: Dados do ponto de bolha para o sistema binário água(1)/ChCl:G, P = 11,33 kPa

| X ₁ | Temperatura (K) | | |
|----------------|-----------------|--------|---------|
| | Experimental | NRTL | UNIQUAC |
| 1,00 | 305,15 | 304,61 | 304,61 |
| 0,86 | 301,85 | 307,01 | 302,70 |
| 0,82 | 302,85 | 307,84 | 303,85 |
| 0,75 | 304,55 | 309,27 | 306,23 |
| 0,71 | 305,65 | 310,15 | 307,80 |
| 0,67 | 306,75 | 311,02 | 309,33 |
| 0,64 | 308,85 | 311,80 | 310,66 |
| 0,59 | 310,35 | 313,14 | 312,89 |
| 0,57 | 312,05 | 313,97 | 314,24 |
| 0,51 | 316,55 | 316,29 | 317,70 |
| 0,46 | 318,85 | 318,18 | 320,20 |
| 0,42 | 320,65 | 320,16 | 322,54 |
| 0,41 | 322,15 | 321,30 | 323,77 |
| 0,39 | 323,35 | 322,41 | 324,90 |
| 0,34 | 327,25 | 326,52 | 328,54 |
| 0,33 | 328,45 | 328,19 | 329,83 |
| 0,32 | 329,35 | 328,74 | 330,23 |
| 0,30 | 333,85 | 332,41 | 332,69 |
| 0,26 | 339,75 | 339,23 | 336,57 |
| 0,23 | 345,75 | 346,19 | 339,91 |
| 0,22 | 348,45 | 349,55 | 341,39 |

Tabela A7: Dados experimentais do ELV para o sistema etanol(1)/água a 11,33 kPa

| Temperatura (K) | x_1 | y_1 | γ_1 | γ_2 |
|-----------------|-------|-------|------------|------------|
| 305,15 | 1 | 1 | - | - |
| 305,15 | 0,942 | 0,943 | 0,98 | 1,95 |
| 305,15 | 0,880 | 0,907 | 1,00 | 1,86 |
| 305,15 | 0,785 | 0,831 | 1,03 | 1,89 |
| 306,45 | 0,411 | 0,651 | 1,43 | 1,32 |
| 306,95 | 0,352 | 0,629 | 1,57 | 1,24 |
| 307,45 | 0,298 | 0,608 | 1,74 | 1,18 |
| 307,85 | 0,256 | 0,588 | 1,93 | 1,14 |
| 308,75 | 0,194 | 0,554 | 2,28 | 1,08 |
| 309,35 | 0,176 | 0,535 | 2,35 | 1,07 |
| 310,05 | 0,139 | 0,508 | 2,71 | 1,04 |
| 311,05 | 0,117 | 0,478 | 2,88 | 1,02 |
| 311,45 | 0,099 | 0,447 | 3,11 | 1,04 |
| 314,15 | 0,060 | 0,356 | 3,58 | 1,00 |
| 315,25 | 0,046 | 0,294 | 3,64 | 1,02 |
| 316,35 | 0,036 | 0,269 | 3,96 | 0,99 |
| 316,95 | 0,032 | 0,235 | 3,80 | 1,00 |
| 317,85 | 0,024 | 0,182 | 3,70 | 1,01 |
| 320,35 | 0,019 | 0,083 | 1,90 | 0,99 |
| 321,25 | 0 | 0 | - | - |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 0,1745$ kPa, $u(T) = 0,05$ K, $u(x_1) = 0,00436$, $u(\gamma_1) = 0,02$.

