

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LEONARDO FARIA MELO

**Análise e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema
{Acetato de n-butila + 1-Butanol + 1-Etil-3-Metil Imidazólio Sulfato de Etila} a 298,15 K
e 101,3 kPa**

Lorena

2022

LEONARDO FARIA MELO

**Análise e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema
{Acetato de n-butila + 1-Butanol + 1-Etil-3-Metil Imidazólio Sulfato de Etila} a 298,15 K
e 101,3 kPa**

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: Prof. Dr. Pedro Felipe Arce Castillo

Versão Corrigida

Lorena

2022

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).

Faria Melo, Leonardo

Análise e modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido do sistema {acetato de n-butila + 1 butanol + 1-etil-3-metil imidazólio sulfato de etila} a 298,15 K e 101,3 kPa / Leonardo Faria Melo; orientador Pedro Felipe Arce Castillo - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
82 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.
2022

1. [emim][etso4]. 2. Equilíbrio líquido-líquido. 3. Termodinâmica experimental. 4. Nrtl. 5. Pr + tv + cg.
I. Título. II. Castillo, Pedro Felipe Arce, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Felipe Arce Castillo e a equipe de trabalho, pela atenção e apoio na orientação desta dissertação.

Aos colegas MSc. Nian Vieira Freire e MSc. Franklin Dias de Carvalho, pela ajuda no suporte em atividades computacionais.

À Prof^a Dra. Marivone Nunho Sousa, do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL – USP), por disponibilizar, gentilmente, o Laboratório de Catálise.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL - USP), pela oportunidade de realização do curso de mestrado em Engenharia Química.

RESUMO

MELO, L. F. **Análise e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema {Acetato de n-butila + 1-Butanol + 1-Etil-3-Metil Imidazólio Sulfato de Etila} a 298,15 K e 101,3 kPa.** 2022. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Com o passar dos anos, as indústrias vêm buscando alternativas para tornarem seus processos cada vez mais sustentáveis. Nesse contexto, os líquidos iônicos têm sido estudados como alternativas em diversos processos envolvendo separação e recuperação de solventes ou até mesmo sua substituição, sendo considerados “solventes verdes”. A presente dissertação tem por objetivo a análise experimental, teste de qualidade e modelagem termodinâmica do comportamento de fases do equilíbrio líquido-líquido baseado na extração do 1-butanol do acetato de n-butila utilizando o líquido iônico 1-etil-3-metil-imidazólio sulfato de etila {[EMIM][EtSO₄]}. O processo experimental foi realizado em um equipamento de vidro o qual consiste em uma célula de equilíbrio com adaptação para manter a temperatura constante com o banho termostático. Primeiro, com amostras de composição conhecida, a curva binodal foi obtida no ponto de névoa e utilizada como curva de calibração (índice de refração e densidade versus composição). Na segunda etapa, quando o equilíbrio líquido-líquido foi atingido, a análise de ambas as fases líquidas foi feita medindo-se o índice de refração e densidade. Após essa etapa, foi realizado o teste de qualidade dos dados experimentais utilizando o método proposto por Marcilla *et al.* (1995) e foram determinados os parâmetros de extração. Na última etapa, foi realizada a modelagem termodinâmica utilizando a abordagem Gamma-Gamma (γ - γ), baseada no modelo de energia livre de Gibbs em excesso: NRTL (Non-Random Two-Liquids) e na equação de estado PR + TV + CG (Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos), para obter os coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases líquidas. Os resultados da parte experimental e da modelagem termodinâmica foram comparados através do diagrama de fases para sistemas ternários mostrando a curva binodal e as linhas de amarração à temperatura de 298,15 K e 101,3 kPa. Os resultados dos estudos comprovaram que os modelos termodinâmicos utilizados apresentaram boa precisão na modelagem termodinâmica do ELL do sistema e indicaram que se trata de um sistema ternário de tipo I. Os valores encontrados de fator de separação comprovaram que é possível a extração do 1-butanol do acetato de n-butila utilizando o líquido iônico 1-etil-3-metil-imidazólio sulfato de etila {[EMIM][EtSO₄]} como agente extrator.

