

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Equilíbrio Líquido-Líquido
em Sistemas contendo Hidrocarbonetos Aromáticos
+ Hidrocarbonetos Alifáticos + Líquidos Iônicos**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Autora: Raquel Moreira Maduro

Orientador: Prof. Dr. Martín Aznar

Campinas – São Paulo
Setembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

M267e Maduro, Raquel Moreira
Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo
hidrocarbonetos aromáticos + hidrocarbonetos alifáticos
+ líquidos iônicos / Raquel Moreira Maduro. --
Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Martín Aznar.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-líquido. 2. Extração (Química).
3. Termodinâmica. 4. Petróleo - Refinação. 5. Líquido
iônico. I. Aznar, Martín. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Liquid-liquid equilibrium of systems aromatic + aliphatic
+ ionic liquids

Palavras-chave em Inglês: Liquid-liquid equilibrium, Extraction,
Thermodynamic, Petroleum refining, Ionic
liquid

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Cíntia Bernardo Gonçalves, Christianne Elisabete da
Costa Rodrigues, Eduardo Caldas Batista, Maria
Alvina Krähenbühl

Data da defesa: 11/09/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Raquel Moreira Maduro e aprovada em 11 de setembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:



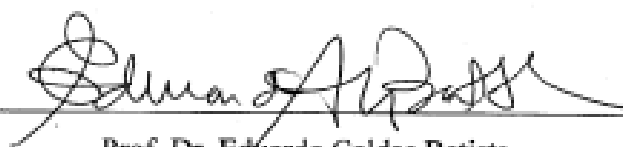
Prof. Dr. Martín Aznar

FEQ – UNICAMP



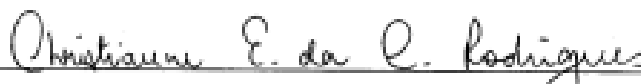
Prof. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves

FZEA – USP/Pirassununga



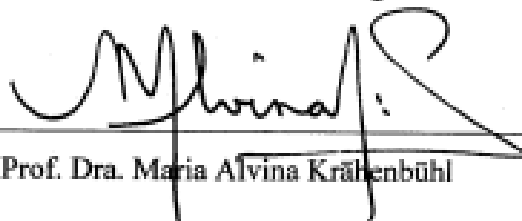
Prof. Dr. Eduardo Caldas Batista

FEA – UNICAMP



Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues

FZEA – USP/Pirassununga



Prof. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

FEQ – UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Raquel Moreira Maduro e aprovada pela Comissão Julgadora em 11 de setembro de 2009.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'A' followed by a smaller 'Z' and a final flourish.

Prof. Dr. Martín Aznar (Orientador)

Dedico esta tese:
À Deus;
À meu esposo, Luciano Carvalho.
Aos meus pais, José Maduro e Carmita Moreira;
Ao meu irmão, Ralph Maduro.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus e a Virgem Maria pelo amor incondicional e com certeza sem eles não conseguiria direcionar a minha vida.

Há pessoas que marcam a nossa vida para sempre. Sendo assim, quero agradecer com muita consideração a estas pessoas que me apoiaram de forma direta ou indireta para a conclusão deste doutorado. Algumas delas ficaram registradas:

Aos meus pais, Carmita e José, exemplos vivo de amor, carinho, dedicação, educação, caráter, dignidade, compreensão, ética, sabedoria, simplicidade, bondade, respeito. Eles que incondicionalmente, mesmos com sacrifícios, sempre estiveram, estão e estarão me auxiliando a sonhar novos projetos, superar os desafios e construir uma trajetória feliz. Sem dúvida nenhuma, eles são os grandes responsáveis por tudo que sou e, logo, por ter me apoiado na conclusão deste doutorado.

Ao meu querido e amado esposo, Luciano, que sempre me estimula a crescer pessoalmente e profissionalmente e esta comigo desde 1997 me apoiando em todas as fases da minha vida. Sempre me incentivou a seguir a vida acadêmica, pois através dela pode-se transmitir conhecimentos de forma contínua e, conseqüentemente, contribuir para um mundo melhor.

Ao meu irmão, Ralph, que continuamente me ensinou a não desistir dos sonhos. Ininterruptamente, esteve ao meu lado e também foi responsável pela minha sólida formação tanto pessoal quanto profissional.

À Cristina pelas conversas e passeios divertidos.

À Cristiane, que sempre esteve ao meu lado incondicionalmente.

À família de Luciano que comemoram comigo esta vitória.

Aos meus tios e primos que também sempre estiveram ao meu lado com suas imensas preocupações, carinho, amor e orações para comigo.

Aos meus amigos, em especial, Iara, Denise, Kelly, Regina, Camila por estarem comigo em todas as ocasiões sejam elas de alegria ou tristeza.

Ao meu orientador, Martín Aznar, pelas valiosas discussões e comentários, sem os quais não seria possível para realização deste trabalho. Ademais, muito obrigada pela compreensão e pela confiança a mim depositada.

Aos meus colegas do LEF, Luciane, Victor Alvarez, Leonardo de Oliveira, Geormenny Santos em especial a: Rílvia Santiago e Pedro Arce pelo companheirismo e pelos momentos alegres e divertidos.

Ao CNPQ e a FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xvi
NOMENCLATURA.....	xxi
LETRAS GREGAS.....	xxii
SOBRESCRITO.....	xxii
SUBSCRITO.....	xxiii
ABREVIATURAS.....	xiv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 <i>Aromáticos e Alifáticos</i>	6
2.2 <i>Líquidos Iônicos</i>	9
2.2.1 <i>Introdução</i>	9
2.2.2 <i>Descoberta dos Líquidos Iônicos e Alguns Dados Históricos</i>	10
2.2.3 <i>Visão Geral da Interação dos Líquidos Iônicos</i>	13
2.2.4 <i>Aplicação dos Líquidos Iônicos</i>	15
CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	23
3.1 <i>Termodinâmica</i>	23
3.2 <i>Critérios de Equilíbrio e Equilíbrio Líquido-Líquido</i>	23
3.3 <i>Diagrama dos Sistemas</i>	30
3.4 <i>Sistemas Ternários</i>	31
3.5 <i>Curvas de Distribuição</i>	35
3.6 <i>Extração Líquido-líquido</i>	36
3.7 <i>Influência da Temperatura e da Pressão</i>	38
3.8 <i>Modelos Termodinâmicos</i>	38
3.8.1 <i>NRTL</i>	40
3.8.2 <i>UNIQUAC</i>	41

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	44
4.1 Reagentes.....	44
4.2 Equipamentos.....	45
4.3 Procedimento Experimental.....	45
4.3.1 Curva Analítica de Calibração na Espectrofotometria na Região do Ultravioleta.....	50
4.3.2 Análise da Fase Superior e Inferior.....	50
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1 Densidade.....	52
5.2 Curva Analítica de Calibração na Espectrofotometria na Região do Ultravioleta.....	53
5.3 Evaporação sob Vácuo.....	58
5.4 Reprodução dos Dados Experimentais.....	59
5.5 Tempo de Agitação e Tempo de Repouso.....	61
5.6 Sistemas Ternários.....	64
5.7 Coeficiente de Distribuição e Seletividade.....	83
5.8 Correlação de Othmer-Tobias.....	98
5.9 Modelagem Termodinâmica.....	101
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	115
6.1 Conclusões.....	115
6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118
APÊNDICE A.....	127
APÊNDICE B.....	133

RESUMO

A nafta reformada é um produto do refino do petróleo que contém compostos aromáticos e alifáticos de grande interesse industrial. Para separar estes componentes utiliza-se, em sua grande maioria, o processo de extração líquido-líquido. Os solventes mais utilizados, até o momento, são extratantes com alta pressão de vapor, que apresentam emissões prejudiciais para o meio ambiente e, conseqüentemente, para o ser humano. Por este motivo, existe uma tendência a substituir estes solventes por outros menos nocivos, como os líquidos iônicos, que são compostos químicos relativamente novos e que apresentam várias características únicas e importantes, como baixa pressão de vapor. Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar a capacidade dos líquidos iônicos hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio em separar os compostos alifáticos dos aromáticos em sistemas ternários em equilíbrio líquido-líquido. As técnicas analíticas empregadas para determinar dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido em condições de pressão ambiente e temperatura constante (25 °C) foram o método de *cloud-point*, densimetria, evaporação sob vácuo e espectrofotometria na região do ultravioleta. Primeiramente a metodologia foi validada através da reprodução dos dados do sistema butanol + benzeno + água reportados por Washburn e Strandkov (1944). Os resultados mostraram grande concordância com as composições da literatura, de modo que a metodologia pôde ser utilizada no decorrer do trabalho. Em seguida, o sistema ternário nonano + benzeno + [bmim][PF₆], foi empregado para determinar os tempos de agitação e de repouso, os quais foram definidos, respectivamente, em 4 h e 20 h. À continuação, os diagramas ternários de cada sistema neste trabalho foram determinados, concluindo-se que as regiões heterogêneas são significativamente grandes, com exceção do sistema nonano + tolueno + [bmim][PF₆]; isto significa que os líquidos iônicos em estudo são bons solventes para estes sistemas ternários. Por fim, os dados experimentais foram correlacionados através dos modelos moleculares NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade. Os resultados foram considerados satisfatórios, observando-se que o modelo NRTL foi capaz de representar melhor os dados de equilíbrio dos sistemas estudados.

Palavras-chave: Líquido iônico. Cátion imidazólio. Equilíbrio líquido-líquido. Extração. Modelagem termodinâmica.

ABSTRACT

The reformed naphtha is a product in petroleum refine that contains aromatics and aliphatic compounds of great industrial interest. In order to separate these components, the most used process is the liquid-liquid extraction. Currently, the most used solvents are high vapor pressure extractants, that produce gaseous emissions, prejudicial for the environmental and, consequently, for the human being. Therefore, there is a tendency to substitute these solvents for others less toxic, such as the ionic liquids, that are relatively new chemical compounds that show several important characteristics, such as an extremely low vapor pressure. On this basis, the present work has as main objective the study of the ability of the ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate to separate aliphatic from aromatic compounds in liquid-liquid equilibrium ternary systems. The methodology used to perform the experiments at atmospheric pressure and constant temperature (25 °C) include cloud point method, densimetry, vacuum evaporation and UV spectrophotometry. First, the methodology was validated by reproducing data for the system butanol + benzene + water, reported by Washburn and Strandkov (1944). The results showed a good agreement with the compositions in literature, so the methodology can be used in all the subsequent work. Later, the system nonane + benzene + [bmim]PF₆ was used to determine the agitation and rest times, defined, respectively, as 4 h and 20 h. Next, the ternary diagrams of each system in the work were determined, concluding that the heterogeneous region are significantly large, except for the system nonane + toluene + [bmim]PF₆; this implies that the ionic liquids in study are good solvents for these ternary systems. Moreover, the experimental data were correlated through the molecular models NRTL and UNIQUAC for the activity coefficient. The results were satisfactory, observing that NRTL was able to represent better the equilibrium data of the studied systems.

Key-words: Ionic liquid, Imidazolium cation, Liquid-liquid equilibrium, Extraction, Thermodynamic modeling.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média das classes de petróleos.....	07
Tabela 2. Frações típicas de destilação atmosférica do óleo bruto.....	08
Tabela 3. Alguns líquidos iônicos baseados no imidazólio.....	13
Tabela 4. Massas molares e densidades para o líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio-X.....	14
Tabela 5. Efeito do ânion sob as propriedades físico-químicas do ânion do líquido iônico baseados no 1-butil-3-metilimidazólio a 20 °C.....	18
Tabela 6. Características físico-químicas dos reagentes utilizados neste trabalho.....	45
Tabela 7. Tempo de agitação e repouso para encontrar o equilíbrio líquido-líquido.....	48
Tabela 8. Densidades dos compostos puros.....	53
Tabela 9. Absorbância da solução aquosa de [bmim][PF ₆], para a curva analítica de calibração.....	55
Tabela 10. Absorbância da solução aquosa de [omim][PF ₆], para a curva analítica de calibração.....	57
Tabela 11. Massa de [bmim][PF ₆] para evaporação a vácuo.....	59
Tabela 12. Porcentagem em peso do sistema butanol + benzeno + água a 25 °C.....	60
Tabela 13. Pontos da curva binodal e de validação do sistema [bmim][PF ₆] + nonano + benzeno.....	61
Tabela 14. Desvio médio dos pontos de validação.....	62
Tabela 15. Concentração do líquido iônico na célula de equilíbrio.....	62
Tabela 16. Fração molar dos componentes do sistema ternário [bmim][PF ₆] + benzeno + nonano.....	63
Tabela 17. Pontos das curvas binodais e das densidades (g cm ⁻³) dos sistemas ternário alifático (x ₁) + aromático (x ₂) + [bmim][PF ₆] (x ₃) a 25 °C.....	65
Tabela 17. (Continuação).....	66

Tabela 18. Pontos das curvas binodais e das densidades (g cm^{-3}) dos sistemas ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [omim][PF ₆] (x_3) a 25 °C.....	67
Tabela 18. (Continuação).....	68
Tabela 19. Pontos de validação dos sistemas ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [bmim][PF ₆] (x_3) a 25 °C.....	70
Tabela 19. (Continuação).....	71
Tabela 20. Pontos de validação dos sistemas ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [omim][PF ₆] (x_3) a 25 °C.....	72
Tabela 20. (Continuação).....	73
Tabela 21. Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [bmim][PF ₆] (x_3) a 25 °C.....	74
Tabela 22. Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [omim][PF ₆] (x_3) a 25 °C.....	78
Tabela 23. Coeficiente de distribuição e seletividade para os sistemas ternários alifático + aromático + [bmim][PF ₆] a 25 °C.....	84
Tabela 24. Coeficiente de distribuição e seletividade para os sistemas ternários alifático + aromático + [omim][PF ₆] a 25 °C.....	85
Tabela 25. Valores da constante (A), da inclinação (B) e do coeficiente de regressão das correlações de Othmer-Tobias.....	98
Tabela 26. Valores de r_i , q_i e q_i' para os compostos nonano, undecano, benzeno, tolueno, m-xileno e [bmim][PF ₆].....	102
Tabela 27. Parâmetros estimados para o modelo molecular NRTL dos sistemas ternários contendo [bmim][PF ₆] e [omim][PF ₆].....	104
Tabela 28. Parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC dos sistemas ternários contendo [bmim][PF ₆] e [omim][PF ₆].....	104
Tabela 29. Desvio rms.....	105
Tabela A.1. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário a nonano + benzeno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	127

Tabela A.2. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	127
Tabela A.3. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	128
Tabela A.4. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a undecano + benzeno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	128
Tabela A.5. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a undecano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	129
Tabela A.6. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	129
Tabela A.7. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + benzeno + [omim][PF ₆] a 25°C.....	130
Tabela A.8. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + tolueno + [omim][PF ₆] a 25°C.....	130
Tabela A.9. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + m-xileno + [omim][PF ₆] a 25°C.....	131
Tabela A.10. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a undecano + benzeno + [omim][PF ₆] a 25°C.....	131
Tabela A.11. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a undecano + tolueno + [omim][PF ₆] a 25°C.....	132

Tabela A.12. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a undecano + m-xileno + [omim][PF ₆] a 25°C.....	132
Tabela B.1. Dados experimentais e calculados (NRTL e UNIQUAC), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + benzeno+ [bmim][PF ₆] a 25°C.....	133
Tabela B.2. Dados experimentais e calculados (NRTL E UNIQUAC), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	133
Tabela B.3. Dados experimentais e calculados (NRTL e UNIQUAC), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	134
Tabela B.4. Dados experimentais e calculados (NRTL e UNIQUAC), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a undecano + benzeno+ [bmim][PF ₆] a 25°C.....	134
Tabela B.5. Dados experimentais e calculados (NRTL E UNIQUAC), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a undecano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	135
Tabela B.6. Dados experimentais e calculados (NRTL e UNIQUAC), em fração molar, de equilíbrio líquido do sistema ternário a nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25°C.....	135

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações entre 1996 – 2008, contendo a frase “ <i>ionic liquids</i> ”, no título dos trabalhos. Fonte ISI Web of Knowledge SM /Web of Science [®] (11/11/2008)..	03
Figura 2. Reação de cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio.....	11
Figura 3. Reação do dialquilimidazólio com o tricloreto de alumínio.....	11
Figura 4. Alguns exemplos das classes dos líquidos iônicos. O R pode ser: metil, etil, butil, hexil, octil ou decil; e o X pode ser: PF ₆ , BF ₄ , (CF ₃ SO ₂) ₃ C, (CF ₃ SO ₂) ₂ N, (CH ₃ SO ₂) ₂ N, CF ₃ SO ₃ , CH ₃ CO ₂ , CF ₃ CO ₂ , (CN) ₂ N, NO ₃ , Cl, Br, I, etc.....	12
Figura 5. Mistura ternária P de composição (x _A , x _B , x _C).....	31
Figura 6. Diagrama de ELL (a) Tipo 0, (b) Tipo1, (c) e (d)Tipo2 e (e)Tipo3.....	34
Figura 7. Sistema ternário - tipo 1.....	34
Figura 8. Curvas de distribuição em sistemas ternários - tipo 1.....	35
Figura 9. Efeito da Temperatura.....	39
Figura 10. Célula de Equilíbrio; vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula, dimensões em mm.....	47
Figura 11. Curva analítica de calibração para soluções aquosas de [bmim][PF ₆],: absorbância vs. concentração.....	56
Figura 12. Curva analítica de calibração para soluções aquosas de [omim][PF ₆],: absorbância vs. concentração.....	57
Figura 13. Equilíbrio líquido-líquido butanol + benzeno + água a 30 °C: (Δ) Washburn e Strandskov, 1944, (■) Este trabalho.....	60
Figura 14. Curva binodal do sistema ternário [bmim][PF ₆] + nonano + benzeno: pontos da curva binodal (■); pontos de validação (Δ); pontos da célula de equilíbrio líquido-líquido (○).....	63
Figura 15. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + benzeno + [bmim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido.....	75

Figura 16. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	75
Figura 17. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	76
Figura 18. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + benzeno + [bmim][PF ₆] a 25 °C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	76
Figura 19. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	77
Figura 20. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	77
Figura 21. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + benzeno + [omim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	79
Figura 22. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + tolueno + [omim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	79
Figura 23. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + m-xileno + [omim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	80
Figura 24. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + benzeno + [omim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	80
Figura 25. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	81

Figura 26. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + m-xileno + [omim][PF ₆] a 25°C: curva binodal(■); pontos de validação(Δ); célula de equilíbrio líquido-líquido(□).....	81
Figura 27. Coeficiente de distribuição (<i>K</i>) do nonano para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆] a 25 °C.....	86
Figura 28. Coeficiente de distribuição (<i>K</i>) dos compostos aromáticos para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆] a 25 °C.....	87
Figura 29. Coeficiente de distribuição (<i>K</i>) do undecano para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆] a 25 °C.....	87
Figura 30. Coeficiente de distribuição (<i>K</i>) dos compostos aromáticos para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆] a 25 °C.....	88
Figura 31. Coeficiente de distribuição (<i>K</i>) do nonano para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.....	89
Figura 32. Coeficiente de distribuição (<i>K</i>) dos compostos aromáticos para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.....	89
Figura 33. Coeficiente de distribuição (<i>K</i>) do undecano para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.....	90
Figura 34. Coeficiente de distribuição (<i>K</i>) dos compostos aromáticos para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.....	90
Figura 35. Fração molar do aromático na fase rica em alifático versus fase rica em líquido iônico sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆] a 25 °C.....	91
Figura 36. Fração molar do aromático na fase rica em alifático versus fase rica em líquido iônico sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆] a 25 °C.....	92
Figura 37. Fração molar do aromático na fase rica em alifático versus fase rica em líquido iônico sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.....	93
Figura 38. Fração molar do aromático na fase rica em alifático versus fase rica em líquido iônico sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.....	94

Figura 39. Seletividade do nonano para os sistemas para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆].	94
Figura 40. Seletividade do nonano para os sistemas para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆].	95
Figura 41. Coeficiente de seletividade (<i>S</i>) aromático-nonano para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25°C.	97
Figura 42. Coeficiente de seletividade (<i>S</i>) aromático-nonano para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.	97
Figura 43. Othmer-Tobias para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆] a 25 °C.	99
Figura 44. Othmer-Tobias para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF ₆] a 25 °C.	100
Figura 45. Othmer-Tobias para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.	100
Figura 46. Othmer-Tobias para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF ₆] a 25 °C.	101
Figura 47. Equilíbrio líquido-líquido nonano + benzeno + [bmim][PF ₆] a 25 °C: (—■—) NRTL e (—□—) Experimental.	106
Figura 48. Equilíbrio líquido-líquido nonano + tolueno+ [bmim][PF ₆] a 25 °C: (—■—) NRTL e (—□—) Experimental.	106
Figura 49. Equilíbrio líquido-líquido nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25 °C: (—■—) NRTL e (—□—) Experimental.	107
Figura 50. Equilíbrio líquido-líquido undecano + benzeno + [bmim][PF ₆] a 25 °C: (—■—) NRTL e (—□—) Experimental.	107
Figura 51. Equilíbrio líquido-líquido undecano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25 °C: (—■—) NRTL e (—□—) Experimental.	108
Figura 52. Equilíbrio líquido-líquido undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25 °C: (—■—) NRTL e (—□—) Experimental.	108
Figura 53. Equilíbrio líquido-líquido nonano + benzeno + [omim][PF ₆] a 25 °C: (—■—) NRTL e (—□—) Experimental.	109

Figura 54. Equilíbrio líquido-líquido nonano + tolueno+ [omim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.....	109
Figura 55. Equilíbrio líquido-líquido nonano + m-xileno + [omim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.....	110
Figura 56. Equilíbrio líquido-líquido undecano + benzeno + [omim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.....	110
Figura 57. Equilíbrio líquido-líquido undecano + tolueno + [omim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.....	111
Figura 58. Equilíbrio líquido-líquido undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.....	111
Figura 59. Equilíbrio líquido-líquido nonano + benzeno + [bmim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.....	112
Figura 60. Equilíbrio líquido-líquido nonano + tolueno+ [bmim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.....	112
Figura 61. Equilíbrio líquido-líquido nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.....	113
Figura 62. Equilíbrio líquido-líquido undecano + benzeno + [bmim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.....	113
Figura 63. Equilíbrio líquido-líquido undecano + tolueno + [bmim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.....	114
Figura 64. Equilíbrio líquido-líquido undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆] a 25 °C:	
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.....	114

NOMENCLATURA

$Abs.:$	Absorbância
$C:$	Concentração
$f_i:$	Fugacidade do componente i puro
$\hat{f}_i:$	Fugacidade do componente i em solução
$\hat{f}_i^{gi}$	Fugacidade de espécie i numa mistura de gases ideais
$\hat{f}_i^{id}:$	Fugacidade do componente i em solução ideal
$G^t:$	Energia total de Gibbs
$\overline{G}_i:$	Energia livre de Gibbs parcial molar da propriedade parcial do componente i em solução
$\overline{G}_i^R$	Energia livre de Gibbs parcial molar do do componente i em solução
$\overline{G}_i^{gi}$	Energia livre de Gibbs parcial molar do gás ideal do componente i em solução
$\overline{G}_i^E$	Energia livre de Gibbs parcial molar excedente do componente i
$\overline{G}_i^{id}$	Energia livre de Gibbs parcial molar ideal do componente i em solução
$G_{ij}:$	Termo no modelo NRTL
$\Delta g_{ij}, \Delta g_{ji}:$	Parâmetro ajustável para o par binário ij do modelo NRTL
$h:$	Hora
$K:$	Coeficiente de distribuição
$m:$	Massa
$M:$	Peso molecular
$N:$	Número de fases em equilíbrio
$n:$	Número de mol
$P:$	Pressão

R :	Constante universal dos gases ideais
r_i	Volume de van der Waals normalizado da molécula i
S :	Função objetivo
S_{ij} :	Seletividade componente i na fase rica do componente j
T :	Temperatura
V :	Volume
Δx :	Comparações entre as composições experimentais e calculadas das duas fases do sistema
x_i :	Fração molar na fase líquida do componente i
x_{ij} :	Fração molar do componente i na fase rica do componente j
z	Número de coordenação

Letras gregas

α, β :	Duas fases conjugadas de um determinado sistema
α_{ij} :	Parâmetro de não aleatoriedade modelo NRTL
γ_i :	Coeficiente de atividade do componente i
μ :	Potencial químico
μ_i^{id}	Potencial químico do componente i na solução ideal
ρ :	Densidade
τ_{ji} :	Parâmetro de interação no modelo NRTL
θ_i	Área superficial de van der Waals normalizada da molécula i
Φ_i^*	Fração de volume

Sobrescrito

E :	Propriedade termodinâmica excedente
-------	-------------------------------------

Subscritos

Exp.:	Valor experimental
Calc.:	Valor calculado
i :	Componente i
j :	Componente j

Abreviaturas

[bmim]:	1-butil-3-metilimidazólio
[bmim][PF ₆]	1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato
<i>dens</i> :	Densidade
[emim][PF ₆]	1-etil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato
FA:	Fase aquosa
FO:	Fase orgânica
LIs	Líquidos iônicos
[PF ₆]	Hexafluorofosfato
[omim]:	1-octil-3-metilimidazólio
[omim][PF ₆]	1-octil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato
TR:	Tempo de repouso
TA:	Tempo de agitação
VOCs	Carbonos orgânicos voláteis

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

É importante ressaltar que a preocupação ambiental surgiu no século XVII, no Reino Unido, devido à extração e queima de carvão para geração de energia durante a Revolução Industrial. A título de exemplificação, em 1872 foi realizada uma pesquisa analisando a qualidade do ar em Londres e Manchester, inclusive apontando os perigos de compostos orgânicos voláteis localizados naqueles ambientes (THORPE, 1872, apud JARDIM, 2001). Desde então, pesquisas relacionadas ao meio ambiente se tornaram cada vez mais frequentes, e passou-se acreditar que o homem precisava modificar o seu modo de vida devido à sua grande contribuição na degradação dos ecossistemas.

No entanto, este crescimento da consciência ambiental foi extremamente lento, e a maioria dos processos industriais desenvolvidos no século XX não tinha nenhuma preocupação com os impactos nocivos, de forma direta ou indireta, sobre os ecossistemas.

Esta situação começou a mudar aproximadamente na década de 70, com a criação de legislações ambientais rigorosas em vários países, inclusive no Brasil. No século XXI, esta legislação é cada vez mais rigorosa, com preocupações especiais com emissões de gases na atmosfera, aquecimento global, utilização de compostos tóxicos, busca de fontes alternativas de energia, entre outros.

Sendo assim, o desenvolvimento de novos processos industriais, os quais resultam em novos produtos, é um desafio constante para indústria, devido ao aumento da competição e as experiências para minimizar os danos causados ao meio ambiente. A solução do desafio na interação da indústria, sociedade e o meio ambiente é uma rota para a sustentabilidade.

Dentro deste contexto, hoje em dia é cada vez mais necessário substituir solventes tradicionais, altamente agressivos, por alternativas menos agressivos ao meio ambiente e ao ser humano. Com isto, dentro dos parâmetros da Química Verde, que tem como objetivo desenvolver processos e produtos químicos que reduzem ou eliminam o uso e geração de substâncias perigosas (TUNDO et al., 2000), os compostos denominados líquidos iônicos (LIs) têm despertado enorme atenção e interesse.

Os líquidos iônicos são sais líquidos a temperatura ambiente, e são normalmente formados por um cátion orgânico relativamente grande e um ânion orgânico ou inorgânico relativamente pequeno. Estas substâncias diferem dos sais comuns por apresentarem uma fraca interação interiônica, a qual resulta em uma baixa energia do retículo cristalino e baixa temperatura de fusão (WILKES, 2002), geralmente com ponto de fusão abaixo de 373 K. Este é um limite arbitrário escolhido para organizar o crescente número de aplicações em processos químicos (ROGERS e SEDDON, 2002).

O estudo dos líquidos iônicos estáveis começou na década de 60, mas nos últimos dez anos tem havido um crescimento exponencial de publicações relacionadas a eles (Figura 1).

De acordo com Savage (1994), até meados de 1998 os líquidos iônicos eram considerados raros, mas cada vez mais se descobrem novos integrantes desta família, cujo número hoje se estima em vários milhões. Isto significa que há uma enorme necessidade de conhecimento sobre os líquidos iônicos, não só na estrutura, mas também no estudo fundamental da relação entre a estrutura e as propriedades físicas; nas medidas experimentais das propriedades termodinâmicas e de transporte; no desenvolvimento de aplicações, com ênfase no uso em processos na separação; e nos estudos da toxicidade aquática, para pesquisar quais líquidos iônicos são menos nocivos do ponto de vista do ecossistema. Segundo Pernak et al. (2001), quem fez o primeiro estudo da toxicidade do sal imidazólio em mamíferos, este sal possui relativamente baixa toxicidade.

Uma característica de grande interesse neste trabalho referentes aos líquidos iônicos é que eles não apresentam pressão de vapor mensurável, o que é de grande interesse industrial, por não haver perdas de solventes ao ambiente, ao contrário dos solventes orgânicos tradicionais.

A substituição dos solventes orgânicos tradicionais por líquidos iônicos na indústria poderia causar a diminuição de gastos, além de estarem dentro das leis ambientais.

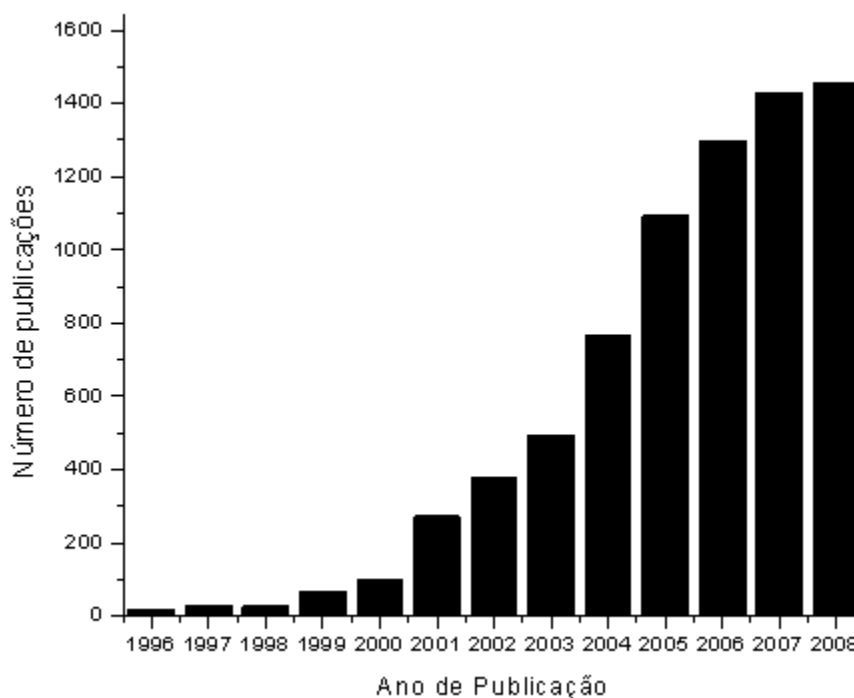


Figura 1. Número de publicações entre 1996 – 2008, contendo a frase “*ionic liquids*” no título dos trabalhos. Fonte: ISI Web of KnowledgeSM/Web of Science[®] (11/11/2008).

Sendo assim, a ênfase dada neste trabalho é na separação dos compostos aromáticos e alifáticos presentes na nafta reformada, utilizando um líquido iônico como extratante. Meindersma (2005) relata que isto é possível porque os compostos aromáticos possuem baixo coeficiente de atividade a diluição infinita em diversos líquidos iônicos, ao contrário dos hidrocarbonetos alifáticos que apresentam alto coeficiente de atividade nos mesmos componentes. Portanto, é por esta peculiaridade, entre outras, que os líquidos iônicos podem ser utilizados como extratantes de aromáticos e alifáticos.

Desta forma, se estabelece uma transferência de massa dos compostos, que se distribuem em duas fases líquidas. Assim, pretende-se determinar experimentalmente dados do equilíbrio líquido-líquido em sistemas multicomponentes envolvendo hidrocarbonetos

aromáticos, alifáticos e líquidos iônicos, usando técnicas analíticas como espectrofotometria de ultravioleta e densimetria.

Dados de equilíbrio termodinâmico deste tipo são imprescindíveis para o projeto e para a simulação de processos de extração (MADURO, 2005). É extremamente importante notar que existem poucos dados na literatura para o equilíbrio de fases ternário em sistemas envolvendo líquido iônico para a separação de compostos aromáticos e alifáticos, embora haja um aumento significativo de pesquisa nesta área. Portanto, os resultados obtidos irão preencher uma lacuna no que se refere ao comportamento de fases deste tipo de sistema.

Os objetivos específicos do presente trabalho dividem-se em:

- 1) Validar a metodologia experimental determinando a composição de soluções ternárias de composição conhecida pelo método de *cloud-point*.
- 2) Determinar o tempo de repouso e de agitação para executar os experimentos.
- 3) Determinar experimentalmente dados do equilíbrio líquido-líquido para os seguintes sistemas ternários de interesse, a 25°C:

- nonano + benzeno + hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][PF₆]),
- nonano + m-xileno + [bmim][PF₆],
- undecano + benzeno + [bmim][PF₆],
- undecano + tolueno + [bmim][PF₆],
- undecano + m-xileno + [bmim][PF₆],
- nonano + benzeno + hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim][PF₆]),
- nonano + tolueno + [omim][PF₆],
- nonano + m-xileno + [omim][PF₆],
- undecano + benzeno + [omim][PF₆],
- undecano + tolueno + [omim][PF₆],

- undecano + m-xileno + [omim][PF₆].

4) Estimar parâmetros de interação energética para os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade a partir dos dados obtidos.

Dito isto, a estrutura deste trabalho consiste em uma revisão bibliográfica, fundamentos teóricos, metodologia, resultados e discussões, e, por fim, a conclusão.

A revisão bibliográfica sobre líquidos iônicos é apresentada no Capítulo 2. No Capítulo 3 objetiva-se revisar os fundamentos teóricos da termodinâmica do equilíbrio de fases e fazer uma breve descrição do modelo termodinâmico para a correlação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

No Capítulo 4 é apresentada a metodologia utilizada para a determinação dos dados experimentais.

Os resultados e as discussões levantadas neste trabalho, referentes aos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas ternários, são assuntos abordados no Capítulo 5. Por fim, as conclusões e sugestões são mostradas no Capítulo 6.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aromáticos e Alifáticos

Estudos indicam que a história da formação do petróleo é muito complexa; porém, sua formação começa sempre com depósitos de matérias orgânicas no fundo dos oceanos, mares, lagos e rios. Estes sedimentos orgânicos vão se acumulando gradativamente no fundo e as camadas mais profundas vão sendo comprimidas e expelem grandes quantidades de água. Esta matéria orgânica é conservada intacta ao longo do tempo, e, dependendo do local de acúmulo, pode no futuro se transformar em petróleo.

Segundo Shah (2007), após milhões de anos, as camadas subterrâneas ricas em compostos contendo principalmente carbono e hidrogênio se endurecem, tornando-se finas camadas de rocha com cor variando entre negro e castanho. Estas rochas estão sob baixa oxigenação, temperaturas elevadas e pressões cada vez maiores. Sendo assim, estas rochas são lentamente decompostas dentro da rocha-fonte e posteriormente este óleo bruto, que é menos denso que a rocha, escapa de seu aprisionamento procurando uma saída mais fácil e mais permeável, encontrando areias ou rochas mais porosas, tais como arenitos ou calcários. Este arenito ou calcário saturado de óleo é chamado rocha-reservatório. Uma camada impermeável, como um “selante”, é depositada sobre o reservatório, porque caso contrário o petróleo iria continuar a se difundir e sua extração seria impossível. Por fim, este depósito contém, de forma geral, uma mistura de hidrocarbonetos e impurezas.

A composição do petróleo é determinada pela sua localização geográfica, fonte de matéria-prima e história geológica, afetando as propriedades físico-químicas para cada poço de petróleo. Sua composição média é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição média das classes de petróleos.

Compostos Orgânicos	Composição
Parafínica (óleos leves)	> 75 % em parafinas
Parafínica-naftênica	50 - 70 % em parafinas > 20 % em naftênicos
Naftênica	> 70 % em naftênicos
Aromática intermediária (pesados)	> 50 % em aromáticos
Aromática-naftênica	> 35 % em naftênicos
Aromática-asfáltica	> 35 % em asfaltenos e resinas

Fonte: Thomas (2004).

Como o óleo bruto possui vários componentes misturados, é necessário fazer a separação ou fracionamento destes compostos. Este fracionamento denomina-se refino de petróleo, o qual é realizado através de processos físico-químicos, resultando em frações de derivados que são processados e industrializados em produtos utilizados direta ou indiretamente pela sociedade.

O refino do óleo bruto é iniciado com o tratamento de dessalgação para remover sais corrosivos, diminuir os sólidos em suspensão e dissolvidos com alta demanda bioquímica de oxigênio, remover alguns organometálicos, e minimizar o teor de umidade do óleo para menos de 0,3 %.

A segunda etapa do refino é pré-aquecer e transferir o petróleo para uma coluna de destilação vertical à pressão atmosférica, através da qual haverá a separação das principais frações (Tabela 2).

Dentre as frações do petróleo, a nafta é um subproduto de interesse, pois é uma matéria-prima de extrema importância na indústria petroquímica. Posteriormente, a nafta sofre processos para o fracionamento de seus derivados, sendo que a principal operação é a separação dos hidrocarbonetos alifáticos dos aromáticos. Dela se produz eteno, propeno, butadieno, benzeno, solventes e combustíveis. Estes são matérias-prima para quatro cadeias produtivas: resinas termoplásticas, elastômeros, solventes e combustíveis (REFAP, 2009).

Tabela 2. Frações típicas de destilação atmosférica do óleo bruto.

Frações	Composição aproximada	Ponto de ebulição (°C)	Utilização principal
Gás combustível	C ₁ – C ₂	- 40	Combustível de refinaria, matéria-prima para etileno.
Gás de refinaria	Metano, etano, eteno, butano, buteno, propano e outros hidrocarbonetos leves não recuperados na refinaria, H ₂ S, NH ₃	-	Combustível de refinaria
GLP	C ₃ – C ₄	-42 - 20	Combustível doméstico e industrial, matéria-prima para petroquímica, obtenção de gasolina de aviação, veículo propelente para aerossóis.
Gasolina	C ₅ – C ₁₀	40 - 200	Gasolina destilada, solvente.
Nafta ou ligroína	C ₄ – C ₁₂	20 - 220	Gasolina automotiva e de aviação, produção de solventes e matéria-prima na indústria petroquímica (principal).
Querosene	C ₈ – C ₁₇	175 - 240	Iluminação, solvente, combustível doméstico, e combustível para aviões.
Gasóleo Leve	C ₁₂ – C ₁₇	235 - 350	Óleo diesel, óleo combustível.
Gasóleo Pesado	C ₂₀ – C ₂₅	300 - 360	-
Resíduo de Fundo	Acima de C ₂₀	> 360	Asfalto, laminados elétricos.
Coque	Resíduo sólido da destilação destrutiva (carbonização do petróleo)	-----	Redução do ferro em alto forno, revestimento de fornos refratários, obtenção do alumínio e como fonte de gás de síntese.

Fonte: Solomons (2006); Szklo (2005).

A separação de aromáticos e alifáticos a partir da nafta não pode ser feita de forma eficiente e econômica por destilação, já que estes hidrocarbonetos têm a mesma faixa de ponto de ebulição, e se formará uma mistura azeotrópica.

Neste caso, a separação é feita industrialmente pelo processo de extração líquido-líquido. Nesta operação, o solvente ou extratante adicionado à nafta provocará uma separação do sistema em duas fases líquidas, sendo que os hidrocarbonetos aromáticos são dissolvidos preferencialmente em uma das fases e os alifáticos na outra. Os solventes adicionados podem ser vários, desde que apresentem características específicas para desempenhar o seu papel. As indústrias petrolíferas utilizam diferentes processos e solventes, e o mais utilizado para separar os aromáticos dos alifáticos é o sulfolano, licenciado pela UOP (2009).

No entanto, uma alternativa que recentemente vem sendo objeto de intensa pesquisa é o uso de líquidos iônicos, uma vez que estes solventes estão no topo das pesquisas científicas em diversas áreas industriais, tais como energia, petroquímica, refinarias, química fina, farmacêutica, entre outras, e podem ser utilizados como solventes para processos em geral (QUILL, 2005). Assim sendo, estes solventes poderão ser empregados na separação de aromáticos e alifáticos.

Há estudos que comparam a eficiente separação de aromáticos/alifáticos através do coeficiente de seletividade tendo como extratantes os líquidos iônicos e sulfolano. Por exemplo, metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio e tetrafluroborato de 4-metil-N-butilpiridínio possuem uma seletividade maior comparados ao sulfolano para separar tolueno/heptano (MEINDERSMA, 2005).

2.2 Líquidos Iônicos

2.2.1 Introdução

De acordo com o estado de agregação, uma substância é classificada como sólido, líquido, gás ou vapor. Segundo Consorti et al. (2001), uma substância se encontra no estado líquido quando as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso, mas mais fracas que aquelas que conduzem ao estado sólido. Estes mesmos autores afirmam também que, devido a esta situação de balanço energético, a maior parte dos líquidos é constituída por moléculas neutras, já que a presença das espécies

carregadas determina a existência de interações iônicas, normalmente suficientemente fortes para conduzir a substância ao estado de agregação sólido.

Porém, no século XIX houve a descoberta de um novo tipo de componente, denominados primeiro “sais fundidos a temperatura ambiente” e, posteriormente, líquidos iônicos (WILKES, 2002). Estes compostos são eletrólitos em fase líquida e podem ser confundidos com sal fundido. No entanto, os líquidos iônicos possuem uma definição diferente de sal fundido, a qual é utilizada para poder diferenciá-los. Sal fundido, normalmente, é sal que se torna líquido a partir de uma elevada temperatura de fusão, porém líquidos iônicos são os sais líquidos com temperatura de fusão inferior a 100 °C, sendo assim líquidos a temperatura ambiente (WASSERCHEID et al., 2000). Ademais, uma outra característica que pode ser utilizada para poder distingui-los é que os líquidos iônicos possuem forte interação íon-íon o que não ocorre nos sais fundidos, devido à temperatura alta utilizada para realizar tal processo.

