



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**DALIA DANITHZA GALLARDO RAMIREZ**

***PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS  
TERNÁRIOS CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS USANDO O MÉTODO  
ASOG***

**CAMPINAS**

**2016**

**DALIA DANITHZA GALLARDO RAMIREZ**

***PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS TER-  
NÁRIOS CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS USANDO O MÉTODO A-  
SOG***

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

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Alvina Krähenbühl**  
**Em memória do Prof. Dr. Martin Aznar**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL  
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA DALIA DA-  
NITHZA GALLARDO RAMIREZ, E ORIENTADA PELA  
PROF. DRA. MARIA ALVINA KRÄHENBÜHL.**

**CAMPINAS**  
**2016**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

G135p Gallardo Ramirez, Dalia Danithza, 1980-  
Predição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários contendo líquidos iônicos usando o método ASOG / Dalia Gallardo Ramirez. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Maria Alvina Krähenbühl.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Líquidos iônicos. 3. Modelagem de dados - Termodinâmica. I. Krähenbühl, Maria Alvina, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

### **Informações para Biblioteca Digital**

**Título em outro idioma:** Liquid-liquid equilibrium prediction for ternary systems containing ionic liquids using ASOG method.

**Palavras-chave em inglês:**

Liquid-liquid equilibrium

Ionic liquid

Data modeling - Thermodynamics

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Maria Alvina Krähenbühl [Orientador]

Pedro Felipe Arce Castillo

Roberta Ceriani

**Data de defesa:** 25-02-2016

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Dalia Danithza Gallardo Ramirez e aprovada em 25 de Fevereiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Profa. Dra. Maria Alvina Krahenbühl – FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Pedro Felipe Arce Castillo – ELL/USP

---

Profa. Dra. Roberta Ceriani – FEQ/ UNICAMP

A ata de defesa com as respectivas assinaturas encontra-se no processo de vida acadêmica no aluno.

*Dedico meu trabalho a memória do professor  
Dr. Martin Aznar, que lá do céu está me apoiando,*

*A meus pais, que sempre me apoiam com suas  
palavras de motivação.*

## AGRADECIMENTOS

*Acima de tudo, agradeço a Deus pela oportunidade, por colocar no meu caminho as pessoas que me ajudaram a conseguir os resultados e concluir a dissertação. Pela força para lutar contra as adversidades.*

*A meu orientador Prof. Dr. Martín Aznar, pela ajuda e confiança depositada em mim, pela oportunidade de trabalhar nessa linha de pesquisa, apesar de sua doença e morte, ele sempre esteve presente até o momento de sua partida.*

*A minha atual orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Alvina Krähenbühl, pela ajuda, dedicação e paciência em me auxiliar durante todas as etapas de meu trabalho.*

*A banca examinadora, composta pela Dr<sup>a</sup> Roberta Ceriani, Dr. Pedro Arce, pelas correções e sugestões em avaliar e contribuir com meu trabalho.*

*Aos professores da Universidade de Antofagasta no Chile, ao Departamento de Engenharia Química e Processos Minerais, aos Dr. Pedro Adrian Robles e Dr. Luis Cisternas por terem me aceito como pesquisador visitante na sua universidade. Um agradecimento especial ao professor Dr. Pedro Adrian Robles, pela dedicação e disponibilidade em avaliar meu trabalho, agregando seus conhecimentos à minha pesquisa.*

*A minha amada mãe Maria Isabel Ramírez Motta e meu querido pai Aquilino Gallardo Jerí, por sempre estarem ao meu lado, dando-me incentivo e apoio durante todo meu mestrado, eles sempre confiaram em mim, são meu exemplo de vida e motivação.*

*A meu amigo Segundo Ruiz Medina, pelo seu amor, carinho e apoio constante.*

*Ao meu irmão Javier, minhas irmãs Jéssica e Rocío Gallardo Ramírez, por terem me incentivado e pelo carinho.*

*As minhas amigas, irmãs de coração, Silvia Marisol Valles Ramírez e Carolina Tama-  
yo Osorio, pelo carinho, companhia, atenção e toda a colaboração prestada durante meu  
mestrado.*

*Aos meus colegas de laboratório, Rafaela Rocha, Enio Rocha, Amanda Cristina, Leo-  
nardo Oliveira, por sua colaboração, em especial à Rafaela e Amanda Cristina de Oliveira  
por terem me auxiliado muito na redação e correções durante a pesquisa.*

*Às secretárias Sandra, Márcia, Aline e Maria Tereza, pela atenção e prestezaem me  
auxiliarem, especialmente a Sandra que foi muito amável me ajudando muito.*

*A todos os meus amigos que colaboraram com meu trabalho, Carlos Caetano de Al-  
meida, Camila Amaral, Gilson Gonçalves, Almas Awan, Javier Santiago, Jose Antonio Hua-  
mán , Jose Angel Iván Rubianes e Claudia Serpa.*

*A meus amigos pelos momentos de felicidade que compartilhamos, pelo carinho, leal-  
dade, companheirismo e companhia nos momentos difíceis, Elizabeth Franco Takiy, Cheng  
Li, Jeanette Quiñones, Alex Rodriguez, Gabriela Pérez, Irene Nolasco, Jaime Luque, Angelita  
Contreras, Angela Flores e Antonio Castro.*

*A toda a família Ormeño Saavedra, especialmente a meu professor Walter Ormeño  
Saavedra, por confiar em mim e por seu apoio moral.*

*A todas as pessoas não citadas aqui e que de alguma forma colaboraram com meu  
trabalho.*

*A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.*

O que é aprendizagem?

Uma jornada e um processo, nunca um fim ou uma conclusão.

O que é um instrutor?

Um guia, nunca um sentinela ou um ditador.

O que é uma descoberta?

Um processo constante de questionar as respostas e não de responder as perguntas.

Qual é a meta?

Mente aberta de modo a que você possa "ser" e nunca saídas fechadas de modo a que você tenha que "fazer".

O que é um teste?

Ser e tornar-se; não apenas lembrar e revisar.

O que ensinamos?

Indivíduos e não lições, estilos, sistemas, métodos ou técnicas.

O que é uma escola?

O que quer que façamos dela.

Onde é a escola?

Em toda parte; não em uma sala de quatro cantos... Mas onde quer que estejamos.

A todos que buscam "o caminho":

Conhecimento vem de seu instrutor.

Sabedoria vem de seu interior.

**(BRUCE LEE)**



## RESUMO

Os líquidos iônicos são compostos químicos constituídos por íons, com muitas propriedades que fazem com que tenham potencial de substituir os clássicos solventes orgânicos nos processos químicos industriais de extração. Nestes processos, é necessário o conhecimento dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido (ELL), esses dados nem sempre estão disponíveis na literatura ou podem ser de determinação onerosa e demorada. Devido a isso, os métodos de coeficientes de atividade são geralmente utilizados porque predizem eficazmente os dados experimentais do ELL, minimizando o esforço e custo experimental. Entre esses métodos, o *Método Termodinâmico de Contribuição do Grupo* é bastante utilizado para estimativa de propriedades, sobretudo do coeficiente de atividade. O objetivo deste estudo foi avaliar a eficácia do *Método Termodinâmico de Contribuição de Grupo*, ASOG, o qual, a partir de dados da literatura, pode fazer a predição dos coeficientes de atividade de diferentes classes de sistemas. O método foi aplicado a sistemas compostos por líquidos iônicos com cátion imidazólio [R-MIM] e ânion [SO<sub>4</sub>] e a sua eficácia foi avaliada em representação dos dados calculados. Para o cálculo de parâmetros foi utilizado o código Fortran TML\_LLE 2.0. O procedimento consiste na minimização de uma função objetivo de composições, comparando os dados experimentais com os calculados por meio do Desvio Médio Quadrático (DMQ) entre a composição experimental e o cálculo de cada componente em ambas as fases. Os resultados mostraram que 9 sistemas tiveram valores de DMQ menores que 1%, 23 sistemas valores menores que 5% e outros 3 sistemas apresentaram valores entre 5 e 10%. O desvio geral alcançado para todos os sistemas foi de 2,1773%. A qualidade dos dados experimentais da literatura foi verificada usando os testes de Hande Othmer-Tobías, onde ambos os testes indicaram coeficientes de determinação entre 0,81 e 0,98, comprovando a qualidade dos dados experimentais. Portanto, os resultados levam a hipotetizar que o método ASOG representa bem os dados experimentais do ELL e obtém os valores de coeficientes de atividade dos sistemas multicomponentes de líquidos iônicos com cátion imidazólio [R-MIM] e ânion [SO<sub>4</sub>].

**Palavras-chave:** Modelagem, equilíbrio líquido-líquido, líquidos iônicos, ASOG.

## ABSTRACT

Ionic liquids are chemical compounds consisting of ions with great potential for replacing organic solvents used in classical extraction processes in the industry. In these processes, it is necessary to know the experimental data of liquid-liquid equilibrium (LLE), which is not always available in the literature because of its high cost or time-consumption. Due to this reason, the activity coefficient methods are often used to effectively predict the experimental data of LLE, minimizing the experimental effort and cost. Among these methods, the Group Contribution method for Thermodynamic Analysis is widely used to estimate properties, especially the activity coefficient. The aim of this study was to evaluate the effectiveness of Group Contribution method for Thermodynamic Analysis, ASOG, which, from the literature, can prediction the activity coefficients of different classes of systems. The method was applied to systems consisting of ionic liquids with cation imidazolium [R-MIM] and anion [SO<sub>4</sub>] and its effectiveness was evaluated on behalf of the calculated data. The parameter was calculated using Fortran TML\_LLE 2.0 code. The procedure consists of minimization an objective function of compositions, comparing the experimental data with calculated one, using the root mean square deviation (rms) between the experimental composition and the calculation of each component in both phases. Results showed that 9 systems had rms values lower than 1%, 23 systems showed values less than 5% while other three systems showed values in the range of 5 - 10%. The overall deviation achieved for all systems was 2.1773%. The quality of experimental data from literature, was checked using the Hand and Othmer-Tobias tests, both tests indicated correlation coefficients between 0.81 and 0.98, proving the authenticity of experimental data. Hence, it can be hypothesized from our results that the ASOG method represents the experimental LLE data very well and obtains the values of ternary systems activity coefficients of ionic liquids with cation imidazolium [R-MIM] and anion [SO<sub>4</sub>].

**Keywords:** Modeling, liquid-liquid equilibrium, ionic liquids, ASOG

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Exemplos de alguns cátions (Figura adaptada de CLARE <i>et al.</i> , 2009).....	30
<b>Figura 2.</b> Ânions comuns em líquidos iônicos (Figura adaptada de CLARE <i>et al.</i> , 2009). ....	31
<b>Figura 3.</b> Página da base de dados IUPAC dos líquidos iônicos. (Adaptado de PLECHKOVA & SEDDON, 2008). ....	53
<b>Figura 4.</b> <i>Testein.txt</i> com os 19 componentes envolvidos. ....	61
<b>Figura 5.</b> <i>Testein.txt</i> com os 8 grupos funcionais e os valores estruturais dos 19 componentes. ....	62
<b>Figura 6.</b> <i>Testein.txt</i> . Valores dos pares dos grupos funcionais e valores dos parâmetros de interação de entrada. ....	62
<b>Figura 7.</b> <i>Testein.txt</i> . Dados experimentais de cada sistema ternário trabalhado. ....	56
<b>Figura 8.</b> Parâmetros de interação de grupos ASOG obtidos. ....	62
<b>Figura 9.</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas 2, 3, 4 e 5. ....	65
<b>Figura 10:</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas 6, 24, 28 e 29. ....	66
<b>Figura 11:</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistema 34. ....	67
<b>Figura 12:</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas 1, 7, 8 e 9. ....	69
<b>Figura 13:</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas 10, 11, 14 e 15. ....	70
<b>Figura 14.</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas 17, 18, 19 e 20. ....	71
<b>Figura 15.</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas 21, 22, 23 e 25. ....	72
<b>Figura 16.</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas 26, 27, 30 e 31. ....	73
<b>Figura 17.</b> Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas 32, 33 e 34. ....	74
<b>Figura 18.</b> ELL do sistema 12{ciclohexano(1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)} a T = 298,20 K. ....	75
<b>Figura 19.</b> ELL do sistema 13{metil ciclohexano(1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)} a T = 298,20 K. ....	76
<b>Figura 20.</b> ELL do sistema 16. {hexano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)} a T = 298,15 K . ....	76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Comparação de solventes orgânicos com líquidos iônicos (Tabela traduzida pelo autor da original de PLECHKOVA & SEDDON, 2008). .....	26
<b>Tabela 2.</b> Métodos clássicos para o cálculo de coeficiente de atividade para misturas não eletrolíticas. (Fonte: Adaptado de DOS SANTOS, 2010; SCHUHLLI, 2007). .....	32
<b>Tabela 3.</b> Estado de arte do método ASOG, desde seus inícios até atualidade. ....	43
<b>Tabela 4.</b> Artigos utilizados como banco de dados deste trabalho. ....	47
<b>Tabela 5.</b> Estrutura molecular dos componentes moleculares usados no trabalho.....	48
<b>Tabela 6.</b> Estrutura dos cátions e ânions que compõem os líquidos iônicos usados no trabalho. ....	49
<b>Tabela 7.</b> Valores de $v_{k,i}$ e $viFH$ dos componentes usados no trabalho. Fonte: Autoria própria (2015). ....	50
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros de interação dos grupos ASOG ( $mkl$ , $nkl$ , $mlkenlk$ ) usados neste trabalho. ....	51
<b>Tabela 9.</b> Valores constantes de Hand e Othmer-Tobías e os coeficientes de determinação obtidos para os dados experimentais das frações molares dos 35 sistemas estudados.....	58
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros estimados para os pares de grupos, estimados pelo método ASOG...	60
<b>Tabela 11.</b> Análise do Desvio Médio Quadrático (DMQ) dos 35 sistemas.....	63
<b>Tabela 12.</b> Análises de resultados dos 9 sistemas com desvio quadrático médio (DMQ) menor que 1 %. ....	67
<b>Tabela 13.</b> Comparação entre ASOG, NRTL e UNIQUAC para os 35 sistemas trabalhados.	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### Abreviaturas

IL's	Líquidos iônicos
RTILs	Líquidos iônicos a temperatura ambiente
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
PILs	Líquidos iônicos próticos (do inglês <i>protic ionic liquids</i> )
AILs	Líquidos iônicos apróticos (do inglês <i>aprotic</i> Líquidos iônicos apróticos (do inglês <i>ionic liquids</i> )
ASOG	Solução analítica de grupos (do inglês <i>Analytical Solution of Groups</i> )
NRTL	Modelo “ <i>Non-Random-Two Liquid</i> ” para $G^E$
UNIQUAC	Modelo “ <i>UNIversal-QUAsiChemical</i> ” para $G^E$
rms	Razão de desvio médio quadrático
UNIFAC	Modelo Coeficiente de Atividade Funcional Universal (do inglês, “ <i>UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient</i> ”
Ref	Referências
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
PF <sub>6</sub>	Hexa fluorofosfato
BF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato
SO <sub>3</sub>	Sulfonato
SO <sub>4</sub>	Sulfato
Me	Metil
Oc	Octil
Thiop	Tiofeno
Pyrid	Piridínio

## LISTA DE SIMBOLOS

### Símbolos

$a_{k/l}$	Parâmetros de interação de grupo, dependente da temperatura.
$c$	Componente
D	Número de conjunto de dados.
eqs	Equações
$f$	Fugacidade
$m_{k/l}, n_k$	Parâmetros de interação de grupos, independentes da temperatura
N	Número de sistemas
M	Número de linhas de amarração ( <i>tie-lines</i> )
NC	Número de componentes
NDP	Número de pontos de dados
NG	Número de grupos na mistura
P	Pressão
S	Função objetivo
T	Temperatura absoluta
$G^E$	Energia livre em excesso
$x$	Fração molar na fase líquida
X	Grupo de fração molar
$X_m$	Fração molar do grupo m na mistura
$a_{m,n}$	Parâmetros de interação
$f_i$	Fugacidade da espécie i puro.
$x_i$	Fração molar da espécie i

### Letras gregas

$\Gamma$	Coefficiente de atividade
U	Grupo de coeficiente de atividade
t	Número de grupos

### Superíndice / subíndice

C	Combinatória
---	--------------

FH	Contribuição de tamanho
G	Contribuição de grupo
(i)	Estado padrão (componente puro i)
I, II	Fase líquida
R	Residual
1, 2, i, j	Molécula 1, 2, i, e j
calc	Valor calculado
exp	Valor experimental
k, l,	GGrupo k, l, e m
k, i	Grupo k na molécula i

## SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1. OBJETIVOS.....	21
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
2.1. Líquidos iônicos.....	22
2.1.1. Definição.....	22
2.1.2. Propriedades .....	25
2.1.3. Classificação.....	27
2.1.4. Aplicações.....	28
2.2. Extração líquido-líquido.....	29
2.3. Equilíbrio de fases.....	30
2.4. Equilíbrio líquido-líquido.....	30
2.5. Modelos termodinâmicos para cálculo de coeficiente de atividade.....	31
2.5.1. Modelos de contribuição de grupo.....	33
2.6. <i>NON RANDOM, TWO LIQUID</i> – NRTL.....	34
2.7. UNIQUAC.....	35
2.8. UNIFAC.....	37
2.9. <i>ANALYTICAL SOLUTION OF GROUPS</i> – ASOG.....	39
2.9.1. Estado da arte do ASOG.....	39
2.9.1.1. Início do ASOG.....	39
2.9.1.2. Combinações do ASOG com o modelo AGSM para obter SIGMA.....	41
2.9.1.3. Obtenções do PRASOG.....	42
2.9.1.4. Uso do ASOG e determinação de novos parâmetros.....	42
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>46</b>
3.1. Seleção e avaliação dos dados disponíveis na literatura.....	46
3.2. Obtenção de propriedades.....	48
3.2.1. Obtenção dos componentes.....	48
3.2.2. Obtenção dos valores das fórmulas estruturais dos componentes.....	50



3.2.3. Obtenção dos valores dos parâmetros de interação dos grupos ASOG.....	51
3.3. Avaliação da capacidade preditiva do modelo avaliado.....	52
3.4. Programa computacional.....	52
3.4.1. Entrada de dados.....	53
3.5. Teste de qualidade dos dados experimentais.....	56
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>57</b>
4.1. Análise da qualidade dos dados experimentais segundo o teste de Hand e o teste de Othmer-Tobías.....	57
4.2. Análises dos dados de saída.....	59
4.2.1. Análises dos parâmetros de coeficiente de atividade novos obtidos.....	60
4.2.2. Análises do desvio meio quadráticos dos sistemas.....	63
4.2.2.1. Análises dos desvios médios quadráticos dos sistemas com desvios baixos.....	65
4.2.2.2. Análises dos desvios meio quadráticos dos sistemas com desvios médios.....	68
4.2.2.3. Análises dos desvios médios quadráticos dos sistemas com desvios altos.....	75
4.2.3. Análises da comparação com outros métodos de coeficiente de atividade empregados.....	77
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS.....</b>	<b>81</b>
<b>6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>82</b>
Apêndices.....	91

## 1. INTRODUÇÃO

Na indústria petroquímica, para a separação de hidrocarbonetos aromáticos de frações de petróleo por extração líquido-líquido, são usados solventes orgânicos voláteis convencionais, como: sulfolano, dimetilsulfoxido, N-Metilpirrolidono, N-formimorfolino, metil carbonato, etc (RYDBERG, *et al.*, 2004).

A utilização de solventes orgânicos voláteis em uma enorme variedade de processos industriais e em grande quantidade é um dos principais agentes de emissão de compostos orgânicos na atmosfera. Esses solventes são geralmente tóxicos, voláteis e inflamáveis, causando danos ao meio ambiente (GONZÁLEZ *et al.*, 2010). Além disso, requerem passos adicionais de purificação como, por exemplo, aplicação do processo de destilação para a extração de solvente, resultando em custos adicionais (SHAH & YADAV, 2012), demonstrando assim efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde. Desta forma, cada vez há maiores exigências da legislação ambiental e ocupacional. Assim, as indústrias se veem obrigadas a procurar novos solventes de menor impacto.

Uma alternativa ao emprego de solventes orgânicos é a utilização dos líquidos iônicos (LI's) como novos solventes. Uma das principais vantagens que apresentam os LI's é a sua pressão de vapor desprezível. Esses materiais são líquidos à temperatura ambiente e podem ser reciclados e reutilizados, por isso são menos poluentes que os solventes convencionais (WERNER *et al.*, 2010).

Assim como na utilização de todo e qualquer solvente orgânico, a utilização de líquidos iônicos deve ser feita com muito cuidado, tendo em conta os aspectos de segurança, higiene e meio ambiente (HERNÁNDEZ & FERNÁNDEZ, 2008). O conhecimento do comportamento de fases em sistemas contendo líquido iônico é fundamental para o projeto, operação e otimização de qualquer processo químico envolvendo este tipo de substância. Devido às suas diversas vantagens, muitas pesquisas estão se voltando à determinação de equilíbrio líquido-líquido (ELL) de sistemas que contenham AROMÁTICO + ALIFÁTICO + LÍQUIDO IÔNICO (GARCÍA *et al.*, 2009).

Os líquidos iônicos baseados no ânion Sulfato de Alquila ( $R-SO_4$ ) selecionados com derivados de imidazólio foram considerados como os LI's mais promissores a serem aplicados nos processos industriais, basicamente por serem livres de halogenetos, serem termicamente estáveis, apresentarem baixo ponto de fusão, baixa viscosidade e devido à sua síntese ser eficiente e a um custo razoável (PEREIRO *et al.*, 2010).

Estudos recentes têm demonstrado que o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM] [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]) tem sido considerado como um solvente para extrair possíveis aromáticos a partir de misturas alifáticas (GARCÍA *et al.*, 2009). Também é adequado para a purificação de nicotina, extração de essência de óleo cítrico (ALONSO *et al.*, 2008), extração de aromáticos (HUDDLESTON *et al.*, 2001) e dessulfurização de combustíveis (OLIVEIRA & AZNAR, 2012).

Os líquidos iônicos são formados por um cátion orgânico assimétrico e um ânion inorgânico ou orgânico poliatômico que pode gerar um número de combinações praticamente ilimitada, podendo oferecer o melhor solvente para uma finalidade específica (CEVASCO & CHIAPPE, 2014).

Quando dois ou mais líquidos se misturam em proporções apropriadas, a certas temperaturas e pressões, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas podem formar muitas fases líquidas com diferentes composições. Se estas fases não experimentam mudanças de estado ou mudanças em sua composição, diz-se que estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (SMITH *et al.*, 2007).

Informações experimentais disponíveis sobre dados de ELL com sistemas contendo líquidos iônicos são muito escassas. O desenvolvimento de estudos experimentais com intuito de obter dados de ELL de sistemas envolvendo LI's não é possível para os inumeráveis sistemas multicomponentes formados com esses materiais, visto que os experimentos são demorados e demandam alto custo, além de fornecerem um elevado número de possíveis líquidos iônicos. Por isso, é importante fazer uma boa seleção da estrutura molecular do solvente a se utilizar a fim de reduzir o trabalho experimental. Logo, a utilização de um método preditivo que permita prever as propriedades termodinâmicas e dados de ELL são de grande importância (ÁLVAREZ, 2010).

O uso dos métodos de predição das propriedades termodinâmicas para correlação de predição tem crescido nos últimos anos. O *Método de Contribuição de Grupos* é o mais eficaz na predição do coeficiente de atividade dos componentes, pois minimiza o cálculo das propriedades termodinâmicas. Esse método divide a molécula em vários grupos funcionais de átomos, sendo o número dos grupos funcionais muito menor das moléculas envolvidas constituídas por eles, diminuindo ao mínimo o esforço e custo do envolvimento experimental, sendo o computador a única ferramenta para os métodos de predição (MARTINEZ, 1992). Além disso, estes métodos também ajudam no cálculo de coeficientes de atividade a partir dos parâmetros de interação entre grupos é possível calcular parâmetros de interação de

sistemas mais complexos e obter correlação de dados experimentais de sistemas mais simples (MARTINEZ, 1992).

Atualmente, não existem muitos trabalhos de pesquisa desenvolvidos utilizando o método ASOG (*Analytical Solutions of Groups*) como método de predição, devido a existência de pouca informação na literatura acerca dos seus parâmetros entre os grupos. Assim, na maioria das pesquisas, são usados outros métodos de predição mais comerciais, tais como: *Universal Functional Group Activity Coefficients* - UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1975, 1977), *Non Random, Two Liquid* - NRTL (RENON & PRAUSNITZ, 1968) e *UNIversal-QUAsiChemical* - UNIQUAC (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975) em sistemas multicomponentes que contêm líquidos iônicos.

Os trabalhos feitos por Tochigi e colaboradores entre os anos de 1979 e 1990 (TOCHIGI, 1979; TOCHIGI *et al.*, 1990) são considerados uma base fundamental para o desenvolvimento do método ASOG. No ano de 1990, o referido autor e colaboradores (TOCHIGI *et al.*, 1990) determinaram novos parâmetros para este método, o que forneceu um incremento de 341 pares de grupos consistentes de 43 grupos. No início da utilização deste método, em 1979, haviam dados para apenas 31 grupos, gerando 138 pares de grupos (TOCHIGI, 1979; TOCHIGI *et al.*, 1990).

Os trabalhos feitos por Robles, entre os anos de 2009 a 2015, foram responsáveis por uma ampla avaliação sobre o uso de ASOG na descrição dos sistemas ternários compostos por alcanos + hidrocarbonetos aromáticos + líquidos iônicos. Os resultados mostraram que o método ASOG pode ser aplicado com sucesso para a triagem de sistemas com a composição citada acima. Além disso, estes trabalhos agregaram novos grupos ASOG, por exemplo, PF<sub>6</sub>, Thiop, BF<sub>4</sub> e muitas conjugações de parâmetros de interação com o grupo imidazólio (Imid) (ROBLES *et al.*, 2009; ROBLES *et al.*, 2010; ROBLES & CISTERNAS, 2015).

Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficácia do método ASOG, baseado no conceito da contribuição de grupos, o qual, a partir de dados da literatura, pode fazer a predição dos coeficientes de atividade de diferentes classes de sistemas. Neste estudo foram avaliados os sistemas ternários contendo LI's com cátion imidazólio e ânion SO<sub>4</sub>.

## **1.1. OBJETIVOS**

O principal objetivo deste trabalho é utilizar os dados existentes na literatura de equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários contendo líquidos iônicos para predição do equilíbrio de fases em outros sistemas.

Para tanto, obtêm-se os parâmetros do método ASOG que caracterizam as interações entre pares de grupos funcionais ainda não existentes na literatura. Esses parâmetros são usados para prever os coeficientes de atividade de outros sistemas que contêm os mesmos grupos funcionais.

## **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- (i) Definir novos grupos funcionais para representar os líquidos iônicos;
- (ii) Determinar os números de átomos (exceto os átomos de hidrogênio) tanto para os grupos funcionais que compõem os líquidos iônicos como também para cada líquido iônico puro;
- (iii) Determinar, usando o programa TML-LLE 2.0 e uma parte dos dados disponíveis na literatura, os parâmetros de interação entre os grupos funcionais dos solventes e os novos grupos funcionais que representam os líquidos iônicos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS

#### 2.1.1. DEFINIÇÃO

Os líquidos iônicos são considerados uma nova classe de sais fundidos que, em contraste com os sais fundidos comuns, são líquidos a temperaturas abaixo de 373K (CEVASCO & CHIAPPE, 2014); (GONZÁLEZ *et al.*, 2014). O termo iônico é utilizado, pois são compostos químicos constituídos por um cátion orgânico assimétrico e um ânion inorgânico ou orgânico poliatômico (CEVASCO & CHIAPPE, 2014).

Em geral, os cátions dos líquidos iônicos são orgânicos, como o caso do amônio quaternário, imidazólio, piridíniocombinado com ânions que são compostos orgânico-inorgânicos de tamanhos diferentes, alguns de forma simétrica, sendo os mais conhecidos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , tetrafluoroborato  $[\text{BF}_4]^-$ , bis(trifluorometilsulfonil)imida  $[\text{NTf}_2]^-$ , hexafluorofostato  $[\text{PF}_6]^-$  (SINGH *et al.*, 2014).

Os principais ânions e cátions encontrados na literatura estão ilustrados na Figura 1e, na maioria dos casos, os cátions de líquidos iônicos são orgânicos e de estrutura de baixa simetria. Os centros catiônicos frequentemente envolvem um átomo de enxofre ou de fósforo de carga positiva. Os descritos até agora são baseados em amônio, sulfônio, fosfônio, imidazólio, piridínio, picolinio, pirrolidínio, tiazólio, oxazólio ou pirazólio (CLARE *et al.*, 2009).

Ainda na Figura 1, bem como na Figura 2, pode-se observar a classificação dos líquidos iônicos. Pesquisas recentes têm se concentrado principalmente no estudo de líquidos iônicos compostos de cátions di-alkil-imidazólio assimétricos, associados a uma variedade de ânions. As propriedades dos líquidos iônicos podem ser alteradas através da modificação do cátion, tais como ponto de fusão, viscosidade, miscibilidade com outros solventes (CLARE *et al.*, 2009). Na base do cátion (Figura 1), os LI's podem ser divididos em cinco grupos: (1) cátions heterocíclicos de 5 compostos, (2) cátions benzo heterocíclicos fusionados de 6 compostos, (3) cátions baseados em Amônio, fosfórico e sulfônico, (4) cátions imidazólio funcionalizados e (5) cátions quirais.

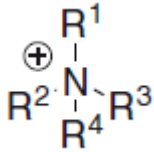
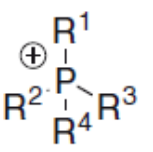
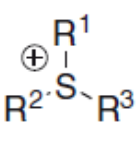
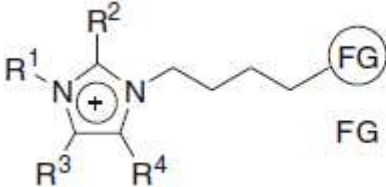
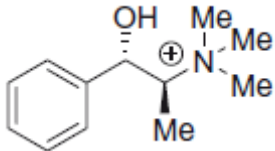
Geralmente, assumindo que os cátions não simétricos N-N-alkil imidazólio, di-butil, di-octil, di-nonil e dodecil-imidazólio hexafluorofostato são líquidos a temperatura am-

biente, os cátions 1- butil -3-metil e 1-etil-3-metilimidazólio são provavelmente as estruturas mais pesquisadas desta classe (CLARE *et al.*, 2009).

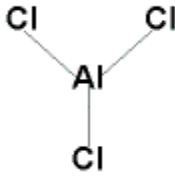
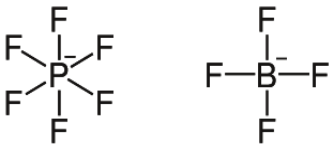
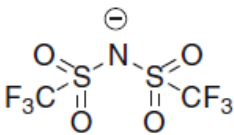
Os ânions (Figura 2), usualmente inorgânicos ou compostos orgânicos (com carga negativa protegida), podem ser líquidos à temperatura ambiente. A maioria dos ânions é: (1) LI's baseados em  $\text{AlCl}_3$  e sais orgânicos; (2) LI's baseados  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{SbF}_6$ ; (3) LI's baseados em ânions, bis(trifluorometano sulfonil)amida, bis(perfluoroetilsulfonil)amida, 2,2,2-trifluoro-*N*-(trifluorometanosulfonil)acetamida, tris(trifluorometanosulfonil)metamida; (4) LI's baseados em ânions alquilsulfatos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos e alquilsulfonatos; (5) LI's baseados em ânions como mesilato ( $\text{CH}_3\text{PSO}_3^-$ ), tri fluoro acetato ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ), acetato ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ),  $\text{SCN}^-$ , triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) e dicianamido [ $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ]; (6) LI's baseados em ânions como os boratos e carboratos (Figura 1) (CLARE *et al.*, 2009).

