

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FRANKLIN DIAS DE CARVALHO

**Medição Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor  
de sistemas contendo Líquido Iônico, Água e Álcool**

Lorena  
2019



FRANKLIN DIAS DE CARVALHO

**Medição Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor  
de sistemas contendo Líquido Iônico, Água e Álcool**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientador: Pedro Felipe Arce Castillo

Versão Corrigida

Lorena

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Carvalho, Franklin Dias de  
Medição Experimental e Modelagem Termodinâmica do  
Equilíbrio Líquido-Vapor de sistemas contendo Líquido  
Iônico, Água e Álcool / Franklin Dias de Carvalho;  
orientador Pedro Felipe Arce Castillo - Versão  
Corrigida. - Lorena, 2019.  
100 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química na Área de  
Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de  
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.  
2019

1. Líquido iônico. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3.  
Modelagem. 4. Consistência termodinâmica. 5. Nrtl. I.  
Título. II. Castillo, Pedro Felipe Arce, orient.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cícero e Selma, pelo apoio, pelo amor a mim prestado e por serem as pessoas incríveis que são.

A minha irmã, Charlene, pelo companheirismo e cumplicidade nos momentos mais felizes de nossa jornada fraterna e por ser a pessoa maravilhosa que é.

Ao estimado professor Pedro Felipe Arce Castillo, por me proporcionar a oportunidade de ser enveredado através do mundo labiríntico, mas recompensador da termodinâmica e por todo seu apoio, compreensão e dedicação a mim prestados ao longo da minha vida acadêmica.

Aos colegas de laboratório, em especial a Edson Massakazu de Souza Igarashi, um irmão químico, que sem sua solidariedade, companheirismo e auxílio desmedidos jamais seria possível alcançar os resultados aqui lançados.

À professora Marivone Nunho Souza, de gentileza transbordante e de grande presteza para com próximo, por ceder sua bancada de laboratório durante todos esses meses de pesquisa.

À professora Eliane Corrêa Pedrozo pelo auxílio na caracterização das amostras das misturas avaliadas nesse trabalho.

Aos professores titulares e substitutos por aceitarem participar da banca avaliadora desta obra.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.



## RESUMO

CARVALHO, F. D. **Medição Experimental e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor de sistemas contendo Líquido Iônico, Água e Álcool**. 2019. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Nos últimos anos, a utilização dos líquidos iônicos (LIs) como agentes de arraste na destilação extrativa de misturas azeotrópicas tem sido investigada e são de grande interesse industrial devido a características singulares desses compostos, como baixa volatilidade, alta compatibilidade com diversos solventes orgânicos e baixo impacto ambiental. Esta obra teve por objetivo principal realizar a medição experimental e a modelagem termodinâmica do comportamento do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário constituído de líquido iônico do tipo imidazólio em soluções de água e álcool, em especial o etanol, por meio de ebuliômetro modificado de Othmer. Obtidos os dados, um teste de consistência termodinâmica foi realizado seguido de uma modelagem termodinâmica fazendo-se uso da abordagem Gamma-Phi ( $\gamma$ - $\phi$ ) fundamentada no modelo de energia livre de Gibbs em excesso; para fase líquida, lançou-se mão do modelo *Non-Random Two-Liquids* (NRTL) e para fase de vapor, foi utilizado o modelo do gás ideal. Para tanto, foram desenvolvidos softwares (apropriadamente validados com dados da literatura) que permitiram otimização de parâmetros relacionados aos modelos NRTL, bem como foram capazes de descrever o comportamento termodinâmico proposto pela modelagem. Os resultados do modelo proposto foram, então, comparados com outros modelos termodinâmicos, sendo dispostos em diagramas binários e ternários para avaliar seu desempenho e sua aplicabilidade em outros estudos e possíveis operações industriais.

Palavras-chave: Líquido iônico. Equilíbrio líquido-vapor. Modelagem. Consistência Termodinâmica. NRTL.





## ABSTRACT

CARVALHO, F. D. **Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Vapor-liquid Equilibrium of systems containing Ionic Liquids, Water and Alcohol.** 2019. 100 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

In the last years, the use of ionic liquids (LIs) as entrainers in extractive distillation of azeotropic mixtures has been investigated and are of great industrial interest due to their unique characteristics such as low volatility, high compatibility with many organic solvents and low environmental impact. The main objective of this work is to perform experimental measurement and thermodynamic modeling of the vapor-liquid equilibrium behavior of ternary system consisting of imidazolium ionic liquid in water and alcohol solutions, especially ethanol, through a modified Othmer ebulliometer. When data have been obtained, a thermodynamic consistency test was performed followed by a thermodynamic modeling using the Gamma-Phi ( $\gamma$ - $\phi$ ) approach based on the excess Gibbs free energy model; for the liquid phase, the Non-Random Two-Liquids (NRTL) model was used and for the vapor phase, the ideal gas model was used. To this end, computer programs, properly validated with literature data, were developed and allowed optimization of parameters related to the NRTL, as well as were able to describe the thermodynamic behavior proposed by the modeling. The results of the proposed model were then compared with other thermodynamic models, being arranged in binary and ternary diagrams to evaluate their performance and their applicability in other studies and possible industrial operations.

Keywords: Ionic liquid. Vapor-liquid equilibrium. Modeling. Thermodynamic consistency. NRTL.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1- Esquema simplificado da produção de etanol de primeira geração. ....  | 23 |
| Figura 2- Esquema simplificado da produção de etanol de segunda geração. ....   | 24 |
| Figura 3- Estrutura química do LI ([HMIM][BF <sub>4</sub> ]) usado nesse trabalho.....  | 26 |
| Figura 4- Detalhamento do ebuliômetro de Othmer modificado.....   | 44 |
| Figura 5- Fluxograma do método utilizado na curva de calibração. ....   | 47 |
| Figura 6- Ilustração do aparato experimental do laboratório de termodinâmica.....   | 48 |
| Figura 7- Fluxograma da programação utilizada na curva de calibração. ....  | 53 |
| Figura 8- Fluxograma do método utilizado na estimativa de parâmetros no modelo NRTL.<br>.....   | 55 |
| Figura 9- Fluxograma do método bolha-T na abordagem Gamma-Phi.....  | 56 |
| Figura 10- Pontos das frações molares utilizadas na curva de calibração do sistema acetona<br>(1) + metanol (2) + água (3) a 25°C.....              | 59 |
| Figura 11- Curva de superfície do índice de refração vs frações molares ( $x_1, x_2$ ) do sistema<br>acetona + metanol + água. ....                 | 62 |
| Figura 12- Curva de superfície da densidade vs frações molares ( $x_1, x_2$ ) do sistema acetona<br>+ metanol + água. ....                          | 63 |
| Figura 13- Isolinhas do índice de refração do sistema acetona + metanol + água. ....  | 64 |
| Figura 14- Isolinhas da densidade do sistema acetona + metanol + água. ....   | 64 |
| Figura 15- Diagrama do sistema ternário acetona + metanol + água (GRISWOLD;<br>BUFORD, 1949).....   | 68 |
| Figura 16- Diagrama do sistema ternário acetona + metanol + água (IGLESIAS <i>et al.</i> ,<br>1999).....  | 69 |
| Figura 17- Diagrama do sistema ternário hexano + benzeno + 1-butanol<br>(GOVINDASWAMY; ANDIAPPAN; LAKSHMANAN, 1976).....                            | 70 |
| Figura 18- Modelagem termodinâmica dos pontos experimentais do sistema acetona +<br>metanol + água.....   | 72 |
| Figura 19- Pontos utilizados na curva de calibração do sistema água + etanol +<br>[HMIM][BF <sub>4</sub> ] em termos de fração mássica a 40°C. .... | 73 |
| Figura 20- Curva de superfície do índice de refração vs fração mássica ( $w_1, w_2$ ) do sistema<br>água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ]. ....  | 76 |
| Figura 21- Curva de superfície da densidade vs fração mássica ( $w_1, w_2$ ) do sistema água +<br>etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ].....            | 76 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 22- Isolinhas do índice de refração do sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ].                  | 77 |
| Figura 23- Isolinhas da densidade do sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ].                           | 77 |
| Figura 24-Curva do índice de refração em função da fração molar da água da mistura de água e etanol.             | 78 |
| Figura 25-Curva da densidade em função da fração molar da água da mistura de água e etanol.                      | 80 |
| Figura 26- Modelagem termodinâmica dos pontos experimentais do sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ]. | 85 |
| Figura 27- Fluxograma do método de algoritmo genético.   | 96 |
| Figura 28- Análise de espectrometria RMN de hidrogênio da fase líquida.  | 98 |
| Figura 29- Análise de espectrometria RMN de hidrogênio da fase de vapor.   | 99 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1- Reagentes utilizados na primeira parte da pesquisa. ....   | 41 |
| Tabela 2- Reagentes utilizados na segunda parte da pesquisa. ....  | 42 |
| Tabela 3- Programas computacionais desenvolvidos neste trabalho. ....  | 52 |
| Tabela 4- Desvios absolutos médios globais para cada uma das ordens usadas para<br>comparação das equações de superfície. ....   | 60 |
| Tabela 5- Coeficientes das equações das curvas de calibração e respectivos intervalos de<br>confiança para o sistema acetona + metanol + água. ....                                | 61 |
| Tabela 6- Análise estatística das regressões da curva de calibração do sistema acetona +<br>metanol + água. ....   | 62 |
| Tabela 7- Dados do índice de refração e densidade a 25°C dos pontos do ELV. ....   | 65 |
| Tabela 8- Dados experimentais do sistema acetona (1) + metanol (2) + água (3) (P=<br>101,325 kPa). ....  | 65 |
| Tabela 9- Desvio médio ( $D_m$ ) e desvio máximo ( $D_{max}$ ) no teste de consistência L-W do<br>sistema isobutanol + acetato de butila + dimetil-sulfóxido (P=101,325 kPa). .... | 66 |
| Tabela 10- Resultado do teste de consistência L-W do sistema ternário acetona + metanol +<br>água (P=101,325 kPa). ....  | 66 |
| Tabela 11- Desvios médios da temperatura (T, °C) e composições molares ( $y_1$ e $y_2$ ) do<br>sistema acetona + metanol + água (P=101,325 kPa). ....                              | 68 |
| Tabela 12- Desvios médios da temperatura e composições molares ( $y_1$ e $y_2$ ) do sistema<br>hexano + benzeno + 1-butanol. ....  | 69 |
| Tabela 13- Parâmetros do modelo NRTL para o sistema acetona (1) + metanol (2) + água<br>(3). ....  | 71 |
| Tabela 14- Temperatura (K) e frações molares da fase de vapor do sistema ternário acetona<br>+ metanol + água calculados pelo modelo NRTL. ....                                    | 71 |
| Tabela 15- Análise estatística das regressões. ....  | 74 |
| Tabela 16- Coeficientes das equações das curvas de calibração e respectivos intervalos de<br>confiança para o sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ]. ....               | 75 |
| Tabela 17- Coeficientes e intervalos de confiança da regressão da densidade e fração molar<br>de água na fase de vapor. ....   | 79 |
| Tabela 18- Análise estatística das regressões das equações de superfície da curva de<br>calibração do sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ]. ....                       | 79 |

|   |    |
|---|----|
| Tabela 19- Dados do índice de refração e densidade a 40 °C dos pontos do ELV do sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ].   | 81 |
| Tabela 20- Dados experimentais do sistema água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF <sub>4</sub> ] (3) (P=101,325 kPa).   | 82 |
| Tabela 21- Resultado do teste de consistência L-W do sistema ternário sistema água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF <sub>4</sub> ] (3) (P=101,325 kPa).                                 | 82 |
| Tabela 22- Dados experimentais do sistema água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF <sub>4</sub> ] (3) após teste de consistência (P=101,325 kPa).  | 83 |
| Tabela 23- Parâmetros do modelo NRTL para o sistema água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF <sub>4</sub> ] (3) (P=101,325 kPa).   | 83 |
| Tabela 24- Temperatura (K) e frações molares da fase de vapor do sistema ternário água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF <sub>4</sub> ] (3) calculados pelo modelo NRTL (P=101,325 kPa). | 84 |
| Tabela 25- Constantes críticas utilizadas neste trabalho.   | 97 |
| Tabela 26- Constantes de Antoine utilizadas neste trabalho.   | 97 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|  |  |
|--|--|
| [C <sub>6</sub> MIm][BF <sub>4</sub> ] | 1-hexil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato |
| [HMIM][BF <sub>4</sub> ]               | 1-hexil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato |
| CLAE                                   | cromatografia líquida de alta eficiência     |
| ELV                                    | equilíbrio líquido vapor                     |
| FO                                     | função objetivo                              |
| LI                                     | líquido iônico                               |
| LIs                                    | líquidos iônicos                             |
| NRTL                                   | Non-Random-Two-Liquids                       |
| EDE                                    | equação de estado                            |





## LISTA DE SÍMBOLOS

|                 |  |
|-----------------|--|
| a               | atividade  |
| A1, B1, C1      | constantes da equação de Antoine                       |
| B               | parâmetro do modelo NRTL                               |
| C               | número de componentes                                  |
| D               | desvio do método L-W                                   |
| f(0), f(1)      | termos da correlação de Lee-Kesler                     |
| f               | fugacidade   |
| F               | graus de liberdade                                     |
| g               | energia livre de Gibbs                                 |
| G               | parâmetro do modelo NRTL                               |
| IR              | índice de refração                                     |
| M               | propriedade termodinâmica genérica                     |
| n               | número de mols   |
| N               | número de pontos experimentais                         |
| $n_i$           | número de mols para o componente i                     |
| P               | pressão; número de fases do grau de liberdade de Gibbs |
| POY             | fator de correção de Poynting                          |
| R               | constante universal dos gases                          |
| T               | temperatura  |
| $T_c$           | temperatura crítica                                    |
| $T_r$           | temperatura reduzida                                   |
| V               | volume   |
| v               | volume molar   |
| w               | fração mássica   |
| $w_A, w_B, w_C$ | pesos da função objetivo                               |
| x               | fração molar da espécie na fase líquida                |
| y               | fração molar da espécie na fase de vapor               |
| Z               | fator de compressibilidade                             |

#### Subscritos:

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| $\infty$ | infinito              |
| a        | ambiente              |
| c        | crítico               |
| cal      | calculado             |
| eb       | ebulição              |
| exp      | experimental          |
| i, j     | espécies moleculares  |
| id       | ideal                 |
| k        | componente em análise |
| vp       | vaporização           |

#### Sobrescritos:

|                         |                                  |
|-------------------------|----------------------------------|
| $\wedge$                | na mistura                       |
| 0                       | estado padrão ou de referência   |
| E                       | excesso                          |
| IG                      | gás ideal                        |
| L                       | fase líquida                     |
| n                       | estado físico na enésima posição |
| R                       | propriedade residual             |
| sat                     | saturação                        |
| s                       | saturação                        |
| V                       | fase de vapor                    |
| vp                      | vapor                            |
| $\alpha, \beta, \gamma$ | estados físicos                  |

#### Símbolos gregos:

|           |  |
|-----------|--|
| $\alpha$  | parâmetro de não-aleatoriedade.              |
| $\gamma$  | coeficiente de atividade                     |
| $\mu$     | potencial químico                            |
| $\rho$    | densidade                                    |
| $\tau$    | parâmetro de interação binária (modelo NRTL) |
| $\varphi$ | coeficiente de fugacidade                    |

$\omega$

fator acêntrico



## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>21</b> |
| 1.1 Objetivos.....  | 26        |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>  | <b>28</b> |
| 2.1 Termodinâmica do equilíbrio de fases .....  | 28        |
| 2.2 Gases ideais e gases reais .....  | 28        |
| 2.3 Critérios para o equilíbrio termodinâmico .....   | 30        |
| 2.4 Regra de fases .....  | 33        |
| 2.5 Atividade e coeficiente de atividade .....  | 34        |
| 2.6 Modelo Non-Random Two Liquids (NRTL).....   | 35        |
| 2.7 Princípios de modelagem: abordagens, métodos de cálculo e estimativas .....                       | 36        |
| 2.7.1 Abordagens.....   | 36        |
| 2.7.2 Método de cálculo .....   | 38        |
| 2.7.3 Estimativa da pressão de vapor .....  | 39        |
| 2.7.4 Estimativa de temperatura de ebulição de sistemas multicomponente .....                         | 40        |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>  | <b>41</b> |
| 3.1 Reagentes .....   | 41        |
| 3.2 Equipamentos de laboratório.....  | 42        |
| 3.3 Técnica experimental .....  | 45        |
| 3.3.1 Curva de calibração .....   | 45        |
| 3.3.2 Aquisição de dados experimentais .....  | 48        |
| 3.4 Consistência termodinâmica .....  | 49        |
| 3.5 Modelagem computacional: desenvolvimento de programas .....                                       | 51        |
| 3.5.1 Programa Genesis-IRD: programa para curva de calibração .....                                   | 51        |
| 3.5.2 Método computacional para otimização dos parâmetros NRTL .....                                  | 54        |
| 3.5.3 Desenvolvimento do cálculo bolha-T para NRTL.....   | 56        |
| 3.5.4 Programação CTLW .....  | 57        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | <b>58</b> |
| 4.1 Dados da pesquisa- primeira parte: validação do aparato experimental para sistemas ternários..... | 58        |
| 4.1.1 Curva de calibração do sistema acetona + metanol + água .....                                   | 58        |
| 4.1.2 Equilíbrio líquido-vapor e consistência termodinâmica do sistema acetona + metanol + água.....  | 65        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.1.3 Validação dos programas computacionais para o modelo NRTL.....  | 67         |
| 4.1.4 Modelagem termodinâmica do sistema acetona + metanol + água .....   | 70         |
| 4.2 Dados de pesquisa- segunda parte: água + metanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ].....                                  | 72         |
| 4.2.1 Curva de calibração do sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ] .....                                   | 72         |
| 4.2.2 Equilíbrio líquido-vapor e consistência termodinâmica do sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ] ..... | 80         |
| 4.2.3 Modelagem termodinâmica do sistema água + etanol + [HMIM][BF <sub>4</sub> ].....                                | 82         |
| <b>5 CONCLUSÃO .....</b>  | <b>86</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>88</b>  |
| <b>APÊNDICE A- Expansão do modelo NRTL para sistemas binários e ternários.....</b>                                    | <b>93</b>  |
| <b>APÊNDICE B- Algoritmo genético .....</b>   | <b>95</b>  |
| <b>APÊNDICE C- Propriedades físicas e constantes das substâncias puras avaliadas....</b>                              | <b>97</b>  |
| <b>APÊNDICE D- Resultados da análise de espectrometria RMN das fases líquidas e de vapor.....</b>                     | <b>98</b>  |
| <b>APÊNDICE E- Trabalhos científicos e artigos desenvolvidos até o momento .....</b>                                  | <b>100</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A quantidade de artigos dedicados a estudos sobre líquidos iônicos vem aumentando grandemente desde meados da década de noventa do século passado. Suas características físico-químicas singulares os promoveram a compostos atrativos capazes de reconduzir operações de grande impacto ambiental a rotas alternativas menos agressivas ao meio ambiente. Considerados como solventes verdes, os líquidos iônicos têm substituído solventes orgânicos convencionais aos quais são creditados diversos efeitos nocivos ao meio ambiente, como a névoa fotoquímica, a diminuição da camada de ozônio e alterações climáticas do planeta (ZHANG *et al.*, 2009).

Atualmente, os líquidos iônicos têm sido usados na destilação extrativa (LEI *et al.*, 2014), extração (VENTURA *et al.*, 2017), biocatálise, catálise (LEVILLAIN *et al.*, 2003) e eletroquímica (SOUZA *et al.*, 2003), tanto em nível de laboratório quanto industrial, mostrando-se compostos promissores para diversas outras aplicações.

Devido a essas novas perspectivas, é de interesse industrial e científico se aprofundar nos conceitos relativos aos líquidos iônicos em diversos ramos da ciência aplicada, abrangendo desde reações químicas até processos de separação de misturas. Dessa forma, é necessário não somente reunir informações sobre as substâncias puras envolvidas nos estudos relacionados, mas também avaliar as propriedades físicas da interação decorrente da mistura de líquidos iônicos com outros compostos. Portanto, é fundamental conhecer não só propriedades físico-químicas de líquidos iônicos, como densidade, pressão de vapor, viscosidade, capacidade calorífica, mas também avaliar seu comportamento com outros compostos, tal que seja possível obter dados sobre equilíbrio de fases, propriedades volumétricas, propriedades eletroquímicas ou propriedades de transporte de massa. (ZHANG *et al.*, 2016).

Além disso, diante de condições de operações industriais cada vez mais restritas a rotas de sustentabilidade, é necessário levar em consideração a aplicação industrial de líquidos iônicos em termos de toxicidade e seu impacto no meio ambiente, e, ao compará-los com seus equivalentes solventes orgânicos, eles se mostram superiores nesse quesito. (ROGERS; SEDDON, 2003).

Um dos ramos de aplicação dos líquidos iônicos está atrelado a propriedades termodinâmicas do equilíbrio de fases. A destilação extrativa é frequentemente usada para separação de misturas azeotrópicas ou de misturas com componentes que tenham pontos de ebulição próximos no qual a adição de um solvente (solvente de arraste) com alto ponto de

ebulição pode ser usado para intensificar a volatilidade relativa dos compostos a serem separados (LEI *et al.*, 2014).

Particularmente para a destilação de soluções de água e álcoois (água e etanol, por exemplo), a aplicação dos líquidos iônicos na quebra do ponto de azeótropo é útil tanto por suas propriedades físicas, já que eles apresentam alto ponto de ebulição, quanto pelo impacto ambiental desprezível, especialmente se o processo de separação envolver bio-álcoois.

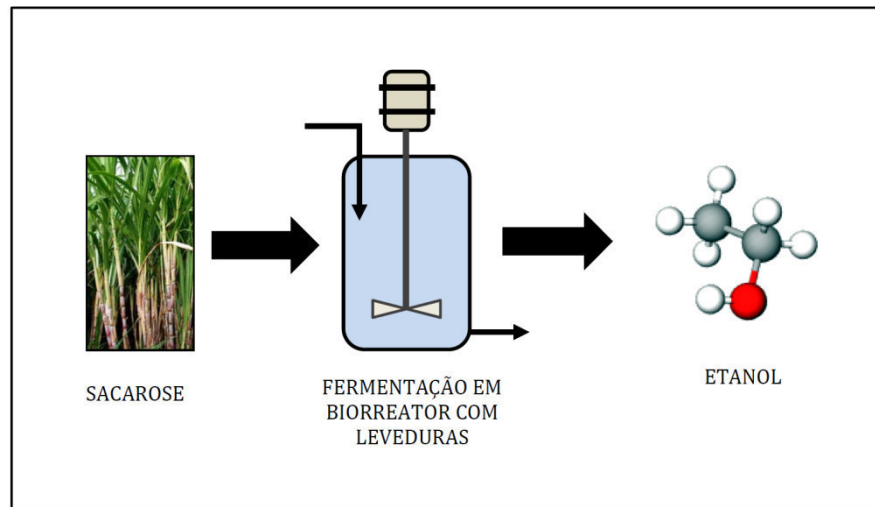
Em termos de sustentabilidade, os bio-álcoois ganham ainda mais destaque quando usados em processos extrativos nos quais haja a participação de solventes verdes, como é o caso dos líquidos iônicos, apresentando-se como combustíveis de baixo impacto ambiental, já que são obtidos de fontes renováveis de energia.

Os bio-álcoois (biometanol, bioetanol, biopropanol e biobutanol) podem ser usados como combustíveis em vários motores, como motores de combustão interna e motores Stirling. Os bio-álcoois são produzidos pela ação de microrganismos e enzimas por meio da fermentação da sacarose (processo mais fácil e viável economicamente) ou a partir da celulose, cuja rota é mais complexa, envolvendo etapas de pré-tratamento antes do processo fermentativo. Dessa forma, bio-álcoois podem ser classificados em duas formas: bio-álcoois de 1<sup>a</sup> geração e bio-álcoois de 2<sup>a</sup> geração.

Os bio-álcoois de primeira geração ou convencionais são bio-álcoois produzidos a partir de substâncias obtidas de safras de vegetais e seus derivados, como, por exemplo, açúcar, amido e óleo vegetal, sendo que alguns deles podem ser usados para consumo humano na forma de alimento, como a cana de açúcar, beterraba, batata, entre outros. Devido a isso, a produção de combustível a partir dessas safras cria competição em relação à produção global de alimentos. O esquema da produção do etanol de primeira geração é ilustrado pela Figura 1.



Figura 1- Esquema simplificado da produção de etanol de primeira geração.

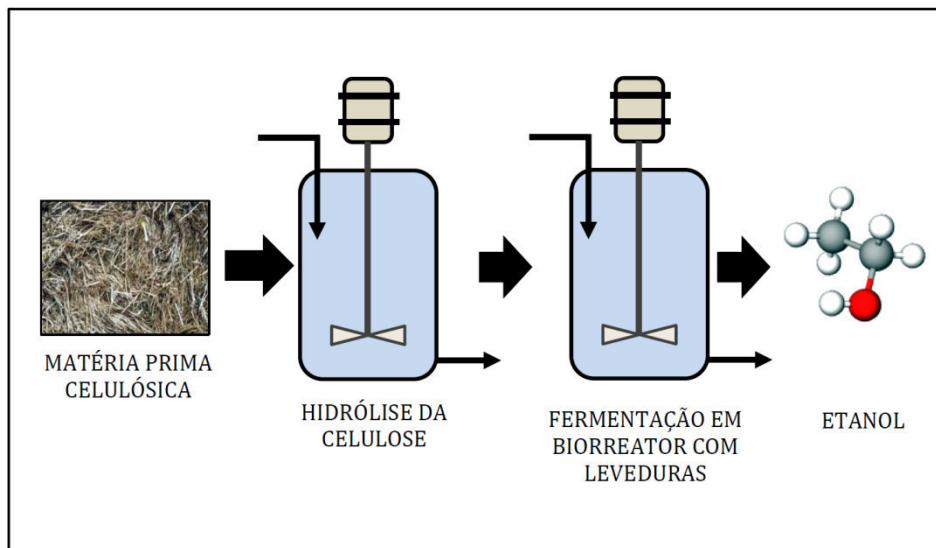


Fonte: Autoria própria.