2.2.2 Descoberta dos Líquidos Iônicos e Alguns Dados Históricos

Faraday foi um dos pioneiros na análise mais detalhada nas interações de substâncias iônicas; com isso, sintetizou sais líquidos no início do século XIX, e os utilizou para o estudo da eletroquímica (BLOMGREN et al., 1990); porém, o uso destes compostos era difícil devido às suas altas temperaturas de fusão.

No entanto, na mesma época produziu-se o primeiro líquido iônico documentado, que foi denominado de óleo vermelho; formado a partir da reação de Friedel-Crafts, a qual é a alquilação do benzeno com clorometano para formar o tolueno, tendo o AlCl_3 como catalisador da reação (SEDON, 2003; WILKES, 2002). Mais tarde sua estrutura foi observada e escrita como heptaclorodialuminato. Estes e outros sais foram sintetizados, porém nenhum obteve aplicações industriais.

Em 1941, Walden sintetizou o sal nitrato de etilamônio ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$), que possui ponto de fusão de 12°C, formado pela reação de etilamina com ácido nítrico concentrado. O autor mostrou que era possível obter uma classe de “líquidos” que possuíam uma vasta faixa de variação de interações entre as moléculas, possibilitando, no limite

inferior destas, a obtenção de líquidos com caráter iônico (CONSORTI et al., 2001). Estes líquidos impulsionaram o estudo de outros líquidos iônicos.

No início da década de 50, Hurley e Wier (1951a e 1951b) sintetizaram outro sal com baixo ponto de fusão, baseado na mistura de cátions de haletos de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio (Figura 2).

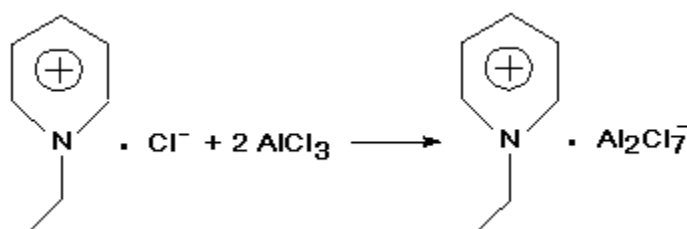


Figura 2. Reação de cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio.

A partir da década de 60, a Força Aérea dos Estados Unidos teve bastante interesse nestes compostos devido às suas propriedades energéticas e financiou várias pesquisas, principalmente na área de baterias e eletroquímica (WILKES, 2002).

Em 1982, Wilkes desenvolveu o líquido iônico dialquilimidazólio com ânion de cloroaluminato, o qual possui propriedades superiores aos líquidos iônicos contendo o cátion alquilpiridínio para as propriedades de interesse (WILKES et al., 1982). Este líquido iônico pode ser visualizado na Figura 3.

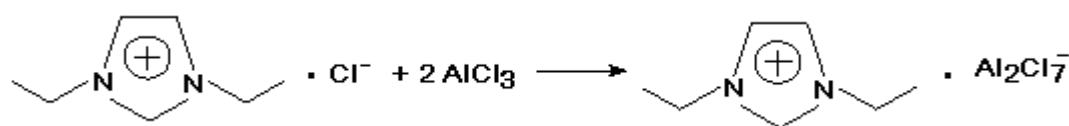


Figura 3. Reação do dialquilimidazólio com o tricloreto de alumínio.

Em 1992, Wilkes e Zawarotko, trabalhando também com a Força Aérea Americana, desenvolveram o primeiro líquido iônico estável no ar e na água, pela

substituição do ânion cloroaluminato pelos ânions estáveis como tetrafluorofosfato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfato e acetato (WILKES e ZAWAROTKO, 1992). Os líquidos iônicos usados hoje em dia frequentemente contêm os ânions originalmente usados por Wilkes e Zawarotko.

Há uma grande variedade de líquidos iônicos, por isso existem na literatura diferentes classes nas quais podem ser estudados. De acordo com Fredlake et al. (2004), nestas classes estão incluídos os sais de imidazólio, piridínio, fosfônio, amônio quaternário [descoberto na década de 70 (FORD et al., 1973)], pirrolidínio, guanidínio e triazólio. Na maioria das vezes, os cátions pertencentes aos líquidos iônicos são grandes e com baixo grau de simetria. A preferência pelos ânions, orgânicos ou inorgânicos, é com basicidade fraca. Alguns deles podem ser visualizados na Figura 4.

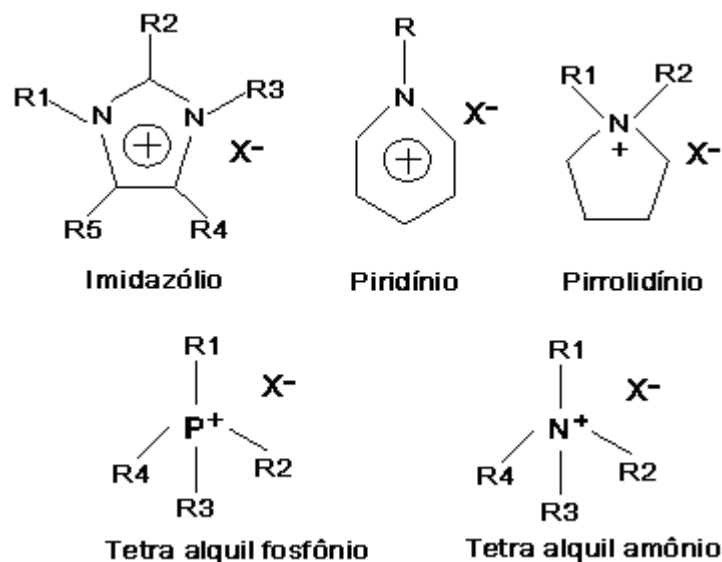


Figura 4. Alguns exemplos das classes dos líquidos iônicos. O R pode ser: metil, etil, butil, hexil, octil ou decil; e o X pode ser: PF_6 , BF_4 , $(CF_3SO_2)_3C$, $(CF_3SO_2)_2N$, $(CH_3SO_2)_2N$, CF_3SO_3 , CH_3CO_2 , CF_3CO_2 , $(CN)_2N$, NO_3 , Cl , Br , I , etc.

Porém, os líquidos iônicos que vêm provocando maior interesse são aqueles baseados no cátion imidazólio. De acordo com Consorti et al. (2001), isto acontece por eles apresentarem uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio. Os líquidos iônicos baseados no imidazólio, na maioria das vezes, são obtidos pela troca de ânions a partir dos precursores de haletos de imidazólio. Alguns destes líquidos iônicos são mostrados na Tabela 3.

Entre os vários estudos de síntese, Oliver-Bourbigou e Magna (2002) descreveram a síntese de brometos de 1-alkil-3-metilimidazólio com tempos de reação curtos e com rendimentos entre 94 e 99 % sem etapa de purificação.

Tabela 3. Alguns líquidos iônicos baseados no imidazólio.

Composto	Abreviação
1-butil-3-metilimidazólio trifluorometanosulfonato	[bmim][TfO]
1-octil-3-metilimidazólio cloreto	[omim][Cl]
1-etil-3-metilimidazólio triiodeto	[emim][I ₃]
1-butil-3-metilimidazólio triiodeto	[bmim][I ₃]
1-hexil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato	[C ₆ mim][BF ₄]
1-hexil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato	[C ₆ mim][PF ₆]
1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato	[bmim][PF ₆]
1-octil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato	[omim][PF ₆]
1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato	[emim][BF ₄]
1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato	[bmim][BF ₄]

Fonte: Adaptada de Aznar (2007).

2.2.3 Visão Geral da Interação dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos apresentam grande dificuldade em se cristalizar, o que pode levar à formação de líquidos meta-estáveis (Consorti et. al, 2001). Os compostos derivados do 1,3-dialquilimidazólio apresentam uma vasta alteração nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos grupos alquilas substituintes no anel imidazólio. Esta grande complexidade dificulta estabelecer correlações exatas em todas as suas estruturas e propriedades. No entanto, ao estudar as ligações envolvidas é possível prever e agrupar algumas tendências.

Wilkes et al. (1983), Tait e Ostertoung (1984), Dieter et al. (1988), e Avent et al. (1994) estudaram líquidos iônicos em alguns estados físicos (sólido, líquido), e em solução. Estes autores observaram que estes compostos devem ser vistos como espécies organizadas por diferentes tipos de interações. De uma forma geral, os líquidos iônicos se organizam por contatos interiônicos baseados nas forças Coulombianas entre cátion e ânions, efeitos de correlação angular gerada pelas ligações de hidrogênio, interações de van der Waals entre as cadeias alifáticas, e, por fim, as interações do tipo empilhamento *pi* entre os anéis aromáticos. Todas estas características influenciam nas propriedades físico-químicas, tais como a densidade.

Segundo Fannin Jr. et al. (1984), em geral, a densidade dos líquidos iônicos com anel imidazólio sofre uma variação à medida que muda o número de carbonos do radical alquil na posição 1 e a fração molar do ânion. Estes autores observaram que a massa do cátion é inversamente proporcional à densidade, ou seja, à medida que a massa do cátion aumenta ocorre uma diminuição no valor da densidade. Para o ânion, a conclusão deste estudo é que a massa do ânion é diretamente proporcional ao aumento da densidade. A correlação entre a massa molecular e a densidade do ânion pode ser visualizada na Tabela 4.

Tabela 4. Massas molares e densidades para o líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio-X

Propriedade	Ânion (X)			
	BF ₄ ⁻	PF ₆ ⁻	CF ₃ SO ₃ ⁻	AlCl ₄ ⁻
Massa molar (g mol ⁻¹)	226	284	288	306
Densidade (g cm ⁻³)	1,17	1,38	1,22	1,23

Observa-se que o ânion PF₆⁻ está em desacordo com a teoria; porém, isto já era de se esperar porque, de acordo com Consorti et al. (2001), para compostos do tipo [1-alkil-3-metilimidazólio⁺][PF₆⁻] com números de carbonos acima de 12 ou com cadeias carbônicas pequenas ocorre o fenômeno de mesofases. Neste fenômeno, as interações do tipo de van der Waals se sobressaem e passam a orientar as cadeias, gerando sistemas organizados (BOWLAS et al., 1996).

2.2.4 Aplicação dos Líquidos Iônicos

O interesse da comunidade científica quanto aos líquidos iônicos surgiu, principalmente, na década de 90 quando Zaworotko descobriu líquidos iônicos estáveis na presença de água e ar (WILKES e ZAWOROTKO, 1992). Os líquidos iônicos anteriores mostravam uma desvantagem por eles apresentarem sensibilidade à água e ao ar, uma vez que continham um forte ácido de Lewis, tornando-os extremamente reativos.

Desta forma as investigações foram aumentando e em 1999 foi inaugurado um centro de pesquisas -“Queen’s University Ionic Liquid Laboratory” – associado a empresas, especializado em líquidos iônicos com o objetivo de aplicar tais compostos em escala industrial (Green Chemistry, 1999). Esta aplicação é tanto para substituir quanto para descobrir processos a partir dos líquidos iônicos. Desta forma, em 2003 a empresa BASF divulgou o primeiro processo químico industrial a partir de líquidos iônicos, sendo denominado de processo Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids - BASIL (SEDDON, 2003; WEYERSHAUSEN e LEHMANN, 2005).

Hoje há interesse em relação aos líquidos iônicos em vários campos de conhecimento. Alguns deles são: catálise bifásica (SUAREZ et al., 1996, 1997; ZIM et al., 1998), solventes para sínteses eletroquímicas e eletroposição de polímeros condutores (SUAREZ et al., 1997; MCEWEN et al., 1999; LU et al., 2002; LI et al., 2005; DING et al., 2003), solventes para reações orgânicas (KNIFTON, 1981; HUDDLESTON et al., 1998; HOLBREY e SEDDON, 1999; WELTON, 1999; WASSERCHEID e KEIM, 2000), catalisadores em reações orgânicas (GOLEDZINOWSKI et al., 1993), solventes para extração líquido-líquido (EARLE et al., 1998), fase estacionária para cromatografia gasosa (ARMSTRONG et al., 1999), lubrificantes (YE et al., 2001), separação gasosa e transferência de calor de fluidos (BRENNECKE e MAGINN, 2001), eletrólitos para baterias de íon lítio (GARCIA et al., 2004), extração de íons metálicos (ZHAO et al., 2005), eletroposição de metais (ABEDIN e ENDRES, 2006; ABBOTT e MCKENZIE, 2006), entre outros.

As aplicações podem ser em diversas áreas industriais, tais como a petroquímica, farmacêutica, química fina, etc. Entretanto, para os líquidos iônicos serem competitivos em relação aos solventes utilizados hoje pelas indústrias, seria necessário reduzir o seu custo

em cem vezes ou mais, segundo Scriven (apud BRENNECKE e MAGINN, 2001). Com o desenvolvimento industrial nesta área, espera-se que isto aconteça em um futuro próximo.

A pesquisa sobre líquidos iônicos tem aumentado significativamente, principalmente em reações de catálise e em solventes para processos de separação (AZNAR, 2005), uma vez que o uso de solventes orgânicos utilizados nestes processos apresenta vários problemas, por exemplo, a alta toxicidade, tanto para o operador do processo quanto para o meio ambiente, e alta volatilidade e flamabilidade, fatores que são também importantes para seu transporte e estocagem (HU et al., 2006). A substituição dos solventes orgânicos tradicionais, tóxicos e de alta volatilidade por líquidos iônicos se justifica, principalmente, pela diminuição de carbonos orgânicos voláteis (VOCs) na atmosfera; de acordo com Brennecke e Maginn (2001), os solventes compreendem 2/3 de todas as emissões industriais e 1/3 de todas as emissões do mundo de VOC. Estas emissões, dentre outros fatores, provocam uma queda na qualidade de vida, incluindo uma mudança climática ao longo do tempo, má qualidade do ar urbano. Sendo assim, os líquidos iônicos podem oferecer ao menos uma solução parcial deste problema.

Além do mais, os líquidos iônicos são considerados solventes complexos, por serem capazes de ter interações além da solvatação simples (como os solventes orgânicos tradicionais) como, por exemplo, interações de dispersão π - π e n - π , ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, atração ou repulsão eletrostática (ANDERSON et al., 2002; MARSH et al., 2004). Em toda solução, os líquidos iônicos podem ter diferentes tipos de ligação, de força e frequência de interações simultâneas de soluto-solvente (ANDERSON et al., 2002), sendo considerados, portanto, como bons solventes para uma vasta faixa de compostos inorgânicos, orgânicos, polímeros e organometálicos. De acordo com Huang et al. (2001), a ligação de hidrogênio nos líquidos iônicos é realizada entre os átomos de oxigênio ou de haleto no ânion e os átomos de hidrogênio no imidazólio ou no anel piridínico do cátion. Alguns líquidos iônicos agem como um solvente polar na presença de compostos polares, e como um solvente apolar na presença de compostos apolares.

Estudos mostram que uma das aplicações eficazes de líquidos iônicos na extração líquido-líquido é a extração de compostos aromáticos de misturas contendo alcanos e aromáticos (SELVAN et al., 2000).

Domanska e Marciniak (2003) estudaram a solubilidade de [bmim][PF₆] e [emim][PF₆] em vários compostos aromáticos e alguns alifáticos. Os autores concluíram que estes líquidos iônicos possuem a habilidade de formar ligações de hidrogênio e outras possíveis interações com o benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano e ciclohexano. O líquido iônico pode atuar como acceptor ([PF₆]⁻) e doador ([bmim]⁺ ou [emim]⁺) para o hidrogênio e pode interagir com os solventes que possuem sítios aceptores e doadores de elétrons. Provou-se também que o [bmim][PF₆] é mais solúvel em compostos aromáticos quando comparado ao [emim][PF₆]. Os autores concluíram que à medida que vai aumentando o substituinte alquil no líquido iônico com o mesmo radical, [PF₆], a solubilidade em compostos aromáticos vai diminuindo. Além disso, há relatos em que as solubilidades dos líquidos iônicos em compostos aromáticos são muito maiores que em compostos alifáticos de tamanho similar (HANCKE et al., 2003). A explicação é devida aos elétrons *pi* em volta do anel da molécula aromática, causando um maior campo eletrostático em sua volta quando comparado com moléculas alifáticas saturadas.

De uma forma geral, os líquidos iônicos possuem as seguintes características (SEDDON, 1997):

- 1) não apresentam pressão de vapor mensurável, de forma que não provocam emissões e evitam a poluição; isto é devido ao fato de que as moléculas são confinadas pela alta força de Coulomb e então não exercem praticamente pressão de vapor acima da superfície do líquido.
- 2) possuem alta estabilidade térmica e química, além de não serem inflamáveis, tóxicos ou corrosivos;
- 3) são líquidos ao longo de um amplo intervalo de temperatura, podendo chegar a ser maior do que 300 °C (como comparação, água e amônia têm um intervalo de 100 °C e 44 °C, respectivamente);
- 4) são mais viscosos que os solventes orgânicos tradicionais (BRENNECKE e MAGINN, 2001);
- 5) possuem baixo ponto de fusão, menor do que 100 °C; este é um limite

arbitrário, criado para poder organizar o crescente número de publicações;

6) eles exibem acidez de Brønsted, Lewis e Franklin (SEDDON, 1997).

7) geralmente eles possuem íons volumosos e viscosidades superiores à da água (ENDRES e ABEDIN, 2006).

As propriedades dos líquidos iônicos podem ser ajustadas, de acordo com sua aplicação, por uma escolha cuidadosa do ânion e do cátion, sendo conhecidos como “solventes projetados”; por exemplo, o composto pode ser hidrofílico ou hidrofóbico. De acordo com Marsh e Lichtenthaler (2004), para o cátion 1-alkil-3-alkylimidazólio, se substituir o ânion (PF_6^-) para (BF_4^-) aumenta drasticamente a solubilidade do líquido iônico em água, e se mudar novamente o íon para (Tf_2N^-) a solubilidade em água diminui. Os autores também relataram que o aumento da cadeia de 1-alkil de 1 para 9 no líquido iônico $[C_n\text{mim}][PF_6]$ pode modificar as propriedades do composto de ser solúvel em água para imiscível. A Tabela 5 contém alguns dados do ânion do 1-butil-3-metilimidazólio com diferentes cátions e ânions.

Tabela 5. Efeito do ânion sob as propriedades físico-químicas de líquidos iônicos baseados no 1-butil-3-metilimidazólio a 20 °C.

1-butil-3-metilimidazólio	Temperatura de transição de fase (°C)	Densidade (g.cm^{-3})	Viscosidade (20°C) (cP)	Condutividade (S.m^{-1})
BF_4^-	-82	1,17	233	0,17
PF_6^-	-8	1,36	312	0,14
Cl^-	65	1,10	Sólido	Sólido
$CF_3SO_3^-$	16	1,29	90	0,37
CF_3OO^-	-40	1,21	73	0,32
$C_3F_7COO^-$	-40	1,33	182	0,10
$C_3F_9SO_3^-$	20	1,47	373	0,045

Fonte: Carda-Broch et al. (2003).

O presente trabalho procura enriquecer o conhecimento através do estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários contendo líquidos iônicos. Os sistemas escolhidos são sistemas de interesse na indústria petroquímica, onde há a necessidade de separar compostos aromáticos dos compostos alifáticos a partir da nafta reformada.

A escolha dos hidrocarbonetos para os sistemas foi baseada na composição da nafta referente à faixa de C4 a C12 (DYRE, 1997).

Os alifáticos utilizados são o nonano e undecano, os quais possuem uma maior massa molecular comparada aos demais e são poucos estudados; já os aromáticos selecionados são os de maior interesse industrial, como o benzeno, tolueno e m-xileno.

Os líquidos iônicos selecionados para este trabalho são hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][PF₆]) e hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim][PF₆]). Não há dados de equilíbrio líquido-líquido destes líquidos iônicos com hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos; por outro lado, há um interesse em estudar o efeito da variação do grupo alquil do líquido iônico.

Especificamente o [bmim][PF₆], segundo estudos realizados por Suarez et al. (1998), apresenta baixa temperatura de transição para a fase líquida (abaixo da temperatura ambiente), grande intervalo de temperatura em estado líquido (superior a 250 °C) e baixa viscosidade. Além disso, Berthod (2004) relatou que o [bmim][PF₆] comporta-se como um solvente de polaridade intermediária, comparável ao etanol.

Com a pesquisa bibliográfica realizada, percebeu-se que o número de publicações referente a líquidos iônicos vem aumentando muito desde o final de década de oitenta. No período de 1991-1998 os artigos aceitos eram de 25 a 30 por ano, e em 2001 o número aumentou para uma média de 250 entre janeiro e setembro (BRENNECKE e MAGINN, 2001). Este interesse em pesquisas e publicações com líquidos iônicos só vem aumentando à medida que o tempo passa.

Contudo, verificou-se que a maioria dos artigos publicados sobre líquidos iônicos, na parte experimental, tem como objetivo analisar a sua solubilidade e/ou avaliar o coeficiente de distribuição em sistemas binários para diferentes produtos químicos (ARCE et al., 2004a). Há também trabalhos que estudam propriedades físico-químicas de líquidos iônicos puros, ou seja, avaliam, por exemplo, ponto de fusão, ponto de ebulição, temperatura de decomposição térmica, capacidade calorífica, densidade, viscosidade, tensão superficial.

No entanto, há uma escassez de dados no estudo do comportamento de fases e no equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários os líquidos iônicos como extratante.

Esses dados são importantes para desenvolver os equipamentos de extração ou cálculos de dados termodinâmicos para a separação. Esta escassez é mais evidente se tratando de sistemas orgânicos utilizando os líquidos iônicos como os compostos de interesse em realizar a separação.

Letcher et al. (2003), Letcher e Reddy (2004), Arce et al, (2004a, 2004b), estudaram os seguintes sistemas: cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio + um álcool + um alcano; (tetrafluoroborato ou hexafluorofosfato) de 1-hexil-3-metilimidazólio + etanol + alcano; trifluorometanosulfato de 1-butil-3-metilimidazólio + etanol + terc-amil etil éter (TAEE); trifluorometanosulfato de 1-octil-3-metilimidazólio + etanol + TAEE. Todos os autores avaliaram a capacidade que o líquido iônico possui de separar os outros dois compostos da mistura. Os líquidos iônicos mencionados acima demonstram, de acordo com os dados apresentados, uma boa capacidade de extração, e mostraram a possibilidade de substituir solventes convencionais para separar os álcoois destas misturas pela extração líquido-líquido.

Há também sistemas contendo os líquidos iônicos para separação de água com solventes orgânicos. Segundo Carda-Broch et al. (2003), a solubilidade de líquidos iônicos em água é altamente dependente do ânion. O comportamento das fases em equilíbrio líquido-líquido para o sistema [emim][BF₄] ou [bmim][BF₄] + tetrahidrofurano (THF) + água foi analisado a 64 °C por Jork et al. (2004). Para os dois sistemas ternários concluiu-se que os dois líquidos iônicos não conseguiram extrair uma quantidade razoável de THF para sua fase. Mas os autores observaram uma diferença notável na região de imiscibilidade quando há um aumento no tamanho da cadeia do cátion alquil do líquido iônico.

Para o sistema em equilíbrio líquido-líquido estudado por Hu et al. (2006) tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazólio ou tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazólio + água + 1-butanol a 293,15 K, os autores discutiram a capacidade dos dois líquidos iônicos em separar o 1-butanol e água. Os dois extratantes apresentaram bons valores de seletividade para extrair os compostos citados acima; portanto, foram considerados bons solventes de extração, sendo que um é mais eficiente que o outro, dependendo da faixa da fração molar.

Sistemas ternários contendo somente solventes orgânicos e líquidos iônicos também são analisados. A solubilidade dos líquidos iônicos em solventes orgânicos depende da constante dielétrica (ϵ) do solvente. Muitos deles são solúveis em solventes com valores de ϵ maiores do que os seus (CARDA-BROCH et al., 2003). Selvan et al. (2000) estudaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas tolueno + heptano + triiodeto de 1-etil-3-metilimidazólio a 45 °C e tolueno + heptano + triiodeto de 1-butil-3-metilimidazólio a 25°C. O foco do trabalho foi analisar a eficiência dos líquidos iônicos em extrair compostos aromáticos de misturas com hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Os autores concluíram que o fator de separação ou seletividade é exponencialmente dependente da composição da mistura do tolueno. Para valores de baixa concentração de tolueno, o fator de separação é muito maior quando comparado com outros solventes tradicionais, para os quais a seletividade é bem menor. Mas para sistemas com alta concentração de tolueno há uma dificuldade de extrair os compostos aromáticos devido ao fator de separação tender ao valor 1. Porém, os líquidos iônicos poderiam ser úteis para purificar o heptano, extraíndo o tolueno.

Os sistemas benzeno + alcano + cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio a 25°C foram estudados por Letcher e Deenadayalu (2003). Os alcanos usados foram o heptano, dodecano e hexadecano. Estes autores constataram que a seletividade é maior que a unidade para todos os sistemas de estudo, com exceção de três valores para o sistema benzeno + heptano + cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio. Portanto, concluiu-se que a seletividade é dependente da faixa de concentração dos sistemas. Além do mais, o valor da seletividade aumenta com a diminuição da fração molar do benzeno na camada rica de alcano.

Letcher e Reddy (2005) avaliaram os comportamentos dos sistemas ternários benzeno + alcano + dois líquidos iônicos com o mesmo cátion (1-hexil-3-metilimidazólio) e diferentes ânions (tetrafluoroborato ou hexafluorofosfato) a 25 °C. Os alcanos escolhidos foram heptano, dodecano e hexadecano. Os autores, através do tamanho da região de imiscibilidade e das *tie-lines* e com os valores da seletividade, concluíram que a extração dos compostos aromáticos dos sistemas em estudo é possível através dos líquidos iônicos. Os valores da seletividade são proporcionais ao tamanho da cadeia carbônica, ou seja, quanto maior o alcano maior é o valor da seletividade. Comparando agora o efeito do ânion

com o valor da seletividade, os resultados encontrados para o hexafluorofosfato são, na média, maiores do que para o tetrafluoroborato. Portanto, entre os dois líquidos iônicos pode-se considerar que o [hmim][PF₆] é o melhor extratante para separar os aromáticos de alifáticos nos sistemas citados acima.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Termodinâmica

A termodinâmica é um dos principais ramos da ciência e o seu estudo começou pela necessidade de descrever o funcionamento das máquinas a vapor e avaliar o desempenho das mesmas no século XIX (SMITH et al., 2007).

Esta ciência gerou leis através de deduções matemáticas e, conseqüentemente, levou a um conjunto de equações que encontram aplicações em todos os campos da ciência e da engenharia, ou seja, a termodinâmica possui aplicação universal.

Portanto, a termodinâmica não só estuda as transformações de energia como também visa descrever a natureza através de suas leis. Sendo assim, a seguir iremos discutir o comportamento do equilíbrio de fases.

3.2 Critérios de Equilíbrio e Equilíbrio Líquido-Líquido

O nome equilíbrio, por si próprio, denota um estado inalterável, ou seja, há ausência de mudanças. Na termodinâmica esta definição é incompleta, porque significa também ausência de qualquer mudança no mundo macroscópico com o tempo.

A aplicação da termodinâmica em problemas reais sempre inicia com a atenção e identificação especial da matéria, sendo denominada de sistema. O estado termodinâmico deste sistema é dado por algumas propriedades macroscópicas, tais como massa, temperatura, pressão e quantidade da substância, dentre outras (SMITH et al., 2007).

Para um determinado sistema, a condição de equilíbrio baseia-se na condição da minimização da função termodinâmica característica do processo.

As variáveis nos sistemas termodinâmicos de maior interesse na engenharia química são a temperatura e pressão.

Para expressarmos esta condição de equilíbrio será utilizada a energia livre de Gibbs total, (G^t), pois este é um dos critérios mais utilizados na termodinâmica envolvendo equilíbrio. O valor mínimo de G^t no equilíbrio é atingido com os processos à temperatura e pressão constantes,

$$\left(dG^t \right)_{T,P} \leq 0 \quad (3.1)$$

A condição de mínimo da energia livre de Gibbs total é uma condição necessária e suficiente para garantir o estado de equilíbrio e estabilidade do sistema; entretanto, a igualdade da Eq. (3.1) é uma condição necessária, mas não suficiente, pois não distingue entre um máximo, mínimo ou ponto de inflexão (SØRENSEN et al., 1979). Além disso, a Eq. (3.1) indica que todos os processos são irreversíveis.

Da condição acima, surgem outras expressões que o sistema tem que satisfazer para ser considerado em equilíbrio. Estas expressões estabelecem que o sistema deve ser analisado por três processos: transferência de calor, deslocamento de fronteira e transferência de massa. Estes processos acontecem, respectivamente, por gradientes das propriedades intensivas: temperatura, pressão e potencial químico. Portanto, a condição de equilíbrio termodinâmico é atingida quando as expressões da Eq. (3.2) são satisfeitas:

$$\begin{aligned} \text{Equilíbrio Térmico } T^I &= T^{II} = \dots = T^{\pi} \\ \text{Equilíbrio Mecânico } P^I &= P^{II} = \dots = P^{\pi} \\ \text{Equilíbrio Químico } \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\pi} \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde i representa os componentes; $I, II, \dots, \pi$ representam as fases em equilíbrio.

O potencial químico é uma propriedade termodinâmica que gera uma série de propriedades parciais; que por sua vez, quando definidas matematicamente, sugerem uma interpretação como propriedades de espécies individuais presentes na solução. Estas

propriedades são dependentes da composição e diferentes das propriedades molares das espécies puras (SMITH et al., 2007).

Além disso, o potencial químico fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases, porém seu valor é muito difícil de ser encontrado, devido às suas características. Sendo assim, a aplicação de critérios de equilíbrio é facilitada pela introdução de propriedades como a fugacidade, que garante as mesmas características desejáveis do potencial químico.

Apesar da capacidade limitada para descrever o comportamento de misturas reais, o modelo de mistura de gases ideais fornece uma base conceitual para construir a estrutura termodinâmica de soluções (SMITH et al., 2007). Sendo assim, para um fluido de gases ideais relacionamos o potencial químico com a fugacidade da seguinte forma:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (3.3)$$

onde: $\Gamma_i(T)$, é a constante de integração a T constante e $\hat{f}_i$, é a fugacidade da espécie i em solução.

Como o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases do sistema em equilíbrio, e estas fases estão na mesma temperatura, uma variável alternativa e fiel às características surge da Eq. (3.3) sendo expressa através da igualdade de fugacidades:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} = \dots = \hat{f}_i^\pi, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.4)$$

Assim, temos que as múltiplas fases nas mesmas condições de temperatura e pressão estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie da solução é a mesma em todas as fases (SMITH et al., 2007). A Eq. (3.4) é muito utilizada por engenheiros químicos para resolver os problemas de equilíbrio de fases.

O potencial químico, para um sistema fechado com π fases e n espécies, a temperatura e pressão constantes, é definido como:

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

Da Eq. (3.5) verifica-se que cada termo possui a forma de uma propriedade parcial molar. Assim, a energia livre de Gibbs parcial molar torna-se:

$$\overline{G}_i^R = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{gi} \quad (3.6)$$

onde: os sobrescritos R e gi indicam, respectivamente, propriedade residual e gás ideal.

As propriedades residuais medem o afastamento dos valores de gás ideal, sendo útil para medir propriedades somente da fase gás. Porém, elas também possuem utilidade como propriedades da fase líquida.

Para uma mistura de gases ideais temos que:

$$\mu_i^{gi} \equiv \overline{G}_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln(\gamma_i P) \quad (3.7)$$

onde o argumento do logaritmo é a pressão parcial da espécie i .

Com a subtração da Eq. (3.7) da Eq. (3.3), ambas escritas para as mesmas temperatura e pressão, temos:

$$\mu_i - \mu_i^{gi} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\gamma_i P} \quad (3.8)$$

Combinando as Eqs. (3.8) e (3.6) e com a identidade $\mu_i \equiv \overline{G}_i$ tem-se:

$$\overline{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (3.9)$$

E por definição:

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\gamma_i P} \quad (3.10)$$

A Eq. (3.10) é adimensional e $\hat{\phi}_i$ é definido como o coeficiente de fugacidade da espécie i na solução, o qual também pode ser utilizado para líquidos. Sendo assim, em líquidos a fração molar, y_i , é substituída por x_i . Como a Eq. (3.7) para um gás ideal é um caso particular da Eq. (3.3) temos que:

$$\hat{f}_i^{gi} = y_i P \quad (3.11)$$

Logo, a fugacidade de espécie i numa mistura de gases ideais é igual a sua pressão parcial.

Como o gás ideal serve como padrão para os cálculos em relação ao comportamento de gás real, a solução líquida ideal também é dada como padrão para estudar o comportamento das soluções reais. Neste caso, para termos a fugacidade de uma espécie em uma solução ideal, é necessário, primeiramente, subtrairmos a Eq. (3.3) da Eq. (3.12):

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (3.12)$$

A Eq. (3.12) define como a energia de Gibbs esta relacionada com a fugacidade da espécie pura i . Esta subtração nos fornece a equação:

$$\mu_i = G_i + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (3.13)$$

Para o caso particular de uma solução ideal, a equação é determinada da seguinte forma:

$$\mu_i^{id} \equiv \overline{G}_i^{id} = G_i + RT \ln \frac{\hat{f}_i^{id}}{f_i} \quad (3.14)$$

onde o sobrescrito id , indica uma propriedade de solução ideal.

No entanto, o potencial químico para uma solução ideal também pode ser escrito como:

$$\mu_i^{id} \equiv \overline{G}_i^{id} = G_i(T, P) + RT \ln x_i \quad (3.15)$$

Na Eq. (3.15) a fração molar é dada por x_i por sua aplicação ser frequente para líquidos. Sendo assim, a fugacidade passa a ser representada como:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (3.16)$$

Esta equação é definida como a regra de Lewis/Randall, e é aplicada a cada espécie pertencente à solução ideal em todas as condições de temperatura, pressão e

composição. Além disso, a Eq. (3.16) mostra que a fugacidade de cada espécie em uma solução ideal é proporcional à sua fração molar.

Outra classe vantajosa e importante de propriedade de solução são as propriedades em excesso, que medem o afastamento do comportamento de uma solução real comparado ao de uma solução ideal.

Uma propriedade em excesso é definida como a diferença entre o valor real da propriedade de uma solução real e o valor que ela teria em uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Deste modo, a energia de Gibbs em excesso é representada da seguinte forma:

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} \quad (3.17)$$

No entanto, a Eq. (3.3) pode ser escrita para a energia de Gibbs na forma:

$$\overline{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (3.18)$$

Substituindo a Eq. (3.16) na Eq. (3.18) obtemos:

$$\overline{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i \quad (3.19)$$

A subtração das Eqs. (3.18) e (3.19) resultará em:

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (3.20)$$

onde: a subtração, $\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id}$, do lado esquerdo da Eq. (3.20) é definida como a energia livre de Gibbs em excesso; a razão adimensional $\hat{f}_i / x_i f_i$, presente no segundo membro da mesma equação, é denominada de coeficiente de atividade da espécie i na solução, representado por γ_i .

Assim, por definição:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (3.21)$$

e,

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.22)$$

Note-se que as propriedades em excesso não possuem significado para espécies puras.

A energia livre de Gibbs em excesso é uma função da temperatura, pressão e composição (SANDLER, 1993). No entanto, a influência da pressão sobre a energia livre de Gibbs em misturas líquidas pode ser ignorada, por ter um efeito relativamente baixo sobre o volume do sistema, exceto na região crítica. O maior interesse em diversas aplicações é na dependência da composição e da temperatura.

Outra relação de extrema importância na energia livre de Gibbs em excesso é dada pela combinação das Eqs. (3.22) e (3.17):

$$RT \ln \gamma_i = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} \quad (3.23)$$

Substituindo os membros do lado direito da Eq. (3.23) pelo último termo da Eq. (3.15) temos a Eq. (3.24):

$$\overline{G}_i \equiv \mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \quad (3.24)$$

Esta última equação pode ser utilizada como uma definição alternativa para o coeficiente de atividade. O coeficiente de atividade, por definição, é o fator multiplicativo que generaliza a equação de solução ideal para real. Além disso, o desenvolvimento conceitual que leva à Eq. (3.24) esta dividida nas equações abaixo:

$$\mu_i^{gi} = G_i^{gi} + RT \ln \gamma_i \quad (3.25)$$

$$\mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \quad (3.26)$$

$$\mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \quad (3.27)$$

As Eqs. (3.25), (3.26) e (3.27) revelam, respectivamente, a importância do modelo para mistura de gases ideais, para o modelo de solução ideal, e a inclusão do coeficiente de atividade dependente da composição que possui a capacidade de representar completamente o comportamento real das soluções.

Além disso, o coeficiente de atividade está relacionado com o arranjo molecular na solução, incluindo também a formação ou quebra das ligações no processo de mistura das espécies puras, determinando assim as interações moleculares. Do mesmo modo, ele define as formas das curvas de equilíbrio e há diversos modelos que podem representá-lo; alguns deles serão mostrados mais adiante.

A introdução do coeficiente de atividade na Eq. (3.4) resulta em:

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha f_i^\alpha = \gamma_i^\beta x_i^\beta f_i^\beta \quad (3.28)$$

Se cada espécie pura puder existir como líquido à temperatura do sistema, $f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i$, logo a Eq. (3.28) se transforma em:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.29)$$

A Eq. (3.29), juntamente com as restrições $\sum_i x_i^\alpha = 1$ e $\sum_i x_i^\beta = 1$, constituem o sistema básico de equações para o cálculo de equilíbrio líquido-líquido.

Para o cálculo ou correlação do equilíbrio líquido-líquido, que inclui o coeficiente de atividade, é necessário determinar uma expressão de G^E termodinamicamente consistente como uma função da temperatura e composição, a qual relaciona o coeficiente de atividade à fração molar. Algumas dessas expressões serão mostradas na seção 3.8.

3.3 Diagrama dos Sistemas

Os dados das composições de equilíbrio obtidos através de experimentos em sistemas binários, ternários ou multicomponentes podem ser graficados em forma de diagramas de fases.

Para sistema binário, o diagrama é representado em coordenadas cartesianas; o sistema ternário pode ser representado de várias formas, porém é mais comum utilizar os diagramas triangulares. Para sistemas quaternários, a representação mais correta seria através de um tetraedro regular; entretanto, esta representação é muito complicada, e em geral, sistemas quaternários ou multicomponentes são representados por gráficos pseudoternários.

Na Figura 5, os vértices do triângulo representam os componentes puros e os lados exibem as misturas binárias. O ponto P no interior do triângulo fornece as composições de uma mistura ternária, mas que não necessariamente é uma fase homogênea, podendo exibir a composição global da mistura de mais de uma fase. Para o equilíbrio líquido-líquido, o interesse é na parte heterogênea da mistura, na qual o sistema homogêneo é instável, ou seja, não é possível a coexistência dos três componentes numa única fase, ocorrendo à separação do sistema em duas fases.

O sistema ternário será discutido com ênfase mais adiante.

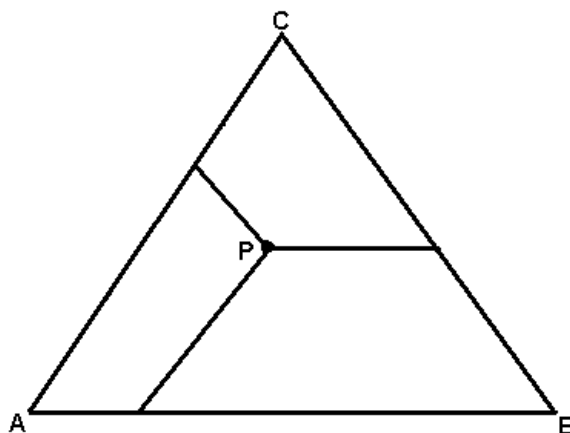


Figura 5. Mistura ternária P de composição (x_A, x_B, x_C)

3.4 Sistemas Ternários

Em sistemas multifásicos em equilíbrio, o número de variáveis independentes que deve ser especificado arbitrariamente para estabelecer o seu estado intensivo é dado pela regra das fases de Gibbs:

$$F = 2 - \pi + N \quad (3.30)$$

na qual F , é chamado de grau de liberdade do sistema; π , é o número de fases; N , é o número de espécies químicas.

O estado intensivo de um sistema em equilíbrio é dado quando a temperatura, pressão e composição de todas as suas fases são especificadas, porém estas variáveis não são totalmente independentes. Para um sistema ternário ($N = 3$), tem-se que o valor de F será igual a $5 - \pi$. Considerando que a temperatura e a pressão são fixas, F terá um valor de $3 - \pi$, sendo que as variáveis que restam são todas composições. Mas há uma distinção entre os sistemas devido ao número de fases líquidas:

- Sistemas com uma fase: $F = 2$, há uma região homogênea dentro do triângulo equilátero e são necessárias duas composições para caracterizar o sistema;
- Sistemas com duas fases: $F = 1$, é necessário conhecer a composição de apenas um componente em uma determinada fase para conhecer a composição das fases conjugadas;
- Sistemas com três fases: $F = 0$, a composição de três fases coexistentes é fixa, nenhuma mistura dentro desta região permite outra razão de quantidades nas três fases em equilíbrio.

A curva que expressa as composições termodinamicamente estáveis é denominada curva binodal ou curva de solubilidade, que separa a região heterogênea da região homogênea, podendo ser representada a temperatura e pressão constantes.

Existem vários tipos de curvas binodais para um sistema ternário, que podem ser classificadas pelo número de pares parcialmente miscíveis.

De acordo com Treybal (1951, 1963) há quatro tipos de sistemas, embora existam vários subtipos. Os diagramas correspondentes para os sistemas dos tipos 0, 1, 2 e 3, respectivamente, são mostrados na Figura 6.

- Tipo 0: nenhum par parcialmente miscível;
- Tipo 1: formação de um par parcialmente miscível;
- Tipo 2: formação de dois pares parcialmente miscíveis;
- Tipo 3: formação de três pares parcialmente miscíveis;

O sistema Tipo 0 possui o diagrama em forma de ilha, já que nenhum par binário é parcialmente miscível. No sistema Tipo 2, pode-se notar que os pares 1-2 e 1-3 são parcialmente miscíveis, e que o componente 2 dissolve em alguma proporção no componente 3, na temperatura determinada no experimento. Este sistema não apresenta ponto crítico. No caso do sistema Tipo 3, o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis. Quando a temperatura do sistema muda, as curvas binodais se separam, formando uma área.