**Figura 1.** Exemplos de alguns cátions (Figura adaptada de CLARE *et al.*, 2009).

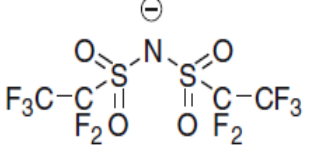
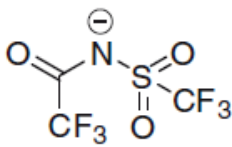
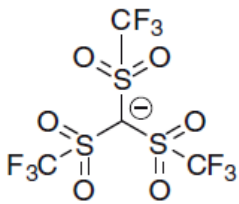
Cátions mais comumente usados:			
<b>(1) Cátions heterocíclicos de 5 compostos.</b>			
N- alquil-imidazolio	Pirimidazolio	Oxazólio	Triazolio
	Tiazolio		Metimazolio
<b>(2) Cátions benzo-heterocíclicos fundidos</b>			
N-alkil- piridina	Benzotriazolio	Issoquinolonio	Tipo Viologenio

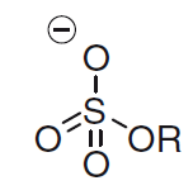
<b>(3) Cátions baseados em amônio, fosfônio, sulfônio.</b>		
		
Amônio	Fosfônio	Sulfônio
<b>(4) Cátions imidazolio funcionalizados</b>		
 FG = OH, NH₂, SH, SO₃OH, CONH₂...		
<b>(5) Cátions quirais</b>		
		

**Figura 2.** Ânions comuns em líquidos iônicos (Figura adaptada de CLARE *et al.*, 2009).

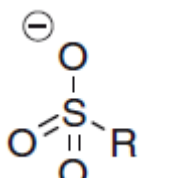
<b>Ânions mais comuns</b>
<b>(1) LI's baseados em AlCl₃ e sais orgânicos.</b> 
<b>(2) LI's baseados PF₆, BF₄, SbF₆</b> 
<b>(3) LI's baseados ânions Amida e metamida</b> 



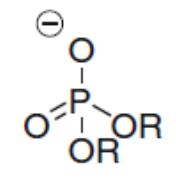
		bis(trifluorometanosulfonil)amida bis(perfluoroetilsulfonil)amida
		
2,2,2-trifluoro- <i>N</i> -(trifluorometanosulfonil) acetamida Tris(trifluorometanosulfonil)metamida		
<b>(4) Ânions fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato e ânion sulfonato.</b>		



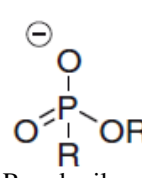
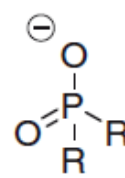
R-alkil-sulfato



R-alkil-sulfonato



R- alkilfosfato

R – alkil  
fosfonato

R-alkil-fosfinato

### 2.1.2. Propriedades

Os LI's, por sua natureza iônica, apresentam propriedades únicas e interessantes para substituir os clássicos solventes orgânicos (GONZÁLEZ *et al.*, 2014). As propriedades dos líquidos iônicos comparadas com os solventes orgânicos tradicionais são detalhadas na Tabela 1. As vantagens dos LI's comparados aos solventes orgânicos são principalmente representadas pelos seguintes aspectos:

- (1) Pontos de fusão: Os líquidos iônicos estão fortemente ligados a seus pontos de fusão. Comparando com os sais comuns (NaCl) e sais de metais alcalinos (compostos que têm elevados pontos de fusão), os sais de cátions orgânicos têm ponto de fusão a temperaturas abaixo de 130°C (SEDDON, 1997). No caso dos LI's, os baixos pontos de fusão se devem a algumas características catiônicas, onde é possível citar o fato do cátion ser comprimido e assimétrico comparado aos sais orgânicos. Essa assimetria diminui a energia de coesão na rede, obtendo interações moleculares fracas (YANG & DIONYSIOS, 2004).
- (2) Pressão de vapor: A principal diferença dos líquidos iônicos com os solventes orgânicos tradicionais é sua pressão de vapor desprezível e volatilidade quase nula. A baixa pressão de vapor é devida à forte interação íon-íon. Por isso, os LI's possuem pontos de

ebulição muito mais elevados do que os solventes orgânicos. Esta propriedade diminui riscos de explosão e efeitos tóxicos para os trabalhadores e para o ambiente.(HEINTZ, 2005; CEVASCO & CHIAPPE, 2014; ZHENG *et al.*, 2014).

(3) Capacidade calorífica baixa da solução de LI's(ZHENG *et al.*, 2014).

(4) Embora os líquidos iônicos sejam mais onerosos que os solventes orgânicos, eles são reutilizáveis e menos poluentes e, por isso, são conhecidos como solventes “verdes”(PLECHKOVA & SEDDON, 2008); (CEVASCO & CHIAPPE, 2014); (ROBLES *et al.*, 2010).

(5) Frequentemente os LI's têm alta estabilidade térmica e química, elevada temperatura de decomposição térmica e não são inflamáveis(PLECHKOVA & SEDDON, 2008; ZHENG *et al.*, 2014).

(6) Alta resistência à chama ou retardante de chama (PLECHKOVA & SEDDON, 2008).

(7) Os LI's têm alta solubilidade com componentes orgânicos ou inorgânicos e boa afinidade com fluidos refrigerantes, representando um aspecto favorável, pois melhora a transferência de massa. LI's hidrofóbicos podem também ser imiscíveis em água (ROBLES *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2014; HEINTZ, 2005).

(8) Potencial eletroquímico e condutividade iônica: As características que fazem com que eles sejam os mais adequados para esta aplicação são:

- a. Uma ampla faixa de potencial eletroquímico;
- b. Elevada condutividade térmica e iônica;
- c. Efetividade nos fenômenos de transporte;
- d. Capacidade de solvatar moléculas de qualquer tipo (HACKBART, 2007).

(9) Devido à disponibilidade de um grande número de íons móveis por unidade de volume têm íons de pouca coordenação que têm potencial de ser altamente polares diferentemente dos outros solventes orgânicos (CEVASCO & CHIAPPE, 2014; SINGH *et al.*, 2014).

(10) As propriedades químicas e físicas dos LI's podem ser ajustadas através da variação da sua estrutura química de cátions e de ânions, permitindo o desenvolvimento de novos líquidos iônicos para aplicações específicas (CEVASCO & CHIAPPE, 2014).

**Tabela 1.** Comparação de solventes orgânicos com líquidos iônicos(Tabela adaptada de PLECHKOVA & SEDDON, 2008).

Características	Solventes orgânicos	Líquidos iônicos
-----------------	---------------------	------------------

Número de solventes	1.000	> 1.000.000
Aplicações	Função simples	Multifunção
Habilidade catalítica	Rara	Comum e ajustável
Quiralidade	Rara	Comum e ajustável
Pressão de vapor	Obedece a equação de Clausius Clayperon	Desprezível. Valores baixos em condições normais
Estabilidade térmica	Usualmente inflamável	Não inflamáveis
Solvatação	Solvatação fraca	Solvatação forte
Polaridade	Conceitos de polaridade convencional aplicável	Conceitos de polaridade questionável
Custo	Normalmente barato	Tipicamente entre 2 a 100 vezes o custo dos solventes orgânicos tradicionais
Reciclabilidade	Imperativamente econômico	Reciclável, pode-se reutilizar diversas vezes.
Viscosidade (cp)	0,2-100	22-40,000
Densidade (g/ml)	0,6-1,7	0,8-3,3
Índice de refração	1,3-1,6	1,5-2,2

Observando a Tabela 1, pode-se concluir que, embora possuam custo elevado, as diversas qualidades dos LI's (menos poluentes, menos voláteis, mais estáveis química e termicamente) atrelado ao fato de serem reutilizáveis, os torna uma boa alternativa para substituir os atuais solventes orgânicos utilizados na indústria química, alimentícia e biotecnológica.

### 2.1.3 Classificação

Os LI's podem ser classificados em dois tipos: líquidos iônicos apróticos (*aprotic ionic liquids*) e líquidos iônicos próticos (*protionic liquids*) (ÁLVAREZ, 2010).

As constantes dielétricas estáticas dos líquidos iônicos próticos são comumente superiores aos líquidos iônicos apróticos. A estrutura das ligações de hidrogênio geralmente aumenta a polaridade dielétrica. Líquidos iônicos apróticos geralmente têm valores de constante dielétrica abaixo de 30, enquanto que líquidos iônicos próticos podem alcançar valores de até 41. Líquidos iônicos próticos com grupos funcionais hidroxila apresentaram valores ainda mais elevados, podendo chegar a um valor de constante dielétrica de 85,6 para o [HO-EtNH<sub>3</sub>] [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)CO<sub>2</sub>]. O grupo hidroxila da cadeia alquila do ânion aumenta sua polaridade e sua constante dielétrica (HUANG, 2011).

Líquidos iônicos próticos, também conhecidos como sais de Brønsted, tem um substrato neutro e são formados por transferência de prótons entre uma quantidade equimolar de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted. Eles se caracterizam por serem bons doado-

res de prótons e formarem ligações de hidrogênio. A principal diferença entre líquidos iônicos próticos e outros LI's é a presença deste próton permutável, sendo a água, por exemplo, um solvente prótico (CLARE *et al.*, 2009). Outra característica destes solventes é sua baixa toxicidade (ÁLVAREZ, 2010), o que reforça nosso interesse no estudo com essa classe de materiais.

Os líquidos iônicos apróticos, por serem sais, podem incorporar cátion aos radicais livres na sua composição R (+). Embora não sejam bons doadores de prótons, podem conter também ligações de hidrogênio. Além disso, tendem a ter grandes momentos dipolares e são positivamente carregados através de seu dipolo negativo. Exemplos de solventes apróticos são: acetona e diclorometano. Os três tipos de grupos apróticos mais comuns são: amônio quaternário, pirrolidínio, e imidazólio (ÁLVAREZ, 2010) ; (CLARE *et al.*, 2009).

### 2.1.4 APLICAÇÕES

Os LI's são considerados como materiais com propriedades únicas, que podem se ajustar a uma necessidade específica através da seleção adequada de íons. Esta característica torna os LI's atraentes para diversas aplicações, entre elas: materiais eletroquímicos, biológicos, industriais e química médica (SMIGLAK *et al.*, 2014).

Entre as aplicações físico-químicas estudos tem demonstrado a utilização dos LI's na captura e separação de CO<sub>2</sub>, dissolução de celulose, separação de aromáticos de hidrocarbonetos alifáticos (PLECHKOVA & SEDDON, 2008), dissolução de quitina e queratina, despolimerização dos polímeros não naturais para reciclagem de resíduos de plástico, recuperação e extração de metais (CEVASCO & CHIAPPE, 2014; SMIGLAK *et al.*, 2014).

Devido ao seu potencial eletroquímico, os LI's são utilizados na produção de eletrólitos em baterias de lítio, produção de células solares fotoelétricas, capacitores, semicondutores, eletrólitos, células combustíveis e eletrodeposição de metais e ligas metálicas (ENDRES & ABEDIN, 2002), (PANDEY, 2006). Já dentre as aplicações biológicas, estes foram usados na extração de componentes medicinais (SMIGLAK *et al.*, 2014), para melhorar a atividade biológica dos herbicidas (SMIGLAK *et al.*, 2014), além de já terem sido usados em conjunto com os compostos que tem amônio quaternário, como desinfetantes, antibióticos, antissépticos, para proteção contra microrganismos como *Staphylococcus aureus* (SMIGLAK, *et al.*, 2014).

São encontradas muitas aplicações dos RTIL's numa variedade de processos, como separação, extração, eletroanálises de detecção e espectrometria entre outros (PANDEY,

2006). São usados como solventes em processos de catálises, em reações de catálise homogênea bifásica, incluindo bi catálise (HEINTZ, 2005).

É seguro dizer que, se as propriedades físico-químicas desses solventes forem bem estabelecidas, o número de aplicações analíticas de LI's aumentará dramaticamente à medida que os pesquisadores estão descobrindo mais e mais sobre estes solventes. Não há dúvida de que, em um futuro próximo, líquidos iônicos vão se estabelecer como solventes importantes na análise química (PANDEY, 2006).

Para o uso dos LI's é necessário ter fornecedores, tendo em conta as questões da segurança da oferta e custo. Atualmente, existem muitos fornecedores de LI's desde pequena a grande escala, sendo um dos principais a empresa Grupo Merck (Alemanha), que contém um banco de dados de fácil acesso e fornece exclusivamente líquidos iônicos em três diferentes níveis de pureza especificada. Dentre as aplicações industriais, o melhor exemplo é o processo BASIL (PLECHKOVA & SEDDON, 2008).

## 2.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A Extração líquido-líquido, também conhecida como extração por solventes, é uma forma de separar compostos em uma mistura líquida, o qual, por transferência de massa, o solvente solubiliza o soluto separando-o de sua mistura original (dilúente + soluto). Depois de realizada a agitação da mistura líquida (intenso contato entre os componentes), a mistura se divide em fases, sendo a fase contendo dilúente com traços de soluto denominada “fase refinado”, e a fase contendo o solvente juntamente com soluto denominada “fase extrato” (HACKBART, 2007; GEANKOPLIS, 2003).

Os componentes desta operação unitária são o dilúente (do qual se pode extrair o soluto), o soluto (componente que se deseja separar do dilúente, podendo ser sólido ou líquido) e o solvente (líquido o qual se extrai o soluto). As fases devem entrar em contato da forma mais eficiente possível para que possa haver o máximo de extração do componente desejado.

Para a seleção do solvente de extração líquido-líquido deve-se comparar propriedades das espécies puras como: ponto de ebulição, ponto crítico, densidade, volatilidade, ponto de fusão e pressão de vapor, assim como também devem ser comparadas as propriedades de interação entre os compostos como difusividade e toxicidade. A escolha deve ser priorizando as propriedades de maior importância na pesquisa a trabalhar (HENLEY & SEADER, 1981).

### 2.3 EQUILÍBRIO DE FASES

Para estabelecer as condições para o estado de equilíbrio de fases é necessário que os componentes do sistema estejam em proporções adequadas e formem duas fases líquidas em diferentes composições, em condições de igualdade de temperatura (equilíbrio térmico), de pressão (equilíbrio mecânico) e de potencial químico (equilíbrio termodinâmico). Esta última condição significa que as duas fases não formam uma única fase líquida e homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições, formando um sistema bifásico. Se não existe difusão entre as duas fases, pode-se expressar como:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad i = (1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

Sendo  $\hat{f}_i^I$  e  $\hat{f}_i^{II}$  as fugacidades ( $N/m^2$ ) do componente  $i$  nas fases I e II, respectivamente. A fugacidade é a tendência de uma substância de abandonar a fase em que se encontra. O estado de equilíbrio termodinâmico é buscado por todos os sistemas, sendo o critério de estabilidade que deve ser satisfeito é aquele que apresenta um mínimo na energia livre de Gibbs (SANDLER, 1989).

### 2.4 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Quando dois ou mais líquidos se misturam em diferentes proporções a certas condições de temperatura e pressão, pode-se formar duas fases líquidas de diferentes concentrações. Se as fases estão em equilíbrio termodinâmico tem-se então o fenômeno chamado de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Este ocorre devido ao fato do estado bifásico estar mais estável que o estado monofásico. O requisito da termodinâmica para qualquer tipo de equilíbrio de fases é que as composições de cada espécie em cada fase devem satisfazer o critério de equilíbrio (PRAUSNITZ, 1999; SMITH *et al.*, 2007).

O estudo experimental do Equilíbrio Líquido-Líquido de sistemas multicomponentes é de muita importância nos processos industriais de extração na fase líquida, já que nestes processos se requer que os solventes escolhidos não sejam tóxicos para o processo, sejam eficientes, tenham baixo custo, sejam mais seletivos e menos corrosivos. Por esta razão,

é indispensável fazer uma boa seleção do solvente com seu respectivo estudo experimental de equilíbrio líquido-líquido dos compostos de interesse (ROBLES, 2012).

No estado de equilíbrio termodinâmico, a pressão e temperatura são iguais. Considerando um sistema de duas fases, a fugacidade é igual em ambas às fases. Introduzindo o coeficiente de atividade dentro da equação se obtêm:

$$x_i^I \gamma_i^I(T, P, x^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(T, P, x^{II}) \quad (2)$$

$$(x_i^I \gamma_i^I f_i^o)^I = (x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^o)^{II} \quad (3)$$

Sendo  $i = 1, 2, 3 \dots N$   $x_i^I$  e  $x_i^{II}$ ,  $\gamma_i^I$  e  $\gamma_i^{II}$  a fração molar da composição e coeficientes de atividade na fase *I* e na fase *II*, respectivamente.

Os sobrescritos *I* e *II* indicam as fases de cada sistema, assim as fases podem ser pobres em solvente e ricas em diluente ou podem ser ricas em solvente e pobres em diluente.

Se em condições de equilíbrio termodinâmico, as temperaturas e pressões sendo constantes, a última equação se transforma em:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (i=1, 2, 3, \dots, N) \quad (4)$$

As composições das fases coexistentes dos conjuntos das frações molares que simultaneamente satisfazem as equações (3) e (4)

$$\sum_{i=1}^C x_i^I = 1 \text{ e } \sum_{i=1}^C x_i^{II} = 1 \quad (5)$$

O coeficiente de atividade,  $\gamma_i$ , pode ser determinado por um modelo termodinâmico apropriado.

## 2.5 MODELOS TERMODINÂMICOS PARA CÁLCULO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE.

Para a medição do grau de afastamento da mistura com a solução líquida ideal, utiliza-se o coeficiente de atividade de uma estrutura, considerando tanto a disposição das moléculas na solução quanto a formação ou quebra de ligações entre moléculas ocorridas durante o processo de mistura dos compostos puros (MADURO, 2005).

Inicialmente, foram empregadas para correlação dos coeficientes de atividade as equações de expansão de Redlich Kister, Van Laar e Margules (PRAUSNITZ, 1999), as quais são correlações puramente empíricas que dão boas descrições do equilíbrio líquido vapor em misturas binárias, mas não são aplicáveis a misturas multicomponentes e não incorporam dependência com a temperatura. No caso de misturas multicomponentes, se requer um maior número de parâmetros, fazendo com que a complexidade aumente sem corrigir melhorias apreciáveis com respeito a suas correlações.

Atualmente, vários modelos são disponíveis para o cálculo do coeficiente de atividade. Alguns autores como MARGULES (1895) E VAN LAAR (1910), e outros como ABRAMS & PRAUSNITZ (1975), apresentaram com posterioridade a equação UNIQUAC (*Universal quase chemical*), introduzindo o conceito da composição local dentro do modelo de rede em sua aproximação quase química, tendo uma maior base teórica.

Os desenvolvimentos teóricos modernos da termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local. Este conceito fundamenta-se na ideia de que no interior de uma solução líquida as composições locais, diferentemente da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (SMITH *et al.*, 2007).

Os modelos de composição local se baseiam na teoria proposta por Wilson (1964), que introduz o término de fração de volume local expressa em função dos fatores de Boltzmann. Esses modelos são deduzidos a partir do modelo fenomenológico dos fluidos de Scott (1956), o qual supõe que as propriedades de uma mistura binária são equivalentes à média de dois líquidos puros hipotéticos, constituídos por células, sendo que nos centros se encontram as moléculas de cada um dos componentes puros. A partir do modelo dos fluidos, Renon & Prausnitz (1968), obtiveram a equação de NRTL (*Non Random Two Liquids*), modificando a expressão de Boltzmann.

Existem diversos trabalhos sobre modelos termodinâmicos para o cálculo de coeficiente de atividade em misturas não-eletrolíticas a partir da energia livre de Gibbs, estando disponíveis na literatura. Os mais clássicos estão listados na Tabela 2, segundo Schuhli (2007).

**Tabela 2.** Métodos clássicos para o cálculo de coeficiente de atividade para misturas não eletrolíticas. (Fonte: Adaptado de DOS SANTOS, 2010; SCHUHLI, 2007).



Modelo	Ano	Características	Propriedades dos componentes puros	Restrição
Margules	1895	Expansão polinomial de $G^E$	$P_{sat}$ , 3 parâmetros de interações binárias	Não extrapolar para outras temperaturas
Redlich Kister	1948	Expansão da $G^E$ desconsiderando termos de terceira e quarta ordem	$P_{sat}$ , 2 parâmetros de interações binárias	Componentes similares quimicamente
Van Laar	1910	Expansão de $G^E$ considerando forças intermoleculares de atração	$P_{sat}$ , volume molar do líquido e solubilidade.	Não recomendado para soluções polares ou CFCs. (Clorofluorcarbono)
Solução Regular	1970	Cálculo de $G^E$ considerando forças intermoleculares de atração.	$P_{sat}$ , volume molar do líquido e solubilidade.	Não recomendado para soluções polares ou CFC's. (Clorofluorcarbono)
Flory-Huggins	1942	Extensão da solução regular para moléculas que diferem em tamanho.	$P_{sat}$ , volume molar líquido, solubilidade.	Soluções de compostos similares diferindo apenas no tamanho.
Wilson	1964	Primeiro modelo a usar o método de composição local.	$P_{sat}$ , volume molar líquido, 2 parâmetros de interações binárias.	Indicado para misturas polares; não indicado para ELL.
NRTL (Non-Random Two Liquids)	1968	Expansão do conceito de composição local para equilíbrio líquido-líquido.	$P_{sat}$ , 3 parâmetros de interações binárias.	Usado para misturas altamente não ideais ou não polares e sistemas com miscibilidade parcial.
UNIQUAC (Universal quasi-chemical)	1975	Baseados em princípios estatísticos e mecânicos; divide as interações em combinatorial (parâmetros de forma e tamanho das moléculas e entalpia residual em excesso ( $H^E$ )).	$P_{sat}$ , volume e área de Van der Waals, 2 parâmetros de interações binárias.	Misturas não eletrolíticas polares ou não polares e sistemas parcialmente miscíveis.
UNIFAC	1975	Utiliza método de contribuição de grupos e considera os mesmos tipos de interações do modelo UNIQUAC.	$P_{sat}$ , volume e área de Van Der Waals parâmetros de interações binárias.	P inferior a 10 atm; T inferior a 300°F, abaixo do ponto crítico.

### 2.5.1 Modelos de contribuição de grupo

Inicialmente, Wilson (1962) utilizou o método de grupos para descrever propriedades termodinâmicas em excesso. Os modelos de contribuição de grupo utilizam o conceito de grupo funcional associando a cada par de grupos uma energia de interação. Todos eles terão como foco os modelos de composição local, já que os desenvolvimentos teóricos modernos da termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão baseados nesses modelos e seriam os que se aplicam para tratar os dados experimentais.

Os modelos de contribuição de grupos consideram cada molécula da solução dividida numa série de grupos funcionais (grupos de átomos que não necessariamente coincidem com os grupos funcionais definidos na nomenclatura química) e assumem que uma propriedade física da solução é a soma das contribuições provenientes de cada grupo funcional. Esses métodos são necessariamente aproximados, já que não levam em conta a influência de outros grupos que formam a molécula, ou seja, consideram que um determinado grupo funcional contribui de igual forma em moléculas distintas, sem considerar seu entorno (WILSON & DEAL, 1962; ROBLES, 2012).

Com base nos trabalhos de REDLICH, *et al.*, (1959) e DERR & PAPADOPOULOS (1959), DERR & DEAL (1969) desenvolveram o método de contribuição de grupos ASOG (*Analytical Solution of Groups*), o qual foi introduzido na equação de Wilson. Este método nos permite prever as energias de Gibbs de excesso e todas as magnitudes derivadas dela. Finalmente, o método ASOG e UNIFAC (*Universal Functional Group Activity Coefficients*) (FREDENSLUND *et al.*, 1975), com suas diferentes modificações, usam o método de contribuição do grupo para a predição do equilíbrio líquido-vapor, sendo que os coeficientes de atividade que são calculados para a contribuição de vários grupos se tornam as moléculas da solução. A contribuição do método do grupo é mais efetiva na predição de coeficientes de atividade quando comparado a outros métodos. A eficácia deste tipo de método depende da divisão da solução em um número de grupos que interagem (PERUMALSAMY & MURUGESAN, 2006; CARMO, F.R. DO; *et al.*, 2014).

## 2.6 NON RANDOM, TWO LIQUID - NRTL

O modelo de NRTL (*Non Random, Two Liquid*) é um modelo de composição local que expressa a dependência de coeficiente de atividade com a composição (ALVAREZ, 2010). Neste conceito, considera-se que, dentro da solução líquida, as moléculas não se en-

contram uniformemente distribuídas, mas seguem uma ordem (não aleatoriedade). Tal ordem se deve às interações e forças intermoleculares entre elas, formando assim, regiões com composições similares (denominadas de “composição local”) e diferentes da composição global da mistura (RENON & PRAUSNITZ, 1968; SMITH, 2006).

Para estimativa da energia livre de Gibbs em excesso em sistemas multicomponentes, foi proposto este modelo juntamente com o modelo UNIQUAC.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i \left[ x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \right]_{i,j,k=1,2,\dots,N \text{ (Componentes)}} \quad (5)$$

Em que, para modificar o ajuste, utilizam-se as Equações 6 - 9

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (6)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (7)$$

$$g_{ji} = g_{ij} \quad (8)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (9)$$

Este modelo apresenta três parâmetros ajustáveis para cada par de componentes binário ( $\Delta g_{ij}$ ,  $\Delta g_{ji}$  e  $\alpha_{ij}$ ) e que devem ser ajustados para obtenção da estimativa. Os parâmetros  $\Delta g_{ij}$ ,  $\Delta g_{ji}$  estão relacionados com a energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j, enquanto que o terceiro parâmetro  $\alpha_{ij}$  está relacionado com o grau de ordem da mistura; T é a temperatura absoluta; R é a constante dos gases ideais;  $A_{0ij}$  e  $A_{1ij}$  são os parâmetros de interação energética (ÁLVAREZ, 2010).

Para o cálculo do coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo NRTL, aplica-se a equação (10)

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (10)$$

## 2.7 UNIQUAC

O modelo UNIQUAC (**UNI**versal **QUA**se –**C**hemical) é um modelo de coeficiente de atividade de composição local baseado na Mecânica Estatística. ABRAMS & PRAUSNITZ (1975) desenvolveram uma equação que é semelhante à equação NRTL, sendo uma expressão para  $G^E$  em sistemas multicomponentes e multifásicos, e que não requer parâmetros de interação ternários ou superiores para predição do comportamento dos sistemas. O modelo UNIQUAC é aplicado à moléculas não-randômicas de misturas multicomponentes de diferentes tamanho e forma, sendo uma ampliação da teoria quase-química de Guggenheim (HENLEY & SEADER, 1981). A equação UNIQUAC se descreve em duas partes: uma combinatorial, que descreve as contribuições entrópicas, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares das energia de interação de seus componentes. Tendo as equações:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^E_{comb}}{RT} + \frac{g^E_{res}}{RT} \quad (11)$$

$$\frac{g^E_{comb}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (12)$$

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i q'_i x_i \ln \left[ \sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right] \quad (13)$$

Sendo as frações do segmento e as frações de área dadas por :

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j} \quad (14)$$

O número de coordenação  $z$  é fixado no valor de 10, para qualquer componente  $i$ .

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q'_i \ln \left( \sum_j \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j}{\sum_k \theta'_k \tau_{kj}} \quad (15)$$

Para cada mistura dos componentes existem dois parâmetros ajustáveis:

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right) \equiv \exp \left( - \frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (16)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left( - \frac{\Delta u_{ji}}{RT} \right) \equiv \exp \left( - \frac{a_{ji}}{T} \right) \quad (17)$$

Similarmente ao modelo NRTL, os parâmetros  $\Delta u_{ij}$  e  $\Delta u_{ji}$  estão relacionados à energia de interação entre as moléculas do tipo  $i$  e  $j$ .

O modelo UNIQUAC precisa dos parâmetros estruturais de área e volume de Van der Waals relativos a um segmento padrão,  $r_i$  e  $q_i$ . A área superficial e o volume de Van der Waals são propriedades características de cada molécula e podem ser derivadas de sua estrutura molecular (ÁLVAREZ, 2010).

## 2.8 UNIFAC

O método UNIFAC (**UNI**quac**F**uncional-group **A**ctivity), idealizado a partir dos trabalhos de FREDENSLUND *et al.* (1975) e FREDENSLUND *et al.* (1977), tem como ideia básica a combinação do conceito da solução por grupos para a parte residual, com o modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975) aplicado a parte combinatorial, incluindo uma correção do tipo Staverman-Guggenheim (GUGGENHEIM, 1952) na forma original de Flory-Huggins. O modelo representa o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} \quad (18)$$

Sendo o termo combinatorial dado por:

$$\ln \gamma_i^{com} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_i \quad (19)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (20)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (21)$$

$$\ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (22)$$

Sendo  $z$  o número de coordenação, geralmente adotado como igual a 10; e  $r$  e  $q$  a fração de volume e fração de superfície de molécula  $i$ , respectivamente. Os parâmetros são calculados como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos, de acordo com:

$$r_i = \sum_k v_k R_k \quad (23)$$

$$q_i = \sum_k v_k Q_k \quad (24)$$

Estes parâmetros são calculados a partir da área superficial e dos volumes de grupos de Van der Walls, dados por BONDI (1968):

$$R_k = \frac{V_{w,k}}{15,17} \quad (25)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (26)$$

Os fatores de normalização 15,17 e  $2,5 \times 10^9$  foram determinados por (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975), correspondendo ao volume e a área superficial externa de uma unidade de  $\text{CH}_2$  em polietileno. A parte residual é dada pelo conceito de soluções por grupos:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k] \quad (27)$$

Sendo os coeficientes de atividade residuais dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (28)$$

$\Theta_m$  é a fração molar do grupo m na mistura expressa por :

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j x_i} \quad (29)$$

e  $\Psi_{mn}$  são parâmetros de interação energética entre os grupos m e n , dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ -\frac{U_{mn} - U_{nm}}{RT} \right] = \exp \left( -\frac{a_{mn}}{RT} \right) \quad (30)$$

Sendo  $U_{mn}$  a medida de energia de interação entre os grupos m e n.

O parâmetro de interação de grupo  $a_{mn}$  reflete a energia de ativação entre os subgrupos m e n , sendo importante salientar que  $a_{mn}$  e  $a_{nm}$  são parâmetros originalmente independentes da temperatura. Os subgrupos similares estão relacionados a um grupo principal. Todos os subgrupos que pertencem ao mesmo grupo principal são considerados idênticos em relação as interações entre grupos. Consequentemente, os parâmetros que caracterizam as interações entre grupos são identificados através de pares dos grupos principais (DOS SANTOS A., 2010).

## 2.9 ANALYTICAL SOLUTION OF GROUPS - ASOG

### 2.9.1 ESTADO DA ARTE DO ASOG

#### 2.9.1.1. INÍCIO DO ASOG

O cálculo do coeficiente de atividade através de contribuição de grupos foi sugerido pela primeira vez em 1925 por Langmuir (PRAUSNITZ, 1986), mas essa sugestão não mereceu muita atenção principalmente devido à falta de uma quantidade razoável de dados experimentais para se calcular as contribuições dos grupos presentes nas moléculas (MARTINEZ, 1992).

O método de predição ASOG, baseado na metodologia de contribuição de grupos, foi desenvolvido por DERR & DEAL(1969) para predizer os coeficientes de atividade moleculares das misturas multicomponentes, tendo como referência os trabalhos combinados de REDLICH *et al.*(1959); DERR & PAPADOPOULOS(1959); PIEROTTI *et al.* (1959). Basicamente, o modelo ASOG expressa uma parte combinatória do coeficiente de atividade usando o modelo de FLORY-HUGGINS(FLORY, 1942).O termo da contribuição residual  $\ln \gamma_i^c$  pode ser calculado pela equação:

$$(\ln \gamma_i)_{comb} = \ln \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} x_j} + 1 - \frac{v_i^{FH}}{\sum_j v_j^{FH} x_j} \quad (31)$$

Sendo  $v_i^{FH}$ , o número de átomos da molécula i, exceto os átomos de hidrogênio, e  $x_j$ , a fração molar do componente j. Cabe ressaltar que a equação de Flory-Huggins é somente aplicável a soluções atômicas (FLORY, 1953).