Os bio-álcoois de segunda geração são bio-álcoois produzidos a partir de partes de plantas não comestíveis, como, por exemplo, caules e galhos de madeira ou de safras de frutos que não podem ser usados para consumo humano. Ao contrário dos biocombustíveis de primeira geração, eles não competem diretamente pelos fluxos globais de produtos alimentícios, pois eles usam matérias-primas que não são úteis para outros processos (WALDRON, 2010). Em relação ao etanol celulósico, além de usar partes de árvores, outros compostos vegetais, como a palha e o bagaço de cana, também podem ser usados e convertidos em etanol por meio de leveduras no processo fermentativo (BASILE; DALENA, 2015). O esquema da produção do etanol de segunda geração é ilustrado pela Figura 2.

O bioetanol é o biocombustível líquido mais utilizado no mundo. É um álcool fermentado a partir de açúcares, de amidos ou de biomassa celulósica. A maior parte da produção comercial de etanol é proveniente da cana-de-açúcar ou do milho, já que os amidos e a biomassa celulósica geralmente necessitam de um pré-tratamento dispendioso. Além de ser usado como fonte de energia renovável, o bioetanol pode ser usado para fabricação de cosméticos, produtos farmacêuticos, bem como para a produção de bebidas alcoólicas.

Figura 2- Esquema simplificado da produção de etanol de segunda geração.



Fonte: Autoria própria.

Assim, a recuperação “in situ” do bio-álcool do caldo de fermentação ganhou considerável atenção. Diversas técnicas, tais como destilação, absorção, adsorção, extração líquido-líquido, pervaporação e extração com solvente em membrana foram investigadas para remover o bio-álcool de caldos de fermentação. Geralmente a solução aquosa do bio-álcool forma uma mistura azeotrópica, como acontece com o etanol e o propanol. Para separar o bio-álcool da água, a destilação azeotrópica ou a extração líquido-líquido mostram vantagens sobre os demais processos (HA; MAI; KOO, 2010). A destilação azeotrópica utiliza, geralmente, um agente de extração ou solvente orgânico, com alta seletividade em relação ao bio-álcool e baixa seletividade com relação à água. Nesse contexto, os líquidos iônicos como agentes de extração oferecem vantagens em relação aos solventes orgânicos.

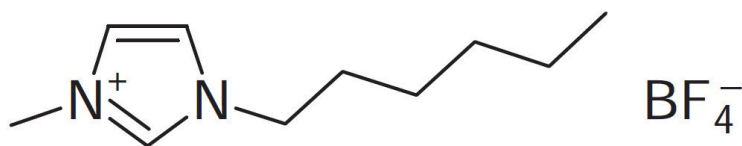
Como já supracitado, os LIs são os chamados “solventes verdes”, por causarem mínimo impacto ao meio ambiente em comparação aos tradicionais solventes orgânicos. Nos últimos anos, a utilização dos LIs como agentes de arraste na destilação extrativa de misturas azeotrópicas chamaram consideravelmente a atenção para sua aplicação em processos industriais de separação de misturas. Comparados aos arrastadores convencionais, os LIs possuem algumas características especiais e adequadas na destilação, tais como a não-volatilidade, pressão de vapor desprezível, não-flamabilidade, amplo intervalo de temperatura como líquidos, e alta compatibilidade a diversos solventes orgânicos. Usualmente, a adição do LI em uma mistura azeotrópica provoca mudanças no

comportamento termodinâmico das substâncias constituintes, alterando a não-idealidade devido às interações entre o LI e cada componente. Isso provoca uma variação da volatilidade relativa dos componentes e, com isso, é possível vencer o ponto de azeótropo, permitindo-se, assim, separá-los da em composições diferentes em cada fase.

Apresentando-se como sais líquidos à temperatura ambiente, os líquidos iônicos detêm características que abrem novos horizontes no desenvolvimento de processos aprimorados para realizar a separação de compostos em fluxos de alimentação multicomponentes ou “feedstocks”. A utilização de LIs pode facilitar melhorias no desempenho de tecnologias de ponta e também pode representar a base para o desenvolvimento de novas estratégias tecnológicas que conduzam às separações de interesse. O uso potencial de LIs nos processos de separação não é exclusivo de uma determinada unidade de operação; na realidade, vários processos podem se beneficiar dos LIs, tanto em termos industriais como analíticos (DE LOS RIOS e FERNÁNDEZ, 2014; KUZMINA; HALLETT, 2016).

Para realizar uma separação direcionada, a operação da unidade selecionada envolve a utilização de energia e de substâncias ou materiais auxiliares. É nesse contexto que o surgimento dos LIs no final da década de noventa aumentou as possibilidades para melhoria do atual estado da arte dos processos de separação. Após anos de pesquisa, aprecia-se uma ampla perspectiva dos progressos realizados nos processos de separação com a participação de LIs e uma estimativa das perspectivas em um futuro próximo sobre esse assunto é muito promissora (RODRIGUEZ, 2016). Diante dessa perspectiva, diversos estudos têm sido feitos para a extração de álcoois a partir de soluções aquosas utilizando LIs (DE LOS RIOS; FERNANDEZ, 2014; KUZMINA; HALLETT, 2016; RODRIGUEZ, 2016).

Nesta obra, é considerada a viabilidade de usar um LI do tipo imidazólio para extração do álcool de soluções aquosas: 1-hexil-3-metil-imidazólio tetrafluoroborato, [HMIM][BF<sub>4</sub>] ou [C<sub>6</sub>MIm][BF<sub>4</sub>]. A Figura 3 apresenta a estrutura química do LI utilizado.

Figura 3- Estrutura química do LI ([HMIM][BF<sub>4</sub>]) usado nesse trabalho.

Fonte: (ZHANG *et al.*, 2009)

## 1.1 Objetivos.

O objetivo principal desta obra de pesquisa é realizar a análise experimental e a modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários com o uso de LI em soluções aquosas contendo etanol.

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

a) Fazer a montagem do equipamento e a sua validação, realizando os ensaios experimentais e curvas de calibração (índice de refração e densidade versus composição), a temperatura constante e pressão de 101,325 kPa, do equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários contendo componentes simples: acetona, metanol e água;

b) Realizar experimentalmente a curva de calibração (índice de refração e densidade versus composição) e os ensaios experimentais do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas ternários: água + etanol + LI;

c) Avaliar os dados experimentais obtidos por meio de consistência termodinâmica pelo método proposto por Wisniak (1993);

d) Comparar os dados experimentais, considerados termodinamicamente consistentes, com os dados obtidos através da modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários utilizando a abordagem gamma-phi ( $\gamma$ - $\phi$ ) e obter parâmetros de interação binária do modelo NRTL. Os coeficientes de atividade dos componentes ( $\gamma_i$ ), da fase líquida, serão obtidos por meio do modelo de energia livre de Gibbs em excesso: Non-Random Two-Liquids ou NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968);

e) Traçar os diagramas de fases do equilíbrio líquido-vapor para os sistemas ternários a pressão constante apresentando os pontos de bolha e orvalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Termodinâmica do equilíbrio de fases

Gases são fluidos que possuem volume e forma variáveis. Gases se distinguem dos líquidos por apresentarem suas moléculas mais afastadas uma das outras, movendo-se em trajetórias muito pouco perturbadas pelas forças intermoleculares (ATKINS; PAULA, 2008).

Um gás pode apresentar vários estados físicos que dependerão de variáveis como temperatura, pressão, volume e quantidade de matéria. Contudo, para determinar o estado físico de um gás, é suficiente conhecer apenas três dessas variáveis, pois, obrigatoriamente, a quarta variável estaria definida.

Por meio das propriedades físicas do gás, como temperatura e pressão, é possível, portanto, estimar outras propriedades físicas relacionadas, como entalpia, energia interna e entropia por meio de modelos termodinâmicos propostos ao longo dos anos, os quais servem de base para o estudo do equilíbrio de fases.

### 2.2 Gases ideais e gases reais

Um gás ideal ou gás ideal é um fluido cujo volume ocupado pelas moléculas pode ser desprezado, em cujas colisões intermoleculares não há perda de energia e onde forças atrativas e forças repulsivas entre suas moléculas podem ser desprezadas (BEGGS, 1984).

As leis dos gases, propostas fundamentais para o entendimento do comportamento do termodinâmico no estado gasoso, serviram de base para o desenvolvimento das primeiras equações de estado. Por meio da lei de Boyle, que define pressão e volume como inversamente proporcionais a temperatura constante, juntamente com a lei de Charles, que expressa o volume e temperatura como diretamente proporcionais a pressão constante, e a lei de Gay-Lussac que demonstra serem diretamente proporcionais a temperatura e pressão a volume constante (CARVALHO, 2017), aliada ao princípio de Avogadro, foi possível deduzir a equação do gás ideal ou equação de Clapeyron, em referência ao cientista francês Benoit Paul Émile Clapeyron (1799-1864):

$$PV = nRT \quad (1)$$

Onde  $P$  é a pressão do gás,  $V$  o volume por ele ocupado,  $n$  a quantidade de matéria,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura.

Em termos de volume molar do gás ideal,  $v_{id}$ , é possível reescrever a equação do gás ideal como:

$$Pv_{id} = RT \quad (2)$$

O modelo de gás ideal descreve o comportamento de grande parte dos gases em pressões e temperaturas próximas da atmosférica (IKOKU, 1992). Contudo, o comportamento dos gases reais pode ser errático e desviar-se do comportamento ideal, seja por alterações do estado do gás para situações mais exigentes, como altas pressões, ou por interações intermoleculares, como é o caso de substâncias polares.

Os gases reais desviam da idealidade devido a interações moleculares. Forças repulsivas atuam na expansão e forças atrativas contribuem para compressão (ATKINS; PAULA, 2008).

A baixas pressões, quando o gás ocupa um grande volume, as moléculas estão afastadas e as forças intermoleculares podem ser desprezadas o que faz o gás se comportar como gás ideal (SMITH *et al.*, 2018).

A pressões moderadas, o gás tende a se comprimir mais do que a lei de gases ideais prevê, principalmente para temperaturas próximas a temperatura crítica. A altas pressões, o gás tende a se comprimir menos do que a lei de gases ideais sugere. (IKOKU, 1992).

Como a equação dos gases ideais foram formuladas por meio de hipóteses, elas não são corretas para gases a pressões e temperaturas que desviam do comportamento ideal ou de condições padrões e, para tanto, correções devem ser feitas (BEGGS, 1984). Uma forma de corrigir essa distorção é a aplicação do fator de compressibilidade,  $Z$ , o qual pode ser expresso pela razão entre o volume molar do gás de estudo (gás real) e o volume molar do gás ideal.

$$Z = \frac{v}{v_{id}} \quad (3)$$

Assim a equação (1) pode ser reescrita como:

$$Pv = RTZ \quad (4)$$

Em que  $v$  é o volume molar para o gás real.

Para os gases ideais, o fator de compressibilidade assume valor unitário ( $Z=1$ ) e é independente da temperatura ou da pressão. Para gases que desviam da idealidade, o fator de compressibilidade assume valores diferentes da unidade; a pressões elevadas, os gases possuem  $Z>1$  e a pressões intermediárias, a maioria dos gases apresenta  $Z<1$ , (ATKINS; PAULA, 2008).

### 2.3 Critérios para o equilíbrio termodinâmico

Quando duas ou mais fases são colocadas em contato, elas tendem a transferir um ou vários de seus constituintes entre si até que a composição de cada um fique constante. Nesse momento pode se dizer que o equilíbrio foi atingido. Termodinamicamente, o equilíbrio de fases acontece quando os potenciais químicos de cada componente entre as fases possuem mesmo valor, já que a variação da energia livre de Gibbs é igual a zero. Nessa condição, as propriedades do material não variam com o tempo. Além disso, pode-se dizer também que todas as fases apresentam a mesma fugacidade para um mesmo componente (BRIGNOLE; PEREDA, 2013; GMEHLING *et al.*, 2012; MICHELSEN; MOLLERUP, 2007).

Alguns conjuntos de líquidos puros, quando misturados em proporções adequadas e submetidos a temperaturas e pressões específicas, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases: líquida e vapor com diferentes composições. Se estas fases estão em equilíbrio, então é possível determinar o equilíbrio líquido-vapor (ELV). A descrição termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor está baseada na uniformidade de pressões, temperaturas e potenciais químicos para cada componente entre ambas as fases em equilíbrio (ELLIOT; LIRA, 2012; WALAS, 1985).

Diversos critérios de equilíbrio termodinâmico, aliados a critérios de estabilidade, podem ser adotados, sendo o critério baseado na energia livre de Gibbs o mais utilizado. Uma condição necessária e suficiente para garantir o estado de equilíbrio e de estabilidade



de um sistema isolado é quando se atinge o valor mínimo da energia livre de Gibbs (CASTILLO, 2002).

Como já mencionado, o estado de equilíbrio entre duas fases pode ser determinado por meio da igualdade das pressões (equilíbrio mecânico), da temperatura (equilíbrio térmico), e dos potenciais químicos (equilíbrio químico) de um determinado composto “i” entre as n fases que podem ser formadas (MICHELSEN;MOLLERUP, 2007). Portanto, num sistema fechado e heterogêneo constituído por i componentes, estará em equilíbrio se forem obedecidas as relações (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVÊDO, 1986):

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \dots = T^n \quad (5)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} = \dots = P^n \quad (6)$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\gamma} = \dots = \mu_i^n \quad (7)$$

Calcular o equilíbrio químico por meio do potencial químico não é viável. Dessa forma, utiliza-se um conceito alternativo relacionado ao potencial químico, que é a fugacidade. Para Pedersen e Christensen (2007), trabalhar com a fugacidade é mais exequível do que com o potencial químico, os quais podem ser relacionados pela equação (8):

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (8)$$

Em que o sobrescrito “0” indica um estado padrão ou de referência e  $f_i$  a fugacidade do componente i.

Tem-se, portanto, que a fugacidade  $f$  de um composto “i” no equilíbrio de fases é:

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = f_i^{\gamma} = \dots = f_i^{\pi} \quad (9)$$

Onde  $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \pi$  representam as fases do sistema. Para o equilíbrio líquido-vapor, convém trabalhar com coeficiente de fugacidade, o qual pode se relacionar com a fugacidade por meio da equação (10):

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P} \quad (10)$$

Para substâncias puras, por exemplo, admitindo a situação de equilíbrio, é possível escrever:

$$f^L(T, P) = f^V(T, P) \quad (11)$$

Como o potencial químico relaciona-se com a energia livre de Gibbs, é possível escrever a seguinte relação para fugacidade:

$$f = P \cdot \exp\left(\frac{G(T, P) - G^{IG}(T, P)}{RT}\right) = P \cdot \exp\left(\frac{G^R}{RT}\right) \quad (12)$$

A partir do conceito de energia livre de Gibbs residual e a equação (10), é possível encontrar relação do coeficiente de fugacidade com as propriedades termodinâmicas usadas nas equações de estado, tais como temperatura, pressão, volume e fator de compressibilidade (FERNANDES; PIZZO; MORAES, 2006).

$$\ln\varphi^V = \frac{\ln f^V}{P} = (Z^V - 1) - \ln Z^V + \frac{1}{R \cdot T} \left( \int_{v=\infty}^{v=\frac{Z^V RT}{P}} \left( R \cdot \frac{T}{v} - P \right) dv \right) \quad (13)$$

$$\ln\varphi^L = \frac{\ln f^L}{P} = (Z^L - 1) - \ln Z^L + \frac{1}{R \cdot T} \left( \int_{v=\infty}^{v=\frac{Z^L RT}{P}} \left( R \cdot \frac{T}{v} - P \right) dv \right) \quad (14)$$

Para o caso de misturas em equilíbrio-líquido vapor, para a fugacidade é possível escrever:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (15)$$

Em que o sinal “^” expressa a propriedade termodinâmica do componente quando envolvida na mistura. Nesse caso, o coeficiente de fugacidade pode ser expresso genericamente conforme equação (16), a qual pode ser expandida com uso de qualquer equação de estado, tanto para fase líquida quanto gasosa (FERNANDES; PIZZO; MORAES, 2006).

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{R \cdot T} \left( \int_{v=\infty}^v R \cdot \frac{T}{v} - n \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \right) dv - \ln Z \quad (16)$$

## 2.4 Regra de fases

A regra de fases de Gibbs auxilia a estimar a quantidade de variáveis intensivas que se deve conhecer para solucionar matematicamente modelos termodinâmicos que podem expressar um estado de equilíbrio. Sinteticamente, a regra de fases de Gibbs pode ser escrita como:

$$F = C - P + 2 \quad (17)$$

Em que F é o grau de liberdade ou o número de variáveis independentes (variáveis intensivas), C é o número de componentes na mistura e P é o número de fases. Para um sistema binário em equilíbrio líquido-vapor (C=2, P=2), o número de graus de liberdade é dois enquanto que para um sistema ternário em equilíbrio líquido vapor (C=3 e P=2) o número de variáveis intensivas necessárias será três. Geralmente, as variáveis intensivas usadas para encontrar a solução matemática do estado termodinâmico são a temperatura e as composições da fase líquida (KHAN, 2015), sendo possível, contudo, serem permutadas pela a pressão e composições da fase gasosa de acordo com a situação e de disposição dos dados a serem avaliados.

Portanto, para se determinar o estado físico de um sistema é necessário conhecer um número mínimo de propriedades termodinâmicas o qual pode ser determinado pelo grau de liberdade (variância) de um sistema.

## 2.5 Atividade e coeficiente de atividade

Numa mistura ideal, ao se relacionar as fugacidades de um componente  $i$  puro com sua contraparte na mistura, por meio do potencial químico, é possível obter a expressão (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007):

$$\mu_i(T, P, n) - \mu_i(T, P) = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i(T, P, n)}{f_i(T, P)} \right) \quad (18)$$

A razão entre a fugacidade do componente  $i$  na mistura e a fugacidade do componente  $i$  puro é definido como atividade.

$$a_i(T, P, n) = \frac{\hat{f}_i(T, P, n)}{f_i(T, P)} \quad (19)$$

Para soluções ideais, por definição, a atividade do componente  $i$  se iguala a sua fração molar,  $x_i$ , na mistura. Assim:

$$\hat{f}_i(T, P, n) = f_i(T, P) \cdot x_i \quad (20)$$

E portanto:

$$\mu_i^{id}(T, P, n) \equiv \mu_i(T, P) + RT \ln(x_i) \quad (21)$$

A partir dessa definição, adotando-se a convenção simétrica de estado de referência, é possível conceituar o coeficiente de atividade como a razão entre a atividade de um componente  $i$  e sua fração molar correspondente da seguinte forma, (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007):

$$\gamma_i(T, P, n) \equiv \frac{a_i(T, P, n)}{x_i} = \frac{\hat{f}_i(T, P, n)}{x_i \cdot f_i(T, P)} = \frac{\hat{\varphi}_i(T, P, n)}{\varphi_i(T, P)} \quad (22)$$

De forma geral, o coeficiente de atividade se relaciona com a energia livre de Gibbs de excesso por meio da seguinte equação:

$$\ln \gamma_i = \frac{g_i^E(T, P, x_i)}{RT} \quad (23)$$

Assim como a atividade, o coeficiente de atividade é função da pressão, temperatura e quantidade de matéria. Para componentes puros, o coeficiente de atividade assume valor unitário.

## 2.6 Modelo Non-Random Two Liquids (NRTL)

Pela junção da teoria dos dois líquidos (SCOTT, 1956) com a ideia de composição local sugerida por Wilson e expressando a composição local em termos de fração molar em detrimento da fração volumétrica, é possível obter a equação de NRTL (MATO, F.A.; MATO, R.B, 1989), (RENON; PRAUSNITZ, 1968).

O modelo NRTL é utilizado para calcular o coeficiente de atividade de um soluto em um solvente líquido para sistemas onde as partes são completamente ou parcialmente solúveis, ajustando os dados experimentais com exatidão significativa.

A equação geral do modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade dos componentes em uma solução multicomponente é expressa pelas equações de (24) a (26):

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ij} G_{ij} x_j}{\sum_k G_{ki} \cdot x_k} \quad (24)$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = \frac{B_{ij}}{T} \quad (25)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (26)$$

Com  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ .

O coeficiente de atividade para o componente i pode ser representado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ij} G_{ij} x_j}{\sum_k G_{ki} \cdot x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} \cdot x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_r \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_k G_{kj} \cdot x_k} \right) \quad (27)$$

Sendo  $x_i$  a fração molar do componente  $i$ ,  $\tau_{ij}$  e  $\alpha_{ij}$  os parâmetros de interação binária do par  $i$ - $j$ . O coeficiente  $\alpha_{ij}$  é simétrico, ou seja,  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  e está ligado à não-aleatoriedade presente na mistura e se  $\alpha_{ij} = 0$ , a mistura é completamente aleatória. Para sistemas onde a influência da temperatura é mínima, a diferença entre os parâmetros de interação binária calculados pelos diferentes modelos de dependência com a temperatura não é relevante.

O modelo NRTL é vantajoso quando são estudados sistemas que se distanciam da idealidade, especialmente para sistemas parcialmente imiscíveis.

Para sistemas binários e ternários, o modelo NRTL é expandido e apresentado no apêndice A.

## 2.7 Princípios de modelagem: abordagens, métodos de cálculo e estimativas

Para formulação adequada do modelo termodinâmico adotado (NRTL), é necessário escolher a modelagem mais conveniente aos processos computacionais disponíveis, bem como atentar para detalhes que encurtem caminhos de cálculos complexos e que facilitem a convergência de processos iterativos, baseados nos mais diversos métodos numéricos disponíveis. Conceitos importantes para modelagem termodinâmica são discutidos nesse tópico e foram utilizados para obtenção dos resultados desse trabalho.

### 2.7.1 Abordagens

Para um ELV, podem ser realizadas duas abordagens, de acordo com a pressão do sistema ou das propriedades físicas dos componentes: abordagem simétrica ou Phi-Phi ( $\phi$ - $\phi$ ) ou a abordagem assimétrica ou Gamma-Phi ( $\gamma$ - $\phi$ ).

Para a abordagem simétrica, partindo do princípio da isofugacidade no equilíbrio, tem-se:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (28)$$

Considerando a não idealidade das fases líquidas e de vapor a altas pressões, a expressão se desenvolve para:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (29)$$

Consequentemente:

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (30)$$

A equação (30) dá a relação em que se baseia a abordagem Phi-Phi, ideal para misturas a altas pressões. Contudo para misturas polares ou para misturas com componentes de moléculas grandes, essa abordagem pode fornecer resultados imprecisos (CARVALHO, 2017).

Já a abordagem assimétrica tem por intuito compensar a não idealidade de misturas líquidas por meio do conceito de atividade e do coeficiente de atividade. Esta abordagem é ideal para fases líquidas a baixas pressões (CARVALHO, 2017). Partindo da relação de isofugacidade da equação (28), tem-se, para fase gasosa:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (31)$$

Para fase líquida, adotando-se a convenção simétrica de estado de referência:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i^L f_i \quad (32)$$

Em relação à fugacidade do componente puro,  $f_i$ :

$$f_i = P_i^{sat} \varphi_i^{sat} POY_i \quad (33)$$

Em que  $POY_i$  é o fator de correção de Poynting. Este fator tenta compensar os desvios da fase líquida causados pela pressão e pode ser dado pela equação (34) (CARVALHO, 2017):

$$POY_i = \exp\left(\frac{V_i^L \cdot (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (34)$$

Igualando as equações (31) e (32), obtém-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i^L P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^L \cdot (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (35)$$

Ao se admitir que a pressão do sistema seja baixa (próxima à pressão atmosférica), então é possível considerar  $\hat{\phi}_i^V=1$  e  $\varphi_i^{sat}=1$ . Da mesma forma, a baixas pressões ou pressões próximas à pressão de saturação, o fator de Poynting pode ser considerado como valor unitário (CARVALHO, 2017; ROSSI, 2013).

Assim a equação (35) fica:

$$y_i P = x_i \gamma_i^L P_i^{sat} \quad (36)$$

A equação (36) expressa a Lei de Raoult modificada.

### 2.7.2 Método de cálculo

Para modelagem de um ELV, é possível utilizar um dos métodos de cálculo abaixo (O'CONNEL; HAILE, 2005):

- a) Pressão de Bolha (bolha-P): dados temperatura e fração molar na fase líquida, encontra-se pressão e fração molar na fase gasosa.
- b) Pressão de Orvalho (orvalho-P): dados temperatura e fração molar na fase gasosa, encontra-se a pressão e fração molar na fase líquida.
- c) Temperatura de Bolha (bolha-T): dados a pressão e a fração molar na fase líquida, encontra-se a temperatura e a fração molar na fase gasosa.
- d) Temperatura de Orvalho (orvalho-T): dados a pressão e a fração molar na fase gasosa, encontra-se a temperatura e a fração molar na fase líquida.