Tabela A8: Dados do ELV para o sistema etanol(1)/água(2)/ChCl:G(3) a 11,33 kPa

| Temperatura (K) | Y ₁ | X ₁ ' | X ₃ |
|-----------------|----------------|------------------|----------------|
| 305,95 | 0,952 | 0,844 | 0,273 |
| 306,25 | 0,945 | 0,838 | 0,285 |
| 307,45 | 0,934 | 0,717 | 0,245 |
| 308,65 | 0,929 | 0,684 | 0,297 |
| 308,95 | 0,933 | 0,685 | 0,258 |
| 309,35 | 0,930 | 0,601 | 0,322 |
| 310,35 | 0,918 | 0,544 | 0,285 |
| 311,15 | 0,903 | 0,487 | 0,270 |
| 312,35 | 0,906 | 0,473 | 0,291 |
| 315,25 | 0,868 | 0,349 | 0,259 |
| 315,65 | 0,869 | 0,345 | 0,250 |
| 316,45 | 0,835 | 0,294 | 0,252 |
| 320,25 | 0,786 | 0,230 | 0,237 |
| 320,35 | 0,783 | 0,219 | 0,234 |
| 320,35 | 0,775 | 0,216 | 0,239 |
| 322,95 | 0,747 | 0,190 | 0,254 |
| 323,85 | 0,722 | 0,172 | 0,247 |
| 324,35 | 0,716 | 0,169 | 0,253 |
| 326,35 | 0,657 | 0,130 | 0,245 |
| 327,75 | 0,593 | 0,100 | 0,235 |
| 328,85 | 0,589 | 0,098 | 0,225 |
| 332,65 | 0,542 | 0,058 | 0,266 |
| 333,85 | 0,430 | 0,037 | 0,252 |
| 334,15 | 0,400 | 0,033 | 0,251 |
| 337,25 | 0,321 | 0,009 | 0,249 |
| 338,35 | 0,193 | 0,004 | 0,214 |

*Incerteza das variáveis: $u(P) = 0,1745$ kPa, $u(T) = 0,05$ K, $u(x_1) = 0,00481$, $u(\gamma_1) = 0,0456$.

APÊNDICE B - PRINCÍPIO DAS INCERTEZAS E PROPAGAÇÃO DE ERROS

O procedimento para o cálculo das incertezas e suas propagações foi realizado de forma análoga ao apresentado no trabalho de Zemp (1989) baseada na norma DIN 1319 (1972) a qual estabelece que a incerteza de uma grandeza y é dada pela relação $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ e calculada pela Equação B.1:

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \right) \quad (\text{B.1})$$

B.1 Princípio das incertezas na determinação dos dados de ELV do teste do equipamento

Através da curva de pressão de vapor da água, pode-se calcular as incertezas das grandezas envolvidas. Foi considerado que as incertezas nas leituras da pressão P_l , temperatura de equilíbrio T e da temperatura do mercúrio T_m , se acumulam na pressão, ou seja:

$$P = P(P_l, T, T_m).$$

Para a curva de pressão de vapor, tem-se que a incerteza da pressão é dada pela Equação B.2:

$$\Delta P = \left| \frac{\partial P}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial P}{\partial T_m} \right| \Delta T_m + \left| \frac{\partial P}{\partial P_l} \right| \Delta P_l \quad (\text{B.2})$$

As incertezas das variáveis medidas serão consideradas como sendo a metade da menor divisão da escala utilizada, então:

$$\Delta T = \pm 0,05 \text{ } ^\circ\text{C} = \pm 0,05 \text{ K}$$

$$\Delta T_m = \pm 0,05 \text{ } ^\circ\text{C} = \pm 0,05 \text{ K}$$

$$\Delta P_l = \pm 0,5 \text{ mmHg} = \pm 0,066 \text{ kPa}$$

A derivada parcial $\frac{\partial P}{\partial T}$ foi obtida através da diferenciação da Equação de Antoine, Equação 5.11, com os parâmetros estimados. Visto que a derivada varia ao longo da curva, foi utilizado o valor médio da derivada calculada com todos os pontos experimentais. Então:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = -\frac{B}{(C+T)^2} \exp\left(A - \frac{B}{C+T}\right) \quad (\text{B.3})$$

$$\left| \frac{\partial P}{\partial T} \right| = 2,1819 \text{ kPa} \cdot \text{K}^{-1}$$

As derivadas parciais $\frac{\partial P}{\partial T_m}$ e $\frac{\partial P}{\partial P_l}$ são obtidas através da diferenciação da Equação A.4 (Anexo A), e os resultados serão calculados com os valores médios de P_L e T_m . Para $P_L = 56,69 \text{ kPa}$ e $T_m = 296,89 \text{ K}$, temos:

$$\left| \frac{\partial P}{\partial P_l} \right| = 0,9832$$

$$\left| \frac{\partial P}{\partial T_m} \right| = 0,0101 \text{ kPa} \cdot \text{K}^{-1}$$

Finalmente, tem-se que a incerteza no valor da pressão é $\Delta P = 0,174488$ kPa então, $P_{vap} = (P \pm 0,1745)$ kPa. Observa-se que a maior contribuição para a incerteza da pressão é devido a medição da temperatura de equilíbrio, sendo esta contribuição igual a 0,109095 kPa. Para diminuir esse fator, é necessário fazer as leituras de temperatura com maior precisão, recomendando-se a utilização de sensores de temperatura mais precisos.