A contribuição residual se deve às interações entre os grupos que formam a mistura. Para calcular a contribuição residual,  $(\ln \gamma_i)_{res}$ , emprega-se a equação de Wilson :

$$(\ln \gamma_i)_{res} = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{ki}^*) \quad (32)$$

Sendo  $v_{ki}$ , o número de átomos no grupo k da molécula i, exceto os átomos de hidrogênio. Para representar o coeficiente de atividade a equação de Wilson tem a forma:

$$\ln \Gamma_k = - \ln \sum_l X_l a_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l a_{kl}}{\sum_m X_m a_{lm}} \quad (33)$$

Onde  $a_{lk}$  ( $a_{lk} \neq a_{kl}$ ) é o parâmetro de interação energética dos grupos l e k, e a fração de grupo definida por:

$$X_l = \frac{\sum_i^M x_i v_{li}}{\sum_i^M x_i \sum_k^N v_{ki}} \quad (34)$$

Sendo  $x_i$  a fração molar do componente  $i$ , e os índices  $i$  e  $k$  variam de 1,2,..., até  $M$ , (número de compostos) e  $N$ , (número de grupos), respectivamente.

Os métodos ASOG e UNIFAC são alicerçados principalmente no pressuposto de que a contribuição para o coeficiente de atividade do componente  $i$  pode ser separada em duas partes, uma combinatória ou entrópica e uma parte residual ou entálpica.

Em 1962, DEAL *et al.* (1962) e WILSON & DEAL (1962), com maior quantidade de dados de equilíbrio líquido-vapor, introduziram o método de contribuição de grupos (substituindo as propriedades moleculares pelas propriedades de grupo) na equação de Wilson e estabeleceram o ASOG, que serviu de base para os métodos de predição de coeficientes de atividade em uso atualmente (MARTINEZ, 1992; AZNAR, 1997). Esse método permite prever as energias de Gibbs de excesso de mistura, e assim, todas as magnitudes derivadas dela.

No ano de 1974, Nguyen e Ratcliff modificaram a formulação de ASOG para a predição de calor de mistura, dando origem ao método de Solução Analítica dos Grupos (AGSM), sendo o grupo de parâmetros  $a^{kl}$  e  $b^{kl}$  dependente da temperatura (NGUYEN & RATCLIFF, 1974).

Certo tempo depois, o modelo foi melhorado e alcançou sua forma atual com as contribuições de Tochigi e colaboradores, durante as décadas de 70 e 80 (TOCHIGI & KOJIMA, 1976; TOCHIGI *et al.*, 1977; KOJIMA & TOCHIGI, 1979; TOCHIGI *et al.*, 1985; TOCHIGI *et al.*, 1990; AZNAR *et al.*, 1997).

A partir da expressão AGSM, apareceram sucessivas modificações como as de TOCHIGI & KOJIMA (1976), que propuseram uma equação geral para a obtenção do parâmetro de interação de grupo em função da temperatura absoluta (DERR & DEAL, 1969) e apresentam os valores dos parâmetros  $m_{kl}$  e  $n_{kl}$  para um reduzido número de grupos, realizando a predição do equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários e ternários com resultados satisfatórios.

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (35)$$

A popularização de ASOG se deu no ano 1979, onde KOJIMA & TOCHIGI (1979) estudaram amplamente o método ASOG, determinando para 31 grupos, pares de pa-



râmetros de grupos para a predição dos coeficientes de atividade, adequando-o para uso em predição decurvasdeequilíbrio líquido-vapor de interesse industrial (MARTINEZ, 1992). Além disso, acompanharam uma relação de dados experimentais a partir dos quais foramobtidos os parâmetros de interação e desenvolveram um programa de cálculo para aplicação do método ASOG, mostrando o desvio existente entre dados experimentais e calculados.

### **2.9.1.2 COMBINAÇÕES DO ASOG COM O MODELO AGSM PARA OBTER SIGMA.**

ASHRAF & VERA (1980) combinaram o modelo de contribuição de grupos ASOG com o AGSM para obter o método SIGMA (*Simplified Group Method Analysis*), que oferece a possibilidade de predizer os dados de equilíbrio líquido-vapor e os calores de mistura para os sistemas binários e ternários.

Seguindo com a melhora do modelo de TOCHIGI *et al.* (1981), modifica-se a equação com a que se calcula os parâmetros de interação e, para isso, emprega-se um só coeficiente para relacionar o parâmetro de interação de grupo com a temperatura, facilitando o valor para 11 grupos.

ARCE *et al.* (1987) explicam detalhadamente a aplicação do método ASOG para a predição do equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido, encontrando resultados na predição do equilíbrio líquido-líquido não satisfatórios. CORREA *et al.* (1989) determinaram os parâmetros de interação de  $m_{kl}$  e  $n_{kl}$  para 49 pares de grupos diferentes a partir dos dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor.

Os últimos progressos no desenvolvimento deste modelo foram realizados por TOCHIGI *et al.*, (1990), que finalizam numa ampliação e revisão dos parâmetros ASOG para a determinação do equilíbrio líquido-vapor e os coeficientes de atividade a diluição infinita. Amplia-se 12 novos grupos, dos 31 já existentes, à tabela de parâmetros de interação, dentre eles, a piridina, o furfural, e o etanodiol. O estudo de interação de grupos se incrementa a 341 pares de grupos, dos 138 pares de grupos já existentes. A faixa de temperaturas utilizadas vai desde 293K a 423K.

AZNAR *et al.* (1997) fizeram uma ampla revisão da literatura sobre as hipóteses e limitações dos métodos ASOG e UNIFAC, os quais são comparados. Os métodos de cálculos de equilíbrio de fases, com base em equações de estado também são considerados.

### 2.9.1.3 OBTENÇÕES DO PRASOG

TOCHIGI (1998) introduziu uma equação ao método ASOG baseada na equação do estado chamada PRASOG (Peng-Robinson ASOG). Esta equação foi desenvolvida para prever, a baixas pressões, o ELV em soluções poliméricas e não poliméricas usando PRASOG para 37 sistemas binários que contêm alcoóis, hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, éteres, componentes aromáticos e água.

### 2.9.1.4 Uso do ASOG e determinação de novos parâmetros

TOCHIGI *et al.* (2001) estenderam a aplicabilidade dos grupos da solução analítica para os sistemas compostos por hidrofluoroéteres, hidrofluorocarbonetos e solventes. Neste grupo de pares de parâmetros  $\text{CF}_2/\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ (HFE),  $\text{CF}_2/\text{OH}$ (ETHER) e  $\text{CF}_2/\text{OH}$ , foram usados dados de 10 sistemas binários de equilíbrio líquido-vapor em 101,3 kPa. Estes valores dos parâmetros foram usados para prever valores para 11 sistemas binários de hidrofluoroéteres e álcool.

TOCHIGI *et al.* (2005) predisseram a viscosidade cinemática para 273 sistemas binários e 11 sistemas ternários através de um novo modelo ASOG-VISCO, desenvolvido para combinação do método de contribuição de grupo ASOG e teoria de Eyring para as taxas de reação absoluta.

RÓBLESet *al.* (2009) propuseram o ELL de 11 sistemas binários e 17 ternários, incluindo os líquidos iônicos 1-alkil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato, alcanos, alquenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aromáticos. Os resultados são satisfatórios, com um desvio quadrático (rms) de cerca de 4%. Os mesmos autores, no ano 2010, usaram o modelo ASOG para prever dados de ELL de 32 sistemas ternários a 101,3 kPa e altas temperaturas (337,15 K). Todos os sistemas foram formados por líquidos iônicos, incluindo o ânion tetrafluoroborato, alcanos, alquenos, cicloalcanos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e aromáticos. Um novo grupo de interação de parâmetros foi determinado usando o método Simplex modificado (TML), minimizando a composição base da função objetivo (RÓBLESet *al.*, 2010).

TOCHIGI & GMELING (2011) determinaram a interação de parâmetros de grupos de ASOG, para 20 pares para extensão e revisão da matriz de parâmetros existentes. Em particular, todos os parâmetros de interação relatados a o grupo NMP ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ ) foram re-  
vi-

sados e estendidos. Os parâmetros de interação de  $C\equiv C$  também foram revisados. A base de dados usada para determinar os parâmetros do equilíbrio líquido-vapor (ELV) e os coeficientes de atividade de dissolução infinita foram armazenadas no Banco de Dados Dortmund-Japan.

ORACZ *et al.* (2011) confirmaram que os parâmetros que visam fortemente a previsão de equilíbrio líquido-vapor não são aplicáveis para as previsões de equilíbrio líquido-líquido nos sistemas de água. O erro relativo médio da solubilidade prevista para sistemas de alceno-água é igual a centenas ou mesmo milhares de percentagens. No ano 2013, BAJIĆ *et al.* (2013), usaram os modelos UNIFAC-VISCO e ASOG-VISCO com o objetivo de prever a viscosidade dinâmica das misturas binárias investigadas.

Os modelos de contribuição de grupo que expressam a energia livre de Gibbs no excesso  $G^E$  são o ASOG - proposto por DERR&DEAL (1969) - e o UNIFAC - de Fredenslund *et al.* (1975, 1977) com suas modificações. Desse último, surgiram duas versões posteriores: a versão proposta por LARSEN, *et al.* (1986) e a versão proposta por WEIDLICH E GMEHLING (1987). Os modelos UNIFAC e ASOG têm princípios similares, mas diferem nos detalhes (ROBLES, 2012).

A Tabela 3 apresenta um resumo breve do desenvolvimento do método ASOG. Esta tabela foi adaptada da revisão feita por AZNAR, 1997.

**Tabela 3.** Estado de arte do método ASOG, desde seus inícios até atualidade.

Ano	Aplicação	Referencia -Autor
<b>1959</b>	Yi	Redlich et. al (1959)
		Papadopoulos et. al (1959)
		Pierotti et. al (1959)
<b>1962</b>	Yi	Deal et. al (1962)
		Wilson and Deal (1962)
<b>1969</b>	Yi	Derr and Deal (1969)
<b>1971</b>		Ronc and Ratcliff (1971)
<b>1973</b>	Polymers	Dear and Deal (1973)
<b>1974</b>	AGSM	Nguyen and Ratcliff (1974)
<b>1975</b>	VLE	Tochigi and Kojima (1976)
	Comparison	Roekens and Verhoeve (1976)
<b>1979</b>	VLE (31 grupos)	Kojima e Tochigi (1979)
	SLE	
<b>1980</b>	LLE	Tochigi et. al (1980)
	SIGMA	Ashraf and Vera (1980)
<b>1981</b>	SLE	Ochi et al. (1982)

	Electrolytes	Kawaguchi et. al (1981)
<b>1982</b>	Electrolytes	Kawaguchi et. al (1982)
<b>1985</b>	VLE+EoS	Tochigi et. al (1985)
<b>1987</b>	VLE+EoS	Pandit and Singh(1987)
<b>1990</b>	VLE(43 grupos)	Tochigi et al.(1990)
<b>1992</b>	H <sup>E</sup>	Hayashi et al.(1992)
<b>1993</b>	VLE+EoS	Tochigi et al.(1993)
<b>1994</b>	H <sup>E</sup> +S <sup>E</sup>	Kojima(1994)
	VLE+EoS	Tochigi et al. (1994)
	VLE+EoS	Tochigi(1995)
	VLE+EoS	Tochigi et al. (1995)
<b>1996</b>	Review	Aznar (1996)
<b>1995</b>	polymer ASOG	Choi, J.S.,Tochigi, K.,Kojima,K.
<b>1995</b>	Optimização da função do energia de Gibss , UNIFAC, Wilson, A-SOG.	McDonald, C.M.,Floudas, C.A.
<b>1997</b>	Prediction ASOG	Correa, A.,Comesaña, J.F.(1997)
<b>1998</b>	VLE PROASOG	Tochigi Katsumi (1998)
<b>2001</b>	VLE Prediction de sistemas de HFES using ASOG	Tochigi,K.,Yoshida, K.,Kurihara, K.(2001)
<b>2002</b>	VLE parametros para hidrofluoroethers ASOG (HFES)	Tochigi K., K. Yoshida, K. Kurihara (2002)
<b>2002</b>	VLE UNIFAC e ASOG methods	Rodriguez A.,J. Canosa,A. Dominguez, J Tojo (2002)
<b>2004</b>	Predição do viscosidade liq. A-SOG VISCO	Murata, A., Tochigi, K., Yamamoto, H.(2004)
<b>2005</b>	Viscosidade cinemática, predição ASOG-VISCO	Tochigi K., k. Yoshino and V.K. Rattan (2005)
<b>2007</b>	Revisão parametros de ASOG	Yoshida K, Yamamoto, Tochigi(2007)
<b>2009</b>	ELL	Perumalsamy, M. ; Murugesan, T.(2009)
<b>2009</b>	ELL Prediction ASOG	RoblesPedro A., GraberTeófilo A., Aznar Martín.
<b>2010</b>	ELL Prediction ASOG	RoblesPedro A., GraberTeófilo A., Aznar Martín.
<b>2011</b>	Article ASOG parameters extensão	Tochigi K.(2011)
<b>2011</b>	UNIFAC e ASOG para alkanos, alkenes	Oracz ,Paweł (2011).
<b>2013</b>	ASOG-VISCO model	Bajić, Divna M. et al. (2013)
<b>2013</b>	ASOG-VISCO model	He, S., Wang, X. , Wang, W., Liu, Z.
<b>2014</b>	Article ASOG-VISCO model	Živković, E.M., et al. (2014)

Em resumo, o método ASOG se baseia:

- Na contribuição combinatorial, que considera as interações devido as diferenças de forma e tamanho entre as moléculas de uma mistura, o que pode ser identificada como uma contribuição entrópica (ROBLES & AZNAR, 2012).

- Na contribuição residual, a qual considera as interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas e que podem ser identificadas como uma contribuição entálpica (ROBLES & AZNAR, 2012).
- No coeficiente de atividade do componente, que pode ser calculado através das seguintes equações (38 – 40), sendo que o sobrescrito FH e G significam “*Flory Huggins*” (parte combinatorial) e “grupos” (parte residual), respectivamente:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G \quad (36)$$

$$\ln \gamma_i^{FH} = 1 + \ln \left( \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^{NC} x_j v_j^{FH}} \right) - \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^{NC} x_j v_j^{FH}} \quad (37)$$

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (38)$$

Nestas equações,  $v_i^{FH}$  é a medida do tamanho da molécula  $i$ , definida como o número de átomos na molécula (exceto os átomos de hidrogênio), enquanto  $\Gamma_k$  é o coeficiente de atividade residual do grupo  $k$  na mistura  $\Gamma_k^i$  é o coeficiente de atividade residual do grupo  $k$  no componente puro  $i$  e  $v_{k,i}$  é o número de átomos (exceto os átomos de hidrogênio) no grupo  $k$  na molécula  $i$ . Ambos coeficientes de atividade residual podem ser calculados pela equação de Wilson.

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left( \sum_{l=1}^{NG} X_l a_{k/l} \right) - \sum_{l=1}^{NG} \left( \frac{X_l a_{l/k}}{\sum_{m=1}^{NG} X_m a_{l/m}} \right) \quad (39)$$

Sendo  $X_l$  é a fração de composição do grupo  $l$  na solução líquida dada por :

$$X_l = \frac{\sum_{i=1}^{NC} x_i v_{l,i}}{\sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{k=1}^{NG} v_{k,i}} \quad (40)$$

Sendo que,  $v_{l,i}$  é o número de átomos do grupo  $l$  na molécula  $i$ , NC é o número de componentes e NG é o número de grupos na mistura. Na equação (41),  $a_{k/l}$  é o grupo de parâmetros de interação, dos quais depende na temperatura segundo:

$$a_{k/l} = \exp \left( m_{k/l} + \frac{n_{k/l}}{T} \right) , \quad a_{k/l} \neq a_{l/k} \quad (41)$$

$m_{k/l}$  e  $n_{k/l}$  são os parâmetros de interação de grupo, que dependem apenas do par de grupos e não da temperatura.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1. Seleção e avaliação dos dados disponíveis na literatura

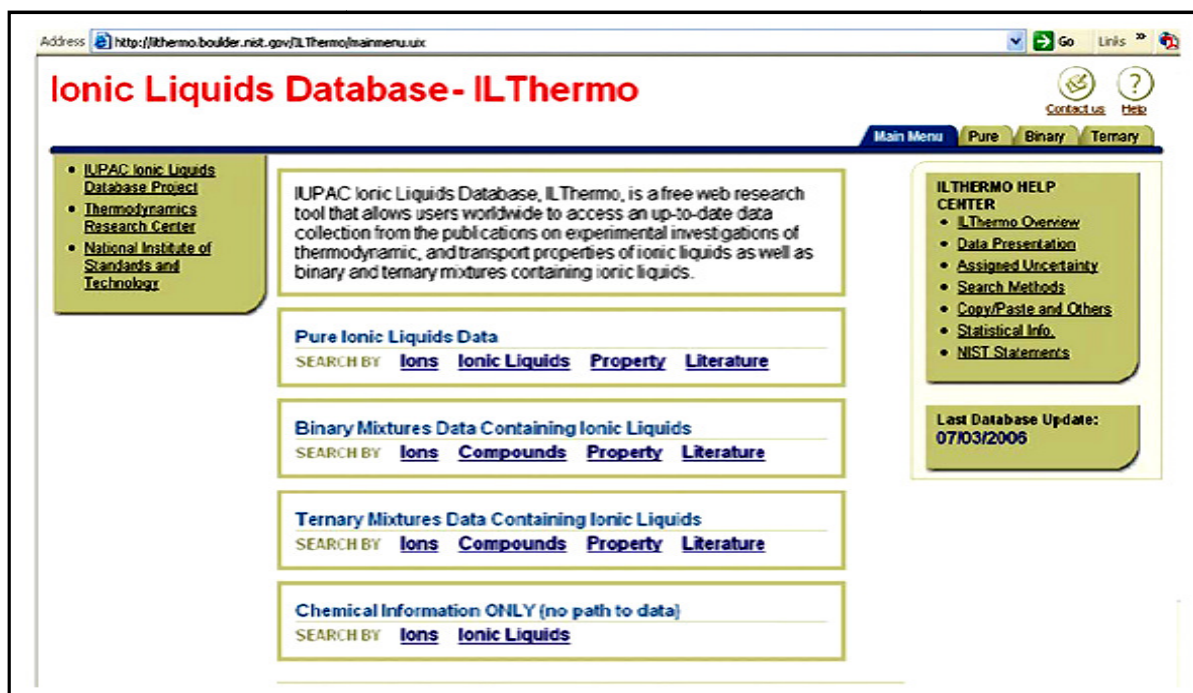
Foi feito um levantamento bibliográfico sobre os artigos publicados em revistas científicas que contêm dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários contendo líquidos iônicos com o ânion sulfato[SO<sub>4</sub>] e cátion imidazólio [R- IMIM].

A busca foi realizada nas seguintes bases:

- [www.scopus.com](http://www.scopus.com). As palavras chaves para obtenção dos dados da literatura foram: *ionic liquid*, *equilibrium liquid-liquid*, *modelagem*, com pesquisas entre os anos 2008 a 2015.
- ILThermo Data Base: <http://ilthermo.boulder.nist.gov/>
- <http://en.irc.icmet-db.ru/DB.asp>

Depois, foi criada uma base de dados com as informações das composições em fração molar de cada linha de amarração dos sistemas.

**Figura 3.** Página da base de dados IUPAC dos líquidos iônicos. (Adaptado de PLECHKOVA & SEDDON, 2008).



**Tabela 4.** Artigos utilizados como banco de dados deste trabalho.

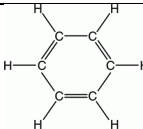
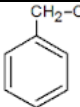

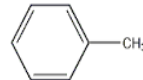
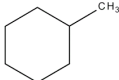
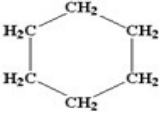
Ref	Autores
1	Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A., <b>Fluid Phase Equilib.</b> , v. 270, p. 97-102, 2008.
2	Calvar, N.; Dominguez, I.; Gomez, E.; Palomar, J.; Dominguez, A., <b>J. Chem. Thermodyn.</b> , v.67, p. 5-12, 2013.
3	Corderi, S.; Calvar, N.; Gómez, E.; Dominguez, A., <b>J. Chem. Thermodyn.</b> , v.76 , p. 79-86, 2014.
4	Dominguez, I.; Calvar, N.; Gomez, E.; Dominguez, A., <b>J. Chem. Thermodyn.</b> , v.43, n.5, p. 705-710, 2011.
5	Dominguez, I.; Calvar, N.; Gomez, E.; Dominguez, A., <b>J. Chem. Eng. Data.</b> , v.58, n.2 , p.189-196, 2013.
6	Dominguez, I.; Calvar, N.; Gomez, E.J. ; Palomar, J.; Dominguez, A. <b>J.Chem. Thermodyn.</b> , v.77, p. 222-229, 2014.
7	Garcia, J.; Fernandez, A.; Torrecilla, J.S.; Oliet, M.; Rodriguez, F., <b>Fluid Phase Equilibria</b> , v. 282, p. 117-120, 2009.
8	Garcia, J.; Fernandez, A.; Torrecilla, J.S.; Oliet, M.; Rodriguez, F., <b>J.Chem. Eng. Data</b> , v.55 , n.1, p. 258-261, 2010.
9	García,J.; Larriba, M.;Garcia, J.; Torrecilla, J.S.; Rodriguez, F., <b>J. Chem. Thermodyn.</b> , v.45, p. 68-74, 2012.
10	Gonzalez, E.; Calvar, N.; Gomez, E.; Dominguez, A., <b>J. Chem. Eng. Data</b> , v.55, n. 9, p. 3422-3427, 2010.
11	Gonzalez, E.; Calvar,N.;Gomez,E.; Dominguez, A. <b>Fluid Phase Equilibria</b> , v. 303, n.2, p.174-179, 2011.
12	Gonzalez, E.J.; Calvar, N; Dominguez, I.; Dominguez, A., <b>J. Chem. Thermodyn.</b> , v. 43, p. 725-730, 2011.
13	Pereiro, A.B.; Rodriguez, A., <b>J. Chem. Thermodyn.</b> , v.39, n.12, p.1608-1613, 2007.

### 3.2. Obtenção de propriedades

#### 3.2.1 Obtenção dos componentes

Dos 35 sistemas, foram obtidos 19 componentes. A Tabela 5 mostra 14 dos componentes usados e seus respectivos grupos funcionais. Os 5 restantes correspondem aos líquidos iônicos e são mostrados na Tabela 6.

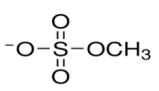
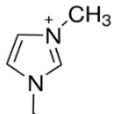
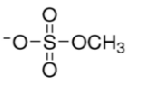
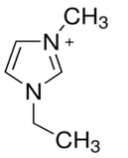
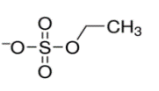
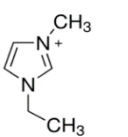
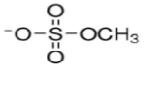
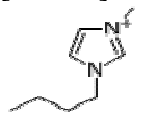
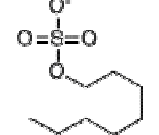
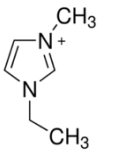
**Tabela 5.** Estrutura molecular dos componentes moleculares usados no trabalho.

N	Grupo	Componente		Fórmula
		Nome Geral	Nome	
1	CH <sub>2</sub>	Alcano	hexano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
2	CH <sub>2</sub>	Alcano	heptano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
3	CH <sub>2</sub>	Alcano	octano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
4	CH <sub>2</sub>	Alcano	nonano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
5	CH <sub>2</sub>	Alcano	dodecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
6	CH <sub>2</sub>	Alcano	hexadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
7	ArCH	Aromático	benzeno	 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
8	ArCH, CH <sub>2</sub>	Aromático, alcano	Etilbenzeno	 C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
9	ArCH, CH <sub>2</sub>	Tiofeno	tiofeno	 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
10	ArCH, CH <sub>2</sub>	Aromático, alcano	tolueno	 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
11	CH <sub>2</sub> , CyCH	Cicloalcano, alcano	metil- ciclohexano	 C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
12	CyCH	Cicloalcano	ciclohexano	 C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
13	COOH	acetato	etil acetato	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
14	OH	alcohol	2-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O



Para a elaboração da Tabela<sup>1</sup>6, foi considerada a divisão da estrutura dos LI's, sendo o cátion [Imid] e o ânion [SO<sub>4</sub>] considerados como grupos funcionais ASOG. É importante ressaltar que o cátion [Imid] já foi tomado como grupo ASOG nas pesquisas desenvolvidas por ROBLES *et al.*, (2009); ROBLES *et al.*, (2010) e ROBLES & CISTERNAS (2015).

**Tabela 6.** Estrutura dos cátions e ânions que compõem os líquidos iônicos usados no trabalho

N	Ânions	Cátions	Descrição	$v_{k,i}$	$v_i^{FH}$
1	[MSO <sub>4</sub> ] 	[MMIM] 	1-Metil- 3-metil-imidazólio sulfato de metila	CH <sub>2</sub> :3 Imid:5 SO <sub>4</sub> :5	13
2	[MSO <sub>4</sub> ] 	[EMIM] 	1-etil-3- metil-imidazólio Sulfato de metila	CH <sub>2</sub> :4 Imid:5 SO <sub>4</sub> :5	14
3	[EtSO <sub>4</sub> ] 	[EMIM] 	1-etil-3- Metil-imidazólio Sulfato de etila	CH <sub>2</sub> :5 Imid:5 SO <sub>4</sub> :5	15
4	[MSO <sub>4</sub> ] 	[BMIM] 	1 -butil-3- metil imidazólio Sulfato de metila	CH <sub>2</sub> :6 Imid:5 SO <sub>4</sub> :5	16
5	[OcSO <sub>4</sub> ] 	[EMIM] 	1 -etil-3- metil imidazólio Sulfato de octila	CH <sub>2</sub> :11 Imid:5 SO <sub>4</sub> :5	21

<sup>1</sup>Na tabela,  $v_{k,i}$  indica os valores dos números de átomos no cada grupo funcional. Os valores de  $v_i^{FH}$  representam a medida do tamanho da molécula i, definida como o número de átomos na molécula (exceto os átomos de hidrogênio), sendo a somatória dos valores do  $v_{k,i}$ .

### 3.2.2 Obtenção dos valores das fórmulas estruturais dos componentes

As fórmulas estruturais dos componentes moleculares que formam o sistema estão representados pelos valores de  $v_{k,i}$  e  $v_i^{FH}$ . Sendo  $v_{k,i}$  o número de átomos (diferentes do átomo de hidrogênio) no grupo  $k$  da molécula  $i$ ;  $v_i^{FH}$ , o número de átomos da molécula  $i$ , exceto os átomos de hidrogênio. A somatória dos valores de  $v_{k,i}$  nos dá como resultado os valores de  $v_i^{FH}$  para cada componente. No caso da água ( $H_2O$ ) e em Alcanos, seus valores foram tomados como referência a seus coeficientes de atividade  $v_{H_2O} = 1,6$ ,  $v_{CH} = 0,8$ ,  $v_C = 0,5$  (TOCHIGI, 1990). A Tabela<sup>2</sup> 7 foi construída observando a estrutura molecular de cada componente, sendo que cada componente pode conter os diferentes grupos funcionais para ASOG. De acordo com Tochigui (1979), assume-se que o grupo  $CH_3$  é equivalente ao grupo  $CH_2$ . A Tabela 7 mostra os valores de  $v_{k,i}$  e  $v_i^{FH}$  para os 19 componentes encontrados na literatura.

**Tabela 7.** Valores de  $v_{k,i}$  e  $v_i^{FH}$  dos componentes usados no trabalho. Fonte: Autoria própria (2015).

N Componentes		$v_{k,i}$								$v_i^{FH}$
		Tiof	$CH_2$	ArCH	CyCH	OH	COO	Imid	$SO_4$	
1	hexano	0	6	0	0	0	0	0	0	6
2	heptano	0	7	0	0	0	0	0	0	7
3	octano	0	8	0	0	0	0	0	0	8
4	nonano	0	9	0	0	0	0	0	0	9
5	dodecano	0	12	0	0	0	0	0	0	12
6	hexadecano	0	16	0	0	0	0	0	0	16
7	benzeno	0	0	6	0	0	0	0	0	6
8	Etilbenzeno	0	2	6	0	0	0	0	0	8
9	tiofeno	5	0	0	0	0	0	0	0	5
10	tolueno	0	1	6	0	0	0	0	0	7
11	metil-ciclohexano	0	1	0	6	0	0	0	0	7
12	ciclohexano	0	0	0	6	0	0	0	0	6
13	etil acetato	0	3	0	0	0	3	0	0	6
14	2-propanol	0	2,8*	0	0	1	0	0	0	4
15	[MMIM][MSO4]	0	3	0	0	0	0	5	5	13
16	[EMIM][MSO4]	0	4	0	0	0	0	5	5	14
17	[BMIM][MSO4]	0	6	0	0	0	0	5	5	16
18	[EMIM][EtSO4]	0	5	0	0	0	0	5	5	15
19	[EMIM][OcSO4]	0	11	0	0	0	0	5	5	21

<sup>2</sup>Na tabela 7, o valor do  $v_{k,i}$  do 2-propanol de 2.8 foi tomado da referência do Tochigui & Kojima, 1990. Os valores para o Tiofeno de  $v_{k,i}$  e  $v_i^{FH}$  foram referenciadas nas publicações de Robles *et al.*, 2010.

### 3.2.3 Obtenção dos valores dos parâmetros de interação dos grupos A-SOG.

O presente trabalho apresenta uma metodologia de cálculo de coeficientes de atividade de equilíbrio líquido-líquido, usando exclusivamente o método de contribuição do grupo ASOG. A única informação disponível são os valores dos parâmetros  $m_{kl}$ ,  $n_{kl}$ ,  $m_{lk}$  e  $n_{lk}$ . Tais valores foram obtidos a partir da equação (41), que forma a base para a predição. Estes são os 4 parâmetros característicos dos grupos  $k$  e  $l$ . A Tabela<sup>3</sup>8 foi construída considerando os valores dos parâmetros de interação de grupo, onde alguns desses valores são tirados da revisão de novos parâmetros feita por TOCHIGI, *et al.* (1990), enquanto outros foram tomados da literatura dos trabalhos de Robles (ROBLES *et al.*, 2009, 2010 e 2015).

**Tabela 8.** Parâmetros de interação dos grupos ASOG ( $m_{kl}$ ,  $n_{kl}$ ,  $m_{lk}$  e  $n_{lk}$ ) usados neste trabalho.