Embora esses métodos não sejam exclusividade para cálculo das propriedades termodinâmicas numa modelagem, são as mais disseminadas nos cálculos das propriedades termodinâmicas no ELV. Metodologia semelhante pode se aplicar para equilíbrio de



quaisquer duas fases, seja equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor ou vapor-vapor (O'CONNEL; HAILE, 2005).

O método de cálculo bolha-P, utilizado quando a temperatura do sistema for mantida constante, é um procedimento que fornece uma convergência de dados em menor tempo quando comparado a outros métodos de cálculo. Para bolha-T, utilizado quando a pressão do sistema permanece constante, a convergência da temperatura é mais exigente, e os cálculos, dependendo da estimativa inicial da temperatura e de seu cálculo iterativo, podem demandar um tempo maior de processamento (CARMO, 2009; CARVALHO, 2017).

### 2.7.3 Estimativa da pressão de vapor

Para modelagem, o cálculo da pressão de vapor (pressão de saturação) é necessário. Para estimá-la, é possível escolher dentre algumas relações existentes, como a correlação de Lee-Kesler, a equação de Antoine, a equação estendida de Antoine, o método de estados correspondentes de Ambrose-Walton e a equação de Wagner. Pela simplicidade e precisão nos resultados, a correlação de Lee-Kesler e a equação de Antoine ganham destaque.

A correlação de Lee-Kesler confere bons resultados e utiliza uma formulação de três equações:

$$\ln P^{vp} = f^{(0)}(T_r) + \omega \cdot f^{(1)}(T_r) \quad (37)$$

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \times \ln T_r + 0,169347 \times T_r^6 \quad (38)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6878}{T_r} - 13,4721 \times \ln T_r + 0,43577 \times T_r^6 \quad (39)$$

Em que  $T_r$  é a temperatura reduzida, dada pela razão entre temperatura  $T$  e a temperatura crítica  $T_c$ .

Já a equação de Antoine para cálculo da pressão de vapor pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln P^{vp} = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \quad (40)$$

A relação de Antoine é dependente de três parâmetros oriundos de dados experimentais e que são exclusivos para uma dada substância, diferentemente do que ocorre com a correlação de Lee Kesler a qual depende apenas da temperatura reduzida e do fator acêntrico. A equação de Antoine, embora dê resultados precisos dentro da faixa de validação de temperatura, o mesmo pode não ocorrer fora dela, sendo apresentados erros não desprezíveis (CARVALHO, 2017).

Devido a maior precisão dos dados fornecidos para pressão de saturação, foi utilizada a equação de Antoine neste trabalho.

#### 2.7.4 Estimativa de temperatura de ebulição de sistemas multicomponente

Para estimativa inicial da temperatura de bolha para o método bolha-T, usada no modelo NRTL da modelagem confeccionada nesse trabalho, é possível recorrer a duas correlações para o cálculo da temperatura de ebulição dos componentes puros: a equação de Liu para determinação de entalpia de vaporização a pressão normal (101,325 kPa) (MEHMANDOUST; SANJARI; VATANI, 2014) e a equação de Clausius- Clapeyron, respectivamente apresentadas abaixo:

$$\Delta H_{vp} = RT_{eb} \left( \frac{T_{eb}}{220} \right)^{0.0627} \frac{\left( 1 - \frac{T_{eb}}{T_c} \right)^{0.38} \ln\left(\frac{P_c}{P_a}\right)}{1 - \frac{T_{eb}}{T_c} + 0.38 \left( \frac{T_{eb}}{T_c} \right) \ln\left(\frac{T_{eb}}{T_c}\right)} \quad (41)$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vp}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (42)$$

A equação de Clausius-Clapeyron pode ser usada para temperaturas diferentes da temperatura de ebulição a pressão de 1 atm. Para temperaturas de ebulição a 1,0 atm, a literatura fornece uma grande variedade de valores experimentais para uma variedade compostos.

Para estimativa inicial, a temperatura de bolha pode ser dada pela equação (43):

$$T_b = \sum_i^n x_i T_i^{eb} \quad (43)$$

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a avaliação dos sistemas utilizados, seja para obtenção das curvas de calibração, seja na obtenção de dados de ELV, a calibração e validação de equipamentos são necessárias para assegurar a qualidade dos dados e a viabilidade de se executar os experimentos. Para sistemas ternários, a primeira parte desta obra de pesquisa foi determinar o melhor procedimento para correlacionar dados por intermédio de propriedades físicas e validar o equipamento para misturas de três componentes.

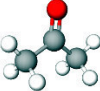
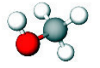
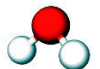
Antes de se determinar os dados de ELV da água + álcool + LI, foi executada a validação do ebuliômetro com uso de três componentes: acetona, metanol e água destilada. Em seguida, para os compostos de interesse (água + álcool + líquido iônico), foi utilizado o aparato experimental já validado para obtenção de dados do equilíbrio líquido-vapor.

Para a etapa de modelagem, programas foram desenvolvidos em plataforma *MatLab*®, os quais também foram submetidos ao crivo de validações, recorrendo-se para isso a diversos dados presentes na literatura científica.

#### 3.1 Reagentes

Os materiais usados para confecção da primeira parte da pesquisa estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1- Reagentes utilizados na primeira parte da pesquisa.

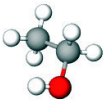

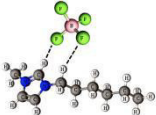
| Componente  | Pureza | neste trabalho (25 °C)      |        | na literatura (25 °C)         |                               |
|---|--------|-----------------------------|--------|-------------------------------|-------------------------------|
|   |        | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | IR     | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )   | IR                            |
| Acetona<br>        | 99.97% | 0,7856                      | 1,3555 | 0,7848<br>0.7855 <sup>a</sup> | 1,3555<br>1.3566 <sup>a</sup> |
| Metanol<br>        | 99.50% | 0,7848                      | 1,3265 | 0,7865<br>0.7880 <sup>a</sup> | 1,3265<br>1.3266 <sup>a</sup> |
| Água destilada<br> | 99,99% | 0,9952                      | 1,3320 | 0,9971 <sup>b</sup>           | 1,3326 <sup>c</sup>           |

Fonte: Autoria própria.

<sup>a</sup> Verhoeve e De Schepper (1973), <sup>b</sup> Calvar *et al.* (2006), <sup>c</sup> Belda, Herraes e Diez (2005).

Na segunda parte do experimento foram utilizados os reagentes mostrados na Tabela 2:

Tabela 2- Reagentes utilizados na segunda parte da pesquisa.

| Componente   | Pureza | neste trabalho (25 °C)      |        | na literatura (25 °C)       |                     |
|--|--------|-----------------------------|--------|-----------------------------|---------------------|
|  |        | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | IR     | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | IR                  |
| Etanol   |        |                             |        |                             |                     |
|   | 99,5%  | 0,7821                      | 1,3600 | 0,78545 <sup>a</sup>        | 1,3610 <sup>b</sup> |
| Água destilada   |        |                             |        |                             |                     |
|   | 99,99% | 0,9952                      | 1,3320 | 0,9971 <sup>a</sup>         | 1,3326 <sup>b</sup> |
| [HMIM][BF <sub>4</sub> ]   |        |                             |        |                             |                     |
|  | 99,5%  | 1,1400                      | 1,4278 | 1,1463 <sup>c</sup>         | 1,4270 <sup>c</sup> |

Fonte: Autoria própria.

<sup>a</sup> Calvar *et al.* (2006), <sup>b</sup> Belda, Herraez e Diez (2005), <sup>c</sup> Xu *et al.* (2012).

### 3.2 Equipamentos de laboratório

O equipamento cardinal para aquisição de dados experimentais do ELV do laboratório de termodinâmica da Escola de Engenharia de Lorena é o ebuliômetro do tipo Othmer modificado, em que há recirculação somente da fase de vapor. O equipamento foi construído em material de vidro boro-silicato e possui grande versatilidade ao servir tanto para análise de substâncias puras- para avaliação da pressão de saturação- quanto de misturas multicomponente no ELV, também se apresentando como um dispositivo de fácil manuseamento e manutenção.

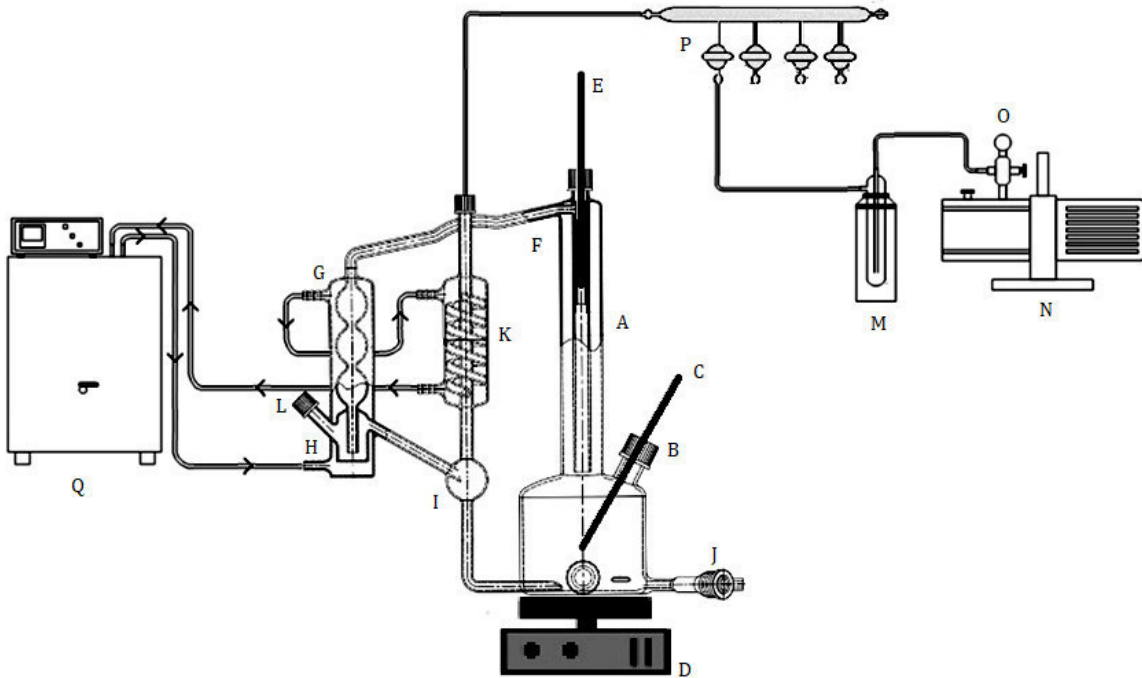
A descrição do equipamento é realizada com precisão e detalhamento por Freire (2019) e Coelho *et al.* (2011) e é mostrada na Figura 4.

Dentre os principais componentes e acessórios, é possível citar:

A) Célula de equilíbrio (célula de circulação), que contém o recipiente que recebe o fluido a ser aquecido;

- B) Orifício de carga (entrada), através do qual a mistura inicial é inserida para posterior aquecimento; é obstruído por tampa com vedação no início da operação;
- C) Termômetro (Thomas, faixa de  $-50,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $300,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e precisão de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), o qual é acoplado à tampa do orifício de entrada para medição da temperatura da fase líquida;
- D) Equipamento integrado de agitação magnética (manutenção da homogeneidade da mistura) e aquecimento (condução do sistema até o ponto de fervura);
- E) Termômetro (precisão de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), o qual é acoplado à tampa do orifício vedado para medição da temperatura da fase de vapor;
- F) Gargalo superior do ebuliômetro através do qual a fase de vapor flui pelo aquecimento da fase líquida até alcançar trecho de resfriamento do condensador (G);
- G) Condensador primário, responsável pela condensação do fluido gasoso proveniente do aquecimento da mistura líquida;
- H) Recipiente que armazena o condensado da fase de vapor;
- I) Bulbo coletor de excesso de condensado do recipiente H; ponto intermediário no qual parte do condensado retorna à fase líquida na célula de equilíbrio; visor de vazão de condensado;
- J) Orifício de descarga e coleta de amostra da fase líquida;
- K) Condensador secundário, que tem por finalidade evitar perdas de vapor entre o bulbo e o sistema de controle de pressão;
- L) Orifício de coleta de amostra da fase de vapor;
- M) Trap (dispositivo auxiliar para controle de pressão);
- N) Bomba manométrica (PRISMATEC Modelo 121 Tipo 2 VC; dispositivo auxiliar para controle de pressão);
- O) Linha de vácuo com quatro torneiras de saída (dispositivo auxiliar para controle de pressão);
- P) Válvula agulha (dispositivo auxiliar para controle de pressão);
- Q) Banho ultratermostático (QUIMIS - modelo Q214m2), responsável pelo resfriamento do fluido no condensador.

Figura 4- Detalhamento do ebuliômetro de Othmer modificado.



Fonte: Adaptado de Freire (2019) e Coelho *et al.* (2011).

Os equipamentos auxiliares para concretização dos experimentos foram usados para medir propriedades físicas na construção das curvas de calibração e para determinar as composições da fase líquida e de vapor por via indireta.

Como as propriedades físicas utilizadas na curva de calibração foram o índice de refração e a densidade, os equipamentos utilizados nessa etapa foram:

- Refratômetro de bancada ABBE, modelo AR100C. Seus limites de medição abrangem a faixa de 1,3200 até 1,7000, com leitura até a quarta casa decimal. Operam a uma temperatura máxima de 50°C (FREIRE, 2019).
- Balança de precisão BEL Engineering. A medição é mostrada até a segunda casa decimal.
- Picnômetros de 5ml e 25ml, feitos em corpo de vidro e associados a termômetros de álcool. Para seu uso, foram conduzidas calibrações dos equipamentos com água destilada a 25°C.

As incertezas experimentais relacionadas aos equipamentos de medição são:

- Termômetro:  $u(T) = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;
- Manômetro:  $u(P) = 0,1 \text{ atm}$ ;
- Picnômetro:  $u(V) = 0,001 \text{ ml}$ ;

- d) balança de precisão:  $u(m) = 0,01 \text{ g}$ ;
- e) Refratômetro:  $u(IR) = 0,0001$ .

### 3.3 Técnica experimental

#### 3.3.1 Curva de calibração

Em diversos experimentos laboratoriais nem sempre é possível ter acesso a sistemas sofisticados para medição de grandezas físicas associadas ao fenômeno estudado. Para medição de composições desconhecidas de soluções ou misturas líquidas de forma precisa e simples, é possível recorrer a métodos mais precisos, como a cromatografia gasosa (cromatografia gasosa de alta resolução) e a cromatografia líquida (clássica e a de alta eficiência, CLAE). Contudo, nem sempre os equipamentos associados a esses métodos estão acessíveis a todos os laboratórios, principalmente por seu alto custo, sendo, em alguns casos, um investimento alto para tarefas simples, como medição da composição de misturas.

Para contornar essa situação, é possível e viável realizar medições de composição por via indireta utilizando propriedades físicas intrínsecas às substâncias puras e suas soluções, com o uso de correlações de expressões teóricas bem como por meio da construção de curvas de calibração, podendo se recorrer a propriedades como cor (espectrofotometria), densidade (picnometria), viscosidade (viscosimetria) ou ainda o índice de refração (refratometria).

Nos experimentos realizados, optou-se pelas propriedades físicas que se adequassem aos equipamentos contidos no laboratório de termodinâmica e às condições do problema; dessa forma, foram escolhidos o índice de refração e a densidade como propriedades físicas de estudo.

Primeiramente, vislumbrou-se a possibilidade de utilização das regras de mistura para a densidade e o índice de refração. Diversas regras de mistura para o índice de refração estão disponíveis, entre elas a de Lorentz-Lorenz, Arago-Biot, Gladstone-Gale, etc. Contudo, ao se utilizar essas regras, não é possível de forma eficaz compensar os desvios provocados pela não idealidade de interação molecular das misturas avaliadas, principalmente em relação ao volume da mistura, o que afeta diretamente a densidade, inviabilizando um método seguro para obtenção dos valores da composição por meio das correlações disponíveis de regras de mistura.

Uma rota alternativa às regras de mistura utilizada com assiduidade são as curvas de calibração, que consistem em obter uma relação entre propriedades físicas e a variável de interesse em um processo de regressão de dados (MADURO; AZNAR, 2008; GASCHI, 2011).

Para dados binários, uma propriedade física é suficiente para determinar composição de uma mistura qualquer, pois há manipulação de duas equações (a curva de calibração e equação das composições) para solucionar duas incógnitas. Já para sistemas ternários, é necessária a adição de mais uma propriedade física, pois três incógnitas devem ser solucionadas.

A curva de calibração, índice de refração e densidade versus composição, foi realizada preparando-se amostras de diversas composições conhecidas à temperatura de 25°C e 40°C.

Para medir a densidade, foram utilizados picnômetros de 25ml e de 5ml, devidamente calibrados, sendo a eles acoplados termômetros para melhor observação da temperatura. As misturas, a diferentes proporções, foram obtidas com uso de buretas e pipetas, obedecendo-se a uma proporção volumétrica estabelecida previamente para melhor aproveitamento dos reagentes mais caros.

Na primeira parte da pesquisa, foram feitas, no total, 54 medições de diferentes concentrações de água + metanol + acetona para o sistema ternário e medições de sistemas binários foram feitas a partir da combinação entre os três componentes supracitados, perfazendo outros 33 pontos. Todos os pontos foram, então, reunidos e salvos no programa de otimização confeccionado com propósito correlacionar os pontos segundo equações de curva de superfície, conforme sugerido por Sawicka e Soroka (2013).

O método consiste em colher dados experimentais que correlacionem as propriedades físicas com as composições, submetendo esses dados a regressões não-lineares. Para um sistema binário, uma regressão polinomial de grau cinco é suficiente para conferir coeficiente de correlação aceitável, sendo utilizado número de dados experimentais iguais a onze, abrangendo a maior faixa possível de valores no domínio da composição (de zero a um) uniformemente.

Para dados de sistemas ternários, uma regressão não-linear múltipla se faz necessário. A partir do trabalho de Sawicka e Soroka (2013), obteve-se a equação da curva de superfície que pode representar a relação entre propriedade física versus composição, uma expressão polinomial de duas variáveis de grau três, conforme a equação:



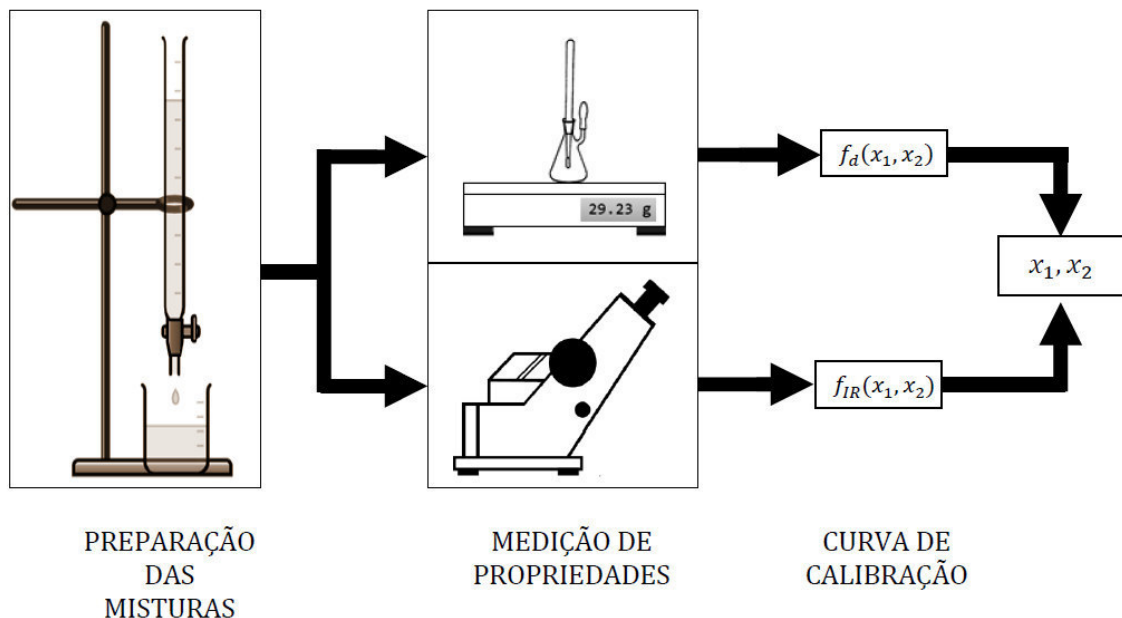
$$f(x_a, x_b) = a_0 + a_1 \cdot x_a + a_2 \cdot x_b + a_3 x_a x_b + a_4 x_a^2 + a_5 x_b^2 + a_6 x_a^2 x_b + a_7 x_a x_b^2 + a_8 x_a^3 + a_9 x_b^3 \quad (44)$$

Em que a função  $f(x_a, x_b)$  representa o valor da propriedade física (densidade ou índice de refração) e  $x_a$  e  $x_b$  representam as composições dos componentes na mistura líquida, sendo a terceira composição obtida pela seguinte relação:

$$x_c = 1 - x_a - x_b \quad (45)$$

Desse modo, a equação de grau três serviu de base de estudo realizado, sendo expandida para graus superiores, assunto tratado na seção 4.1.1. Esse modelo e outros semelhantes foram utilizados posteriormente no algoritmo de otimização construído em ambiente *MatLab*®, o qual permitiu obter com precisão satisfatória os dados usados para validação dos programas e obtenção de composições na etapa seguinte do experimento, o equilíbrio líquido-vapor, os quais estão detalhados em tópicos posteriores. A Figura 5 ilustra sinteticamente o procedimento adotado.

Figura 5- Fluxograma do método utilizado na curva de calibração.



Fonte: Autoria própria.

Para a segunda parte da pesquisa, semelhantemente, foi feita curva de calibração para água + etanol + líquido iônico ( $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$ ).

### 3.3.2 Aquisição de dados experimentais

Com o aparato montado conforme Figura 6, o ebuliômetro foi isolado com lã de vidro para minimizar perdas de calor para as vizinhanças do sistema e contornar situações em que pudesse ocorrer condensação parcial na circulação do vapor. Inicialmente o banho ultratermostático com circulação externa era acionado e sua temperatura era imposta em 15°C para a água de resfriamento, garantindo assim condensação apropriada da fase de vapor. Em seguida, introduzia-se a mistura de interesse em quantidade não superior a 300,0 ml no recipiente reservado a receber a carga inicial, cuja temperatura era medida pelo termômetro. O sistema era vedado do ambiente externo por meio de lacres (tampas de rosca vedada fabricada com polímero plástico e elastomérico constituído de Teflon), atentando-se sempre para eventuais vazamentos. Com a bomba manométrica, ajustava-se a pressão do sistema até a pressão de operação ( $P=101,325$  kPa) e assim acionava-se a agitação e o aquecimento.

Figura 6- Ilustração do aparato experimental do laboratório de termodinâmica.



Fonte: Freire (2019).

A mistura entrava em ebulição e a temperatura da fase líquida oscilava até se estabilizar em torno de uma estreita faixa ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ); semelhantemente, o mesmo acontecia com a temperatura da fase de vapor, a qual se apresentava de forma mais errática que sua contraparte líquida, oscilando entre valores mais amplos de temperatura.

Ao se alcançar a estabilização da temperatura da fase líquida, existia, assim, indícios de que o sistema havia atingido o equilíbrio termodinâmico. Freire (2019) evidencia que a caracterização do equilíbrio pode ser feita ao se observarem constantes a temperatura, a pressão e a taxa de evaporação.

Dessa forma, para comprovar o equilíbrio, iniciava-se a contagem de gotas através do visor do bulbo em observância a vazão de condensado formado pelo fluxo de vapor. No intervalo de um minuto, contabilizava-se a quantidade de gotas e media-se a temperatura da fase líquida e de vapor, procedimento este que se repetia de dez em dez minutos. Caso fosse observada vazão constante de condensado após seis séries de contagem de gotas, concluía-se que o sistema havia atingido o equilíbrio termodinâmico.

Atingido o equilíbrio, a bomba manométrica era desligada, uma amostra da fase vapor era recolhida através de um conjunto seringa/agulha e imediatamente depositada em um balão volumétrico o qual era mergulhado em banho-maria até se atingir a temperatura de referência usada na curva de calibração. Processo semelhante era realizado com a fase líquida, sendo retirada uma amostra através do orifício de descarga e atentando-se em vedar o balão volumétrico para diminuir perdas por evaporação, já que a mistura se encontrava a uma temperatura próxima do ponto de bolha.

Por fim, com ambas as amostras na temperatura de referência da calibração, mediam-se a densidade e o índice de refração três vezes seguidas e os seus valores eram submetidos à análise para obtenção da composição de cada fase pelo programa Genesis-IRD.

### **3.4 Consistência termodinâmica**

O teste de consistência termodinâmica tem por objetivo avaliar a qualidade dos dados experimentais obtidos. Tal procedimento garante que a modelagem termodinâmica se adeque a dados confiáveis, provenientes de medições que se atrelem o mais próximo possível daquilo que, de fato, está em curso no sistema avaliado.

Vários modelos para consistência termodinâmica estão disponíveis na literatura científica, entre eles o teste de Herington, o teste de van Ness e o teste diferencial, todos eles baseados na equação de Gibbs-Duhem, dados pela relação abaixo (KANG *et al.*, 2010).

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i - \left(\frac{dM}{dP}\right)_{x,T} dP - A \left(\frac{dM}{dT}\right)_{x,P} dT = 0 \quad (46)$$

Devido à simplicidade matemática e facilidade na aquisição de dados complementares, como entalpia de vaporização, o teste L-W de Wisniak (WISNIAK, 1993) é um dos métodos de consistência mais acessíveis. Pode ser tanto realizado ponto a ponto ou pelo modo integral (área), sendo o modo ponto a ponto indicado para sistemas binários e multicomponentes, simplificando a localização de erros experimentais (WISNIAK, 1993).