O diagrama de equilíbrio do sistema Tipo 1, o mais comum em equilíbrio líquido-líquido, é melhor representado na Figura 7. Os vértices do triângulo representam os componentes puros, nos quais o componente A é o solvente original; o C é o soluto e o B é o solvente adicionado ou extratante. Os lados do triângulo exibem as misturas binárias; neste caso o par dos componentes AB é parcialmente miscível, enquanto que os pares AC e CB são miscíveis em qualquer proporção na temperatura determinada. Para o equilíbrio líquido-líquido, o interesse é na parte heterogênea da mistura, na qual o sistema homogêneo original é instável, ou seja, não é possível a coexistência dos três componentes numa única fase, ocorrendo a separação do sistema em duas fases.

A curva DNPLE, que expressa as composições termodinamicamente estáveis, é a curva binodal que representa a mudança de solubilidade das fases. Qualquer mistura acima da curva binodal é denominada homogênea, ou seja, um sistema composto somente de uma fase, e dentro da curva é denominada heterogênea, a qual formará duas fases imiscíveis.

Dentro da região heterogênea há linhas que conectam as composições de equilíbrio de duas fases, sendo denominadas linhas de amarração ou *tie-lines*. Elas são representadas pela linha LMN. No entanto, as inclinações das linhas de amarração designadas na Figura 7 são caracterizadas em termos do coeficiente de distribuição e da seletividade. O ponto P, conhecido como ponto crítico ou *plait point*, é o ponto onde as curvas de solubilidade se encontram.

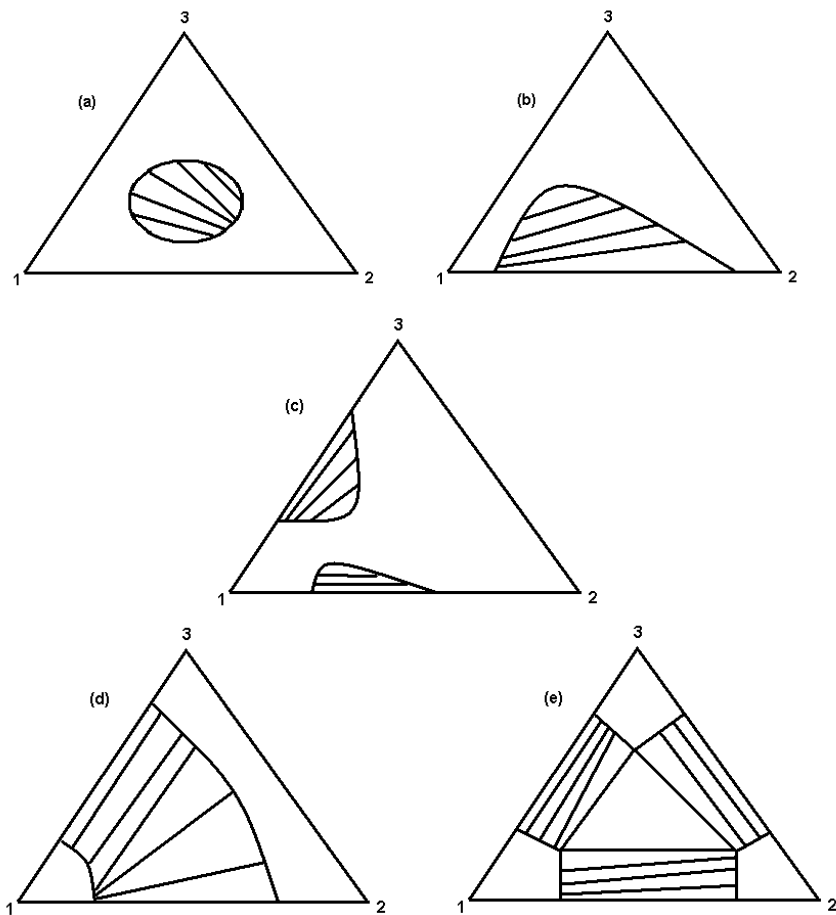


Figura 6. Diagramas de ELL ternário (a) Tipo 0, (b) Tipo1, (c) e (d) Tipo2 e (e) Tipo3.
Fonte: Treybal (1963).

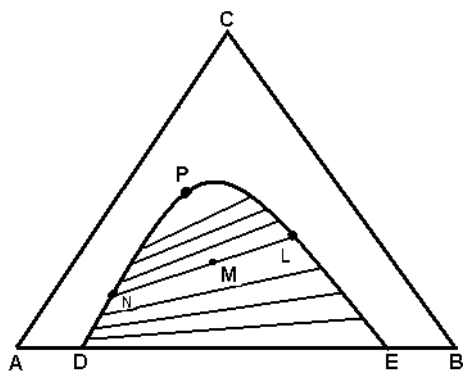


Figura 7. Sistema ternário - tipo 1.

3.5 Curvas de Distribuição

Segundo Santos (2005), a forma da curva binodal não é tão importante para aplicação prática como a inclinação das linhas de amarração mostradas na Figura 7. Estas linhas são caracterizadas em termos do coeficiente de distribuição, da sua inclinação e da seletividade. Muitos métodos de graficar as concentrações de fases conjugadas têm sido desenvolvidos com a proposta de correlacionar os dados e facilitar a sua interpolação (SANTOS, 2005).

A Figura 8 representa a curva de distribuição mais simples, que consiste em graficar a concentração de C na fase rica em A (x_{CA}) contra a concentração de equilíbrio de C na fase rica em B (x_{CB}) em coordenadas cartesianas para sistemas ternários do tipo 1 (classificação de curva binodal mais comumente encontrada em sistemas ternários).

Podemos interpretar a Figura 8 da seguinte forma: o ponto D no diagrama de distribuição corresponde à linha de amarração RE; a curva que inclui D representa todas as linhas de amarração; e x_{CA} e x_{CB} indicam concentrações. A curva atinge um ponto de máximo e necessariamente retorna a diagonal de 45° no ponto G, correspondente ao ponto crítico P. O coeficiente de distribuição é encontrado em algum ponto da curva pela razão x_{CB}/x_{CA} .

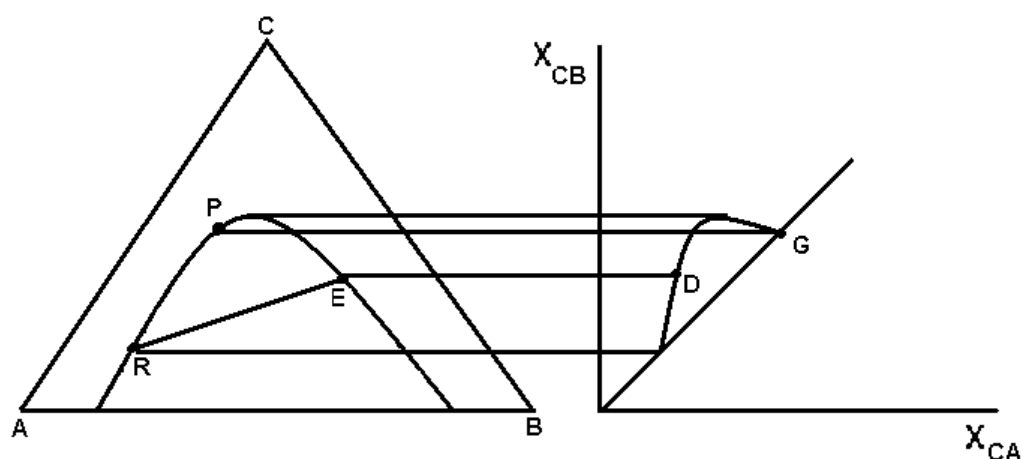


Figura 8. Curvas de distribuição em sistemas ternários - tipo 1.

3.6 Extração Líquido-Líquido

A extração é uma técnica experimental utilizada para purificação, separação e pré-concentração de componentes e pode ser realizada de várias formas. A maneira mais comum de aplicação é a extração líquido-líquido. As fases com diferentes composições entram em contato e quando elas não estão no equilíbrio ocorre a transferência de massa. Este processo modifica as composições envolvendo a distribuição total ou parcial do analito entre dois líquidos insolúveis ou parcialmente solúveis. Assim, a composição se torna uma variável essencial do mesmo modo que a temperatura e pressão.

Markus e Kerltes (1969) e, mais recentemente, Leygue Alba (1980), relatam que a escolha do solvente extrator para a extração líquido-líquido tem que ser avaliada por uma série de critérios, tais como estabilidade, viscosidade, volatilidade, seletividade, coeficiente de distribuição, miscibilidade em água, constante dielétrica, toxicidade, capacidade corrosiva e custo. Como são muitas as exigências, a escolha é feita priorizando uma ou duas propriedades que melhor satisfaçam o interesse. Além disso, segundo Monnerat (1995), o solvente deve possuir propriedades físicas como densidade, viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor e reatividade química adequados ao processo.

Além de uma escolha eficaz do solvente, para a separação do analito é necessário determinar um eficiente tempo de agitação e repouso. A agitação e o repouso do sistema são realizados para que possa haver contato íntimo entre as fases facilitando a distribuição do soluto entre as fases. Consequentemente, após estas etapas é feita a análise de ambas as fases para determinação do analito.

Segundo Letcher e Reddy (2004), a extração líquido-líquido é um dos processos industriais dentro da indústria química que mais depende das propriedades físicas e químicas dos solventes para obter o efeito desejável para a separação de misturas líquidas complexas, tais como a recuperação de produtos de interesse e na remoção dos contaminantes de efluentes.

O princípio geral da extração é dado como Lei de Distribuição. Em um sistema o analito se distribui entre as fases líquidas; portanto, a razão da concentração do analito nas duas fases sempre resulta em uma constante à temperatura constante. Esta razão constante é definida como coeficiente de distribuição K para um soluto entre o solvente e o diluente.

Sendo assim, o coeficiente de distribuição pode ser definido como:

$$K_A = \frac{x_{AC}}{x_{AB}} \quad K_B = \frac{x_{BC}}{x_{BA}} \quad \text{e} \quad K_D = \frac{x_{DC}}{x_{DA}} \quad (3.31)$$

onde: x_{ij} , é a fração molar do componente i na fase rica no componente j. Neste trabalho, a fase superior e inferior da célula de equilíbrio líquido-líquido é rica, respectivamente, em alifático e líquido iônico.

O valor de K é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser empregada em um processo de extração. O coeficiente de distribuição para o soluto deve, preferencialmente, ser grande, de modo que uma baixa razão solvente/alimentação possa ser utilizada, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada (PERRY e GREEN, 1984).

A eficiência da extração do soluto (neste trabalho, compostos aromáticos) pelo solvente é dada pela seletividade (S), a qual tem a função de medir a facilidade de separação de B e A. Sendo assim, a seletividade é definida como:

$$S_{BA} = \frac{(x_{BC}/x_{BA})_{\text{faserica-LI}}}{(x_{AC}/x_{AB})_{\text{faserica-Alifático}}} = K_B/K_A \quad (3.32)$$

onde: K_i , é o coeficiente de distribuição do componente i.

A seletividade pode variar com a concentração total ou com a concentração do outro componente. Quando a seletividade é maior que 1, isto significa que a extração é possível. Esta quantidade não é constante em toda a região de duas fases e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (DE FRÉ e VERHOEYE, 1976).

Como a extração líquido-líquido esta baseada na capacidade de um solvente extrair mais um determinado composto que outro, as análises realizadas com os coeficientes de distribuição e de seletividade para os sistemas em estudo são muito importantes. Isto se deve ao fato destas quantidades ajudarem a determinar a composição

do composto nas fases e das correntes de extração, e por fim determinar as correntes do processo. No entanto, outros parâmetros devem ser analisados para avaliar o extratante (PRAUSNITZ et al., 1986) e a correção dos dados das linhas de amarração, isto pode ser comprovado através das correlações de Othmer-Tobias (OTHMER E TOBIAS, 1942), visto que não existe um teste de consistência termodinâmica para equilíbrio líquido-líquido.

3.7 Influência da Temperatura e da Pressão

A solubilidade entre os componentes do sistema, na maioria das vezes, aumenta quando a temperatura de trabalho também aumenta. Isto faz com que a região heterogênea do sistema ternário vá diminuindo de tamanho até o sistema atingir um ponto de miscibilidade total entre os três componentes. Esta situação pode ser visualizada na Figura 9 através do comportamento de um sistema ternário com aumento da temperatura.

O efeito da pressão sobre o equilíbrio líquido-líquido é geralmente pouco importante e pode ser desprezado. No entanto, quando a pressão imposta ao sistema for superior à pressão de saturação de qualquer um dos componentes na temperatura de trabalho, a pressão do sistema não pode ser mais desprezada. Se a pressão for inferior a qualquer uma das pressões de saturação, haverá a formação de uma fase vapor, modificando o equilíbrio termodinâmico do sistema e formando um equilíbrio líquido-líquido-vapor. Experimentalmente, isto pode ser evitado pelo preenchimento total da célula de equilíbrio, sem deixar espaços vazios para a formação de uma fase vapor.

3.8 Modelos Termodinâmicos

Para a simulação de processos químicos como, por exemplo, a extração líquido-líquido, no qual o equilíbrio de fases tem que ser conhecido, a predição do comportamento real de misturas é de grande importância, já que nem sempre é possível obter todos os dados experimentais da mistura de interesse nas condições de temperatura, de pressão e de composição relacionadas ao estudo. Sendo assim, é necessário utilizar modelos específicos com os dados experimentais disponíveis e de confiança para obter a melhor interpolação e extrapolação dos dados.

Há muitos modelos termodinâmicos formulados a partir da condição do equilíbrio termodinâmico para a descrição do equilíbrio de fases. Estes modelos relacionam a energia livre de Gibbs em excesso com a composição da mistura.

Todos os modelos sugeridos possuem parâmetros ajustáveis aos dados experimentais para o cálculo do coeficiente de atividade. Com isto é necessário analisar o sistema de estudo para definir o modelo mais apropriado para a mistura de interesse.

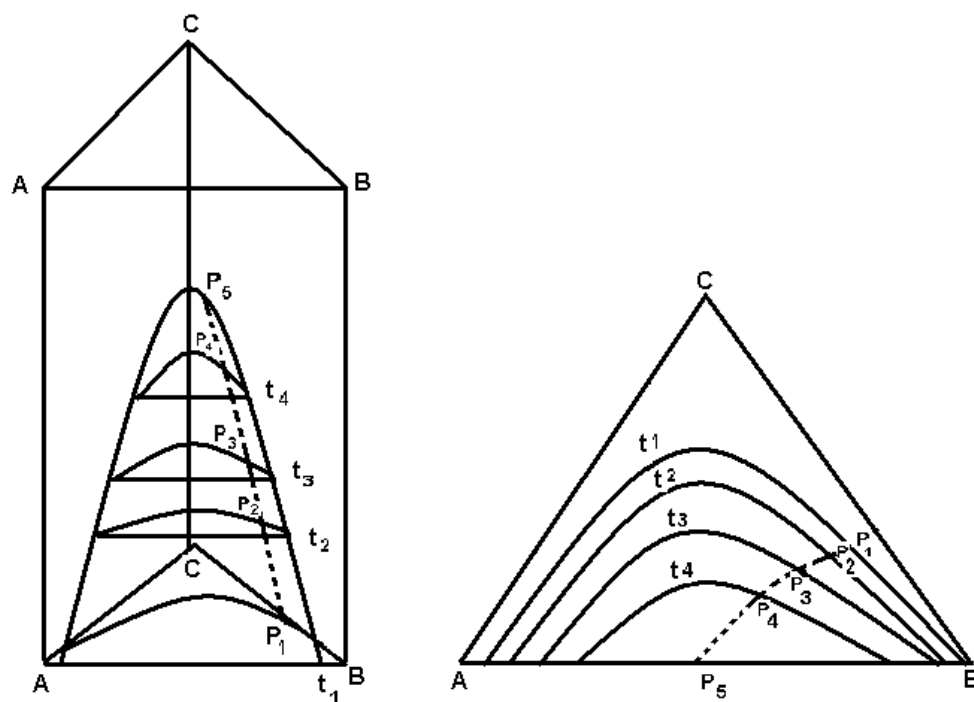


Figura 9. Efeito da Temperatura.

Os principais modelos sugeridos para a descrição do equilíbrio líquido-líquido são os modelos NRTL e UNIQUAC. Estas equações, segundo Sandler (1993), são empiricamente usadas para misturas líquidas não eletrolíticas, representando as propriedades de misturas fortemente não ideais melhor que as equações clássicas usando o mesmo número de parâmetros ajustáveis.

Os modelos NRTL e UNIQUAC são aplicáveis tanto para o equilíbrio líquido-vapor quanto para o equilíbrio líquido-líquido. Por isso, dados de miscibilidade total ou parcial podem ser usados para determinar parâmetros NRTL ou UNIQUAC.

3.8.1 NRTL

Segundo Cruz e Renon (1978), o modelo termodinâmico molecular NRTL (*Non-Random, Two-Liquid*) proposto por Renon e Prausnitz (1968), é um modelo que apresenta as seguintes vantagens:

- 1) É capaz de correlacionar propriedades de equilíbrio de sistemas não-eletrolíticos fortemente não-ideais;
- 2) O conceito de composição local permite uma redução do número de parâmetros ajustáveis;
- 3) A generalização das equações no NRTL a sistemas multicomponentes requer somente parâmetros binários.

As equações do modelo NRTL para o coeficiente de atividade em sistemas multicomponentes são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (3.33)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (3.34)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji}) \quad (3.35)$$

Este modelo apresenta cinco parâmetros ajustáveis para cada par binário (A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} e α_{ij}). Os parâmetros A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} e B_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j , enquanto o parâmetro α está relacionado com a não randomicidade (não aleatoriedade) da mistura; em cada mistura não aleatória os componentes na mistura não se distribuem uniformemente, mas sim de maneira relativamente organizada, seguindo a teoria da composição local.

O conceito de composição local relata que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula não é igual à composição da mistura; isto ocorre porque há diferença no tamanho e nas energias de interação da molécula. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes 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 das forças intermoleculares (SMITH et al., 2000).

Alguns trabalhos recentes como Selvan et al. (2000); Letcher et al. (2003); Letcher e Deenadayalu (2003); Letcher e Reddy (2004); Arce et al. (2004a, 2004b); Aznar (2005); e Letcher e Reddy (2005) utilizaram o modelo NRTL para representar o equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários envolvendo diferentes líquidos iônicos com solventes orgânicos. Todos os autores citados encontraram bons resultados para o modelo NRTL.

Neste trabalho, o modelo NRTL foi utilizado para correlacionar os dados de ELL através do ajuste dos parâmetros de interação alifático-solvente, aromático-solvente e solvente-solvente.

3.8.2 UNIQUAC

O modelo termodinâmico UNIQUAC, além de estar baseado no conceito de composição local, possui base na mecânica estatística. Abrams e Prausnitz (1975) desenvolveram uma equação que é uma extensão da teoria quase-química de Guggenheim (1952) para moléculas não-randômicas de misturas contendo componentes de diferentes tamanhos. Esta extensão foi chamada de Teoria Quase-Química Universal, ou, pela sigla, UNIQUAC.

O UNIQUAC é matematicamente mais complexo que o NRTL, e possui três vantagens:

- 1) Possui somente dois parâmetros ajustáveis por binário;
- 2) Tem uma base teórica melhor, tendo os parâmetros uma menor dependência com a temperatura;
- 3) A concentração primária variável é a fração de área superficial; por isso, o UNIQUAC é aplicável para soluções contendo moléculas pequenas ou grandes, incluindo polímeros.

A equação UNIQUAC para a energia de Gibbs em excesso consiste em duas partes: uma parte combinatorial, que descreve predominantemente as contribuições entrópicas dos componentes, e uma parte residual, que expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura. A parte combinatorial depende da composição, do tamanho e forma das moléculas, necessitando apenas de dados do componente puro. No entanto, a parte residual depende das forças intermoleculares, necessitando dos dois parâmetros ajustáveis.

Sendo assim, o coeficiente de atividade neste modelo é dado por

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (3.36)$$

onde: Φ_i^* e θ_i são as frações de volume e área superficial, dadas por:

$$\Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.37)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.38)$$

Os parâmetros r_i e q_i são parâmetros da estrutura molecular do componente puro, representando o volume, a área da superfície externa da molécula, respectivamente. O número de coordenação, z , é fixado como 10, e, o termo l_j é dado por:

$$l_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (3.39)$$

Enquanto os parâmetros de interação energética entre pares de moléculas são dados por dois parâmetros ajustáveis, τ_{ij} e τ_{ji} , que, pela sua vez, são dados por:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \equiv \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (3.40)$$

De forma semelhante ao modelo NRTL, os parâmetros Δu_{ij} e Δu_{ji} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j , e são fracamente dependentes da temperatura.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram determinados dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários [bmim][PF₆] + nonano + benzeno, [bmim][PF₆] + nonano + tolueno, [bmim][PF₆] + nonano + m-xileno, [bmim][PF₆] + undecano + benzeno, [bmim][PF₆] + undecano + tolueno, [bmim][PF₆] + undecano + m-xileno, [omim][PF₆] + nonano + benzeno, [omim][PF₆] + nonano + tolueno, [omim][PF₆] + nonano + m-xileno, [omim][PF₆] + undecano + benzeno, [omim][PF₆] + undecano + tolueno, [omim][PF₆] + undecano + m-xileno, todos a 25 °C.

Como não existe um teste de consistência para o equilíbrio líquido-líquido, como há para o equilíbrio líquido-vapor, adota-se a prática de avaliar a metodologia que irá ser utilizada com dados experimentais já existentes na literatura.

Somente a temperatura e as composições das fases foram medidas nos experimentos realizados neste trabalho devido ao fato de a pressão não apresentar influência significativa no comportamento dos líquidos.

4.1 Reagentes

Os reagentes são apresentados na Tabela 6 com algumas das suas características físico-químicas, e estes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional.

Tabela 6. Características físico-químicas dos reagentes utilizados neste trabalho.

Composto químico	Fabricante	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Ponto de ebulição*(°C)	Pureza (% em massa)
água	-	18,02	100,0	-
1-butanol	Merck	74,12	117,7	99,5
nonano	Sigma-Aldrich	128,26	150,7	99,0
undecano	Sigma-Aldrich	156,31	194,9	99,0
tolueno	Tédia	92,14	110,8	99,8
benzeno	Tédia	78,11	80,0	99,0
m-xileno	Sigma-Aldrich	106,17	139,2	99,0
[bmim][PF ₆]	Merck	284,19	-	Alta pureza
[omim][PF ₆]	Acros	340,29	-	98,0

*Dados obtidos do DIPPR Information and Data Evaluation Manager

4.2 Equipamentos

Além das vidrarias foram utilizados, basicamente, os seguintes equipamentos:

1) Célula de equilíbrio líquido-líquido, desenvolvida no Laboratório de Propriedades Termodinâmicas (FEQ/UNICAMP) e descrita por Maduro (2005). O diagrama desta célula de equilíbrio pode ser visualizado na Figura 10;

2) Balança Analítica, OHAUS AS 200 com precisão de +/- 0,0001 g;

3) Agitador Magnético e Aquecedor, Tecnal TE-085;

4) Banho Termostático, Tecnal TE-184, com capacidade de 10 litros e a precisão da temperatura do banho é de +/- 0,1 °C;

5) Espectrofotômetro de ultravioleta-vísivel, UV Mini-1240 Shimadzu;

6) Densímetro, Anton-Paar-DMA 5000, precisão 0,000005 g cm⁻³.

7) Bomba de Vácuo, QUIMIS-Q355B.

4.3 Procedimento Experimental

Inicialmente, a densidade de cada componente puro estudado neste trabalho foi medida, com o objetivo de comparação com os dados da literatura.

Em seguida, dados da literatura do sistema 1-butanol + benzeno + água a 25 °C (WASHBURN e STRANDSKOV, 1944) foram utilizados para validar a técnica do *cloud-point*, para encontrar os pontos da curva binodal. A determinação foi realizada da seguinte maneira:

- 1) os dados em fração molar apresentados no artigo foram transformados, através de cálculos, em porcentagem em massa;
- 2) os dados do artigo foram adicionados nos gráficos, para ver qual componente seria o titulante;
- 3) as curvas binodais dos sistemas ternários foram obtidas pela mistura de dois componentes em quantidades conhecidas e, em seguida, a adição do terceiro componente, por titulação, até que a mistura se tornasse turva (*cloud-point*), mas que não ocorresse a separação de fases. Todas as misturas foram preparadas e tituladas em erlenmeyers.

Após ter verificado e comprovado que os dados da literatura e os dados determinados neste trabalho (do mesmo sistema) apresentaram desvios dentro da faixa do erro experimental, considerou-se que a metodologia utilizada foi eficaz e adequada. Deste modo, os novos dados experimentais envolvendo líquidos iônicos, para os quais não existe comparação na literatura, podem ser considerados de boa qualidade.

Para os sistemas envolvendo líquidos iônicos foram necessárias outras etapas, como a determinação da densidade da mistura ternária no *cloud-point* e a determinação da fração molar do líquido iônico por espectrofotometria de ultravioleta – visível (técnica descrita na *seção 4.3.1*).

Com a densidade da mistura ternária e da curva binodal, obtém-se uma equação polinomial de ajuste (determinada através de cálculos com o software Statistica[®] 7.0). A fração molar do líquido iônico é determinada por espectrofotometria na região do ultravioleta. Deste modo, a equação determinará a fração molar do segundo componente; e o terceiro componente é dado por diferença. Assim, a composição da mistura ternária fica completamente definida.

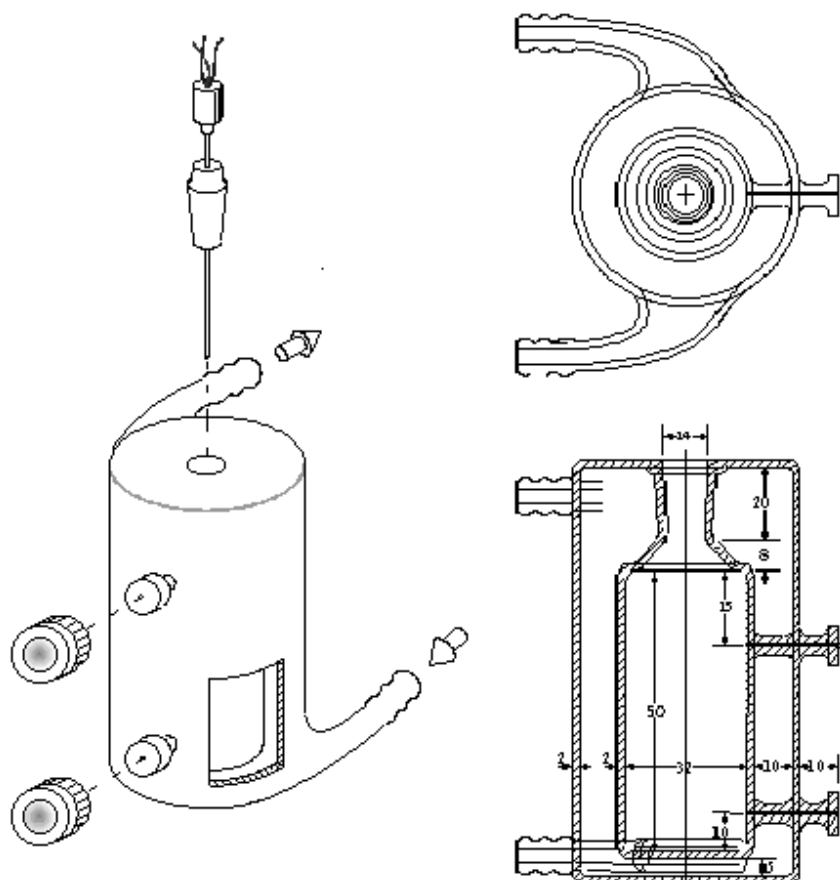


Figura 10. Célula de Equilíbrio; vista lateral, vista superior e corte longitudinal da célula, dimensões em mm.

Antes de preencher as células de equilíbrio (volume total de 23 mL) é necessário determinar o tempo de agitação e repouso de trabalho para todas as células. Sendo assim, houve uma vasta busca na literatura; porém, artigos de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários contendo líquidos iônicos são escassos. Os que foram encontrados não possuem um detalhamento do tempo de agitação e repouso necessários para o sistema atingir o equilíbrio, exceto em 3 artigos. São eles:

1) Hu et al. (2006) descrevem que, para os sistemas ternários $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{BF}_4]$ e $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{BF}_4] + \text{água} + 1\text{-butanol}$, a 293,15 K, a mistura foi agitada por 4 horas e deixada em repouso 20 h.

2) Arce et al. (2004b) relataram que o tempo de agitação e repouso utilizados foram de menos de 2 h e de 12 h, respectivamente, para atingir o equilíbrio líquido-líquido. O sistema estudado foi terc-amil etil éter (TAEE) + etanol + trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][TfO]) a 298,15 K. Os tempos utilizados neste artigo não foram reproduzidos.

3) Os sistemas triiodeto de 1-etil-3-metilimidazólio + tolueno + heptano e triiodeto de 1-butil-3-metilimidazólio + tolueno + heptano estudados por Selvan et al. (2000) foram agitados entre 2 e 3 horas e deixados em repouso até que ocorresse a separação de fases e, também, que não houvesse mais gotículas em nenhuma das duas fases.

Com base nestas informações, foram feitos testes com os tempos de agitação e repouso até ter certeza que o equilíbrio foi atingido. Estes tempos podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7. Tempo de agitação e repouso para encontrar o equilíbrio líquido-líquido.

	Tempo de Agitação (h)	Tempo de Repouso (h)
Célula 1	2:30	Até separação de fases e não visualização de gotículas
Célula 2	4	20
Célula 3	4	24

O sistema de referência para encontrar os tempos de agitação e repouso foi o sistema ternário [bmim][PF₆] + nonano + benzeno. Após a determinação dos tempos para este sistema, eles foram empregados em todos os outros sistemas deste trabalho, por apresentarem um comportamento similar.

No procedimento experimental, as células de equilíbrio líquido-líquido são preenchidas pelo método gravimétrico com os componentes estabelecidos para a formação de cada sistema ternário. A célula possui um volume interno de 23 mL e a solução deve preencher completamente este volume para não deixar espaços para a formação de vapores formando, conseqüentemente, um equilíbrio líquido-líquido-vapor indesejável. Além disso, é necessário que a interface fique localizada, aproximadamente, no centro da célula para não causar perturbações no equilíbrio e nem dificuldades no momento da retirada das amostras para as análises.

A quantidade de cada componente na célula é estimada pelo sistema de equações empíricas 4.1 a 4.6 (STRAGEVITCH, 1997), as quais têm a função de estimar os volumes, de modo que a interface fique posicionada aproximadamente no meio da célula de equilíbrio.

$$V_1 = 11,5 \left[\frac{x_{1FA}M_1}{\left(\frac{x_{1FA}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FA}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FA}M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_{1FO}M_1}{\left(\frac{x_{1FO}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FO}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FO}M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (4.1)$$

$$V_2 = 11,5 \left[\frac{x_{2FA}M_2}{\left(\frac{x_{1FA}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FA}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FA}M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_{2FO}M_2}{\left(\frac{x_{1FO}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FO}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FO}M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (4.2)$$

$$V_3 = 11,5 \left[\frac{x_{3FA}M_3}{\left(\frac{x_{1FA}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FA}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FA}M_3}{\rho_3} \right)} + \frac{x_{3FO}M_3}{\left(\frac{x_{1FO}M_1}{\rho_1} + \frac{x_{2FO}M_2}{\rho_2} + \frac{x_{3FO}M_3}{\rho_3} \right)} \right] \quad (4.3)$$

$$V_1 + V_2 + V_3 = 23 \text{ mL} \quad (4.5)$$

$$m_n = V_n * \rho_n \quad (4.6)$$

onde: V é o volume; x é a fração molar; FA é a fase aquosa; FO é a fase orgânica; M é a massa molar, m é a massa, n é a especificação do componente, ρ_n é a densidade do componente.

Todos os componentes são pesados diretamente dentro da célula para que não haja perda dos mesmos. A célula é vedada com septos, cuja função é a coleta das duas fases através de seringas de vidro, e conectadas a um banho termostático, onde a água passa pela camisa da célula para manter a temperatura desejada durante o experimento.

Em seguida, a mistura é agitada e deixada em repouso por determinados intervalos de tempo, respectivamente. Os tempos utilizados têm a função de garantir a mistura homogênea do sistema e também que este atinja o equilíbrio. Por fim, as amostras das fases são coletadas e armazenadas em frascos; e as amostras são analisadas pelas técnicas descritas a seguir.

4.3.1 Curva Analítica de Calibração na Espectrofotometria na Região do Ultravioleta

Os componentes utilizados para determinar a curva analítica de calibração são os líquidos iônicos [bmim][PF₆] e [omim][PF₆]. Várias amostras com concentrações conhecidas do analito foram preparadas e colocadas no espectrofotômetro para obter a absorbância dentro da lei de Lambert-Beer. É necessário fazer o branco para que a resposta seja corrigida.

Os dados da concentração e a respectiva absorbância de cada solução são graficados; geralmente utilizam-se gráficos lineares, por estarem menos sujeitos a erros do que os não-lineares. Sendo assim, determina-se a equação da curva analítica de calibração através da técnica de mínimos quadrados, de modo que as concentrações desconhecidas possam ser calculadas diretamente no intervalo definido pela reta.

A absorbância dos líquidos iônicos é determinada no comprimento de onda (λ) onde a absorbância é máxima. Após a determinação do comprimento de onda de máxima absorção averigua-se se os outros componentes para este trabalho também não absorvem no mesmo comprimento de onda. Este procedimento é realizado porque a absorbância é aditiva quando existe mais de uma estrutura absorvendo no mesmo comprimento de onda determinada para leitura, resultando um valor de absorbância falso do analito de interesse.

4.3.2 Análise das Fases Superior e Inferior

As fases da célula de equilíbrio foram coletadas através de seringas e armazenadas em vidros pyrex. Em seguida foram levadas para análise. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Cada fase é analisada separadamente no densímetro, obtendo a densidade da mistura ternária.

Em seguida, a concentração do líquido iônico em cada fase é determinada pelo método espectrofotométrico na região do ultravioleta. Mas, antes disso a amostra deve ser submetida ao vácuo para facilitar a evaporação dos outros componentes.

A técnica utilizada foi a mesma utilizada por Hu et al. (2006), na qual se adicionou 1 mL de cada fase em um kitassato, cuja massa foi anotada. Em seguida, o kitassato foi vedado e conectado a um *trap* que contém nitrogênio líquido para condensar os vapores orgânicos, que também foi conectado a uma bomba de vácuo. O kitassato também foi colocado no aquecedor para ajudar na evaporação dos solventes.

O resíduo contido no kitassato, depois da evaporação sob vácuo, foi lavado com água deionizada e colocado em um balão volumétrico de 500 mL. Devido à forte absorção do líquido iônico é necessário fazer diluições para a determinação da absorbância (*Abs*). A concentração (*C*) exata é calculada pela curva analítica de calibração; por fim, a fração molar do líquido iônico na mistura ternária é dada pela equação:

$$x_i = \frac{C * V}{m} \quad (4.7)$$

onde: *i* representa a fase superior ou inferior.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados para os sistemas ternários [bmim][PF₆] + nonano + benzeno, [bmim][PF₆] + nonano + tolueno, [bmim][PF₆] + nonano + m-xileno, [bmim][PF₆] + undecano + benzeno, [bmim][PF₆] + undecano + tolueno, [bmim][PF₆] + undecano + m-xileno, [omim][PF₆] + nonano + benzeno, [omim][PF₆] + nonano + tolueno, [omim][PF₆] + nonano + m-xileno, [omim][PF₆] + undecano + benzeno, [omim][PF₆] + undecano + tolueno, [omim][PF₆] + undecano + m-xileno. Todos os resultados apresentados são as médias obtidas através de três repetições. Os comportamentos destes sistemas foram analisados através do diagrama ternário em condições de pressão ambiente e temperatura a 25 °C. Além disso, utilizou-se o modelo de interação energética, NRTL e UNIQUAC, para correlacionar os dados termodinâmicos dos sistemas em estudos.

5.1 Densidade

As densidades dos compostos puros foram medidas de acordo com a temperatura encontrada no frasco do fabricante (descritos na Tabela 6, *seção 4.1*) para comparação. Estes valores são apresentados na Tabela 8.

Os resultados encontrados da densidade experimental dos compostos puros mostram uma excelente concordância com os dados da literatura. Isso mostra que o densímetro utilizado é altamente confiável, além de fornecer dados até a sexta casa decimal.

Tabela 8. Densidades dos compostos puros.

Composto	Literatura* (g.cm ⁻³)	Experimental (g.cm ⁻³)
1-butanol	0,810 ²	0,810482 ²
Nonano	0,718 ²	0,718418 ²
Undecano	0,740 ¹	0,740289 ¹
Tolueno	0,865 ¹	0,864989 ¹
Benzeno	0,874 ¹	0,873945 ²
m-xileno	0,868 ²	0,868124 ²
[bmim][PF₆]	1,38 ²	1,380598 ²
[omim][PF₆]	1,234 ¹	1,234551 ¹

*Dados do fabricante; 1: Temperatura 25 °C; 2: Temperatura 20 °C.

Analizando a diminuição da densidade do [bmim][PF₆] para o composto [omim][PF₆] apresentado na Tabela 8, nota-se que os dados estão coerentes com a teoria citada por Fannin Jr. et al., (1984). Isto pode ser explicado uma vez que, com o aumento do grupo alquila, ocorre também um aumento no grau de liberdade rotacional, o que gera distúrbios na cela cristalina e diminuição no empacotamento. Logo, o volume específico aumenta e consequentemente a densidade diminui.

5.2 Curva Analítica de Calibração na Espectrofotometria da Região do Ultravioleta

Um importante parâmetro de análise é o espectro de absorção de um determinado analito, o qual pode ser descrito pela lei de Lambert-Beer. A medida de absorbância da radiação ultravioleta e visível tem uma ampla aplicação na determinação quantitativa de uma grande variedade de espécies inorgânicas e orgânicas (SOOK et al., 2002). A lei de Lambert-Beer propõe uma relação linear entre a absorbância e a concentração do analito.

Inicialmente foi realizada uma varredura entre 780 a 190 nm para a determinação do comprimento de onda onde ocorre absorbância máxima dos compostos [bmim][PF₆] e [omim][PF₆]. Em seguida, a varredura de cada componente – nonano, undecano, tolueno, benzeno e m-xileno – foi executada, tendo uma observação maior na faixa de comprimento de onda da absorbância máxima, determinada na etapa acima, para o [bmim][PF₆] e [omim][PF₆]. Estas etapas foram realizadas antes de qualquer outra análise.

Primeiramente, partiu-se de uma amostra contendo somente [bmim][PF₆] e outra somente com [omim][PF₆] para a leitura das amostras no espectrofotômetro. As respostas da absorbância na varredura destas amostras, separadamente, não estavam dentro da lei de Lambert-Beer. Para resolver este problema foi necessária a diluição das duas amostras até os resultados apresentarem-se na região de confiabilidade segundo a lei de Lambert-Beer.

Segundo Carda-Broch et al. (2003), o líquido iônico [bmim][PF₆] possui uma solubilidade de 18 g em 1000 mL em água; desta forma, as diluições para o líquido iônico [bmim][PF₆] começaram a ser realizadas a partir dessa informação. O mesmo foi feito para o [omim][PF₆], porque, apesar do cátion desta estrutura ser maior quando comparada com o [bmim], o ânion é idêntico, portanto os dois líquidos iônicos possuem estruturas semelhantes; sendo assim, o [omim][PF₆] terá uma solubilidade ainda menor na água.

As diluições de [bmim][PF₆] e [omim][PF₆] foram feitas até que a absorbância apresentasse um pico máximo e estreito, onde os desvios da lei de Lambert-Beer não fossem significativos, e que a escala de 0 a 1 da absorbância não fosse ultrapassada. Deste modo, determinou-se que as soluções aquosas de [bmim][PF₆] e [omim][PF₆] possuíam um comprimento de onda de absorbância máxima, respectivamente de 210 nm e 211 nm na região do ultravioleta.

Os componentes nonano, undecano, tolueno, benzeno e m-xileno foram testados na mesma faixa do ultravioleta determinado para os compostos [bmim][PF₆] e [omim][PF₆]. Foi comprovado que os mesmos não absorvem na faixa determinada. Para o nonano e o undecano isto já era esperado pelo fato deles não apresentarem ligações duplas ou triplas em suas estruturas.

Como o comprimento de onda na absorbância máxima da solução aquosa de [bmim][PF₆] e [omim][PF₆] e os valores da concentração mínimo e máximo já foram determinados, e tendo comprovado que os compostos orgânicos – nonano, undecano, tolueno, benzeno e m-xileno – não interferem na análise do [bmim][PF₆] e [omim][PF₆], foi determinada a curva analítica de calibração para cada líquido iônico satisfazendo a lei de Lambert-Beer.

Para determinar a curva analítica de calibração do [bmim][PF₆], o mesmo foi pesado várias vezes em béqueres diferentes, e a massa de cada ensaio foi solubilizada e transferida para um balão volumétrico de 500 mL; em seguida, foram realizadas diluições em outros balões de 500 mL. As amostras foram lidas em triplicata no espectrofotômetro de ultravioleta – visível no comprimento de onda de 210 nm, e foi observado que o equipamento possui uma precisão na quarta casa decimal. A Tabela 9 mostra as concentrações e as absorbâncias das amostras, e a curva analítica de calibração pode ser visualizada na Figura 11. Todas as medidas foram realizadas na temperatura de 25 °C.

Tabela 9. Absorbância da solução aquosa de [bmim][PF₆] para a curva analítica de calibração.

Concentração (g. mL ⁻¹)	Absorbância* a 210 nm
0	0
1,1880 x 10 ⁻⁵	0,1775
1,9800 x 10 ⁻⁵	0,2920
2,9700 x 10 ⁻⁵	0,4405
3,3660 x 10 ⁻⁵	0,4973
3,9600 x 10 ⁻⁵	0,5854
4,5540 x 10 ⁻⁵	0,6620
2,4792 x 10 ⁻⁵	0,3737
5,3716 x 10 ⁻⁵	0,7759
5,7848 x 10 ⁻⁵	0,8397
6,1980 x 10 ⁻⁵	0,8967

*Média das absorbâncias em triplicata

Para construir a curva analítica de calibração do [omim][PF₆] foi utilizado o mesmo procedimento descrito para fazer a curva analítica de calibração do [bmim][PF₆]. Porém, as amostras foram submetidas às análises em triplicata no espectrofotômetro de ultravioleta – visível no comprimento de onda de 211 nm. Os dados da absorbância com sua respectiva concentração e o gráfico da curva analítica de calibração do líquido iônico [omim][PF₆] são mostrados, respectivamente, na Tabela 10 e na Figura 12.