No estudo do ELV, observa-se que as incertezas são acumuladas nos valores das composições x_1 e y_1 . Esse resultado deve-se ao acúmulo das incertezas na determinação da pressão, da temperatura, das massas de solvente utilizadas para elaboração da curva de calibração (m_1, m_2), e do índice de refração (η_D). Então:

$$x_1 = x_1(P, T, m_1, m_2, \eta_D)$$

e a incerteza é obtida pela Equação B.4:

$$\Delta x_1 = \left| \frac{\partial x_1}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial x_1}{\partial P} \right| \Delta P + \left| \frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right| \Delta m_1 + \left| \frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right| \Delta m_2 + \left| \frac{\partial x_1}{\partial \eta_D} \right| \Delta \eta_D \quad (\text{B.4})$$

Em que:

$$\Delta T = \pm 0,05 \text{ K}$$

$$\Delta P = \pm 0,1 \text{ mmHg} = \pm 0,066 \text{ kPa}$$

$$\Delta m_1 = \pm 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta m_2 = \pm 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta \eta_D = \pm 0,00005$$

As derivadas parciais $\frac{\partial x_1}{\partial T}$, $\frac{\partial x_1}{\partial P}$ e $\frac{\partial x_1}{\partial \eta_D}$ são calculadas graficamente e o resultado é a média dos valores obtidos, então:

$$\left| \frac{\partial x_1}{\partial P} \right| = 0,0380 \text{ kPa}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial x_1}{\partial T} \right| = 0,0368 \text{ K}$$

$$\left| \frac{\partial x_1}{\partial \eta_D} \right| = 0,0687$$

As derivadas $\left| \frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right|$ e $\left| \frac{\partial x_1}{\partial m_2} \right|$ são calculadas pelo mesmo procedimento apresentado

por Araujo (1990) e são dados pela média dos valores obtidos:

$$\left| \frac{\partial x_1}{\partial m_1} \right| = \left| \frac{\partial x_1}{\partial n_1} \times \frac{\partial n_1}{\partial m_1} \right| = \frac{x_2}{n_T M_1} = 0,0660 \text{ g}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial x_2}{\partial m_1} \right| = \left| \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \times \frac{\partial n_2}{\partial m_2} \right| = \frac{x_1}{n_T M_2} = 0,0560 \text{ g}^{-1}$$

Em que:

m_i = massa do componente i em g;

n_i = número de mols do componente i ;

M_i = massa molar do componente i ;

n_t = número de mols totais resultante do preparo da amostra.

Finalmente pode-se calcular a incerteza na medição de x_1 , a qual é dada por $\Delta x_1 = 0,00436$, sendo $x_1 = (x_1 \pm 0,00436)$.

Como os coeficientes de atividade são calculados a partir dos dados experimentais T , P , x_1 e y_1 , a incerteza dessa grandeza é função destes parâmetros. Então, $\gamma_1 = \gamma_1(T, P, x_1, y_1)$, e é calculada pela Equação B.5:

$$\Delta \gamma_1 = \left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial P} \right| \Delta P + \left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial y_1} \right| \Delta y_1 \quad (\text{B.5})$$

As derivadas parciais foram calculadas a partir de derivações numéricas da Equação 3.44 e estão apresentadas a seguir:

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial T} = \gamma_1 \left[\frac{-(B_{11} - v_1^L)(P - P_1^{sat})}{RT^2} - \frac{P y_2^2 \delta_{12}}{RT^2} \right] \quad (\text{B.6})$$

$$\left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} \right| = 4,66636 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial P} = \gamma_1 \left[\frac{1}{P} + \frac{(B_{11} - v_1^L)}{RT} + \frac{y_2^2 \delta_{12}}{RT} \right] \quad (\text{B.7})$$

$$\left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial P} \right| = 0,01033 \text{ kPa}^{-1}$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} = -\frac{\gamma_1}{x_1} \quad (\text{B.8})$$

$$\left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right| = 3,3396$$

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial y_1} = \gamma_1 \left[\frac{1}{y_1} - \frac{2P y_2 \delta_{12}}{RT} \right] \quad (\text{B.9})$$

$$\left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial y_1} \right| = 1,92594$$

Dessa forma, pode-se determinar que a incerteza no cálculo dos coeficientes de atividade do sistema cicloexano/tolueno foi $\Delta \gamma_1 = 0,02476$, então $\gamma_1 = \pm 0,02476$.