No teste Wisniak, os parâmetros L e W são calculados para o sistema e para todos os pontos do sistema de acordo com as equações abaixo.

$$L_i = \frac{\sum T_k^{SAT} x_k \Delta S_k^{vp}}{\Delta S} - T \quad (47)$$

$$W_i = \frac{RT}{\Delta S} \left[ \sum x_k \ln(\gamma_k) - \sum x_k \ln\left(\frac{y_k}{x_k}\right) \right] \quad (48)$$

$$\Delta S = \sum x_k \Delta S_k^{vp} \quad (49)$$

Os valores de entropia de vaporização podem ser obtidos das entalpias de vaporização que por sua vez podem ser obtidos diretamente da literatura científica ou por meio de correlações, sendo uma delas tratada na seção 2.7.5.

Os valores de L e W devem ser os mais próximos possíveis. O desvio é calculado pela diferença entre eles, de acordo com a equação seguinte:

$$D = \frac{|L - W|}{L + W} 100\% \quad (50)$$

Para serem considerados consistentes termodinamicamente, os valores de D dos pontos e do sistema devem ser menores que a tolerância estabelecida, a qual pode variar de acordo com a situação avaliada, geralmente abrangendo uma faixa entre 3,0% e 5,0%. Neste trabalho, o valor da tolerância estabelecido foi de 3,0%.

### 3.5 Modelagem computacional: desenvolvimento de programas

Os programas utilizados foram arquitetados em ambiente *MatLab*®, versão R2018, e possuem diversas funcionalidades de acordo com a necessidade empreendida. Assim, podem ser elencados os seguintes programas e suas funções de acordo com a Tabela 3.

Todos os programas ainda realizam diversas conversões de unidades para que operem apropriadamente; assim, para pressão, pressão de saturação, temperatura, pressão e temperatura críticas, existe um filtro que avalia a unidade de cada uma dessas grandezas e as converte para unidade de interesse em consonância com a constante universal dos gases adotada (atm.l/mol.K ou bar.l/mol.K).

#### 3.5.1 Programa Genesis-IRD: programa para curva de calibração

O programa Genesis-IRD reúne basicamente duas funções primordiais para o cálculo de composições: regressão não-linear de dados e cálculo de composição por meio de otimização de dados. Inicialmente, os dados da calibração eram inseridos no programa, ou seja, misturas de composições conhecidas juntamente com as densidades e índices de refração correspondentes eram salvos na memória do programa, e, em seguida, eram submetidos à regressão não-linear pelo comando *fit* do *MatLab*®.

Obtidos os coeficientes da equação de superfície, a segunda parte do processo é ativada, tal que sejam otimizados os valores das composições para a seguinte função objetivo:

$$FO_1 = \left( \frac{1}{N} \right) \cdot \left( \sum_1^N (IR_{cal} - IR_{exp})^2 + \sum_1^N (\rho_{cal} - \rho_{exp})^2 \right)^{0,5} \quad (51)$$

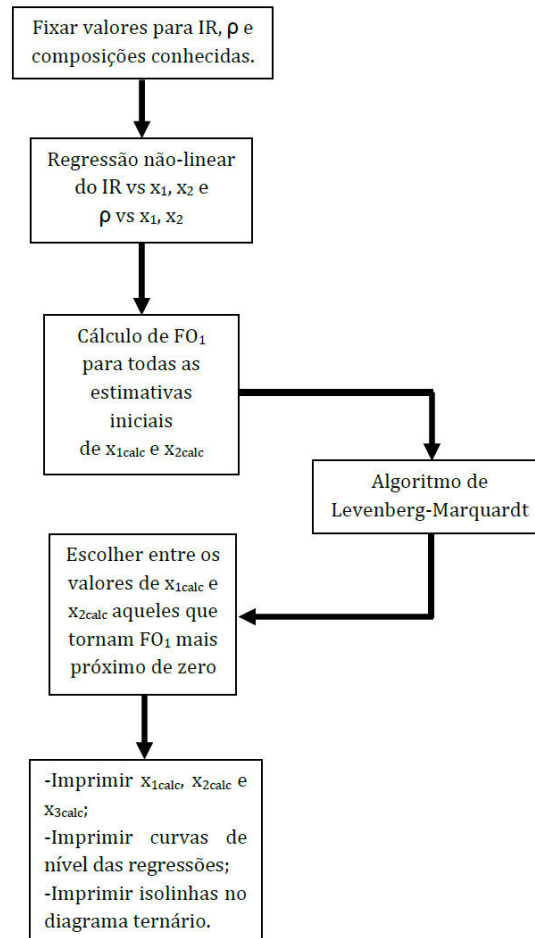
Tabela 3- Programas computacionais desenvolvidos neste trabalho.

| Programas     | Funcionalidades  |
|---------------|--|
| Genesis-IRD   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- faz regressão de dados (índice de refração ou densidade versus composição);</li> <li>-escreve funções de curva de superfície;</li> <li>-encontra composições de sistemas ternários;</li> <li>-constrói diagramas ternários de isolinhas;</li> <li>-constrói curvas de nível das regressões de propriedades físicas versus composições.</li> </ul> |
| Termogam-NRTL | <ul style="list-style-type: none"> <li>-otimiza parâmetros do NRTL para sistemas binários e ternários por meio de sub-rotinas de algoritmo genético e Levenberg-Marquardt;</li> <li>-fornece modelagem termodinâmica, com desvios e diagramas de sistemas binários ou ternários.</li> </ul>  |
| CTLW          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- realiza teste de consistência para sistemas binários e multicomponentes.</li> </ul>   |

Fonte: Autoria própria.

Sendo  $IR_{cal}$  e  $\rho_{cal}$  o índice de refração e a densidade calculados pela curva de calibração, respectivamente, e  $IR_{exp}$  e  $\rho_{exp}$  o índice de refração e a densidade experimentais, respectivamente. A Figura 7 ilustra o fluxograma do método de forma simplificada.

Figura 7- Fluxograma da programação utilizada na curva de calibração.



Fonte: Autoria própria.

A função objetivo é minimizada pelo comando *lsqnonlin* do *MatLab*®, por meio do algoritmo de Levenberg-Marquardt. A otimização pelo método de Levenberg-Marquardt fornece uma convergência rápida e precisa e é recorrente na otimização de parâmetros em diversas modelagens. Ela alia a lei do ajuste do método do gradiente com o do método de Newton (CARVALHO, 2017).

Maiores detalhes sobre os resultados da calibração podem ser encontrados no tópico Resultados e discussão.

### 3.5.2 Método computacional para otimização dos parâmetros NRTL

A quantidade de parâmetros a serem otimizados simultaneamente pelo modelo NRTL exige uma escolha correta e criteriosa do melhor algoritmo de minimização de funções objetivo.

Para sistemas binários de componentes (1) e (2), que utilizam o modelo NRTL, três parâmetros devem ser otimizados:  $B_{12}$ ,  $B_{21}$  e  $\alpha_{12}$ . O parâmetro de não aleatoriedade  $\alpha_{12}$ , por vezes, pode ser fixado como constante, com valores de 0,2; 0,3 ou 0,48. Assim, pode ser tanto utilizado o algoritmo genético quanto o algoritmo de Levenberg-Marquardt, ambos disponíveis como sub-rotinas internas do *MatLab*®.

Já para o caso de misturas ternárias, de componentes (1), (2) e (3), o número de parâmetros a serem otimizados ao mesmo tempo se eleva para nove:  $B_{12}$ ,  $B_{21}$ ,  $B_{13}$ ,  $B_{31}$ ,  $B_{23}$ ,  $B_{32}$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$  e  $\alpha_{23}$ . Assim, para encurtar o tempo de processamento, é recomendável utilizar o algoritmo genético, método este detalhado no apêndice B.

Neste trabalho, para otimização dos parâmetros, foi utilizado o algoritmo genético aliado ao comando de minimização *fmincon* do *MatLab*® ; por vezes, esse método é denominado de algoritmo genético híbrido. O comando *fmincon* é baseado no método do gradiente e encontra o valor mínimo para funções multi-variáveis com restrições. Para melhor convergência, foram impostas restrições para os valores dos parâmetros baseadas na faixa de valores médios que geralmente eles assumem (LAZZÚS; AZNAR, 2010).

$$FO_2 = \left(\frac{1}{N}\right) \cdot \left( w_A \cdot \sum_1^N \left( \frac{T_{cal} - T_{exp}}{T_{exp}} \right)^2 + w_B \cdot \sum_1^N \left( y_{1cal} - y_{1exp} \right)^2 \right)^{0,5} \quad (52)$$

Já para sistemas ternários, a função objetivo utilizada foi:

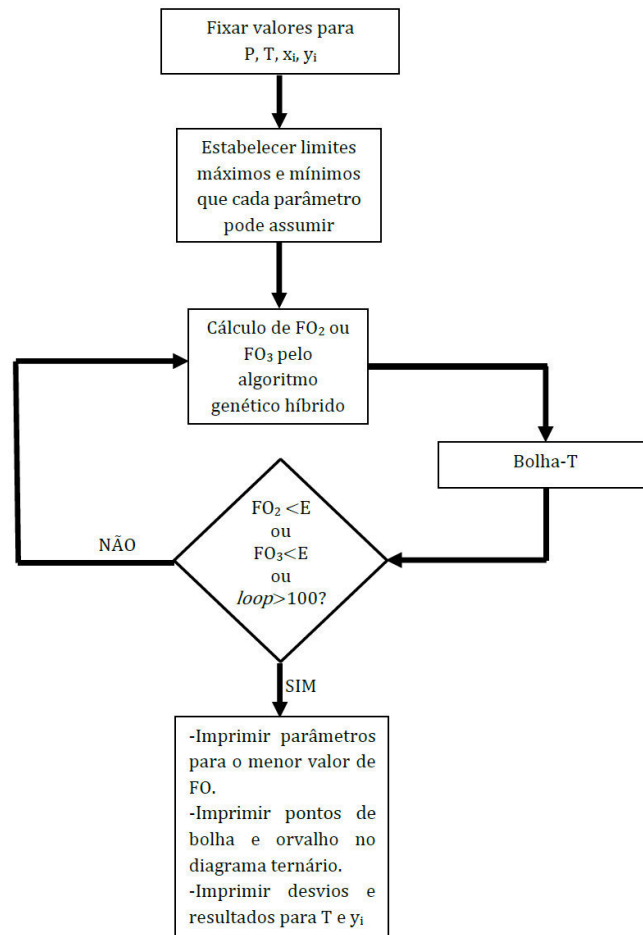
$$FO_3 = \left(\frac{1}{N}\right) \cdot \left( w_A \cdot \sum_1^N \left( \frac{T_{cal} - T_{exp}}{T_{exp}} \right)^2 + w_B \cdot \sum_1^N \left( y_{1cal} - y_{1exp} \right)^2 + w_C \cdot \sum_1^N \left( y_{2cal} - y_{2exp} \right)^2 \right)^{0,5} \quad (53)$$



Sendo  $w_A$ ,  $w_B$  e  $w_C$  pesos que visam aumentar a importância da variável a ser otimizada, sendo viável aumentar um deles quando a otimização apresentar desvios significativos para uma das variáveis avaliadas na função objetivo.

O algoritmo de otimização para NRTL tem como sub-rotina o esquema de cálculo bolha-T, cujo fluxograma é apresentado mais adiante. O fluxograma para otimização dos parâmetros NRTL segue o modelo da Figura 8.

Figura 8- Fluxograma do método utilizado na estimativa de parâmetros no modelo NRTL.



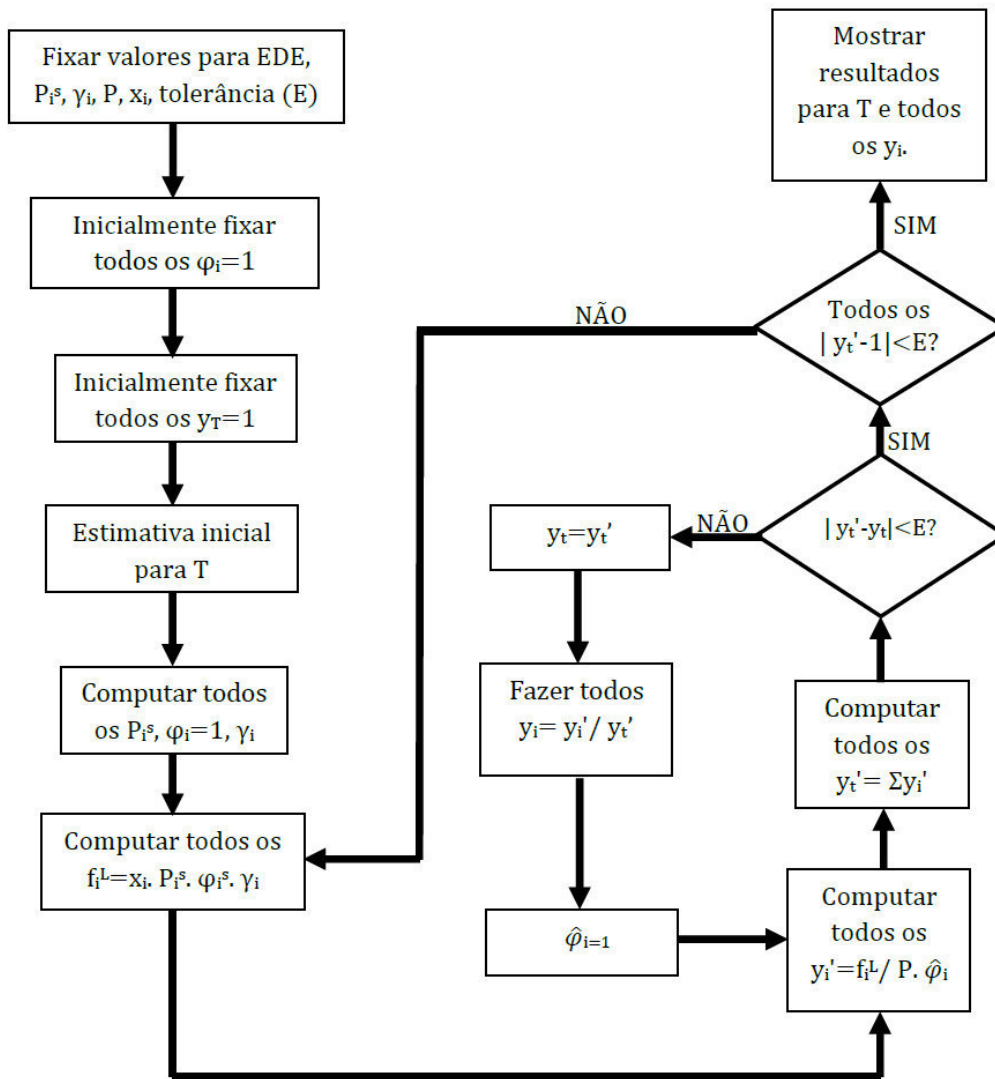
Fonte: Autoria própria.

Como os parâmetros NRTL obtidos dependem do processo estocástico do algoritmo genético híbrido, várias repetições de otimização foram realizadas durante a operação do programa para que a probabilidade de se encontrar o ótimo global seja o maior possível.

### 3.5.3 Desenvolvimento do cálculo bolha-T para NRTL

Segundo O'Connel e Haile (2005), o algoritmo adequado para o bolha-T, utilizando a abordagem Gamma-Phi, é apresentada pelo fluxograma da Figura 9.

Figura 9- Fluxograma do método bolha-T na abordagem Gamma-Phi.



Fonte: adaptado de O'Connel e Haile (2005).

Atenta-se que nesse fluxograma o valor de do coeficiente de fugacidade assume valor unitário, dispensando o uso de uma equação de estado (EDE).

No procedimento bolha-T, iterar a temperatura para se atingir a convergência é difícil. Assim, foi proposta a seguinte formulação para iteração temperatura (O'CONNEL; HAILE, 2005):

$$T_{k+1} = T_k - \frac{(E_k)}{\left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)} \quad (54)$$

$$E_k = y'_t - 1 \quad (55)$$

$$\Delta E = E_k - E_{k-1} \quad (56)$$

$$\Delta T = T_k - T_{k-1} \quad (57)$$

#### 3.5.4 Programação CTLW

O programa elaborado nessa etapa segue os critérios teóricos propostos para o teste de consistência termodinâmica adotados nesse trabalho, visando avaliar a qualidade dos pontos obtidos nos experimentos. O programa expande os somatórios para sistemas binários e multicomponentes relacionados ao teste L-W, calcula os valores de L e W e, após o cálculo do desvio D, faz a triagem de pontos indicando quais são consistentes e quais são inconsistentes, fornecendo um novo conjunto de dados de qualidade atestada que podem ser submetidos à modelagem termodinâmica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos dados feita a partir dos experimentos realizados na calibração e no equilíbrio líquido-vapor foi dividida em duas seções: uma tratando do sistema acetona + metanol + água e outro discorrendo sobre o foco do trabalho, ou seja, o sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>]. Validação do aparato experimental, testes de consistência termodinâmica e modelagem estão desenvolvidos nas seções seguintes.

### 4.1 Dados da pesquisa- primeira parte: validação do aparato experimental para sistemas ternários

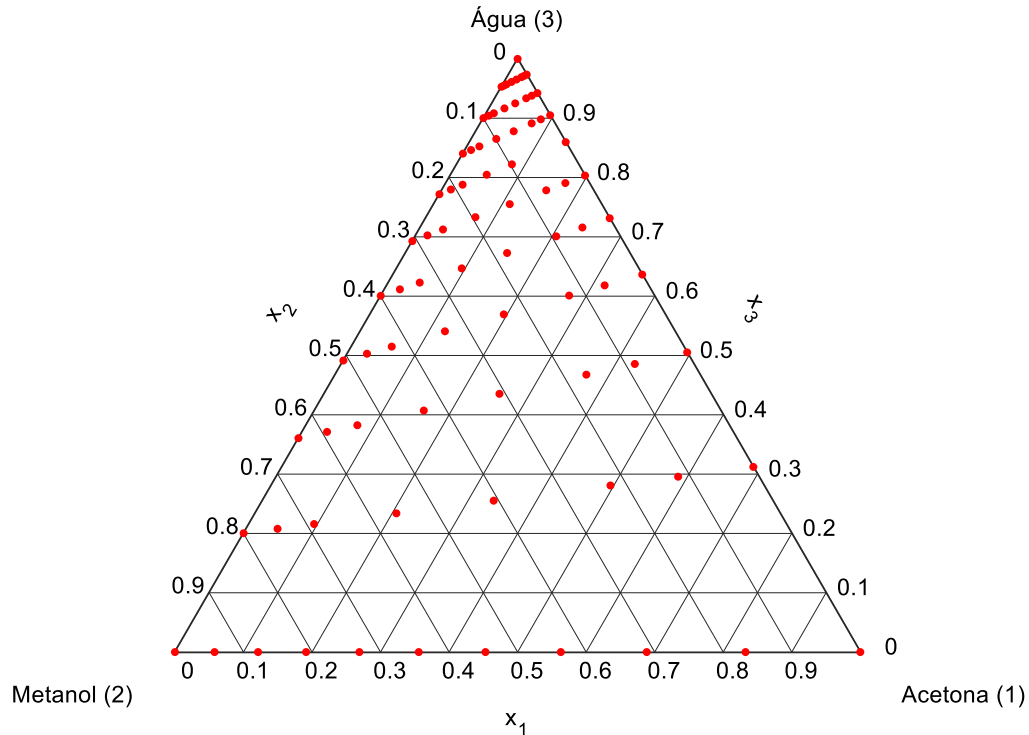
A primeira etapa do experimento consistiu na validação do equipamento por meio comparativo com resultados da literatura e por aplicação de modelagem adequada de sistemas ternários com componentes de fácil aquisição e manipulação. O sistema escolhido para esse propósito foi acetona + metanol + água. Para separação da mistura acetona e metanol, cujos pontos de ebulição são próximos, água pode ser utilizada como agente de arraste (GIL *et al.*, 2009).

Além de serem reagentes relativamente baratos e de baixa periculosidade, há um grande acervo na literatura científica abordando o assunto (GRISWOLD; BUFORD, 1949; IGLESIAS *et al.*, 1999; VERHOEYE; DE SCHEPPER, 1973), o que torna viável a validação do equipamento diante do contexto apresentado com esse sistema.

#### 4.1.1 Curva de calibração do sistema acetona + metanol + água

A curva de calibração do sistema acetona + metanol + água, apresentado na seção 3, foi realizado utilizando as duas propriedades físicas já discutidas: índice de refração e densidade. As composições (frações molares) dos dados utilizados estão dispostas no diagrama ternário da Figura 10.

Figura 10- Pontos das frações molares utilizadas na curva de calibração do sistema acetona (1) + metanol (2) + água (3) a 25°C.



Fonte: Autoria própria.

Nota: pontos experimentais: ●

A equação de superfície proposta por Sawicka e Soroka (2013) embora dê bons resultados, pode ser expandida para graus superiores de acordo com a fórmula de recorrência para equações de superfície de duas variáveis:

$$f(x_a, x_b) = \sum_{p=0}^m A_{mp} \cdot (x_a^{m-p} \cdot x_b^p) + \sum_{p=0}^{m-1} A_{(m-1)p} \cdot (x_a^{(m-1)-p} \cdot x_b^p) + \sum_{p=0}^{m-2} A_{(m-2)p} \cdot (x_a^{(m-2)-p} \cdot x_b^p) + \dots + A_0 \quad (58)$$

Assim, quando  $m$  assume valor três, tem-se uma equação de terceira ordem idêntica à equação (44). Se  $m$  assume valor quatro, há o desenvolvimento de uma equação de superfície de ordem quatro, com quinze coeficientes. A função *fit* do MatLab® desenvolve essas equações de acordo com a opção *polymm* (sendo *mm* relativo aos números 22, 33, 44...) e encontra seus coeficientes para uma dada regressão de dados.

A partir dos dados obtidos para várias concentrações de acetona + metanol + água, juntamente com seus respectivos valores de índice de refração e densidade, foi realizada comparação entre três curvas de superfície ( $m = 3, 4$  e  $5$ ) após regressões de dados para avaliar o desempenho de cada uma delas em prever valores desconhecidos de frações

molares. Usando os próprios valores do índice de refração e densidade obtidos para a curva de calibração, comparou-se os valores calculados por meio de minimização da função objetivo  $FO_1$  com os valores dos dados experimentais, de acordo com desvio absoluto médio global das composições, definido pela equação (59):

$$\Delta_{AMG} \% = \frac{1}{3} \frac{\sum |x_{1calc} - x_{1exp}| + \sum |x_{2calc} - x_{2exp}| + \sum |x_{3calc} - x_{3exp}|}{N} \cdot 100 \quad (59)$$

Sendo N o número de amostras coletadas para o sistema ternário (54 amostras para o problema estudado).

Assim, o resultado obtido é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4- Desvios absolutos médios globais para cada uma das ordens usadas para comparação das equações de superfície.

| Desvio absoluto médio global ( $\Delta_{AMG} \%$ ) |         |         |
|--|---------|---------|
| Ordem 3  | Ordem 4 | Ordem 5 |
| 1,0200   | 0,8310  | 0,7672  |

Fonte: Autoria própria.

Como bem evidenciado, a equação de superfície de ordem cinco foi a que melhor forneceu os resultados de predição, apresentando o menor desvio (0,7672%) entre as três opções avaliadas. Dessa forma, optou-se por utilizar essa ordem para compor a curva de calibração.

A equação de ordem cinco, com 21 coeficientes, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} COEFA(x_1, x_2) = & A_{00} + A_{10}x_1 + A_{01}x_2 + A_{20}x_1^2 + A_{11}x_1x_2 + A_{02}x_2^2 + \\ & A_{30}x_1^3 + A_{21}x_1^2x_2 + A_{12}x_1x_2^2 + A_{03}x_2^3 + A_{40}x_1^4 + A_{31}x_1^3x_2 + \\ & A_{22}x_1^2x_2^2 + A_{13}x_1x_2^3 + A_{04}x_2^4 + A_{50}x_1^5 + A_{41}x_1^4x_2 + A_{32}x_1^3x_2^2 + \\ & A_{23}x_1^2x_2^3 + A_{14}x_1x_2^4 + A_{05}x_2^5 \end{aligned} \quad (60)$$

Os valores dos coeficientes acompanhados de seus respectivos intervalos de confiança de 95%, tanto para índice de refração e quanto para densidade, estão inseridos na Tabela 5.