Determinou-se que a concentração dos líquidos iônicos no intervalo estudado obedeceu a lei de Lambert-Beer, o qual foi comprovado pelo alto valor dos mínimos quadrados (todos acima de 0,99) no espaço definido pela curvas analítica de calibração.

A determinação da curva analítica de calibração é uma técnica muito importante, pois será uma das ferramentas que permitirá que nossos resultados possam ter uma alta confiança estatística.

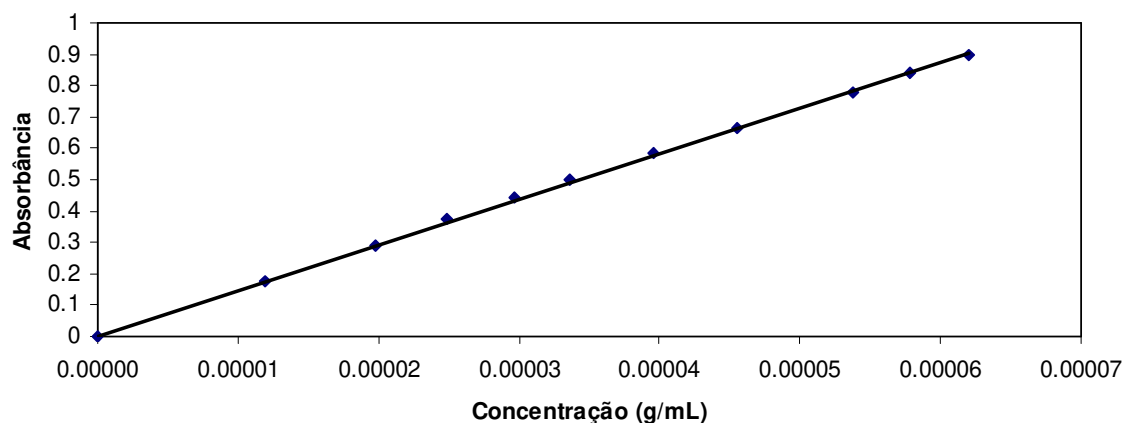


Figura 11. Curva analítica de calibração para soluções aquosas de [bmim][PF₆]: absorbância vs. concentração.

$$Abs = 14582C \quad (5.1)$$

$$R^2 = 0,9994$$

onde: *Abs* é a absorbância; *C* é a concentração; R^2 é o coeficiente de regressão.

Tabela 10. Absorbância da solução aquosa de [omim][PF₆] para a curva analítica de calibração.

Concentração (g. mL ⁻¹)	Absorbância* a 211 nm
0	0
9,96 x 10 ⁻⁶	0,1177
1,49 x 10 ⁻⁵	0,1762
1,68 x 10 ⁻⁵	0,1983
2,39 x 10 ⁻⁵	0,2698
2,87 x 10 ⁻⁵	0,3240
3,34 x 10 ⁻⁵	0,3758
3,82 x 10 ⁻⁵	0,4351
4,78 x 10 ⁻⁵	0,5463
5,78 x 10 ⁻⁵	0,6313
7,74 x 10 ⁻⁵	0,8336
8,42 x 10 ⁻⁵	0,9080

*Média das absorbâncias em triplicata

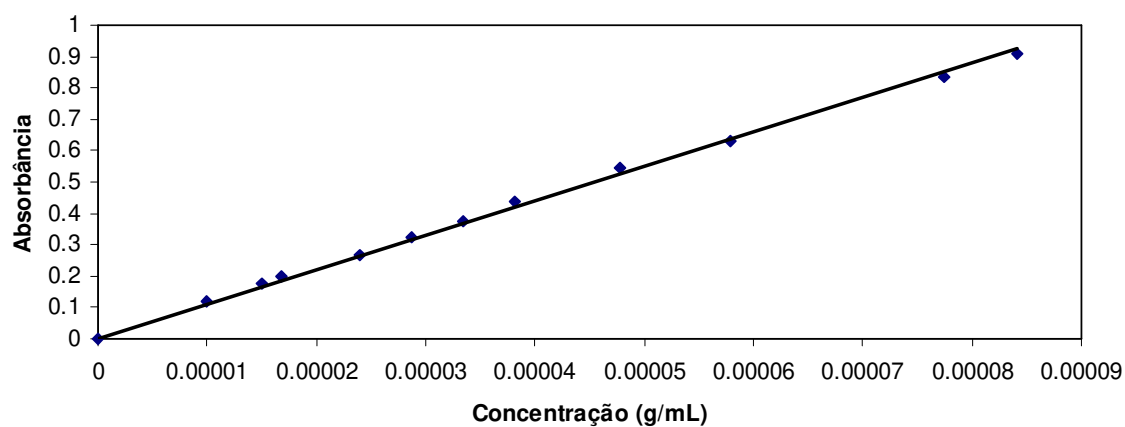


Figura 12. Curva analítica de calibração para soluções aquosas de [omim][PF₆]: absorbância vs. concentração.

$$Abs = 10980C \quad (5.2)$$

$$R^2 = 0,9989$$

onde: *Abs* é a absorbância; *C* é a concentração; R^2 é o coeficiente de regressão.

5.3. Evaporação sob Vácuo

Como citado no capítulo 4, foi utilizada a evaporação sob vácuo para separar o líquido iônico dos demais componentes e possibilitar a determinação da concentração de líquido iônico nas amostras de cada fase da célula de equilíbrio.

Para avaliar se este procedimento realmente era necessário, houve vários testes antes de se trabalhar com as células de equilíbrio.

Nestes testes, amostras com massas conhecidas de líquidos iônicos e solventes orgânicos foram preparadas em béqueres. Certo volume de cada béquer foi adicionado em balão volumétrico e foram realizadas as diluições necessárias para que a absorvância ficasse dentro da curva analítica de calibração. No entanto, em um primeiro momento, este procedimento não obteve resultados confiáveis; conseqüentemente concluiu-se que, embora o comprimento de onda de absorvância dos solventes orgânicos não seja o mesmo comprimento de onda dos líquidos iônicos, existe uma interferência na análise, que pode ser devida à forte interação do líquido iônico com estes componentes orgânicos. Segundo Harper e Lynden-Bell (2004), os quais estudaram a importância das interações eletrostáticas nas misturas de líquidos iônicos com compostos aromáticos, alguns compostos aromáticos, como o benzeno, interagem fortemente com o cátion através das nuvens de elétrons *pi* do anel. Sendo assim, optou-se pelo método da evaporação sob vácuo como uma purificação, para eliminar os traços de compostos orgânicos antes de se analisar a absorvância do líquido iônico. O procedimento está descrito abaixo.

Massas conhecidas de [bmim][PF₆], benzeno e nonano foram pesadas diretamente em erlenmeyer para, em seguida, ser realizada a evaporação sob vácuo. A massa de [bmim][PF₆] pesada foi baseada em massas pertencentes à curva analítica de calibração, portanto as respostas de absorvância e a concentração final teriam que se localizar na reta da curva analítica de calibração. Para obter dados corretos foi necessário controlar a pressão e a temperatura, para que o líquido iônico não fosse retirado do erlenmeyer por arraste junto com os outros componentes. Depois de vários testes determinaram-se os valores corretos, que podem ser visualizados na Tabela 11. As concentrações estavam na curva analítica de calibração e a perda de massa do líquido iônico pode ser desconsiderada pois os erros estão na quarta casa decimal, os quais representam a incerteza da balança analítica.

Portanto a evaporação sob vácuo foi realizada em amostras de todas as células de equilíbrio para purificar a fase rica em líquido iônico, o qual foi posteriormente determinado pela espectrofotometria de ultravioleta visível.

Tabela 11. Massa de [bmim][PF₆] para evaporação sob vácuo.

Massa de [bmim][PF ₆] pesada inicialmente (g)	Massa de [bmim][PF ₆] pesada depois da evaporação (g)	Absorbância*	Concentração (g. mL ⁻¹)
0,1936	0,1930	0,2891	$1,929 \times 10^{-5}$
0,1894	0,1891	0,2794	$1,861 \times 10^{-5}$
0,1039	0,1034	0,3738	$2,522 \times 10^{-5}$

*Média das absorbâncias em triplicata

5.4 Reprodução dos Dados Experimentais

Como citado no capítulo anterior, não existe um teste de consistência para o equilíbrio líquido-líquido como há para o equilíbrio líquido-vapor. As curvas binodais, ou curvas de equilíbrio de sistemas ternários (à temperatura constante), podem ser determinadas pela titulação da mistura de dois componentes de concentrações conhecidas com um terceiro componente, até a observação de um turvamento (*cloud-point*) da solução (GONZÁLEZ et al., 1986). Sendo assim, uma forma de garantir a qualidade desta metodologia experimental utilizada neste trabalho, foi reproduzir experimentalmente os dados do sistema ternário butanol + benzeno + água reportados por Washburn e Strandskov (1944).

Os dados experimentais do sistema ternário butanol + benzeno + água obtidos foram comparados com os citados por Washburn e Strandskov (1944). Os resultados estão na Tabela 12 e podem ser visualizados na Figura 13.

Tabela 12. Porcentagem em peso do sistema ternário butanol + benzeno + água a 25 °C.

butanol		benzeno		água	
Washburn e Strandskov (1944)	Este trabalho	Washburn e Strandskov (1944)	Este trabalho	Washburn e Strandskov. (1944)	Este trabalho
21,1900	21,1756	77,5500	77,7192	1,2600	1,1636
33,0600	33,0592	64,3200	64,4092	2,6200	1,6268
43,9700	44,0684	51,8800	51,9628	4,1500	3,7352
56,4500	56,5184	37,2000	37,1860	6,3500	6,0912
63,0700	63,0952	27,5800	27,5856	9,3500	6,9456
74,8000	74,9220	11,9900	12,1396	13,2100	11,8912

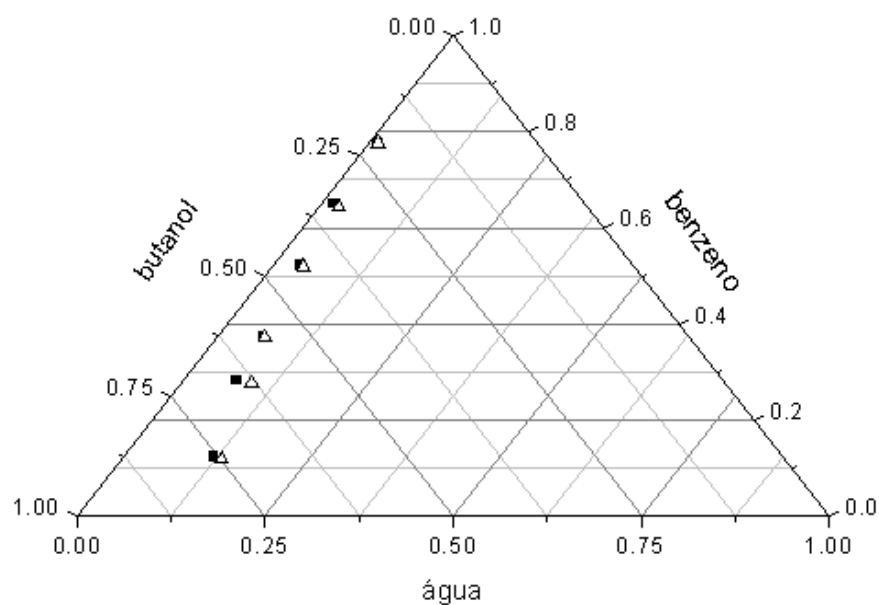


Figura 13. Equilíbrio líquido-líquido butanol + benzeno + água a 25 °C:

(Δ) Washburn e Strandskov, 1944, (■) Este trabalho.

A partir do momento que os dados foram reproduzidos com exatidão e precisão a metodologia, descrita no *tópico 4.3 - capítulo 4*, passa a ter confiabilidade e consequentemente o procedimento experimental poderá ser utilizado para os demais sistemas.

5.5 Tempo de Agitação e Tempo de Repouso

O sistema escolhido para determinar o tempo de agitação e repouso utilizados em todos os ensaios realizados neste trabalho foi [bmim][PF₆] + nonano + benzeno.

De início, a curva binodal do sistema foi obtida, e com a fração molar dos componentes foi realizada a regressão polinomial (através do programa Statistica[®]) para determinar a equação matemática de ajuste (5.3), que será imprescindível para determinar os valores dos componentes na célula de equilíbrio líquido-líquido. Os valores das frações molares dos componentes e a densidade da mistura são mostrados na Tabela 13.

$$\begin{aligned} dens = & -0,37206364 - 1,9376528 \times (1 - x_{benz.} - x_{bmim}) + 3,211795350 \times (1 - x_{benz.} - x_{bmim})^2 + \\ & 4,05224246 \times x_{benz.} - 2,8070487 \times x_{benz.}^2 + 1,02370451 \times x_{bmim}^2 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Os pontos 1 a 10 da Tabela 13 são pontos da curva binodal e os pontos 11,12,13 e 14 são pontos de validação, ou seja, são pontos com fração molar conhecida dos três componentes. Eles também foram determinados da mesma forma que os pontos da curva binodal; no entanto, a composição do benzeno foi encontrada pela Eq. (5.3). Com o valor dado pela equação e com o valor correto da titulação, encontra-se o desvio médio. Este desvio, para cada ponto, é dado na Tabela 14; como os valores são baixos, a equação é considerada confiável.

Tabela 13. Pontos da curva binodal e de validação do sistema [bmim][PF₆] + nonano + benzeno.

Pontos	Nonano	benzeno	bmim	densidade
1	0,2780	0,7182	0,0038	0,799199
2	0,2084	0,7896	0,0020	0,814026
3	0,0663	0,9308	0,0028	0,852444
4	0,0047	0,6512	0,3441	1,188600
5	0,0065	0,5906	0,4029	1,195796
6	0,3993	0,5843	0,0163	0,777186
7	0,3042	0,6910	0,0049	0,796759
8	0,7633	0,2033	0,0333	0,732924
9	0,0129	0,9859	0,0012	0,870692
10	0,5919	0,3892	0,0188	0,750221
11	0,0683	0,9294	0,0022	0,857753
12	0,0055	0,5537	0,4408	1,215387
13	0,0016	0,9979	0,0005	0,873498
14	0,0000	0,9994	0,0006	0,874156

Tabela 14. Desvio médio dos pontos de validação.

Pontos	Fração molar do benzeno		Desvio médio
	Valor experimental	Valor calculado (eq. 5.3)	
11	0,9294	0,9470	$8,800 \times 10^{-3}$
12	0,5537	0,5590	$2,650 \times 10^{-2}$
13	0,9979	0,9980	$5,000 \times 10^{-5}$
14	0,9994	0,9990	$2,000 \times 10^{-4}$

Em seguida, as células de equilíbrio líquido foram preparadas de acordo com os tempos de agitação e repouso definidos na Tabela 7, citada no capítulo 4. Depois de efetuada a agitação e o repouso do sistema ternário, contido dentro da célula de equilíbrio líquido-líquido, as amostras de cada fase foram coletadas para serem analisadas. A concentração do [bmim][PF₆] nas fases das células e a densidade da mistura em cada fase são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15. Concentração do líquido iônico na célula de equilíbrio.

Célula de equilíbrio líquido-líquido	Concentração (g. mL ⁻¹)		Densidade* (g.cm ⁻³)	
	Fase inferior	Fase superior	Fase inferior	Fase superior
Tempo de agitação e repouso, respectivamente.				
2:30 h e até a separação de fases e não visualização de gotículas.	$1,110 \times 10^{-4}$	$1,600 \times 10^{-3}$	0,854248	1,168890
4 h e 20 h.	$6,507 \times 10^{-5}$	$1,333 \times 10^{-3}$	0,853970	1,173032
4 h e 24h.	$6,306 \times 10^{-5}$	$1,334 \times 10^{-3}$	0,853370	1,173067

* Densidade realizada em triplicata

A partir da concentração do [bmim][PF₆] e com a Eq. (4.7), citada no capítulo 4, calcula-se a fração molar do líquido iônico; com este valor mais a densidade da mistura de cada fase, encontra-se a fração molar do benzeno através da Eq. (5.3). Os valores das frações molares só foram determinados nas células que apresentaram tempo de repouso igual ou maior que 20 horas (Tabela 16); para as células com o tempo de repouso indefinido (até o desaparecimento das gotículas), a equação não conseguiu definir a fração molar, provavelmente porque o sistema não tinha ainda atingido o equilíbrio.

Observa-se que a fração molar dos componentes para os tempos de agitação e repouso de 4 h e 20 h, respectivamente, não variou muito em relação aos tempos de 4 h e 24 h. Portanto, os tempos de agitação e repouso definidos para atingir o equilíbrio líquido-líquido e para executar os experimentos restantes foram de 4 h e 20 h. O diagrama ternário com as frações molares da curva binodal, ponto de validação e da célula de equilíbrio podem ser visualizados na Figura 14.

Tabela 16. Fração molar dos componentes do sistema ternário [bmim][PF₆] + benzeno + nonano.

Célula de equilíbrio líquido-líquido	Fração molar					
	Fase inferior			Fase superior		
Tempo de agitação e repouso, respectivamente.	[bmim][PF ₆]	benzeno	nonano	[bmim][PF ₆]	benzeno	nonano
4 h e 20 h.	0,0387	0,8170	0,1443	0,5861	0,4130	0,0009
4 h e 24h.	0,0375	0,8200	0,1425	0,5887	0,4110	0,0003

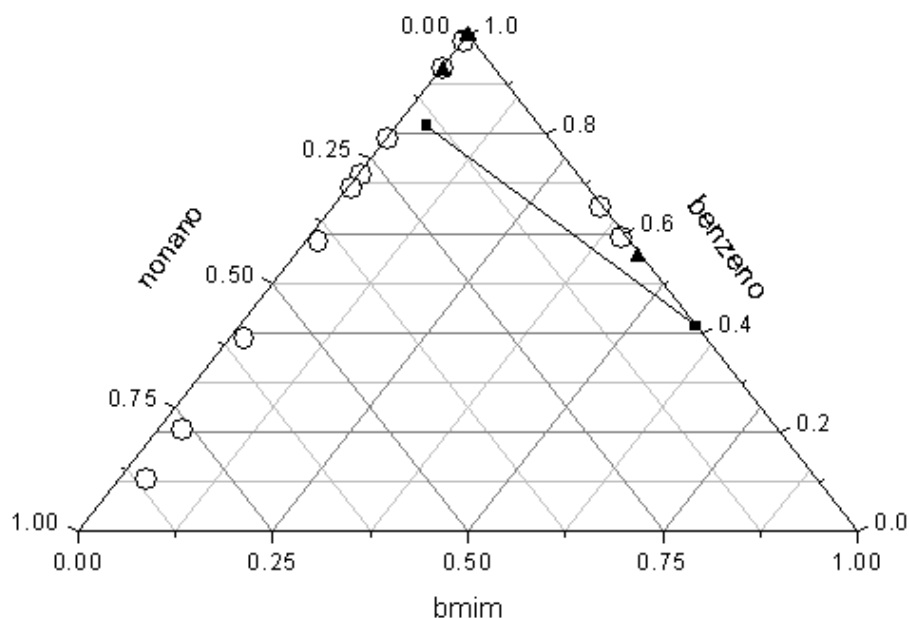


Figura 14. Curva binodal do sistema ternário [bmim][PF₆] + nonano + benzeno: pontos da curva binodal (○); pontos de validação (▲); pontos da célula de equilíbrio líquido-líquido (■).

Depois de realizada a comparação dos dados da literatura com os dados da metodologia experimental (butanol + benzeno + água), e da determinação do tempo de agitação e repouso utilizados nas células de equilíbrio ($[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ + nonano + benzeno), foi dada continuação aos ensaios propostos, considerando a metodologia validada.

5.6 Sistemas Ternários

Os sistemas ternários mostrados nesta seção são nonano + benzeno + $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, nonano + tolueno + $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, nonano + m-xileno + $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, undecano + benzeno + $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, undecano + tolueno + $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, undecano + m-xileno + $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, e nonano + benzeno + $[\text{omim}][\text{PF}_6]$, nonano + tolueno + $[\text{omim}][\text{PF}_6]$, nonano + m-xileno + $[\text{omim}][\text{PF}_6]$, undecano + benzeno + $[\text{omim}][\text{PF}_6]$, undecano + tolueno + $[\text{omim}][\text{PF}_6]$, undecano + m-xileno + $[\text{omim}][\text{PF}_6]$, todos a 25°C.

Vale ressaltar que a determinação experimental das linhas de amarração neste trabalho é de extrema importância. Uma vez que a predição dos coeficientes de atividades para os modelos termodinâmicos, NRTL e UNIQUAC, serão calculados a partir destes dados obtidos.

Estes experimentos foram conduzidos da seguinte forma: primeiramente as composições de cada componente no sistema ternário foram determinadas pelo método de *cloud-point*, e as densidades das misturas foram medidas. Estes valores foram graficados em um diagrama ternário, os quais determinaram a curva binodal. As curvas binodais e os valores da densidade de cada ponto dos sistemas ternários contendo $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ e $[\text{omim}][\text{PF}_6]$ são mostrados nas Tabela 17 e 18, respectivamente. Com os dados experimentais da fração molar de cada ponto da curva binodal para cada sistema, junto com a respectiva densidade, foram obtidas equações de regressão polinomiais (determinadas pelo software Statística[®] 7.0) para determinar uma equação de ajuste. Estas equações foram utilizadas para determinar: pontos de validação (foram realizados para verificar a eficácia da equação de ajuste) em cada sistema, e a fração molar de um dos componentes do sistema ternário no equilíbrio líquido-líquido.

Tabela 17. Pontos das curvas binodais e das densidades (g cm^{-3}) dos sistemas ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [bmim][PF₆] (x_3) a 25 °C.

Pontos	x_1	x_2	x_3	Densidade
nonano + benzeno + [bmim][PF₆]				
1	0,2084	0,7896	0,0020	0,814020
2	0,0663	0,9308	0,0028	0,854444
3	0,0881	0,0466	0,8653	1,308682
4	0,3993	0,5843	0,0163	0,779886
5	0,3042	0,6910	0,0049	0,796759
6	0,7633	0,2033	0,0333	0,730424
7	0,0129	0,9859	0,0012	0,870692
8	0,5919	0,3892	0,0188	0,751421
9	0,0016	0,9979	0,0005	0,873498
10	0,0825	0,3288	0,5887	1,292707
11	0,8594	0,1054	0,0352	0,724496
12	0,2780	0,7182	0,0038	0,799199
nonano + tolueno + [bmim][PF₆]				
1	0,2498	0,7218	0,0284	0,805890
2	0,2741	0,6875	0,0384	0,812430
3	0,0440	0,9597	0,0063	0,856987
4	0,0000	0,9924	0,0076	0,867894
5	0,0517	0,4307	0,5177	1,243357
6	0,0292	0,2189	0,4891	1,226855
7	0,3250	0,6100	0,0650	0,844852
8	0,3511	0,5789	0,0700	0,824875
nonano + m-xileno + [bmim][PF₆]				
1	0,3538	0,5954	0,0508	0,797261
2	0,2881	0,6601	0,0518	0,802684
3	0,0307	0,6311	0,0682	0,826895
4	0,2256	0,7294	0,0450	0,824591
5	0,7956	0,1256	0,0788	0,839853
6	0,0355	0,7256	0,2389	1,229864
7	0,0834	0,2569	0,6597	1,293859
8	0,0726	0,1195	0,8079	1,307879
9	0,0617	0,3552	0,5831	1,329884
10	0,7494	0,1709	0,0697	0,832854
11	0,4886	0,4583	0,0531	0,808269

Tabela 17 (continuação).

Pontos	x ₁	x ₂	x ₃	Densidade
undecano + benzeno + [bmim][PF₆]				
1	0,0577	0,3342	0,6080	1,293330
2	0,9488	0,0000	0,0512	0,731190
3	0,5427	0,4234	0,0339	0,766137
4	0,2553	0,7413	0,0034	0,805640
5	0,2385	0,7547	0,0068	0,809404
6	0,0172	0,5947	0,3881	1,177015
7	0,0167	0,5546	0,4287	1,195051
8	0,0244	0,8104	0,1651	0,902423
undecano + tolueno + [bmim][PF₆]				
1	0,0504	0,3723	0,5772	1,275602
2	0,0686	0,2379	0,6935	1,289604
3	0,2494	0,6396	0,0091	0,860959
4	0,2647	0,7274	0,0078	0,786144
5	0,3175	0,6718	0,0107	0,808395
6	0,0000	0,7761	0,2239	0,862668
7	0,6105	0,3308	0,0586	0,762699
8	0,2355	0,7451	0,0104	0,751565
9	0,0751	0,2564	0,6685	1,234654
undecano + m-xileno + [bmim][PF₆]				
1	0,2615	0,6931	0,0454	0,822477
2	0,2316	0,7361	0,0323	0,809989
3	0,2493	0,7144	0,0363	0,813281
4	0,6528	0,2609	0,0863	0,769048
5	0,6106	0,3135	0,0759	0,767655
6	0,0129	0,9627	0,0244	0,821646
7	0,0334	0,3892	0,5774	1,226365
8	0,0737	0,1280	0,7984	1,319685
9	0,0587	0,2486	0,6927	1,284058
10	0,0623	0,2779	0,6598	1,275984

Tabela 18. Pontos das curvas binodais e das densidades (g cm^{-3}) dos sistemas ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [omim][PF₆] (x_3) a 25 °C.

Pontos	x_1	x_2	x_3	Densidade
nonano + benzeno + [omim][PF₆]				
1	0,2868	0,6935	0,0197	0,802863
2	0,2610	0,7219	0,0171	0,808412
3	0,4481	0,5373	0,0146	0,768521
4	0,5332	0,4506	0,0162	0,755893
5	0,1694	0,8287	0,0019	0,818919
6	0,6387	0,3504	0,0109	0,742652
7	0,7928	0,1916	0,0156	0,730424
8	0,0797	0,1912	0,7291	1,184467
9	0,0835	0,1514	0,7651	1,186952
10	0,0725	0,3612	0,5663	1,160925
nonano + tolueno + [omim][PF₆]				
1	0,2670	0,7305	0,0025	0,803731
2	0,2555	0,7410	0,0035	0,807260
3	0,1135	0,8855	0,0010	0,836056
4	0,2534	0,7448	0,0017	0,804102
5	0,5622	0,4246	0,0132	0,759095
6	0,1760	0,8197	0,0043	0,823264
7	0,6432	0,3450	0,0118	0,749815
8	0,0048	0,9948	0,0004	0,861469
9	0,0782	0,4129	0,5089	1,173565
10	0,1297	0,0299	0,8403	1,194098
nonano + m-xileno + [omim][PF₆]				
1	0,1255	0,8708	0,0037	0,834297
2	0,3218	0,6712	0,0070	0,799646
3	0,1154	0,8795	0,0051	0,835816
4	0,3068	0,6895	0,0037	0,802126
5	0,5180	0,4671	0,0149	0,769268
6	0,6577	0,3189	0,0233	0,750539
7	0,8197	0,1456	0,0347	0,729690
8	0,0667	0,4458	0,4875	1,1224667
undecano + benzeno + [omim][PF₆]				
1	0,2101	0,7756	0,0144	0,815125
2	0,1944	0,7966	0,0090	0,818714
3	0,1442	0,8480	0,0078	0,831596
4	0,5145	0,4698	0,0157	0,771265
5	0,6083	0,3640	0,0278	0,761908
6	0,1655	0,8274	0,0071	0,827981
7	0,4152	0,5703	0,0144	0,782291
8	0,0194	0,6128	0,3678	1,112678

Tabela 18 (continuação).

Pontos	x ₁	x ₂	x ₃	Densidade
undecano + tolueno + [omim][PF₆]				
1	0,2319	0,7608	0,0073	0,815878
2	0,1531	0,8429	0,0040	0,828582
3	0,1225	0,8735	0,0040	0,834140
4	0,1773	0,819	0,0036	0,825611
5	0,3753	0,6058	0,0189	0,792316
6	0,6367	0,3026	0,0607	0,761925
7	0,0584	0,4477	0,4939	1,138065
8	0,4315	0,5436	0,0249	0,788113
9	0,0501	0,4931	0,4568	1,136216
10	0,0641	0,3725	0,5634	1,139983
undecano + m-xileno + [omim][PF₆]				
1	0,2032	0,7932	0,0035	0,821488
2	0,2886	0,7037	0,0077	0,810848
3	0,2601	0,7338	0,0060	0,813087
4	0,3372	0,6567	0,0060	0,801446
5	0,5880	0,3951	0,0169	0,770727
6	0,4848	0,5056	0,0096	0,780494
7	0,0667	0,1168	0,8165	1,256439
8	0,0483	0,2064	0,7453	1,219643
9	0,0501	0,2657	0,6842	1,203146

Os pontos de validação foram originados da mesma forma que os pontos da curva binodal, ou seja, os três componentes tinham massas conhecidas. No entanto, para a determinação destes dados experimentais foi utilizada a mesma técnica para determinar a fração molar na célula de equilíbrio líquido-líquido, ou seja, mediu-se a densidade da amostra contendo os três componentes e, em seguida, cada amostra foi analisada no espectrofotômetro de ultravioleta – visível para determinar a fração molar do líquido iônico. Estes dois resultados foram substituídos na equação de ajuste, e por fim, o terceiro componente foi determinado por diferença.

As equações da regressão polinomial da densidade que estão expressas em função da composição dos compostos aromáticos e do líquido iônico em estudo. Com a composição encontrada pela equação e pela curva binodal calculou-se o valor do desvio médio. Estes desvios encontrados foram considerados baixos; então, a equação de ajuste foi considerada confiável e pôde ser usada para determinar os pontos experimentais das células de equilíbrio líquido-líquido.

Os valores dos desvios médios, pontos de validação, composição calculada pela equação e pela titulação podem ser visualizados nas Tabelas 19 e 20, respectivamente, para [bmim][PF₆] e [omim][PF₆].

Os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários contendo [bmim][PF₆] e [omim][PF₆] a 25 °C são mostrados, respectivamente, nas Tabelas 21 e 22.

Em seguida, os diagramas ternários destes mesmos sistemas foram construídos. Para os sistemas que contém [bmim][PF₆] eles podem ser visualizados nas Figuras 15 a 20, enquanto as Figuras 21 a 26, mostram os diagramas de fases para os sistemas ternários com [omim][PF₆].

Tabela 19. Pontos de validação dos sistemas ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [bmim][PF₆] (x_3) a 25 °C.

Pontos	x_1	x_2	x_3	Densidade (g cm ⁻³)	$x_2^{\text{calculado}}$	Desvio médio
nonano + benzeno + [bmim][PF₆]						
$\text{dens} = 0,855946717 - 1,7767383 \times (1 - x_{\text{benz.}} - x_{\text{bmim}}) + 1,70053113 \times (1 - x_{\text{benz.}} - x_{\text{bmim}})^2 +$ $1,46901566 \times x_{\text{benz.}} - 1,4517939 \times x_{\text{benz.}}^2 + 0,708889791 \times x_{\text{bmim}}^2$						
1	0,0683	0,9294	0,0022	0,853321	0,9280	7,00 x 10 ⁻⁴
2	0,8046	0,1589	0,0365	0,725106	0,1610	1,05 x 10 ⁻³
3	0,3969	0,5964	0,0067	0,778806	0,5990	1,30 x 10 ⁻³
4	0,0818	0,0684	0,8498	1,326946	0,0680	2,00 x 10 ⁻⁴
5	0,2379	0,7549	0,0072	0,810846	0,7540	4,50 x 10 ⁻⁴
6	0,0884	0,2425	0,6691	1,296691	0,2410	7,50 x 10 ⁻⁴
nonano + tolueno + [bmim][PF₆]						
$\text{dens} = 0,503257636 + 0,215657919 \times (1 - x_{\text{tol.}} - x_{\text{bmim}}) - 1,8171002 \times (1 - x_{\text{tol.}} - x_{\text{bmim}})^2 +$ $0,330844251 \times x_{\text{tol.}} + 0,003153452 \times x_{\text{tol.}}^2 - 6,3047776 \times x_{\text{bmim}}^2$						
1	0,0559	0,4222	0,5219	1,231817	0,4230	4,00 x 10 ⁻⁴
2	0,2638	0,7118	0,0244	0,773270	0,7110	4,00 x 10 ⁻⁴
3	0,0008	0,8370	0,0083	0,809946	0,8390	1,00 x 10 ⁻³
4	0,3401	0,5889	0,0710	0,839084	0,5860	1,45 x 10 ⁻⁴
nonano + m-xileno + [bmim][PF₆]						
$\text{dens} = -0,99586090 - 1,2018926 \times (1 - x_{\text{mxil.}} - x_{\text{bmim}}) + 3,47851950 \times (1 - x_{\text{mxil.}} - x_{\text{bmim}})^2 +$ $4,30262000 \times x_{\text{mxil.}} - 2,3846214 \times x_{\text{mxil.}}^2 + 1,24800820 \times x_{\text{bmim}} + 1,34585198 \times x_{\text{bmim}}^2$						
1	0,3589	0,5897	0,0514	0,798926	0,6010	5,65 x 10 ⁻³
2	0,7486	0,1710	0,0804	0,819395	0,1900	9,50 x 10 ⁻³
3	0,0351	0,7261	0,2208	1,166685	0,7310	2,45 x 10 ⁻³
4	0,073	0,2001	0,7269	1,309645	0,1980	1,05 x 10 ⁻³
5	0,2879	0,6598	0,0523	0,815581	0,6580	9,00 x 10 ⁻⁴
6	0,0626	0,1594	0,7779	1,310968	0,1500	4,77 x 10 ⁻³

Tabela 19 (continuação).

Pontos	x ₁	x ₂	x ₃	Densidade (g cm ⁻³)	x ₂ ^{calculado}	Desvio médio
undecano + benzeno+ [bmim][PF₆]						
$dens = -2,1636631 - 0,73887014 \times (1 - x_{benz.} - x_{bmim}) + 3,98133305 \times (1 - x_{benz.} - x_{bmim})^2 +$ $6,65980575 \times x_{benz.} - 3,7046695 \times x_{benz.}^2 + 4,52830927 \times x_{bmim}^2$						
1	0,5421	0,4239	0,0340	0,767365	0,4440	1,00 x 10 ⁻²
2	0,0250	0,8124	0,1626	0,904381	0,8110	7,00 x 10 ⁻⁴
3	0,2550	0,7418	0,0032	0,805943	0,7630	1,06 x 10 ⁻²
4	0,0178	0,5952	0,3870	1,170981	0,6010	2,90 x 10 ⁻³
5	0,9398	0,0058	0,0544	0,710134	0,0068	5,00 x 10 ⁻⁴
undecano + tolueno + [bmim][PF₆]						
$dens = -0,52506030 + 2,4772148 \times (1 - x_{tol.} - x_{bmim}) + 3,91461403 \times (1 - x_{tol.} - x_{bmim})^2 +$ $6,06363916 \times x_{tol.} - 5,13366895 \times x_{tol.}^2 - 2,0409156 \times x_{bmim} + 4,63689102 \times x_{bmim}^2$						
1	0,0501	0,3721	0,5778	1,277602	0,3730	4,50 x 10 ⁻⁴
2	0,6107	0,3305	0,0588	0,761691	0,3310	2,05 x 10 ⁻⁴
3	0,2351	0,7449	0,002	0,762391	0,7450	5,00 x 10 ⁻⁵
4	0,0698	0,2364	0,6938	1,280697	0,2360	2,00 x 10 ⁻⁴
5	0,3178	0,6717	0,0105	0,813942	0,6770	2,65 x 10 ⁻³
undecano + m-xileno + [bmim][PF₆]						
$dens = 2,48700943 - 1,1005332 \times (1 - x_{mxil.} - x_{bmim}) - 1,0053249 \times (1 - x_{mxil.} - x_{bmim})^2 -$ $2,3180684 \times x_{mxil.} + 0,627272405 \times x_{mxil.}^2 - 1,2461836 \times x_{bmim}^2$						
1	0,2605	0,6937	0,0458	0,823163	0,6930	3,50 x 10 ⁻⁴
2	0,0620	0,2775	0,6605	1,276569	0,2770	2,50 x 10 ⁻⁴
3	0,0580	0,2498	0,6922	1,283069	0,2490	4,00 x 10 ⁻⁴
4	0,2497	0,7139	0,0364	0,812655	0,7190	2,55 x 10 ⁻³
5	0,2314	0,7365	0,0321	0,810653	0,7390	1,25 x 10 ⁻³
6	0,0330	0,3899	0,5771	1,224662	0,3892	3,50 x 10 ⁻⁴

Tabela 20. Pontos de validação dos sistemas ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [omim][PF₆] (x_3) a 25 °C.

Pontos	x_1	x_2	x_3	Densidade (g cm ⁻³)	$x_2^{\text{calculado}}$	Desvio médio
nonano + benzeno + [omim][PF₆]						
$dens = 1,28275851 - 1,2128114 \times (1 - x_{benz.} - x_{omim}) + 0,657685028 \times (1 - x_{benz.} - x_{omim})^2 +$ $0,073853415 \times x_{benz.} - 0,49265654 \times x_{benz.}^2 - 0,50137 \times 10^{-3} \times x_{omim}^2$						
1	0,2689	0,7109	0,0202	0,807017	0,7080	1,45 x 10 ⁻³
2	0,0778	0,2491	0,6731	1,178531	0,2480	5,50 x 10 ⁻⁴
3	0,0696	0,3843	0,5461	1,157541	0,3850	3,50 x 10 ⁻⁴
4	0,3747	0,6192	0,0061	0,778021	0,6220	1,40 x 10 ⁻³
5	0,8051	0,1698	0,0251	0,730804	0,1670	1,40 x 10 ⁻³
nonano + tolueno + [omim][PF₆]						
$dens = 1,11995410 - 1,2462505 \times (1 - x_{tol.} - x_{omim}) + 0,860829341 \times (1 - x_{tol.} - x_{omim})^2 +$ $0,467772503 \times x_{tol.} - 0,72506271 \times x_{tol.}^2 + 0,294521612 \times x_{omim}^2$						
1	0,2422	0,7536	0,0042	0,809746	0,7560	1,20 x 10 ⁻³
2	0,6430	0,3369	0,0201	0,749610	0,3340	1,45 x 10 ⁻³
3	0,0836	0,2671	0,6493	1,218914	0,2670	5,00 x 10 ⁻⁵
4	0,0582	0,6193	0,3225	1,092473	0,6190	1,50 x 10 ⁻⁴
5	0,5876	0,4006	0,0124	0,756153	0,4010	2,00 x 10 ⁻⁴
nonano + m-xileno + [omim][PF₆]						
$dens = 0,676892816 - 0,29775036 \times (1 - x_{mxil.} - x_{omim}) + 0,349743602 \times (1 - x_{mxil.} - x_{omim})^2 +$ $0,4454230784 \times x_{mxil.} - 0,27236862 \times x_{mxil.}^2 + 1,32734974 \times x_{omim}^2$						
1	0,2594	0,7361	0,0045	0,809916	0,7360	5,00 x 10 ⁻⁵
2	0,3561	0,6392	0,0047	0,794368	0,6400	4,00 x 10 ⁻⁴
3	0,0730	0,4262	0,5008	1,134082	0,4260	1,00 x 10 ⁻⁴
4	0,8123	0,1602	0,0275	0,732576	0,1600	1,00 x 10 ⁻⁴
5	0,0236	0,5968	0,3796	1,034316	0,5964	2,00 x 10 ⁻⁴

Tabela 20 (continuação).

Pontos	x_1	x_2	x_3	Densidade (g cm ⁻³)	$x_2^{\text{calculado}}$	Desvio médio
undecano + benzeno + [omim][PF₆]						
$\text{dens} = 6,34869453 - 5,912758 \times (1 - x_{\text{benz.}} - x_{\text{omim}}) + 0,357767847 \times (1 - x_{\text{benz.}} - x_{\text{omim}})^2 -$ $5,3394280 \times x_{\text{benz.}} - 1,3689183 \times x_{\text{benz.}}^2 - 5,8552009 \times x_{\text{omim}} + 2,62799033 \times x_{\text{omim}}^2$						
1	0,5789	0,3946	0,0265	0,764115	0,3940	3,00 x 10 ⁻⁴
2	0,0206	0,8830	0,0964	0,865415	0,8820	5,00 x 10 ⁻⁴
3	0,2031	0,7930	0,0039	0,819436	0,7910	1,00 x 10 ⁻³
4	0,0238	0,5998	0,3764	1,126643	0,6050	2,60 x 10 ⁻³
5	0,0246	0,6293	0,3461	1,077460	0,6290	1,50 x 10 ⁻⁴
undecano + tolueno + [omim][PF₆]						
$\text{dens} = 1,62009807 - 1,2968145 \times (1 - x_{\text{tol.}} - x_{\text{omim}}) + 0,324903419 \times (1 - x_{\text{tol.}} - x_{\text{omim}})^2 -$ $0,43640830 \times x_{\text{tol.}} - 3,2706107 \times x_{\text{tol.}}^2 - 0,59982620 \times x_{\text{omim}}^2$						
1	0,2393	0,7569	0,0035	0,809916	0,7550	9,50 x 10 ⁻⁴
2	0,0634	0,2445	0,6921	1,124990	0,2440	2,50 x 10 ⁻⁴
3	0,0581	0,3528	0,5891	1,142903	0,3530	1,00 x 10 ⁻⁴
4	0,2683	0,7249	0,0068	0,807678	0,7270	1,05 x 10 ⁻³
5	0,3095	0,6802	0,0103	0,801241	0,6780	1,10 x 10 ⁻³
6	0,5708	0,3861	0,0431	0,767441	0,3860	5,00 x 10 ⁻⁵
undecano + m-xileno + [omim][PF₆]						
$\text{dens} = 2,20150052 - 0,80803213 \times (1 - x_{\text{mxil.}} - x_{\text{omim}}) - 0,74164120 \times (1 - x_{\text{mxil.}} - x_{\text{omim}})^2 -$ $2,0389075 \times x_{\text{mxil.}} + 0,685488816 \times x_{\text{mxil.}}^2 - 0,98872934 \times x_{\text{omim}}^2$						
1	0,2691	0,7201	0,0107	0,817442	0,7210	4,50 x 10 ⁻⁴
2	0,0438	0,2403	0,7159	1,206631	0,2410	3,50 x 10 ⁻⁴
3	0,0261	0,3743	0,5996	1,159192	0,3720	1,15 x 10 ⁻³
4	0,2452	0,7468	0,0080	0,818515	0,7480	6,00 x 10 ⁻⁴
5	0,6370	0,3214	0,0146	0,753947	0,3250	1,80 x 10 ⁻³

Tabela 21. Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [bmim][PF₆] (x_3) com suas respectivas densidades (ρ) a 25 °C.