Palavras-chave: [EMIM][EtSO₄]. Equilíbrio líquido-líquido. Termodinâmica experimental. NRTL. PR + TV + CG. Abordagem Gamma-Gamma.

ABSTRACT

MELO, L. F. **Análise e Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido do sistema {Acetato de n-butila + 1-Butanol + 1-Etil-3-Metil Imidazólio Sulfato de Etila} a 298,15 K e 101,3 kPa.** 2022. 82 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Over the years, industries have been looking for alternatives to make their processes increasingly sustainable. In this context, ionic liquids have been studied as alternatives in several processes involving separation and recovery of solvents or even their replacement, being considered "green solvents". The present dissertation aims at the experimental analysis, quality testing and thermodynamic modeling of the phase behavior of liquid-liquid equilibrium based on the extraction of 1-butanol from n-butyl acetate using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate {[EMIM][EtSO₄]}. The experimental process was carried out in a glass equipment which consists of an equilibrium cell with adaptation to maintain a constant temperature with the thermostatic bath. First, with samples of known composition, the binodal curve was obtained at the cloud point and used as a calibration curve (refractive index and density versus composition). In the second step, when liquid-liquid equilibrium was reached, the analysis of both liquid phases was performed through the refractive index and density. After this step, the quality test of the experimental data was performed using the method proposed by Marcilla *et al.* (1995) and were determinate the extraction parameters. In the last step, thermodynamic modeling was performed using the Gamma-Gamma (γ - γ) approach, based on the excess Gibbs free energy model: NRTL (Non-Random Two-Liquids) and on the equation of state PR + TV + CG (Peng-Robinson + Volume Translation + Group Contribution), to obtain the activity coefficients of the components of both liquid phases. The results of the experimental part and the thermodynamic modeling were compared through the phase diagram for ternary systems showing the binodal curve and the tie-line at temperatures of 298,15 K and 101,3 kPa. The results of the studies proved that the thermodynamic models used showed good accuracy in the thermodynamic modeling of the liquid-liquid equilibrium of the system and indicated that it is a ternary type I system. The values of separation factor found proved that it is possible to extract 1-butanol from n-butyl acetate using the ionic liquid 1-ethyl-3-methyl-imidazolium ethyl sulfate {[EMIM][EtSO₄]} as extracting agent.

Keywords: [EMIM][EtSO₄]. Liquid-liquid equilibrium. Experimental thermodynamics. NRTL. PR + TV + CG. Gamma-Gamma approach.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas (a) triangulares e (b) tetraédricos	16
Figura 2 – Diagrama de fases para o ELL	18
Figura 3 – Diagrama ternário de uma mistura de A, B e C representado em triângulo retângulo	19
Figura 4 – Diagramas de ELL ternário (a) Tipo 0, (b) Tipo 1, (c) e (d) Tipo 2 e (e) Tipo 3 ..	21
Figura 5 – Estrutura química de cátions mais comuns em líquidos iônicos	22
Figura 6 – Estrutura química de ânions mais comuns em líquidos iônicos	23
Figura 7 – Líquidos iônicos de potencial importância industrial	25
Figura 8 – Futuras aplicações dos líquidos iônicos	28
Figura 9 – Refratômetro de bancada utilizado no laboratório	33
Figura 10 – Densímetro portátil utilizado no laboratório	33
Figura 11 – Equipamento de equilíbrio líquido-líquido	34
Figura 12 – Constante ‘a’ para a equação de contribuição de grupo + Peng-Robinson com translação de volume	43
Figura 13 – Isolinhas do índice de refração versus composição para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO ₄] (298,15 K)	47
Figura 14 – Isolinhas da densidade versus composição para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO ₄] (298,15 K)	47
Figura 15 – Fator de separação (S) para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) a T = 298,15 K	53
Figura 16 – Coeficiente de distribuição (D ₂) para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) a T = 298,15 K	53
Figura 17 – Curva binodal e linhas de amarração para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO ₄] a 298,15 K	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estudos de potenciais aplicações dos líquidos iônicos	26
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados	32
Tabela 2 – Propriedades físicas dos reagentes utilizados (T = 298,15 K).....	32
Tabela 3 – Curva binodal do sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) (T = 298,15 K)	44
Tabela 4 – Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO ₄] (298,15 K)	46
Tabela 5 – Propriedades das linhas de amarração do sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) (T = 298,15 K)	49
Tabela 6 – Teste de qualidade dos dados experimentais para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) (T = 298,15K)	51
Tabela 7 – Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição do 1-butanol (D ₂) experimentais	52
Tabela 8 – Parâmetros de interação binária, Δg_{ij} (kJ/mol), do modelo NRTL para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) (298,15 K e 101,3 kPa)	55
Tabela 9 – Parâmetros de componente puro da EdE PR+TV	55
Tabela 10 – Parâmetros de interação da EdE PR + TV + CG	56
Tabela 11 – Desvios das composições no ELL do sistema: acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) utilizando o modelo NRTL a 298,15 K (101,3 kPa)	58
Tabela 12 – Desvios das composições no ELL do sistema: acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO ₄] (3) utilizando a equação PR + TV + CG a 298,15 K (101,3 kPa)	59