Grupo	Grupo $l$	$m_{kl}$	$n_{kl}$	$m_{lk}$	$n_{lk}$
Thiop	CH <sub>2</sub>	0,0642 <sup>+</sup>	-0,767 <sup>+</sup>	-98,031 <sup>+</sup>	335,99 <sup>+</sup>
Thiop	Imid	-0,1322 <sup>+</sup>	3,3028 <sup>+</sup>	-2130,8 <sup>+</sup>	-8,77404 <sup>+</sup>
<b>Thiop</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>
CH <sub>2</sub>	ArCH	-0,7457 <sup>*</sup>	0,7297 <sup>*</sup>	146,0 <sup>*</sup>	-176,8 <sup>*</sup>
CH <sub>2</sub>	CyCH	0,153 <sup>*</sup>	-0,1842 <sup>*</sup>	2,1 <sup>*</sup>	0,3 <sup>*</sup>
CH <sub>2</sub>	OH	-41,2503 <sup>*</sup>	4,7125 <sup>*</sup>	7686,4 <sup>*</sup>	-3060,0 <sup>*</sup>
CH <sub>2</sub>	COO	-15,2623 <sup>*</sup>	-0,3699 <sup>*</sup>	515,0 <sup>*</sup>	162,6 <sup>*</sup>
CH <sub>2</sub>	Imid	-2,3117 <sup>+++</sup>	3,6123 <sup>+++</sup>	33,103 <sup>+++</sup>	-29,013 <sup>+++</sup>
<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>
ArCH	CyCH	-0,3288 <sup>*</sup>	0,5301 <sup>*</sup>	156,3 <sup>*</sup>	-251,0 <sup>*</sup>
ArCH	Imid	-0,95171 <sup>+++</sup>	3,4086 <sup>+++</sup>	-8,1351 <sup>+++</sup>	11,133 <sup>+++</sup>
<b>ArCH</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>
CyCH	Imid	-0,95502 <sup>+++</sup>	1,0133 <sup>+++</sup>	-196,36 <sup>+++</sup>	-1,2254 <sup>+++</sup>
<b>CyCH</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>
OH	COO	0,0583 <sup>*</sup>	-0,0296 <sup>*</sup>	-455,3 <sup>*</sup>	2,6 <sup>*</sup>
OH	Imid	-5,4567 <sup>+</sup>	2,1066 <sup>+</sup>	810,11 <sup>+</sup>	16,823 <sup>+</sup>
<b>OH</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>
COO	Imid	0,1201 <sup>++</sup>	-23,981 <sup>++</sup>	230,98 <sup>++</sup>	-196,77 <sup>++</sup>
<b>COO</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>
<b>Imid</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>	<b>**</b>

Parâmetros de interação do grupo foram estimados usando o código Fortran TML-LLE 2.0 (STRAGEVITCH & D'ÁVILA, 1997). O procedimento é baseado no método Simplex proposto por NELDER & MEAD (1965) e consiste na minimização de uma função obje-

<sup>3</sup>Tochigui & Kojima, 1990, <sup>+</sup> Robles *et al.* (2009).

<sup>++</sup> Robles *et al.* (2010).

<sup>+++</sup> Robles & Cisternas (2015).

**\*\*** Parâmetros novos, obtidos neste trabalho.

tivo baseada na composição, conforme o observado na equação 42 (SØRENSEN & MAGNUSSEN, 1979).

$$S = \sum_K^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left[ (x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc})^2 + (x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc})^2 \right] \quad (42)$$

Sendo D o número de conjuntos de dados, N e M são os números de componentes e linhas que unem cada conjunto de dados e os sobrescritos I e II referem-se às duas fases líquidas em equilíbrio, enquanto os sobrescritos “exp” e “calc” referem-se aos valores experimentais e calculados da composição na fase líquida. Com estes parâmetros, os cálculos de ELL podem ser feitos através do chamado *flash* líquido-líquido.

### 3.3 Avaliação da capacidade preditiva do modelo avaliado.

A avaliação da habilidade correlativa e do poder preditivo do modelo de contribuição de grupos de ASOG foi realizada utilizando o desvio médio quadrático (DMQ) na predição do coeficiente de atividade para os sistemas compilados.

As comparações entre os dados experimentais e calculados podem ser feitas através do desvio relativo do erro quadrático médio entre a composição experimental e a calculada dos componentes em ambas as fases. O desvio médio quadrático é dado por:

$$DMQ = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^M \sum_i^{N-1} (x_{exp}^I - x_{calc}^I)^2 + (x_{exp}^{II} - x_{calc}^{II})^2}{2MN}} \quad (43)$$

### 3.4 Programa computacional.

O programa computacional usado para fazer a predição do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários foi o “*Maximum Likelihood Principle Program*”, versão 2.0 para “*Multicomponent liquid-liquid Equilibrium Data-TML-LLE*” (Programa do Princípio de Máxima Verossemelhança, versão 2.0 para dados de multicomponentes de equilíbrio líquido-líquido), escrito em linguagem Fortran 77, desenvolvido por STRAGEVITCH & D’AVILA (1997) do Laboratório de propriedades Termodinâmicas, Faculdade de Engenharia Química.

O *software* foi feito para ser usado na estimativa de parâmetros de interação binários de modelos de energia livre de Gibbs, para simultaneamente (ou não) reduzir dados de equilíbrio líquido-líquido. O programa permite fazer uma determinação de dados experimentais de ELL de sistemas ternários e quaternários, em faixas de composição, para qualquer nú-

mero de componentes, com diferentes temperaturas. Além disso, permite também fazer uma predição de ELL por métodos de contribuição de grupo. Os sistemas estudados são de interesse na avaliação de combinações de solventes para a extração de hidrocarbonetos aromáticos (STRAGEVITCH & D'AVILA, 1997).

### 3.4.1 Entrada de dados

Para a entrada de dados no software TML-LLE foi criado um arquivo chamado *teste.in*, que tem um formato estabelecido. O chamado *teste.in*, tem que conter as seguintes informações:

- a) Nome do método a ser utilizado: o Programa TML-LLE 2,0 foi desenvolvido para ser usado para 4 métodos, NRTL, ASOG, UNIQUAC e UNIFAC. Assim, na Figura 4, nas linhas entre 6 a 15 do arquivo *teste.in* se observa o nome do método.
- b) Dados globais: nome dos componentes envolvidos, os quais serão enumerados. Neste trabalho, foram inseridos os 19 componentes envolvidos, como observado na Figura 4.
- c) Nome dos grupos ASOG, os quais já deverão ser delimitados previamente, tomando como base os trabalhos publicados por TOCHIGI, *et al.* (1979) e TOCHIGI, *et al.* (1990). A Figura 4 demonstra os nomes de grupos ASOG.
- d) A partir da linha 52, no *teste.in* determinam-se os valores das fórmulas estruturais  $\nu_{k,i}$  e  $\nu^{FH}$ , os quais se encontram na Tabela 6. O valor de  $\nu_{k,i}$ , é dado para cada grupo funcional ASOG. Os valores de  $\nu^{FH}$  são dados para cada componente da molécula e são apresentados na Tabela 6 e Figura 5.
- e) A partir da linha 72, enumeram-se os pares de grupos funcionais e seus valores dos parâmetros de coeficiente atividade. Os valores tomados se encontraram na Tabela 7, também são apresentados na Figura 6.
- f) Posteriormente, os dados de composição foram inseridos, em fração molar, de cada um dos componentes dos 35 sistemas tomados da literatura. Os dados de fração molar foram multiplicados por 100. Informam-se também o nome de autor, ano, revista, número de volume, número de páginas, na linha seguinte, o número que representa a componente e sua temperatura. A Figura 7 mostra o esquema de inserção de dados do sistema 1.

**Figura 4.** *testein.txt* com os 19 componentes envolvidos.

```

Arquivo  Editar  Localizar  Visualizar  Formatar  Linguagem  Configurações  Macro  Execução
change.log x  testein.S04corregido10gcorregidodalia.txt x

1  Ionic-tudo.LLA - metodo ASOG.
2  =====
3  -----
4  Quick reference for models:
5
6  +-----+
7  |      Models      |
8  +-----+
9  |   [ModLiq]   |
10 +-----+
11 | 1 = UNIFAC   |
12 | 2 = ASOG     |
13 | 3 = UNIQUAC  |
14 | 4 = NRTL     |
15 +-----+
16 -----
17 Primeira linha para ser lida:
18 [ModLiq] [nct] [nds] [Step]
19 #
20 2 19 37 0.02
21 1 1.0D-06 1.0D-15 100000
22 0 1.0D-06 1.0D-15 1000
23 0 1.0 0.25 1.5 15000.0 1.0D-03 1.0D+03 100000
24 1 'hexane'
25 2 'heptane'
26 3 'octane'
27 4 'nonane'
28 5 'dodecane'
29 6 'hexadecane'
30 7 'benzene'
31 8 'Ethylbenzene'
32 9 'thiophene'
33 10 'toluene'
34 11 'methylcyclohexane'
35 12 'cyclohexane'
36 13 'ethyl acetate'
37 14 '2-propanol'
38 15 '[MMIM] [MSO4]'
39 16 '[EMIM] [MSO4]'
40 17 '[BMIM] [MSO4]'
41 18 '[EMIM] [EtSO4]'
42 19 '[EMIM] [OcSO4]'

```

**Figura 5.** *testein.txt* com os 8 grupos funcionais e os valores estruturais dos 19 componentes.

	Thiop	CH2	ArCH	CyCH	OH	COO	Imid	SO4
1	Thiop							
2	CH2							
3	ArCH							
4	CyCH							
5	OH							
6	COO							
7	Imid							
8	SO4							
6.00	0.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.00	0.00	7.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9.00	0.00	9.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12.00	0.00	12.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.00	0.00	16.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6.00	0.00	0.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8.00	0.00	2.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5.00	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.00	0.00	1.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.00	0.00	1.00	0.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6.00	0.00	0.00	0.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6.00	0.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	0.00
4.00	0.00	2.80	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
13.00	0.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00
14.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00
16.00	0.00	6.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00
15.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00
21.00	0.00	11.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00
20								

**Figura 6.** *testein.txt*, valores dos pares dos grupos funcionais e valores dos parâmetros de interação de entrada.

	pair	group 1	group 2	param 1	param 2	param 3
1	1	2	0	0.0642	-0.767	-98.031
2	1	7	0	-0.1322	3.3028	-2130.8
3	1	8	1	4.7811	2.6553	-0.11692
4	2	3	0	-0.7457	0.7297	146.0
5	2	4	0	0.153	-0.1842	2.1
6	2	5	0	-41.2503	4.7125	7686.4
7	2	6	0	-15.2623	-0.3699	515.0
8	2	7	0	-2.3117	3.6123	33.103
9	2	8	1	-0.69325	-6.2796	0.37421
10	3	4	0	-0.3288	0.5301	156.3
11	3	7	0	-0.95171	3.4086	-8.1351
12	3	8	1	-0.018629	4.2817	-0.17100
13	4	7	0	-0.95502	1.0133	-196.36
14	4	8	1	0.6196	-0.4535	-210.1
15	5	6	0	0.0583	-0.0296	-455.3
16	5	7	0	-5.4567	2.1066	810.11
17	5	8	1	2.1225	2.5205	16.774
18	6	7	0	0.1201	-23.981	230.98
19	6	8	1	1.2885	0.15920	4.5670
20	7	8	1	5.5671	5.3659	-2.5300

**Figura 7.** *testein.txt*. Dados experimentais de cada sistema ternário trabalhado.

```

93 Sistema 1. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A. (2008) Fluid Phase Equilib. 270, 97-102.
94 {[EMIM][EtSO4] (1) + thiophene (2) + hexane(3)}
95 3
96 18 9 1
97 10 1 0.1 0.0003
98 25.05 99.30 0.00 0.70 0.00 0.00 100.00
99 25.05 86.00 13.10 0.90 0.00 8.20 91.80
100 25.05 73.30 25.70 1.00 0.00 18.80 81.20
101 25.05 64.90 34.30 0.80 1.00 38.10 60.90
102 25.05 48.80 50.30 0.90 1.40 64.10 34.50
103 25.05 46.50 52.40 1.10 0.50 73.20 26.30
104 25.05 44.80 54.30 0.90 0.50 80.70 18.80
105 25.05 35.20 64.10 0.70 0.40 90.10 9.50
106 25.05 29.30 70.30 0.40 0.00 95.30 4.70
107 25.05 28.80 71.20 0.00 0.00 100.00 0.00
108 Sistema 2. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A. (2008) Fluid Phase Equilib. 270, 97-102.
109 {[EMIM][EtSO4] (1) + thiophene (2) + heptane(3)}
110 3
111 18 9 2
112 9 1 0.1 0.0003
113 25.050 100.000 0.000 0.000 0.000 0.000 100.000
114 25.050 84.500 15.500 0.000 0.600 9.200 90.200
115 25.050 67.200 31.900 0.900 0.600 31.100 68.300
116 25.050 56.700 42.200 1.100 0.100 49.400 50.500
117 25.050 48.400 51.100 0.500 0.000 62.800 37.200
118 25.050 42.200 56.600 1.200 0.000 87.000 13.000
119 25.050 36.900 62.300 0.800 0.000 93.700 6.300
120 25.050 33.700 66.300 0.000 0.000 96.700 3.300
121 25.050 28.800 71.200 0.000 0.000 100.000 0.000

```

### 3.5. Teste de qualidade dos dados experimentais

Para verificar a qualidade dos dados obtidos, a qual indica se as concentrações dadas em fração molar das fases em equilíbrio obedecem aos balanços de composição de cada linha de amarração, os testes de Hand (1930) e Othmer-Tobias (1942) foram aplicados aos dados experimentais dos 35 sistemas de ELL. As constantes para cada teste (Hand – Equação 43; Othmer-Tobias – Equação 44) estão apresentadas na Tabela 8, juntamente com o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

$$\log\left(\frac{x_B^A}{x_A^A}\right) = k_H \log\left(\frac{x_B^C}{x_C^C}\right) + \text{const}_H \quad (43)$$

$$\log\left(\frac{1-x_A^A}{x_A^A}\right) = k_{OT} \log\left(\frac{1-x_C^C}{x_C^C}\right) + \text{const}_{OT} \quad (44)$$

O teste de Hand foi executado através da correlação  $\log\left(\frac{x_B^A}{x_A^A}\right)$  versus  $\log(x_B^C/x_C^C)$  e para o teste de Othmer e Tobias, plotou-se em um gráfico  $\log(1 - x_A^A/x_A^A)$  versus  $\log(1 - x_C^C/x_C^C)$ , em que  $x_B^A$ ,  $x_A^A$ ,  $x_B^C$ ,  $x_C^C$  são frações molares dos componentes Be A na fase rica em A e frações molares dos componentes B e C na fase rica em C. Pela aplicação da regressão de mínimos quadrados, obtiveram-se as cons-



tantes, onde o coeficiente de correlação é  $R^2$ .

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos para as correlações dos dados experimentais dos 35 sistemas do equilíbrio líquido-líquido. Os sistemas usados são ternários, incluindo líquidos iônicos com cátion(1-alkil-N-imidazólio) e o ânion (R-sulfato), e são preditos usando o método ASOG para determinar o coeficiente de atividade. Parte destes dados foram usados para a determinação dos parâmetros de interação de grupo do método ASOG, enquanto outra parte foi utilizada posteriormente para testar as predições.

A qualidade dos dados experimentais foi avaliada com a equação de HAND (1930) e OTHMER-TOBIAS (1942). Neste trabalho, existem dificuldades experimentais, relacionadas à determinação dos dados de ELLno que diz respeito ao tempo e custo. Em comparação com as determinações experimentais, usando os métodos de contribuição de grupo, observa-se que tanto o tempo quanto o custo são menores.

As determinações dos valores de coeficientes de atividade, usando o método ASOG, apresentaram dificuldades associadas às determinações dos valores iniciais dos parâmetros de coeficiente de atividade que o método vai calcular. Esses valores foram obtidos tomando em conta o símbolo positivo o negativo, seguido pela equação (36), iniciando com valores de 0,5; 1,5.

Os novos parâmetros foram determinados usando o método Simplex modificado, reduzindo ao mínimo a função objetivo baseada na composição dos componentes do sistema.

Os resultados obtidos com o método ASOG foram correlacionados com os modelos NRTL, UNIFAC, UNIQUAC, permitindo a avaliação do modelo de melhor capacidade preditiva dos dados experimentais.

##### 4.1 Análise da qualidade dos dados experimentais segundo o teste de Hand e o teste de Othmer-Tobías.

Para a análise da qualidade dos dados experimentais foi realizado o teste de Hand e o teste de Othmer-Tobías. Os valores obtidos da solução das equações 43 e 44 podem ser observados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Valores constantes de Hand e Othmer-Tobías e os coeficientes de determinação obtidos para os dados experimentais das frações molares dos 35 sistemas estudados.

<i>Sistema</i>	<i>Teste de Hand</i>			<i>Teste de Othmer-Tobías</i>		
	$K_H$	$const_H$	$R^2$	$K_H$	$const_H$	$R^2$
1	22,162	0,3655	0,9648	22,171	0,354	0,9649
2	23,364	0,5079	0,9321	23,037	0,4968	0,9241
3	19,407	12,412	0,8106	19,407	12,412	0,8106
4	20,401	13,352	0,9192	20,401	13,352	0,9192
5	-13,825	-0,5918	0,966	-14,464	-0,6045	0,9707
6	-1,387	-0,607	0,9685	-14,203	-0,6141	0,9712
7	-13,611	-10,138	0,9805	-14,551	-10,627	0,9855
8	-1,807	-19,677	0,9608	-18,834	-20,418	0,9658
9	-19,236	-2,062	0,9634	-23,914	-24,143	0,9872
10	-17,981	-13,184	0,9499	-23,862	-15,661	0,9709
11	-15,658	-11,878	0,9553	-19,771	-13,862	0,9745
12	-13,135	-0,4872	0,9828	-17,841	-0,6523	0,9853
13	-13,821	-0,5338	0,9833	-15,892	-0,5822	0,993
14	-1,851	-19,647	0,9254	-30,433	-28,159	0,961
15	-1,87	-19,877	0,9312	-26,094	-25,373	0,9592
16	-16,203	-11,445	0,9676	-18,696	-12,558	0,978
17	-18,259	-19,432	0,923	-25,335	-24,861	0,9544
18	-17,709	-2,455	0,9419	33,971	10,978	0,9332
19	-15,082	-17,232	0,9519	-16,279	-18,354	0,9602
20	-15,258	-1,509	0,9654	-16,667	-16,161	0,9744
21	-0,6245	0,6585	0,9374	-0,7439	0,9282	0,8172
22	-1,227	-0,4319	0,9905	-13,106	-0,4646	0,9937
23	-12,515	-0,5444	0,9896	-13,607	-0,5923	0,9931
24	-12,379	-0,6334	0,9922	-1,376	-0,7032	0,9963
25	-13,414	-0,6715	0,9774	-14,363	-0,7054	0,9834
26	-14,489	-0,8366	0,9623	-14,878	-0,8486	0,9646
27	-13,202	-0,695	0,984	-14,653	-0,8284	0,968
28	-10,994	-0,2587	0,9985	-12,024	-0,2915	0,9996
29	-12,357	-0,3425	0,9961	-13,917	-0,3905	0,9986
30	-13,507	-0,4054	0,9912	-152,285	-0,4514	0,9953
31	-16,433	-15,183	0,9417	-23,888	-20,143	0,972
32	-17,381	-15,862	0,9404	-21,172	-18,294	0,9596
33	-16,321	-20,386	0,9279	-3,086	-33,438	0,9682
34	-24,533	-29,719	0,8728	-40,405	-42,945	0,8684
35	-21,538	-50,001	0,9543	-28,759	-63,404	0,8515
	$R^2$ MÉDIA		0,9543	$R^2$ MÉDIA		0,9564

Com o objetivo de verificar a qualidade dos dados experimentais recompilados da literatura, a qual indica se as concentrações das frações molares obedecem aos balanços da composição de cada linha de amarração, foram aplicados os testes de Hand e Othmer-Tobías aos dados de fração molar dos 35 sistemas ternários de ELL. As constantes para cada teste (Hand – Equação 47; Othmer-Tobias – Equação 48), juntamente com o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) são apresentadas na Tabela 9.

Dos resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) estão entre 0,81 e 0,98, com um valor médio para Hand de 0,9543 e um valor médio para Othmer-Tobías de 0,9564. Assim, a linearidade destas correlações indica o grau de consistência dos dados. Dos valores apresentados pelos 35 sistemas, observa-se que em 34 sistemas houve uma boa correlação dos dados e no sistema 21, o valor de  $R^2$  de Othmer-Tobias de 0,81 demonstrou que não houve uma boa correlação.

Observa-se na Tabela 9 que, em todos os casos, a correlação de Hand obteve valores similares do coeficiente de correlação quando comparados com a correlação de Othmer-Tobias. Estes valores podem ser aceitáveis. A linearidade destas correlações indica o grau de consistência dos dados experimentais, apontando boa qualidade destes.

#### 4.2 Análises dos dados de saída

Fez-se uma predição do modelo de contribuição de grupo ASOG para o coeficiente de atividade. Os novos parâmetros de interação de grupo foram determinados usando o método Simplex Modificado Função Objetivo de Atividades. A função foi minimizada em 2.105 interações. Função objetivo: 579,72.

O erro foi de  $0,94862 \times 10^{-06}$ , reduzindo ao mínimo a função objetivo baseada na composição dos componentes dos 35 sistemas analisados. Tais sistemas ternários contêm os líquidos iônicos com cátion imidazólio e ânion  $[SO_4]$ , contendo 19 componentes moleculares, dos quais 10 são solutos (hexano, heptano, octano, nonano, dodecano, hexadecano, etilacetato, metilcicloxano, ciclohexano, 2-propanol), 04 foram solventes (benzeno, etilbenzeno, tiofeno, tolueno) e 5 líquidos iônicos ([MMIM][MSO<sub>4</sub>](1-metil 3 metilimidazólio metil sulfato), [EMIM][MSO<sub>4</sub>](1-etil-3 imidazólio metil sulfato), [BMIM][MSO<sub>4</sub>](1-butil, 3-metil imidazólio metil sulfato), [EMIM][EtSO<sub>4</sub>](1 etil, 3 metil imidazólio, etil sulfato), [EMIM][OcSO<sub>4</sub>](1 etil, 3 metil imidazólio, octil sulfato)).

#### 4.2.1 Análises dos parâmetros de coeficiente de atividade novos obtidos.

Para o cálculo ou discussão dos 35 sistemas que contêm a catión 1- alquil-3-metilimidazólio, propõe-se um novo grupo, o ânion sulfato ( $\text{SO}_4$ ).

Os parâmetros ajustados ao modelo ASOG, usando o programa TML-LLE 2.0, estão apresentados na Tabela<sup>4</sup> 10.

**Tabela 10.** Parâmetros estimados para os pares de grupos, estimados pelo método ASOG.

Grupo	Grupo <i>l</i>	<i>mk/l</i>	<i>ml/k</i>	<i>nk/l</i>	<i>nl/k</i>
Thiop	CH <sub>2</sub>	0,0642	-0,767	-98,031	335,99
Thiop	Imid	-0,1322	3,3028	-2130,8	-8,77404
<b>Thiop</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>2,8534*</b>	<b>-1,9796*</b>	<b>-0,30529*</b>	<b>1,9687*</b>
CH <sub>2</sub>	ArCH	-0,7457 <sup>+</sup>	0,7297	146,0	-176,8
CH <sub>2</sub>	CyCH	0,153	-0,1842	2,1	0,3
CH <sub>2</sub>	OH	-41,2503	4,7125	7686,4	-3060,0
CH <sub>2</sub>	COO	-15,2623	-0,3699	515,0	162,6
CH <sub>2</sub>	Imid	-2,3117	3,6123	33,103	-29,013
<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>0,86024*</b>	<b>-11,834*</b>	<b>1,8004*</b>	<b>-0,35208*</b>
ArCH	CyCH	-0,3288	0,5301	156,3	-251,0
ArCH	Imid	-0,95171	3,4086	-8,1351	11,133
<b>ArCH</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>-0,03560*</b>	<b>4,0243*</b>	<b>-0,99540*</b>	<b>0,33751*</b>
CyCH	Imid	-0,95502	1,0133	-196,36	-1,2254
<b>CyCH</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>0,61960*</b>	<b>-0,45350*</b>	<b>-210,10*</b>	<b>83,600*</b>
OH	COO	0,0583	-0,0296	-455,3	2,6
OH	Imid	-5,4567	2,1066	810,11	16,823
<b>OH</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>-5,9357*</b>	<b>6,9923*</b>	<b>111,53*</b>	<b>-1,5577*</b>
COO	Imid	0,1201	-23,981	230,98	-196,77
<b>COO</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>0,93853*</b>	<b>-0,33615*</b>	<b>14,079*</b>	<b>12,273*</b>
<b>Imid</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>4,6382*</b>	<b>5,6088*</b>	<b>6,6627*</b>	<b>-0,23024*</b>

Quanto ao ajuste e otimização de parâmetros de coeficiente de atividade, devem-se ressaltar as dificuldades para se obter um ajuste não-linear de parâmetros, aos quais os dados estiveram sujeitos. Este ajuste está sujeito à presença de pontos ótimos que podem mascarar o ótimo global.

<sup>4</sup> Os valores dos novos parâmetros ajustados foram marcados de cor vermelha. Os grupos como Thiop (Tiofeno), Imid (imidazólio) já foram propostos em trabalhos anteriores como: de Pedro A. Robles (2009), Robles (2010) e Robles (2015). Os outros grupos CH<sub>2</sub>, ArCH, CyCH, OH, COO, já foram desenvolvidos com Tochigi e Kojima, 1990. O grupo SO<sub>4</sub> foi proposto pela primeira vez no trabalho.

Para utilização do *software*, é muito importante que durante o desenvolvimento do trabalho se tenha uma organização eficiente dos dados, ou seja, divisão dos grupos funcionais, pois há um número ótimo de dados de equilíbrio e de parâmetros de interação a serem modelados num mesmo banco de dados.

Tendo em conta as observações, diversas tentativas de divisão foram feitas, como de grupo ( $\text{SO}_3$ ) e grupo (O), porém o *software* não reconhecia essa divisão de grupos, demonstrando que a divisão de grupos funcionais também influencia consideravelmente no sucesso de modelagem.

Os compostos foram modelados com base nos grupos funcionais e os parâmetros de interação definidos por TOCHIGI *et al.*, (1990) e ROBLES (2009, 2010, 2015). Por significar menor número de parâmetros, esta divisão de parâmetros e grupos funcionais resultou um bom ajuste dos dados.

O *software* desenvolvido por STRAGEVITCH & ÁVILA (1997) gera um modelo genérico de otimização não linear, baseado no algoritmo de NELDER e MEAD (1965), sendo o ajuste da otimização realizado em três etapas.

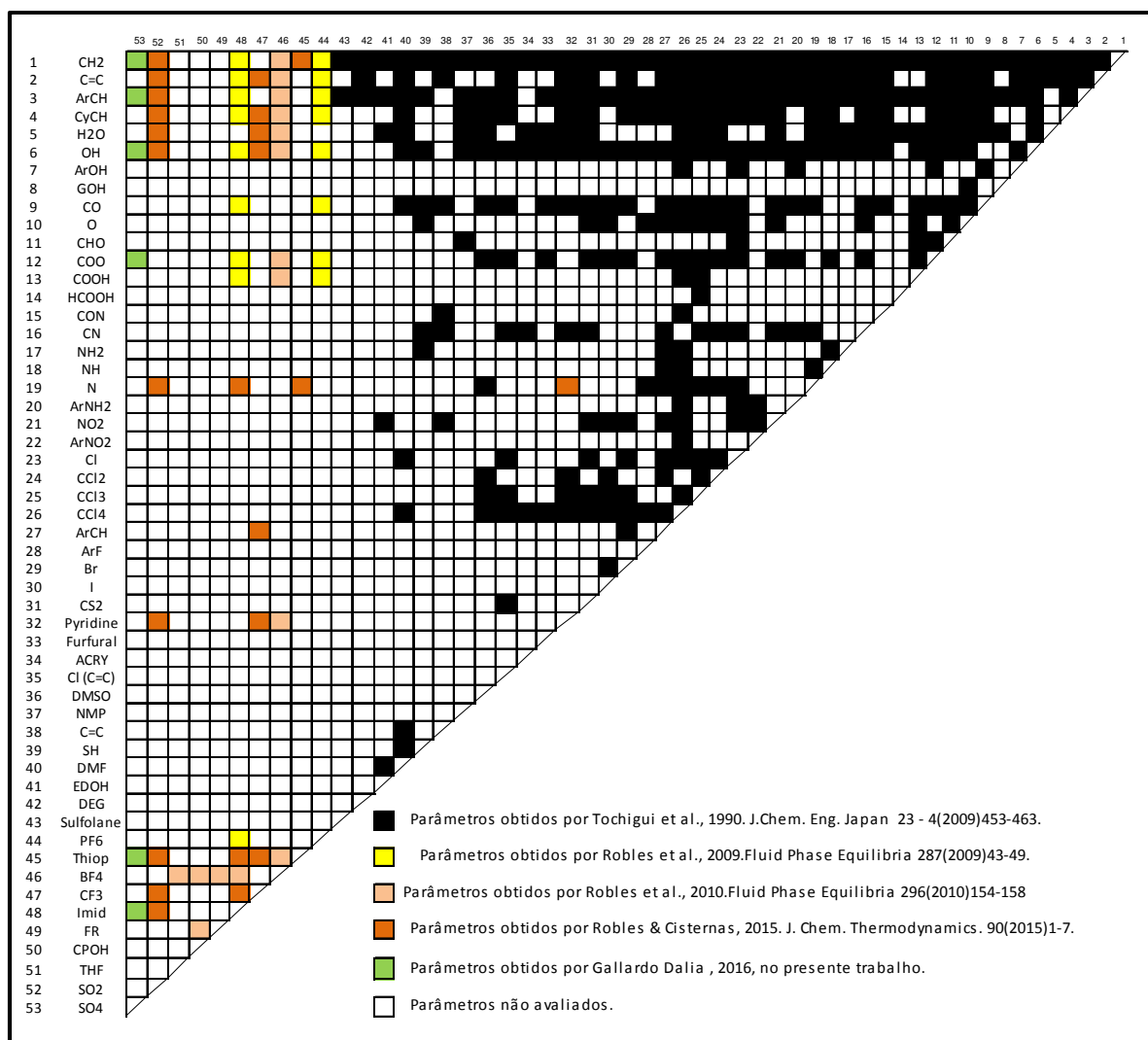
A primeira etapa é considerada preliminar e pouco eficiente na estimativa inicial dos parâmetros. Como no início não se tem valores para os parâmetros do novo grupo  $\text{SO}_4$ , para a inicialização do ajuste, tomam-se valores de -1,5 e 1,5. Deste modo, foram necessárias várias tentativas até que se consiga os valores iniciais dos parâmetros a serem ajustados, pois o *software* não consegue ajustar os valores iniciais que se encontram fora da área de convergência. Estes valores iniciais vão mudando com cada corrida de iniciação e os valores dos parâmetros de interação resultantes foram sendo usados na seguinte corrida até que a função objetivo fosse minimizada.

Na segunda etapa, buscou-se minimizar os coeficientes de atividades dos componentes nas fases, baseado na composição e nos parâmetros estimados pelo modelo ASOG. Os valores dos coeficientes de atividade calculados foram comparados e os parâmetros reajustados até que a diferença entre os valores para um mesmo componente fossem menor do que o erro. Nessa etapa poucas iterações são suficientes.

Na terceira etapa, buscou-se minimizar a função objetivo entre as composições experimentais e as calculadas após o ajuste dos parâmetros. É uma etapa consideravelmente mais exigente em termos computacionais, pois utiliza-se os parâmetros gerados na segunda etapa, porém envolve todos os desvios experimentais no cálculo das composições de equilíbrio, o que categoriza o princípio da máxima verossimilhança. O *software* vai ajustando os valores, até que sua função seja minimizada. Finalizando seu ajuste, a função foi minimizada

em 2.105 interações. Função Objetivo: 579,72. Usou-se o método Simplex Modificado Função Objetivo de Atividades.

Na Figura 8, é possível observar que os parâmetros obtidos por Tochigui *et al.*, (1990), sendo sinalizados com caixa preta, são 43, sendo 12 grupos novos, desde a coluna 32 até 43, comparado com as publicações anteriores (TOCHIGUI & KOJIMA, 1979). Estes 12 novos grupos são: Pyridine, furfural, ACRY, Cl(C=C), DMSO, NMP, C $\equiv$ C, SH, DMF, etanol, DEG, sulfolano, estendendo o número de grupos de interação dos 31 avaliados previamente. Os trabalhos feitos por Robles entre os anos 2009 a 2015, incorporaram 9 novos grupos ASOG, Imid, PF<sub>6</sub>(ROBLES *et al.*, 2009), BF<sub>4</sub>, Thiop, FR, CPOH, THF (ROBLES *et al.*, 2010) e CF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>(ROBLES & CISTERNAS, 2015). A importância do presente trabalho é incorporar o novo grupo SO<sub>4</sub> e os novos valores dos pares de parâmetros COO/SO<sub>4</sub>, Imid/SO<sub>4</sub>,



Thiop/SO<sub>4</sub>, OH/SO<sub>4</sub>, ArCH/SO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub>, que estão sinalizados com cor verde.