Tabela 5- Coeficientes das equações das curvas de calibração e respectivos intervalos de confiança para o sistema acetona + metanol + água.

| Coeficiente | Índice de refração |                              | Densidade |                              |
|-------------|--------------------|------------------------------|-----------|------------------------------|
|             | Valor              | Intervalo de confiança (95%) | Valor     | Intervalo de confiança (95%) |
| $A_{00}$    | 1,332              | (1,331; 1,332)               | 0,9962    | (0,9932; 0,9991)             |
| $A_{10}$    | 0,2104             | (0,1945; 0,2262)             | -0,2839   | (-0,3771; -0,1908)           |
| $A_{01}$    | 0,04969            | (0,03733; 0,06206)           | -0,2623   | (-0,3349; -0,1896)           |
| $A_{20}$    | -0,4799            | (-0,6149; -0,3448)           | -0,1405   | (-0,9342; 0,6533)            |
| $A_{11}$    | -0,711             | (-0,9104; -0,5116)           | -1,668    | (-2,84; -0,4963)             |
| $A_{02}$    | -0,03953           | (-0,1297; 0,05068)           | 0,443     | (-0,08722; 0,9732)           |
| $A_{30}$    | 0,4167             | (-0,02023; 0,8537)           | 0,3806    | (-2,188; 2,949)              |
| $A_{21}$    | 1,988              | (1,026; 2,95)                | 7,173     | (1,517; 12,83)               |
| $A_{12}$    | 1,297              | (0,4761; 2,118)              | 5,541     | (0,7174; 10,37)              |
| $A_{03}$    | -0,1386            | (-0,3967; 0,1194)            | -1,433    | (-2,95; 0,08338)             |
| $A_{40}$    | -0,06741           | (-0,6443; 0,5094)            | -0,0483   | (-3,439; 3,342)              |
| $A_{31}$    | -2,142             | (-3,827; -0,4578)            | -10,21    | (-20,11; -0,3058)            |
| $A_{22}$    | -3,337             | (-5,532; -1,142)             | -13,44    | (-26,34; -0,5383)            |
| $A_{13}$    | -1,177             | (-2,448; 0,09273)            | -6,591    | (-14,06; 0,8744)             |
| $A_{04}$    | 0,2285             | (-0,08104; 0,5381)           | 1,869     | (0,04942; 3,688)             |
| $A_{50}$    | -0,05602           | (-0,3159; 0,2039)            | -0,1185   | (-1,646; 1,409)              |
| $A_{41}$    | 0,7634             | (-0,1847; 1,712)             | 4,757     | (-0,8155; 10,33)             |
| $A_{32}$    | 2,157              | (0,4956; 3,819)              | 9,067     | (-0,7008; 18,83)             |
| $A_{23}$    | 1,777              | (0,3038; 3,25)               | 7,662     | (-0,9956; 16,32)             |
| $A_{14}$    | 0,3934             | (-0,2545; 1,041)             | 2,712     | (-1,097; 6,52)               |
| $A_{05}$    | -0,1052            | (-0,2353; 0,02504)           | -0,8273   | (-1,593; -0,06212)           |

Fonte: Autoria própria.

A análise estatística das regressões forneceu resultados expressos na Tabela 6.

As Figura 11 e Figura 12 expressam as curvas de superfície obtidas com a regressão (índice de refração e densidade, respectivamente)

Tabela 6- Análise estatística das regressões da curva de calibração do sistema acetona + metanol + água.

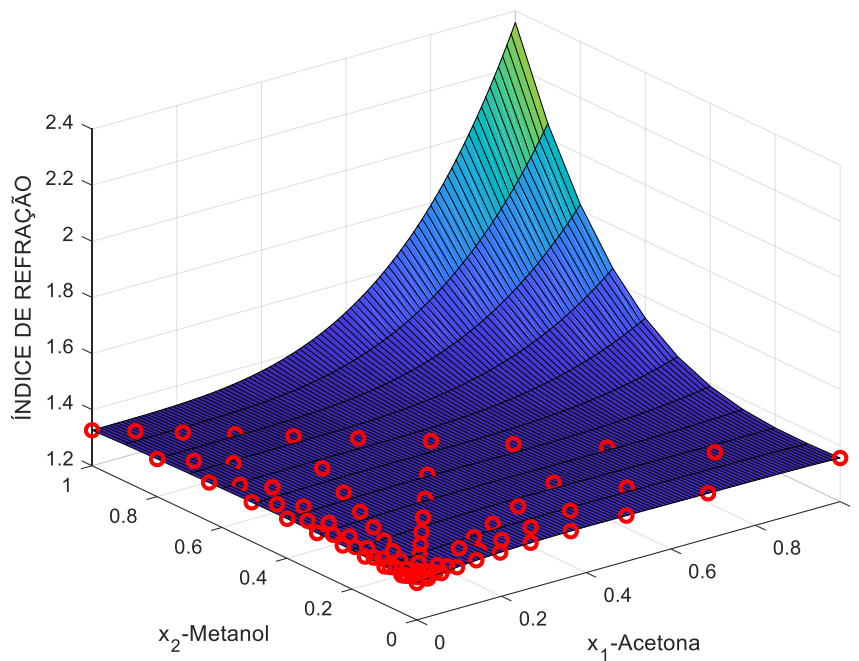
| Dado estatístico                                | Índice de Refração      | Densidade               |
|---|-------------------------|-------------------------|
| Soma do quadrado dos resíduos (SSE)             | $1,1260 \cdot 10^{-05}$ | $3,8897 \cdot 10^{-04}$ |
| Coefficiente de determinação ( $r^2$ )          | 0,9982                  | 0,9989                  |
| Coefficiente de determinação ajustado ( $R^2$ ) | 0,9976                  | 0,9986                  |
| Raiz do erro quadrático médio (RMSE)            | $4,2963 \cdot 10^{-04}$ | 0,0025                  |

Fonte: Autoria própria.

Notas: SSE- *Sum of squared errors (residuals)*;

RMSE- *Root-mean-squared error (deviation)*.

Figura 11- Curva de superfície do índice de refração vs frações molares ( $x_1, x_2$ ) do sistema acetona + metanol + água.

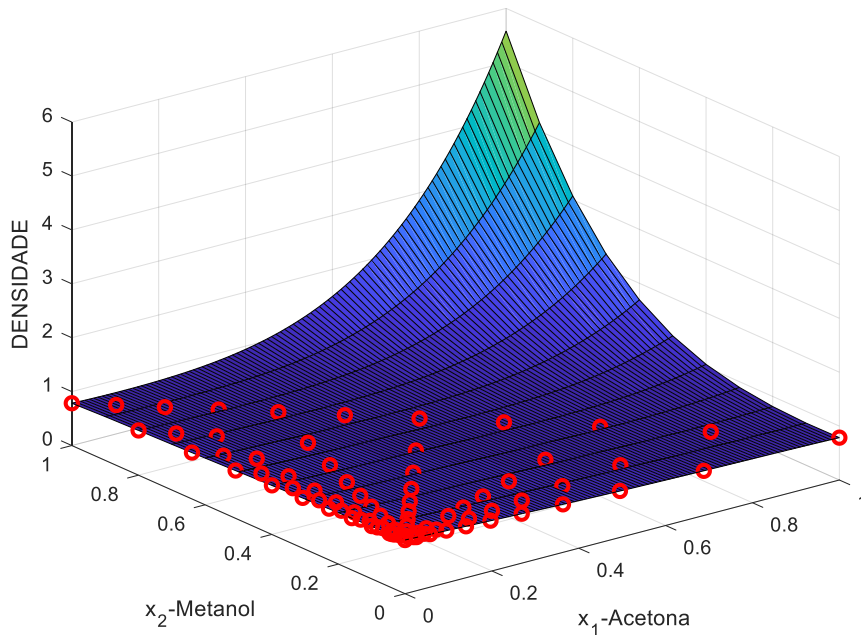


Fonte: Autoria própria.

Nota: Dados experimentais: ○



Figura 12- Curva de superfície da densidade vs frações molares ( $x_1, x_2$ ) do sistema acetona + metanol + água.



Fonte: Autoria própria.

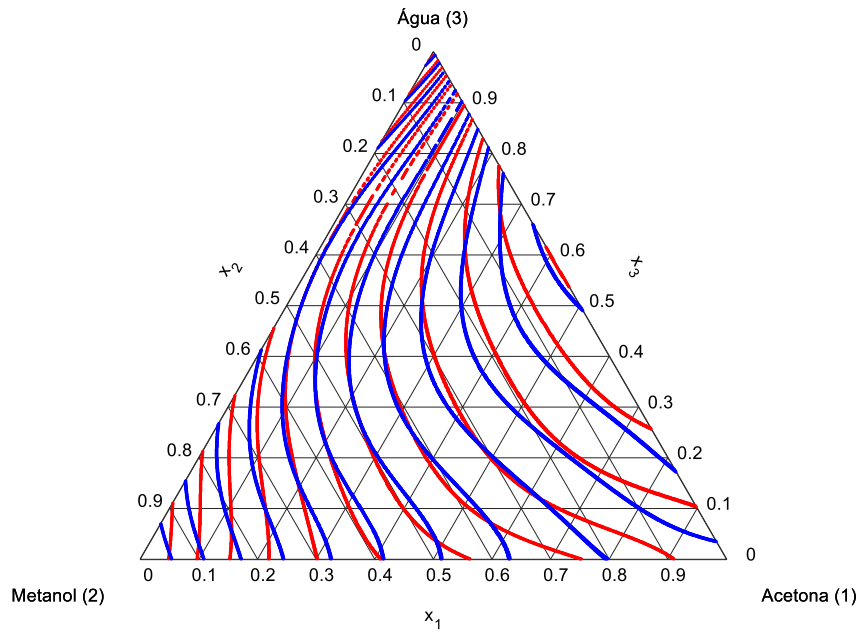
Nota: Dados experimentais: ○

Ainda, para equação de ordem cinco, foi possível escrever as isolinhas do índice de refração e da densidade comparativamente aos dados obtidos por Iglesias, Orge e Tojo (1996) em procedimento semelhante para relacionar propriedades físicas com as composições de misturas ternárias, as quais são expressas pelas Figura 13 e Figura 14.

Conforme os diagramas obtidos, as isolinhas de ambos os trabalhos são semelhantes em comportamento. Para os dados de Iglesias, Orge e Tojo (1996), os sistemas binários acetona + água, acetona + metanol e metanol + água não foram computados, o que explica o comportamento distinto em alguns trechos das isolinhas, especialmente nos lados do triângulo do diagrama. Ainda assim, ambos os dados mantiveram um padrão coerente, indicando conformidade entre os dois trabalhos analisados.

Com os coeficientes de determinação ajustado assumindo os valores de 0,9976 e 0,9986 para a curva de superfície do índice de refração e da densidade versus composições, respectivamente, e desvio absoluto médio global de 0,7672, verifica-se que a curva de calibração atende adequadamente ao propósito de criar uma equação de superfície e em seguida, por meio de otimização de dados, encontrar os valores de composições por meio de propriedades físicas.

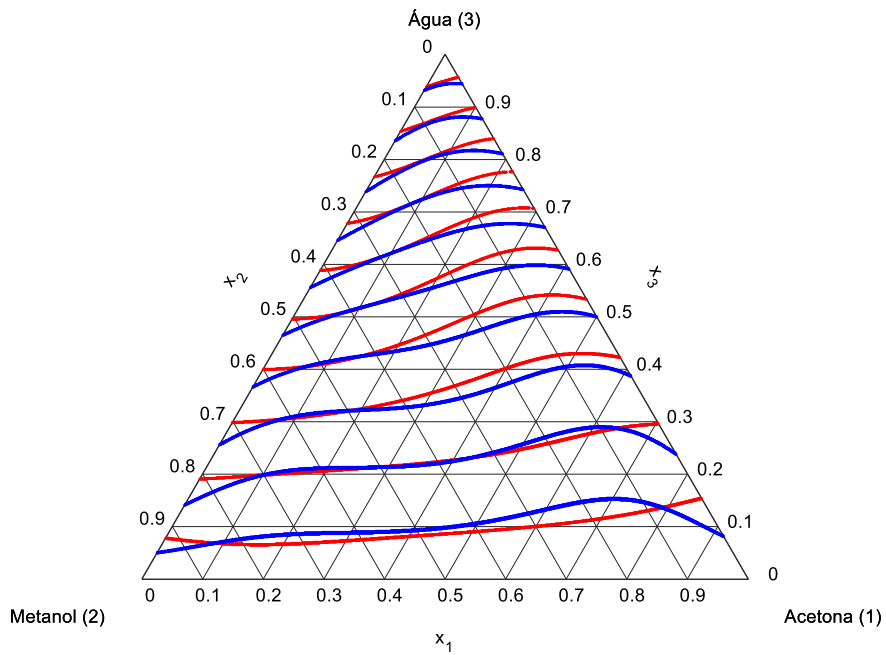
Figura 13- Isolinhas do índice de refração do sistema acetona + metanol + água.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Dados de Iglesias, Orge e Tojo (1996)- —  
 Dados deste trabalho- —

Figura 14- Isolinhas da densidade do sistema acetona + metanol + água.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Dados de Iglesias, Orge e Tojo (1996)- —  
 Dados deste trabalho- —

#### 4.1.2 Equilíbrio líquido-vapor e consistência termodinâmica do sistema acetona + metanol + água

No equilíbrio líquido vapor, cada uma das amostras da fase líquida e de vapor tiveram os índices de refração medidos, bem como suas densidades, sendo utilizado o picnômetro de 5 ml para fase de vapor e o picnômetro de 25 ml para a fase líquida. A Tabela 7 relaciona as temperaturas com as respectivas propriedades físicas medidas.

Tabela 7- Dados do índice de refração e densidade a 25°C dos pontos do ELV.

| N  | T (K)  | fase líquida |                             | fase de vapor |                             |
|----|--------|--------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
|    |        | IR           | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | IR            | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
| 1  | 348,25 | 1,3429       | 0,9592                      | 1,3562        | 0,8289                      |
| 2  | 342,65 | 1,3459       | 0,8940                      | 1,3472        | 0,8156                      |
| 3  | 342,45 | 1,3445       | 0,8828                      | 1,3440        | 0,8119                      |
| 4  | 342,15 | 1,3481       | 0,9200                      | 1,3533        | 0,8080                      |
| 5  | 341,95 | 1,3416       | 0,8636                      | 1,3397        | 0,8061                      |
| 6  | 341,75 | 1,3494       | 0,9168                      | 1,3541        | 0,8060                      |
| 7  | 339,25 | 1,3513       | 0,8924                      | 1,3536        | 0,8040                      |
| 8  | 338,65 | 1,3514       | 0,8864                      | 1,3533        | 0,8000                      |
| 9  | 336,45 | 1,3566       | 0,8960                      | 1,3566        | 0,8024                      |
| 10 | 334,95 | 1,3590       | 0,8800                      | 1,3572        | 0,8005                      |

Fonte: Autoria própria.

A partir da curva de calibração, por meio de regressão de dados seguida de otimização da função objetivo FO<sub>1</sub>, para o sistema acetona (1) + metanol (2) + água (3), foram obtidos os dados experimentais fornecidos pela Tabela 8.

Tabela 8- Dados experimentais do sistema acetona (1) + metanol (2) + água (3) (P= 101,325 kPa).

| N  | T (K)  | fase líquida   |                | fase de vapor  |                |
|----|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|    |        | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | y <sub>1</sub> | y <sub>2</sub> |
| 1  | 348,25 | 0,0529         | 0,0748         | 0,4472         | 0,2104         |
| 2  | 342,65 | 0,0699         | 0,3560         | 0,2960         | 0,5160         |
| 3  | 342,45 | 0,0595         | 0,4266         | 0,2321         | 0,6030         |
| 4  | 342,15 | 0,0947         | 0,1847         | 0,5167         | 0,3013         |
| 5  | 341,95 | 0,0408         | 0,5476         | 0,1691         | 0,7158         |
| 6  | 341,75 | 0,1123         | 0,1829         | 0,5532         | 0,2785         |
| 7  | 339,25 | 0,1499         | 0,2448         | 0,5558         | 0,2913         |
| 8  | 338,65 | 0,1575         | 0,2679         | 0,5809         | 0,2923         |
| 9  | 336,45 | 0,2255         | 0,1267         | 0,7304         | 0,1356         |
| 10 | 334,95 | 0,3000         | 0,1163         | 0,7980         | 0,0779         |

Fonte: Autoria própria.

Para validação do programa CTLW de consistência termodinâmica, foram utilizados os pontos do sistema ternário isobutanol + acetato de isobutila + dimetil-sulfóxido obtidos do artigo de Liu *et al.*, (2017). Nesse estudo, o autor impõe uma tolerância de aceitação de 5% e os resultados obtidos com o programa CTLW estão dispostos na Tabela 9,

Tabela 9- Desvio médio ( $D_m$ ) e desvio máximo ( $D_{max}$ ) no teste de consistência L-W do sistema isobutanol + acetato de butila + dimetil-sulfóxido ( $P=101,325$  kPa).

| Referência                 | $D_m$ % | $D_{max}$ % |
|----------------------------|---------|-------------|
| CTLW                       | 3,17    | 3,57        |
| Liu <i>et al.</i> , (2017) | 3,14    | 3,54        |

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os critérios adotados, todos os pontos passaram no teste de consistência. Com desvios médios e desvios máximos muito próximos aos da literatura do sistema avaliado, foi possível confirmar o funcionamento apropriado do programa de consistência termodinâmica CTLW.

Após a validação do programa CTLW, ao se aplicar o teste de consistência L-W de Wisniak (1993), obteve-se a confirmação da consistência dos dados obtidos, de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10- Resultado do teste de consistência L-W do sistema ternário acetona + metanol + água ( $P=101,325$  kPa).

| N  | D      | Resultado   |
|----|--------|-------------|
| 1  | 2,2501 | consistente |
| 2  | 2,2621 | consistente |
| 3  | 2,2821 | consistente |
| 4  | 2,2941 | consistente |
| 5  | 2,2931 | consistente |
| 6  | 2,4784 | consistente |
| 7  | 2,5743 | consistente |
| 8  | 2,7691 | consistente |
| 9  | 2,2269 | consistente |
| 10 | 2,2629 | consistente |

Fonte: Autoria própria.

Constatou-se, assim, que os pontos avaliados apresentam consistência termodinâmica, com valor máximo de desvio de 2,7691 e valor médio de desvio de 2,3693, sendo possível serem usados para análises seguintes.

#### 4.1.3 Validação dos programas computacionais para o modelo NRTL

Com o intuito de utilizar os *softwares* criados para avaliar o comportamento termodinâmico, foram realizados testes de validação com dados da literatura.

No programa Termogam-NRTL foram usados dados do sistema ternário acetona + metanol + água de Griswold e Buford (1949), totalizando 36 pontos experimentais, bem como de Iglesias *et al.* (1999), do qual foram utilizados 15 pontos experimentais. Os valores dos pontos experimentais foram modelados com pesos na função objetivo iguais a  $w_A=1$ ,  $w_B=2$  e  $w_C=2$ .

Os dados calculados foram comparados aos experimentais em termos de desvio relativo para temperatura e desvio absoluto para as composições, descritos nas equações (61) e (62).

$$\Delta T\% = 100. \frac{|T_{calc} - T_{exp}|}{T_{exp}} \quad (61)$$

$$\Delta y\% = 100. |y_{calc} - y_{exp}| \quad (62)$$

Assim, define-se o desvio relativo médio da temperatura e desvio absoluto médio das composições por meio das equações (63) e (64), respectivamente:

$$\Delta T_m\% = 100. \frac{\sum_i^{NE} \frac{|T_{calc} - T_{exp}|}{T_{exp}}}{N} \quad (63)$$

$$\Delta y_m\% = 100. \frac{\sum_i^{NE} |y_{calc} - y_{exp}|}{N} \quad (64)$$

Dessa forma, os resultados da modelagem dos sistemas apresentados acima estão dispostos na Tabela 11 em termos de desvio relativo médio para a temperatura e desvio absoluto médio para composições.

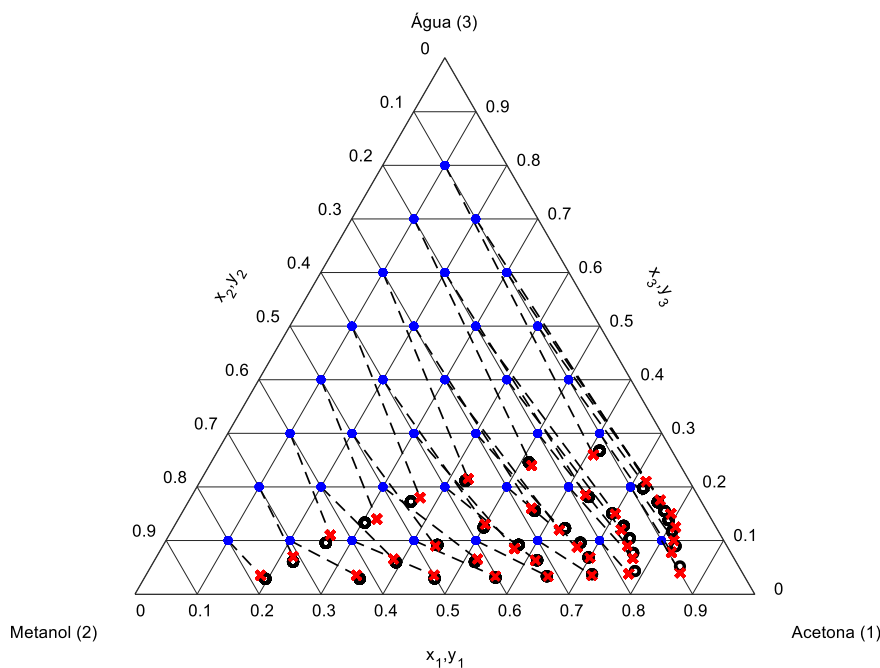
Tabela 11- Desvios médios da temperatura ( $T$ , °C) e composições molares ( $y_1$  e  $y_2$ ) do sistema acetona + metanol + água ( $P=101,325$  kPa).

| Referência                    | $\Delta T_m$ % | $\Delta y_{1m}$ % | $\Delta y_{2m}$ % |
|-------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|
| Griswold e Buford (1949)      | 0,1832         | 0,5237            | 0,6729            |
| Iglesias <i>et al.</i> (1999) | 0,4858         | 0,6252            | 0,7303            |

Fonte: Autoria própria.

Conforme observado, os desvios mostraram-se muito baixos e menores que 1%, indicando uma boa correlação de dados calculados e experimentais os quais se adequaram ao modelo NRTL proposto. Os gráficos de ambos os sistemas ternários podem ser visualizados na Figura 15 e na Figura 16.

Figura 15- Diagrama do sistema ternário acetona + metanol + água (GRISWOLD; BUFORD, 1949).



Fonte: Autoria própria.

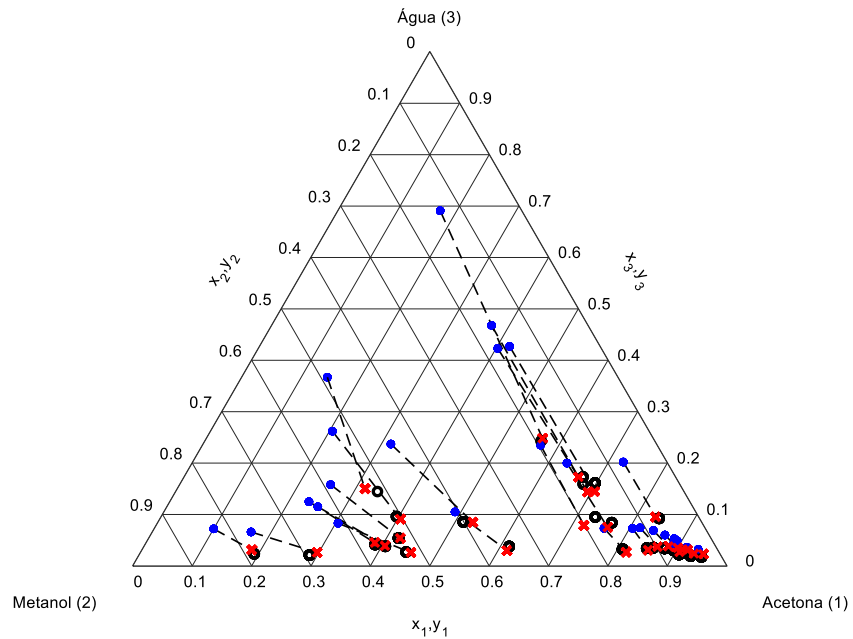
Nota: Pontos obtidos de Griswold, Buford (1949)

Dados experimentais da fase líquida: ●

Dados experimentais da fase de vapor: X

Pontos obtidos com o modelo NRTL: ○

Figura 16- Diagrama do sistema ternário acetona + metanol + água (IGLESIAS *et al.* , 1999).



Fonte: Autoria própria.

Nota: Pontos obtidos de Iglesias *et al.* (1999)

Dados experimentais da fase líquida: ●

Dados experimentais da fase de vapor: X

Pontos obtidos com o modelo NRTL: ○

Pontos experimentais do sistema ternário hexano + benzeno + 1-butanol (GOVINDASWAMY; ANDIAPPAN; LAKSHMANAN, 1976) também foram submetidos ao programa Termogam-NRTL e o desvio relativo médio da temperatura e o desvio absoluto médio das composições estão dispostos na Tabela 12.