Fase rica em alifático				Fase rica em líquido iônico			
x_1	x_2	x_3	ρ	x_1	x_2	x_3	ρ
nonano + tolueno + [bmim][PF₆]							
0,1431	0,8540	0,0029	0,832369	0,0870	0,2820	0,6310	1,295986
0,1212	0,8690	0,0098	0,845848	0,0785	0,3620	0,5595	1,290577
0,1979	0,7880	0,0141	0,8271503	0,0799	0,1830	0,7371	1,329898
0,1289	0,8600	0,0111	0,844736	0,0874	0,2950	0,6176	1,290388
0,2286	0,7560	0,0154	0,819697	0,0988	0,1350	0,7662	1,284531
nonano + tolueno + [bmim][PF₆]							
0,4122	0,4850	0,1028	0,830816	0,0530	0,3650	0,5820	1,058998
0,4642	0,3880	0,1478	0,854368	0,0517	0,3230	0,6253	0,906034
0,4557	0,4160	0,1283	0,826735	0,0502	0,3390	0,6108	0,9603638
nonano + m-xileno + [bmim][PF₆]							
0,2556	0,6840	0,0604	0,831892	0,0798	0,2690	0,6512	1,297677
0,6922	0,2390	0,0688	0,823459	0,0782	0,1330	0,7888	1,283023
0,7435	0,1830	0,0735	0,837818	0,0732	0,1010	0,8258	1,282201
0,4642	0,4770	0,0597	0,783039	0,0896	0,2380	0,6724	1,260145
0,1381	0,8210	0,0409	0,883026	0,0808	0,3290	0,5902	1,293591
undecano + benzeno + [bmim][PF₆]							
0,0692	0,8840	0,0468	0,806319	0,0274	0,7780	0,1946	0,929597
0,2764	0,6990	0,0246	0,784116	0,0752	0,2260	0,6988	1,329078
0,1652	0,8050	0,0298	0,787342	0,0539	0,4330	0,5131	1,191242
0,3104	0,6650	0,0246	0,783116	0,0994	0,1160	0,7846	1,313116
0,2910	0,6920	0,0170	0,818116	0,0814	0,2080	0,7106	1,312010
undecano + tolueno + [bmim][PF₆]							
0,2945	0,6970	0,0085	0,800280	0,0594	0,3250	0,6156	1,269416
0,3614	0,6240	0,0146	0,846591	0,0834	0,1920	0,7246	1,226341
0,2257	0,7630	0,0113	0,730341	0,0324	0,5560	0,4116	1,129541
0,4355	0,5510	0,0135	0,894517	0,0879	0,1180	0,7941	1,238039
undecano + m-xileno + [bmim][PF₆]							
0,1456	0,8260	0,0284	0,817669	0,0402	0,8150	0,1448	0,942440
0,1942	0,7760	0,0298	0,813143	0,0421	0,3860	0,5719	1,230033
0,2326	0,7440	0,0234	0,798531	0,0631	0,2050	0,7319	1,297466
0,1044	0,8770	0,0186	0,810241	0,0339	0,8310	0,1351	0,932661

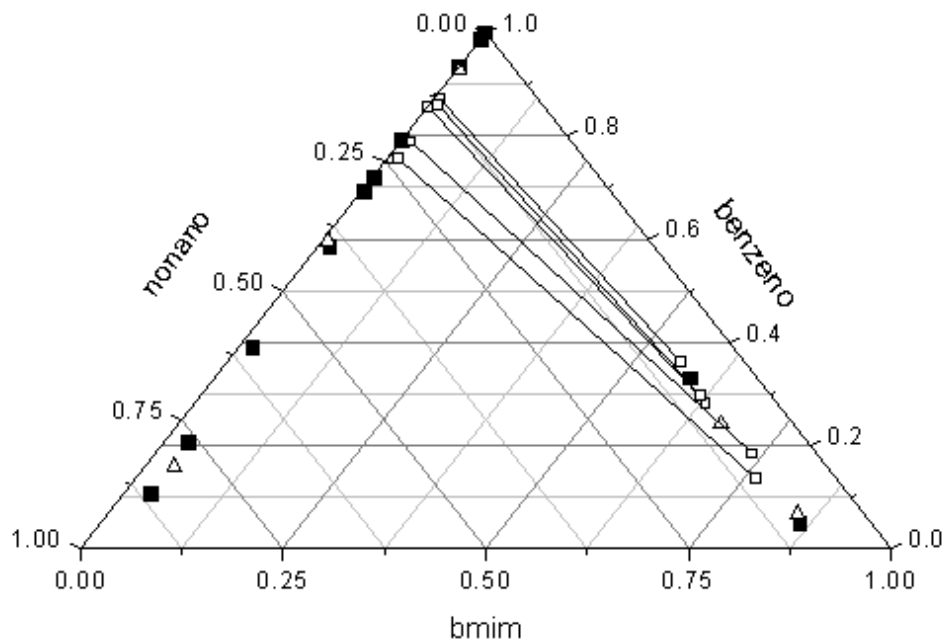


Figura 15. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + benzeno + [bmim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ); linhas de amarração (□).

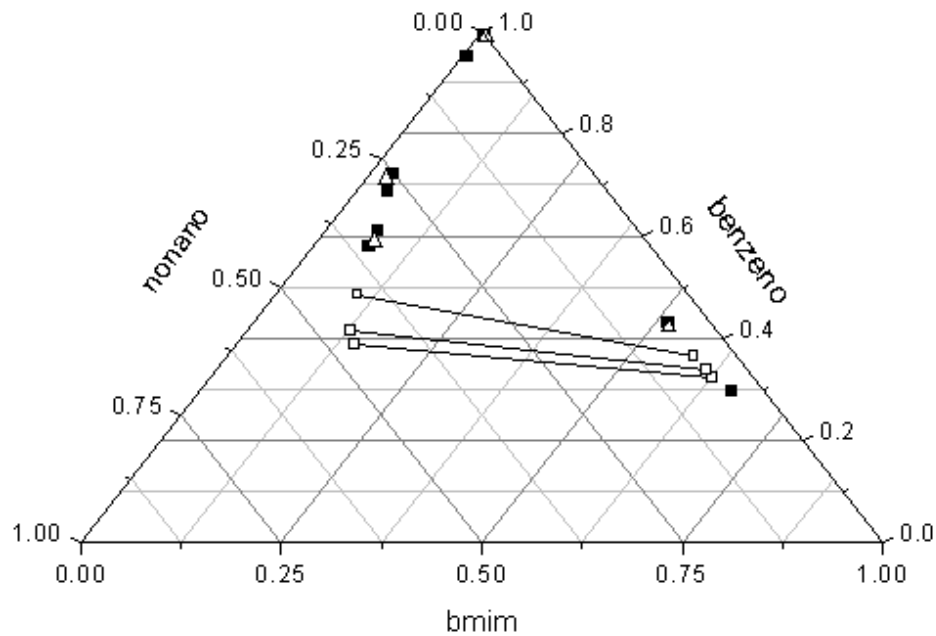


Figura 16. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ); linhas de amarração (□).

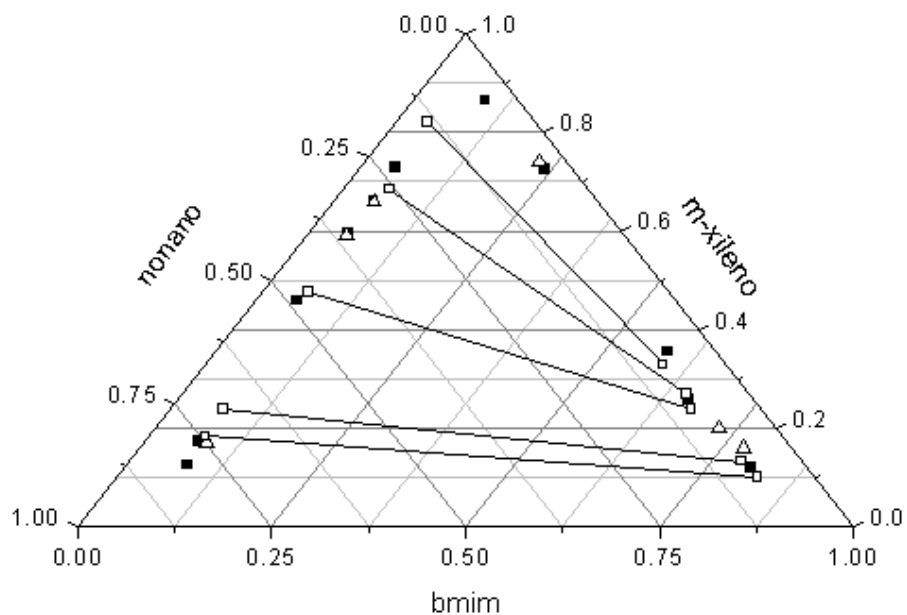


Figura 17. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + m-xileno + [bmim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ); linhas de amarração (□).

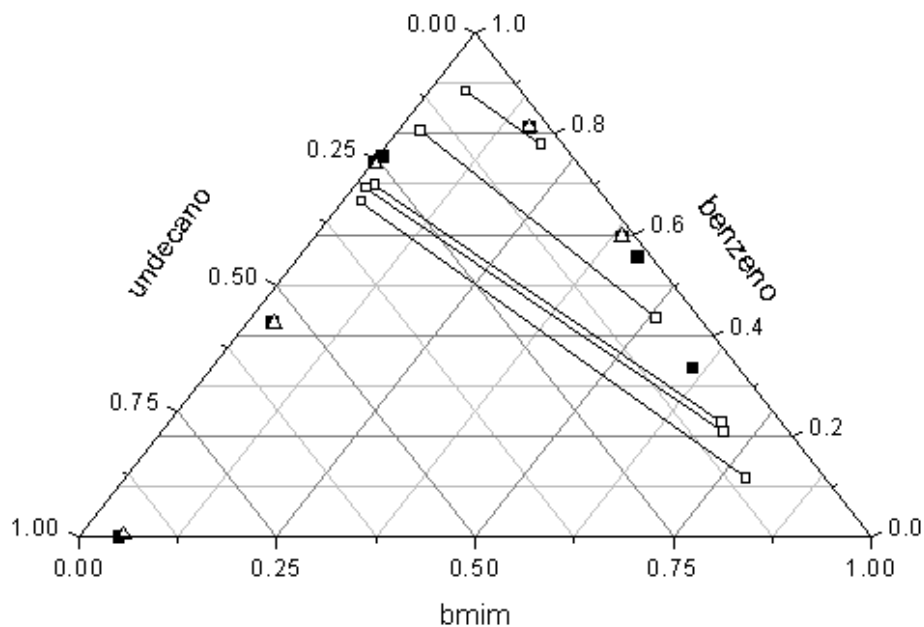


Figura 18. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + benzeno + [bmim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ);linhas de amarração (□).

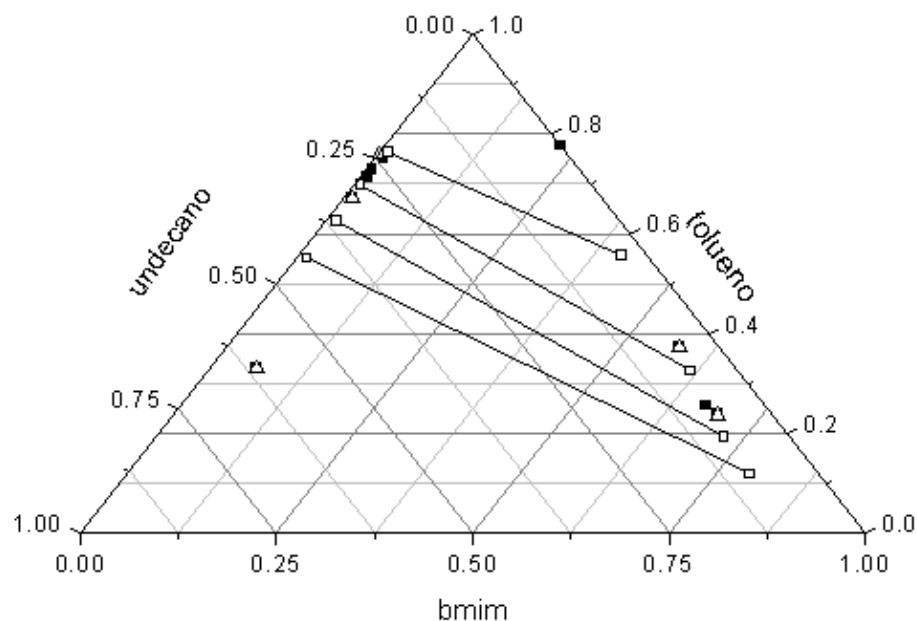


Figura 19. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ); linhas de amarração (□).

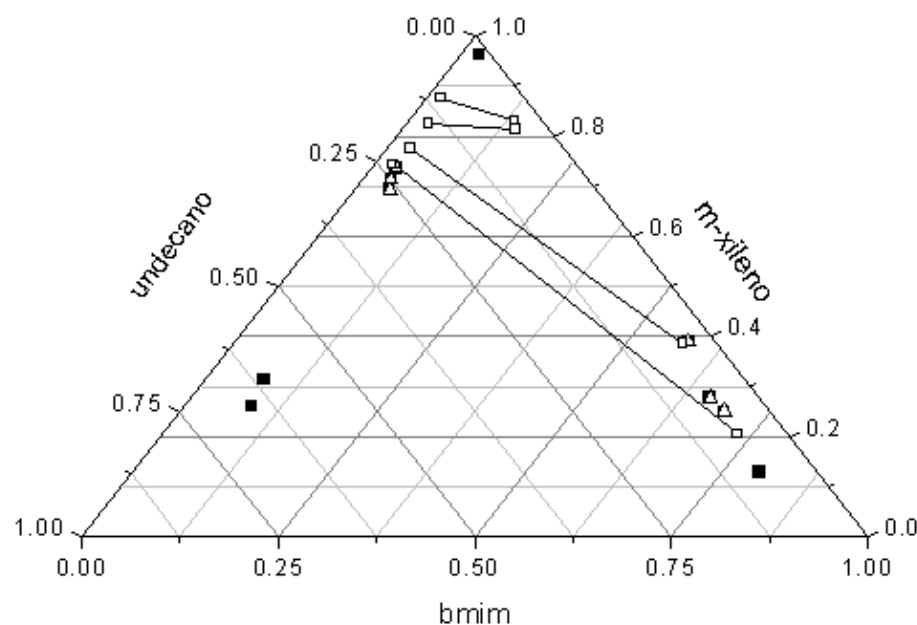


Figura 20. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + m-xileno + [bmim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ); linhas de amarração (□).

Tabela 22. Equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário alifático (x_1) + aromático (x_2) + [omim][PF₆] (x_3) com suas respectivas densidades (ρ) a 25 °C.

Fase rica em alifático				Fase rica em líquido iônico			
x_1	x_2	x_3	ρ	x_1	x_2	x_3	ρ
nonano + benzeno + [omim][PF₆]							
0,4714	0,5160	0,0126	0,764093	0,0726	0,1680	0,7594	1,196016
0,1496	0,8420	0,0084	0,828821	0,0685	0,2990	0,6325	1,180734
0,1268	0,8670	0,0062	0,833182	0,0569	0,4170	0,5261	1,160971
0,1142	0,8790	0,0068	0,837209	0,0389	0,4750	0,4861	1,160136
nonano + tolueno + [omim][PF₆]							
0,3863	0,6000	0,0137	0,786650	0,0984	0,3770	0,5246	1,159993
0,7457	0,2160	0,0383	0,736893	0,1121	0,1800	0,7079	1,199279
0,3405	0,6540	0,0055	0,791283	0,0793	0,5220	0,3987	1,120176
0,2070	0,7920	0,0010	0,814506	0,0637	0,5777	0,3593	1,110376
nonano + m-xileno + [omim][PF₆]							
0,2798	0,7130	0,0072	0,806413	0,0836	0,3660	0,5504	1,186086
0,0903	0,9080	0,0017	0,840701	0,0035	0,8110	0,1855	0,910813
0,1853	0,8050	0,0097	0,822973	0,0483	0,5420	0,4097	1,052187
0,5692	0,4020	0,0388	0,760321	0,0913	0,3200	0,5887	1,229851
undecano + benzeno + [omim][PF₆]							
0,1639	0,8290	0,0071	0,827292	0,0219	0,6520	0,3261	1,050023
0,2341	0,7550	0,0109	0,811263	0,0307	0,5650	0,4043	1,169281
0,1052	0,8820	0,0128	0,840318	0,0319	0,7890	0,1791	0,898156
0,1327	0,8560	0,0113	0,833603	0,0238	0,7450	0,2312	0,941216
undecano + tolueno + [omim][PF₆]							
0,2534	0,7330	0,0136	0,816701	0,0529	0,4140	0,5331	1,145061
0,3004	0,6970	0,0026	0,796803	0,0766	0,2660	0,6574	1,124361
0,4130	0,5680	0,0190	0,786271	0,0979	0,1090	0,7931	1,067312
0,1907	0,8080	0,0013	0,818568	0,0561	0,4400	0,5039	1,140732
0,8037	0,1360	0,0603	0,720238	0,1087	0,0634	0,8279	1,042923
undecano + m-xileno + [omim][PF₆]							
0,7447	0,2350	0,0203	0,746682	0,0547	0,1500	0,7953	1,239105
0,3998	0,5970	0,0032	0,787038	0,0349	0,3090	0,6561	1,181973
0,3081	0,6470	0,0101	0,804904	0,0139	0,4060	0,5801	1,142512
0,1676	0,8270	0,0054	0,827803	0,0119	0,4790	0,5091	1,117041
0,1327	0,8650	0,0023	0,830392	0,0118	0,5200	0,4682	1,100212

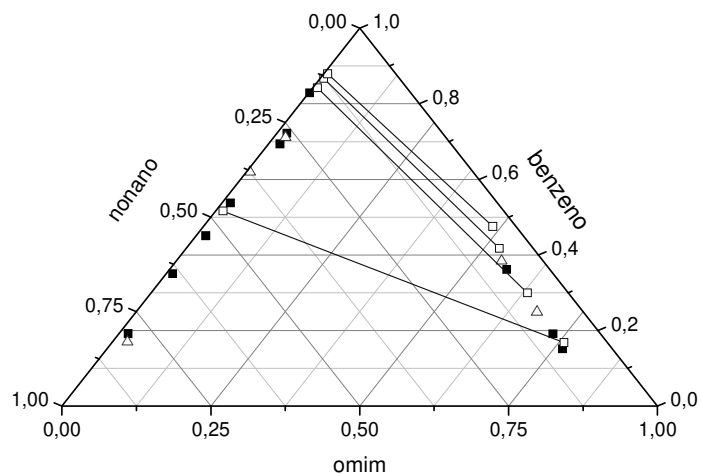


Figura 21. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + benzeno + [omim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ);linhas de amarração (□).

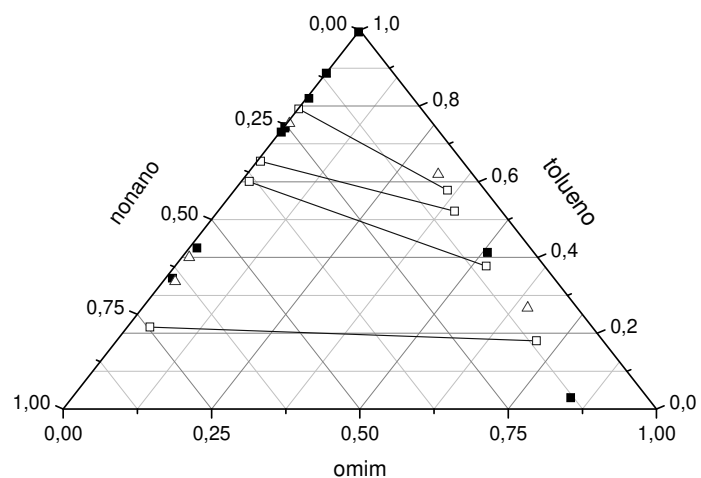


Figura 22. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + tolueno + [omim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ);linhas de amarração (□).

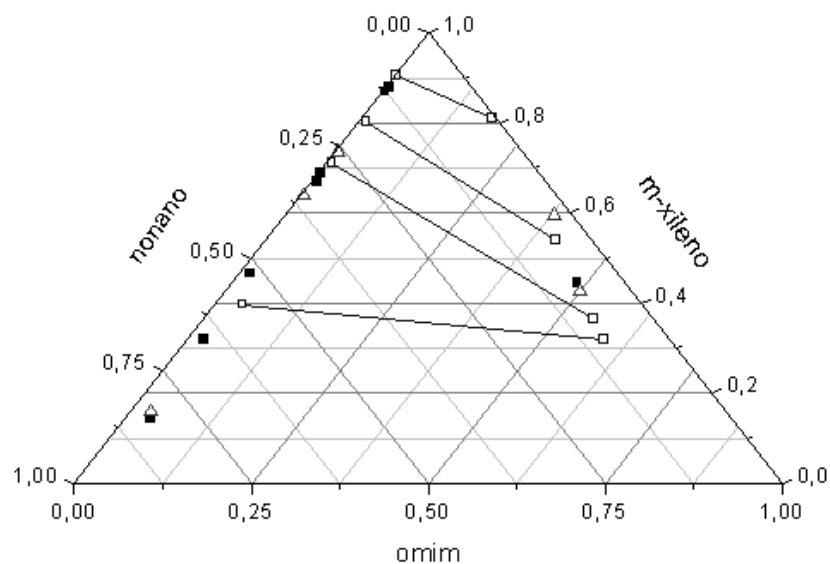


Figura 23. Diagrama de fases ternário do sistema nonano + m-xileno + [omim][PF₆]: curva binodal (■); pontos de validação (Δ);linhas de amarração (□).

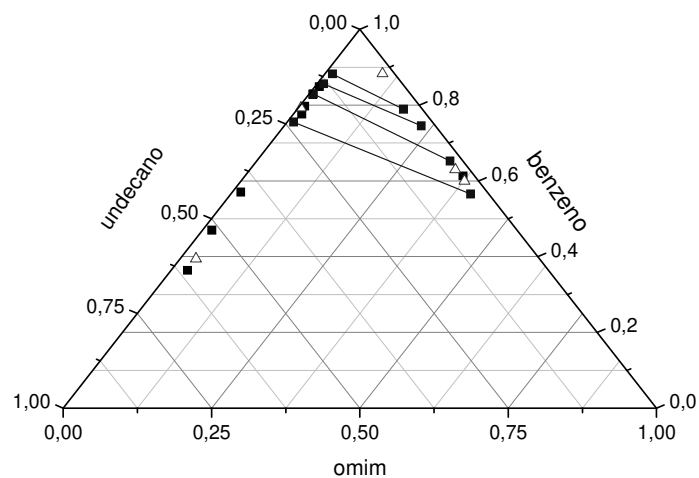


Figura 24. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + benzeno + [omim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ);linhas de amarração (□).

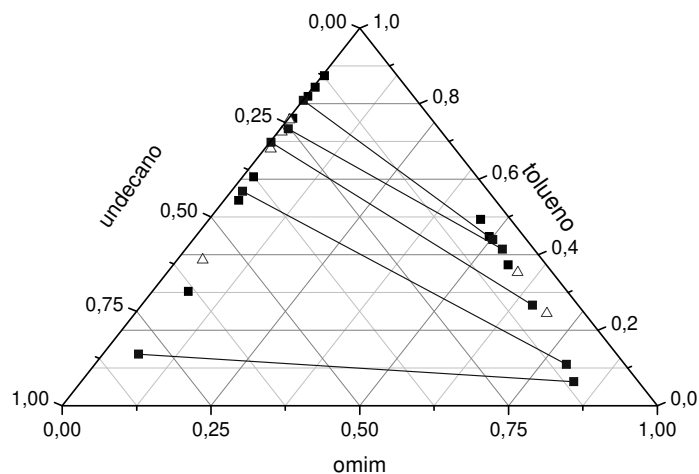


Figura 25. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + tolueno + [omim][PF₆]: curva binodal (■); pontos de validação (Δ);linhas de amarração (□).

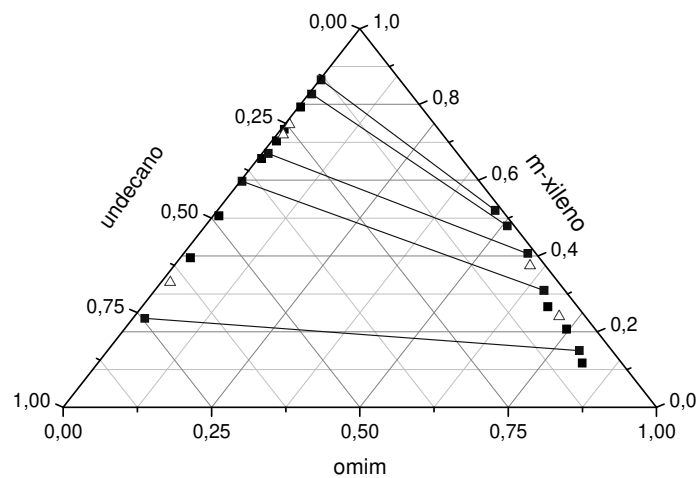


Figura 26. Diagrama de fases ternário do sistema undecano + m-xileno + [omim][PF₆] a 25 °C: curva binodal (■); pontos de validação (Δ);linhas de amarração (□).

A diferença estrutural entre os compostos aromáticos estudados (benzeno, tolueno e m-xileno) é o radical metila. Este radical, quando está ligado ao anel benzênico, pode exercer a função de doar elétrons por efeito indutivo. Desta forma, a densidade eletrônica do anel benzênico irá aumentar e conseqüentemente favorecerá a interação com outros compostos da mistura (SOLOMONS, 1996) em relação aos alifáticos saturados. Portanto, o radical metila afeta a estabilidade do benzeno.

Analizando os três componentes aromáticos, os compostos com maior e menor capacidade, respectivamente, de realizar interações e/ou formar novas ligações químicas são o m-xileno e o benzeno. Como os líquidos iônicos também são considerados compostos com alta capacidade de realizar interações e/ou ligações químicas, tanto pelo ânion quanto pelo cátion, os compostos aromáticos irão interagir com os líquidos iônicos de maneira mais forte do que com os alifáticos.

Para os sistemas ternários nonano + (benzeno) ou (tolueno) ou (m-xileno) + ([bmim][PF₆]) ou ([omim][PF₆]), e undecano + (benzeno) ou (tolueno) ou (m-xileno) + ([bmim][PF₆]) ou ([omim][PF₆]), seria de esperar que o m-xileno interagisse mais com o líquido iônico. Sendo assim, o m-xileno ficaria mais presente na fase inferior da célula de equilíbrio, ou seja, na fase rica em líquido iônico; o benzeno iria ter menos interações eletrostáticas e ficaria mais presente na fase mais rica em alifático; e o tolueno iria interagir na faixa intermediária determinada pelo m-xileno e pelo benzeno. Porém, Holbrey et al. (2003) estudaram a miscibilidade de vários compostos aromáticos, dentre eles o benzeno, tolueno e m-xileno, em líquidos iônicos. Estes autores concluíram que a miscibilidade do benzeno era a mais elevada, e que a composição do aromático na fase rica em líquido iônico diminuía na ordem benzeno, tolueno e xilenos. Isto acontece porque o meio operacional e a composição de todos os componentes é que determinam o resultado final das interações e/ou ligações. Além disso, Hancke et al. (2003) relatam que a geometria da molécula interfere muito na preferência de interação.

Analizando os diagramas ternários das Figuras 15-26, observa-se que, com exceção do sistema ternário nonano + tolueno + [bmim][PF₆], o tamanho da região de duas fases e, conseqüentemente, os comprimentos das linhas de amarração são significativamente grandes.

De forma geral, pode-se dizer que há uma alta imiscibilidade dos pares alifático/líquido iônico e aromático/líquido iônico; por este motivo, tanto o [bmim][PF₆] quanto o [omim][PF₆] podem ser considerados bons extratantes.

5.7 Coeficiente de Distribuição e Seletividade

Um método para analisar a eficácia dos líquidos iônicos [bmim][PF₆] e [omim][PF₆] em separar os alifáticos dos aromáticos pode ser através do valor dos coeficientes de distribuição (*K*) e de seletividade (*S*). Estes coeficientes foram calculados para os sistemas em estudo, como mencionado no *Capítulo 3*, pelas Eqs. (3.31) e (3.32).

Os resultados para estes coeficientes podem ser encontrados nas Tabelas 23 e 24, respectivamente, para o [bmim][PF₆] e [omim][PF₆].

Tabela 23. Coeficientes de distribuição e de seletividade para os sistemas ternários alifático + aromático + [bmim][PF₆] a 25 °C.

K_{alifático}	K_{aromático}	S
nonano + benzeno + [bmim][PF₆]		
0,61	0,33	0,54
0,65	0,42	0,64
0,40	0,23	0,58
0,68	0,34	0,51
0,43	0,18	0,41
nonano + tolueno + [bmim][PF₆]		
0,13	0,75	5,85
0,11	0,83	7,47
0,11	0,81	7,40
nonano + m-xileno + [bmim][PF₆]		
0,31	0,39	1,26
0,11	0,56	4,93
0,10	0,55	5,61
0,19	0,50	2,58
0,59	0,40	0,68
undecano + benzeno + [bmim][PF₆]		
0,40	0,88	2,22
0,27	0,32	1,19
0,33	0,54	1,65
0,32	0,17	0,54
0,28	0,30	1,07
undecano + tolueno + [bmim][PF₆]		
0,20	0,47	2,31
0,23	0,31	1,33
0,14	0,73	5,08
0,20	0,21	1,06
undecano + m-xileno + [bmim][PF₆]		
0,28	0,99	3,57
0,22	0,50	2,29
0,27	0,28	1,02
0,32	0,95	2,92

Tabela 24. Coeficientes de distribuição e de seletividade para os sistemas ternários alifático + aromático + [omim][PF₆] a 25 °C.

K_{alifático}	K_{aromático}	S
nonano + benzeno + [omim][PF₆]		
0,15	0,33	2,11
0,46	0,36	0,78
0,45	0,48	1,07
0,34	0,54	1,59
nonano + tolueno + [omim][PF₆]		
0,25	0,63	2,47
0,15	0,83	5,54
0,23	0,80	3,43
0,31	0,73	2,37
nonano + m-xileno + [omim][PF₆]		
0,30	0,51	1,72
0,04	0,89	23,04
0,26	0,67	2,58
0,16	0,80	4,96
undecano + benzeno + [omim][PF₆]		
0,13	0,79	5,89
0,13	0,75	5,71
0,30	0,89	2,95
0,18	0,87	4,85
undecano + tolueno + [omim][PF₆]		
0,21	0,56	2,71
0,25	0,38	1,50
0,24	0,19	0,81
0,29	0,54	1,85
0,14	0,47	3,45
undecano + m-xileno + [omim][PF₆]		
0,07	0,64	8,69
0,09	0,52	5,93
0,05	0,63	13,91
0,07	0,58	8,16
0,09	0,60	6,76

Observa-se que o coeficiente de distribuição não é constante. De acordo com Treybal (1969), a variação dos valores deste coeficiente é devida às mudanças na solubilidade dos outros dois compostos com o aumento da concentração do componente de interesse. Sendo assim, seu valor é dependente de alguns fatores, tais como temperatura, complexação do composto de interesse nas fases dos sistemas, concentração do extratante.

Apesar de suas limitações, é um dos parâmetros mais empregados nos estudos de extração por solvente. A distribuição se dará na medida em que um determinado soluto (alifático ou aromático) tenha uma interação igual ou superior com o solvente (líquido iônico) em relação às interações entre os próprios componentes (aromático-aromático, alifático-alifático, líquido iônico-líquido iônico).

Através dos valores do coeficiente de distribuição do alifático e aromático entre as fases, apresentados nas Tabelas 23 e 24, pode-se relatar que, quanto maior o seu valor, menor será a fração molar do alifático e aromático na fase superior, ou seja, na fase rica em alifático. Os dados experimentais do coeficiente de distribuição dos sistemas nonano + (benzeno) ou (tolueno) ou (m-xileno) + [bmim][PF₆] e undecano + (benzeno) ou (tolueno) ou (m-xileno) + [bmim][PF₆], ambos a 25 °C, são mostrados nas Figuras 27 a 30. O mesmo ocorre nas Figuras 31 a 34 para os sistemas ternários nonano + (benzeno) ou (tolueno) ou (m-xileno) + [omim][PF₆] e undecano + (benzeno) ou (tolueno) ou (m-xileno) + [omim][PF₆].

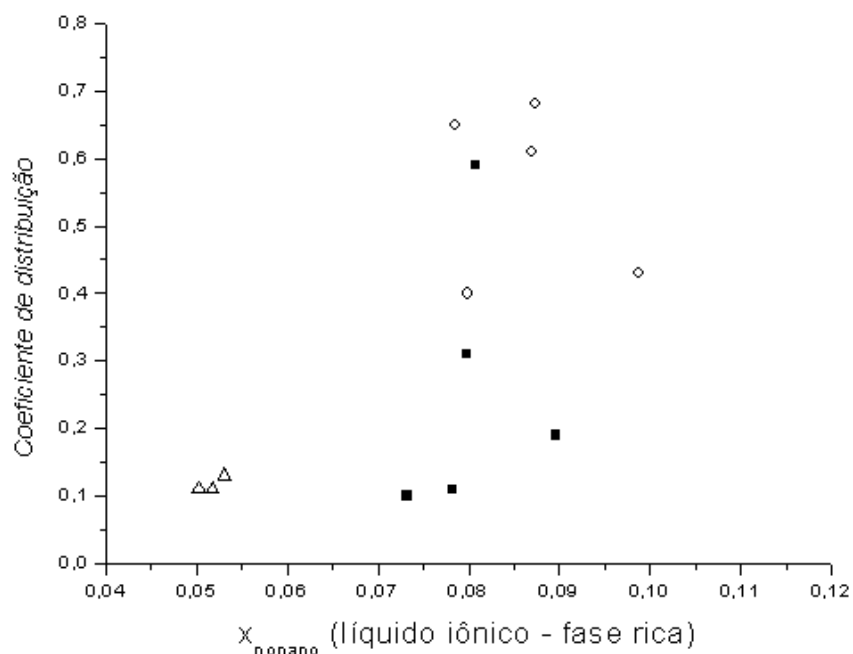


Figura 27. Coeficiente de distribuição (K) do nonano para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆] a 25 °C.

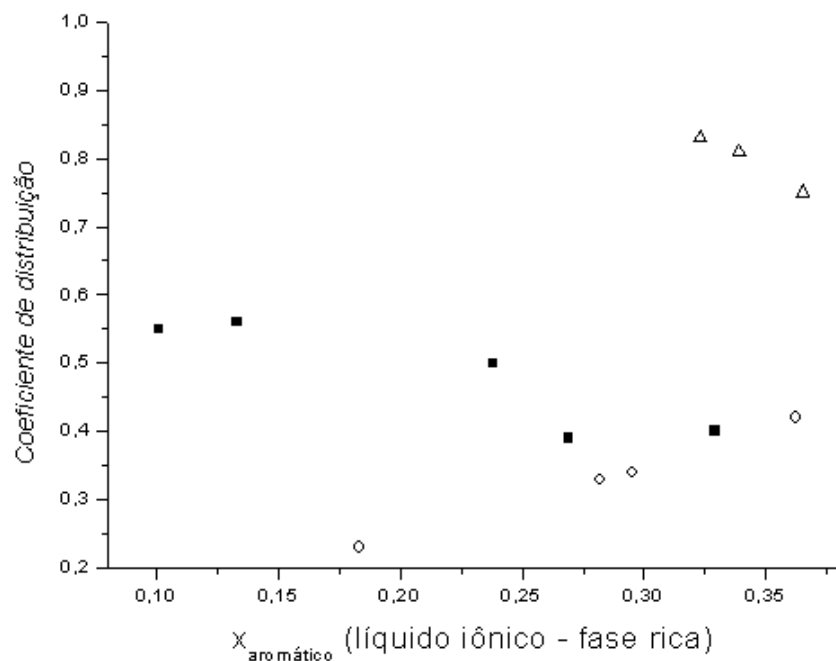


Figura 28. Coeficiente de distribuição (K) dos compostos aromáticos para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆] a 25 °C.

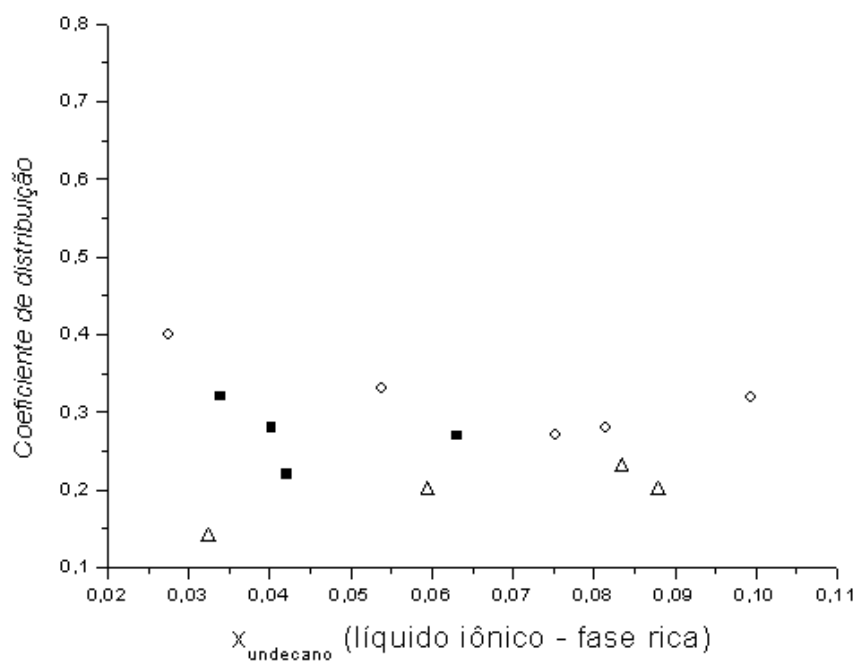


Figura 29. Coeficiente de distribuição (K) do undecano para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆] a 25 °C.

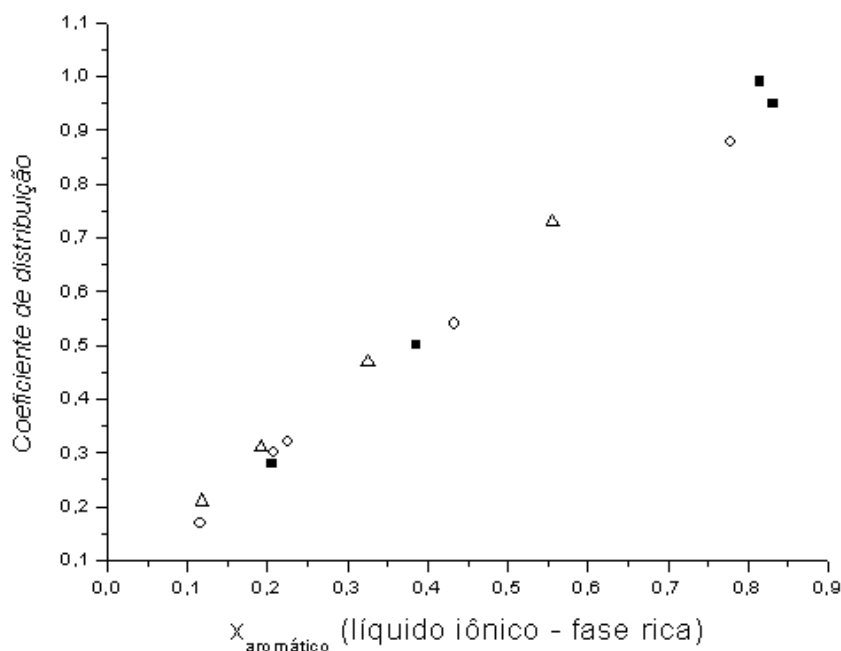


Figura 30. Coeficiente de distribuição (K) dos compostos aromáticos para os sistemas undecano + {benzeno ($\circ$), ou tolueno (Δ), ou m-xileno ($\blacksquare$)} + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Nas Figuras 27 a 30 pode-se observar um aumento no valor do coeficiente de distribuição, na sequência tolueno, m-xileno, benzeno, para a distribuição do undecano nas fases do sistema, e benzeno, tolueno, m-xileno, para os aromáticos no mesmo sistema ternário.

Para os sistemas ternários nonano + (benzeno) ou (tolueno) ou (m-xileno) + [omim][PF₆], observa-se pelas Figuras 31 e 32 que os coeficientes de distribuição para o nonano e aromático dos dados experimentais tiveram um acréscimo, em média, para as sequências m-xileno, tolueno, benzeno, e benzeno, tolueno, m-xileno. Porém, quando o sistema acima muda o alifático de nonano para undecano, com o mesmo líquido-iônico, os valores dos coeficientes de distribuição do undecano e aromático aumentaram nas sequências m-xileno, benzeno, tolueno, e tolueno, m-xileno, benzeno, como mostram as Figuras 33 e 34.

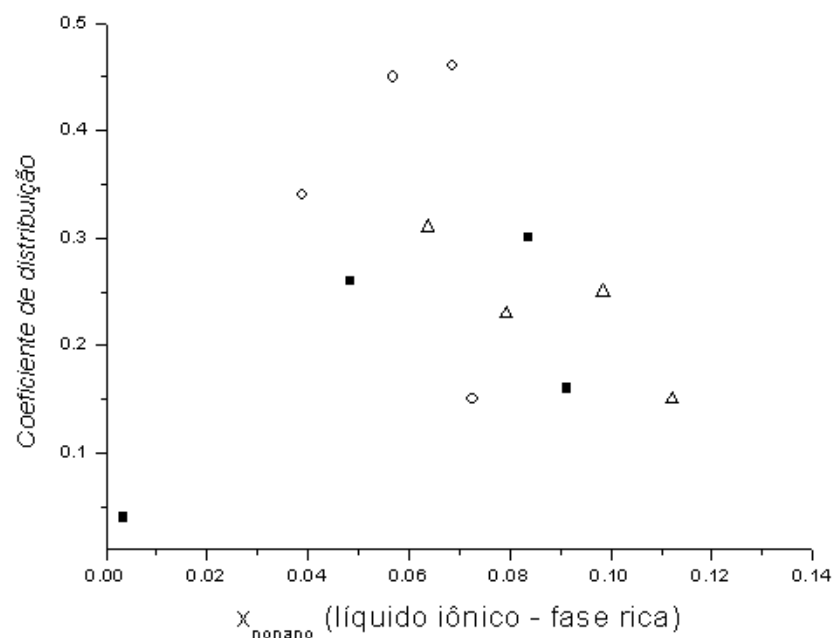


Figura 31. Coeficiente de distribuição (K) do nonano para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF₆] a 25 °C.