**Figura 8.** Parâmetros de interação de grupos ASOG obtidos.

#### 4.2.2 Análises do desvio meio quadráticos dos sistemas.

A Tabela 11, apresenta o desvio médio quadrático (DMQ) global entre dados experimentais e calculados. As referências dos dados da literatura se encontram na Tabela 4.

**Tabela 11.** Análise do Desvio Médio Quadrático (DMQ) dos 35 sistemas.

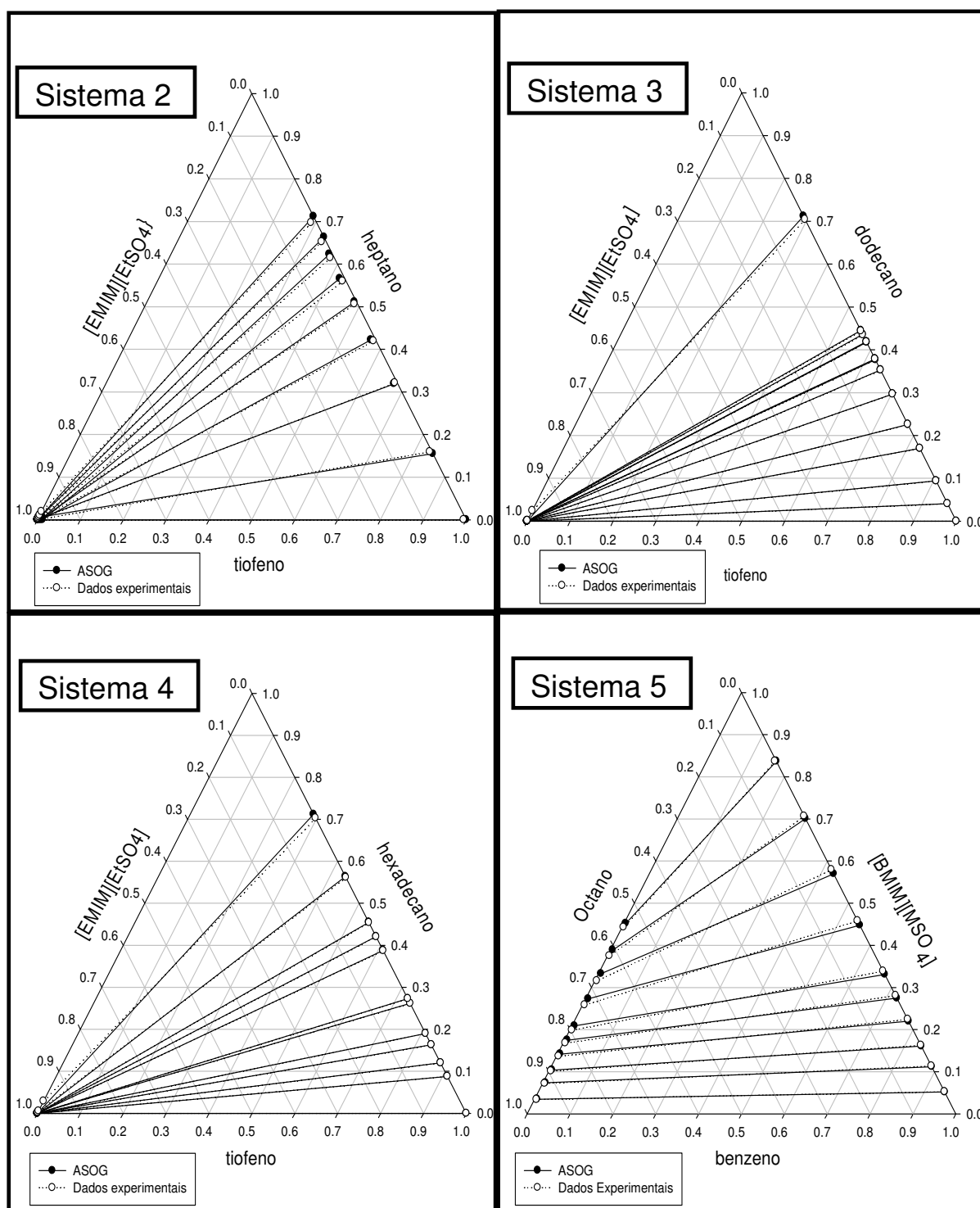
N	Sistemas	Ref	T (K)	ND	DMQ(%)
1	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (1) + tiofeno(2) + hexano(3)}	1	298,2	10	1,0364
2	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (1) + tiofeno (2) + heptano(3)}	1	298,2	9	0,7755
3	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (1) + tiofeno (2) + dodecano(3)}	1	298,2	14	0,4005
4	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (1) + tiofeno(2) + hexadecano(3)}	1	298,2	12	0,5181
5	{octano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	2	298,2	10	0,6878
6	{nonano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	2	298,2	10	0,5074
7	{nonano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	2	298,2	9	1,4138
8	{heptano (1) + tolueno (2) + [EMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	3	298,2	9	1,8513
9	{ciclohexano (1) + tolueno (2) + [EMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	3	298,2	8	2,1281
10	{ciclohexano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	4	298,15	9	2,2187
11	{metilciclohexano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	4	298,2	10	1,9671
12	{ciclohexano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	5	298,2	6	11,9940
13	{metilciclohexano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	5	298,2	6	10,2650
14	{ciclohexano(1) + etilbenzeno(2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	5	298,2	9	3,6236
15	{metilciclohexano (1) + etilbenzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	5	298,2	9	3,5188
16	{hexano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	6	298,15	11	7,5998
17	{hexano (1) + etilbenzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	6	298,15	12	3,3973
18	{heptano (1) + tolueno (2) + [MMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	9	313,2	12	1,4929
19	{heptano (1) + tolueno (2) + [E-	9	313,2	12	3,0879

	MIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}				
20	{heptano (1) + tolueno (2) + [E-MIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	9	313,2	12	5,4353
21	{etil acetato (1) + 2-propanol (2) + [MMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	13	298,15	11	4,7594
22	{hexano (1) + benzeno (2) + [E-MIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	7	298,2	8	2,2827
23	{hexano (1) + benzeno (2) + [E-MIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	7	313,2	8	1,1656
24	{hexano (1) + benzeno (2) + [E-MIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	7	328,2	8	0,1708
25	{heptano (1) + benzeno (2) + [E-MIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	10	298,2	8	1,3034
26	{Octano (1) + benzeno (2) + [E-MIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	10	298,2	9	1,1485
27	{nonano (1) + benzeno (2) + [E-MIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	10	298,2	9	1,1071
28	{hexano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	8	298,2	8	0,8582
29	{hexano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	8	313,2	8	0,8036
30	{hexano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	8	328,2	8	1,1014
31	{ciclohexano (1) + tolueno (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	11	298,2	10	2,1758
32	{metil ciclohexano (1) + tolueno (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	11	298,2	10	2,4096
33	{ciclohexano (1) + etilbenzeno (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	11	298,2	10	2,1394
34	{metil ciclohexano (1) + etilbenzeno (2) [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	12	298,2	9	2,5756
35	{heptano (1) + ciclohexano(2) + [E-MIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	3	298,15	7	0,1286
<b>Global 330</b>					<b>2,1773</b>

Os resultados encontrados na Tabela 11 mostraram o desvio médio quadrático dos 35 sistemas e 330 linhas de amarração. O desvio meio quadrático (DMQ) global foi de 2,17 %. Ainda nesta tabela, é possível observar que na maioria dos sistemas apresentam valores de desvio baixo de 11%. Dos 35 sistemas, 9 tem desvio menor que 1%, o que representa 25,71% do total. Conclui-se que os DMQ dos 35 sistemas mostram que o método ASOG tem uma boa predição dos dados experimentais do ELL.



#### 4.2.2.1 Análises dos desvios médios quadráticos dos sistemas com desvios baixos.



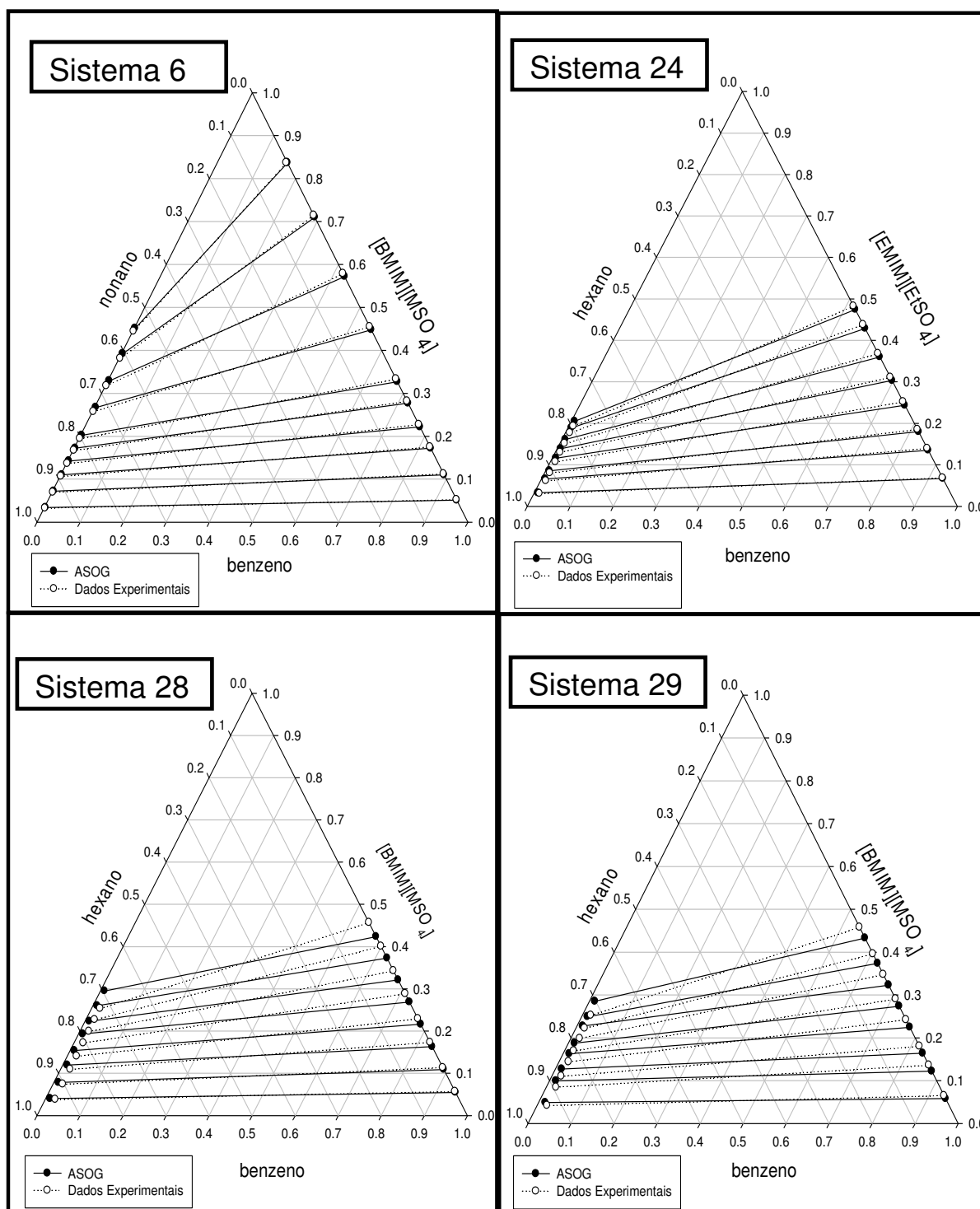
**Figura 9.** Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas<sup>5</sup> 2, 3, 4 e 5.

<sup>5</sup>Sistema 2.  $\{[EMIM][EtSO_4](1) + \text{tiofeno}(2) + \text{heptano}(3)\}$  a  $T = 298.15$  K.

Sistema 3.  $\{[EMIM][EtSO_4](1) + \text{tiofeno}(2) + \text{dodecano}(3)\}$  a  $T = 298.15$  K.

Sistema 4.  $\{[EMIM][EtSO_4](1) + \text{tiofeno}(2) + \text{hexadecano}(3)\}$  a  $T = 298.20$  K.

Sistema 5.  $\{\text{Octano}(1) + \text{benzeno}(2) + [BMIM][MSO_4](3)\}$  a  $T = 298.20$  K.



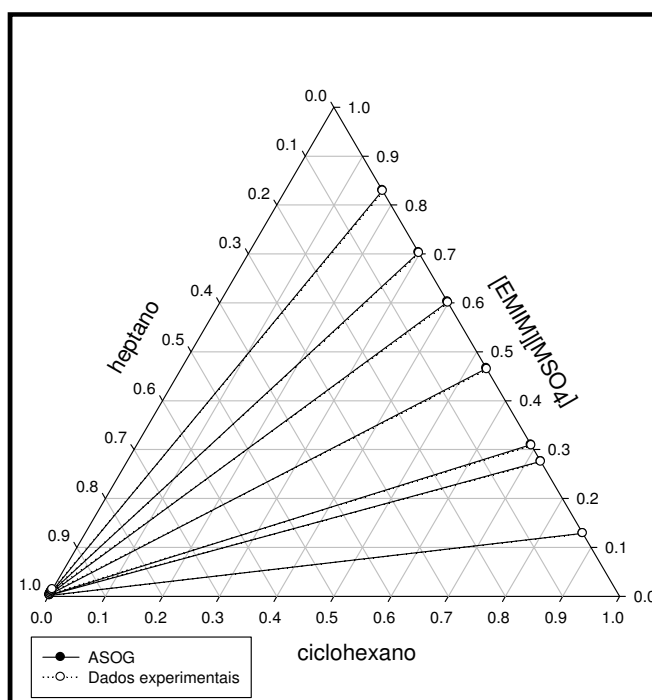
**Figura 10:**Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas<sup>6</sup> 6, 24, 28 e 29.

<sup>6</sup>Sistema 6. {nonano (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>](3)}.

Sistema 24. {hexano (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)} a T = 328,20 K .

Sistema 28 {hexano(1) + benzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)} a T = 298,20 K .

Sistema 29 {hexano(1) + benzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)} a T = 313,20 K.



**Figura 11:**Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistema<sup>7</sup> 34.

**Tabela 12.** Análises de resultados dos 9 sistemas com desvio quadrático médio (DMQ) menor que 1 %.

N	Sistemas	Ref	T (K)	ND	rms(%)	Hand	Othmer - Tobías
2	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (1) + tiofeno (2) + heptano(3)}	1	298,2	9	0,7755	0,9321	0,9241
3	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (1) + tiofeno (2) + dodecano(3)}	1	298,2	14	0,4005	0,8106	0,8106
4	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (1) + tiofeno (2) + hexadecano(3)}	1	298,2	12	0,5181	0,9192	0,9192
5	{Octano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	2	298,2	10	0,6878	0,966	0,9707
6	{nonano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	2	298,2	10	0,5074	0,9685	0,9712
24	{hexano (1) + benzeno (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	7	328,2	8	0,1708	0,9922	0,9963
28	{hexano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	8	298,2	8	0,8582	0,9985	0,9996
29	{hexano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	8	313,2	8	0,8036	0,9961	0,9986
35	{heptano (1) + ciclohexano (2) + [EMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	3	298,15	7	0,1286	0,9543	0,8515

<sup>7</sup>Sistema 34{ heptano(1) + ciclohexano (2) + [EMIM][MSO<sub>4</sub>](3)} a T = 298,15 K

A Tabela 12 mostra que o método ASOG representou bem os dados de ELL experimentais. Os DMQ dos 9 sistemas (2,3,4,5,6,24,28, 29 e 35) observados foram menores que 1%.

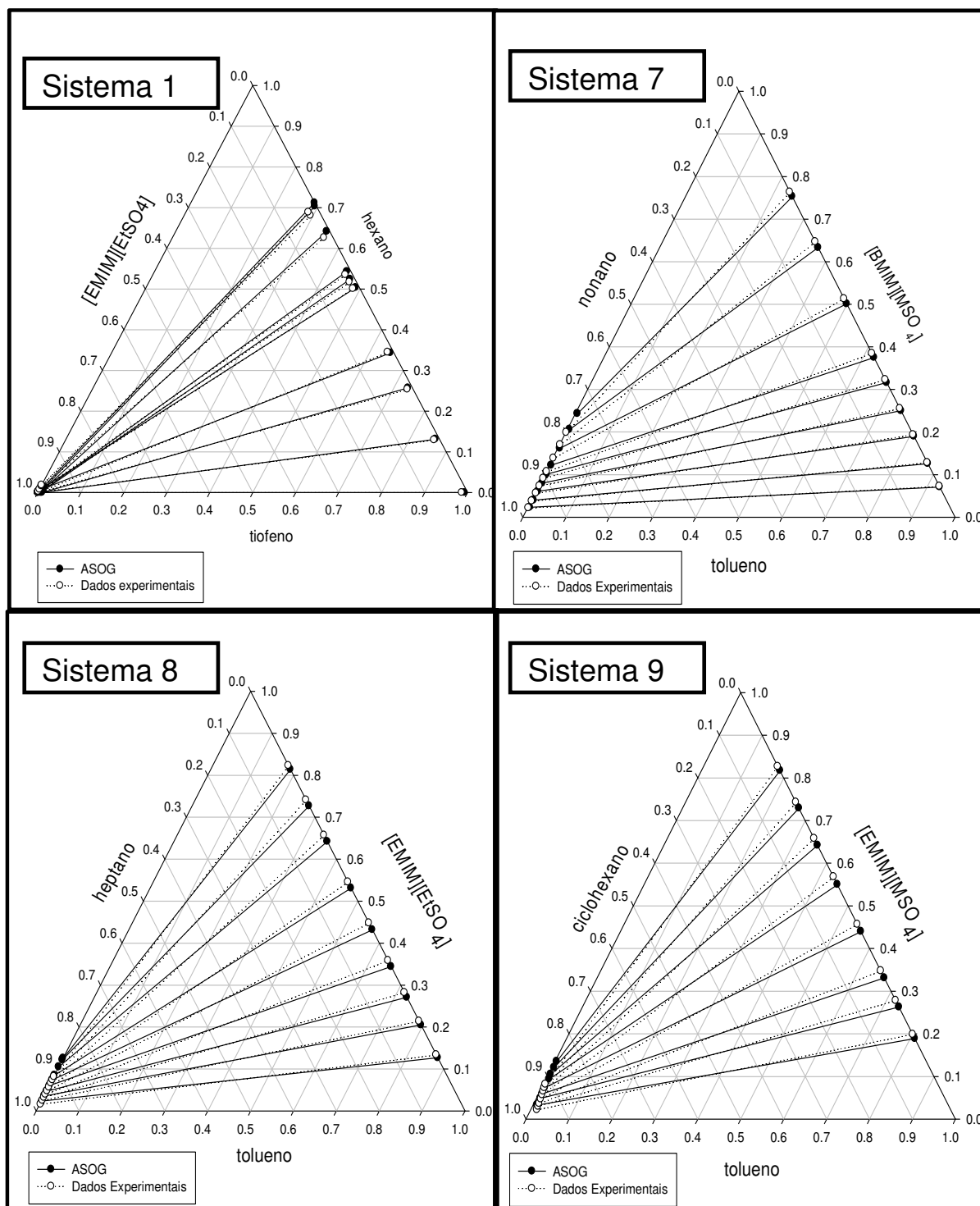
Os testes de Hand e Othmer-Tobias dos 9 sistemas, mostram que os dados experimentais apresentam boa qualidade, porém somente no sistema 3, seu coeficiente de correlação  $R^2$  foi de 0,8106 %, mas nos outros sistemas os valores foram maiores a 0,85%.

Os resultados do desvio médio quadrático (DMQ) entre os dados experimentais e os calculados que foram menores que 1%, mostram que o método ASOG representou bem os dados de ELL experimentais. Pode-se dizer que o método ASOG é bom para este tipo de componentes dos sistemas.

#### **4.2.2.2 Análises dos desvios meio quadráticos dos sistemas com desvios médios.**

Nas Figuras 10, 11, 12, 13, 14 e 15, são 23 sistemas que mostram as linhas de amarração calculadas, as quais estão representadas pela linha contínua com bola preta. Pode-se observar que os dados experimentais e calculados apresentam boa concordância e que o método ASOG conseguiu representar satisfatoriamente o ELL dos sistemas estudados.

Para todos os sistemas foram encontrados desvios médios quadráticos (DMQ) menores que 6%.



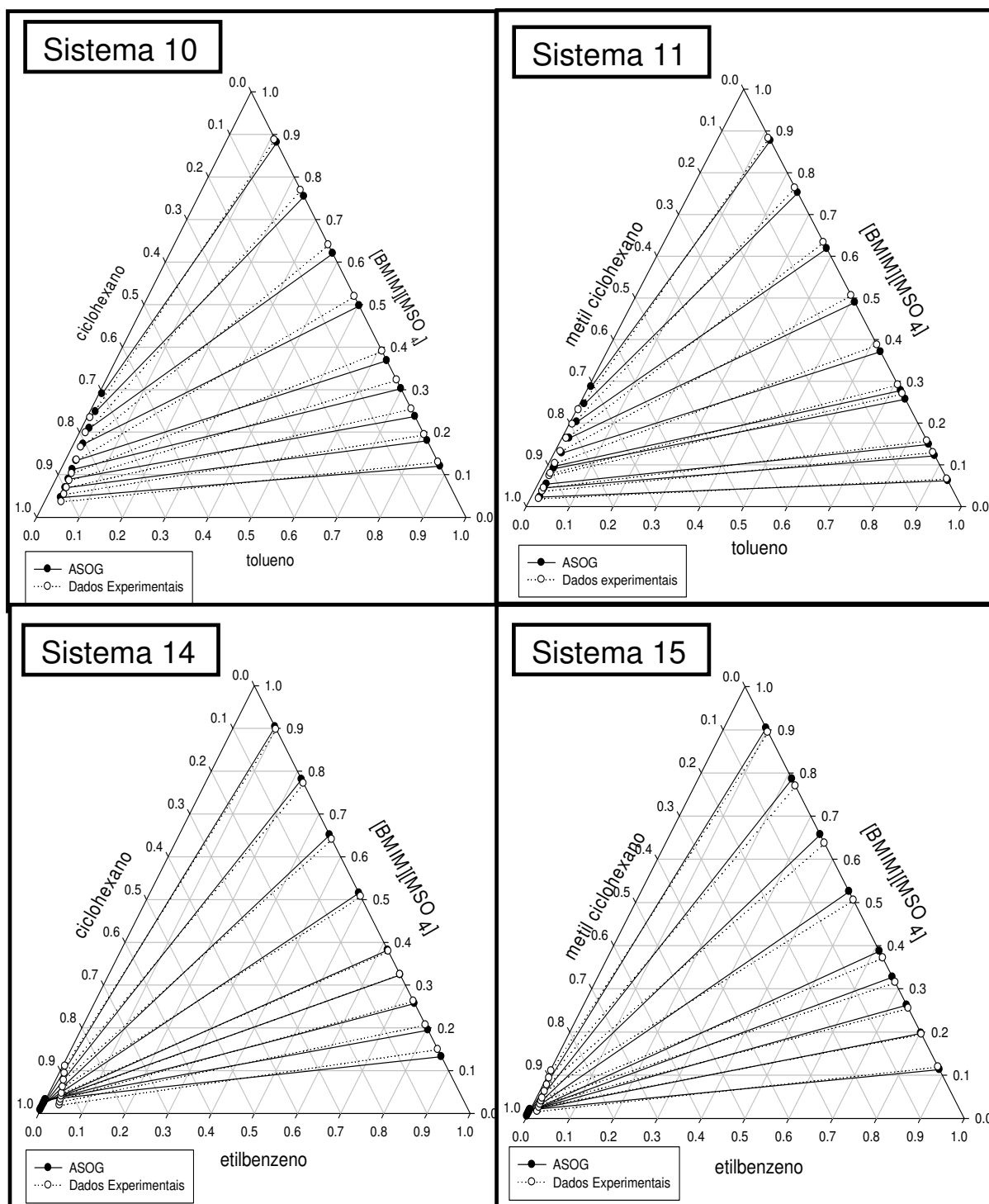
**Figura 12:** Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas<sup>8</sup> 1, 7, 8 e 9.

<sup>8</sup>Sistema 1. {[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (1) + tiofeno (2) + hexano (3)}

Sistema 7. {nonano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 8. {heptano (1) + tolueno (2) + [EMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

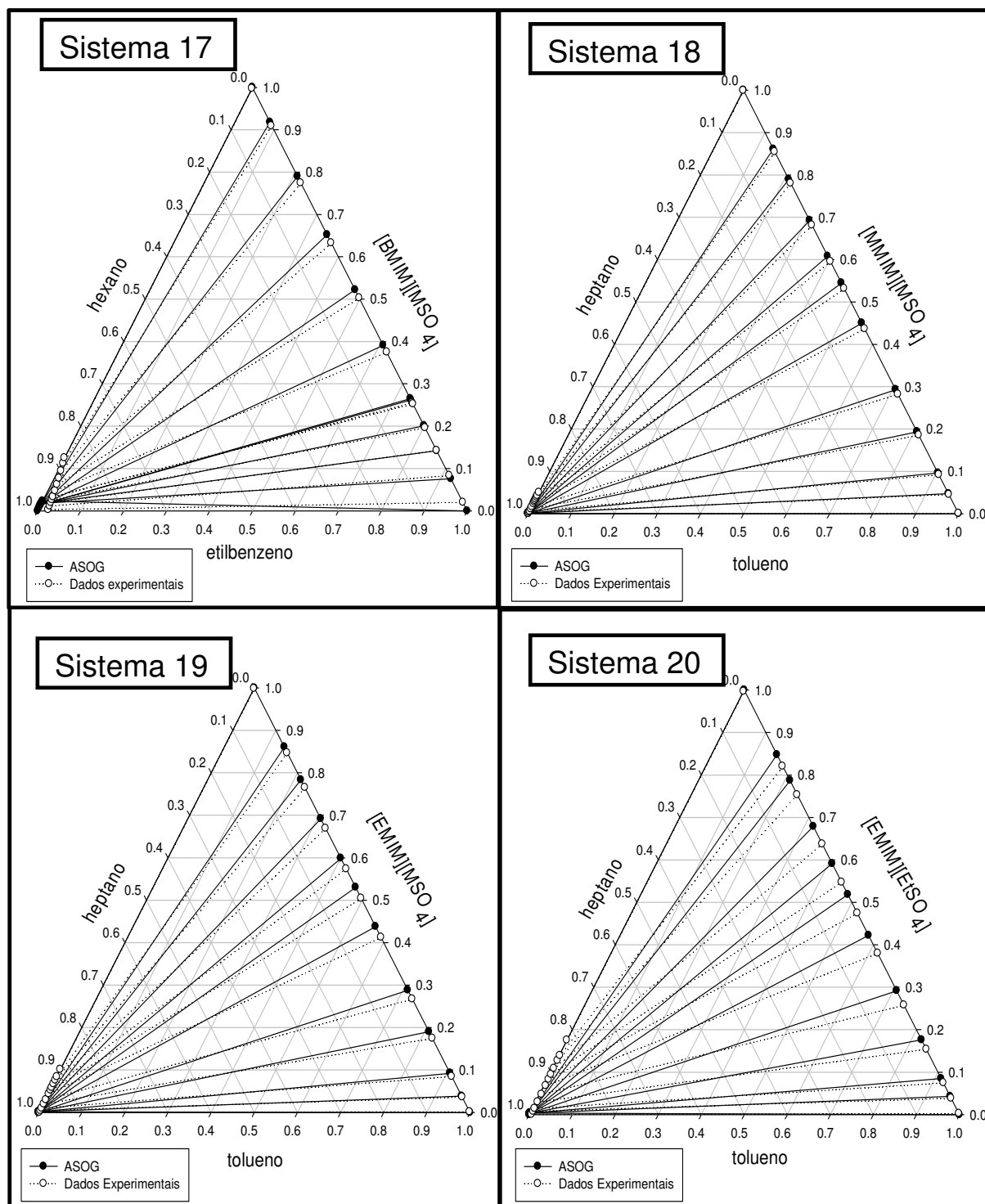
Sistema 9. {ciclohexano (1) + tolueno (2) + [EMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}



**Figura 13:** Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas<sup>9</sup> 10, 11, 14 e 15.

<sup>9</sup>Sistema 10 { ciclohexano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO4] (3) }

Sistema 11 { metilciclohexano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO4] (3) }



**Figura 14.** Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas<sup>10</sup> 17, 18, 19 e 20.

Sistema 14 {ciclohexano (1) + etilbenzeno (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

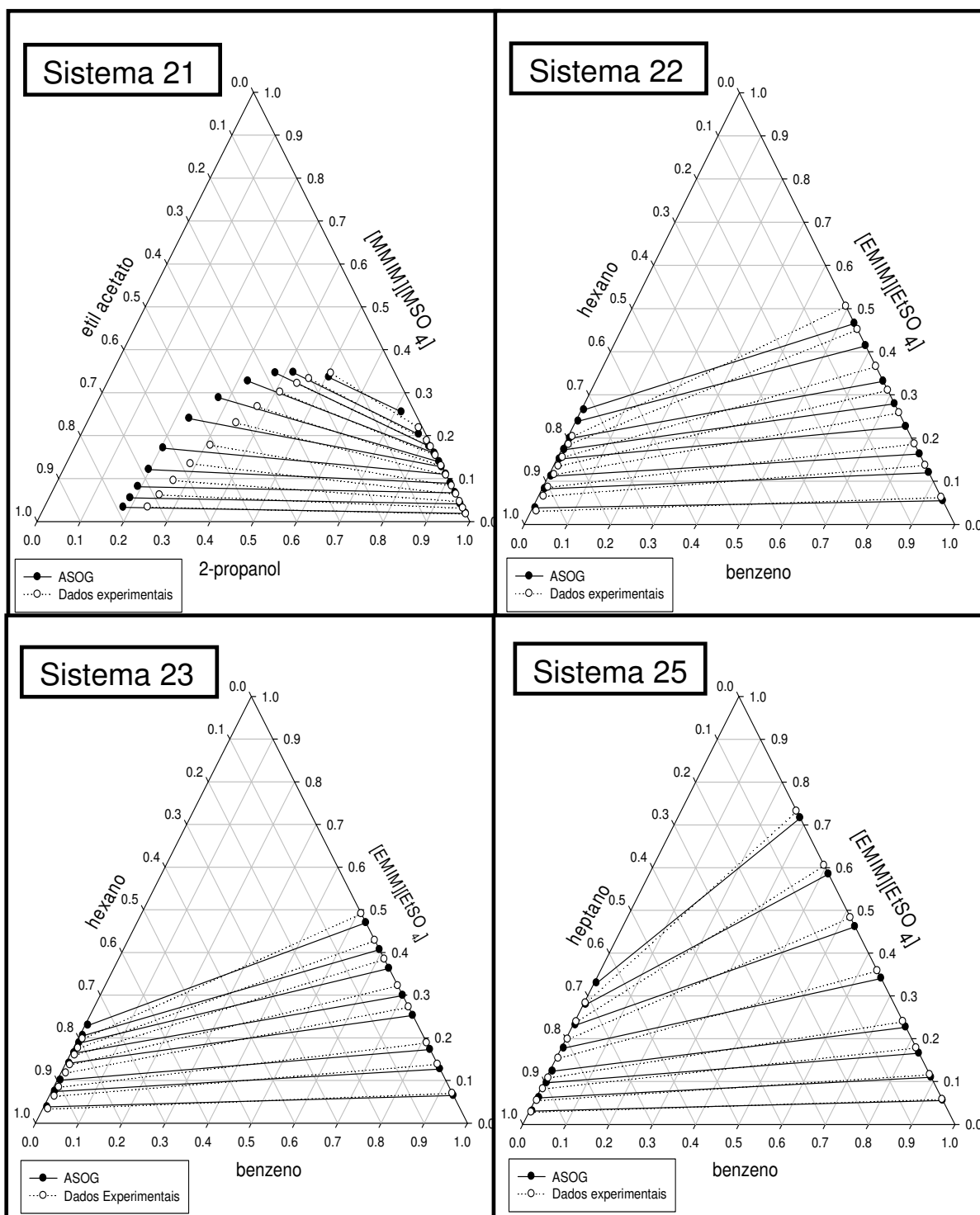
Sistema 15 {metilciclohexano (1) + etilbenzeno (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