B.2 Princípio das incertezas na determinação dos dados de ELV dos sistemas binários contendo ChCl:G

Para os sistemas binários contendo ChCl:G, as incertezas e propagação de erros são análogas as apresentadas anteriormente, visto que a metodologia experimental empregada foi análoga a utilizada na medição do ELV do sistema binário cicloexano/tolueno. A única diferença foi a metodologia para o cálculo dos coeficientes de atividade, que foi realizada através da abordagem *gama-phi*. Então a incerteza realioada a essa grandeza será descrita a seguir.

Como os coeficientes de atividade são calculados a partir dos dados experimentais T, P e x_1 a incerteza dessa grandeza é função destes parâmetros. Então, $\gamma_1 = \gamma_1(T, P, x_1)$ e é calculado pela Equação B.10:

$$\Delta\gamma_1 = \left| \frac{\partial\gamma_1}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial\gamma_1}{\partial P} \right| \Delta P + \left| \frac{\partial\gamma_1}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 \quad (\text{B.10})$$

Os valores de ΔT , ΔP e Δx_1 foram calculados no item B.1 e são:

$$\Delta T = 0,05 \text{ K}$$

$$\Delta P = 0,174 \text{ kPa}$$

$$\Delta x_1 = 0,004$$

As derivadas parciais foram calculadas de forma gráfica estão apresentadas a seguir.

Para o sistema água/ChCl:G

$$\left| \frac{\partial\gamma_1}{\partial T} \right| = 0,0128 \text{ K}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial\gamma_1}{\partial P} \right| = 0,010 \text{ kPa}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial\gamma_1}{\partial x_1} \right| = 1,1329$$

Dessa forma, pode-se determinar que a incerteza no cálculo dos coeficientes de atividade do sistema água/ChCl:G foi $\Delta\gamma_1 = 0,018$, então $\gamma_1 = \pm 0,018$.

Para o sistema etanol/ChCl:G

$$\left| \frac{\partial\gamma_1}{\partial T} \right| = 0,0147 \text{ K}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial\gamma_1}{\partial P} \right| = 0,076 \text{ kPa}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right| = 1,7256$$

Então, pode-se determinar que a incerteza no cálculo dos coeficientes de atividade do sistema etanol/ChCl:G foi $\Delta \gamma_1 = 0,02$, então $\gamma_1 = \pm 0,02$.

B.2 Princípio das incertezas na determinação dos dados de ELV dos sistemas ternários contendo ChCl:G

Para sistemas ternários contendo ChCl:G há peculiaridades quanto a determinação das composições das amostras, acarretando em algumas diferenças quanto as incertezas das grandezas medidas. O cálculo das incertezas das variáveis envolvidas nessas análises serão descritos a seguir.

Como a quantidade de ChCl:G é determinada gravimetricamente, tem-se que a incerteza associada a fração mássica de ChCl:G (Δw_3) é dada pela Equação B.11:

$$\Delta w_3 = \Delta w_3(m_{fr}, m_{fa}, m_f) \quad (\text{B.11})$$

Onde:

m_{fr} massa do frasco mais a massa do resíduo final (após a secagem);

m_{fa} é a massa do frasco mais a massa da amostra (antes da secagem) ;

m_f é a massa do frasco vazio.

Então:

$$\Delta w_3 = \left| \frac{\partial w_3}{\partial m_{fr}} \right| \Delta m_{fr} + \left| \frac{\partial w_3}{\partial m_{fa}} \right| \Delta m_{fa} + \left| \frac{\partial w_3}{\partial m_f} \right| \Delta m_f$$

As incertezas das variáveis medidas serão consideradas como sendo a metade da menor divisão da escala utilizada, então:

$$\Delta m_{fr} = \pm 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta m_{fa} = \pm 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta m_f = \pm 0,00005 \text{ g}$$

As diferenciais foram calculadas graficamente, obtendo-se:

$$\frac{\partial w_3}{\partial m_{fr}} = 0,0219 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{\partial w_3}{\partial m_{fa}} = 0,0213 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{\partial w_3}{\partial m_f} = 0,0212 \text{ g}^{-1}$$

Dessa forma, a incerteza na determinação da quantidade de ChCl:G, em base mássica é dada por $\Delta w_3 = 3,3 \cdot 10^{-6}$ ou então $w_3 = (w_3 \pm 0,0000033)$.