LISTA DE ABREVIACOES

B_{ij}	Parâmetro de interação binária no modelo NRTL
D	Coefficiente de distribuição
DIPPR	Information and Data Evaluation Manager
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
ESL	Equilíbrio sólido-líquido
Eq.	Equação
Eqs.	Equações
f	Fugacidade
F	Número de graus de liberdade
FO	Função objetiva
g	Energia de Gibbs
g_{ij}	Parâmetro de interação binária no NRTL
K	Kelvin
L	Fase líquida
M	Número de mols
N	Número de linhas de amarração
n	Número de componentes
NRTL	Non-Random Two-Liquid
P	Pressão
PR + TV + CG	Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos
R	Constante universal dos gases ideais
S	Fator de separação ou Seletividade
T	Temperatura
vs	Versus
U_c	Nível de confiança
w	Fração molar
x	Fração molar na fase líquida

Subscrito:

i, j Componentes i e j

Sobrescrito:

Aq Aquosa

calc Calculada

E Propriedade termodinâmica em excesso

exp Experimental

L Fase líquida

Org Orgânica

sat Saturação

Símbolos gregos:

α_{ij} Parâmetro relacionado com a não-aleatoriedade da mistura

γ Coeficiente de atividade

π Número de fases

τ_{ij} Parâmetros dos modelos NRTL

δ, Δ Desvio

ρ Densidade

η_D Índice de refração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Processo de separação por extração líquido-líquido.....	15
1.2	Equilíbrio líquido-líquido	16
1.2.1	Curva binodal	17
1.2.2	Linhas de amarração (<i>tie-line</i>).....	17
1.2.3	Ponto Crítico.....	17
1.2.4	Diagrama de fases.....	18
1.2.4.1	Diagrama de fases: triângulo equilátero	18
1.2.4.2	Diagramas de fases: triângulo retângulo.....	19
1.2.4.3	Tipos de diagramas de fases para sistemas ternários	20
1.3	Líquidos iônicos	21
1.3.1	Estrutura	22
1.3.2	Propriedades	23
1.3.3	Aplicações industriais.....	24
1.3.4	Tendência de aplicações futuras dos LIs	28
1.4	Justificativa.....	29
2	OBJETIVOS.....	30
2.1	Objetivo Principal.....	30
2.2	Objetivos Específicos	30
2.2.1	Montagem, teste e validação do equipamento.....	30
2.2.2	Coleta de dados experimentais	30
2.2.3	Modelagem termodinâmica	31
2.2.4	Desenvolvimento dos diagramas de fases	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Reagentes.....	32
3.2	Procedimento experimental	33
3.2.1	Medição das propriedades físicas e equipamento de ELL	33
3.2.2	Curvas de calibração.....	35
3.2.3	Medição dos dados de ELL	36
3.3	Teste de qualidade dos dados experimentais.....	36
3.4	Coeficiente de Distribuição (D) e Fator de Separação (S)	37