<sup>10</sup>Sistema 17. {hexano (1) + etilbenzeno (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 18. {heptano (1) + tolueno (2) + [MMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 19. {heptano (1) + tolueno (2) + [EMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 20. {heptano (1) + tolueno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}



**Figura 15.** Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas<sup>11</sup> 21, 22, 23 e 25.

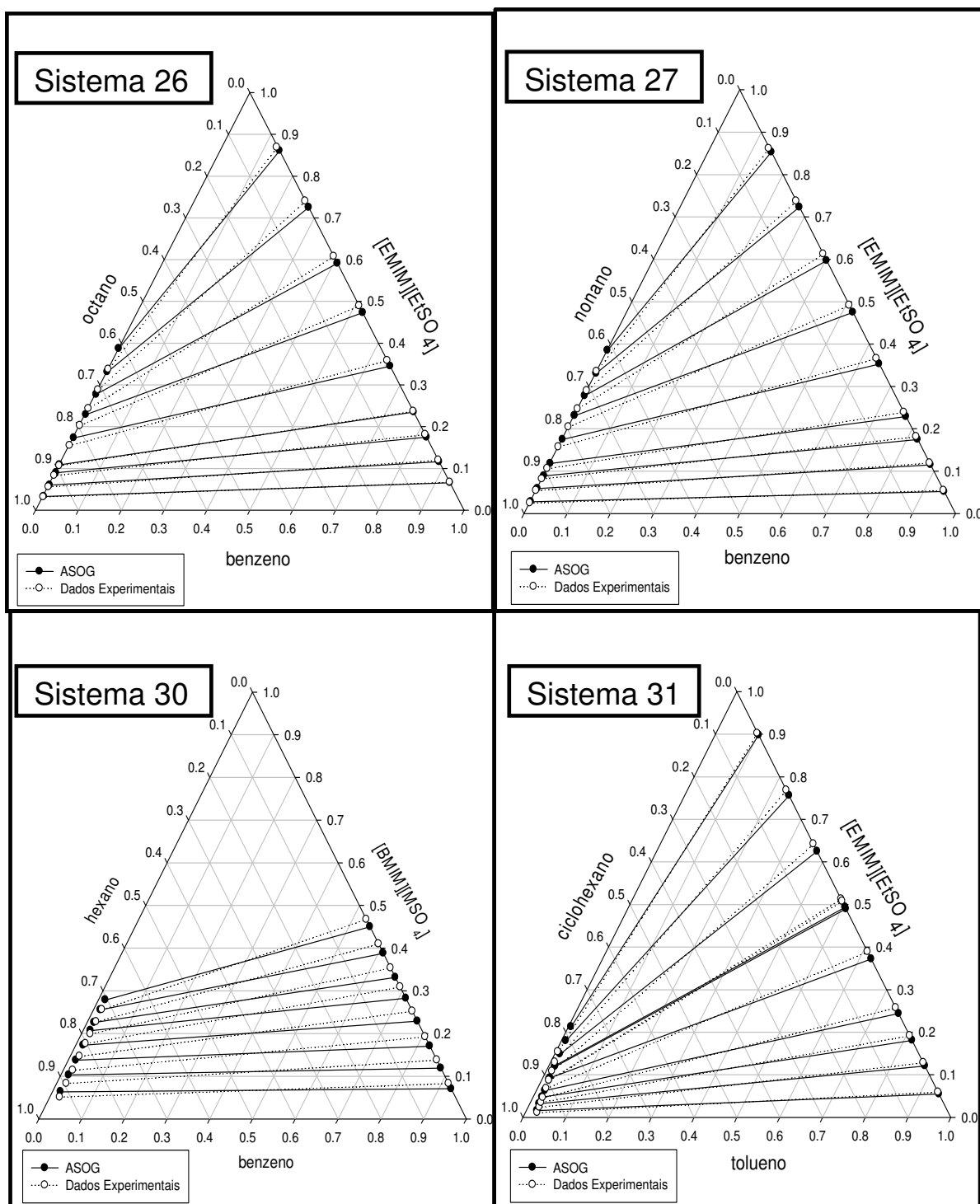
<sup>11</sup>Sistema 21. {ethyl acetato (1) + 2-propanol (2) + [MMIM][MSO<sub>4</sub>](3)}

Sistema 22. {hexano (1) + benzeno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 23. {hexano (1) + benzeno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 25. {heptano (1) + benzeno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}





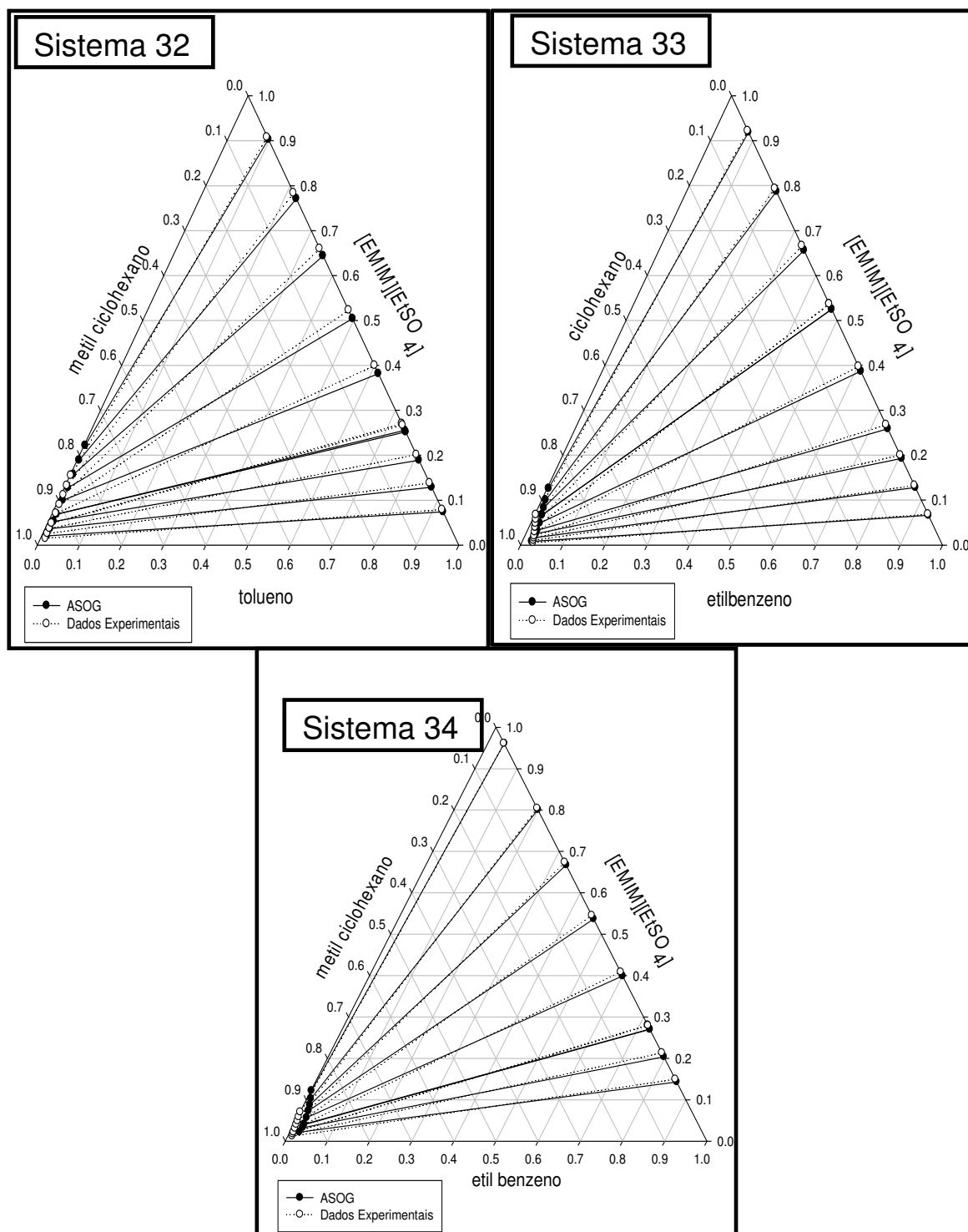
**Figura 16.** Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas<sup>12</sup> 26, 27, 30 e 31.

<sup>12</sup>Sistema 26. {Octano (1) + benzeno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 27. {nonano (1) + benzeno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 30. {hexano (1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 31. {ciclohexano (1) + tolueno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}



**Figura 17.** Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL). Sistemas<sup>13</sup> 32, 33 e 34.

<sup>13</sup>Sistema 32. {metilciclohexano (1) + tolueno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}

Sistema 33. {ciclohexano (1) + etilbenzeno (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}

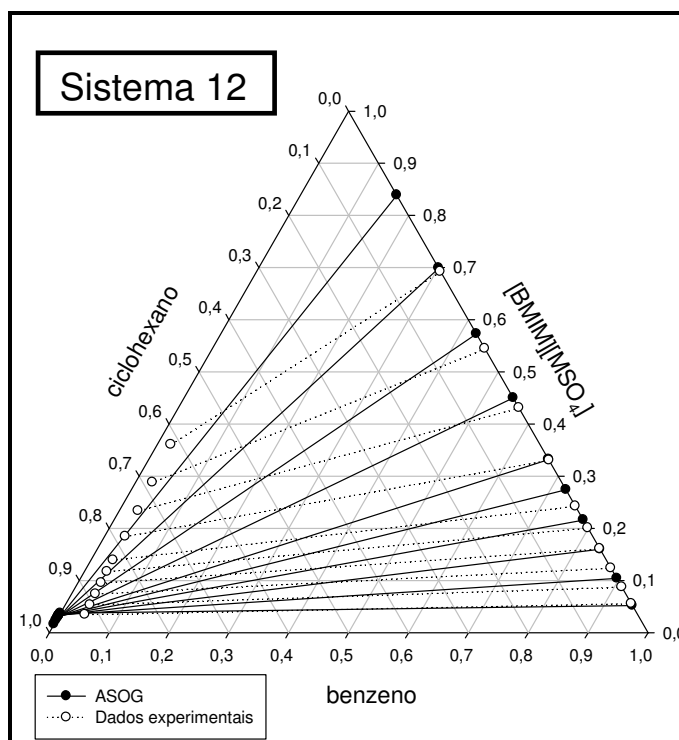
Sistema 34. {metilciclohexano (1) + etilbenzeno (2) [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}

#### 4.2.2.3 Análises dos desvios médios quadráticos dos sistemas com desvios altos.

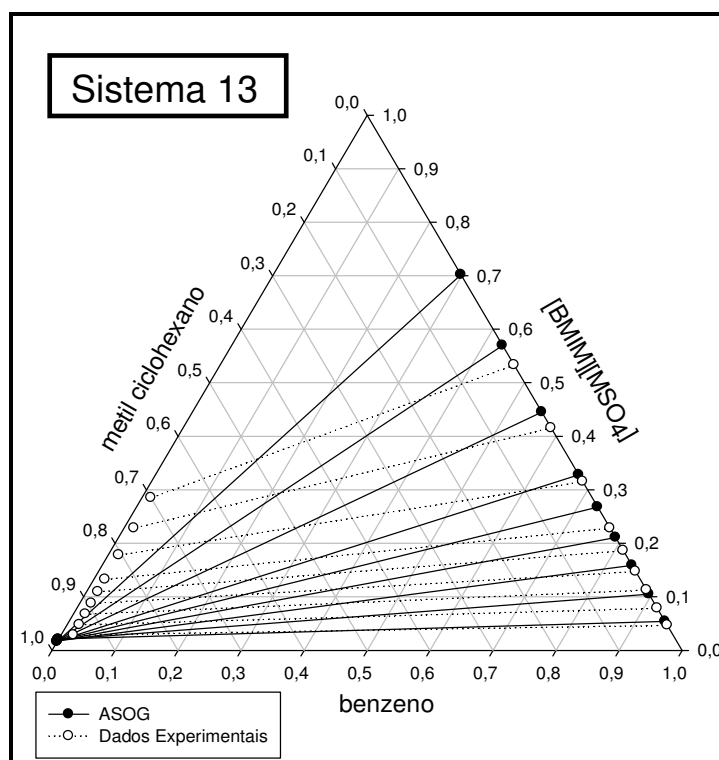
Nestes 3 sistemas, foram obtidos valores de desvio médio quadrático entre 6 a 11%. Observando as figuras 18, 19 e 20, para o método ASOG, os desvios globais foram 11,9 %, 10,2 % e 7,5%, respectivamente, refletidos nas discrepâncias entre as linhas de amarração experimentais e calculadas. Pode-se observar que todos os componentes têm em comum o líquido iônico [BMIM][MSO<sub>4</sub>], ciclohexano e benzeno. Os sistemas 14 e 15 (Figura 13), têm como soluto à metilciclohexano, ciclohexano e [BMIM][MSO<sub>4</sub>]. Fazendo uma comparação com os sistemas 12 e 13, que têm metilciclohexano, etilbenzeno e [BMIM][MSO<sub>4</sub>], os resultados mostram que sistemas com similares componentes podem ter desvios menores de 3,6 e 3,5, respectivamente.

Considerando a qualidade dos dados experimentais, com o teste de Hand e Othmer Tobías, foram obtidos resultados de correlação,  $R^2$ , entre 0,97 e 0,99, respectivamente.

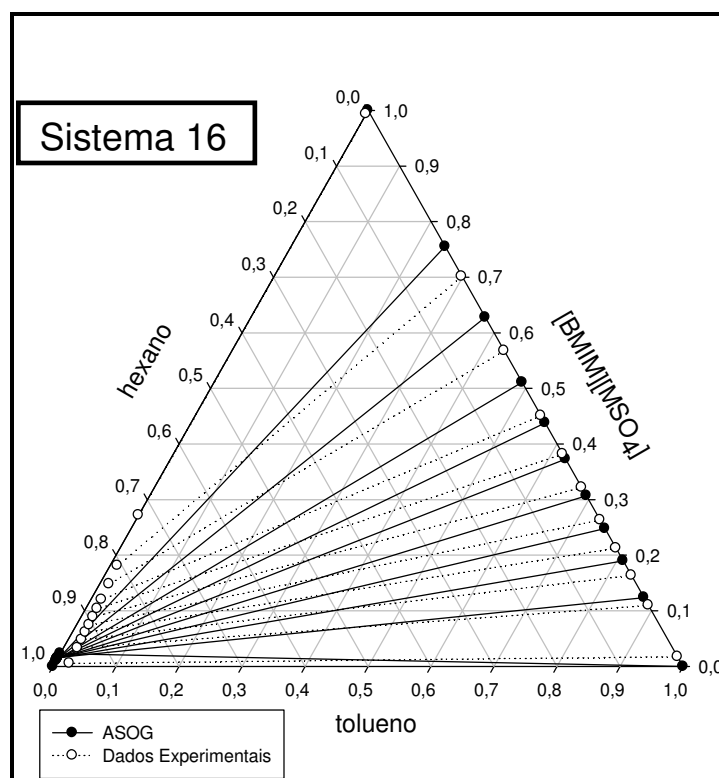
Observou-se que o número de linhas de amarração naqueles sistemas que têm desvios mais altos foi de 6 linhas de amarração, sendo este número inferior aos outros sistemas que trabalham com o maior número de dados, podendo esta ser a causa da falta de ajuste do método.



**Figura 18.** ELL do sistema 12 {ciclohexano(1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)} a T = 298,20 K.



**Figura 19.**ELL do sistema 13{ metil ciclohexano(1) + benzeno (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)} a T = 298,20 K.



**Figura 20.**ELL do sistema 16.{ hexano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)} a T = 298,15 K .

### 4.2.3 Análises da comparação com outros métodos de coeficiente de atividade empregados.

Na Tabela 13, se fez uma comparação dos desvios médios quadráticos nos mesmos sistemas ternários trabalhados, obtidos pelos métodos ASOG, UNIQUAC e NRTL.

**Tabela 13.** Comparação entre ASOG, NRTL e UNIQUAC para os 35 sistemas trabalhados.

N	Sistema	T(K)	DMQ (%)		
			ASOG	UNI- QUAC	NRTL
1	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ](1) + tiofeno (2) + hexano(3)}	298,2	1,036	1,763	1,042
2	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ](1) + tiofeno (2) + heptano (3)}	298,2	0,776	1,395	1,017
3	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ](1) + tiofeno (2) + dodecano(3)}	298,2	0,401	3,459	3,577
4	{[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ](1)+tiofeno (2)+hexadecano(3)}	298,2	0,518	3,307	3,834
5	{ Octano (1)+benzeno(2)+[BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,2	0,688	0,318	0,090
6	{ nonano (1)+benzeno(2)+[BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,2	0,507	0,279	0,095
7	{ nonano (1)+tolueno(2)+[BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,2	1,414	0,271	0,266
8	{ heptano (1)+tolueno(2)+[EMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	1,851		0,410
9	{ ciclohexano(1)+tolueno(2)+[EMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,2	2,128		0,256
10	{ ciclohexano(1)+tolueno(2)+[BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,1 5	2,219	0,054	0,053
11	{ metilciclohexa- no(1)+toluene(2)+[BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,2	1,967	0,043	0,058
12	{ ciclohexano (1)+benzeno(2)+[BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,2	11,99 4	0,092	0,096
13	{ metilciclohexano(1)+ benze- no(2)+[BMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,2	10,26 5	0,256	0,377
14	{ ciclohexano (1)+ etilbenzeno (2)+ [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	3,624	0,110	0,088
15	{ metilciclohexa- no(1)+etilbenzeno(2)+[BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	3,519	0,106	0,091
16	{ hexano (1) + tolueno (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,1 5	7,600	0,050	0,040
17	{ hexano (1) + etilbenzeno (2) +	298,1	3,397	0,165	0,123

7	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	5			
1 8	{heptano (1) + tolueno (2) + [MMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	313,2	1,493		0,208 1
1 9	{heptano (1) + tolueno (2) + [EMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	313,2	3,088		0,012 8
2 0	{heptano (1) + tolueno (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	313,2	5,435		0,679 6
2 1	{etil acetato (1) + 2-propanol (2) + [MMIM][MSO <sub>4</sub> ](3)}	298,1 5	4,759		0,037
2 2	{hexano (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	2,283	0,0020	0,001 8
2 3	{hexano (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	313,2	1,166	0,0023	0,002 9
2 4	{hexano(1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	328,2	0,171	0,0014	0,001 3
2 5	{heptano (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	1,303	0,151	0,180
2 6	{Octano (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	1,149	0,220	0,170
2 7	{nonano (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	1,107	0,356	0,067
2 8	{hexano (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	0,858	0,0014	0,004 9
2 9	{hexano (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	313,2	0,804	0,0033	0,003 5
3 0	{hexano (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO <sub>4</sub> ] (3)}	328,2	1,101	0,0011	0,005 0
3 1	{ciclohexano (1) + tolueno (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	2,176	0,297	
3 2	{metilciclohexano (1) + tolueno (2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	2,410	0,129	
3 3	{ciclohexano (1) +etilbenzene(2) + [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}	298,2	2,139		0,116

3	{metilciclohexano(1)+etilbenzeno(2)	298,2	2,576		0,079
4	+ [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (3)}				
3	{heptano (1) + ciclohexano (2) + [EMIM][MSO <sub>4</sub> ]	298,1	0,129		0,085
5	(3)}	5			
	<b>Global</b>		<b>2,177</b>	<b>0,5081</b>	<b>0,093</b>
			<b>3</b>		

Os valores do desvio médio quadrático para os métodos NRTL e UNIQUAC da Tabela 13 foram tomados da literatura que serviu como referência neste trabalho. Os mesmos artigos dos quais foram tomados os dados experimentais do ELL, foram também tomados os valores do desvio de NRTL e UNIQUAC, e suas referências se encontram na Tabela 4.

Observando os comportamentos das linhas de amarração apresentado pelos seus desvios médios quadráticos (DMQ), os dados experimentais e calculados, na Tabela 13, a faixa de desvio do NRTL foi de 0,0013% a 3,834 %, e de 0,0011% a 3,459 % para UNIQUAC, e de 0,129% a 11,99% para ASOG. Comparando por desvio meio global, o modelo NRTL apresenta os desvios mais baixos.

Estes resultados já eram esperados porque o modelo NRTL é um modelo de composição local, sendo que os parâmetros de interação são determinados para moléculas específicas. Já o método ASOG é um método de contribuição de grupos onde espera-se que haja mais incertezas. Devido a estas limitações, pode-se dizer que a modelagem termodinâmica com o método ASOG apresentou respostas satisfatórias (ROBLES & CISTERNAS, 2015).

Na Tabela 13 comparando os métodos ASOG, NRTL e UNIQUAC para os 35 sistemas contendo líquidos iônicos com cátion Imid e ânion SO<sub>4</sub>, é possível afirmar que os resultados foram aceitáveis.

Os modelos NRTL e UNIQUAC geralmente têm melhores resultados que os modelos ASOG e UNIQUAC, pois estes primeiros usam parâmetros de interação molecular, porém os dados experimentais incluem estas moléculas e são necessárias para serem aplicadas por estes métodos. Por outro lado, os modelos de ASOG e UNIFAC usam parâmetros de interação de grupo, sendo assim possível aplicar estes modelos para sistemas que possam ser representados pelos grupos avaliados (ROBLES & CISTERNAS, 2015).

O ajuste do modelo UNIQUAC foi significativo, mas não tão significativo quanto para o NRTL, no qual obtiveram-se erros menores que ASOG (em torno de 0,5%). O modelo UNIQUAC propõe uma aproximação melhor na caracterização dos compostos pela adoção de parâmetros de área superficial e de volume da molécula. Dessa forma, para massas molares

semelhantes são possíveis comportamentos diferentes para os compostos. Já o modelo NRTL desconsidera as composições locais diferentes no mesmo sistema que pode formar fases distintas, pois o único valor exigido é sua massa molar.

Deste modo, os grupos de contribuição de parâmetros calculados neste trabalho podem ser aplicados em outras moléculas ou sistemas que possam ser representados por estes novos grupos.



## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS

A eficácia do método ASOG na representação de dados experimentais publicados na literatura foi avaliada e comprovou-se que, na maioria dos casos estudados, ele pode ser utilizado para predizê-los.

O método foi aplicado em sistemas compostos por líquidos iônicos constituídos por cátions imidazólio e ânions  $\text{SO}_4$ , sendo utilizado para o cálculo de parâmetros o código Fortran TML\_LLE 2.0.

Observou-se que 9 sistemas tiveram valores de DMQ menores que 1 %, 23 sistemas com valores menores que 5% e outros 3 sistemas apresentaram valores entre 5 e 10%. O desvio geral alcançado para todos os sistemas foi de 2,17 %.

A qualidade dos dados experimentais da literatura também foi verificada usando os testes de Hand e Othmer-Tobías e mostraram que, na maioria dos casos, os coeficientes de determinação foram maiores que 90%, comprovando a qualidade dos dados experimentais.

Obtiveram-se valores dos parâmetros, os quais podem ser usados para o cálculo de dados de equilíbrio líquido-líquido dos diferentes sistemas que contenham aqueles componentes.

Foi obtido um novo grupo ASOG, denominado  $\text{SO}_4$ , com os seguintes pares de parâmetros, Thiop/ $\text{SO}_4$ , CH<sub>2</sub>/ $\text{SO}_4$ , ArCH/ $\text{SO}_4$ , CyCH/ $\text{SO}_4$ , COO/ $\text{SO}_4$  e Imid/ $\text{SO}_4$ .

Como sugestões de trabalhos futuros têm-se:

- Realização de revisões de dados experimentais de ELL da literatura, sendo estes compostos por sistemas envolvendo líquidos iônicos constituídos de ânions e cátions diferentes dos trabalhados no presente trabalho, bem como, utilizar o método ASOG para predizê-los. Por exemplo [Pyr] $\text{SO}_3$ , [Imim] $\text{SO}_3$  e outros.
- Fazer uma nova versão do *software* TML-2.0, da linguagem Fortran 7.7 para a linguagem de programação MATLAB.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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. **American Institute of Chemical Engineers Journal**. v. 21, p.116-128, 1975.
- ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO, M; SOTO, A. Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, v. 270, p. 97–102, 2008.
- ÁLVAREZ, V.H. Termodinâmica e aplicações de líquidos iônicos. **Teses de doutorado. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP**, 2010.
- ASHRAF, F.A.; VERA, J.H. A simplified group method analysis. **Fluid Phase Equilibria**, v. 4, p. 211-228, 1980.
- AZNAR, M.; MATTEDI, S.; TAVARES, F.W.; CASTIER, M.; TELLES S.A. A review of group contribution methods for the prediction of phase equilibria. **Latin American Applied Research**, v. 27, p. 1-24, 1997.
- AZNAR, M. Equilíbrio líquido-vapor de eletrólitos via contribuição de grupo, D.Sc. Thesis, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
- BAJIĆ, D.M.; JOVANOVIĆ, J.; ŽIVKOVIĆ E.M.; VISAK Z.P.; ŠERBANOVIC S.P.; KIJEVČANIN M.L. Experimental measurement and modelling of viscosity of the binary systems pyridine or nicotine with polyethylene glycols at T=(288.15-333.15)K. New UNIFAC-VISCO and ASOG-VISCO interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 282–293, 2013.
- BONDI, A. Physical properties of crystals, liquids and glasses. **Wiley Interscience**, New York, 1968.
- CALVAR, N.; DOMINGUEZ, I.; GOMEZ, E.; PALOMAR, J.; DOMINGUEZ, A.; Evaluation of ionic liquids as solvent for aromatic extraction: Experimental, correlation and COSMO-RS predictions. **J.Chem. Thermodyn.**, v.67, p. 5-12, 2013.
- CARMO, F.R. DO; EVANGELISTA, N.; SANTIAGO-AGUIAR, R.; FERNANDES F. Evaluation of optimal activity coefficient models for modeling and simulation of liquid–liquid equilibrium of biodiesel+glycerol+alcohol systems. **Fuel**, v. 125, p. 57–65, 2014.
- CEVASCO, G.; CHIAPPE, C. Are ionic liquids a proper solution to current environmental challenges? **Green Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 2375, 2014.
- CHOI, J.; TOCHIGI, K.; KOJIMA, K. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria in polymer solutions containing polystyrene with polymer ASOG, **Fluid Phase Equilibria**, v.111, p.143 – 156, 1995.
- CLARE, B.; SIRWARDANA, A.M.D. Synthesis, purification and characterization of ionic liquids. **Top Curr Chem.**, v. 290, n. 1, p. 1–40, 2009.
- CORDERI, S.; CALVAR, N.; GÓMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Quaternary (liquid + liquid)

equilibrium data for the extraction of toluene from alkanes using the ionic liquid [EMim][MSO<sub>4</sub>]. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 76, p. 79-86, 2014.

CORREA, A.; COMESAÑA, J.F.; CORREA, J.M.; SERENO, A.M. Measurement and prediction of water activity in electrolyte solutions by a modified ASOG group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v.129, n. 1-2, p. 267–283,1997

DE OLIVEIRA, L. H., AZNAR, M. Liquid – Liquid Equilibria {1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate or 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate} + 4,6-Dimethyldibenzothiophene + Dodecane Systems at 298.2 K and 313.2 K. **J. Chem. Eng. Data**, v.56 p.2005-2012, 2011.

DEAL, C.H.; DERR, E.L.; PAPADOPOULOS, M.N. Activity coefficients and molecular structure . Hydrocarbon solutes in fixed solvent environments. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.1, n.1, p. 17-19, 1962.

DERR, E.L.; DEAL, C.H. Predicted compositions during mixed solvent evaporation from resin solutions using the analytical solutions of groups method. **Advances in chemistry**, v. 124, p. 11-30, 1973.

DERR, E.L.; DEAL, C.H. Analytical Solutions of Groups: Correlation of activity coefficients through structural group parameters. In **Inst. Chem. Eng. Symp. Serv.**, v.32, n.3 p. 40,1969.

DERR, E.L.; PAPADOPOULOS, M.J. Group Interaction II. A test of the group model on binary solutions of hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 81, p. 2285-2291,1959.

DOMINGUEZ, I.; CALVAR, N.; GOMEZ, E.J.; PALOMAR, J.; DOMINGUEZ, A. Phase behavior of ternary mixtures {aliphatic hydrocarbon + aromatic hydrocarbon + ionic liquid}: Experimental LLE data and their modeling by COSMO-RS. **J. Chem. Thermodyn.** v.77, p. 222-229, 2014.

DOMINGUEZ, I.; CALVAR, N.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Liquid–Liquid extraction of aromatic compounds from cycloalkanes using 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate Ionic Liquid. **J. Chem. Eng. Data**, v.58 (2), p.189-196, 2013.

DOMINGUEZ, I.; CALVAR, N.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Separation of toluene from cyclic hydrocarbons using 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquid at T = 298.15 K and atmospheric pressure. **J. Chem. Thermodyn.** v. 43, p. 705-710, 2011.

DOS SANTOS ALMEIDA, S. Termodinâmica do Equilíbrio de Fases no Sistema Condensado de Gás Natural ( C 5 + ) - Água Produzida Termodinâmica do Equilíbrio de Fases no Sistema Condensado de Gás Natural ( C 5 + ) - Água Produzida. **Dissertação de Mestrado** aprovada em 07 de Julho de 2010, p. 156, 2010.

ENDRES, F.; EL ABEDIN, S.Z. Electrodeposition of stable and narrowly dispersed germanium nanoclusters from an ionic liquid. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 8, p. 892–3, 2002.

FILHO, E. SOUZA. M. Determinação Experimental e Modelagem de Equilíbrio de Fases em Sistemas Aquosos Bifásicos Formados por Polímeros, Água e Sacarídeos. **Dissertação de**

**Mestrado**, Universidade Federal de Viçosa, aprovada el 31 de Agosto del 2001, 2001.

FLORY, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 1, p. 51-61, 1942.

FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

FREDESLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC. **Elsevier**, Amsterdam, The Netherlands, 1977.

FUKUCHI, K.; WATANABE, T.; YONEZAWA, S.; ARAI, Y. Correlation of Infinite Dilution Activity Coefficients of 1- and 2-Alkanols in Tetradecane and Hexadecane Using Modified ASOG. **Journal of Chemical of Japan**, v. 31, n. 4, p. 667-669, 1998.

GARCÍA, J.; LARRIBA, M.; GARCIA, J.; TORRECILLA, J.S.; RODRIGUEZ, F. Alkylsulfate-based ionic liquids in the liquid–liquid extraction of aromatic hydrocarbons. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 45, p. 68-74, 2012.

GARCIA, J.; FERNANDEZ, A.; TORRECILLA, J.S.; OLIET, M.; RODRIGUEZ, F. Ternary Liquid-Liquid Equilibria Measurement for Hexane and Benzene with the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate at T = (298.2, 313.2, and 328.2) K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55 (1), p. 258-261, 2010.

GARCÍA, J.; FERNANDEZ, A.; TORRECILLA, J.S.; OLIET, M.; RODRIGUEZ, F. Liquid-liquid equilibria for {hexane + benzene + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate} at (298.2, 313.2 and 328.2) K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 282, n. 2, p. 117–120, ago. 2009.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. Transport processes and separation process principles, 2003.