Para os sistemas ternários contendo $\text{ChCl}:\text{G}$ há peculiaridades quanto a determinação das composições das amostras, acarretando em algumas diferenças quanto ao cálculo do princípio das incertezas.

Para determinar a fração mássica de água (w_2) das amostras líquidas e condensadas, foram realizadas análises de Karl Fischer. As incertezas associadas a esta metodologia estão relacionadas a massa da amostra inserida no titulador (m_a) e a incerteza do próprio equipamento (w_{KF}). Então:

$$\Delta w_2 = \left| \frac{\partial w_2}{\partial m_a} \right| \Delta m_a + \Delta w_{KF} \quad (\text{B.12})$$

Em que,

m_a = massa da amostra

Δw_{KF} = é a incerteza do titulador

Como as incertezas das variáveis medidas são a metade da menor divisão da escala utilizada, tem-se que:

$$\Delta m_a = 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta w_{KF} = 0,00005$$

Os valores da diferencial foi obtido graficamente, de forma que:

$$\frac{\partial w_2}{\partial m_a} = 1,1638 \text{ g}^{-1}$$

Então, a incerteza na determinação da quantidade de água, em base mássica é dada por $\Delta w_2 = 0,000108$ ou então $w_2 = (w_2 \pm 0,000108)$.

Para determinar a composição de etanol, tem-se que as incertezas relacionadas as composições da fase condensada e líquida são dadas pelas seguintes relações:

$$y_1 = y_1(P, T, w_2)$$

$$x_1 = x_1(P, T, w_2, w_3)$$

E as incertezas podem ser calculadas pelas Equações B.13 e B.14, respectivamente.

$$\Delta y_1 = \left| \frac{\partial y_1}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial y_1}{\partial P} \right| \Delta P + \left| \frac{\partial y_1}{\partial w_2} \right| \Delta w_2 \quad (\text{B.13})$$

$$\Delta x_1 = \left| \frac{\partial x_1}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial x_1}{\partial P} \right| \Delta P + \left| \frac{\partial x_1}{\partial w_2} \right| \Delta w_2 + \left| \frac{\partial x_1}{\partial w_3} \right| \Delta w_3 \quad (\text{B.14})$$

Algumas diferenciais das Equações B.13 e B.14 foram calculadas graficamente no presente item e no item B.1. Assim:

$$\left| \frac{\partial y_1}{\partial T} \right| = 0,037 \text{ K}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial y_1}{\partial P} \right| = 0,038 \text{ kPa}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial y_1}{\partial w_2} \right| = 1,8390$$

$$\left| \frac{\partial x_1}{\partial T} \right| = 0,037 \text{ K}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial x_1}{\partial P} \right| = 0,038 \text{ kPa}^{-1}$$

$$\left| \frac{\partial x_1}{\partial w_2} \right| = 4,110$$

$$\left| \frac{\partial x_1}{\partial w_3} \right| = 3,674$$

Considerando para as incertezas ΔT e ΔP os valores utilizados no item B.1, e ainda que:

$$\Delta w_2 = 0,000108$$

$$\Delta w_3 = 3,3 \cdot 10^{-6}$$

Pode-se concluir que as incertezas na determinação das composições das fases líquida e condensada, do sistema ternário, são:

$$\Delta x_1 = 0,00481 \text{ ou } x_1 = x_1 \pm 0,00481$$

$$\Delta y_1 = 0,00456 \text{ ou } y_1 = y_1 \pm 0,00456$$

É importante ressaltar que os valores calculados para as incertezas das composições de ambas as fases, utiliza a média dos desvios calculados a partir de todos os pontos experimentais, todavia eles não são constantes ao longo de toda a faixa de composição e não são iguais para todos os pontos experimentais.