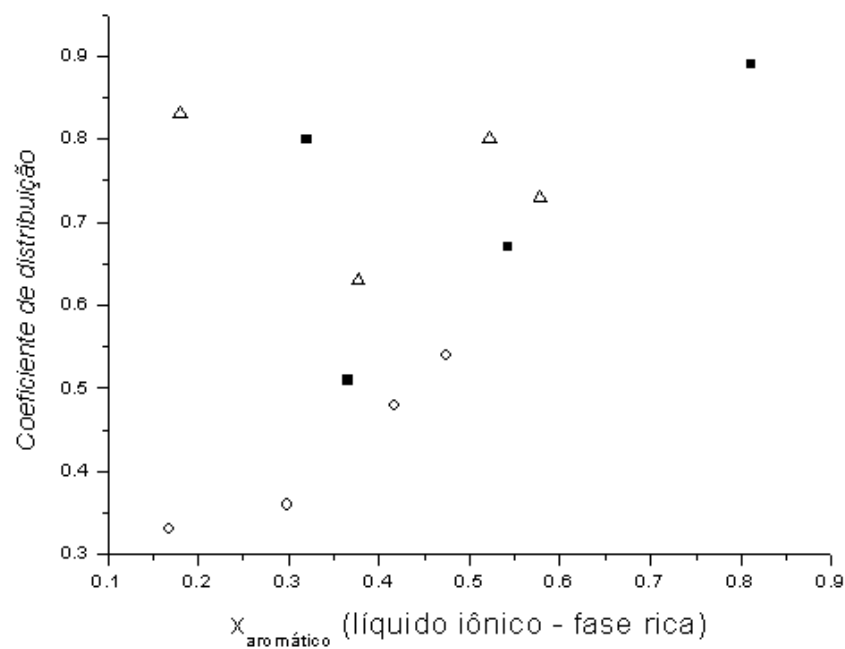


Figura 32. Coeficiente de distribuição (K) do aromático para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF₆] a 25 °C.

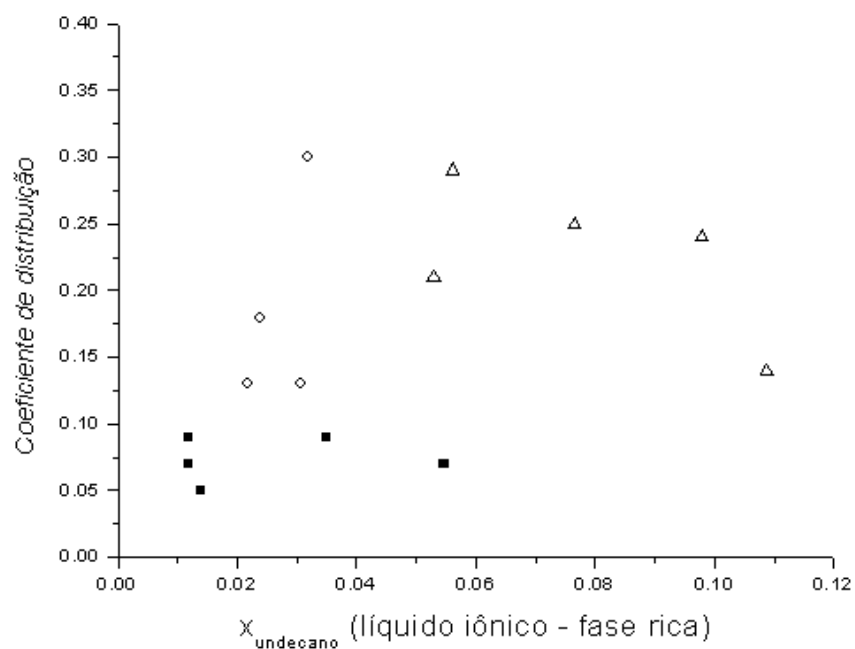


Figura 33. Coeficiente de distribuição (K) do undecano para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF₆] a 25 °C.

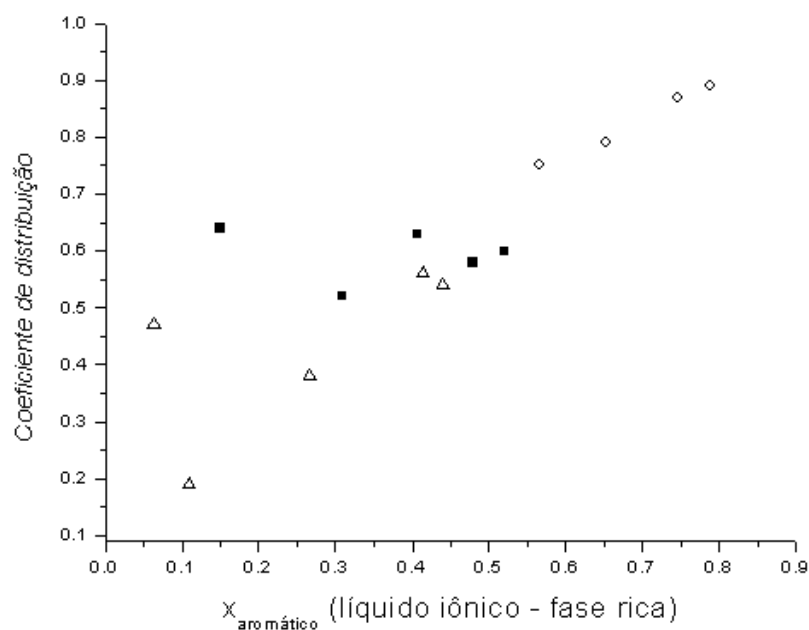


Figura 34. Coeficiente de distribuição (K) do aromático para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF₆] a 25 °C.

Segundo Treybal (1963), há outro modo de observar o coeficiente de distribuição, no qual o gráfico é construído com a fração molar do aromático na fase rica em líquido iônico versus a fração molar do aromático na fase rica em alifático na mesma temperatura.

As Figuras 35 a 38 mostram a distribuição dos compostos aromáticos (benzeno, tolueno e m-xileno) entre a fase rica em alifático e a fase rica em líquido iônico na temperatura de 25 °C.

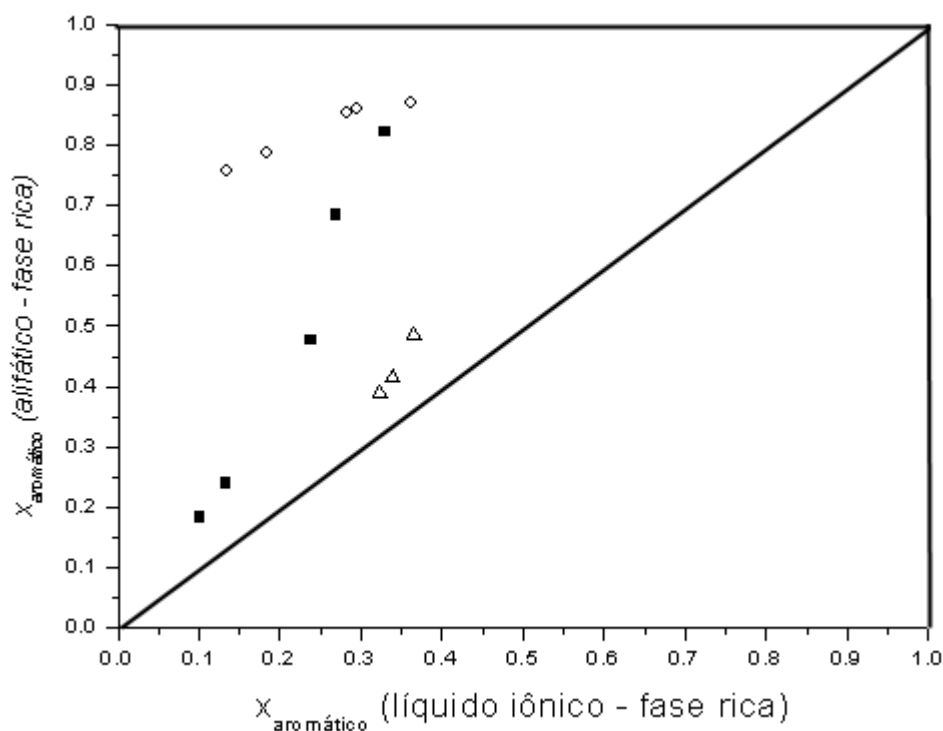


Figura 35. Fração molar do aromático na fase rica em alifático versus fase rica em líquido iônico sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (△), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆] a 25 °C.

O composto aromático que apresenta o melhor resultado será aquele em que os dados estiverem menos inclinados e mais afastados do eixo Y, ou seja, da fase rica em alifático. Além disso, indica que o K do sistema terá valor mais próximo da unidade quando comparado com os demais contidos no mesmo gráfico. Nestes gráficos é mais fácil visualizar o comportamento do aromático no sistema; a análise confirma o resultado obtido anteriormente com os valores do coeficiente de distribuição.

Sendo assim, para as Figuras 35 e 36, o tolueno e o m-xileno apresentaram o melhor resultado, respectivamente. Entre os sistemas com [bmim][PF₆], o que distribuiu melhor o aromático foi o sistema nonano + tolueno + [bmim][PF₆]. Para as Figuras 37 e 38, os aromáticos que apresentaram os melhores resultados são o m-xileno e o benzeno, respectivamente. Comparando os sistemas contendo o [omim][PF₆], o que melhor distribuiu o aromático foi o sistema undecano + benzeno + [omim][PF₆].

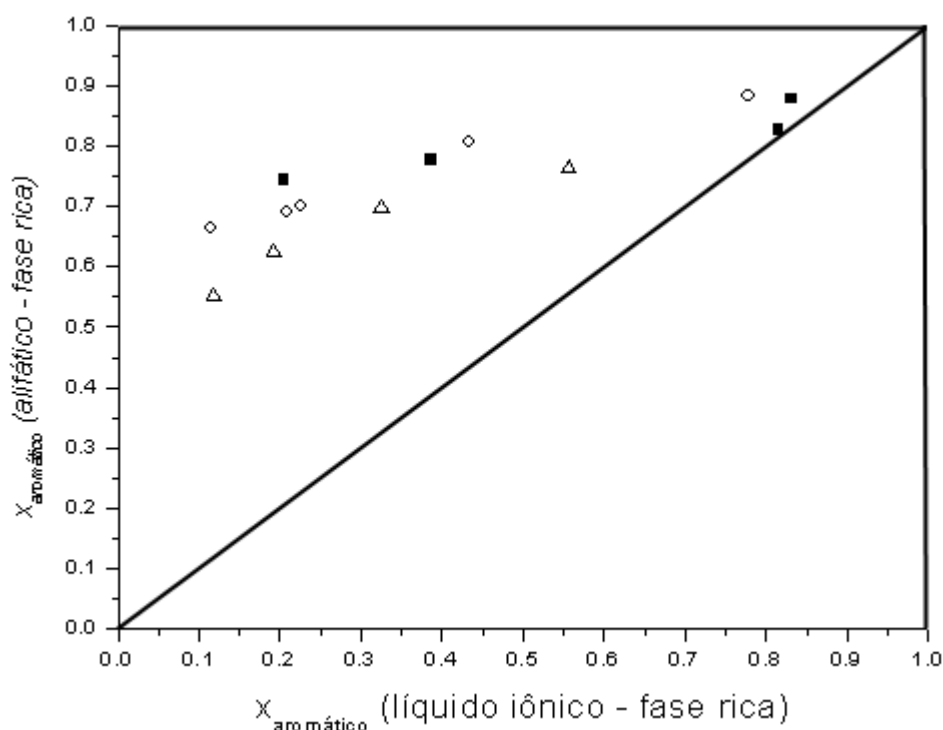


Figura 36. Fração molar do aromático na fase rica em alifático versus fase rica em líquido iônico sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆] a 25 °C.

O coeficiente de seletividade mede a capacidade do líquido iônico de extrair os aromáticos de preferência aos alifáticos, quando os valores são acima da unidade. Esta quantidade não é constante em toda a região de duas fases e depende da inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal (MADURO, 2005). Assim sendo, quanto maior o valor da seletividade, maior será a interação do líquido iônico com o aromático.

Através das Figuras 39 e 40 pode-se observar que, para o sistema nonano + benzeno + [bmim][PF₆], para o último dado experimental do sistema nonano + m-xileno + [bmim][PF₆], e para o penúltimo valor do sistema undecano + benzeno + [bmim][PF₆], o líquido iônico em estudo não é capaz de separar significativamente os aromáticos dos alifáticos. No entanto, o restante dos sistemas é eficaz para o objetivo em questão.

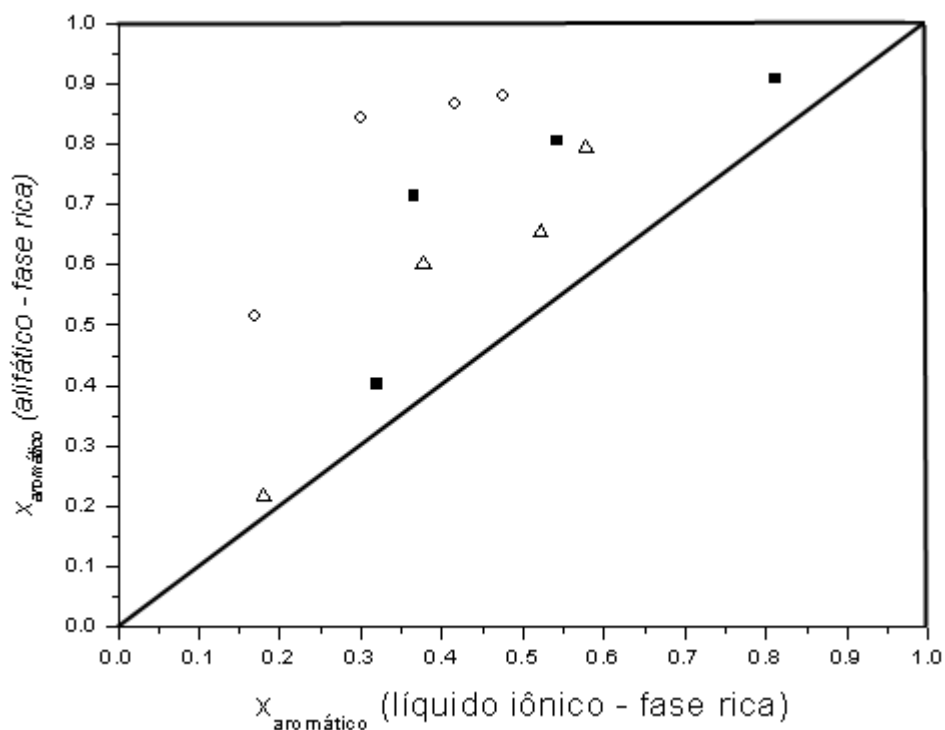


Figura 37. Fração molar do aromático na fase rica em alifático versus fase rica em líquido iônico sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆] a 25 °C.

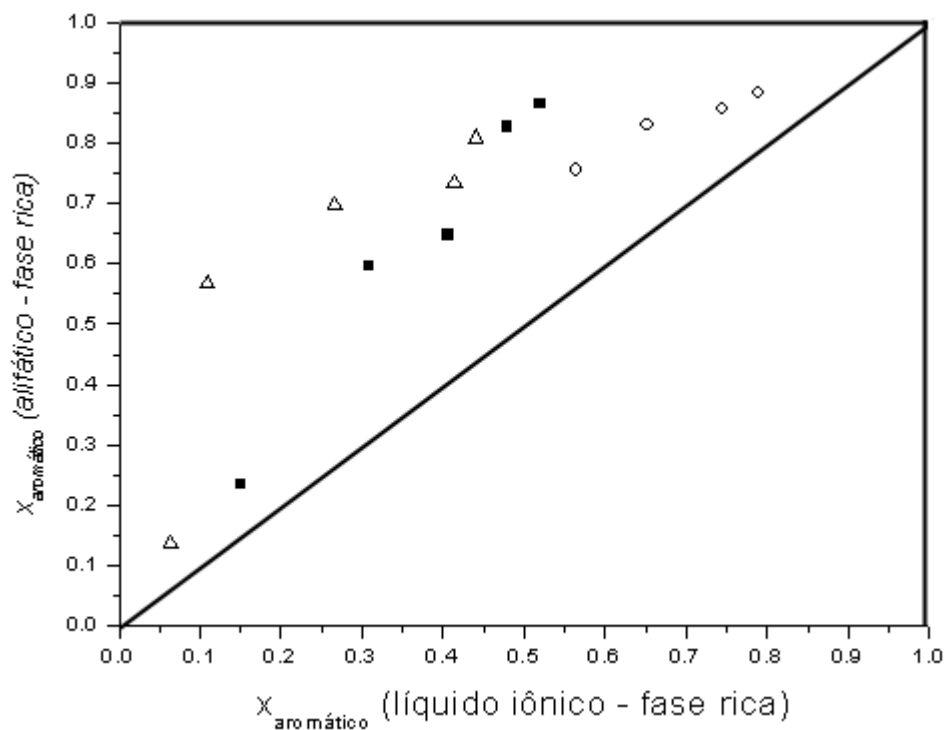


Figura 38. Fração molar do aromático na fase rica em alifático versus fase rica em líquido iônico sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF₆] a 25 °C.

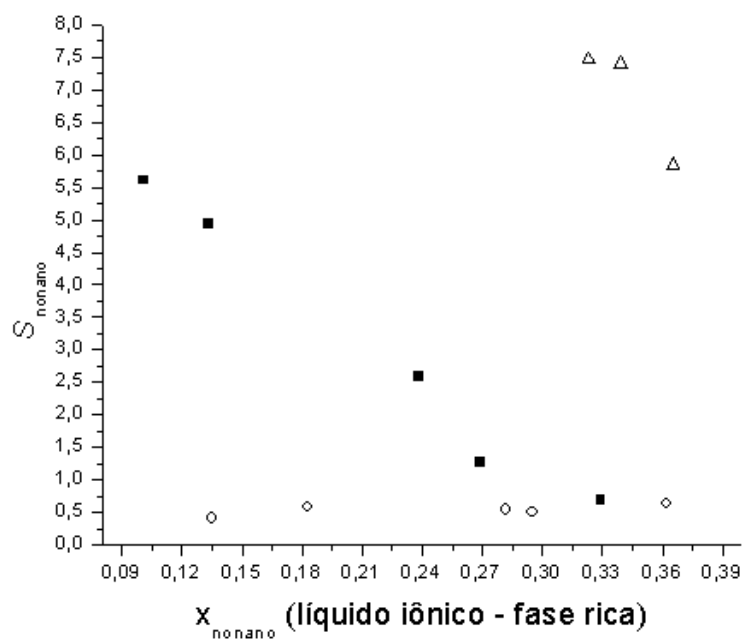


Figura 39. Seletividade do nonano para os sistemas para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆].

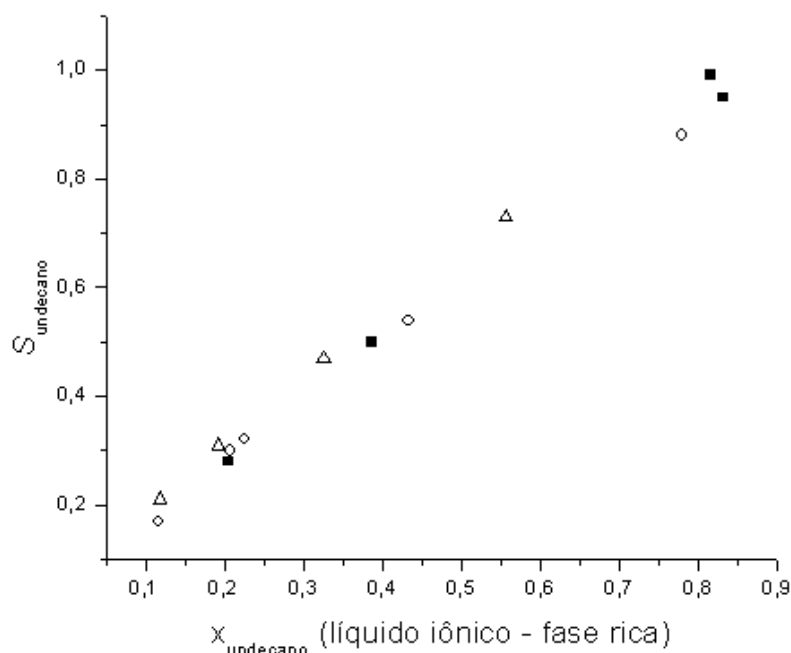


Figura 40. Seletividade do undecano para os sistemas para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (△), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆].

O sistema nonano + tolueno + [bmim][PF₆] mostra que o líquido iônico possui um poder de extração elevado para frações molares de nonano entre 0,0502 e 0,4642 e de tolueno entre 0,3230 e 0,4850. Para o sistema nonano + m-xileno + [bmim][PF₆] observa-se que à medida que vai diminuindo o valor da fração molar do xileno na fase rica em líquido iônico e em alifático, na faixa entre 0,1010 e 0,2690 e entre 0,1830 e 0,6840, respectivamente, o líquido iônico consegue separar mais o aromático do alifático. Dentre os três sistemas ternários contendo nonano, o que possui a maior seletividade é o sistema nonano + tolueno + [bmim][PF₆].

Para o sistema undecano + benzeno + [bmim][PF₆], a seletividade aumenta com o aumento da fração molar de benzeno e com a diminuição da fração molar de undecano na fase rica em líquido iônico, entre 0,2080 e 0,7780 e entre 0,0814 e 0,0274, respectivamente. O sistema undecano + tolueno + [bmim][PF₆] é mais eficaz para a seletividade com o aumento da fração molar entre 0,1180 e 0,5560 para o tolueno na fase rica em [bmim][PF₆].

O sistema undecano + m-xileno + [bmim][PF₆] possui um comportamento diferente dos demais, porque nele as frações molares dos componentes não mostram uma tendência à medida que o líquido iônico extrai melhor o xileno, mas sua faixa de eficiência esta entre 0,2050 e 0,8310. No caso dos sistemas com undecano, a maior seletividade é a do sistema undecano + m-xileno + [bmim][PF₆].

As Figuras 41 e 42 mostram a seletividade para os sistemas com [omim][PF₆]. Nota-se que apenas em um ponto do sistema nonano + benzeno + [omim][PF₆] e em um ponto do sistema nonano + tolueno + [omim][PF₆], o líquido iônico não foi capaz de separar significativamente os aromáticos dos alifáticos, pois o valor do coeficiente de seletividade ficou abaixo da unidade. Entretanto, o restante dos sistemas possui bons valores e são eficazes.

No equilíbrio líquido-líquido do sistema nonano + benzeno + [omim][PF₆] observa-se que, apenas nas frações molares de nonano 0,0685 e 0,1496, na fase rica em alifático e líquido iônico, respectivamente, o [omim][PF₆] não consegue separar de modo eficiente o alifático do aromático, pois o valor da seletividade é menor do que a unidade. Para os sistemas nonano + tolueno + [omim][PF₆] e nonano + m-xileno + [omim][PF₆], todas as frações molares estudadas mostraram ser eficientes, com valores da seletividade acima da unidade. Entre os três sistemas com nonano, o mais eficaz, ou seja, o que possui uma maior seletividade, é o sistema nonano + m-xileno + [omim][PF₆].

Por outro lado, entre os sistemas undecano + {benzeno, ou tolueno, ou m-xileno} + [omim][PF₆], o maior valor do coeficiente de seletividade foi no sistema com benzeno.

Os resultados dos coeficientes de distribuição e seletividade apresentaram uma ampla margem de variação e não seguiram uma tendência clara de interação entre os aromáticos e líquidos iônicos explicados anteriormente. Isto se deve, provavelmente, à complexidade das interações dos líquidos iônicos com os aromáticos e alifáticos saturados. No entanto, todos os sistemas em estudo mostraram serem eficientes para separar os aromáticos dos alifáticos saturados.

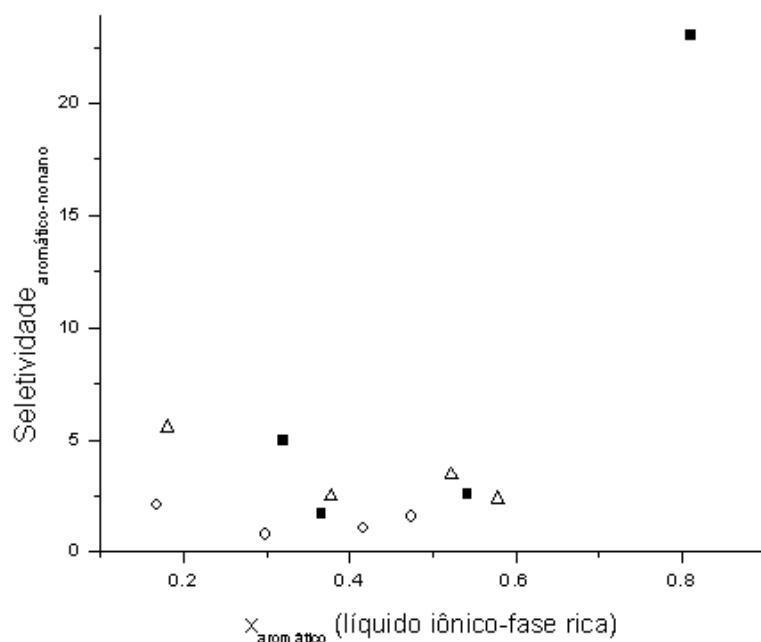


Figura 41. Coeficiente de seletividade (S) aromático-nonano para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF₆] a 25 °C.

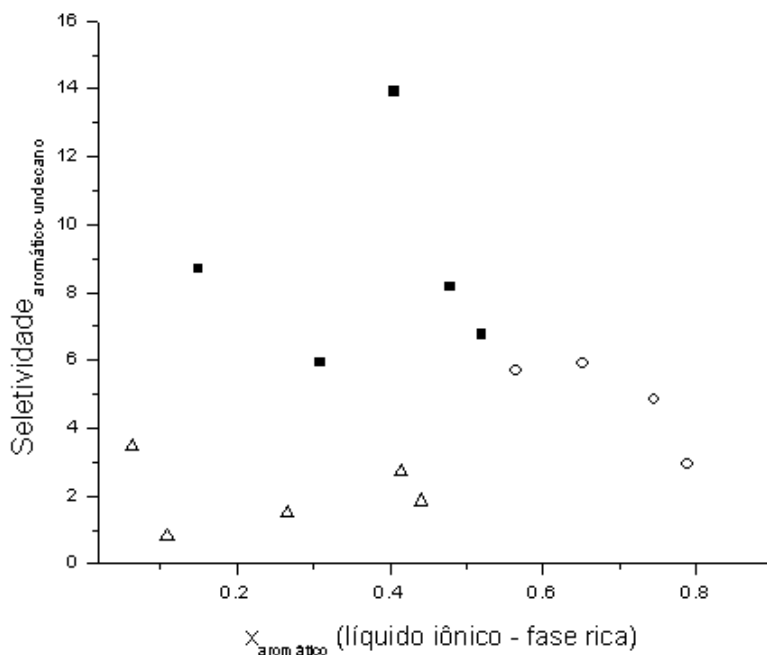


Figura 42. Coeficiente de seletividade (S) aromático-undecano para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF₆] a 25 °C.

5.8 Correlação de Othmer-Tobias

A correlação de Othmer-Tobias (OTHMER e TOBIAS, 1942) é utilizada, como um método empírico, para garantir a confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente, através da linearidade do gráfico de Othmer-Tobias. A expressão matemática é dada na Eq. (5.4).

$$\ln\left(\frac{1-x_{33}}{x_{33}}\right) = A + B \ln\left(\frac{1-x_{22}}{x_{22}}\right) \quad (5.4)$$

onde: x_{33} é a fração molar do líquido iônico na fase rica em líquido iônico, x_{22} é a fração molar do aromático na fase rica em alifático, A e B são as constantes da linha reta.

Os dados experimentais foram graficados e as constantes A e B e o coeficiente de regressão (R^2) foram calculados (Figuras 43 a 46). Os valores são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Valores das constantes e do coeficiente de regressão da correlação de Othmer-Tobias.

Sistema	A	B	R^2
nonano + benzeno + [bmim][PF ₆]	-2,59790	-1,21218	0,97401
nonano + tolueno + [bmim][PF ₆]	-0,30236	-0,45237	0,99878
nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	-0,88193	-0,38203	0,97189
undecano + benzeno + [bmim][PF ₆]	-2,52677	-1,89569	0,99181
undecano + tolueno + [bmim][PF ₆]	-1,79539	-1,75077	0,98758
undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	-4,33801	-3,37679	0,91613
nonano + benzeno + [omim][PF ₆]	-1,22437	-0,56411	0,94071
nonano + tolueno + [omim][PF ₆]	-0,15489	-0,57349	0,97164
nonano + m-xileno + [omim][PF ₆]	-0,37836	-0,66282	0,89420
undecano + benzeno + [omim][PF ₆]	-1,14726	-1,29677	0,97250
undecano + tolueno + [omim][PF ₆]	-0,75608	-0,45669	0,96258
undecano + m-xileno + [omim][PF ₆]	-0,76258	-0,48679	0,98971

Observa-se pela Tabela 25 que o maior valor para o coeficiente de regressão corresponde ao sistema, nonano + tolueno + [bmim][PF₆]. Vários autores, tais como, Brandani et al. (1985), Özmen et al. (2005) e Ince (2005), utilizam este procedimento.

Todos os sistemas, com exceção do sistema nonano + m-xileno + [omim][PF₆], apresentam valores elevados para o coeficiente de regressão, acima de 0,91. Segundo Dóz et al. (2003) a correlação de Othmer-Tobias representa bem os sistemas ternários do tipo 1, como os sistemas em estudo. Sendo assim, pode-se considerar que todos os sistemas ternários deste trabalho apresentam uma confiabilidade boa em relação aos dados experimentais.

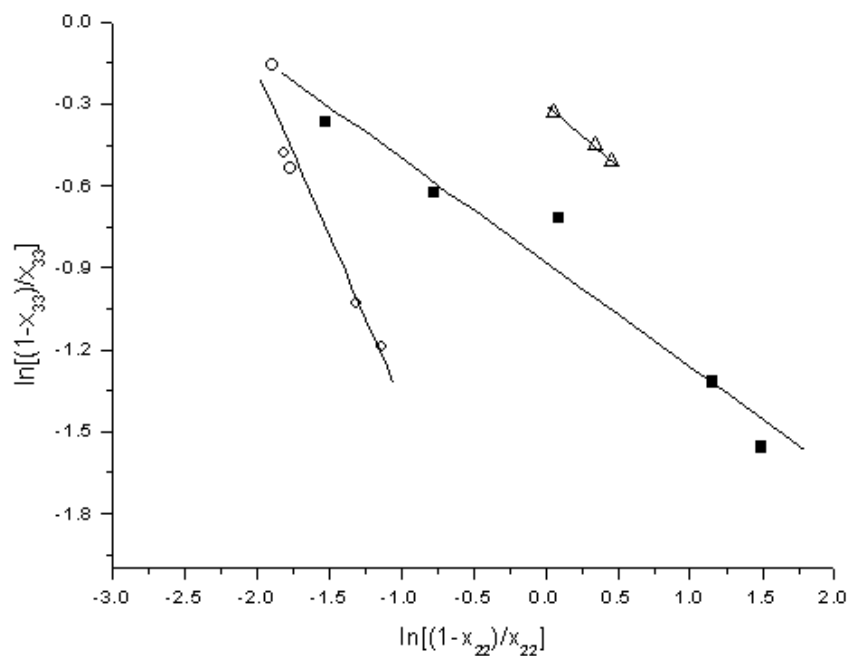


Figura 43. Othmer-Tobias para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF₆] a 25 °C.

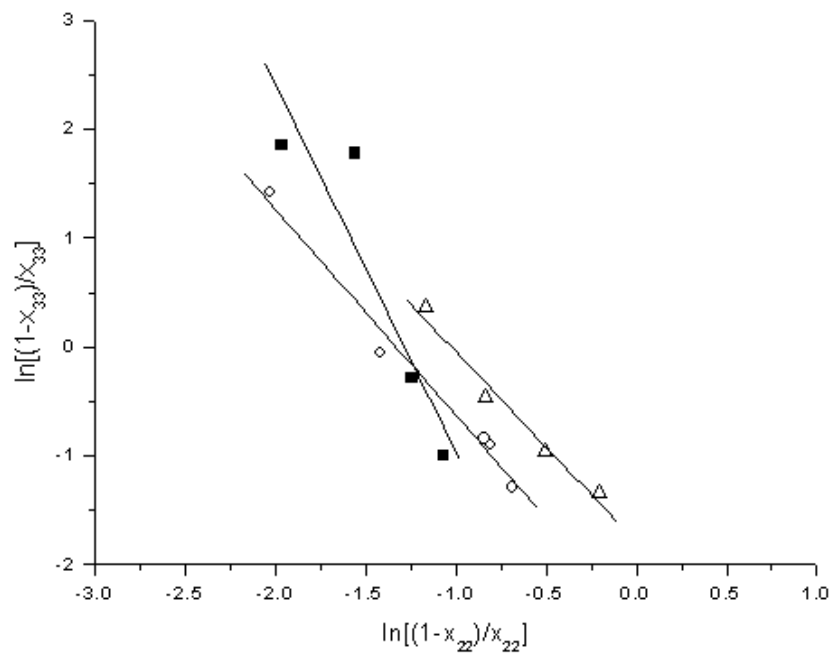


Figura 44. Othmer-Tobias para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [bmim][PF6] a 25 °C.

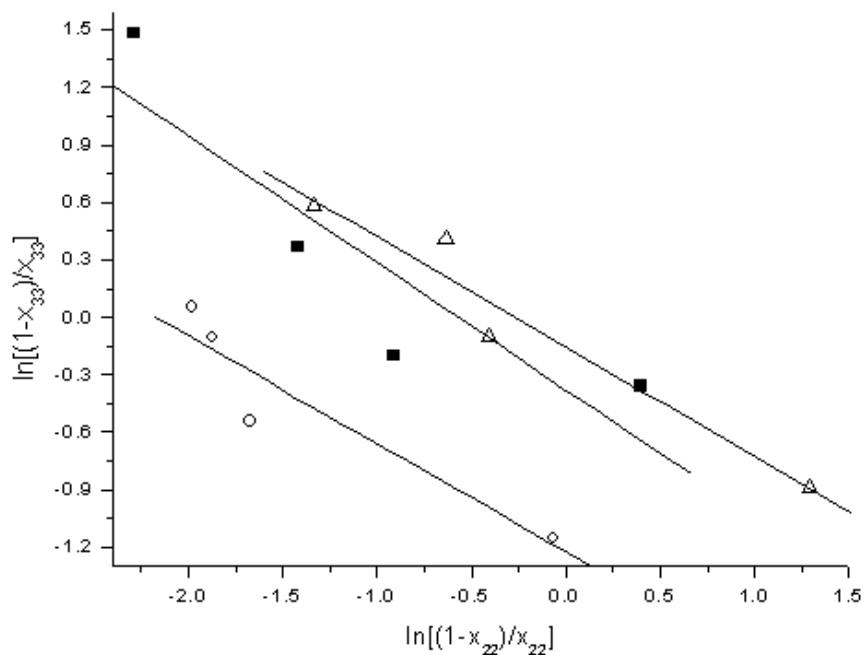


Figura 45. Othmer-Tobias para os sistemas nonano + {benzeno (○), ou tolueno (Δ), ou m-xileno (■)} + [omim][PF6] a 25 °C.

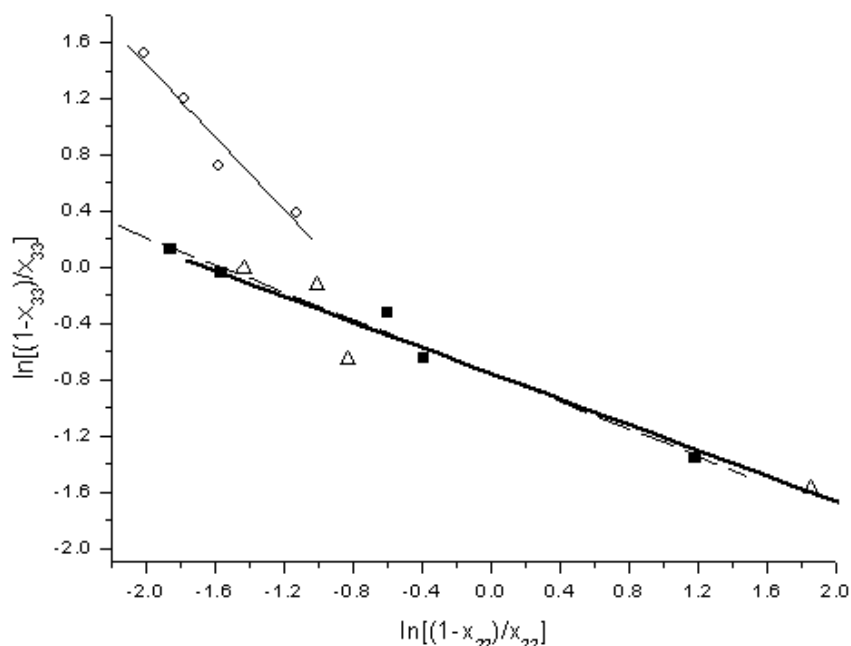


Figura 46. Othmer-Tobias para os sistemas undecano + {benzeno (○), ou tolueno (△), ou m-xileno (■)} + [omim][PF₆] a 25 °C.

5.9 Modelagem Termodinâmica

Ao representar o comportamento de fases de sistemas não-ideais utilizam-se equações de estado e modelos de coeficiente de atividade para levar em conta as não idealidades. Estes modelos dependem das estruturas e/ou das interações entre os compostos na mistura. No caso do equilíbrio líquido-líquido, o procedimento padrão é usar modelos de coeficiente de atividade, que levam em conta a não idealidade da fase líquida. Muitos modelos, empíricos e semi-empíricos, têm sido sugeridos na literatura para relacionar os coeficientes de atividade com a composição e temperatura da mistura (GONÇALVES e MEIRELLES, 2004). Todas estas equações contêm parâmetros que se ajustam aos dados experimentais; no entanto, é necessário escolher o modelo que represente melhor o sistema em estudo, com base no conhecimento da estrutura dos mesmos e da natureza das interações.

Os modelos escolhidos para representar a não idealidade nos sistemas analisados neste trabalho foi o NRTL – *non-random, two liquid* – (RENON e PRAUSNITZ, 1968) e UNIQUAC.

Os modelos estão implementados no código TML-LLE 2.0, desenvolvido em linguagem FORTRAN® por Stragevitch e d'Ávila (1997). O procedimento de estimativa é baseado no método Simplex modificado (NELDER e MEAD, 1965) e consiste na minimização da função objetivo, S .

$$S = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^{N-1} \left\{ \left(x_{ijk}^{I,exp} - x_{ijk}^{I,calc} \right)^2 + \left(x_{ijk}^{II,exp} - x_{ijk}^{II,calc} \right)^2 \right\} \quad (5.5)$$

onde: D é o número dos grupos de dados; N e M são os números dos componentes e das linhas de amarração no grupo de dados k ; os subscritos I e II referem-se as duas fases em equilíbrio; os sobrescrito 'exp' e 'calc' são os valores experimentais e calculados nas concentrações na fase líquida.

Para o cálculo dos parâmetros do modelo UNIQUAC são necessários também o volume de van der Waals normalizado da molécula i (r_i), a área superficial de van der Waals normalizado da molécula i (q_i), e a área superficial modificada de van der Waals para o componente i (q_i^*).

No entanto, na literatura não se encontram os valores destes parâmetros para o líquido iônico [omim][PF₆], sendo assim a modelagem do UNIQUAC somente será realizada para os sistemas que contém o líquido iônico [bmim][PF₆]. Estes valores podem ser visualizados na Tabela 26.

Tabela 26. Valores de r_i , q_i e q_i^* para os compostos nonano, undecano, benzeno, tolueno, m-xileno e [bmim][PF₆].

Composto químico	r_i^*	q_i^*	q_i^{*}
Nonano	6,5230	5,476	5,476
Undecano	7,8718	6,556	6,556
Benzeno	3,1880	2,400	2,400
Tolueno	3,9228	2,968	2,968
m-xileno	4,6578	3,536	3,536
[bmim][PF ₆] ⁺	8,4606	6,808	6,808

Fonte: *Bondi (1968); ⁺Santiago et al., 2009.

O modelo NRTL foi utilizado para representar os dados experimentais dos sistemas ternários aromático + alifático + [bmim][PF₆] ou [omim][PF₆]. Os resultados de cada componente de todos os sistemas ternários para o NRTL encontram-se nas Tabelas A.1 a A.12 no Apêndice A, mas podem ser visualizadas nas Figuras 47 a 58.

A modelagem termodinâmica do UNIQUAC só foi possível para os sistemas que possuem o [bmim][PF₆], pois como já foi escrito anteriormente este modelo necessita dos parâmetros r_i , q_i e q_i' e ainda não há na literatura estes parâmetros para o líquido iônico [omim][PF₆]. Os parâmetros do [bmim][PF₆] foram estimados por Santiago et al. (2009). Sendo assim, os sistemas que contém o [bmim][PF₆] foram isolados para encontrar somente os valores das composições dos componentes no NRTL para poder fazer a comparação com os dados do UNIQUAC. Vale ressaltar que os valores das composições para o NRTL utilizados para fazer a comparação serão os valores citados por Maduro e Aznar (2008). Esta comparação é realizada para avaliar qual modelagem representa melhor o equilíbrio líquido-líquido deste trabalho. Os dados experimentais e os calculados de cada componente dos sistemas ternários contendo o [bmim][PF₆] são apresentados nas Tabelas B.1 a B.6 no Apêndice B. Estes resultados são mostrados graficamente através das Figuras 59 a 64.