3.5	Modelagem Termodinâmica.....	38
3.5.1	Equilíbrio líquido-líquido	38
3.5.2	Regra de fases	39
3.5.3	Modelo Non-Random Two Liquids (NRTL)	40
3.5.4	Equação Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos (PR-TV-CG)	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1	Medição experimental da curva binodal.....	44
4.1.1	Curvas de calibração.....	45
4.2	Medição experimental das Linhas de Amarração (ELL).....	48
4.3	Teste de qualidade dos dados experimentais	50
4.4	Coefficiente de Distribuição (D) e Fator de Separação (S)	52
4.5	Modelagem termodinâmica	54
4.5.1	Modelo NRTL	54
4.5.2	Equação PR + TV + CG	55
4.5.3	Resultados obtidos com os modelos termodinâmicos	56
4.5.4	Diagrama de fases do ELL	57
5	CONCLUSÕES.....	61
	REFERÊNCIAS	62
	APÊNDICE A – ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA ÁGUA + 1-BUTANOL + ACETATO DE N-BUTILA A 308,15 K E 101,3 kPa.....	70

1 INTRODUÇÃO

A sustentabilidade tem sido um assunto amplamente discutido nas indústrias nos dias atuais, especialmente em processos que envolvem separação e purificação de produtos químicos para que possam ser reutilizados, como é o caso dos solventes em processos de fabricação e aplicação de tintas. Os processos de separação atualmente empregados utilizam operações unitárias, tais como a destilação, que demandam grande quantidade de energia e emitem gases nocivos ao meio ambiente. Nesse contexto, os líquidos iônicos têm se destacado em estudos envolvendo processos por extração líquido-líquido para a separação e recuperação de solventes ou até mesmo sua substituição (GREER; JACQUEMIN; HARDACRE, 2020). Para que seja compreendido o comportamento dos líquidos iônicos nesses processos faz-se necessário compreender o comportamento do equilíbrio de fases de sistemas envolvendo tais componentes.

O equilíbrio de fases ocorre quando duas ou mais fases (a e b) são colocadas em contato, transferindo massa entre elas até que suas composições e propriedades fiquem simultaneamente constantes, atingindo o equilíbrio mecânico ($P^\alpha = P^\beta$) e térmico ($T^\alpha = T^\beta$). O equilíbrio ocorre quando a variação de energia de Gibbs é igual a zero e, dessa forma, os componentes apresentam os mesmos potenciais químicos, atingindo o equilíbrio químico ($\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$). Considerando-se um mesmo componente “i” da mistura em todas as suas fases, a fugacidade também é igual ($f_i^\alpha = f_i^\beta$) (BRIGNOLE; PEREDA, 2013; GMEHLING *et al.*, 2012; MICHELSEN; MOLLERUP, 2007). A extração líquido-líquido é um processo de separação muito utilizado na Engenharia Química e o estudo destes processos está baseado no equilíbrio termodinâmico de duas fases líquidas (GEANKOPLIS *et al.*, 2018).

1.1 Processo de separação por extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido, ou extração com solvente, é uma operação unitária alternativa a operações como destilação e evaporação, uma vez que requer menor consumo de energia e, por isso, é amplamente utilizada nas indústrias químicas (ELLIOT; LIRA, 2012).

As diferenças de composições entre fases no equilíbrio termodinâmico de sistemas é o princípio no qual se baseiam vários processos de separação, tais como destilação,

adsorção, extração, dentre outros. Quando coexistem dentro do mesmo sistema diferentes espécies químicas em equilíbrio em duas ou mais fases líquidas e ocorre a transferência de massa de uma fase a outra, a operação unitária é nomeada extração líquido-líquido. Usualmente, a técnica é empregada para a transferência de um soluto de uma fase aquosa para uma fase orgânica (GEANKOPLIS *et al.*, 2018; DE HAAN *et al.*, 2020).