GONZÁLEZ, E.J.; BOTTINI, S.; PEREDA, S.; MACEDO, E. Liquid–liquid equilibria of binary systems {benzene + [x-Mim][NTf<sub>2</sub>] ionic liquid}: Experimental data and thermodynamic modeling using a group contribution equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 163–169, 2014.

GONZALEZ<sup>a</sup>, E.; CALVAR, N.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Application of [EMim][ESO<sub>4</sub>] ionic liquid as solvent in the extraction of toluene from cycloalkanes: study of liquid–liquid equilibria at T = 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 303(2), p. 174-179, 2011.

GONZALEZ<sup>b</sup>, E.J.; CALVAR, N.; DOMINGUEZ, I.; DOMINGUEZ, A. (Liquid + liquid) equilibrium data for the ternary systems (cycloalkane + ethylbenzene + 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate) at T = 298.15 K and atmospheric pressure. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 43, p. 725-730, 2011.

GONZÁLEZ<sup>a</sup>, E.J.; DOMÍNGUEZ, I.; GONZÁLEZ, B.; CANOSA, J. Liquid–liquid equilibria for ternary systems of {cyclohexane + aromatic compounds + 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate}. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 2, p. 213–218, 2010.

GONZALEZ<sup>b</sup>, E.; CALVAR, N.; GOMEZ, E.; DOMINGUEZ, A. Separation of benzene from

linear alkanes (C6-C9) using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate at T=298.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55(9), p. 3422-3427, 2010.

GUGGENHEIM, E. A. Mixtures; the theory of the equilibrium properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys. **Clarendon Press, Oxford**, 1952.

HACKBART, L. M. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica. **Dissertação do Mestrado**. Universidad Federal de Parana. p. 103, 2007.

HAND, D. B. Dimeric Distribution. I. The Distribution of a Consolute Liquid between Two Immiscible Liquids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 34, p. 1961-2000, 1930.

HAYASHI, H.; TOCHIGI, K.; KOJIMA, K. Prediction of Excess Enthalpy by Using Thirty-One ASOG Groups, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 31, p. 2795-2804, 1992.

HE, S.; WANG, X.; WANG, W.; LIU, Z., Prediction of kinematic viscosities for binary mixtures containing ethers by ASOG-VISCO model. **CIESC Journal**, v. 8, p. 003, 2013.

HEINTZ, A. Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 6, p. 525-535, jun. 2005.

HENLEY, E.J.; SEADER, J.D. Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering. **Wiley**, 1981. Disponível em: <<http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471371084.html>>.

HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.J.; DE LOS RÍOS, A.P.; HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, J.; VILLORA, G. Los líquidos iónicos en la industria química (y II) ¿Pueden sustituir a los disolventes orgánicos convencionales? . **Revista de Departamento de Ingeniería Química-Universidad de Murcia**, 461 Julio/Agosto, p. 132- 135, 2008.

HUANG, M. **Dielectric Properties of Ionic Liquids**. Ruhr University Bochum, p. 121, 2011.

HUDDLESTON, J.G.; VISSER, A.E.; REICHERT, W.M.; WILLAUER, H.D.; BROKER, G.A.; ROGERS, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. **Green Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 156-164, 2001. doi:10.1039/b103275p.

HUGGINS M.L. Thermodynamics properties of solutions of long-chain compound. **Ann. New York Acad. Sci.** v. 43, p. 1-32, 1942.

KAWAGUCHI, Y.; TASHIMA, Y.; ARAI, Y. **Journal Chemical Engineering Japan**, v. 15, p. 62-63, 1982.

KOJIMA, K. **Journal Chemical Engineering Japan**, v. 27, p. 143-151, 1994.

KOJIMA, K.; TOCHIGI, K., Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method, Physical Science Data 3, Kodansha Scientific Books. **Elsevier**, Amsterdam, 1979.

MC DONALD, C.M.; FLOUDAS, C.A., Global Optimization and Analysis for the Gibbs Free Energy Function Using the UNIFAC, Wilson, and ASOG Equations, **Ind. Eng. Chem.**

**Res.**, v.34, p. 1674-1687, 1995.

MADURO, J.M.; AZNAR, M. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante. **Teses do Mestrado na Engenharia Química**, Universidade Estadual de Campinas, Setembro, p. 112, 2005.

MARTINEZ, C. DE L. M. Avaliação de Métodos de Contribuição de Grupos para uso em Cálculos de Equilíbrio Líquido-vapor. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

MITESH, R.; SHAH, G.D.Y. Prediction of liquid-liquid equilibria of ( aromatic + aliphatic + ionic liquid ) systems using the Cosmo-SAC model. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 49, p. 62–69, 2012.

MURATA A., TOCHIGI K., YAMAMOTO H. Prediction of the Liquid Viscosities of Pure Components and Mixtures Using Neural Network and ASOG Group Contribution Methods. **Molecular Simulation**, v. 30, n.7, p. 451–457, 2004.

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

NGUYEN, T. H.; RATCLIFF, G. A. Prediction of heats of mixing of liquid mixtures by an analytical group solution model. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 52, n. 5, p. 641–644, 1974.

OCHI, K.; HIRABA, S.; KOJIMA, K. Prediction of Solid-Liquid equilibria using ASOG. **Journal Chemical Engineering Japan**, v. 15, n. 1., p. 59- 61, 1982.

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. Tie-line Correlation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.34 (6), p. 693–696, 1942. DOI: 10.1021/ie50390a600.

ORACZ, P.; GÓRAL, M. Application of the unified functional activity coefficient (UNIFAC) and analytical solution of groups (ASOG) for the calculation of mutual solubilities in water systems of alkanes, arenes, and alkanols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.56(12), p. 4853–4861, 2011. <https://doi.org/10.1021/je2007956>.

PANDEY, S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. **Analytica Chimica Acta**, v. 556, n. 1, p. 38–45, 2006.

PANDIT, A. & SINGH R.P., **Fluid Phase Equilibria** v. 33, p.1-12, 1987.

PAPADOPOULOS, M. and E.L. Derr, **J. Am. Chem. Society.**, v. 81, p. 2285, 1959.

PEREIRO, A. B.; DEIVE, F.; ESPERANZA, J.; RODRIGUEZ, A., Alkylsulfate-based ionic liquids to separate azeotropic mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 294, n. 1-2, p. 49–53, 2010.

PEREIRO, A.B.; RODRIGUEZ, A. Ternary (liquid + liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T= 298.15 K. **J. Chem. Thermodyn.** v.39, n.12, p. 1608-1613, 2007.

PEREIRO, A.B.; RODRIGUEZ, A.; CANOSA, J.; TOJO, J. Vapor-liquid equilibria for sys-

tems of diethyl carbonate and ketones and determination of group interaction parameters for the UNIFAC and ASOG methods. **Fluid Phase Equilibria**, v. 235, p. 83–91, 2005.

PERUMALSAMY, M.; MURUGESAN, T. Prediction of liquid–liquid equilibria for polyethylene glycol based aqueous two-phase system by ASOG and UNIFAC method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n.1, p.171-180, 2009.

PERUMALSAMY, M.; MURUGESAN, T. Prediction of liquid-liquid equilibria for PEG 2000-sodium citrate based aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 244, n. 1, p. 52–61, 2006.

PIEROTTI, G.J.; DEAL, C.H.; DERR, E.L. Activity Coefficients and Molecular Structure. **Ind. Eng. Chem.**, v. 51, n.1, p. 95–102, 1959. DOI: 10.1021/ie50589a048.

PLECHKOVA, N. V; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. 2008. Critical Review, **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 123-150, 2007. DOI: 10.1039/b006677j.

PRAUSNITZ, J. . Thermodynamics and the other chemical engineering sciences: old models for new chemical products and processes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158-160, p. 95–111, jun. 1999.

REDLICH, O.; DERR, E.L.; PIEROTTI, G.J., Group Interaction. I. A model for interaction in solutions. **Journal of the American Chemical Society**. Physical and Inorganic Chemistry, v. 81, n. 10, June 2, 1959.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, Jan. 1968.

RYDBERG, J.; COX, M.; MUSIKAS, C. ; CHOPPIN, G.R. Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded, 2 da. edicion, Dekker, New York, 2004.

ROBLES, P.A.; CISTERNAS, L.A. Correlation of liquid-liquid equilibrium for binary and ternary systems containing ionic liquids with the tetrafluoroborate anion using ASOG. **Fluid Phase Equilibria**, v. 404, p. 42–48, 2015.

ROBLES, P.A. Modelado de equilibrio líquido-líquido de sistemas que contienen líquidos iónicos usando el método ASOG . **Tese de Doutorado**. Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Química. Universidad de Antofagasta, Chile, p.157, 2012.

ROBLES, P. A.; GRABER, T. A.; AZNAR, M. Prediction of liquid-liquid equilibrium for ternary systems containing ionic liquids with the tetrafluoroborate anion using ASOG. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, n. 2, p. 154–158, 2010.

ROBLES, P. A.; GRABER, T. A.; AZNAR, M. Prediction by the ASOG method of liquid-liquid equilibrium for binary and ternary systems containing 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 287, n. 1, p. 43–49, 2009.

RODRIGUEZ, A.; CANOSA, J.; DOMINGUEZ, J.; TOJO. Vapour–liquid equilibria of dimethyl carbonate with linear alcohols and estimation of interaction parameters for the UNIFAC and ASOG method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 201, p. 187-201, 2002.

ROEKENS, E.J.L.; Verhoeeye L.A.J. **J. Appl. Chem. Technol.** v. 26, p. 595, 1976.

RONC, M.A. and G. A. RATCLIFF, **Canadian Journal Chemical Engineering.**, v.49 , p. 825, 1971.

SANDLER, S. I. Chemical and engineering thermodynamics. **Book**, p. 622, 1989.

SCHUHLI, J. B. **Previsão de equilíbrio Líquido-vapor de misturas contendo água-hidrocarboneto-sal.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE RIO DE JANEIRO, 2007.

SEDDON, K. R. Review Ionic Liquids for Clean Technolog. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v. 50, n. I, p. 1–6, 1997.

SHAH, M.R.; YADAV, G.D., Prediction of liquid\_liquid equilibria of (aromatic + aliphatic + ionic liquid) systems using the Cosmo-SAC model. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 49, p. 62–69, 2012.

SINGH, M. P.; SINGH, R. K.; CHANDRA, S. Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. **Progress in Materials Science**, v. 64, p. 73–120, 2014.

SMIGLAK, M.; PRINGLE, J.M.; LU, X., HAN, L.; ZHANG, S., GAO, H.; MACFARLANE, D. R., ROGERS, R.D., Ionic liquids for energy, materials, and medicine. The Royal Society of Chemistry, **Chem. Commun.**, v.50, p. 9228 - 9250, 2014.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introduccion a la Termodinamica en ingenieria quimica. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7<sup>th</sup>Ed., p.340, 2000.

SØRENSEN, J.M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, R.; FREDENSLUND A. Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation e prediction. Part II. Correlation, **Fluid Phase Equilib.**, Review Series , v. 3, p.47-82, 1979.

STRAGEVITCH, L.; D` AVILA, S.G. Equilibrio liquido-liquido de misturas de nao eletrolitos. **Tese de doutorado**, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

TOCHIGI, K.; GMEHLING, J. Determination of ASOG parameters - extension and revision. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 44, n. 5, p.304-306, 2011.

TOCHIGI, K.; YOSHINO, K.; RATTAN, V.K. Prediction of kinematic viscosities for binary and ternary liquid mixtures with an ASOG-VISCO group contribution method. **International Journal of Thermophysics**, v.26, n. 2, p. 413-419, 2005. DOI: 10.1007/s10765-005-4505-x.

TOCHIGI, K.; YOSHIDA, K.; KURIHARA, K.; OCHI, K.; MURATA, J.; URATA, S.; OTAKE, K. Determination of ASOG parameters for selecting azeotropic mixtures containing hydrofluoroethers. **Fluid Phase Equilibria**, v.194-197, p. 653-662, 2002.

TOCHIGI, K.; YOSHIDA, K.; KURIHARA, K.; OCHI, K.; MURATA, J.; YASUMOTO, M.; SAKO, T. Prediction of vapor-liquid equilibrium for systems containing hydrofluoroethers using ASOG group contribution method, **Fluid Phase Equilib.**, v. 183-184, p.173-182, 2001.



TOCHIGI, K. Prediction of vapor-liquid equilibria in non-polymer and polymer solutions using an ASOG-based equation of state (PRASOG). **Fluid Phase Equilibria**, v. 144, n. 1-2, p. 59–68, 1998.

TOCHIGI, K.; KURIHARA, K.; KOJIMA, K., **Journal Chemical Engineering Japan**, v. 28, p. 621-622, 1995.

TOCHIGI, KATSUMI.; Prediction of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria Using ASOG. **Fluid Phase Equilibria**, v. 104, p. 253-260, 1995.

TOCHIGI, K.; IIZIUMI, T.; KOLAR, P.; KOJIMA, K.; GAKKAISHI, S; Prediction of high pressure vapor-liquid equilibria using a group contribution equation of state with low pressure ASOG parameters. **Journal of The Japan Petroleum Institute**, v.36, p. 398-401, 1993.

TOCHIGI, K.; TIEGS, D.; GMEHLING, J.; KOJIMA, K., Determination of New Asog Parameters, 1990. **J. Chem. Eng. Japan**, v. 23, p. 453-463, 1990.

TOCHIGI, K.; KURIHARA, K.; KOJIMA, Y.K., Prediction of high pressure vapor-liquid equilibria with a mixing rule using ASOG group contribution method, **J. Chem. Eng. Japan**, n. 18, p. 60-63, 1985.

TOCHIGI, K.; LU, Y.; OCHI, K.; KOJIMA, K. On the temperature dependence of ASOG parameters for VLE calculations. **AIChE Journal**, v. 27, n. 6, p. 1022 - 1024, 1981.

TOCHIGI, K.; MINAMI, S.; KOJIMA, K., **Journal Chemical Engineering Japan**, n.13, p.159, 1980.

TOCHIGI K. Y K. KOJIMA, Prediction of liquid-liquid equilibria by an analytical solution of groups, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.10, p. 61-63, 1977.

TOCHIGI, K.; KOJIMA, K. The determination of group Wilson parameters to activity coefficients by ebulliometer, **J. Chem. Eng. Jpn.**, v.9, p. 267–273, 1976.

UNNO, Y., D. HOSHINO, K. NAGAHAMA, HIRATA M. **Journal Chemical Engineering Japan**, n.12, p.81, 1979.

WANG Y., HAN J., LIU J., HU Y., SHENG CH., WU Y. (2013). Liquid–liquid equilibrium phase behavior of imidazolium-based ionic liquid aqueous two-phase systems composed of 1-alkyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate and different electrolytes  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  at 298.15 K: Experimental and correlation. **Thermochimica Acta**, v. 557, p. 68-76, 2013.

WERNER, S.; HAUMANN, M.; WASSERSCHIED, P. Ionic Liquids in Chemical Engineering. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, n. 1, p. 203–230, 2010.

WILSON, G. M. A new expression for the excess Gibbs energy of mixing. **Vapor-liquid equilibrium**, v. XI, n. 2, p. 127–130, 1964.

WILSON, G.M.; DEAL C.H. Activity coefficients and molecular structure. Activity coefficients in changing environments-Solution of groups. **Ind. Chem. Fund**, v. I, p. 20-23, 1962.

YANG, Q.; DIONYSIOS, D.D. Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, n. 1-3, p. 229–240, 2004.

YOSHIDA, K.;YAMAMOTO, H.; TOCHIGI, K. Revision of ASOG parameters for systems containing hydrofluoroethers.**Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.40, n.1, p.1-4,2007.

ZHENG, D.;DONG, L.; HUANG, W.;WU, X.;NIE, N. A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 47–68, 2014.

ŽIVKOVIĆ, E.M.; BAJIĆ, D.M., RADOVIĆ, I.R.; ŠERBANOVIC, S.P.; KIJEVČANIN M.LJ., Volumetric and viscometric behavior of the binary systems ethyllactate + 1,2-propanediol, +1,3-propanediol, +tetrahydrofuran and+tetraethylene glycol dimethyl ether. New UNIFAC–VISCO and ASOG–VISCO parameters determination. **Fluid Phase Equilibria** **373**, p.1–19, 2014.

## APÊNDICES

Sistema 1. {[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (1) + thiophene (2) + hexane(3)}

Tabela A.1.

FASE I (Fase Rica em Líquido iônico)					
Dados experimentais			Dados calculados		
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	thiopheno	hexano	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	thiopheno	hexano
x1' exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.993	0.000	0.007	0.987	0.000	0.013
0.860	0.131	0.009	0.858	0.129	0.013
0.733	0.257	0.010	0.733	0.254	0.013
0.649	0.343	0.008	0.642	0.345	0.013
0.488	0.503	0.009	0.483	0.501	0.016
0.465	0.524	0.011	0.467	0.517	0.016
0.448	0.543	0.009	0.448	0.535	0.017
0.352	0.641	0.007	0.353	0.626	0.021
0.293	0.703	0.004	0.292	0.680	0.025
0.288	0.712	0.000	0.286	0.688	0.026

Tabela A.2.

FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)					
Dados experimentais			Dados calculados		
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Thiopheno	Hexano	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Thiopheno	Hexano
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.000
0.000	0.082	0.918	0.000	0.000	1.000
0.000	0.188	0.812	0.000	0.000	1.000
0.010	0.381	0.609	0.000	0.000	1.000
0.014	0.641	0.345	0.000	0.002	0.998
0.005	0.732	0.263	0.000	0.002	0.998
0.005	0.807	0.188	0.000	0.003	0.997
0.004	0.901	0.095	0.000	0.008	0.992
0.000	0.953	0.047	0.000	0.016	0.984
0.000	1.000	0.000	0.000	0.018	0.982

Sistema 2. {[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (1) + thiophene (2) + heptane(3)}

Tabela A.3.

FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)					
Dados experimentais			Dados calculados		
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Thiopheno	Heptano	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Thiopheno	Heptano
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
1.000	0.000	0.000	0.994	0.000	0.006
0.845	0.155	0.000	0.836	0.159	0.005
0.672	0.319	0.009	0.673	0.321	0.006
0.567	0.422	0.011	0.574	0.419	0.006
0.484	0.511	0.005	0.486	0.506	0.007
0.422	0.566	0.012	0.432	0.560	0.008
0.369	0.623	0.008	0.376	0.614	0.010
0.337	0.663	0.000	0.337	0.652	0.011
0.288	0.712	0.000	0.290	0.697	0.013

Tabela A.4.

FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)					
Dados experimentais			Dados calculados		
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Thiopheno	Heptano	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Thiopheno	Heptane
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.000
0.006	0.092	0.902	0.000	0.000	1.000
0.006	0.311	0.683	0.000	0.000	1.000
0.001	0.494	0.505	0.000	0.001	0.999
0.000	0.628	0.372	0.000	0.002	0.998
0.000	0.870	0.130	0.000	0.004	0.994
0.000	0.937	0.063	0.000	0.007	0.993
0.000	0.967	0.033	0.000	0.011	0.989
0.000	1.000	0.000	0.000	0.019	0.981

**Sistema 3. {[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (1) + thiophene (2) + dodecane(3)}**

**Tabela A.5.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>]</b>	<b>Thiopheno</b>	<b>Dodecane</b>	<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>]</b>	<b>Thiopheno</b>	<b>Dodecane</b>
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000
0.959	0.041	0.000	0.959	0.041	0.000
0.906	0.094	0.000	0.906	0.094	0.001
0.830	0.170	0.000	0.830	0.170	0.000
0.774	0.226	0.000	0.774	0.226	0.000
0.703	0.297	0.000	0.703	0.297	0.000
0.647	0.353	0.000	0.647	0.353	0.000
0.623	0.377	0.000	0.623	0.377	0.000
0.621	0.379	0.000	0.621	0.379	0.000
0.582	0.418	0.000	0.583	0.417	0.000
0.581	0.419	0.000	0.582	0.418	0.000
0.564	0.436	0.000	0.565	0.435	0.000
0.555	0.445	0.000	0.556	0.444	0.000
0.288	0.712	0.000	0.295	0.704	0.001

**Tabela A.6.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>]</b>	<b>Thiopheno</b>	<b>Dodecane</b>	<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>]</b>	<b>Thiopheno</b>	<b>Dodecane</b>
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.000
0.000	0.083	0.917	0.000	0.000	1.000
0.000	0.190	0.810	0.000	0.000	1.000
0.000	0.303	0.697	0.000	0.000	1.000
0.000	0.428	0.572	0.000	0.000	1.000
0.000	0.558	0.442	0.000	0.000	1.000
0.000	0.672	0.328	0.000	0.001	0.999
0.000	0.783	0.217	0.000	0.001	0.999
0.000	0.838	0.162	0.000	0.001	0.999
0.000	0.906	0.094	0.000	0.001	0.999
0.000	0.963	0.037	0.000	0.001	0.999
0.000	0.938	0.062	0.000	0.001	0.999
0.000	0.985	0.015	0.000	0.001	0.999
0.000	1.000	0.000	0.000	0.025	0.975

**Sistema 4. {[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (1) + thiophene (2) + hexadecane(3)}**

**Tabela A.7.**

<b>FASE I (Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>]</b>	<b>Thiopheno</b>	<b>Heptano</b>	<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>]</b>	<b>Thiopheno</b>	<b>Heptano</b>
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000
0.912	0.088	0.000	0.912	0.088	0.000
0.880	0.120	0.000	0.880	0.120	0.000
0.837	0.163	0.000	0.837	0.163	0.000
0.810	0.190	0.000	0.810	0.190	0.000
0.738	0.262	0.000	0.738	0.262	0.000
0.727	0.273	0.000	0.727	0.273	0.000
0.612	0.388	0.000	0.613	0.387	0.000
0.579	0.421	0.000	0.580	0.420	0.000
0.545	0.455	0.000	0.546	0.454	0.000
0.436	0.564	0.000	0.438	0.562	0.000
0.288	0.712	0.000	0.297	0.703	0.000

**Tabela A.8.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>]</b>	<b>Thiopheno</b>	<b>Heptano</b>	<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>]</b>	<b>Thiopheno</b>	<b>Heptane</b>
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	1.000
0.000	0.130	0.870	0.000	0.000	1.000
0.000	0.290	0.710	0.000	0.000	1.000
0.000	0.436	0.564	0.000	0.000	1.000
0.000	0.576	0.424	0.000	0.000	1.000
0.000	0.665	0.335	0.000	0.000	1.000
0.000	0.716	0.284	0.000	0.000	1.000
0.000	0.879	0.121	0.000	0.001	0.999
0.000	0.977	0.023	0.000	0.001	0.999
0.000	0.919	0.081	0.000	0.002	0.998
0.000	0.955	0.045	0.000	0.006	0.994
0.000	1.000	0.000	0.000	0.029	0.971

**Sistema 5. {[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (1) + thiophene (2) + hexadecane(3)}**

**Tabela A.9.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Octano	Benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	Octano	Benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.006	0.035	0.959	0.005	0.034	0.961
0.006	0.074	0.920	0.005	0.072	0.923
0.006	0.104	0.890	0.005	0.102	0.893
0.006	0.142	0.852	0.005	0.137	0.858
0.006	0.175	0.819	0.005	0.168	0.827
0.006	0.209	0.785	0.005	0.199	0.796
0.006	0.273	0.721	0.005	0.259	0.737
0.006	0.333	0.661	0.005	0.316	0.679
0.005	0.389	0.606	0.004	0.375	0.620
0.004	0.452	0.544	0.004	0.443	0.553

**Tabela A.10.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Octano	Benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	Octano	Benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1"exp	x2"exp	x3"exp	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.9480	0.0520	0.0000	0.9473	0.0527	0.0000
0.8880	0.1120	0.0000	0.8864	0.1136	0.0000
0.8390	0.1610	0.0000	0.8370	0.1630	0.0000
0.7800	0.2200	0.0000	0.7756	0.2244	0.0000
0.7250	0.2750	0.0000	0.7192	0.2808	0.0000
0.6690	0.3310	0.0000	0.6609	0.3391	0.0000
0.5520	0.4480	0.0000	0.5417	0.4583	0.0000
0.4300	0.5700	0.0000	0.4200	0.5799	0.0001
0.2990	0.7010	0.0000	0.2926	0.7067	0.0007
0.1630	0.8370	0.0000	0.1597	0.8370	0.0033

**Sistema 6.{nonane (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO4](3)}**

**Tabela A.11.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Nonano	Benzeno	[BMIM][MSO4]	Nonano	Benzeno	[BMIM][MSO4]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.003	0.034	0.963	0.002	0.033	0.965
0.003	0.072	0.925	0.002	0.070	0.928
0.003	0.110	0.887	0.002	0.107	0.891
0.003	0.142	0.855	0.002	0.136	0.861
0.003	0.172	0.825	0.002	0.167	0.831
0.003	0.202	0.795	0.002	0.195	0.803
0.003	0.267	0.730	0.002	0.257	0.740
0.003	0.329	0.668	0.002	0.317	0.680
0.003	0.392	0.605	0.002	0.382	0.616
0.002	0.451	0.547	0.002	0.445	0.553

**Tabela A.12.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Nonano	Benzeno	[BMIM][MSO4]	Nonano	Benzeno	[BMIM][MSO4]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.949	0.051	0.000	0.948	0.052	0.000
0.890	0.110	0.000	0.888	0.112	0.000
0.828	0.172	0.000	0.825	0.175	0.000
0.778	0.222	0.000	0.773	0.227	0.000
0.723	0.277	0.000	0.719	0.281	0.000
0.673	0.327	0.000	0.667	0.333	0.000
0.552	0.448	0.000	0.545	0.455	0.000
0.428	0.572	0.000	0.421	0.579	0.000
0.290	0.710	0.000	0.285	0.714	0.001
0.163	0.837	0.000	0.160	0.837	0.003



**Sistema 7.{nonane (1) + toluene (2) + [BMIM][MSO4](3)}**

**Tabela A.13.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Nonano	tolueno	[BMIM][MSO4]	Nonano	tolueno	[BMIM][MSO4]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.005	0.023	0.972	0.002	0.022	0.976
0.005	0.040	0.955	0.002	0.038	0.960
0.005	0.061	0.934	0.002	0.056	0.942
0.005	0.080	0.915	0.002	0.073	0.925
0.005	0.101	0.894	0.002	0.091	0.907
0.005	0.122	0.873	0.002	0.107	0.891
0.005	0.162	0.833	0.002	0.138	0.860
0.005	0.206	0.789	0.002	0.170	0.828
0.005	0.243	0.752	0.001	0.199	0.800

**Tabela A.14.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Nonano	tolueno	[BMIM][MSO4]	Nonano	Tolueno	[BMIM][MSO4]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.929	0.071	0.000	0.928	0.072	0.000
0.874	0.126	0.000	0.872	0.128	0.000
0.810	0.190	0.000	0.806	0.194	0.000
0.750	0.250	0.000	0.745	0.255	0.000
0.684	0.316	0.000	0.677	0.323	0.000
0.625	0.375	0.000	0.615	0.385	0.000
0.499	0.501	0.000	0.487	0.513	0.000
0.367	0.633	0.000	0.354	0.646	0.000
0.247	0.753	0.000	0.236	0.763	0.001

**Sistema 8.{heptane (1) + toluene (2) + [EMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.15.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Heptano	tolueno	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]	Heptano	tolueno	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1' exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.002	0.024	0.974	0.002	0.016	0.981
0.001	0.036	0.963	0.002	0.025	0.973
0.001	0.047	0.952	0.002	0.032	0.966
0.001	0.061	0.938	0.002	0.040	0.958
0.000	0.074	0.926	0.002	0.048	0.950
0.000	0.085	0.915	0.002	0.057	0.942
0.000	0.105	0.895	0.001	0.066	0.932
0.000	0.122	0.878	0.001	0.074	0.925
0.000	0.126	0.874	0.001	0.082	0.918

**Tabela A.16.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Heptano	tolueno	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]	Heptano	Tolueno	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.873	0.127	0.000	0.866	0.134	0.000
0.795	0.205	0.000	0.786	0.214	0.000
0.729	0.271	0.000	0.718	0.282	0.000
0.656	0.344	0.000	0.641	0.359	0.000
0.568	0.432	0.000	0.552	0.448	0.000
0.469	0.531	0.000	0.455	0.545	0.000
0.358	0.642	0.000	0.343	0.657	0.000
0.273	0.727	0.000	0.259	0.741	0.000
0.186	0.814	0.000	0.177	0.823	0.000

Sistema 9.{cyclohexane (1) + toluene (2) + [EMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

Tabela A.17.

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Cyclohexano	tolueno	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]	Cyclohexano	tolueno	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.009	0.033	0.958	0.014	0.022	0.963
0.009	0.049	0.942	0.013	0.030	0.957
0.008	0.059	0.933	0.012	0.037	0.951
0.007	0.074	0.919	0.011	0.047	0.942
0.00700	0.094	0.899	0.009	0.057	0.934
0.00500	0.105	0.890	0.008	0.066	0.927
0.00500	0.121	0.874	0.006	0.074	0.920
0.00400	0.135	0.861	0.004	0.082	0.914

Tabela A.18.

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Cyclohexano	tolueno	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]	Cyclohexano	tolueno	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.811	0.189	0.000	0.801	0.199	0.000
0.737	0.263	0.000	0.722	0.278	0.000
0.669	0.331	0.000	0.653	0.347	0.000
0.560	0.440	0.000	0.543	0.457	0.000
0.450	0.550	0.000	0.432	0.568	0.000
0.358	0.642	0.000	0.342	0.658	0.000
0.271	0.729	0.000	0.257	0.743	0.000
0.183	0.817	0.000	0.173	0.827	0.000

Sistema 10.{cyclohexane (1) + toluene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

Tabela A.19.

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Cyclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	Cyclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.034	0.046	0.920	0.040	0.036	0.924
0.033	0.069	0.898	0.038	0.053	0.909
0.030	0.089	0.881	0.036	0.069	0.895
0.028	0.112	0.860	0.034	0.086	0.880
0.026	0.133	0.841	0.031	0.103	0.866
0.023	0.172	0.805	0.027	0.134	0.839
0.019	0.209	0.772	0.022	0.164	0.814
0.014	0.248	0.738	0.016	0.198	0.786
0.008	0.290	0.702	0.008	0.234	0.758

Tabela A.20.

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Cyclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	Cyclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.880	0.120	0.000	0.871	0.129	0.000
0.820	0.180	0.000	0.806	0.194	0.000
0.763	0.237	0.000	0.746	0.254	0.000
0.698	0.302	0.000	0.677	0.323	0.000
0.632	0.368	0.000	0.610	0.390	0.000
0.503	0.497	0.000	0.481	0.519	0.000
0.380	0.620	0.000	0.360	0.640	0.000
0.246	0.754	0.000	0.231	0.768	0.001
0.119	0.881	0.000	0.111	0.887	0.003

**Sistema 11.{methylcyclohexane (1) + toluene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.21.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
metilciclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	metilciclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2'calc.	x3' calc.
0.021	0.023	0.956	0.020	0.019	0.961
0.020	0.045	0.935	0.019	0.037	0.945
0.020	0.054	0.926	0.018	0.044	0.937
0.018	0.091	0.891	0.017	0.074	0.909
0.018	0.097	0.885	0.017	0.079	0.904
0.018	0.128	0.854	0.015	0.103	0.882
0.017	0.164	0.819	0.013	0.132	0.855
0.015	0.203	0.782	0.011	0.163	0.826
0.011	0.246	0.743	0.008	0.197	0.795
0.006	0.287	0.707	0.005	0.232	0.764

**Tabela A.22.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
metilciclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	metilciclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" xp.	x3" exp.	x1" calc.	x2"calc.	x3" calc.
0.938	0.062	0.000	0.934	0.066	0.000
0.878	0.122	0.000	0.871	0.129	0.000
0.851	0.149	0.000	0.843	0.157	0.000
0.743	0.257	0.000	0.730	0.270	0.000
0.722	0.278	0.000	0.709	0.291	0.000
0.629	0.371	0.000	0.613	0.387	0.000
0.511	0.489	0.000	0.495	0.505	0.000
0.382	0.618	0.000	0.367	0.633	0.000
0.248	0.752	0.000	0.236	0.764	0.001
0.123	0.877	0.000	0.116	0.882	0.002

**Sistema 12.{cyclohexane (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

Tabela A.23.

FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)					
Dados experimentais			Dados calculados		
ciclohexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	ciclohexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1' exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.037	0.037	0.926	0.043	0.034	0.923
0.034	0.073	0.893	0.042	0.053	0.905
0.033	0.110	0.857	0.041	0.074	0.885
0.032	0.145	0.823	0.040	0.095	0.865
0.031	0.179	0.790	0.039	0.117	0.845
0.031	0.211	0.758	0.037	0.139	0.824
0.029	0.269	0.702	0.035	0.184	0.781
0.027	0.327	0.646	0.032	0.233	0.735
0.023	0.386	0.591	0.029	0.288	0.684
0.016	0.453	0.531	0.023	0.360	0.616

Tabela A.24.

FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)					
Dados experimentais			Dados calculados		
ciclohexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	ciclohexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.948	0.052	0.000	0.944	0.056	0.000
0.896	0.104	0.000	0.913	0.087	0.000
0.840	0.160	0.000	0.877	0.123	0.000
0.784	0.216	0.000	0.839	0.161	0.000
0.726	0.274	0.000	0.799	0.201	0.000
0.668	0.332	0.000	0.758	0.242	0.000
0.550	0.450	0.000	0.670	0.330	0.000
0.427	0.573	0.000	0.569	0.431	0.000
0.301	0.699	0.000	0.456	0.544	0.000
0.161	0.839	0.000	0.307	0.692	0.001

Sistema 13.{methylcyclohexane (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}

Tabela A.25.

FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)					
Dados experimentais			Dados calculados		
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.021	0.042	0.937	0.020	0.029	0.951
0.020	0.077	0.903	0.020	0.048	0.932
0.018	0.113	0.869	0.019	0.068	0.913
0.018	0.147	0.835	0.019	0.088	0.893
0.018	0.179	0.803	0.019	0.109	0.872
0.018	0.206	0.776	0.018	0.132	0.849
0.018	0.263	0.719	0.017	0.178	0.805
0.018	0.320	0.662	0.016	0.228	0.755
0.016	0.380	0.604	0.015	0.285	0.700

Tabela A.26.

FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)					
Dados experimentais			Dados calculados		
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.946	0.054	0.000	0.953	0.047	0.000
0.895	0.105	0.000	0.921	0.079	0.000
0.841	0.159	0.000	0.887	0.113	0.000
0.789	0.211	0.000	0.853	0.147	0.000
0.732	0.268	0.000	0.814	0.186	0.000
0.672	0.328	0.000	0.771	0.229	0.000
0.555	0.445	0.000	0.685	0.315	0.000
0.430	0.570	0.000	0.584	0.416	0.000
0.298	0.702	0.000	0.467	0.533	0.000

Sistema 14.{cyclohexane (1) + ethylbenzene (2) + [BMIM][MSO4] (3)}

Tabela A.27.

FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)					
Dados experimentais			Dados calculados		
cIclohexano	etilbenzeno	[BMIM][MSO4]	cIclohexano	etilbenzeno	[BMIM][MSO4]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.032	0.024	0.944	0.039	0.019	0.942
0.032	0.035	0.933	0.037	0.026	0.937
0.029	0.048	0.923	0.035	0.033	0.932
0.027	0.062	0.911	0.032	0.040	0.927
0.025	0.073	0.902	0.030	0.047	0.923
0.022	0.094	0.884	0.025	0.062	0.913
0.018	0.119	0.863	0.019	0.078	0.903
0.013	0.142	0.845	0.013	0.094	0.893
0.008	0.164	0.828	0.006	0.111	0.883

Tabela A.28.

FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)					
Dados experimentais			Dados calculados		
cIclohexano	etilbenzeno	[BMIM][MSO4]	cIclohexano	etilbenzeno	[BMIM][MSO4]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.867	0.133	0.000	0.851	0.149	0.000
0.805	0.195	0.000	0.793	0.207	0.000
0.743	0.257	0.000	0.738	0.262	0.000
0.676	0.324	0.000	0.675	0.325	0.000
0.618	0.382	0.000	0.621	0.379	0.000
0.485	0.515	0.000	0.493	0.507	0.000
0.349	0.651	0.000	0.359	0.641	0.000
0.219	0.781	0.000	0.228	0.771	0.000
0.096	0.904	0.000	0.101	0.898	0.001



**Sistema 15.{methylcyclohexane (1) + ethylbenzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.29.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
metilcyclohexa- no	etilbenze- no	[BMIM][MSO 4]	metilcyclohexa- no	etilbenze- no	[BMIM][MSO 4]
x1' exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.020	0.022	0.958	0.019	0.016	0.966
0.019	0.038	0.943	0.017	0.025	0.957
0.018	0.049	0.933	0.016	0.033	0.951
0.016	0.062	0.922	0.015	0.040	0.945
0.015	0.073	0.912	0.015	0.046	0.939
0.013	0.098	0.889	0.012	0.062	0.926
0.011	0.119	0.870	0.010	0.077	0.913
0.008	0.143	0.849	0.007	0.093	0.900
0.005	0.163	0.832	0.003	0.110	0.887

**Tabela A.30.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
metilcyclohexa- no	etilbenze- no	[BMIM][MSO 4]	metilcyclohexa- no	etilbenze- no	[BMIM][MSO 4]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.887	0.113	0.000	0.881	0.119	0.000
0.803	0.197	0.000	0.805	0.195	0.000
0.738	0.262	0.000	0.745	0.255	0.000
0.673	0.327	0.000	0.685	0.315	0.000
0.613	0.387	0.000	0.629	0.371	0.000
0.475	0.525	0.000	0.495	0.505	0.000
0.343	0.657	0.000	0.363	0.637	0.000
0.214	0.786	0.000	0.230	0.769	0.000
0.096	0.904	0.000	0.105	0.894	0.001

**Sistema 16.{hexane (1) + toluene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.31.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
metilcyclohexa- no	etilbenze- no	[BMIM][MSO 4]	metilcyclohexa- no	etilbenze- no	[BMIM][MSO 4]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.023	0.000	0.977	0.024	0.006	0.971
0.016	0.048	0.936	0.022	0.033	0.944
0.015	0.072	0.913	0.022	0.048	0.930
0.015	0.093	0.892	0.021	0.061	0.918
0.014	0.114	0.872	0.020	0.074	0.905
0.013	0.134	0.853	0.019	0.089	0.891
0.013	0.154	0.833	0.018	0.104	0.878
0.012	0.175	0.813	0.017	0.120	0.862
0.012	0.204	0.784	0.015	0.148	0.837
0.010	0.242	0.748	0.012	0.181	0.807
0.000	0.328	0.672	0.000	0.272	0.728

**Tabela A.32.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
metilcyclohexa- no	etilbenze- no	[BMIM][MSO 4]	metilcyclohexa- no	etilbenze- no	[BMIM][MSO 4]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
1.000	0.000	0.000	0.982	0.018	0.000
0.876	0.124	0.000	0.890	0.110	0.000
0.810	0.190	0.000	0.836	0.164	0.000
0.752	0.248	0.000	0.787	0.213	0.000
0.693	0.307	0.000	0.737	0.263	0.000
0.627	0.373	0.000	0.678	0.322	0.000
0.562	0.438	0.000	0.618	0.382	0.000
0.489	0.511	0.000	0.549	0.451	0.000
0.372	0.628	0.000	0.432	0.568	0.000
0.245	0.755	0.000	0.298	0.701	0.001
0.000	1.000	0.000	0.000	0.994	0.006

**Sistema 17.{hexane (1) + ethylbenzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.33.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	etilbenzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	hexano	etilbenzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.023	0.000	0.977	0.024	0.003	0.974
0.018	0.016	0.966	0.022	0.012	0.966
0.017	0.030	0.953	0.021	0.019	0.959
0.016	0.041	0.943	0.020	0.026	0.953
0.015	0.052	0.933	0.019	0.033	0.947
0.015	0.051	0.934	0.019	0.033	0.948
0.013	0.076	0.911	0.017	0.047	0.936
0.012	0.099	0.889	0.014	0.062	0.924
0.010	0.122	0.868	0.011	0.077	0.912
0.008	0.142	0.850	0.008	0.094	0.898
0.005	0.164	0.831	0.003	0.112	0.885
0.000	0.189	0.811	0.000	0.125	0.875

**Tabela A.34.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	etilbenzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	hexano	etilbenzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
1.000	0.000	0.000	0.980	0.020	0.000
0.924	0.076	0.000	0.917	0.083	0.000
0.858	0.142	0.000	0.857	0.143	0.000
0.799	0.201	0.000	0.804	0.196	0.000
0.735	0.265	0.000	0.745	0.255	0.000
0.738	0.262	0.000	0.747	0.253	0.000
0.609	0.391	0.000	0.625	0.375	0.000
0.478	0.522	0.000	0.497	0.503	0.000
0.348	0.652	0.000	0.367	0.633	0.000
0.210	0.790	0.000	0.225	0.774	0.001
0.082	0.918	0.000	0.089	0.909	0.001
0.000	1.000	0.000	0.000	0.998	0.002

**Sistema 18.{heptane (1) + toluene (2) + [MMIM][MSO4] (3)}**

**Tabela A.35.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
heptane	toluene	[MMIM][MSO4]	heptane	toluene	[MMIM][MSO4]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.001	0.000	0.999	0.001	0.000	0.999
0.001	0.006	0.999	0.001	0.003	0.996
0.001	0.011	0.999	0.001	0.006	0.993
0.001	0.023	0.999	0.001	0.011	0.988
0.001	0.031	0.999	0.001	0.016	0.983
0.001	0.044	0.999	0.001	0.024	0.976
0.001	0.052	0.999	0.001	0.028	0.972
0.001	0.058	1.000	0.000	0.031	0.969
0.001	0.066	1.000	0.000	0.035	0.965
0.000	0.070	1.000	0.000	0.039	0.961
0.000	0.077	1.000	0.000	0.043	0.957
0.000	0.057	1.000	0.000	0.050	0.950

**Tabela A.36.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
heptane	toluene	[MMIM][MSO4]	heptane	toluene	[MMIM][MSO4]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
1.000	0.000	0.000	0.999	0.001	0.000
0.953	0.047	0.000	0.954	0.046	0.000
0.904	0.096	0.000	0.908	0.092	0.000
0.807	0.193	0.000	0.815	0.185	0.000
0.707	0.293	0.000	0.718	0.282	0.000
0.550	0.450	0.000	0.563	0.437	0.000
0.455	0.545	0.000	0.468	0.532	0.000
0.392	0.608	0.000	0.404	0.596	0.000
0.308	0.693	0.000	0.318	0.681	0.000
0.211	0.789	0.000	0.219	0.781	0.000
0.139	0.861	0.000	0.145	0.855	0.000
0.000	1.000	0.000	0.000	0.999	0.001

**Sistema 19.{heptane (1) + toluene (2) + [EMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.37.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
heptane	toluene	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]	heptane	toluene	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.002	0.000	0.998	0.002	0.000	0.997
0.002	0.007	0.992	0.002	0.004	0.993
0.002	0.016	0.982	0.002	0.010	0.988
0.002	0.031	0.967	0.002	0.020	0.978
0.002	0.046	0.952	0.002	0.030	0.968
0.002	0.071	0.928	0.002	0.044	0.954
0.002	0.084	0.914	0.002	0.052	0.946
0.001	0.095	0.904	0.001	0.058	0.940
0.001	0.109	0.890	0.001	0.067	0.932
0.001	0.125	0.874	0.001	0.076	0.923
0.001	0.130	0.869	0.001	0.084	0.915
0.000	0.154	0.846	0.000	0.101	0.899

**Tabela A.38.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
heptane	toluene	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]	heptane	toluene	[EMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
1.000	0.000	0.000	0.998	0.002	0.000
0.961	0.039	0.000	0.964	0.036	0.000
0.908	0.092	0.000	0.915	0.085	0.000
0.810	0.190	0.000	0.825	0.175	0.000
0.712	0.288	0.000	0.733	0.267	0.000
0.562	0.438	0.000	0.588	0.412	0.000
0.470	0.530	0.000	0.496	0.504	0.000
0.401	0.599	0.000	0.426	0.574	0.000
0.308	0.692	0.000	0.331	0.669	0.000
0.217	0.784	0.000	0.235	0.765	0.000
0.139	0.861	0.000	0.153	0.847	0.000
0.000	1.000	0.000	0.000	0.999	0.001

**Sistema 20.{heptane (1) + toluene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.39.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
heptano	tolueno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	heptano	tolueno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.003	0.000	0.997	0.006	0.001	0.994
0.003	0.010	0.987	0.005	0.008	0.987
0.004	0.022	0.975	0.005	0.015	0.980
0.004	0.045	0.952	0.005	0.030	0.965
0.003	0.063	0.934	0.005	0.048	0.947
0.002	0.083	0.915	0.004	0.068	0.927
0.003	0.114	0.883	0.004	0.083	0.913
0.003	0.129	0.869	0.004	0.095	0.902
0.002	0.133	0.864	0.003	0.109	0.888
0.003	0.169	0.829	0.002	0.128	0.870
0.002	0.191	0.807	0.002	0.139	0.859
0.000	0.227	0.773	0.000	0.175	0.825

**Tabela A.40.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
heptano	tolueno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	heptano	tolueno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
1.000	0.000	0.000	0.997	0.003	0.000
0.957	0.043	0.000	0.961	0.039	0.000
0.915	0.085	0.000	0.925	0.075	0.000
0.824	0.176	0.000	0.846	0.154	0.000
0.708	0.292	0.000	0.742	0.258	0.000
0.578	0.422	0.000	0.620	0.380	0.000
0.481	0.519	0.000	0.526	0.474	0.000
0.409	0.591	0.000	0.453	0.547	0.000
0.321	0.679	0.000	0.362	0.638	0.000
0.213	0.787	0.000	0.246	0.753	0.000
0.152	0.848	0.000	0.179	0.821	0.001
0.000	1.000	0.000	0.000	0.997	0.003

**Sistema 21.{ethyl acetate (1) + 2-propanol (2) + [MMIM][MSO<sub>4</sub>](3)}**

**Tabela A.41.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
etil-acetate	2-propanol	[MMIM][MSO <sub>4</sub> ]	etil-acetate	2-propanol	[MMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.183	0.033	0.784	0.239	0.033	0.727
0.188	0.055	0.757	0.252	0.062	0.686
0.193	0.081	0.726	0.268	0.095	0.637
0.198	0.121	0.681	0.288	0.134	0.578
0.206	0.171	0.623	0.312	0.177	0.510
0.232	0.240	0.528	0.346	0.229	0.425
0.276	0.288	0.436	0.376	0.267	0.357
0.324	0.327	0.349	0.411	0.301	0.288
0.378	0.346	0.276	0.441	0.321	0.238
0.419	0.347	0.234	0.463	0.333	0.205
0.507	0.336	0.157	0.507	0.345	0.148

**Tabela A.42.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
etil-acetate	2-propanol	[MMIM][MSO <sub>4</sub> ]	etil-acetate	2-propanol	[MMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.981	0.019	0.000	0.983	0.017	0.000
0.958	0.041	0.001	0.969	0.031	0.000
0.933	0.067	0.000	0.954	0.046	0.000
0.911	0.089	0.000	0.937	0.063	0.000
0.890	0.110	0.000	0.917	0.083	0.000
0.872	0.127	0.001	0.892	0.108	0.000
0.860	0.139	0.001	0.870	0.129	0.001
0.839	0.159	0.002	0.844	0.154	0.002
0.819	0.175	0.006	0.823	0.174	0.003
0.781	0.203	0.016	0.807	0.188	0.005
0.715	0.255	0.030	0.774	0.218	0.008

**Sistema 22.{hexane (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.43.**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.007	0.038	0.955	0.013	0.031	0.956
0.007	0.083	0.911	0.013	0.065	0.922
0.007	0.112	0.882	0.013	0.086	0.901
0.007	0.152	0.842	0.012	0.115	0.873
0.006	0.173	0.821	0.012	0.135	0.853
0.006	0.199	0.794	0.012	0.155	0.833
0.006	0.239	0.755	0.011	0.185	0.804
0.006	0.265	0.729	0.011	0.203	0.786

**Tabela A.44.**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.945	0.055	0.000	0.938	0.062	0.000
0.880	0.120	0.000	0.863	0.137	0.000
0.837	0.163	0.000	0.814	0.186	0.000
0.773	0.227	0.000	0.742	0.258	0.000
0.721	0.279	0.000	0.689	0.311	0.000
0.669	0.331	0.000	0.634	0.366	0.000
0.586	0.414	0.000	0.549	0.451	0.000
0.535	0.465	0.000	0.495	0.505	0.000



**Sistema 23.{hexane (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.45**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.008	0.038	0.954	0.013	0.033	0.954
0.008	0.074	0.918	0.013	0.063	0.924
0.008	0.101	0.891	0.013	0.084	0.903
0.008	0.141	0.852	0.012	0.117	0.870
0.008	0.164	0.828	0.012	0.136	0.852
0.008	0.188	0.805	0.012	0.159	0.829
0.007	0.205	0.788	0.011	0.175	0.814
0.007	0.229	0.764	0.011	0.197	0.792

.

**Tabela A.46**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.935	0.065	0.000	0.930	0.070	0.000
0.873	0.127	0.000	0.862	0.138	0.000
0.827	0.173	0.000	0.812	0.188	0.000
0.748	0.252	0.000	0.728	0.272	0.000
0.701	0.299	0.000	0.678	0.322	0.000
0.638	0.362	0.000	0.616	0.384	0.000
0.594	0.407	0.000	0.572	0.428	0.000
0.531	0.469	0.000	0.509	0.491	0.000

**Sistema 24.{hexane (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.47**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.009	0.032	0.958	0.013	0.031	0.956
0.009	0.066	0.925	0.013	0.062	0.926
0.009	0.086	0.906	0.013	0.080	0.907
0.009	0.116	0.875	0.012	0.107	0.881
0.009	0.139	0.852	0.012	0.130	0.858
0.008	0.161	0.831	0.012	0.151	0.837
0.008	0.189	0.803	0.011	0.177	0.812
0.008	0.205	0.787	0.011	0.193	0.796

**Tabela A.48**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.933	0.067	0.000	0.932	0.068	0.000
0.865	0.135	0.000	0.860	0.140	0.000
0.820	0.180	0.000	0.815	0.185	0.000
0.756	0.244	0.000	0.748	0.252	0.000
0.697	0.303	0.000	0.689	0.311	0.000
0.640	0.360	0.000	0.632	0.368	0.000
0.571	0.429	0.000	0.562	0.438	0.000
0.526	0.474	0.000	0.517	0.483	0.000

**Sistema 25.{heptane (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.49**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
heptano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	heptano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.007	0.031	0.962	0.005	0.029	0.966
0.007	0.062	0.931	0.005	0.055	0.939
0.007	0.097	0.896	0.005	0.083	0.912
0.007	0.124	0.869	0.005	0.108	0.886
0.006	0.178	0.816	0.005	0.154	0.841
0.006	0.232	0.762	0.005	0.199	0.797
0.006	0.280	0.714	0.004	0.240	0.756
0.006	0.330	0.664	0.004	0.283	0.713

**Tabela A.50**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
heptano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	heptano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.944	0.056	0.000	0.942	0.058	0.000
0.890	0.110	0.000	0.884	0.116	0.000
0.834	0.166	0.000	0.821	0.179	0.000
0.773	0.227	0.000	0.760	0.240	0.000
0.659	0.341	0.000	0.641	0.359	0.000
0.538	0.462	0.000	0.517	0.483	0.000
0.415	0.585	0.000	0.395	0.605	0.000
0.284	0.716	0.000	0.268	0.732	0.001

**Sistema 26.{Octane (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.51**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Octane	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Octane	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.003	0.033	0.964	0.002	0.032	0.966
0.003	0.060	0.937	0.002	0.056	0.942
0.003	0.090	0.907	0.002	0.083	0.915
0.002	0.109	0.889	0.002	0.107	0.891
0.003	0.173	0.824	0.002	0.155	0.843
0.003	0.229	0.768	0.002	0.203	0.795
0.003	0.277	0.720	0.002	0.243	0.755
0.002	0.331	0.667	0.002	0.288	0.710
0.001	0.387	0.612	0.001	0.337	0.661

**Tabela A.52**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
Octane	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	Octane	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.934	0.066	0.000	0.933	0.067	0.000
0.884	0.116	0.000	0.880	0.120	0.000
0.825	0.175	0.000	0.819	0.181	0.000
0.765	0.235	0.000	0.763	0.237	0.000
0.655	0.345	0.000	0.641	0.359	0.000
0.527	0.473	0.000	0.510	0.490	0.000
0.409	0.591	0.000	0.392	0.608	0.000
0.275	0.725	0.000	0.259	0.740	0.001
0.139	0.861	0.000	0.129	0.869	0.002

Sistema 27.{nonane (1) + benzene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}

Tabela A.53

FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)					
Dados experimentais			Dados calculados		
nonano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	nonano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.002	0.028	0.970	0.001	0.025	0.974
0.002	0.059	0.939	0.001	0.054	0.945
0.002	0.089	0.909	0.001	0.082	0.917
0.002	0.118	0.880	0.001	0.106	0.893
0.002	0.175	0.823	0.001	0.157	0.842
0.002	0.231	0.767	0.001	0.204	0.795
0.002	0.278	0.720	0.001	0.247	0.752
0.002	0.331	0.667	0.001	0.290	0.710
0.001	0.385	0.614	0.001	0.335	0.664

Tabela A.54

FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)					
Dados experimentais			Dados calculados		
nonano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	nonano	benzeno	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.948	0.052	0.000	0.945	0.055	0.000
0.885	0.115	0.000	0.881	0.119	0.000
0.825	0.175	0.000	0.819	0.181	0.000
0.771	0.229	0.000	0.761	0.239	0.000
0.647	0.353	0.000	0.634	0.366	0.000
0.525	0.475	0.000	0.508	0.492	0.000
0.403	0.597	0.000	0.387	0.612	0.000
0.277	0.723	0.000	0.262	0.737	0.000
0.147	0.853	0.000	0.137	0.862	0.002

**Sistema 28.{hexane (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.55**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.011	0.040	0.949	0.024	0.038	0.938
0.011	0.078	0.911	0.023	0.074	0.903
0.011	0.120	0.870	0.023	0.110	0.868
0.010	0.154	0.836	0.022	0.141	0.837
0.010	0.193	0.797	0.022	0.172	0.806
0.010	0.223	0.767	0.021	0.199	0.779
0.010	0.260	0.730	0.021	0.227	0.752
0.010	0.295	0.695	0.020	0.253	0.726

**Tabela A.56**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.945	0.055	0.000	0.943	0.057	0.000
0.891	0.109	0.000	0.886	0.114	0.000
0.837	0.163	0.000	0.827	0.173	0.000
0.784	0.216	0.000	0.771	0.229	0.000
0.731	0.269	0.000	0.711	0.289	0.000
0.679	0.321	0.000	0.657	0.343	0.000
0.627	0.373	0.000	0.599	0.401	0.000
0.576	0.424	0.000	0.543	0.457	0.000

**Sistema 29.{hexane (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.57**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.016	0.049	0.935	0.024	0.042	0.934
0.015	0.099	0.885	0.023	0.085	0.892
0.015	0.127	0.858	0.023	0.110	0.867
0.015	0.163	0.822	0.022	0.144	0.834
0.014	0.188	0.798	0.022	0.170	0.809
0.014	0.227	0.759	0.021	0.199	0.780
0.014	0.249	0.737	0.021	0.222	0.757
0.013	0.285	0.702	0.020	0.253	0.727

**Tabela A.58**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.942	0.058	0.000	0.935	0.065	0.000
0.878	0.122	0.000	0.864	0.136	0.000
0.836	0.164	0.000	0.820	0.180	0.000
0.775	0.225	0.000	0.758	0.242	0.000
0.726	0.274	0.000	0.709	0.291	0.000
0.677	0.323	0.000	0.652	0.348	0.000
0.626	0.374	0.000	0.604	0.396	0.000
0.567	0.433	0.000	0.542	0.458	0.000

**Sistema 30.{hexane (1) + benzene (2) + [BMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.59**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.019	0.064	0.917	0.023	0.051	0.926
0.019	0.103	0.879	0.023	0.083	0.894
0.018	0.137	0.845	0.023	0.114	0.864
0.018	0.173	0.810	0.022	0.146	0.831
0.017	0.207	0.776	0.022	0.176	0.802
0.017	0.226	0.758	0.021	0.199	0.780
0.017	0.255	0.728	0.021	0.227	0.752
0.016	0.279	0.705	0.020	0.256	0.724

**Tabela A.60**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	hexano	benzeno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.929	0.071	0.000	0.917	0.083	0.000
0.881	0.119	0.000	0.862	0.138	0.000
0.830	0.170	0.000	0.808	0.192	0.000
0.771	0.229	0.000	0.748	0.253	0.000
0.718	0.283	0.000	0.691	0.309	0.000
0.669	0.331	0.000	0.646	0.354	0.000
0.612	0.388	0.000	0.590	0.410	0.000
0.550	0.450	0.000	0.532	0.467	0.000



**Sistema 31.{cyclohexane (1) + toluene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.61**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
x1' exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.025	0.016	0.959	0.028	0.011	0.961
0.022	0.032	0.946	0.026	0.024	0.950
0.021	0.048	0.931	0.025	0.035	0.940
0.020	0.063	0.917	0.023	0.047	0.930
0.017	0.093	0.890	0.020	0.068	0.912
0.015	0.122	0.863	0.017	0.088	0.895
0.015	0.119	0.866	0.017	0.087	0.896
0.012	0.149	0.839	0.014	0.108	0.878
0.010	0.180	0.810	0.010	0.130	0.861
0.006	0.213	0.781	0.005	0.154	0.841

**Tabela A.62**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.945	0.055	0.000	0.941	0.059	0.000
0.879	0.121	0.000	0.872	0.128	0.000
0.819	0.181	0.000	0.808	0.192	0.000
0.756	0.244	0.000	0.743	0.257	0.000
0.628	0.372	0.000	0.611	0.389	0.000
0.506	0.494	0.000	0.487	0.513	0.000
0.510	0.490	0.000	0.492	0.508	0.000
0.375	0.625	0.000	0.358	0.642	0.000
0.244	0.756	0.000	0.231	0.768	0.000
0.102	0.898	0.000	0.097	0.902	0.001

**Sistema 32.{methylcyclohexane (1) + toluene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.63**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
metilciclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	metilciclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1' exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.013	0.021	0.966	0.012	0.015	0.973
0.013	0.037	0.950	0.011	0.026	0.963
0.013	0.053	0.934	0.011	0.037	0.952
0.012	0.069	0.919	0.010	0.049	0.941
0.012	0.069	0.919	0.010	0.049	0.941
0.011	0.100	0.889	0.009	0.071	0.921
0.009	0.128	0.863	0.008	0.090	0.902
0.007	0.157	0.836	0.006	0.112	0.882
0.005	0.189	0.806	0.004	0.132	0.863
0.003	0.222	0.775	0.002	0.155	0.843

**Tabela A.64**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
metilciclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]	metilciclohexano	tolueno	[BMIM][MSO <sub>4</sub> ]
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.926	0.074	0.000	0.921	0.079	0.000
0.871	0.129	0.000	0.862	0.138	0.000
0.811	0.189	0.000	0.799	0.201	0.000
0.744	0.256	0.000	0.729	0.271	0.000
0.748	0.252	0.000	0.733	0.267	0.000
0.618	0.382	0.000	0.600	0.400	0.000
0.496	0.504	0.000	0.477	0.523	0.000
0.356	0.644	0.000	0.340	0.660	0.000
0.229	0.771	0.000	0.216	0.784	0.000
0.097	0.903	0.000	0.091	0.908	0.001

**Sistema 33.{methylcyclohexane (1) + toluene (2) + [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.65**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.023	0.008	0.969	0.027	0.006	0.967
0.025	0.016	0.959	0.026	0.011	0.964
0.025	0.025	0.950	0.024	0.016	0.960
0.024	0.033	0.943	0.022	0.021	0.957
0.022	0.049	0.929	0.019	0.030	0.951
0.018	0.067	0.915	0.015	0.039	0.945
0.018	0.067	0.915	0.015	0.039	0.945
0.014	0.083	0.903	0.012	0.048	0.940
0.010	0.100	0.890	0.008	0.058	0.935
0.004	0.126	0.870	0.003	0.067	0.929

**Tabela A.66**

<b>FASE II (Fase Rica em hidrocarbono)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.934	0.066	0.000	0.931	0.069	0.000
0.872	0.128	0.000	0.867	0.133	0.000
0.807	0.193	0.000	0.800	0.200	0.000
0.741	0.259	0.000	0.732	0.268	0.000
0.613	0.387	0.000	0.602	0.398	0.000
0.475	0.525	0.000	0.463	0.537	0.000
0.475	0.525	0.000	0.463	0.537	0.000
0.344	0.656	0.000	0.334	0.666	0.000
0.213	0.787	0.000	0.206	0.794	0.000
0.081	0.919	0.000	0.077	0.922	0.001

**Sistema 34. {methylcyclohexane (1) + ethylbenzene (2) [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.67**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.023	0.022	0.955	0.011	0.012	0.977
0.026	0.033	0.941	0.010	0.017	0.973
0.025	0.041	0.934	0.010	0.022	0.969
0.025	0.040	0.935	0.010	0.022	0.969
0.023	0.057	0.920	0.008	0.031	0.961
0.019	0.073	0.908	0.007	0.040	0.953
0.015	0.088	0.897	0.005	0.049	0.946
0.010	0.103	0.887	0.003	0.058	0.938
0.002	0.122	0.876	0.001	0.071	0.929

**Tabela A.68**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.857	0.143	0.000	0.850	0.150	0.000
0.796	0.204	0.000	0.786	0.214	0.000
0.729	0.271	0.000	0.719	0.281	0.000
0.730	0.270	0.000	0.721	0.279	0.000
0.601	0.399	0.000	0.591	0.409	0.000
0.463	0.537	0.000	0.454	0.546	0.000
0.333	0.667	0.000	0.326	0.674	0.000
0.199	0.801	0.000	0.195	0.805	0.000
0.039	0.961	0.000	0.038	0.961	0.001

**Sistema 35.{heptane (1) + cyclohexane (2) + [EMIM][MSO<sub>4</sub>] (3)}**

**Tabela A.69**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
x1'exp	x2' exp	x3' exp	x1' calc.	x2' calc.	x3' calc.
0.002	0.002	0.996	0.002	0.002	0.996
0.001	0.003	0.996	0.002	0.005	0.993
0.001	0.003	0.996	0.002	0.005	0.993
0.002	0.005	0.993	0.001	0.008	0.991
0.001	0.006	0.993	0.001	0.010	0.989
0.001	0.008	0.991	0.001	0.012	0.987
0.001	0.008	0.991	0.000	0.014	0.985

**Tabela A.70**

<b>FASE I ( Fase Rica em Líquido iônico)</b>					
<b>Dados experimentais</b>			<b>Dados calculados</b>		
x1" exp.	x2" exp.	x3" exp.	x1" calc.	x2" calc.	x3" calc.
0.871	0.129	0.000	0.871	0.129	0.000
0.724	0.276	0.000	0.725	0.275	0.000
0.690	0.310	0.000	0.691	0.309	0.000
0.534	0.466	0.000	0.536	0.464	0.000
0.398	0.602	0.000	0.400	0.600	0.000
0.297	0.703	0.000	0.298	0.702	0.000
0.170	0.830	0.000	0.172	0.828	0.000