Os parâmetros de interação energética para os sistemas são apresentados nas Tabelas 27 e 28; as equações do modelo NRTL e UNIQUAC foram descritas, respectivamente, na seção 3.8.1 e 3.8.2 pertencentes ao capítulo 3. Estes parâmetros são de extrema importância pois assim é realizado a predição do equilíbrio líquido-líquido.

Os dados obtidos (fração molar de cada componente em seu determinado sistema) através da correlação com os parâmetros de interação energética foram comparados com os dados experimentais, e os resultados obtidos foram expressos como desvios, Δx , calculados de acordo com a Eq. (5.6), os quais são mostrados na Tabela 29.

$$\Delta x = 100 \sqrt{\frac{\sum_i^C \sum_j^{N-1} (x_{ij}^{I,exp} - x_{ij}^{I,calc})^2 + (x_{ij}^{II,exp} - x_{ij}^{II,calc})^2}{2CN}} \quad (5.6)$$

onde: C e N são o número de linhas de amarração e o número de componentes no conjunto de dados; as frações molares são dadas por x_{ij} ; os subscritos I e II referem-se as duas fases

em equilíbrio, enquanto os subscritos ‘exp’ e ‘calc’ referem-se aos valores experimentais e calculados nas concentrações na fase líquida.

Tabela 27. Parâmetros estimados para o modelo NRTL dos sistemas ternários contendo [bmim][PF₆] e [omim][PF₆].

i	j	A_{ij}	A_{ji}	α_{ij}
nonano	benzeno	-709,63	439,24	0,46983
nonano	[omim][PF ₆]	2280,0	285,12	0,20000
nonano	tolueno	-0,46929 x 10 ⁻¹	236,65	0,46226
nonano	m-xileno	421,34	2,6694	0,46803
nonano	[bmim][PF ₆]	686,19	470,74	0,20044
benzeno	[omim][PF ₆]	994,96	-206,12	0,34129
benzeno	undecano	2071,4	-547,12	0,45541
benzeno	[bmim][PF ₆]	1141,1	-282,00	0,20961
[omim][PF ₆]	tolueno	1,0346	761,12	0,45422
[omim][PF ₆]	m-xileno	-0,50758	862,11	0,43112
[omim][PF ₆]	undecano	338,07	2763,3	0,21016
tolueno	undecano	-584,76	-308,52	0,20021
tolueno	[bmim][PF ₆]	671,97	-0,26860 x 10 ⁻¹	0,36503
m-xileno	undecano	368,55	-566,79	0,24732
m-xileno	[bmim][PF ₆]	760,52	243,85	0,40232
undecano	[bmim][PF ₆]	3299,5	427,65	0,23507

Tabela 28. Parâmetros estimados para o modelo UNIQUAC dos sistemas ternários contendo [bmim][PF₆] e [omim][PF₆].

i	j	A_{ij}	A_{ji}
nonano	benzeno	-316,36	54,810
nonano	[bmim][PF ₆]	41,128	119,63
nonano	tolueno	-249,05	313,93
nonano	m-xileno	58,085	0,0000
benzeno	[bmim][PF ₆]	102,04	5,8825
benzeno	undecano	-383,43	108,99
[bmim][PF ₆]	tolueno	-48,047	104,53
[bmim][PF ₆]	m-xileno	40,512	116,01
[bmim][PF ₆]	undecano	-160,66	270,05
tolueno	undecano	-361,82	54,011
m-xileno	undecano	-114,75	4,4175

Os desvios médios mostrados na Tabela 29 mostram um resultado satisfatório do equilíbrio líquido-líquido para os sistemas deste trabalho, ademais o programa utilizado

também é satisfatório. O desvio médio global com cinquenta e duas linhas de amarração para os sistemas em estudo é 3,60 % para o NRTL.

O desvio global do NRTL para os sistemas que contém apenas o [bmim][PF₆] é de 3,41 % e para o UNIQUAC é 3,73 %. Estes valores mostram que os dois modelos podem representar bem os dados experimentais. No entanto, o modelo NRTL representa melhor os dados experimentais dos sistemas ternários deste trabalho quando comparado com o UNIQUAC.

Há autores como Gonçalves (2004), que relata que o modelo termodinâmico NRTL é um dos principais modelos sugeridos para o equilíbrio líquido-líquido. A vantagem deste modelo está na extensão dos parâmetros de interação energética obtidos pelo ajuste dos modelos em sistemas binários para o cálculo de equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes.

Tabela 29. Desvio rms.

Sistema	NRTL Δx (%)	NRTL Δx (%) [*]	UNIQUAC Δx (%)
nonano + benzeno + [bmim][PF ₆]	3,21	2,64	5,58
nonano + tolueno + [bmim][PF ₆]	2,37	5,06	3,10
nonano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	4,34	1,85	2,16
undecano + benzeno + [bmim][PF ₆]	1,95	4,43	3,19
undecano + tolueno + [bmim][PF ₆]	3,33	1,67	2,09
undecano + m-xileno + [bmim][PF ₆]	2,28	4,00	4,63
nonano + benzeno + [omim][PF ₆]	5,73		
nonano + tolueno + [omim][PF ₆]	3,29		
nonano + m-xileno + [omim][PF ₆]	2,28		
undecano + benzeno + [omim][PF ₆]	3,91		
undecano + tolueno + [omim][PF ₆]	3,40		
undecano + m-xileno + [omim][PF ₆]	4,08		
global (52 linhas de amarração)	3,60	3,41	3,73

* Fonte: Maduro e Aznar (2008).

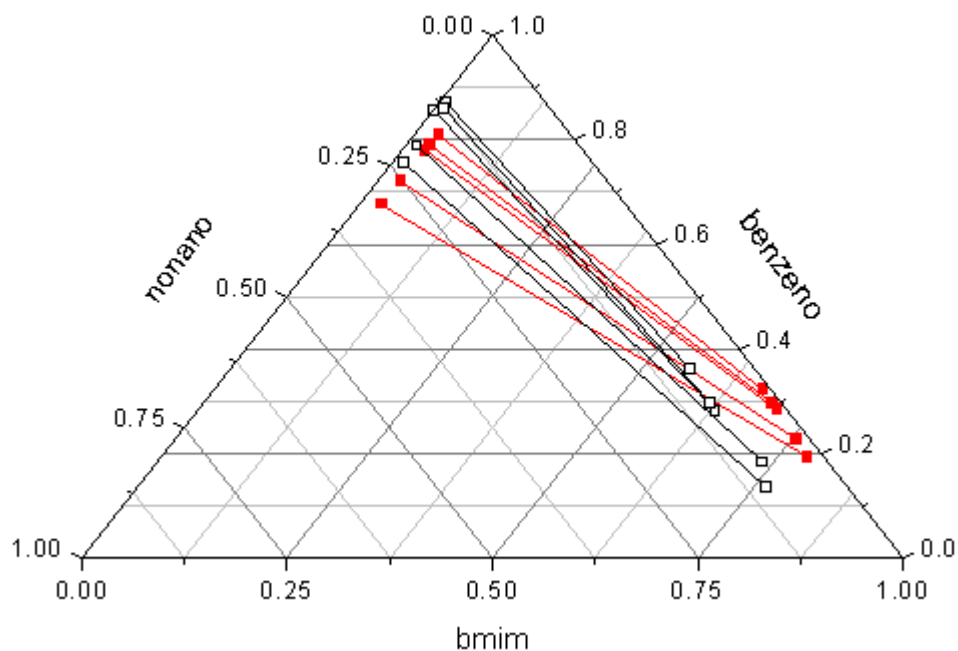


Figura 47. Equilíbrio líquido-líquido nonano + benzene + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

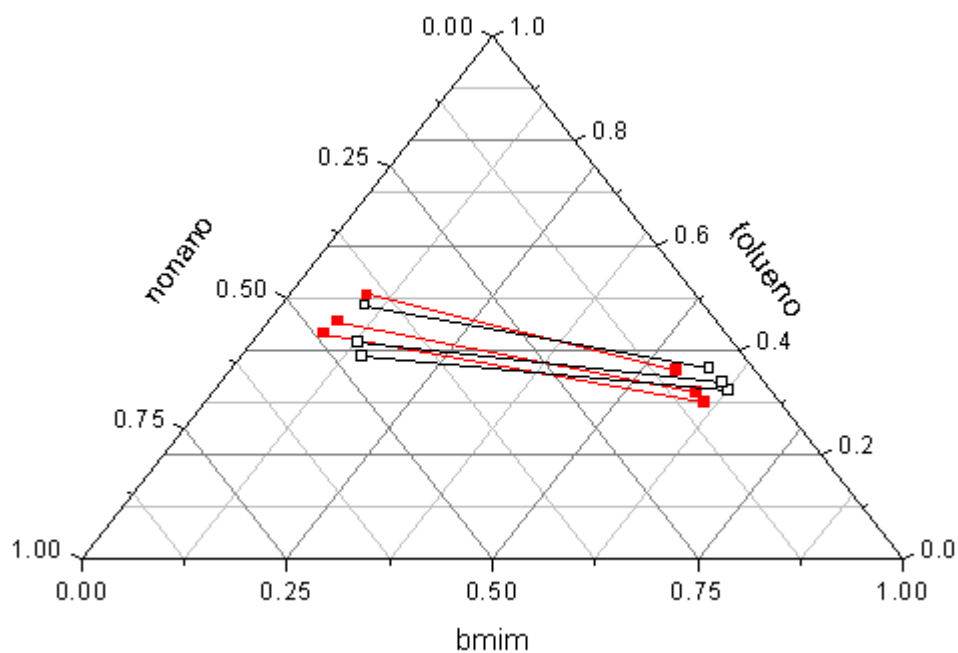


Figura 48. Equilíbrio líquido-líquido nonano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

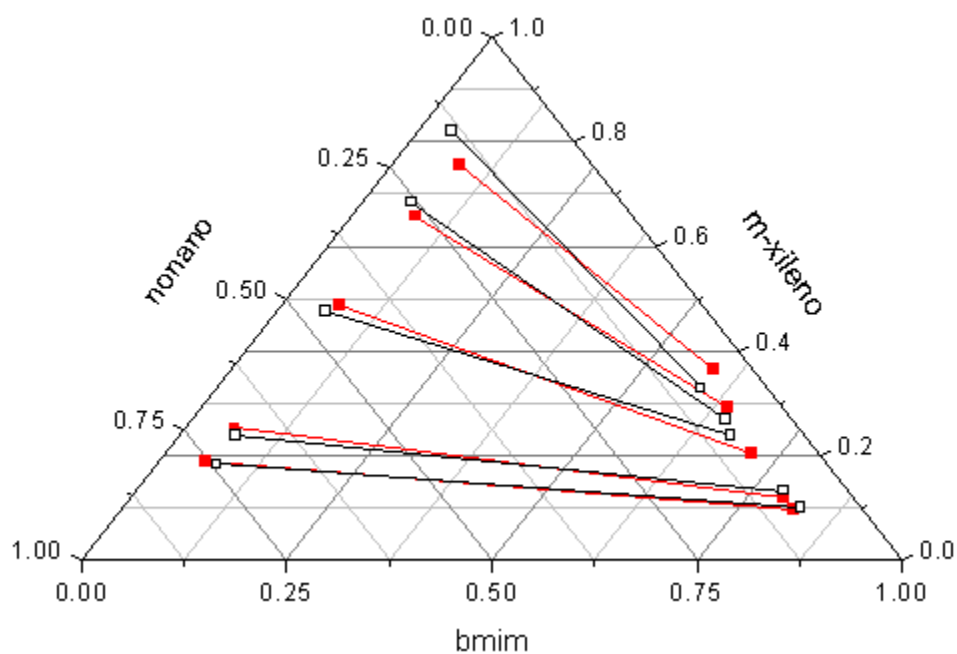


Figura 49. Equilíbrio líquido-líquido nonano + m-xileno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

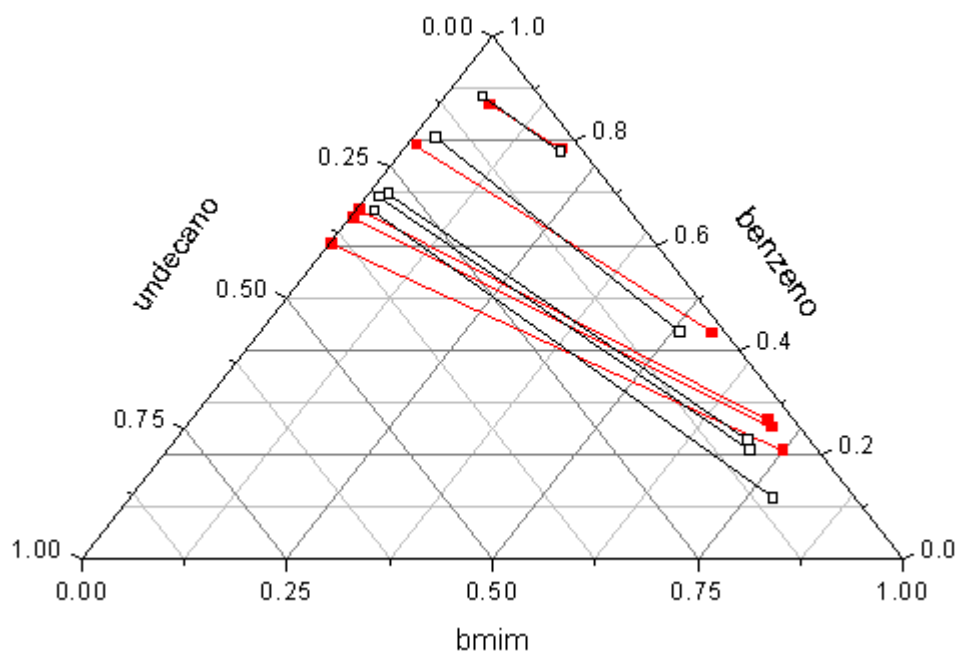


Figura 50. Equilíbrio líquido-líquido undecano + benzeno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

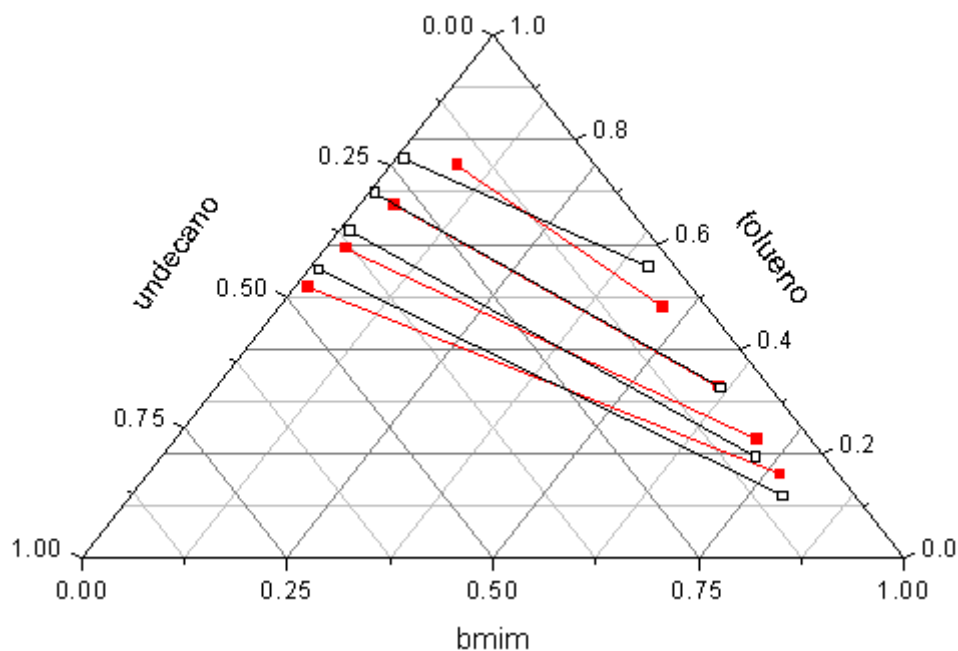


Figura 51. Equilíbrio líquido-líquido undecano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C:

(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

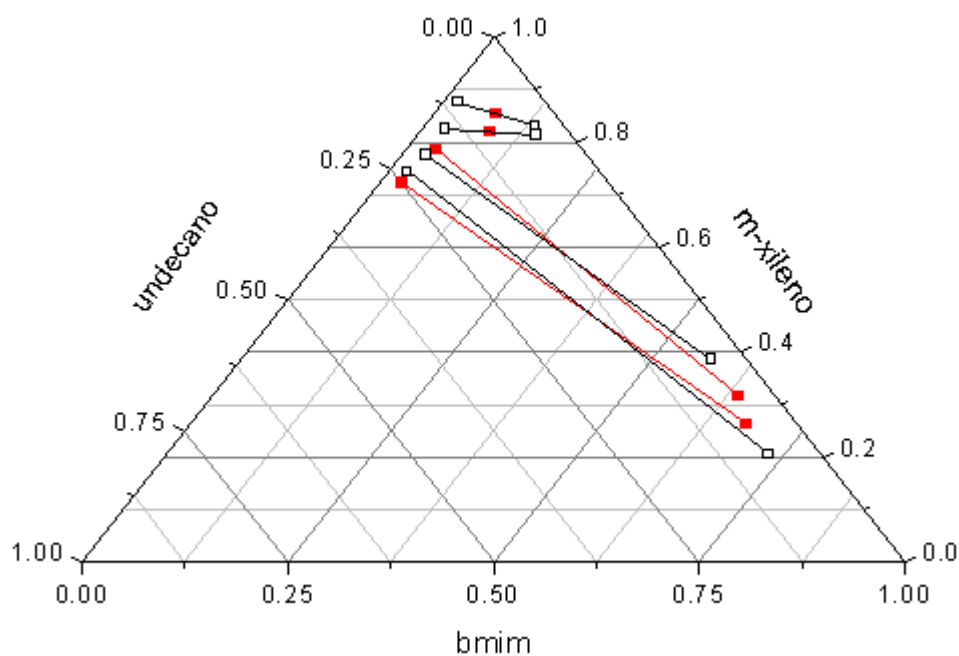


Figura 52. Equilíbrio líquido-líquido undecano + m-xileno + [bmim][PF₆] a 25 °C:

(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

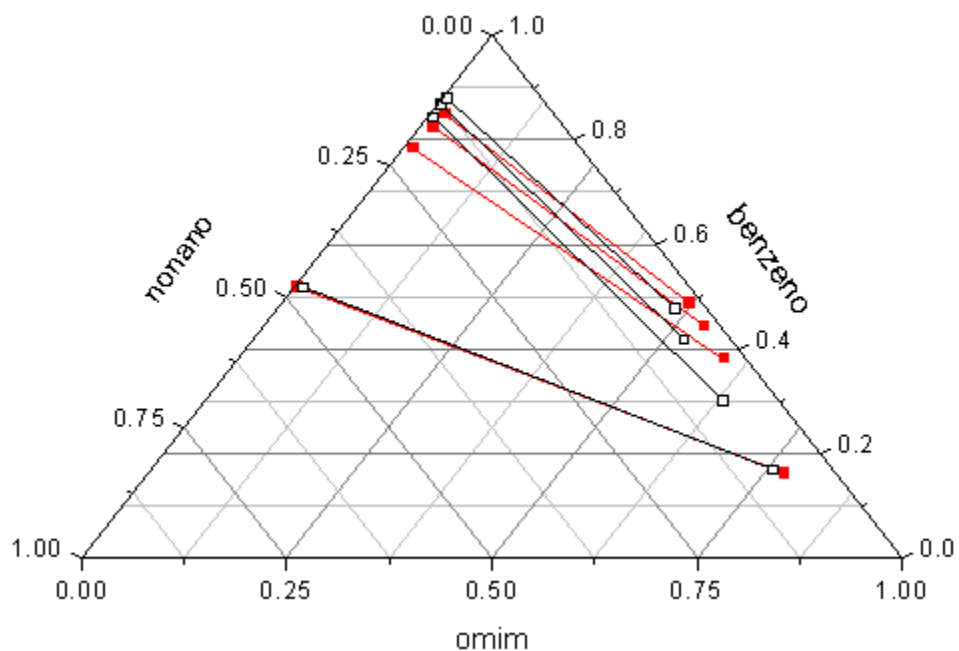


Figura 53. Equilíbrio líquido-líquido nonano + benzene + [omim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

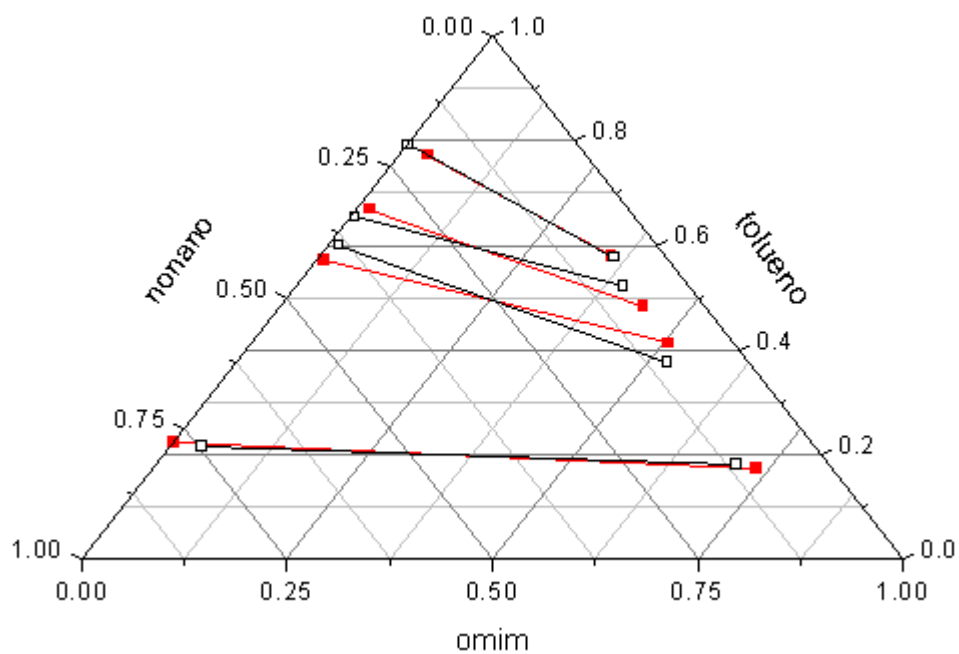


Figura 54. Equilíbrio líquido-líquido nonano + toluene + [omim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

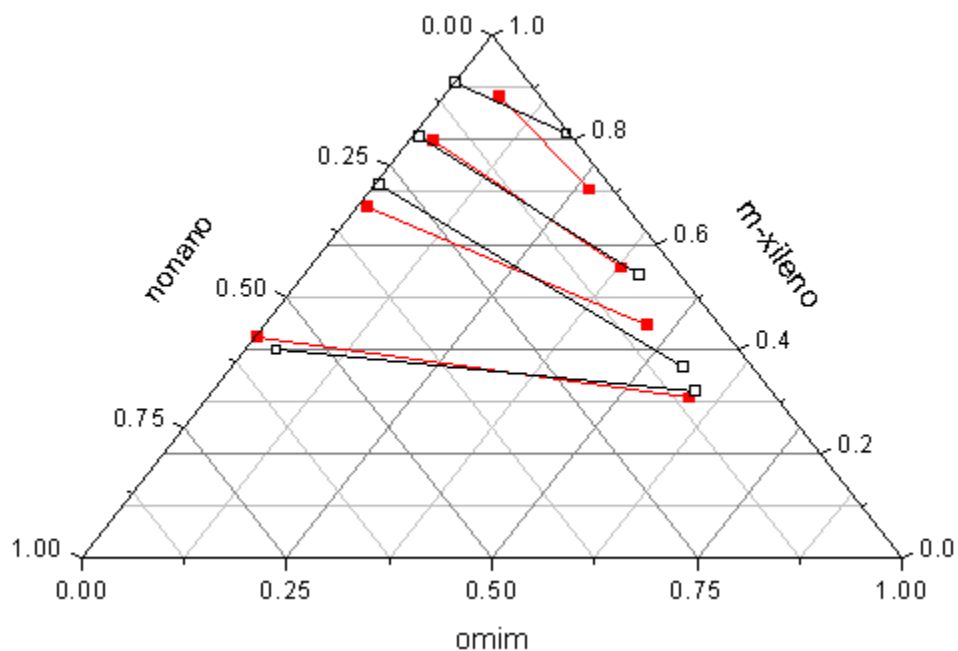


Figura 55. Equilíbrio líquido-líquido nonano + m-xileno + [omim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

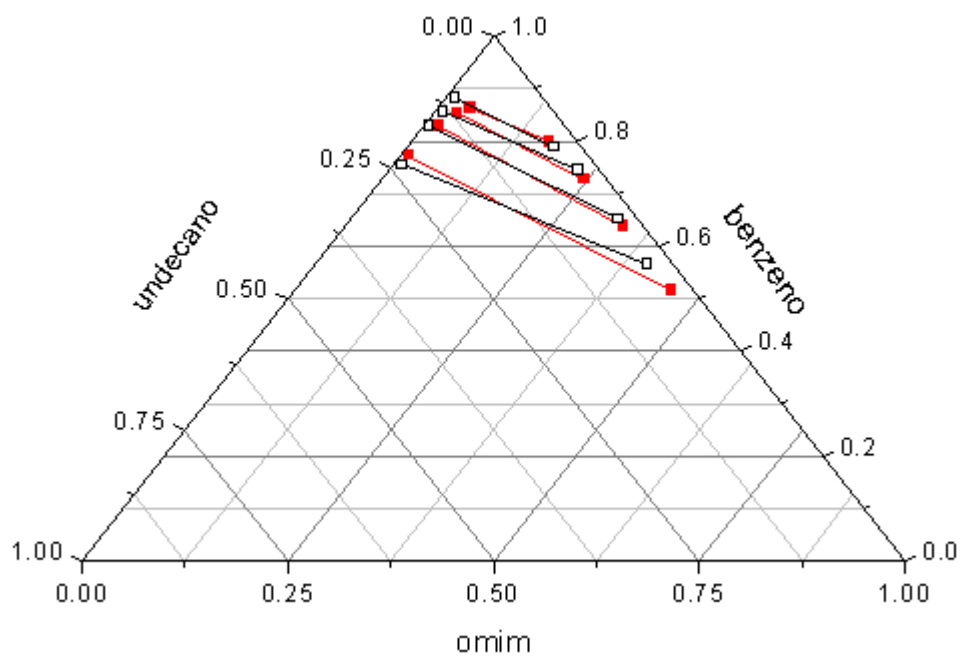


Figura 56. Equilíbrio líquido-líquido undecano + benzeno + [omim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

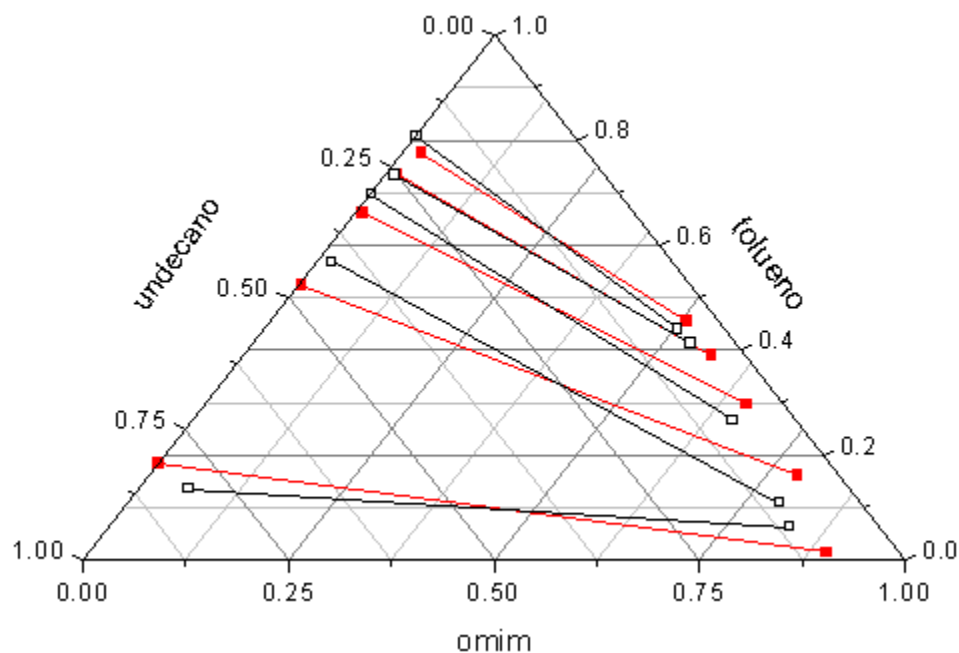


Figura 57. Equilíbrio líquido-líquido undecano + tolueno + [omim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

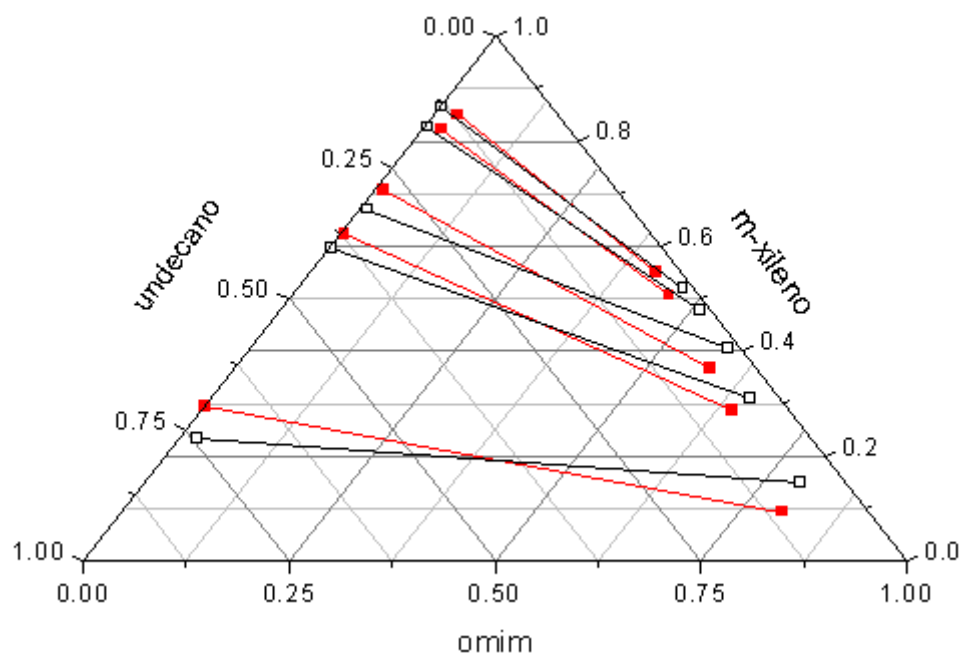


Figura 58. Equilíbrio líquido-líquido undecano + m-xileno + [omim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL e (—□—) Experimental.

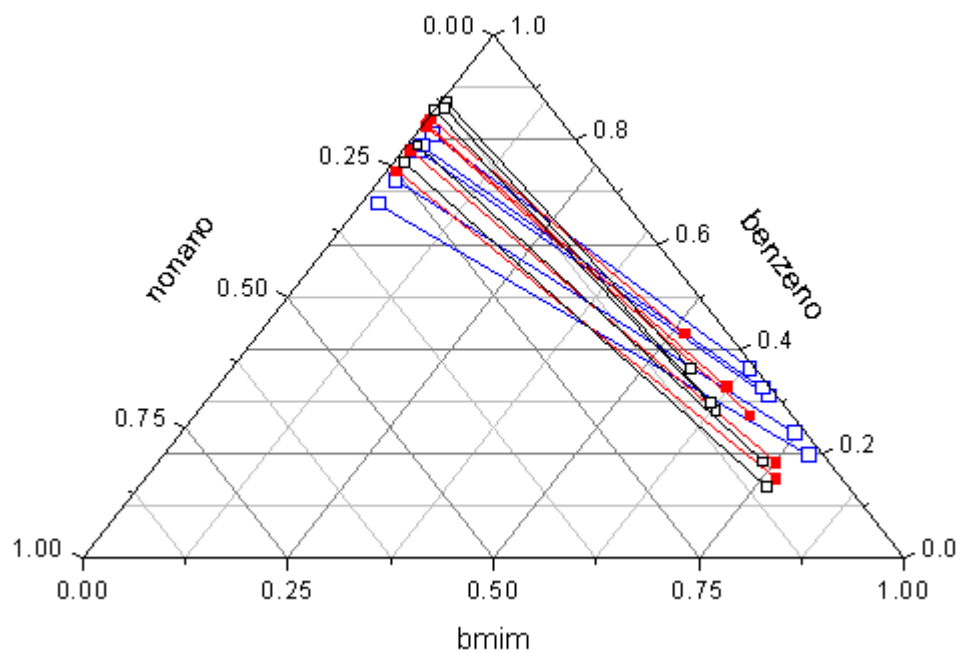


Figura 59. Equilíbrio líquido-líquido nonano + benzeno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.

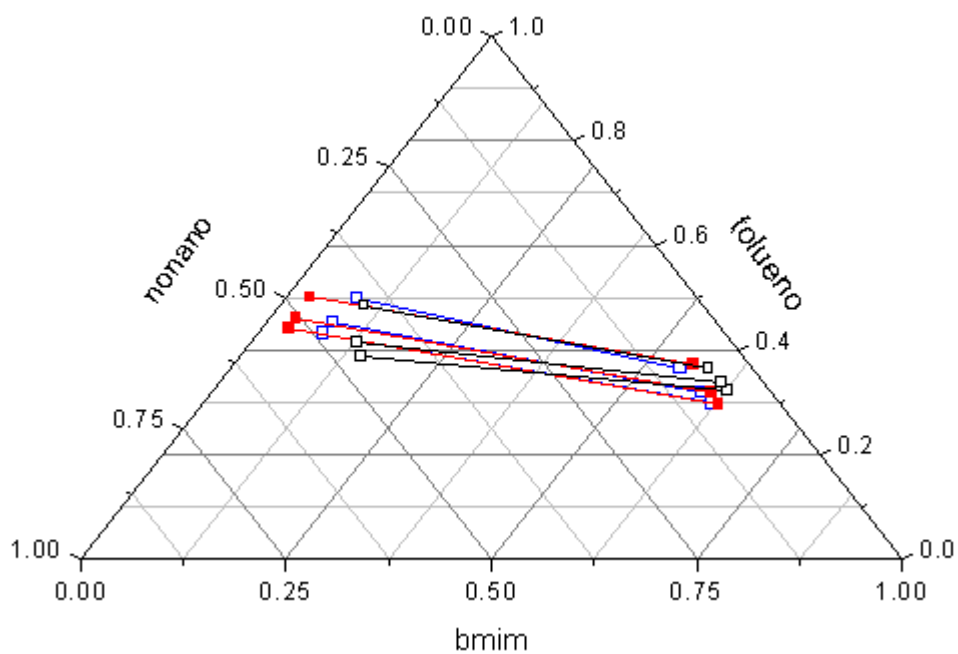


Figura 60. Equilíbrio líquido-líquido nonano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.

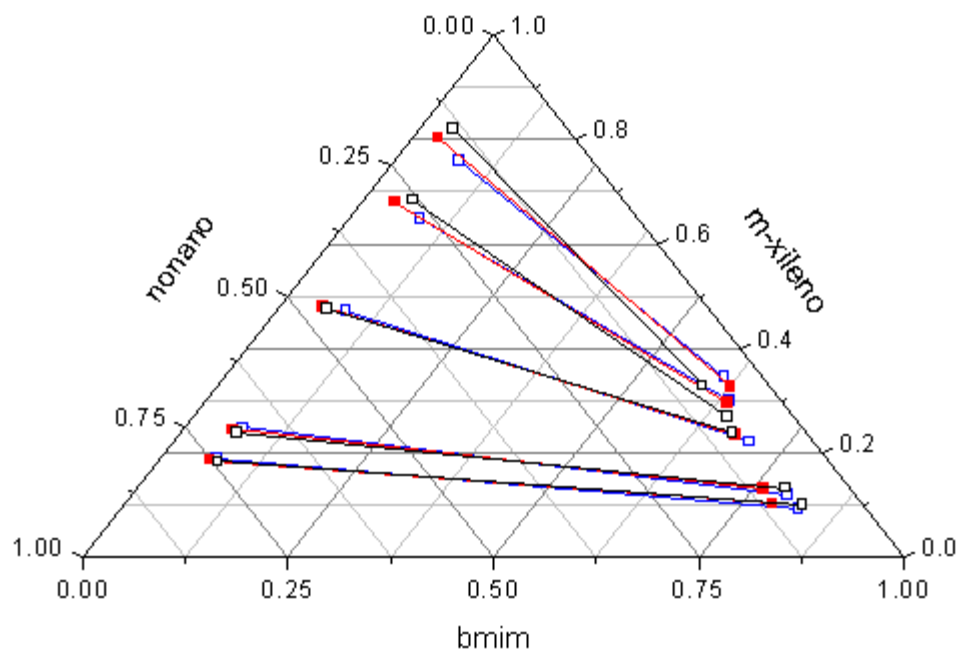


Figura 61. Equilíbrio líquido-líquido nonano + m-xileno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.

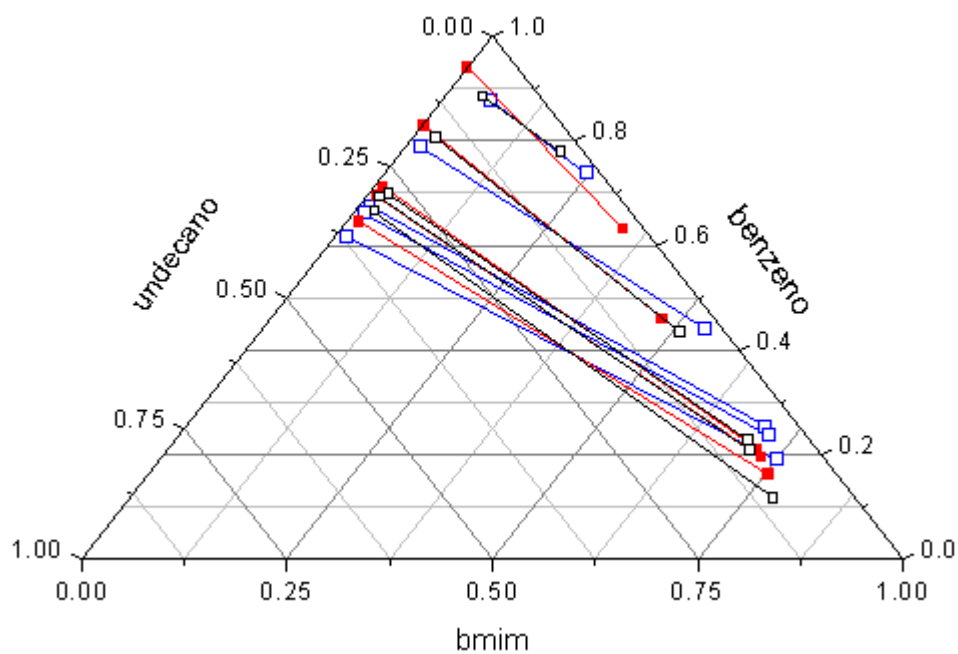


Figura 62. Equilíbrio líquido-líquido undecano + benzeno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.

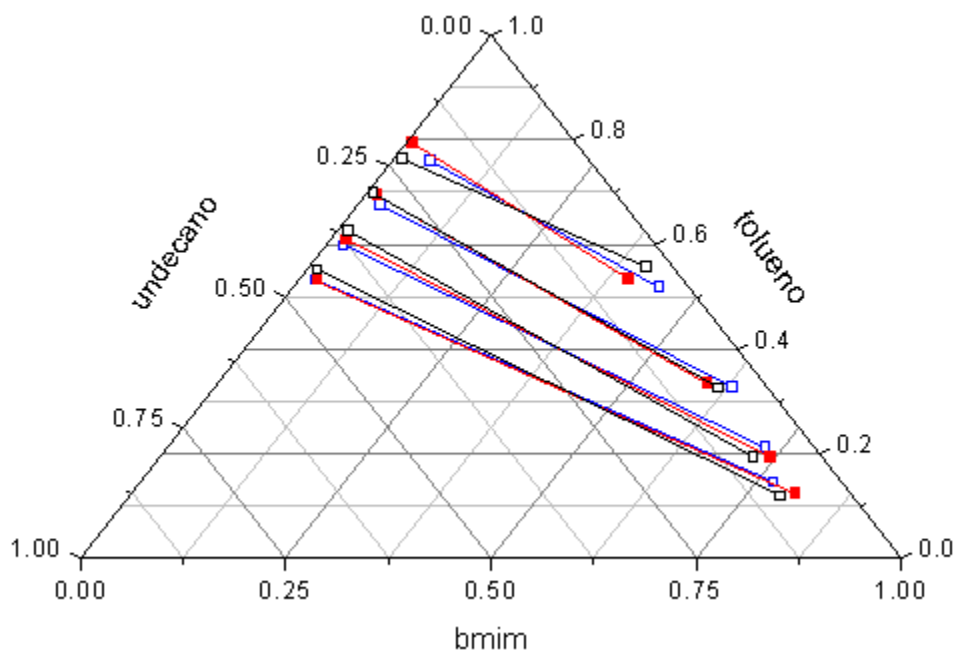


Figura 63. Equilíbrio líquido-líquido undecano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.