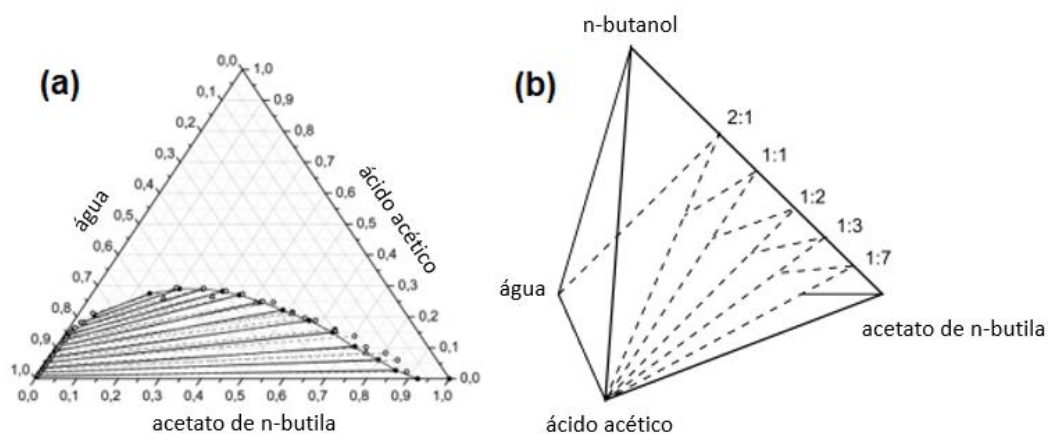
1.2 Equilíbrio líquido-líquido

Quando duas ou mais substâncias se misturam, em certas proporções, pode acontecer a formação de apenas uma fase líquida. Nesse caso, os componentes possuem uma miscibilidade total. É possível também que, em outras condições, essas substâncias não se misturem completamente (miscibilidade parcial) formando duas fases ($\alpha = L_1$, $\beta = L_2$) e, com diferentes composições sob determinadas condições de temperatura e pressão, ocorre o chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (ROBLES *et al.*, 2020).

O equilíbrio líquido-líquido está baseado na uniformidade de pressões ($P^{L1} = P^{L2}$), temperaturas ($T^{L1} = T^{L2}$) e fugacidades para cada componente ($f_i^{L1} = f_i^{L2}$) através de ambas as fases em equilíbrio (WALAS, 1985).

O ELL costuma se representar em diagramas (Figura 1). Esses diagramas, triangulares ou tetraédricos, para sistemas ternários ou quaternários, respectivamente, permitem obter as composições das diferentes fases em equilíbrio. As composições de cada fase em equilíbrio podem ser obtidas pela intersecção de uma linha de amarração (*tie-line*), à temperatura constante, com as fronteiras da curva binodal (BHARTI *et al.*, 2017). Esses diagramas são chamados de diagramas de fases.

Figura 1 – Diagramas (a) triangulares e (b) tetraédricos.



Fonte: Samarov, Toikka M. e Toikka A. (2015) (modificado).

1.2.1 Curva binodal

A curva binodal delimita a fronteira entre a região monofásica e a bifásica do sistema ternário, ou seja, representa o limite de solubilidade dos componentes. Para um sistema formado pelos componentes 1, 2 e 3, a curva binodal é formada por duas curvas de solubilidade, uma com uma maior fração molar de 2 (fase rica em 2) e a outra com uma maior fração de 3 (fase rica em 3), sendo que o componente 1 é o chamado soluto. Na Figura 2, a curva ACPDB é chamada curva binodal (OCON; TOJO, 1980).