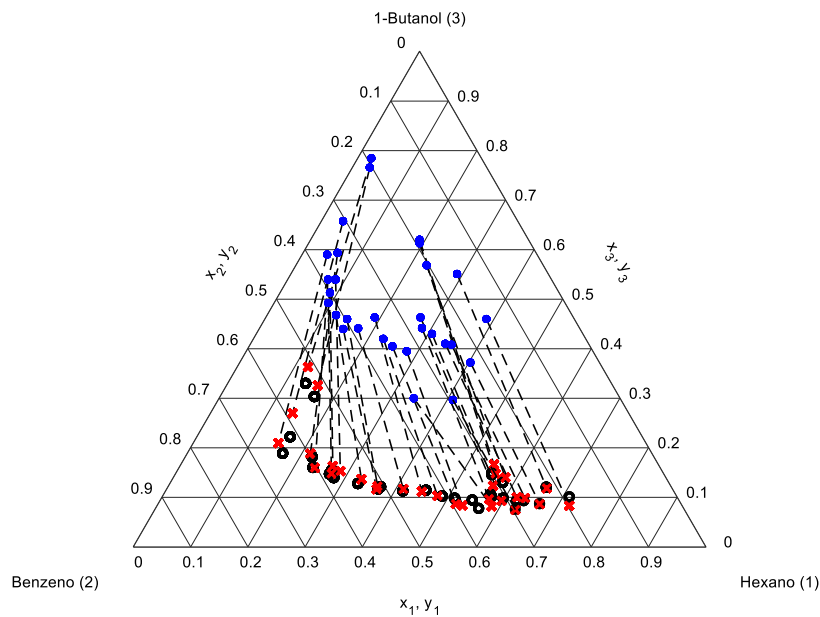
Tabela 12- Desvios médios da temperatura e composições molares ( $y_1$  e  $y_2$ ) do sistema hexano + benzeno + 1-butanol.

| Referência  | $\Delta T_m$ % | $\Delta y_{1m}$ % | $\Delta y_{2m}$ % |
|---|----------------|-------------------|-------------------|
| Govindaswamy,<br>Andiappan e<br>Lakshmanan (1976) | 0,2584         | 0,6224            | 0,8644            |

Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 apresenta a distribuição dos pontos experimentais e calculados pela modelagem no diagrama ternário.

Figura 17- Diagrama do sistema ternário hexano + benzeno + 1-butanol (GOVINDASWAMY; ANDIAPPAN; LAKSHMANAN, 1976).



Fonte: Autoria própria.

Nota: Pontos obtidos de Govindaswamy, Andiappan e Lakshmanan (1976)

Dados experimentais da fase líquida: ●

Dados experimentais da fase de vapor: X

Pontos obtidos com o modelo NRTL: ○

Portanto, demonstrou-se que o programa Termogam-NRTL foi capaz de ajustar os dados modelados aos dados experimentais obtidos dos sistemas ternários estudados com grande precisão; evidencia-se, assim, que a programação desenvolvida em Termogam-NRTL apresenta confiabilidade na modelagem termodinâmica.

#### 4.1.4 Modelagem termodinâmica do sistema acetona + metanol + água

Como proposto nos objetivos deste trabalho, foi utilizado o modelo NRTL para exprimir a modelagem termodinâmica dos pontos experimentais do sistema ternário obtido. Nesta modelagem, os aspectos a serem ressaltados tratam a respeito da idealidade do comportamento dos gases. Como já discutido, a baixas pressões o gás tende ao comportamento ideal, e o coeficiente de fugacidade nessas circunstâncias pode ser aproximado ao valor unitário, tanto para a fase de vapor quanto para fase líquida. Dessa forma, fica a cargo do coeficiente de atividade em exprimir o comportamento do sistema ternário em ELV.



Os dados do equilíbrio líquido-vapor obtidos para o sistema acetona + metanol + água considerados consistentes foram submetidos à otimização de dados e após sucessivas iterações de minimização da função objetivo  $FO_3$ , obteve-se os parâmetros otimizados para o sistema estudado os quais estão dispostos na Tabela 13. Para tanto, foram utilizados pesos das funções objetivo com valor  $w_A=1$ ,  $w_B=2$  e  $w_C=2$  e foram fixados os valores dos parâmetros de não aleatoriedade em 0.3.

Tabela 13- Parâmetros do modelo NRTL para o sistema acetona (1) + metanol (2) + água (3).

| $B_{12}$ (K) | $B_{21}$ (K) | $B_{13}$ (K) | $B_{31}$ (K) | $B_{23}$ (K) | $B_{32}$ (K) | $\alpha_{12}$ | $\alpha_{13}$ | $\alpha_{23}$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| -367,70      | 671,60       | 1602,00      | 177,60       | 323,00       | -37,8        | 0,30          | 0,30          | 0,30          |

Fonte: Autoria própria.

Em relação aos pontos experimentais, os dados correspondentes fornecidos pela modelagem termodinâmica conferiram os resultados dispostos na Tabela 14. Também são apresentados os desvios relativos das temperaturas e os desvios absolutos das composições, bem como os respectivos desvios relativos médios e desvios absolutos médios.

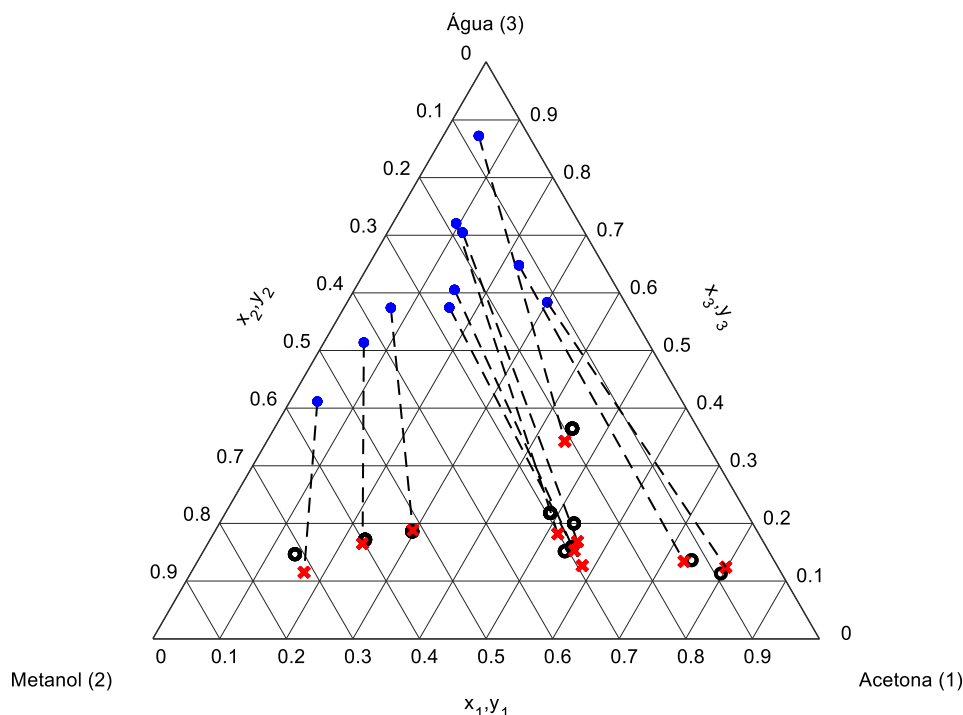
Tabela 14- Temperatura (K) e frações molares da fase de vapor do sistema ternário acetona + metanol + água calculados pelo modelo NRTL.

| N            | T (K)  | $y_1$  | $y_2$  | $\Delta T_m$ % | $\Delta y_1$ % | $\Delta y_2$ % |
|--------------|--------|--------|--------|----------------|----------------|----------------|
| 1            | 350,32 | 0,4470 | 0,1884 | 0,5990         | 0,0165         | 2,2017         |
| 2            | 341,74 | 0,2960 | 0,5179 | 0,2641         | 0,0001         | 0,1933         |
| 3            | 341,64 | 0,2324 | 0,5958 | 0,2368         | 0,0286         | 0,7217         |
| 4            | 341,67 | 0,4873 | 0,2947 | 0,1408         | 2,9424         | 0,6649         |
| 5            | 339,98 | 0,1397 | 0,7138 | 0,1729         | 2,9440         | 0,2009         |
| 6            | 339,97 | 0,5320 | 0,2680 | 0,5191         | 2,1182         | 1,0452         |
| 7            | 336,91 | 0,5494 | 0,2914 | 0,6895         | 0,6410         | 0,0063         |
| 8            | 336,47 | 0,5424 | 0,3059 | 0,6428         | 3,8519         | 1,3645         |
| 9            | 331,77 | 0,7406 | 0,1232 | 1,2588         | 1,0164         | 1,2372         |
| 10           | 328,78 | 0,7961 | 0,0908 | 1,7446         | 0,1866         | 1,2867         |
| Desvio médio |        |        |        | 0,6268         | 1,3746         | 0,8922         |

Fonte: Autoria própria.

Como é possível perceber, os dados se ajustaram com desvios médios percentuais de 0,6268, 1,3746 e 0,8922, evidenciando uma correlação adequada dos pontos experimentais em relação ao modelo NRTL proposto. Ainda, comparando-se os diagramas do sistema ternário obtido na Figura 18 com o da Figura 15 e da Figura 16, dos dados de Griswold e Bufford (1949) e Iglesias *et al.* (1999), respectivamente, percebe-se um comportamento coerente das composições da fase de vapor e da fase líquida para o sistema ternário estudado.

Figura 18- Modelagem termodinâmica dos pontos experimentais do sistema acetona + metanol + água.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Dados experimentais da fase líquida: ●  
 Dados experimentais da fase de vapor: X  
 Pontos obtidos com o modelo NRTL: ○

Dessa forma, foi possível comprovar que o aparato experimental foi capaz de exprimir dados do sistema ternário avaliado, e, portanto, o uso do ebuliômetro pode ser estendido para outros sistemas de três componentes.

#### 4.2 Dados de pesquisa- segunda parte: água + metanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>]

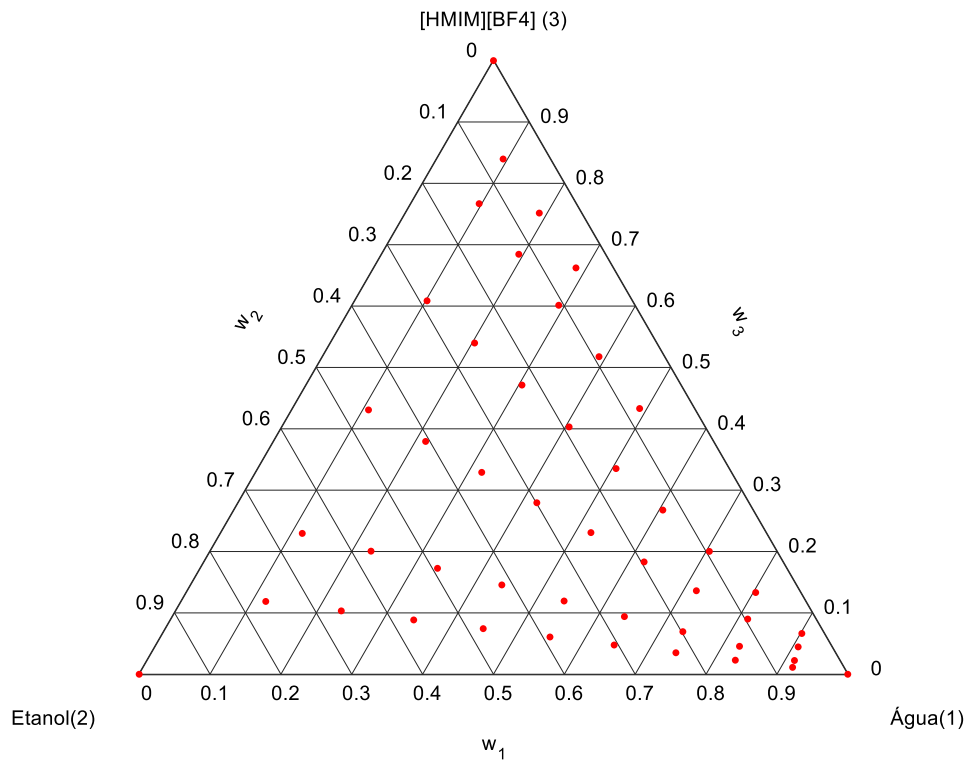
Para esta etapa da pesquisa, foram utilizados procedimentos experimentais e de modelagem semelhantemente aos utilizados na abordagem do sistema ternário acetona + metanol + água. Tanto a construção da curva de calibração quanto a aquisição de pontos do ELV seguiram a mesma rotina proposta na seção 3 (Materiais e Métodos) e os resultados estão dispostos nas seções seguintes.

##### 4.2.1 Curva de calibração do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>]

A construção da curva de calibração do sistema água + etanol + LI procedeu-se de forma semelhante ao adotado para a obtenção da curva de calibração do sistema acetona +

metanol + água. Os dados utilizados nesse procedimento estão dispostos no diagrama ternário da Figura 19.

Figura 19- Pontos utilizados na curva de calibração do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>] em termos de fração mássica a 40°C.



Fonte: Autoria própria.

Nota: pontos experimentais: ●

À temperatura ambiente de 25°C, a construção da curva de calibração do sistema se tornou inviável devido a insolubilidade do [HMIM][BF<sub>4</sub>] em água, pois a turbidez e formação de duas fases impediria leitura adequada do índice de refração no refratômetro utilizado. Assim, para obtenção de misturas de água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>] a variadas combinações de composição sem o risco de se ter o surgimento de duas fases e consequente turbidez, elevou-se a temperatura das medições para 40°C. A formação de duas fases ocorreu em poucas combinações de quantidades de água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>] e se sucedia quando havia maior concentração de água e baixa concentração de álcool em face ao líquido iônico. Nas misturas ricas em álcool, esse fenômeno não se manifestou. No total foram obtidos 44 pontos experimentais que compuseram a curva de calibração para o sistema avaliado.

Embora o procedimento seja semelhante ao obtido na curva de calibração do sistema acetona + metanol + água, devido ao elevado valor da massa molar do [HMIM][BF<sub>4</sub>], foi necessário construir a relação entre as propriedades físicas (índice de refração e densidade) e as quantidades de cada componente por meio da fração mássica, já que a fração molar apresentada pelo método adotado para distribuição de pontos não forneceriam pontos com qualidade adequada ao propósito desejado.

Assim, a equação de ordem cinco, com 21 coeficientes, obtida para o sistema ternário deste tópico, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} COEFp(w_1, w_2) = & p_{00} + p_{10}w_1 + p_{01}w_2 + p_{20}w_1^2 + p_{11}w_1w_2 + & (65) \\ & p_{02}w_2^2 + p_{30}w_1^3 + p_{21}w_1^2w_2 + p_{12}w_1w_2^2 + p_{03}w_2^3 + p_{40}w_1^4 + \\ & p_{31}w_1^3w_2 + p_{22}w_1^2w_2^2 + p_{13}w_1w_2^3 + p_{04}w_2^4 + p_{50}w_1^5 + \\ & p_{41}w_1^4w_2 + p_{32}w_1^3w_2^2 + p_{23}w_1^2w_2^3 + p_{14}w_1w_2^4 + p_{05}w_2^5 \end{aligned}$$

Os valores dos coeficientes acompanhados de seus respectivos intervalos de confiança de 95%, tanto para índice de refração e quanto para densidade, estão inseridos na Tabela 16.

A análise estatística para as regressões do índice de refração e da densidade forneceu resultados expressos na Tabela 15.

Tabela 15- Análise estatística das regressões.

| Dado estatístico  | Índice de Refração       | Densidade                |
|---|--------------------------|--------------------------|
| Soma do quadrado dos resíduos (SSE)                     | 8,2803 10 <sup>-05</sup> | 2,3809 10 <sup>-04</sup> |
| Coefficiente de determinação (r <sup>2</sup> )          | 0,9957                   | 0,9987                   |
| Coefficiente de determinação ajustado (R <sup>2</sup> ) | 0,9924                   | 0,9978                   |
| Raiz do erro quadrático médio (RMSE)                    | 0,0018                   | 0,0030                   |

Fonte: Autoria própria.

Tabela 16- Coeficientes das equações das curvas de calibração e respectivos intervalos de confiança para o sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>].

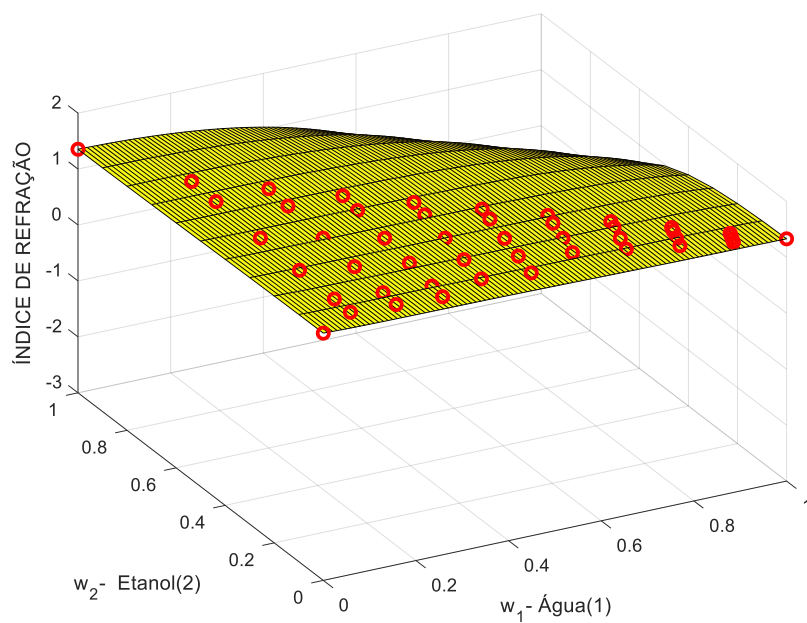
| Coeficiente | Índice de refração |                              | Densidade |                              |
|-------------|--------------------|------------------------------|-----------|------------------------------|
|             | Valor              | Intervalo de confiança (95%) | Valor     | Intervalo de confiança (95%) |
| $p_{00}$    | 1,421              | (1,417;1,425)                | 1,123     | (1,117; 1,129)               |
| $p_{10}$    | -0,3068            | (-0,5386; -0,07494)          | 0,3391    | (-0,05406; 0,7322)           |
| $p_{01}$    | -0,000341          | (-0,3371; 0,3365)            | -1,152    | (-1,723; -0,5812)            |
| $p_{20}$    | 1,426              | (-0,2211; 3,073)             | -3,158    | (-5,951; -0,3649)            |
| $p_{11}$    | 0,7383             | (-1,897; 3,374)              | 0,2912    | (-4,178; 4,76)               |
| $p_{02}$    | -0,1893            | (-2,632; 2,254)              | 5,595     | (1,452; 9,738)               |
| $p_{30}$    | -3,402             | (-7,612; 0,8076)             | 6,93      | (-0,2084; 14,07)             |
| $p_{21}$    | -4,03              | (-13,18; 5,117)              | 11,6      | (-3,916; 27,11)              |
| $p_{12}$    | -2,52              | (-14,61; 9,565)              | -15,48    | (-35,97; 5,018)              |
| $p_{03}$    | 0,1464             | (-6,572; 6,865)              | -13,72    | (-25,11; -2,325)             |
| $p_{40}$    | 3,395              | (-1,114; 7,905)              | -6,392    | (-14,04; 1,255)              |
| $p_{31}$    | 6,909              | (-5,833; 19,65)              | -21,35    | (-42,96; 0,2574)             |
| $p_{22}$    | 6,35               | (-16,16; 28,86)              | 0,4399    | (-37,73; 38,61)              |
| $p_{13}$    | 5,133              | (-15,23; 25,5)               | 34,29     | (-0,2448; 68,82)             |
| $p_{04}$    | -0,04174           | (-7,883; 7,799)              | 13,96     | (0,6658; 27,26)              |
| $p_{50}$    | -1,202             | (-2,915; 0,5103)             | 2,146     | (-0,7584; 5,05)              |
| $p_{41}$    | -3,667             | (-9,82; 2,485)               | 10,44     | (0,003707; 20,87)            |
| $p_{32}$    | -4,339             | (-17,83; 9,153)              | 9,981     | (-12,9; 32,86)               |
| $p_{23}$    | -5,047             | (-21,46; 11,37)              | -12,97    | (-40,8; 14,87)               |
| $p_{14}$    | -3,131             | (-14,7; 8,438)               | -20,02    | (-39,63; -0,3972)            |
| $p_{05}$    | 0,01819            | (-3,22; 3,257)               | -5,022    | (-10,51; 0,469)              |

Fonte: Autoria própria.

Ao se utilizar índices de refração e as densidades dos 44 pontos utilizados na curva de calibração, o desvio absoluto médio global obtido para o sistema composto por água, etanol e [HMIM][BF<sub>4</sub>] com equação de superfície de grau cinco foi de 0,8349%.

A Figura 20 e a Figura 21 expressam as curvas de superfície obtidas com a regressão (índice de refração e densidade, respectivamente).

Figura 20- Curva de superfície do índice de refração vs fração mássica ( $w_1$ ,  $w_2$ ) do sistema água + etanol + [HMIM][BF4].



Fonte: Autoria própria.


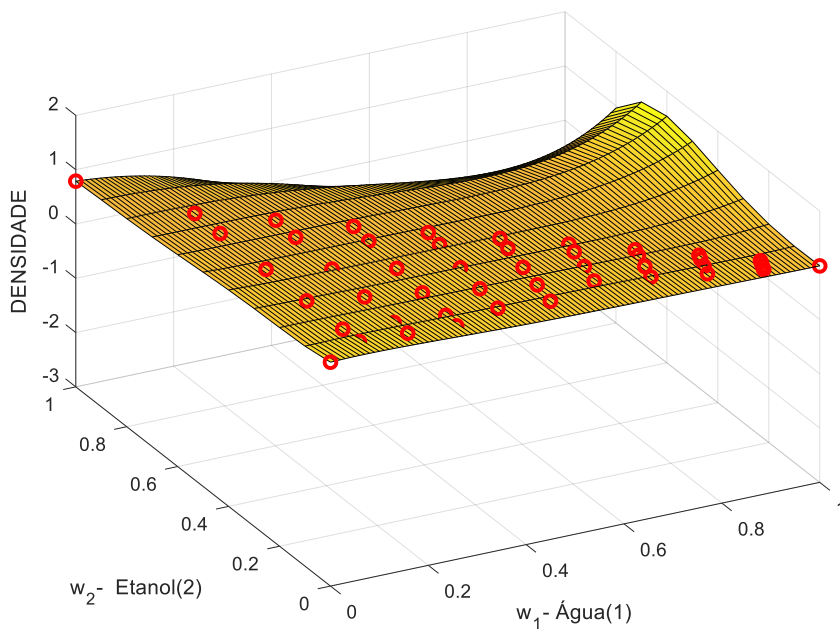

Nota: Dados experimentais: 

Figura 21- Curva de superfície da densidade vs fração mássica ( $w_1$ ,  $w_2$ ) do sistema água + etanol + [HMIM][BF4].

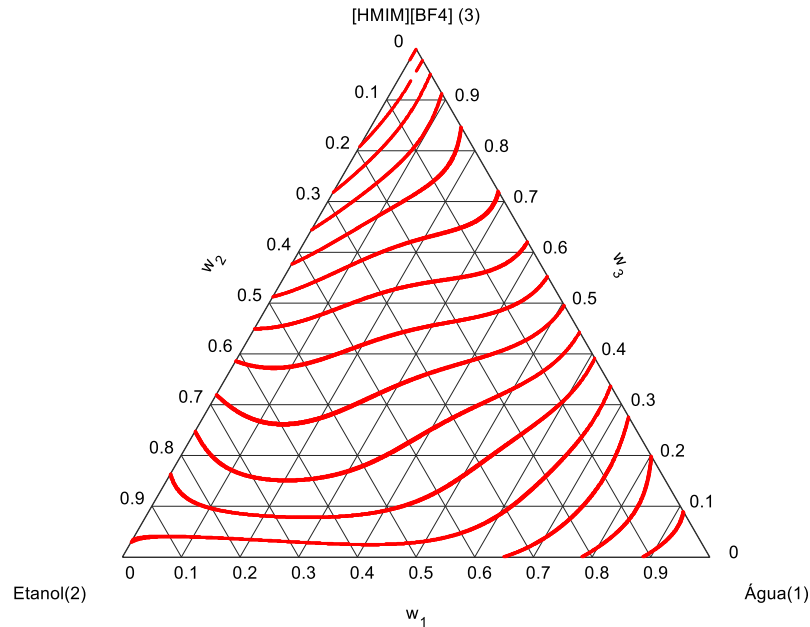


Fonte: Autoria própria.

Nota: Dados experimentais: 

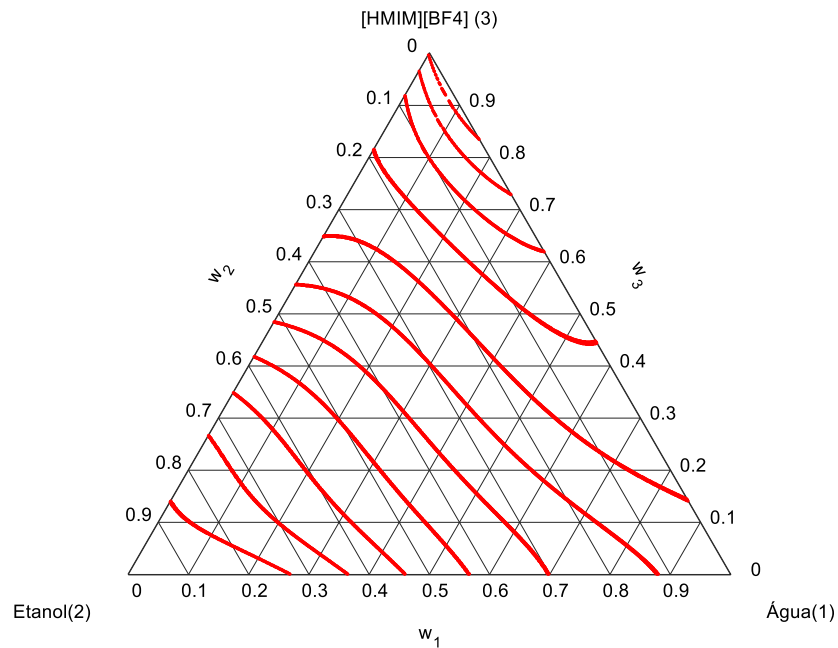
As curvas de isolinhas para o índice de refração e densidade no diagrama ternário podem ser expressas pela Figura 22 e pela Figura 23, respectivamente.