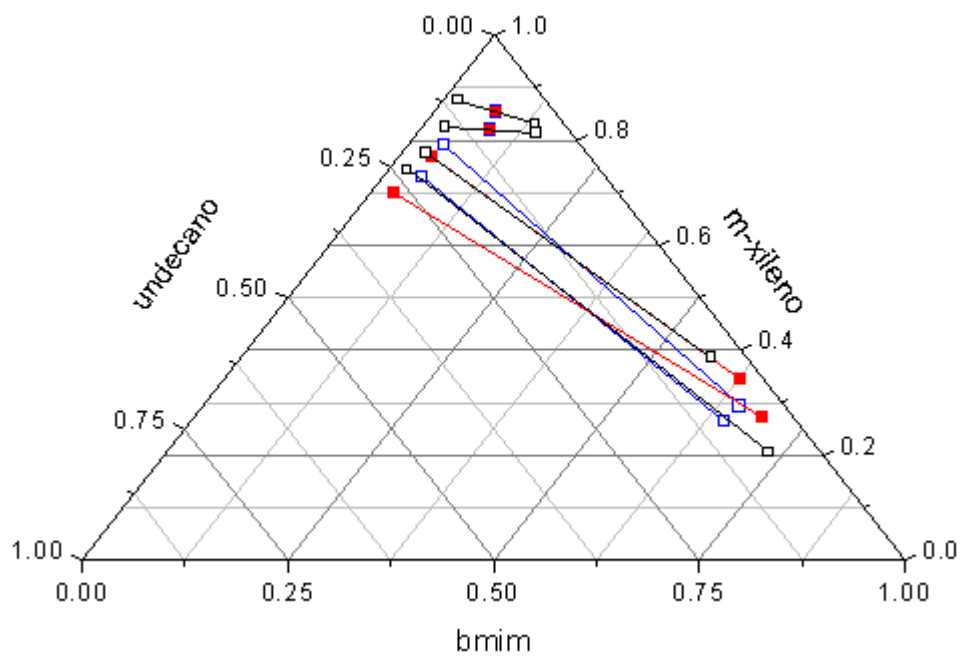


Figura 64. Equilíbrio líquido-líquido undecano + m-xileno + [bmim][PF₆] a 25 °C:
(—■—) NRTL, (—□—) UNIQUAC e (—□—) Experimental.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES e SUGESTÕES

6.1 Conclusões

Neste trabalho foram determinados experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido: curvas binodais, pontos de validação e linhas de amarração para sistemas ternários contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e os líquidos iônicos [bmim][PF₆] e [omim][PF₆]. Os sistemas em estudo são [bmim][PF₆] + nonano + benzeno, [bmim][PF₆] + nonano + tolueno, [bmim][PF₆] + nonano + m-xileno, [bmim][PF₆] + undecano + benzeno, [bmim][PF₆] + undecano + tolueno, [bmim][PF₆] + undecano + m-xileno, [omim][PF₆] + nonano + benzeno, [omim][PF₆] + nonano + tolueno, [omim][PF₆] + nonano + m-xileno, [omim][PF₆] + undecano + benzeno, [omim][PF₆] + undecano + tolueno e [omim][PF₆] + undecano + m-xileno, todos a 25 °C. Os diagramas de fases de equilíbrio dos sistemas mostraram ser todos do tipo 1.

As técnicas analíticas utilizadas para determinar as composições de cada componente do sistema ternário no equilíbrio líquido-líquido foram gravimetria, densimetria, evaporação sob vácuo, e espectrofotometria na região do ultravioleta.

A validação dos dados experimentais foi realizada pela reprodução dos dados do sistema butanol + benzeno + água reportados por Washburn e Strandskov (1944) pelo método de *cloud-point*, o qual foi usado em todo o trabalho. Pôde-se concluir que a metodologia utilizada é adequada, já que as curvas no diagrama ternário apresentaram grande concordância com as da literatura.

O sistema ternário nonano + benzeno + [bmim][PF₆], a 25 °C, foi empregado para determinar o tempo de agitação e de repouso, os quais foram definidos, respectivamente, em 4 h e 20 h. Eles foram suficientes para a total homogeneização, separação das fases e também para atingir o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários em estudo.

Cada sistema ternário determinado experimentalmente neste trabalho contém, em média, nove pontos para a curva binodal, cinco pontos de validação e cinco linhas de amarração. Os dados assim obtidos foram mostrados graficamente por meio de um diagrama ternário para cada sistema em estudo. Analisando estes diagramas ternários, conclui-se que as regiões de duas fases são significativamente grandes, cobrindo quase totalmente a área do diagrama, com exceção do sistema nonano + tolueno + [bmim][PF₆]. De forma geral, pode-se dizer que ambos os líquidos iônicos, [bmim][PF₆] e [omim][PF₆], são considerados bons extratantes.

A qualidade dos dados obtidos foi testada através da correlação de Othmer-Tobias, um método empírico, já que não existe um teste com embasamento teórico correto para a consistência de dados de equilíbrio líquido-líquido. Os coeficientes de regressão da correlação de Othmer-Tobias apresentam valores próximos da unidade. Portanto, os dados obtidos podem ser considerados como confiáveis.

Com os dados do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários estudados, estimaram-se os parâmetros de interação molecular para os modelos NRTL e UNIQUAC. No entanto, os dados de equilíbrio líquido-líquido de todos os sistemas ternários estudados foram correlacionados com o modelo NRTL e apenas os sistemas que inclui o líquido iônico [bmim][PF₆] foram correlacionados com o modelo UNIQUAC. Ambos são calculados através do coeficiente de atividade, com a estimação de novos parâmetros de interação energética, os quais podem ser utilizados para projetar os processos. Os resultados de todas as correlações, expressos como desvios, Δx , entre as composições experimentais e calculadas das duas fases do sistema em equilíbrio, foram satisfatórios. O desvio médio quadrático global, compreendendo todos os sistemas em estudo, foi de 3,60 %, com cinquenta e duas linhas de amarração global. Para os sistemas do [bmim][PF₆] o resultado para UNIQUAC e NRTL foi, respectivamente, de 3,73 % e 3,41 %. Os desvios encontrados pelos modelos NRTL e UNIQUAC dos sistemas ternários que contém o [bmim][PF₆] foram comparados. No entanto, a correlação do equilíbrio líquido-líquido pelo modelo NRTL, para os sistemas em estudo, é mais precisa em relação ao UNIQUAC, embora a diferença entre os desvios globais não seja elevada.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

1) Realizar os experimentos com a nafta real, já que neste trabalho foi simulada uma solução da nafta pela mistura de hidrocarbonetos alifáticos (nonano, undecano) e aromáticos (m-xileno, tolueno, benzeno).

2) Estender a metodologia analítica a sistemas quaternários do tipo alifático + alifático + aromático + líquido iônico, algo inédito na literatura, a 25 °C, tais como:

nonano + undecano + benzeno + [bmim][PF₆],

nonano + undecano + tolueno + [bmim][PF₆],

nonano + undecano + m-xileno + [bmim][PF₆],

nonano + undecano + benzeno + [omim][PF₆],

nonano + undecano + tolueno + [omim][PF₆],

nonano + undecano + m-xileno + [omim][PF₆].

3) Comparar os dados obtidos dos sistemas quaternários com dados experimentais envolvendo os mesmos hidrocarbonetos, mas tendo o sulfolano como solvente.

4) Além disso, outros líquidos iônicos e outras temperaturas de trabalho poderiam ser tratados.

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 Substances. **AIChE J.**, vol. 21, p. 116 – 128, 1975.
- ANDERSON, J.L., DING, J., WELTON, T., AMSTRONG, D.W. Characterizing Ionic Liquids on the Basis of Multiple Solvation Interactions. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 124 (47), p. 14247 - 14254, 2002.
- ABEDIN, S.Z.E.; ENDRES, F. .Electrodeposition of Metals and Semiconductors in Air- and Water-Stable Ionic Liquids. **Chem. Phys.**, vol. 7 (1), p. 58 – 61, 2006.
- ABBOTT, A.P.; MCKENZIE, K.J. Application of Ionic Liquids to the Electrodeposition of Metals. **Phys. Chem.**, vol. 8, p. 4265 - 4279, 2006.
- ARCE, A., RODRÍGUEZ, O., SOTO, A. Experimental Determination of Liquid-liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amyl ethyl ether + Ethanol + 1-Octyl-3-methylimidazolium chloride System at 298.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, vol. 49, p. 514 - 517, 2004a.
- ARCE, A., RODRÍGUEZ, O., SOTO, A. Tert-Amyl ethyl Ether Separation from its Mixtures with Ethanol using the 1-butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-liquid Equilibrium. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 43, p. 8323 - 8327, 2004b.
- ARMSTRONG, D.W., HE, L.F., LIU, Y. S. Examination of Ionic Liquids and Their Interaction with Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography. **Anal. Chem.**, vol. 71 (17), p. 3873 – 3976, 1999.
- AVENT, A.G., CHALONER, P.A., DAY, M.P., SEDDON, K.R., WELTON, T. Evidence for Hydrogen Bonding in solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides, and its Implications for Room-Temperature Halogenoaluminate(III) Ionic Liquids. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 3405 - 3413, 1994.
- AZNAR, M. Thermodynamic Modeling of Liquid-liquid Equilibrium of Systems Including Ionic Liquids. **EMPROMER (2005)**.
- BERTHOD, A. Use of the Ionic Liquid 1-buty-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in Countercurrent Chromatography. **Anal. Bional. Chem.**, vol. 380, p. 168 - 177, 2004.
- BLOMGREN, G. E., JONES, S. D. In Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical Electrochemistry and High Temperature Materials Division; HUSSEY, C. L.; WILKES, J. S., FLENGAS, S. N., ITO, Y. Eds., vol. 90, p. 379, 1990.

- BONDI, A. **Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses**, Wiley, New York , 1968.
- BRANDANI, V., CHIANESE, A., ROSSI, M. Ternary Liquid-Liquid Equilibrium Data for the Water-Ethanol-Benzene System. **J. Chem. Eng. Data**, vol. 30 (1), p. 27 – 29, 1985.
- BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E.J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. **AIChE J.**, v. 47 (11), p. 2384 - 2389, 2001.
- BOWLAS, C. J., BRUCE, D. W., SEDDON, K.R. Liquid-Crystalline Ionic Liquids. *Chemical communications*, v. 14, pp. 1625 - 1626, 1996.
- CARD-BROCH, S., BERTHOD, A., ARMSTRONG, D.W. Solvent Properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate Ionic Liquid. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 375, p. 191-199, 2003.
- CONSORTI, C. S., SOUZA, R. F de, DUPONT, J. Líquidos Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em Solução. **Quim. Nova**, v. 24 (6), p. 830–837, 2001.
- CRUZ, J. L.; RENON, H. New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole range of Concentration. **AIChE Journal**, v. 24 (5), p. 817-830, 1978
- DE FRÉ, R.; VERHOEYE, L. A. Phase Equilibria in Systems Composed of an Aliphatic and an Aromatic Hydrocarbon and Sulfolano. **J. Appl. Chem. Biotechnology**, v. 26, p. 469-487, 1976.
- DIETER, K.M., DYMEK, C.J., HEIMER, N.E., ROVING, J.W., WILKS, J.S. Ionic Structure and Interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride Molten Salts. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 110 (9), p. 2722 – 2726, 1988.
- DING, J., ZHOU, D., SPINKS, G., WALLACE, G., FORSYTH, S., FORSYTH, M., MACFARLANE, D. Use of Ionic Liquids as Electrolytes in Electromechanical Actuator Systems Based on Inherently Conducting Polymers. **Chem. Mater.**, vol. 15 (12), p. 2392 – 2398, 2003.
- DOMANSKA, U.; MARCINIAK, A. Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 451- 456, 2003.
- DOZ, M.B.G.; BONATTI, C.M.; SÓLIMO, H.N. Liquid–liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems with Two Hydrocarbons, an Alcohol, and Water at 303.15 K Systems Containing 2,2,4-trimethylpentane, Toluene, Methanol, and Water, or 2,2,4-trimethylpentane, Toluene, Ethanol, and Water. **Fluid Phase Equilibria**, vol.205, p. 53 – 67, 2003.
- DYKE, K. V.; **Fundamentals of Petroleum**, University of Texas at Austin, 4^a ed., 1997.

- EARLE, M.J., MCCORMAC, P.B., SEDDON, K.R., Regioselective Alkylation in Ionic Liquids. **Chem. Commun.**, p. 2245 – 2246, 1998.
- ENDRES, F.; ABEDIN, S.Z.E. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, vol. 8, p. 2101 - 2116, 2006.
- FANNIN JR., A.A., FLOREANI, D.A., KING, L.A., LANDERS, J.S., PIERSMA, B.J., STECH, D.J., VAUGHN, R.L., WILKES, J.S., JOHN L., W. Properties of 1,3-dialkylimidazolium Chloride-Aluminum Chloride Ionic Liquids. 2. Phase Transitions, Densities, Electrical Conductivities, and Viscosities. **J. Phys. Chem.**, vol. 88 (12), p. 2614 – 2621, 1984.
- FORD, W. T., HAURI, R. J., HART, D. J., Syntheses and Properties of Molten Tetraalkylammonium Tetraalkylborides. **J. Org. Chem.**, v. 38 (22), p. 3916-3918, 1973.
- FREDLAKE, C.P., CROSTHWAITE, J.M., HERT, D.G., AKI, S.N.V.K., BRENNECKE, J.F. Thermophysical Properties of Imidazolium – Based Ionic Liquids. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 954-964, 2004.
- GOLEDZINOWSKI, M., BIRSS, V. I.; GALUSZKA, J. Oligomerization of Low-Molecular-Weight Olefins in Ambient Temperature Molten Salts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32 (8), p. 1795 - 1797, 1993.
- GONÇALVES, C.B. Equilíbrio de Fases de Sistemas Compostos por Óleos Vegetais, Ácidos Graxos e Etanol Hidratado. Tese de Doutorado. FEA/UNICAMP, Campinas (2004).
- GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2K. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 221 (1-2), p. 139 – 150, 2004.
- GONZALEZ, J.R.A.; MACEDO, E. A.; SOARES, M.E.; MEDINA, A.G. Liquid-liquid Equilibria for Ternary Systems of Water-Phenol and Solvents: Data and Representation with Models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 26, p. 289-302, 1986.
- Green Chem.**, 1999, 1, G58 - G59, DOI: 10.1039/gc990g58 - QUILL rewrites the future of industrial solvents.
- HANKE, C.G., JOHANSSON, J.B., HARPER J.B., LYNDEN-BELL, R.M. Why are Aromatic Compounds More Soluble than Aliphatic Compounds in dimethylimidazolium Ionic Liquids? A simulation Study. **Chem. Phys. Lettres**, v. 374, p. 85-90, 2003.
- HARPER, J.B.; LYNDEN-BELL, R.M. Macroscopic and Microscopic Properties of Solutions of Aromatic Compounds in an Ionic Liquid. **Molecular Physics**, vol. 102, nº 1, p. 85 – 94, 2004.

- HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R., **Ionic liquids. Clean Products and Processes**, v.1, p. 223-236, 1999.
- HU, XUESHENG, YU, J., LIU, HUIZHOU. Liquid – Liquid Equilibria of the System 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate or 1-(2-hydroxyethyl)-2,3-dimethylimidazolium Tetrafluoroborate + Water + 1-butanol at 293,15K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 51, p. 691 – 695, 2006.
- HUANG, J.F., CHEN, P-Y., SUN, I-W., WANG, S.P. NMR Evidence of Hydrogen Bonding in 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate Room Temperature Ionic Liquid. **Inorg. Chimica Acta**, v. 320, p. 7 – 11, 2001.
- HUDDLESTON, J.G., WILLAUER, H.D., SWATLOSKI, R.P., VISSER, A.E., ROGERS, R.D. Room -temperature Ionic Liquids as Novel Media for “Clean” Liquid-Liquid Extraction. **Chem. Commun.**, p. 1765-1766, 1998.
- HURLEY, F.N.; WEIR, T.P.. **J. Electrochem. Soc.**, v. 98, p. 203, 1951a.
- HURLEY, F.N., WEIR, T.P. The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature. **J. Electrochem. Soc.**, v. 98, p. 207-212, 1951b.
- INCE, E. Liquid-liquid Equilibria of the Ternary system Water + Acetic Acid + Dimethyl Adipate. **Fluid Phase Equilibria**, v.230, p. 58-63, 2005.
- JORK, C., SEILER, M., BESTE, Y-A., ARLT, W. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. **J. Chem. Eng. Data**, vol. 49 (4), p. 852 – 857, 2004.
- LARSEN, A.S., HOLBREY J.D., THAM, F.S., REED, C.A. Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts with Inert Carborane Anions. **J. Am. Chem. Soc.**, v.122, p. 7264-7272, 2000.
- LETCHER, T.M., DEENADAYALU, N., SOKO, B., RAMJUGERNATH, D., NAICKER, P.K. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + and an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar. **J. Chem. Eng. Data**, v.48, p. 904-907, 2003.
- LETCHER, T.M.; DEENADAYALU, N. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + Benzene + an Alkane at T = 298.2 K and 1 atm. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 35, p. 67-76, 2003.
- LETCHER, T.M., REDDY, P. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-Hexyl-3-methylimidazolium (Tetrafluoroborate or Hexafluorophosphate) + Ethanol + an Alkene at T = 298.2 K. **Fluid Phase Equil.**, v. 219, p. 107-112, 2004.
- LETCHER, T.M.; REDDY, P. Ternary (liquid + liquid) Equilibria for Mixtures of 1-Hexyl-3-methylimidazolium (Tetrafluoroborate or Hexafluorophosphate) + Benzene + an

- Alkene at $T = 298.2\text{ K}$ and $p = 0.1\text{ Mpa}$. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 37, p. 415 – 421, 2005.
- LEYGUE ALBA, R.S.A. **Extração líquido líquido por fase única: estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico**. Dissertação de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas (1980).
- LI, Z., LIU, Z., ZHANG, J., HAN, B., DU, J., GAO, Y., JIANG, T. Synthesis of Single-Crystal Gold Nanosheets of Large Size in Ionic Liquids. **J. Phys. Chem. B**, vol. 109 (30), p. 14445 – 14448, 2005.
- LU, W., FADEEV, A.G., QI, B. SMELA, E., MATTES, B.R., DING, J., SPINKS, G.M., MAZURKIEWICZ, J., ZHOU, D., WALLACE, G.G., MACFARLANE, D.R., FORSYTH, S.A., FORSYTH, M. Use of Ionic Liquids for π - Conjugated Polymer Electrochemical Devices. **Science**, vol. 297 (5583), p. 983 – 9874, 2002
- KNIFTON, J. F. Ethylene glycol from synthesis gas via ruthenium melt catalysis. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103 (13), p. 3959 – 3961 , 1981.
- MADURO, R.M. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Nicotina + Água + Extratante**. Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas (2005).
- MADURO, R.M., AZNAR, M. Liquid-liquid Equilibrium of Ternary Systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic. **Fluid Phase Equilibria**, vol. 265 (1-2), pp. 129 – 138, 2008
- MARSH, K.N., BOXALL, J.A., LICHTENTHALER, R. Room-temperature Ionic Liquids and their Mixtures – a Review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, p. 93-98, 2004.
- MARKUS, Y., KERLTES, A.S. **Ion exchange and solvent extraction of metal complex**, London, Wiley-Interscience, 1969, apud Leygue Alba, R.S.A. **Extração líquido líquido por fase única: estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico**. Dissertação de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas (1980).
- MEINDERSMA, G. W. **Extraction of Aromatics from Naphtha with Ionic Liquids**. Thesis, University of Twente, The Netherlands, ISBN: 90-365-2231-5, 2005.
- MCEWEN, A.B., NGO, H.L., LECOMPTE, K., GOLDMAN, J.L. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146 (5), p. 1687-1695, 1999.
- MONNERAT, S.M. **Desacidificação de Óleos Vegetais por Meio de Extração Líquido-Líquido: Determinação de dados de Equilíbrio**. Dissertação de Mestrado, FEA/UNICAMP, Campinas (1995).
- OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 182, p. 419-437, 2002.

- OTHMER, D. F., TOBIAS, P.E. Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation. **Ind. Eng. Chem.**, vol. 34, p. 693 – 696, 1942.
- ÖZMEN, D.; ÇEHRELI, S.; DRAMUR, U. (Liquid + liquid) Equilibria of (Water + Propionic Acid + Dimethyl Phthalate) at Several Temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 37, p. 837–842, 2005.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. **Perrys Chemical Engineering Handbook**, Sixth edition, 1984.
- PERNAK, J., CZEPUKOWICZ, A., POZNIAK, R.R. New Ionic Liquids an their Antielectrostatic Properties. **Ind. Eng. Chem. Re.**, v. 40, p. 2379, 2001.
- REFAP, Disponível em <http://www.refap.com.br/produtos_npq.asp> Acessado em 12 de fev. 2009.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE J.**, v. 14, p. 135-144, 1968.
- ROGERS, R.D.; SEDDON, K.R. in **Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry**; ROGERS, R.D.; SEDDON, K.R., Eds.; ACS Symposium Series 818; American Chemical Society: Washington, D.C. 2002; xiii.
- QUILL (Queen's University Ionic Liquids Laboratories), <http://quill.qub.ac.uk> acessado em 17 de setembro de 2005.
- SAVAGE, P.E., LI, R. SANTINI JR., J.T. Methane to Methanol in Supercritical Water. **J. Supercrit. Fluids.**, vol. 7 (2), p. 135 – 144, 1994.
- SANDLER, S.I. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. New York: M. Dekker, 1993.
- SANTIAGO, R.S, SANTOS, G.R., AZNAR, M. **UNIQUAC correlation of liquid-liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT-PCM approach**. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 278, p. 54 – 61, 2009.
- SANTOS, G.R. **Um novo modelo UNIFAC para a predição do Equilíbrio Líquido-Líquido. Tese de Doutorado**, FEQ/UNICAMP, Campinas (2005).
- SEDDON, K.R. Ionic Liquids for Clean Technology. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 68, p. 351-356, 1997.
- SEDDON, K.R. Ionic liquids: A taste of the future. **Nature Materials**, vol. 2, p. 363 – 365, 2003.
- SELVAN, M., MCKINLEY, M.D., DUBOIS, R.H., ATWOOD, J.L. Liquid-liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and

- Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide. **J. Chem. Eng. Data**, v. 45 (5), p. 841-845, 2000.
- SHAH, S. **História do Petróleo**. Tradução de Marcelo Ferroni, Porto Alegre, LandPM, 2007.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**, 5^a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 2000.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, tradução Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa - 7^a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 2007.
- SOLOMONS, T.W.G. **Química Orgânica**, vol. 1 e 2, 6^a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 1996.
- SKOOG, A.D., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A. **Princípios de Análises Instrumental**, 5^a edição, 2002.
- SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. A. Liquid-liquid Equilibrium Data: their Retrieval, Correlation and Prediction – part II. **Fluid Phase Equilibria**, v.3, p. 47-82, 1979.
- STRAGEVITCH, L. **Comunicação Pessoal**, (1996).
- SUAREZ, P.A.Z., DULLIUS, J.E.L., EINLOFT, S., DE SOUZA, R. F., DUPONT, J. The Use of New Ionic Liquids in Two-Phase Catalytic Hydrogenation Reaction by Rhodium Complexes. **J. Polyhedron**, v. 15 (7), p. 1217–1219, 1996.
- SUAREZ, P.A.Z., DULLIUS, J.E.L., EINLOFT, S., DE SOUZA, R.F., DUPONT, J. Two-Phase Catalytic Hydrogenation of Olefins by Ru(II) and Co(II) Complexes Dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate Ionic Liquid. **Inorg. Chim. Acta**, v. 255 (1), p. 207 –209, 1997.
- SUAREZ, P.A.Z., DULLIUS, J.E.L., EINLOFT, S., DE SOUZA, R.F., DUPONT, J. Synthesis and Physical-Chemical Properties of Ionic Liquids Based on 1- *n*-butyl-3-methylimidazolium cation. **J. Chim. Phys.**, v.95 (7), p. 1626–1639, 1998.
- SZKLO, A.S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.
- TAIT, S., OSTERYOUNG, R.A. Infrared study of ambient-temperature chloroaluminates as a function of melt acidity. **Inorg. Chem.**, vol. 23 (25), p. 4352 – 4360, 1984.
- THOMAS, J. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

- THORPE, T.E., Nature, 22 de agosto de 1872 Apud JARDIM, W., F. Introdução à Química Ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição Especial, Maio de 2001.
- TREYBAL R. E., **Liquid Extraction**, New York: McGraw-Hill, 1951
- TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**, 2^a ed., New York: McGraw-Hill, 1963.
- TREYBAL, RE. Adiabatic Gas Absorption and Stripping in Packed Towers. **Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 61 (7), p. 36 - 41, 1969.
- TUNDO, P., ANASTAS, P., BLACK, D.StC., BREEN, J., COLLINS, T., MEMOLI, S., MIYAMOTO, J., POLYAKOFF, M., TUMAS, W. "Synthetic Pathways and Processes in Green Chemistry. Introductory Overview." **Pure and Applied Chemistry** v. 72, p. 1207-1228, 2000.
- UOP – A Honeywell Company, Disponível em: <www.uop.com/aromatics/3000.html> Acesso 10 mai. 2009.
- WASHBURN, E. R.; STRANDSKOV, C.V. The Ternary System n-butyl Alcohol-Benzene-Water at 25 °C and 35 °C. **J. Phys. Chem.**, v. 48, p. 241-245, 1944.
- WASSERSCHIED, P.; KEIM, W., Ionic liquids - New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. **Angew. Chem.-Int. Edit.**, v. 39(21), p. 3773-3789, 2000.
- WELTON, T., Room-temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. **Chem. Rev.**, v. 99(8), p. 2071-2083, 1999.
- WEYERSHAUSEN, B.; LEHMANN, K. Industrial Application of Ionic Liquids as Performance Additives. **Green Chem.**, vol. 7, p. 15 - 19, 2005.
- WILKES, J. S., LEVISKY J. A., WILSON R. A.,; HUSSEY C. L., Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis, **Inorg. Chem.**, v. 21, 1263, 1982.
- WILKES, J. S.; FRYE, J. S.; REYNOLDS, G. F. Aluminum-27 and carbon-13 NMR studies of aluminum chloride-dialkylimidazolium chloride molten salts. **Inorg. Chem.**, vol. 22 (26), pp. 3870 - 3872, 1983.
- WILKES, J. S.; ZAWOROTKO M. J., Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids, **Chemical Communications**, 13, 965-967, 1992.
- WILKES, J. S. **Ionic Liquids in Perspective: The Past with an Eye Toward the Industrial Future in Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry**, ed. R. D. Rogers and K. R. Seddon, Washington, D.C, 214, 2002.
- YE, C., LIU, W., CHEN, Y., YU, L. Room-temperature Ionic Liquids: a Novel Versatile Lubrificant. **Chem. Commum.**, p. 2244-2245, 2001.

Referências Bibliográficas

- ZHAO, H., XIA, S., MA, P. Use of Ionic Liquids as “Green” Solvents for Extractions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, vol. 80 (10), p. 1089 – 1096, 2005.
- ZIM, D., DE SOUZA, R. F., DUPONT, J., MONTEIRO, A. L. Regioselective Synthesis of 2-arylpropionic Esters by Palladium-Catalyzed Hydroesterification of Styrene Derivatives in Molten Salt Media. **Tetrahedron Lett.**, v.39(39), p. 7071-7074, 1998.

APÊNDICE A

Dados experimentais e calculados do modelo molecular NRTL contendo todos os sistemas ternários a 25 °C.

Tabela A.1. Dados experimentais e calculados (NRTL), em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário a nonano + benzeno + [bmim][PF₆] 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Nonano		Benzeno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0870	0,0109	0,2820	0,2842	0,6310	0,7049
0,0785	0,0086	0,3620	0,3231	0,5595	0,6683
0,0799	0,0158	0,1830	0,2269	0,7371	0,7573
0,0874	0,0101	0,2950	0,2964	0,6176	0,6944
0,0988	0,0198	0,1350	0,1928	0,7662	0,7874

Fase rica em alifático					
Nonano		Benzeno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,1431	0,1923	0,8540	0,7788	0,0029	0,0289
0,1212	0,1604	0,8690	0,8095	0,0098	0,0301
0,1979	0,2509	0,7880	0,7209	0,0141	0,0282
0,1289	0,1819	0,8600	0,7890	0,0111	0,0291
0,2286	0,2953	0,7560	0,6766	0,0154	0,0281

Tabela A.2. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nonano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Nonano		Tolueno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0530	0,0961	0,3650	0,3601	0,5820	0,5438
0,0517	0,0914	0,3230	0,3007	0,6253	0,6079
0,0502	0,0928	0,3390	0,3185	0,6108	0,5887

Fase rica em alifático					
Nonano		Tolueno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,4122	0,3999	0,4850	0,5046	0,1028	0,0955
0,4642	0,4884	0,3880	0,4314	0,1478	0,0802
0,4557	0,4614	0,4160	0,4544	0,1283	0,0842

Tabela A.3. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nonano + m-xileno + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Nonano		m-xileno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0798	0,0658	0,2690	0,2926	0,6512	0,6416
0,0782	0,0848	0,1330	0,1199	0,7888	0,7953
0,0732	0,0834	0,1010	0,0980	0,8258	0,8186
0,0896	0,0814	0,2380	0,2043	0,6724	0,7143
0,0808	0,0483	0,3290	0,3638	0,5902	0,5879

Fase rica em alifático					
Nonano		m-xileno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,2556	0,2648	0,6840	0,6571	0,0604	0,0781
0,6922	0,6869	0,2390	0,2524	0,0688	0,0607
0,7435	0,7542	0,1830	0,1888	0,0735	0,0570
0,4642	0,4418	0,4770	0,4869	0,0597	0,0713
0,1381	0,1618	0,8210	0,7557	0,0409	0,0825

Tabela A.4. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + benzeno + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Undecano		Benzeno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0274	0,0233	0,7780	0,7834	0,1946	0,1933
0,0752	0,0305	0,2260	0,2663	0,6988	0,7032
0,0539	0,0156	0,4330	0,4322	0,5131	0,5522
0,0994	0,0414	0,1160	0,2086	0,7846	0,7500
0,0814	0,0327	0,2080	0,2518	0,7106	0,7155

Fase rica em alifático					
Undecano		Benzeno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0692	0,0682	0,8840	0,8689	0,0468	0,0629
0,2764	0,3271	0,6990	0,6668	0,0246	0,0061
0,1652	0,1959	0,8050	0,7912	0,0298	0,0129
0,3104	0,3943	0,6650	0,6012	0,0246	0,0045
0,2910	0,3425	0,6920	0,6519	0,0170	0,0056

Tabela A.5. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Undecano		Tolueno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0594	0,0599	0,3250	0,3283	0,6156	0,6118
0,0834	0,0653	0,1920	0,2270	0,7246	0,7077
0,0324	0,0531	0,5560	0,4792	0,4116	0,4677
0,0879	0,0703	0,1180	0,1607	0,7941	0,7690

Fase rica em alifático					
Undecano		Tolueno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,2945	0,2822	0,6970	0,6752	0,0085	0,0426
0,3614	0,3825	0,6240	0,5924	0,0146	0,0251
0,2257	0,1676	0,7630	0,7510	0,0113	0,0814
0,4355	0,4651	0,5510	0,5192	0,0135	0,0157

Tabela A.6. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + m-xileno+ [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Undecano		m-xileno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0402	0,0929	0,8150	0,8205	0,1448	0,0866
0,0421	0,0434	0,3860	0,3162	0,5719	0,6404
0,0631	0,0610	0,2050	0,2624	0,7319	0,6766
0,0339	0,0691	0,8310	0,8540	0,1351	0,0769

Fase rica em alifático					
Undecano		m-xileno		[bmim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,1456	0,0929	0,8260	0,8205	0,0284	0,0866
0,1942	0,1760	0,7760	0,7859	0,0298	0,0381
0,2326	0,2494	0,7440	0,7226	0,0234	0,0280
0,1044	0,0691	0,8770	0,8540	0,0186	0,0769

Tabela A.7. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário a nonano + benzeno + [omim][PF₆] 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Nonano		Benzeno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0726	0,0617	0,1680	0,1618	0,7594	0,7765
0,0685	0,0252	0,2990	0,3819	0,6325	0,5929
0,0569	0,0190	0,4170	0,4434	0,5261	0,5376
0,0389	0,0155	0,4750	0,4869	0,4861	0,4976

Fase rica em alifático					
Nonano		Benzeno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,4714	0,4779	0,5160	0,5184	0,0126	0,0037
0,1496	0,2037	0,8420	0,7834	0,0084	0,0129
0,1268	0,1589	0,8670	0,8247	0,0062	0,0164
0,1142	0,1318	0,8790	0,8489	0,0068	0,0193

Tabela A.8. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nonano + tolueno + [omim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Nonano		Tolueno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0984	0,0798	0,3770	0,4128	0,5246	0,5074
0,1121	0,0923	0,1800	0,1736	0,7079	0,7341
0,0793	0,0745	0,5220	0,4835	0,3987	0,4420
0,0637	0,0655	0,5777	0,5789	0,3593	0,3556

Fase rica em alifático					
Nonano		Tolueno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,3863	0,4200	0,6000	0,5712	0,0137	0,0088
0,7457	0,7757	0,2160	0,2231	0,0383	0,0012
0,3405	0,3148	0,6540	0,6689	0,0055	0,0163
0,2070	0,1928	0,7920	0,7720	0,0010	0,0352

Tabela A.9. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nonano + m-xileno + [omim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Nonano		m-xileno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0836	0,0867	0,3660	0,4455	0,5504	0,4678
0,0035	0,0280	0,8110	0,7041	0,1855	0,2679
0,0483	0,0635	0,5420	0,5549	0,4097	0,3816
0,0913	0,1063	0,3200	0,3055	0,5887	0,5882

Fase rica em alifático					
Nonano		m-xileno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,2798	0,3149	0,7130	0,6714	0,0072	0,0137
0,0903	0,0495	0,9080	0,8810	0,0017	0,0695
0,1853	0,1727	0,8050	0,7979	0,0097	0,0294
0,5692	0,5748	0,4020	0,4216	0,0288	0,0036

Tabela A.10. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + benzeno + [omim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Undecano		Benzeno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0219	0,0233	0,6520	0,6378	0,3261	0,3389
0,0307	0,0262	0,5650	0,5151	0,4043	0,4587
0,0319	0,0327	0,7890	0,7979	0,1791	0,1694
0,0238	0,0256	0,7450	0,7279	0,2312	0,2465

Fase rica em alifático					
Undecano		Benzeno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,1639	0,1526	0,8290	0,8287	0,0071	0,0187
0,2341	0,2157	0,7550	0,7737	0,0109	0,0106
0,1052	0,0963	0,8820	0,8646	0,0128	0,0391
0,1327	0,1171	0,8560	0,8542	0,0113	0,0287

Tabela A.11. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + tolueno + [omim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Undecano		Tolueno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0529	0,0406	0,4140	0,3897	0,5331	0,5697
0,0766	0,0440	0,2660	0,2969	0,6574	0,6591
0,0979	0,0491	0,1090	0,1621	0,7931	0,7888
0,0561	0,0378	0,4400	0,4559	0,5039	0,5063
0,1087	0,0873	0,0634	0,0143	0,8279	0,8984

Fase rica em alifático					
Undecano		Tolueno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,2534	0,2503	0,7330	0,7328	0,0136	0,0167
0,3004	0,3288	0,6970	0,6607	0,0026	0,0105
0,4130	0,4721	0,5680	0,5237	0,0190	0,0042
0,1907	0,2004	0,8080	0,7753	0,0013	0,0242
0,8037	0,8166	0,1360	0,1831	0,0603	0,0003

Tabela A.12. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + m-xileno+ [omim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico					
Undecano		m-xileno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,0547	0,1039	0,1500	0,0937	0,7953	0,8024
0,0349	0,0675	0,3090	0,2885	0,6561	0,6440
0,0139	0,0551	0,4060	0,3668	0,5801	0,5781
0,0119	0,0352	0,4790	0,5069	0,5091	0,4579
0,0118	0,0295	0,5200	0,5511	0,4682	0,4194

Fase rica em alifático					
Undecano		m-xileno		[omim][PF ₆]	
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{exp.}	X _{NRTL}
0,7447	0,7049	0,2350	0,2944	0,0203	0,0007
0,3998	0,3714	0,5970	0,6222	0,0032	0,0064
0,3081	0,2813	0,6470	0,7080	0,0449	0,0107
0,1676	0,1534	0,8270	0,8235	0,0054	0,0231
0,1327	0,1201	0,8650	0,8508	0,0023	0,0291

APÊNDICE B

Dados experimentais e calculados dos modelos moleculares NRTL e UNIQUAC, dos sistemas ternários contendo [bmim][PF₆] a 25 °C.

Tabela B.1. Dados experimentais e calculados, em fração molar, de equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário a nonano + benzeno + [bmim][PF₆] 25 °C.

Fase rica em líquido iônico								
Nonano			Benzeno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}
0.0870	0.0512	0.0088	0.2820	0.2711	0.3093	0.6310	0.6777	0.6819
0.0785	0.0519	0.0069	0.3620	0.4279	0.3598	0.5595	0.5202	0.6333
0.0799	0.0645	0.0129	0.1830	0.1811	0.2379	0.7371	0.7544	0.7492
0.0874	0.0513	0.0082	0.2950	0.3280	0.3245	0.6176	0.6207	0.6673
0.0988	0.0795	0.0165	0.1350	0.1507	0.1975	0.7662	0.7698	0.7860

Fase rica em alifático								
Nonano			Benzeno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}
0.1431	0.1699	0.2011	0.8540	0.8233	0.7774	0.0029	0.0068	0.0215
0.1212	0.1567	0.1699	0.8690	0.8378	0.8082	0.0098	0.0055	0.0219
0.1979	0.2106	0.2582	0.7880	0.7789	0.7200	0.0141	0.0105	0.0218
0.1289	0.1653	0.1911	0.8600	0.8284	0.7874	0.0111	0.0063	0.0215
0.2286	0.2474	0.3008	0.7560	0.7387	0.6765	0.0154	0.0139	0.0227

Tabela B.2. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nonano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico								
Nonano			Tolueno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}
0.0530	0.0673	0.0869	0.3650	0.3720	0.3660	0.5820	0.5607	0.5471
0.0517	0.0753	0.0836	0.3230	0.2960	0.2984	0.6253	0.6287	0.6180
0.0502	0.0729	0.0844	0.3390	0.3186	0.3184	0.6108	0.6085	0.5972

Fase rica em alifático								
Nonano			Tolueno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQU.}
0.4122	0.4702	0.4136	0.4850	0.5012	0.4983	0.1028	0.0286	0.0881
0.4642	0.5250	0.4899	0.3880	0.4424	0.4315	0.1478	0.0326	0.0786
0.4557	0.5078	0.4665	0.4160	0.4608	0.4524	0.1283	0.0314	0.0811

Tabela B.3. Dados experimentais e calculados. em fração molar. do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário nonano + m-xileno + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico								
nonano			m-xileno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0.0798	0.0667	0.0632	0.2690	0.2965	0.2991	0.6512	0.6368	0.6377
0.0782	0.1051	0.0813	0.1330	0.1327	0.1213	0.7888	0.7622	0.7974
0.0732	0.1083	0.0811	0.1010	0.1032	0.0942	0.8258	0.7885	0.8247
0.0896	0.0879	0.0771	0.2380	0.2345	0.2216	0.6724	0.6776	0.7013
0.0808	0.0484	0.0460	0.3290	0.3257	0.3454	0.5902	0.6259	0.6086

Fase rica em alifático								
nonano			m-xileno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0.2556	0.2788	0.2653	0.6840	0.6803	0.6472	0.0604	0.0409	0.0875
0.6922	0.6946	0.6799	0.2390	0.2449	0.2487	0.0688	0.0605	0.0714
0.7435	0.7517	0.7415	0.1830	0.1864	0.1907	0.0735	0.0619	0.0678
0.4642	0.4665	0.4439	0.4770	0.4808	0.4711	0.0597	0.0527	0.0850
0.1381	0.1654	0.1607	0.8210	0.8035	0.7606	0.0409	0.0311	0.0787

Tabela B.4. Dados experimentais e calculados. em fração molar. do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + benzeno + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico								
undecano			benzeno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0.0274	0.0250	0.0167	0.7780	0.6304	0.7372	0.1946	0.3446	0.2461
0.0752	0.0728	0.0404	0.2260	0.2102	0.2531	0.6988	0.7170	0.7065
0.0539	0.0641	0.0204	0.4330	0.4590	0.4401	0.5131	0.4769	0.5395
0.0994	0.0826	0.0583	0.1160	0.1613	0.1896	0.7846	0.7561	0.7521
0.0814	0.0749	0.0440	0.2080	0.1950	0.2365	0.7106	0.7301	0.7195

Fase rica em alifático								
undecano			benzeno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0.0692	0.0608	0.0638	0.8840	0.9390	0.8772	0.0468	0.0002	0.0590
0.2764	0.2774	0.3121	0.6990	0.7114	0.6733	0.0246	0.0112	0.0145
0.1652	0.1687	0.1929	0.8050	0.8276	0.7866	0.0298	0.0037	0.0205
0.3104	0.3402	0.3697	0.6650	0.6439	0.6164	0.0246	0.0159	0.0139
0.2910	0.2929	0.3258	0.6920	0.6947	0.6598	0.0170	0.0124	0.0144

Tabela B.5. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + tolueno + [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico								
undecano			tolueno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0.0594	0.0683	0.0420	0.3250	0.3351	0.3278	0.6156	0.5966	0.6302
0.0834	0.0618	0.0589	0.1920	0.1933	0.2123	0.7246	0.7449	0.7288
0.0324	0.0654	0.0357	0.5560	0.5340	0.5173	0.4116	0.4006	0.4470
0.0879	0.0662	0.0832	0.1180	0.1250	0.1449	0.7941	0.8088	0.7719

Fase rica em alifático								
undecano			tolueno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0.2945	0.2905	0.2973	0.6970	0.6948	0.6744	0.0085	0.0147	0.0283
0.3614	0.3721	0.3804	0.6240	0.6082	0.5971	0.0146	0.0197	0.0225
0.2257	0.1975	0.1944	0.7630	0.7946	0.7590	0.0113	0.0079	0.0466
0.4355	0.4453	0.4475	0.5510	0.5312	0.5318	0.0135	0.0235	0.0207

Tabela B.6. Dados experimentais e calculados, em fração molar, do equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário undecano + m-xileno+ [bmim][PF₆] a 25 °C.

Fase rica em líquido iônico								
undecano			m-xileno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0.0402	0.0929	0.0929	0.8150	0.8205	0.8205	0.1448	0.0866	0.0866
0.0421	0.0270	0.0543	0.3860	0.3440	0.2928	0.5719	0.6290	0.6529
0.0631	0.0365	0.0866	0.2050	0.2713	0.2645	0.7319	0.6922	0.6489
0.0339	0.0691	0.0691	0.8310	0.8540	0.8540	0.1351	0.0769	0.0769

Fase rica em alifático								
undecano			m-xileno			[bmim][PF ₆]		
X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}	X _{exp.}	X _{NRTL}	X _{UNIQ.}
0.1456	0.0929	0.0939	0.8260	0.8205	0.8205	0.0284	0.0866	0.0856
0.1942	0.1901	0.1645	0.7760	0.7679	0.7903	0.0298	0.0420	0.0452
0.2326	0.2706	0.2222	0.7440	0.6986	0.7296	0.0234	0.0308	0.0482
0.1044	0.0691	0.0691	0.8770	0.8540	0.8540	0.0186	0.0769	0.0769