ANEXO A - MÉTODO PARA CORREÇÃO DA PRESSÃO

O procedimento para correção da pressão está de acordo com a literatura de Benedict (1984) e apresentado por Maciel (1985). A equação para pressão manométrica é dada pela Equação A.1:

$$\Delta P = W_M \Delta h_E \quad (\text{A.1})$$

O peso específico deve ser corrigido de acordo com a temperatura do mercúrio e os efeitos da gravidade local, de acordo com a Equação A.2:

$$W_M = \frac{1}{(1 + 1,818 \cdot 10^{-4} \cdot T_m)} \times \frac{g_{local}}{g_{padrão}} \quad (\text{A.2})$$

A diferença de altura deve ser corrigida de acordo com os efeitos da capilaridade do fluido manométrico, de acordo com a Equação A.3:

$$\Delta h_E = \Delta h_{lida} + C_c \quad (\text{A.3})$$

Substituindo, A.2 e A.3, em A.1, tem-se que:

$$\Delta P = \frac{1}{(1 + 1,818 \cdot 10^{-4} \cdot T_m)} \times \frac{g_{local}}{g_{padrão}} \times (P_l + C_c) \quad (\text{A.3})$$

Em que:

g_{local} é a aceleração da gravidade local em cm.s^{-2} ;

$g_{padrão}$ é a aceleração da gravidade padrão em cm.s^{-2} ;

P_l é a pressão lida em mmHg (de acordo com a diferença entre a altura das extremidades do mercúrio);

T_m é a temperatura do mercúrio em °C;

C_c é o fator de correção do capilar.

O valor da gravidade local e padrão, podem ser calculados em função da latitude (Φ) e da altura local acima do nível do mar (H) em metros, de acordo com as Equações A.3 e A.4 respectivamente:

$$g_{local} = 978,039(1 + 0,005294 \cdot \text{sen}^2(\phi) - 0,000007 \text{sen}^2(2\phi)) - 0,0003086 H \quad (\text{A.5})$$

$$g_{padrão} = 978,039(1 + 0,005294 \cdot \text{sen}^2(\phi) - 0,000007 \text{sen}^2(2\phi)) \quad (\text{A.6})$$

Para a localização da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), na cidade de Campinas os valores de H, ϕ , e as gravidades calculadas estão apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1: Parâmetros e gravidades calculadas para cálculo da correção da pressão

| H (m) ¹ | ϕ (°) ¹ | g_{local} (cm.s ⁻²) | $g_{padrão}$ (cm.s ⁻²) |
|--------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 664 | 22°48'56" | 978,6141 | 978,8187 |

¹ FONTE: www.cpa.unicamp.br Acesso em 23/06/2018

O efeito de capilaridade pode ser observado na interface entre dois fluídos, formando o menisco, e depende da gravidade relativa dos fluídos e das forças de adesão e coesão. Em situações onde ocorre a interação mercúrio-ar-vidro, as forças coesivas são dominantes e o menisco é côncavo para baixo, diminuindo o nível do mercúrio. Para o caso em estudo cujos ramos contém vácuo (A) e nitrogênio gasoso (B), a correção é fornecida pela Equação A.7:

$$C_C = \frac{2 \cos \theta_m}{W_m} \left(\frac{\tau_{A-m}}{r_A} - \frac{\tau_{B-m}}{r_B} \right) \quad (\text{A.7})$$

Em que:

θ_m é o ângulo de contato entre o mercúrio e o vidro = 140°

τ_{A-m} , τ_{B-m} são os coeficientes de tensão superficial do mercúrio em relação ao vácuo (A) e ao nitrogênio (B). Valem 470 e $480 \text{ dynas.cm}^{-1}$, respectivamente.

r_A , r_B são os raios dos tubos que contêm A e B e valem $0,1969 \text{ in}$.

Os parâmetros para o cálculo da capilaridade estão apresentados na Tabela A.2:

Tabela A.2: Parâmetros para o cálculo do efeito de capilaridade

| θ_m (°) | τ_{A-m} (lb.in ⁻¹) | τ_{B-m} (lb.in ⁻¹) | r_A (in) | r_B (in) |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|------------|
| 140 | 268.10^{-3} | 274.10^{-3} | 0,1969 | 0,1969 |

FONTE: (BENEDICT, 1984, p.303)

Dessa forma, a Equação A.8, descreve que a pressão lida é dada por:

$$P = \frac{0,98786141}{(1 + 1,818 \times 10^{-4} T_m)} \times \left[P_L + \frac{0,00919}{0,19686 / (1 + 1,818 \times 10^{-4} T_m)} \right] \quad (\text{A.8})$$