Figura 22- Isolinhas do índice de refração do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>].



Fonte: Autoria própria.

Figura 23- Isolinhas da densidade do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>].



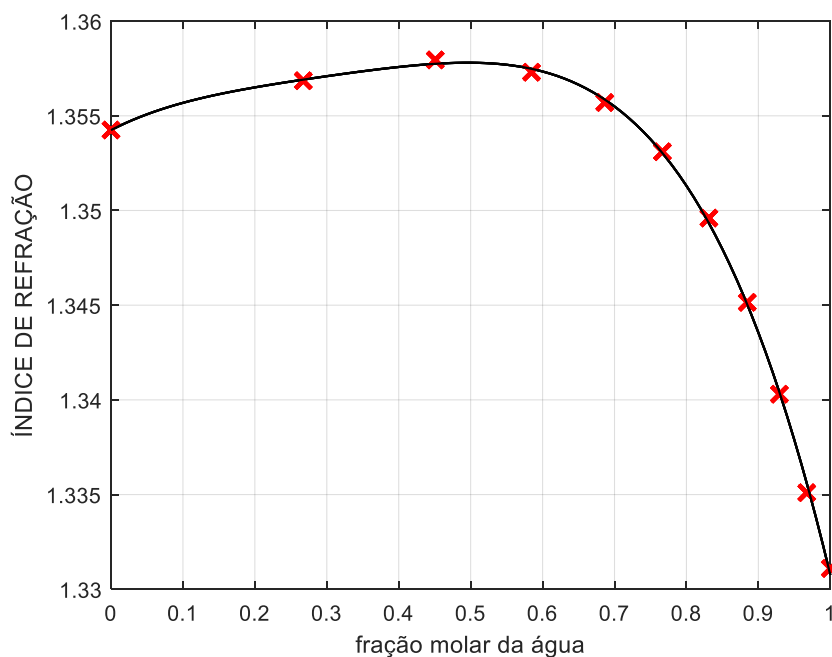
Fonte: Autoria própria.

Devido a pressão de vapor desprezível dos líquidos iônicos, para a fase de vapor não foi detectada a presença de [HMIM][BF<sub>4</sub>], como já previsto pela literatura em sistemas

ternários semelhantes de ELV (CALVAR *et al.*, 2006; DENG *et al.*, 2011), assunto este tratado nas seções seguintes. Desta forma, uma curva de calibração à parte foi elaborada para a fase de vapor e devido à simplicidade da mistura binária formada, foi necessário utilizar apenas uma propriedade física estudada, sendo ela ou o índice de refração ou a densidade.

O índice de refração em função da composição de água da fase de vapor gera um conjunto de pontos de característica parabólica, com ponto de máximo próximo da composição de 0,45 em base de fração molar de água; além disso, a curva apresenta uma ampla faixa de pequena taxa de variação do IR em relação a fração molar da água ( $d(\text{IR})/dx_{\text{água}}$  próximo de zero), o que pode conduzir a uma estimativa equivocada nessa região, conforme pode ser visto no gráfico da Figura 24.

Figura 24-Curva do índice de refração em função da fração molar da água da mistura de água e etanol.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Dados experimentais: X

Já a relação entre a densidade e a composição da água produz uma curva que se assemelha a um comportamento linear, sem máximos ou mínimos, e com taxa de variação da densidade em relação à fração molar com valor diferente de zero, já que a função avaliada apresenta comportamento estritamente crescente, o que conduz a uma maior segurança e precisão na estimativa de valores da composição da fase de vapor. Dessa



forma, optou-se por utilizar a curva de calibração da densidade para encontrar as composições da fase de vapor e, para tanto, foi utilizada regressão polinomial com polinômio de quinto grau por meio do comando *polyfit*, disponível na programação interna do *Matlab*®. Assim, por meio da equação (66) obtêm-se os coeficientes da Tabela 17.

$$COEFC(x_1) = C_1 x_1^5 + C_2 x_1^4 + C_3 x_1^3 + C_4 x_1^2 + C_5 x_1 + C_6 \quad (66)$$

Tabela 17- Coeficientes e intervalos de confiança da regressão da densidade e fração molar de água na fase de vapor.

| Coeficiente | Densidade |                              |
|-------------|-----------|------------------------------|
|             | Valor     | Intervalo de confiança (95%) |
| $C_1$       | 0,02444   | (-1,002; 1,051)              |
| $C_2$       | -0,2718   | (-3,029; 2,485)              |
| $C_3$       | 0,5313    | (-2,126; 3,188)              |
| $C_4$       | -0,2199   | (-1,298; 0,8583)             |
| $C_5$       | 0,1538    | (-0,0008531; 0,3084)         |
| $C_6$       | 0,7682    | (0,7651; 0,7714)             |

Fonte: Autoria própria.

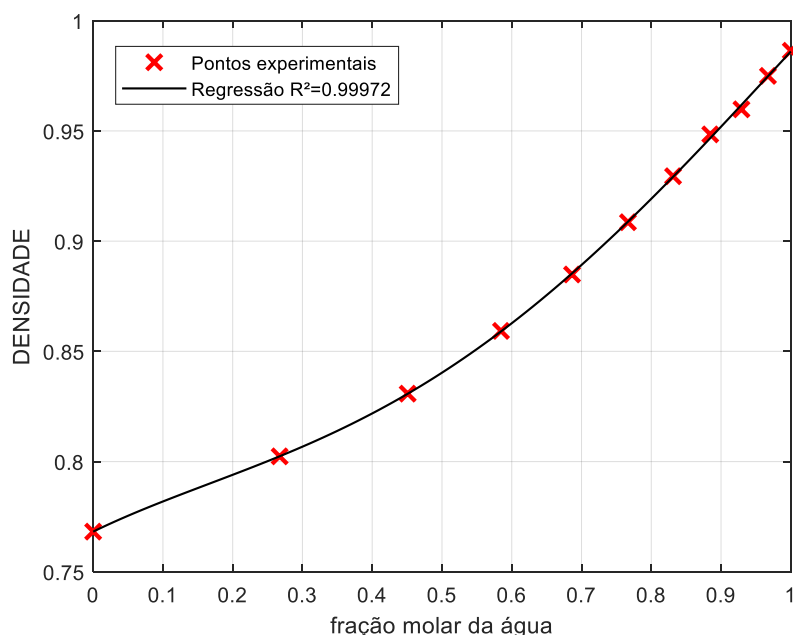
Os dados estatísticos da regressão são dispostos na Tabela 18, bem como está representada a curva da regressão na Figura 25.

Tabela 18- Análise estatística das regressões das equações de superfície da curva de calibração do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>].

| Dado estatístico                                       | Densidade                |
|--|--------------------------|
| Soma do quadrado dos resíduos (SSE)                    | 7,4845 10 <sup>-06</sup> |
| Coeficiente de determinação (r <sup>2</sup> )          | 0,9999                   |
| Coeficiente de determinação ajustado (R <sup>2</sup> ) | 0,9997                   |
| Raiz do erro quadrático médio (RMSE)                   | 0,0012                   |

Fonte: Autoria própria.

Figura 25-Curva da densidade em função da fração molar da água da mistura de água e etanol.



Fonte: Autoria própria.

Nota: Dados experimentais: X

#### 4.2.2 Equilíbrio líquido-vapor e consistência termodinâmica do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>]

Os dados experimentais no ELV do sistema avaliado foram obtidos no mesmo aparato experimental utilizado no sistema ternário acetona, metanol e água e com mesmo procedimento, excetuando-se pela temperatura de medição, que neste caso foi imposta em 40°C. Após ebulição de cada uma das misturas, foram retiradas amostras de cada fase e seus índices de refração e densidades foram medidos e seus valores estão dispostos na Figura 19.

Para atestar a presença ou não de [HMIM][BF<sub>4</sub>] na fase de vapor, foi feita análise qualitativa por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e atestou-se não haver na fase de vapor quaisquer traços de LI. Os resultados do teste estão disponíveis no apêndice D. Esse fenômeno já era esperado, não só devido à pressão de vapor desprezível dos LIs como também de relatos na literatura científica com sistemas semelhantes. Assim, na fase de vapor, observou-se a presença de etanol e água, apenas. Na fase líquida, conseqüentemente a quantidade de LI adicionada permaneceu inalterada em solução de água e etanol em proporção definida pelo equilíbrio.

Tabela 19- Dados do índice de refração e densidade a 40 °C dos pontos do ELV do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>].

| N  | T (K)  | fase líquida |                             | fase de vapor |                             |
|----|--------|--------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
|    |        | IR           | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | IR            | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) |
| 1  | 366,05 | 1,3705       | 1,0247                      | 1,3533        | 0,9105                      |
| 2  | 363,85 | 1,3778       | 1,0243                      | 1,3568        | 0,8782                      |
| 3  | 362,85 | 1,3780       | 1,0199                      | 1,3566        | 0,8593                      |
| 4  | 360,75 | 1,3797       | 1,0087                      | 1,3590        | 0,8422                      |
| 5  | 360,15 | 1,3948       | 1,0319                      | 1,3580        | 0,8308                      |
| 6  | 359,25 | 1,3787       | 1,0003                      | 1,3584        | 0,8384                      |
| 7  | 358,55 | 1,3897       | 1,0179                      | 1,3578        | 0,8270                      |
| 8  | 358,35 | 1,3795       | 0,9912                      | 1,3580        | 0,8346                      |
| 9  | 357,65 | 1,3857       | 0,9951                      | 1,3531        | 0,8251                      |
| 10 | 357,25 | 1,3819       | 0,9804                      | 1,3582        | 0,8213                      |
| 11 | 357,05 | 1,3788       | 0,9724                      | 1,3583        | 0,8251                      |
| 12 | 355,15 | 1,3911       | 0,9744                      | 1,3526        | 0,8005                      |
| 13 | 353,45 | 1,3834       | 0,9385                      | 1,3574        | 0,7967                      |
| 14 | 352,75 | 1,3773       | 0,9118                      | 1,3579        | 0,8024                      |
| 15 | 370,05 | 1,3840       | 1,0486                      | 1,3490        | 0,9351                      |
| 16 | 351,75 | 1,3730       | 0,8667                      | 1,3516        | 0,7796                      |
| 17 | 368,55 | 1,3795       | 1,0462                      | 1,3518        | 0,9219                      |
| 18 | 369,15 | 1,3760       | 1,0458                      | 1,3496        | 0,9295                      |

Fonte: Autoria própria.

Diante da análise de espectroscopia, a curva de calibração proposta pela equação (66) foi utilizada neste ponto de análise para fase de vapor e obtiveram-se as frações molares de cada componente por meio de regressão de dados seguida de minimização da função objetivo FO<sub>1</sub>. Assim, são apresentadas as composições em base molar de cada uma das fases na Tabela 20.

Na etapa seguinte, após a aquisição de dados, fez-se aplicação do teste de consistência L-W, proposto por Wisniak. Dessa forma, foi possível obter os resultados do teste dispostos na Tabela 21.

Como demonstrado, para este sistema, alguns pontos apresentaram desvios acima da tolerância admitida de 3% e, portanto, foram considerados inconsistentes. O desvio máximo observado foi de 4,6291 e o valor médio de desvio foi de 1,8295, em termos percentuais.

Tabela 20- Dados experimentais do sistema água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF<sub>4</sub>] (3) (P=101,325 kPa).

| N  | T (K)  | fase líquida   |                | fase de vapor  |                |
|----|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|    |        | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | y <sub>1</sub> | y <sub>2</sub> |
| 1  | 366,05 | 0,9037         | 0,0436         | 0,7720         | 0,2280         |
| 2  | 363,85 | 0,8513         | 0,0805         | 0,6602         | 0,3398         |
| 3  | 362,85 | 0,8345         | 0,0971         | 0,5858         | 0,4142         |
| 4  | 360,75 | 0,7756         | 0,1492         | 0,5093         | 0,4907         |
| 5  | 360,15 | 0,5923         | 0,2292         | 0,451          | 0,5490         |
| 6  | 359,25 | 0,7543         | 0,1731         | 0,4906         | 0,5094         |
| 7  | 358,55 | 0,6457         | 0,2213         | 0,4301         | 0,5699         |
| 8  | 358,35 | 0,7066         | 0,2161         | 0,4712         | 0,5288         |
| 9  | 357,65 | 0,6073         | 0,2814         | 0,4192         | 0,5808         |
| 10 | 357,25 | 0,6125         | 0,2960         | 0,3969         | 0,6031         |
| 11 | 357,05 | 0,6375         | 0,2862         | 0,4192         | 0,5808         |
| 12 | 355,15 | 0,2841         | 0,5635         | 0,2525         | 0,7475         |
| 13 | 353,45 | 0,3096         | 0,5865         | 0,2221         | 0,7779         |
| 14 | 352,75 | 0,3714         | 0,5594         | 0,2673         | 0,7327         |
| 15 | 370,05 | 0,8773         | 0,0292         | 0,8494         | 0,1506         |
| 16 | 351,75 | 0,0444         | 0,8838         | 0,0818         | 0,9182         |
| 17 | 368,55 | 0,9165         | 0,0020         | 0,8085         | 0,1915         |
| 18 | 369,15 | 0,9191         | 0,0006         | 0,8322         | 0,1678         |

Fonte: Autoria própria.

Tabela 21- Resultado do teste de consistência L-W do sistema ternário sistema água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF<sub>4</sub>] (3) (P=101,325 kPa).

| N | D      | Resultado   | N  | D      | Resultado     |
|---|--------|-------------|----|--------|---------------|
| 1 | 2,2659 | consistente | 10 | 1,1512 | consistente   |
| 2 | 1,8303 | consistente | 11 | 1,2236 | consistente   |
| 3 | 1,7075 | consistente | 12 | 0,5442 | consistente   |
| 4 | 1,4805 | consistente | 13 | 0,7382 | consistente   |
| 5 | 0,9893 | consistente | 14 | 1,1768 | consistente   |
| 6 | 1,4387 | consistente | 15 | 4,6292 | inconsistente |
| 7 | 1,2624 | consistente | 16 | 3,1873 | inconsistente |
| 8 | 1,3422 | consistente | 17 | 3,2324 | inconsistente |
| 9 | 1,1357 | consistente | 18 | 3,5966 | inconsistente |

Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.3 Modelagem termodinâmica do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>]

Após o teste de consistência, o conjunto de pontos experimentais considerados termodinamicamente consistentes foi selecionado e está disposto na Tabela 22.

Os dados do equilíbrio líquido-vapor para o sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>] considerados consistentes foram submetidos à otimização de dados e após 50 repetições de minimização da função objetivo FO<sub>3</sub>, foi encontrado o melhor valor entre os ótimos locais.

Esse número de repetições visa conferir por meios estocásticos o melhor conjunto de parâmetros para o sistema avaliado, permitindo, assim, um ajuste mais próximo aos dados experimentais.

Para esta otimização de parâmetros foram impostos limites no intervalo de [-500, 1000] para os parâmetros B<sub>ij</sub> e como feito anteriormente, o valor do parâmetro de não aleatoriedade,  $\alpha_{ij}$ , foi fixado com valor de 0,3.

Tabela 22- Dados experimentais do sistema água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF<sub>4</sub>] (3) após teste de consistência (P=101,325 kPa).

| N  | T (K)  | fase líquida   |                | fase de vapor  |                |
|----|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|    |        | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | y <sub>1</sub> | y <sub>2</sub> |
| 1  | 366,05 | 0,9037         | 0,0436         | 0,7720         | 0,2280         |
| 2  | 363,85 | 0,8513         | 0,0805         | 0,6602         | 0,3398         |
| 3  | 362,85 | 0,8345         | 0,0971         | 0,5858         | 0,4142         |
| 4  | 360,75 | 0,7756         | 0,1492         | 0,5093         | 0,4907         |
| 5  | 360,15 | 0,5923         | 0,2292         | 0,4510         | 0,5490         |
| 6  | 359,25 | 0,7543         | 0,1731         | 0,4906         | 0,5094         |
| 7  | 358,55 | 0,6457         | 0,2213         | 0,4301         | 0,5699         |
| 8  | 358,35 | 0,7066         | 0,2161         | 0,4712         | 0,5288         |
| 9  | 357,65 | 0,6073         | 0,2814         | 0,4192         | 0,5808         |
| 10 | 357,25 | 0,6125         | 0,296          | 0,3969         | 0,6031         |
| 11 | 357,05 | 0,6375         | 0,2862         | 0,4192         | 0,5808         |
| 12 | 355,15 | 0,2841         | 0,5635         | 0,2525         | 0,7475         |
| 13 | 353,45 | 0,3096         | 0,5865         | 0,2221         | 0,7779         |
| 14 | 352,75 | 0,3714         | 0,5594         | 0,2673         | 0,7327         |

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros otimizados para o sistema estudado estão dispostos na Tabela 23. Para tanto, foram utilizados pesos das funções objetivo com valor  $w_A=1$ ,  $w_B=1$  e  $w_C=1$ .

Tabela 23- Parâmetros do modelo NRTL para o sistema água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF<sub>4</sub>] (3) (P=101,325 kPa).

| B <sub>12</sub> (K) | B <sub>21</sub> (K) | B <sub>13</sub> (K) | B <sub>31</sub> (K) | B <sub>23</sub> (K) | B <sub>32</sub> (K) | $\alpha_{12}$ | $\alpha_{13}$ | $\alpha_{23}$ |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|
| 366,93              | 135,57              | 244,74              | 613,08              | 864,44              | -171,80             | 0,30          | 0,30          | 0,30          |

Fonte: Autoria própria.

Em relação aos pontos experimentais, os dados correspondentes fornecidos pela modelagem termodinâmica conferiram os resultados dispostos na Tabela 24. Também são

apresentados os desvios relativos das temperaturas e os desvios absolutos das composições, bem como os respectivos desvios relativos médios e desvios absolutos médios.

Tabela 24- Temperatura (K) e frações molares da fase de vapor do sistema ternário água (1) + etanol (2) + [HMIM][BF<sub>4</sub>] (3) calculados pelo modelo NRTL (P=101,325 kPa).

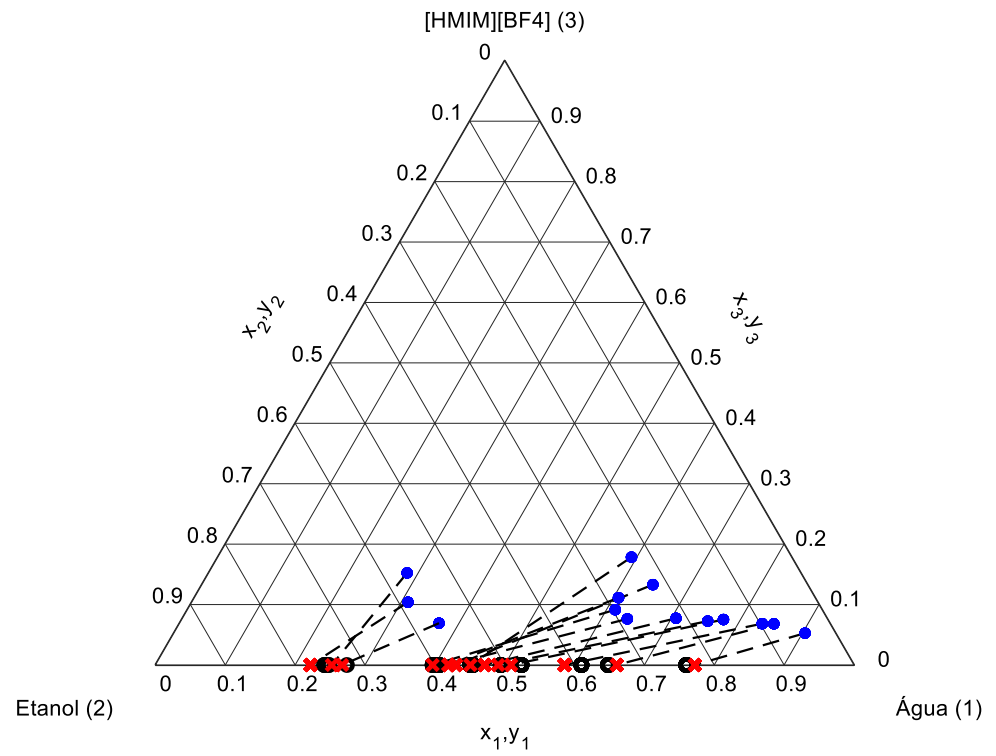
| N            | T (K)  | y <sub>1</sub> | y <sub>2</sub> | $\Delta T_m$ % | $\Delta y_1$ % | $\Delta y_2$ % |
|--------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1            | 368,05 | 0,7599         | 0,2401         | 0,5456         | 1,2082         | 1,2082         |
| 2            | 364,93 | 0,6480         | 0,3520         | 0,2959         | 1,2249         | 1,2249         |
| 3            | 363,67 | 0,6098         | 0,3902         | 0,2252         | 2,4036         | 2,4036         |
| 4            | 360,85 | 0,5240         | 0,4760         | 0,0270         | 1,4694         | 1,4694         |
| 5            | 360,39 | 0,4510         | 0,5490         | 0,0670         | 0,0022         | 0,0022         |
| 6            | 359,73 | 0,4943         | 0,5057         | 0,1328         | 0,3730         | 0,3730         |
| 7            | 359,61 | 0,4544         | 0,5456         | 0,2949         | 2,4344         | 2,4344         |
| 8            | 358,35 | 0,4530         | 0,5470         | 0,0001         | 1,8156         | 1,8156         |
| 9            | 357,47 | 0,4067         | 0,5933         | 0,0491         | 1,2503         | 1,2503         |
| 10           | 356,71 | 0,3969         | 0,6031         | 0,1512         | 0,0000         | 0,0000         |
| 11           | 356,56 | 0,4025         | 0,5975         | 0,1385         | 1,6719         | 1,6719         |
| 12           | 354,30 | 0,2418         | 0,7582         | 0,2404         | 1,0681         | 1,0681         |
| 13           | 353,46 | 0,2482         | 0,7518         | 0,0040         | 2,6148         | 2,6148         |
| 14           | 353,10 | 0,2741         | 0,7259         | 0,0991         | 0,6822         | 0,6822         |
| Desvio médio |        |                |                | 0,1622         | 1,3013         | 1,3013         |

Fonte: Autoria própria.

Como é possível perceber, os dados se ajustaram com desvios médios de 0,1622 e 1,3013, com desvios máximos de 0,5456% para a temperatura e 2,6148% para a fração molar tanto da água quanto o etanol. Portanto, é possível notar que o modelo NRTL adotado para sistemas que contenham líquidos iônicos é adequado e confere bons resultados a partir de dados cuja qualidade tenha sido comprovada por testes de consistência termodinâmica. A Figura 26 ilustra o diagrama ternário do sistema envolvido, sendo relacionados pontos experimentais e pontos obtidos pela modelagem.

Vale ressaltar que os pesos da função objetivo FO<sub>3</sub> (w<sub>B</sub> e w<sub>C</sub>) acima de 1 não alteram significativamente o melhoramento dos dados calculados para a fração molar da fase de vapor.

Figura 26- Modelagem termodinâmica dos pontos experimentais do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>].



Fonte: Autoria própria.

Nota: Dados experimentais da fase líquida: ●  
 Dados experimentais da fase de vapor: X  
 Pontos obtidos com o modelo NRTL: ○

## 5 CONCLUSÃO

Foi possível perceber que os procedimentos experimentais atenderam às expectativas quanto à aquisição de dados e modelagem. Dessa forma é possível citar que:

- a) O método utilizado na curva de calibração para o sistema ternário pôde ser construído no intuito de se obter pontos experimentais, caracterizando-se como uma forma segura de se obter composições de misturas;
- b) a programação adotada para obter a regressão de dados, com uso de equações de superfície de ordem cinco, seguidas das otimizações de dados, apresentou-se como uma forma rápida e conveniente de se adquirir composições desconhecidas a partir de propriedades físicas avaliadas;
- c) Foi possível avaliar os pontos experimentais obtidos e por meio de teste de consistência termodinâmica selecionar os pontos considerados com qualidade suficiente para serem submetidos ao escrutínio de modelagem termodinâmica;
- d) Conforme demonstrado pela modelagem termodinâmica e os testes de consistência, o ebuliômetro de Othmer modificado do laboratório de termodinâmica foi capaz de fornecer dados experimentais adequados dos sistemas ternários estudados, incluindo de misturas complexas, como é o caso do sistema água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>]; e
- e) A modelagem termodinâmica atendeu seu propósito ao fornecer uma correlação de dados satisfatória para os sistemas ternários avaliados neste trabalho. Ressalta-se que mesmo para um sistema complexo, como é o caso da mistura água + etanol + [HMIM][BF<sub>4</sub>], o modelo NRTL foi capaz de correlacionar dados calculados com dados experimentais no algoritmo Bolha-T, servindo, portanto, como um modelo para conduzir a modelagem termodinâmica para misturas dessa natureza.



## SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Análise de soluções aquosas de etanol que contenham líquidos iônicos do tipo imidazólio de diferentes ramificações do grupo alquil ( $C_2H_5^-$ ,  $C_3H_7^-$ ,  $C_4H_9^-...$ ) e ânions variados ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $PF_6^-...$ );
- b) Estudo de sistemas ternários com LIs que contenham água e álcoois diversos, como propanol, butanol isobutanol, octanol, entre outros;
- c) Aplicação de outros modelos termodinâmicos a sistemas ternários que contenham LI, como modelo UNIFAC, UNIQUAC, NRTL-PR, equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA) e a equação PC-SAFT;
- d) aplicação do estudo dos LIs na síntese do biodiesel;
- e) purificação de LIs em soluções aquosas de álcoois.

## REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8. ed. Oxford: LTC, 2008.
- BASILE, A.; DALENA, F. **Alcohols and Bioalcohols** - Characteristics, Production, and Uses. 1. Ed., New York: Nova Publishers, 2015.
- BEGGS, H. D. **Gas Production Operation**. 1. ed. Tulsa: OGCI, 1994.
- BELDA, R.; HERRAEZ, J.V.; DIEZ, O. A study of the refractive index and surface tension synergy of the binary water/ethanol: influence of concentration. **Physics and Chemistry of Liquids**, v. 43, p. 91–101, 2005.
- BRIGNOLE, E.; PEREDA, S. **Phase Equilibrium Engineering**. Included in Series: Supercritical Fluid Science and Technology. [S.l.]: Elsevier, 2013.
- CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water+1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa. **J. Chem. Eng.**, v. 51, p. 2178–2181, 2006.
- CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A., E. Vapor–Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water +1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101.3 kPa. **J. Chem. Eng.**, v. 53, p. 820–825, 2008.
- CARMO, F. R. **Desenvolvimento de Ambiente Computacional para Cálculos Termodinâmicos de Substâncias Puras e Misturas e Modelagem de Equilíbrio Líquido-vapor a Pressões Baixas e Moderadas Utilizando Equações de Estado Cúbicas**. 2009. 89f. Trabalho de conclusão do curso (Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- CARVALHO, F. D. **Avaliação dos parâmetros de interação binária na modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários a altas pressões com o uso de equações cúbicas de estado**. 2017. 168 p. Trabalho de conclusão do curso (Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.
- CASTILLO, P. F.A. **Modelagem Do Equilíbrio De Fases Em Misturas De Dióxido De Carbono Supercrítico E Compostos Presentes Em Produtos Naturais**. 2002. 202f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de processos químicos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- COELHO, R.; SANTOS, P.G.; MAFRA, M.R.; CARDOZO-FILHO, L.; CORAZZA, M.L. (Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {etanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 43, p. 1870–1876, 2011.
- DE LOS RIOS A.P.; FERNÁNDEZ, F.J.H. **Ionic Liquids in Separation Technology**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.

DENG, D.; WANG, R.; ZHANG, L.; GE, Y.; JI, J. Vapor-Liquid Equilibrium and Modeling for Ternary System Water+Ethanol+1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, p. 703–708, 2011

ELLIOT, J.R; LIRA, C.T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**. 2. ed. [S.l.]: Editora Prentice Hall, 2012.

FERNANDES, F. A. N., PIZZO, S. M.; MORAES Jr D., **Termodinâmica Química**. UFC. 2006. Disponível em: [www.eq.ufc.br/MD\\_Termodinamica.pdf](http://www.eq.ufc.br/MD_Termodinamica.pdf). Acesso em: 17 de ago. 2019.

FREIRE, N.V. **Avaliação Experimental, Consistência e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases de componentes presentes no Biodiesel utilizando Equações de Estado: Contribuição de grupo + PR-TV**. 2019. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

GASCHI, P.S. **Equilíbrio líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido (ELL) de sistemas do biodiesel: dados (binário e ternário) e avaliação dos parâmetros dos modelos termodinâmicos**. 2011. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

GIL, I. D.; BOTÍA, D.C.; ORTIZ, P.; SÁNCHEZ, O. F. Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 4858–4865, 2009.

GMEHLING, G.; KOLBE, B.; KLEIBER, M.; RAREY J. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. Berlin: John Wiley & Sons, 2012.

GOVINDASWAMY, S.; ANDIAPPAN, A.; LAKSHMANAN, S. Vapor-Liquid Equilibrium Data at Atmospheric Pressure for the Ternary and the Subbinary Systems Containing n-Hexane-Benzene-1-Butanol. **J. Chem. Eng.**, v. 21, p. 366–369, 1976.

GRISWOLD, J.; BUFORD, C. B. Separations of synthesis mixtures. Vapor-liquid equilibria of acetone – methanol – water. **Ind. Eng. Chem.**, v. 41, p.2347-2351, 1949.

HA, S. H.; MAI, N. L.; KOO, Y.-M. Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid–liquid extraction. **Process Biochem.**, v. 45, p.1899–1903, 2010.

IGLESIAS, M.; ORGE, B.; MARINO, G; TOJO, J. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Acetone +Methanol + Water at 101.325 kPa. **J. Chem. Eng. Data.**, v. 44, p. 661-665, 1999.

IGLESIAS, M.; ORGE, B.; TOJO, J. Refractive indices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15K. **Fluid Phase Equilibr.**, v. 126, p. 203-223, 1996.

IKOKU, C. U. **Natural Gas Production Engineering**. 1. ed. Malabar: Rieger Publishing Company, 1992.

KANG, J.W.; DIKY, V.; CHIRICO, R.D.; MAGEE, J. W.; MUZNY, C. D.; ABDULAGATOV, I.; KAZAKOV, A. F.; FRENKEL, M. Quality Assessment Algorithm for Vapor-Liquid Equilibrium Data. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, p. 3631–3640, 2010.

KHAN, M. N. **Phase Equilibria Modeling Of Inhibited Gas Hydrate Systems Including Salts: Applications In Flow Assurance, Seawater Desalination And Gas Separation**. 2015. 280f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculty And The Board Of Trustees of the Colorado School Of Mines, Colorado, 2015.

KUZMINA, O.; HALLETT, J.P. **Application, Purification and Recovery of Ionic Liquids**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2016.

LAZZÚS, J. A.; AZNAR, J. Activity Coefficient Models to Describe Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium of Binary Systems Containing Ionic Liquids. **Journal of Engineering Thermophysics**, v. 19, p. 170–183, 2010.

LEI, Z.; CHEN, B.; KOO, Y. M.; MACFARLANE, D. R. Introduction: Ionic liquids. **Chem. Rev.**, v. 117, p. 6633–6635, 2017.

LEI, Z.; DAI, C.; ZHU, J.; CHEN, B. Extractive distillation with ionic liquids: A review. **AIChE Journal**, v. 60, p. 3312–3329, 2014.

LEVILLAIN, J.; DUBANT, G.; ABRUNHOSA, I.; GULEA, M.; GAUMONT, A. Synthesis and properties of thiazoline based ionic liquids derived from the chiral pool. **Chemical Communications**, v. 23, p. 2914–2915, 2003.

LIU, H.; CUI, X.; FENG, T.; ZHANG, K.; ZHANG, Y. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for the Binary and Ternary System with Isobutyl Alcohol, Isobutyl Acetate and Dimethyl Sulfoxide at 101.3 kPa. **J. Chem. Eng.**, v. 62, p. 1902–1909, 2017.

MADURO, R. M.; AZNAR, M. Liquid-liquid equilibrium of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic. **Fluid Phase Equilibria**, v.265, p. 129–138, 2008.

MATO, F. A.; MATO, R. B. A Simple Expression for the Nonrandomness Parameter in the NRTL Equation for Completely Miscible Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 28, p. 1441–1446, 1989.

MCCALL, J. Genetic algorithms for modelling and optimisation. **Journal of Computational and Applied Mathematics**. v. 184, p. 205–222, 2005.

MEHMANDOUST, B.; SANJARI, E.; VATANI, M. An efficient reliable method to estimate the vaporization enthalpy of pure substances according to the normal boiling temperature and critical properties. **Journal of Advanced Research**, v. 5, p. 261–269, 2014.

MICHELSSEN, M.L.; MOLLERUP, J.M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2. ed. Copenhagen: Tie-Line Publications, 2007.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook, 2017.

O'CONNEL, J.P.; HAILE, J.M. **Thermodynamics: Fundamentals for Applications**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2005.

PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. 1. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7<sup>th</sup> ed. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 1999.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVÊDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 1. ed. [S.l.]:Prentice-Hall. Inc. (1986).

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

RODRIGUEZ, H. **Ionic Liquids for better Separation Processes**. 1. ed. Berlin: Springer, 2016.

ROGERS, R.D.; SEDDON, K.R. **Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects**. 1. ed. Washington: Oxford University Press, 2003.

ROSSI, A. S. **Cálculo De Mapas De Curvas Residuais Aplicando Modelos De Equilíbrio E Correção Por Eficiência**. 2013. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

SAWICKA, M.J.; SOROKA, J. Application of the calibration surfaces method in quantitative analysis of water - Ethanol - methanol mixture. **Central Cent. Eur. J. Chem.**, v. 11, p. 1239-1247, 2013.

SCOTT, R. L. Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions. **J. Chem. Phys.** v. 25, p. 193-205, 1956.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOT, M.M.; SWIHART, M.T. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 8. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018.

SOUZA, R.F.; PADILHA, J.C.; GONÇALVES, R.S.; DUPONT, J. Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 728-731, 2003.

VALDERRAMA, J.O.; ROBLES, P.A. Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 1338-1344, 2007.

VENTURA, S.P.M.; SILVA, F.A.; QUENTAL, M.V.; MONDAL, D.; FREIRE, M.G.; COUTINHO, J.A.P. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for

Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. **Chem. Rev.**, v. 117, p. 6984-7052, 2017.

VERHOEYE, L. A.; DE SCHEPPER, H. The vapour-liquid equilibria of the binary, ternary and quaternary systems formed by acetone, methanol, propan-2-ol, and water. **J. Chem. Technol. Biot.**, v. 23, p. 607-619, 1973.

WALAS, S.M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Oxford: Butterworth Publisher, 1985.

WALDRON, K. **Bioalcohol Production** - Biochemical conversion of Lignocellulosic Biomass. 1. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2010.

WISNIAK, J. A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 1531-1533, 1993.

XU, W.; LI, L.; MA, X.; WEI, J.; DUAN, W.; WEI GUAN, W.; YANG, J. Density, Surface Tension, and Refractive Index of Ionic Liquids Homologue of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (n = 2,3,4,5,6). **J. Chem. Eng.**, v. 57, p. 2177-2184, 2012.

ZHANG, S.; LU, X.; ZHOU, Q.; LI, X.; ZHANG, X.; LI, S. **Ionic Liquids: Physicochemical Properties**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.

ZHANG, S.; ZHOU, Q.; LU, X.; SONG, Y.; WANG, X. **Physicochemical Properties of Ionic Liquids mixtures**. 2. ed. Berlin: Springer, 2016.

### APÊNDICE A- Expansão do modelo NRTL para sistemas binários e ternários

Para sistemas binários, os coeficientes de atividade do componente 1 e do componente 2 de uma mistura qualquer podem ser expressos pelo conjunto de relações abaixo:

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \cdot \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (67)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \cdot \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{12})^2} \right] \quad (68)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} = \frac{B_{12}}{T} \quad (69)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} = \frac{B_{21}}{T} \quad (70)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (71)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21}) \quad (72)$$

Nas expressões de  $\tau_{12}$  e  $\tau_{21}$  a constante universal dos gases foi incorporada às constantes  $B_{12}$  e  $B_{21}$  no processo de estimação de parâmetros.

Para sistemas ternários de componentes (1), (2) e (3), os coeficientes de atividade são:

$$\ln\gamma_1 = \frac{\theta_1}{\Phi_1} - \frac{x_1\theta_1}{\Phi_1^2} + \frac{x_2G_{12}}{\Phi_2} \left( \tau_{12} - \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) + \frac{x_3G_{13}}{\Phi_3} \left( \tau_{13} - \frac{\theta_3}{\Phi_3} \right) \quad (73)$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{\theta_2}{\Phi_2} - \frac{x_2\theta_2}{\Phi_2^2} + \frac{x_1G_{21}}{\Phi_1} \left( \tau_{21} - \frac{\theta_1}{\Phi_1} \right) + \frac{x_3G_{23}}{\Phi_3} \left( \tau_{23} - \frac{\theta_3}{\Phi_3} \right) \quad (74)$$

$$\ln\gamma_3 = \frac{\theta_3}{\Phi_3} - \frac{x_3\theta_3}{\Phi_3^2} + \frac{x_1G_{31}}{\Phi_1} \left( \tau_{31} - \frac{\theta_1}{\Phi_1} \right) + \frac{x_2G_{32}}{\Phi_2} \left( \tau_{32} - \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) \quad (75)$$

Tal que:

$$\Phi_1 = x_1 + G_{21}x_2 + G_{31}x_3 \quad (76)$$

$$\Phi_2 = x_2 + G_{12}x_1 + G_{32}x_3 \quad (77)$$

$$\Phi_3 = x_3 + G_{13}x_1 + G_{23}x_2 \quad (78)$$

E:

$$\theta_1 = x_2 \cdot \tau_{21} \cdot G_{21} + x_3 \cdot \tau_{31} \cdot G_{31} \quad (79)$$

$$\theta_2 = x_1 \cdot \tau_{12} \cdot G_{12} + x_3 \cdot \tau_{32} \cdot G_{32} \quad (80)$$

$$\theta_3 = x_1 \cdot \tau_{13} \cdot G_{13} + x_2 \cdot \tau_{23} \cdot G_{23} \quad (81)$$

Com parâmetros  $B_{12}$ ,  $B_{21}$ ,  $B_{13}$ ,  $B_{31}$ ,  $B_{23}$ ,  $B_{32}$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$  e  $\alpha_{23}$ .



## **APÊNDICE B- Algoritmo genético**

Inspirado na evolução natural, o algoritmo genético é um membro da família dos algoritmos de computação evolucionária. Esse método é tratado como uma técnica de otimização meta-heurística, o que significa que ele pode ser usado para encontrar soluções de máximos ou mínimos.

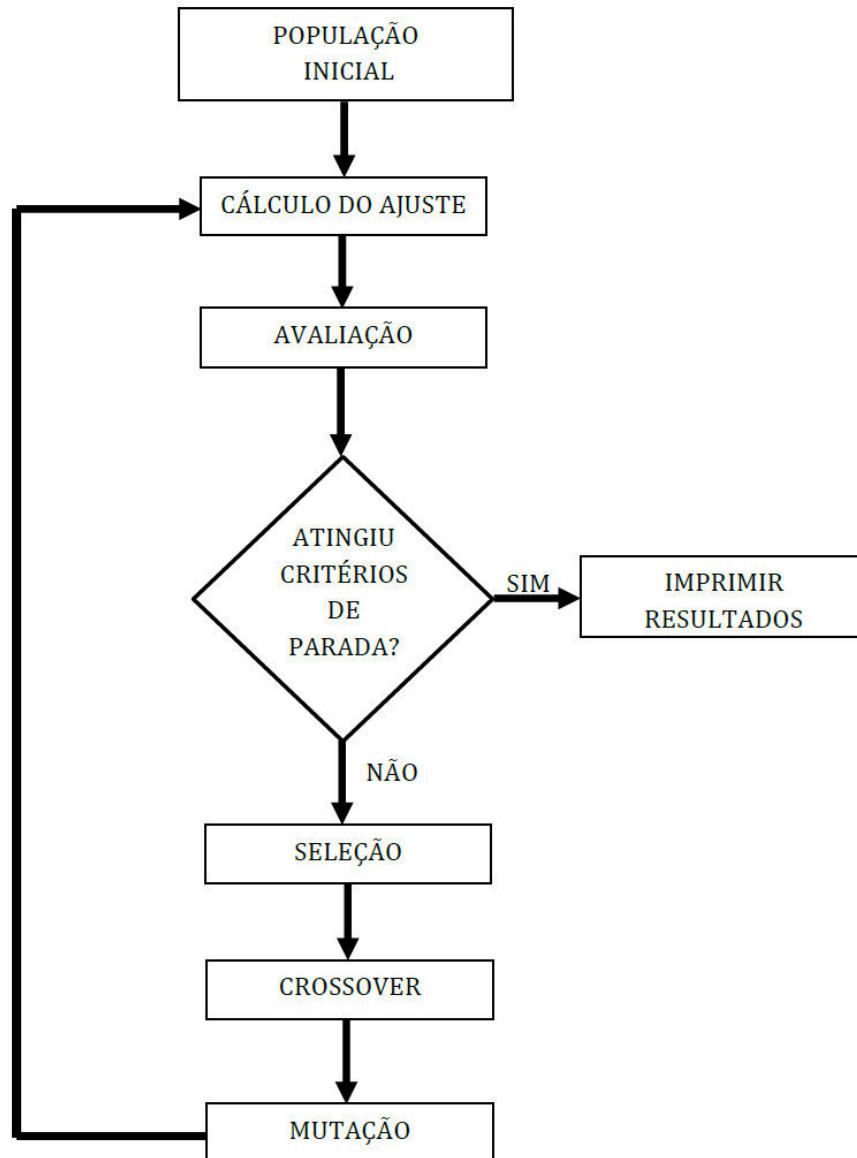
O algoritmo genético inicia com uma população randomicamente gerada de cromossomos, executa o ajuste da função desejada baseada em seleção e recombinação para produzir uma população seguinte chamada de nova geração (MCCAL, 2005).

Durante a recombinação (crossover), os cromossomos-pais são escolhidos para gerar cromossomos-filhos, criando uma sucessão de gerações populacionais em busca da melhor solução. Assim, o algoritmo genético promove a evolução de dados para a melhor solução de um dado problema (MCCAL, 2005).

Como esse método pode não garantir a solução de um ótimo global para o problema, é possível associá-lo a outros métodos de otimização, como o método do gradiente. Algoritmos genéticos são excelentes ferramentas de otimização, essencialmente na otimização de problemas de vários parâmetros.

Um fluxograma do processo é mostrado na Figura 27.

Figura 27- Fluxograma do método de algoritmo genético.



Fonte: Autoria própria.

## APÊNDICE C- Propriedades físicas e constantes das substâncias puras avaliadas

A Tabela 25 mostra as constantes críticas. Todos os dados foram extraídos de Perry e Green (1999), exceto os dados do líquido iônico (VALDERRAMA; ROBLES, 2017).

Tabela 25- Constantes críticas utilizadas neste trabalho.

| Substância               | $T_c$  | $P_c$ | $T_b$  | $\omega$ |
|--------------------------|--------|-------|--------|----------|
| Água                     | 647,10 | 22,06 | 372,15 | 0,3449   |
| Acetona                  | 508,20 | 4,70  | 329,20 | 0,3065   |
| Metanol                  | 512,50 | 8,08  | 338,10 | 0,5658   |
| Etanol                   | 514,00 | 6,14  | 351,50 | 0,6436   |
| [HMIM][BF <sub>4</sub> ] | 679,10 | 17,90 | 530,40 | 0,9258   |

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 26 mostra os dados das constantes de Antoine (NIST, 2007) para pressão de saturação. Cada um dos valores expressão está em função da temperatura absoluta (K) e a pressão é fornecida em bária (bar).

Tabela 26- Constantes de Antoine utilizadas neste trabalho.

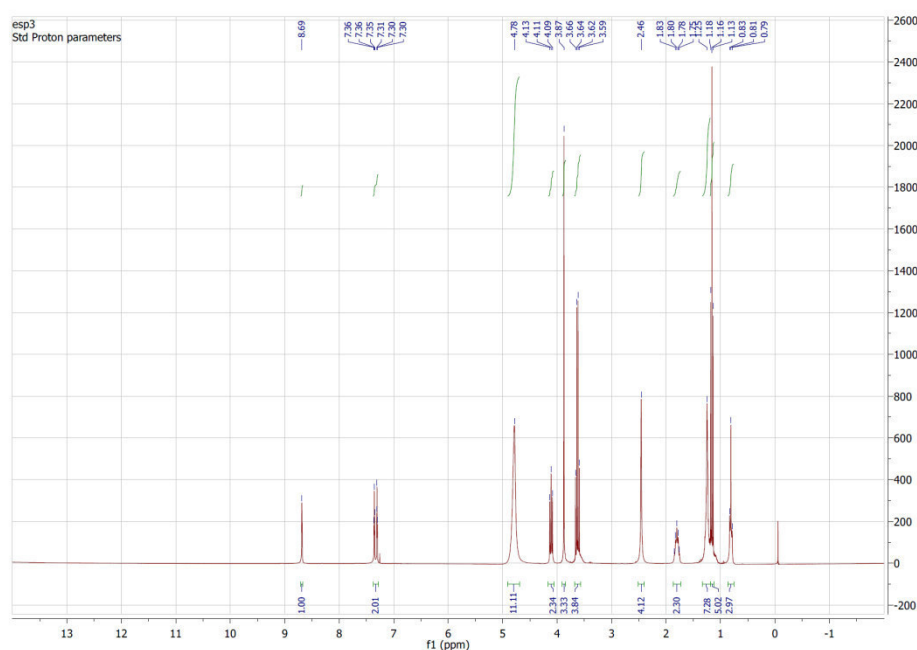
| Substância | A    | B       | C      | $T_{\min}$ - $T_{\max}$ (K) |
|------------|------|---------|--------|-----------------------------|
| Água       | 5,08 | 1663,13 | -45,62 | 344-373                     |
| Acetona    | 4,42 | 1312,25 | -32,45 | 259-507                     |
| Metanol    | 5,31 | 1676,57 | -21,73 | 353-483                     |
| Etanol     | 4,93 | 1432,53 | -61,82 | 364-514                     |

Fonte: Autoria própria.

## APÊNDICE D- Resultados da análise de espectrometria RMN das fases líquidas e de vapor

A Figura 28 e a Figura 29 apresentam os resultados gráficos da análise de espectrometria RMN de hidrogênio para amostra da fase líquida e de vapor, respectivamente.

Figura 28- Análise de espectrometria RMN de hidrogênio da fase líquida.

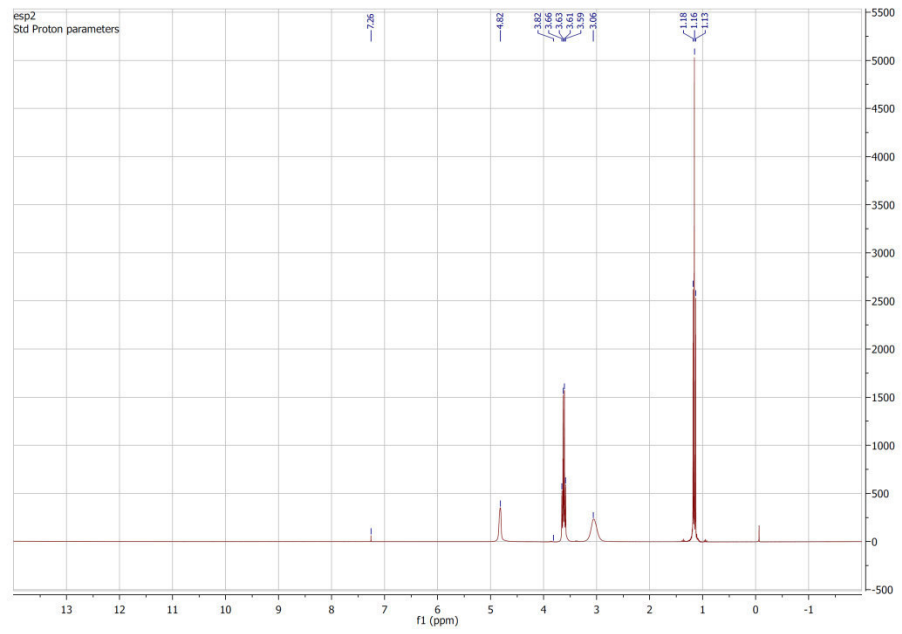


Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado, os picos característicos que identificam o etanol da fase de vapor estão na Figura 29, podendo ser observado um pico de quarteto e um pico de triplete, indicando apenas a presença do álcool.

Já a amostra da fase líquida apresenta no gráfico da Figura 28 uma série de picos característicos da mistura entre etanol e [HMIM][BF<sub>4</sub>], diferenciando-se da amostra que contém apenas a mistura de água e etanol. Vale ressaltar que essa análise não se aplica a caracterização da água, já que sua estrutura não tem carbonos ligados a hidrogênio.

Figura 29- Análise de espectrometria RMN de hidrogênio da fase de vapor.



Fonte: Autorial própria.

**APÊNDICE E- Trabalhos científicos e artigos desenvolvidos até o momento**

Congresso Nacional.

Alline C. C. Lisboa, Franklin D. Carvalho, Edson M. S. Igarashi, Pedro F. Arce. COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS TERNÁRIOS CONTENDO ÁGUA, METANOL E ACETONA (1.0 ATM) - EXPERIMENTAL E MODELAGEM. Congresso Brasileiro de Termodinâmica, CBTermo, Rio de Janeiro, 2019.

Congresso Internacional.

Franklin D. de Carvalho, Edson M. S. Igarashi, Pedro F. Arce. Experimental measurement and thermodynamic modeling of the vapor-liquid equilibrium of systems containing ionic liquid, water and alcohol at atmospheric pressure. 4<sup>th</sup> International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, ILSEPT, Espanha, 2019.

Periódico internacional

Alline C. C. Lisboa, Franklin D. Carvalho, Edson M. S. Igarashi, Pedro F. Arce. THERMODYNAMIC BEHAVIOR OF THE VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM OF TERNARY SYSTEMS CONTAINING WATER, METHANOL AND ACETONE (1.0 ATM) – EXPERIMENTAL, CONSISTENCY AND MODELING. Submetido ao Fluid Phase Equilibria.

Em preparação

Franklin D. Carvalho, Edson M. S. Igarashi, Pedro F. Arce. MEASUREMENTS, THERMODYNAMIC CONSISTENCY AND MODELING OF THE FLUID PHASE BEHAVIOR OF WATER + ETHANOL + [HMIM][BF<sub>4</sub>] SYSTEMS (1.0 ATM). Será submetido ao Ind. Eng. Chem. Res.