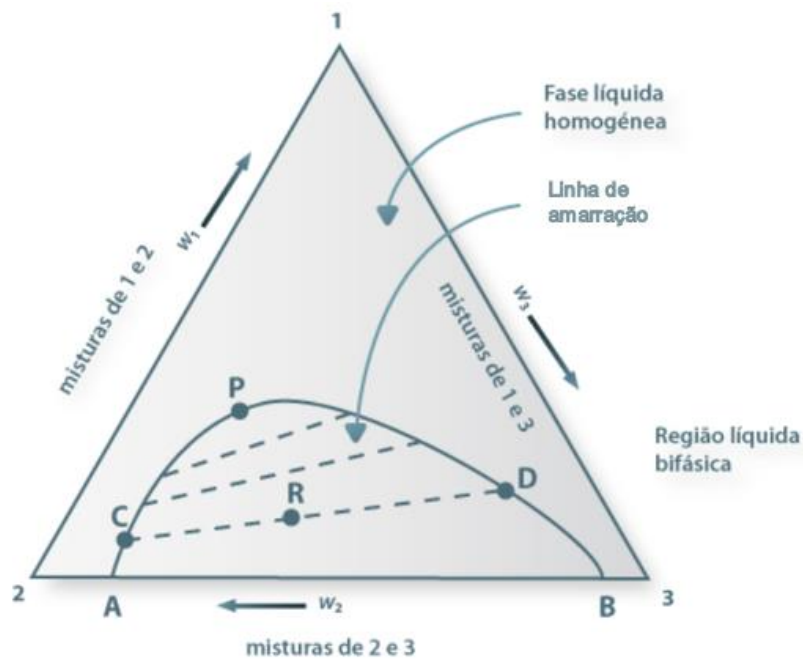
1.2.2 Linhas de amarração (*tie-line*)

As linhas de amarração (*tie-line*) são segmentos, geralmente não paralelos, localizados no interior da região bifásica. As composições das fases em equilíbrio são representadas em cada extremo da linha de amarração para a fase rica em 2 e para a fase rica em 3. O ponto A representa o limite de solubilidade do componente 3 no componente 2. O ponto B representa o limite de solubilidade do componente 2 no componente 3. Quando o componente 1 é inserido em determinada proporção no sistema, o mesmo passa a ter duas fases líquidas ternárias em equilíbrio termodinâmico. Exemplificando, um sistema ternário cuja composição global se encontra no ponto R possui duas fases em equilíbrio, e as composições de cada fase se encontram nos pontos C e D. Na Figura 2, a reta CRD é a linha de amarração (OCON; TOJO, 1980).

1.2.3 Ponto Crítico

O ponto crítico de um sistema ternário em equilíbrio termodinâmico de duas fases líquidas representa o ponto onde as curvas de solubilidade das fases ricas nos componentes 2 e 3 se encontram. Na Figura 2, o ponto P é chamado ponto crítico (OCON; TOJO, 1980).

Figura 2 – Diagrama de fases para o ELL.



Fonte: Treybal (2012) (modificado).

1.2.4 Diagrama de fases

1.2.4.1 Diagrama de fases: triângulo equilátero

Mantendo a temperatura constante, os dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas de três componentes (ternário) podem ser representados em um triângulo equilátero ou retângulo. No caso do triângulo retângulo, apenas são mostradas as composições de dois dos três componentes da mistura.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido podem ser representados em diagramas, a temperatura constante, em um triângulo equilátero (Figura 2). O vértice do triângulo corresponde à composição de um determinado componente puro, suas arestas correspondem a composição de uma solução binária entre os dois compostos que estão nos vértices dessa aresta do triângulo, enquanto que os pontos no interior do triângulo representam a composição da mistura dos três componentes (TREYBAL, 2012). Na Figura 2, os vértices 1, 2 e 3 representam os componentes puros e os pontos C e D representam as soluções ternárias com diferentes composições dos três componentes (1,

2 e 3). Quando dois dos três componentes são parcialmente miscíveis, o diagrama ternário é chamado de Tipo I, como mostrado na Figura 2 (TREYBAL, 2012).

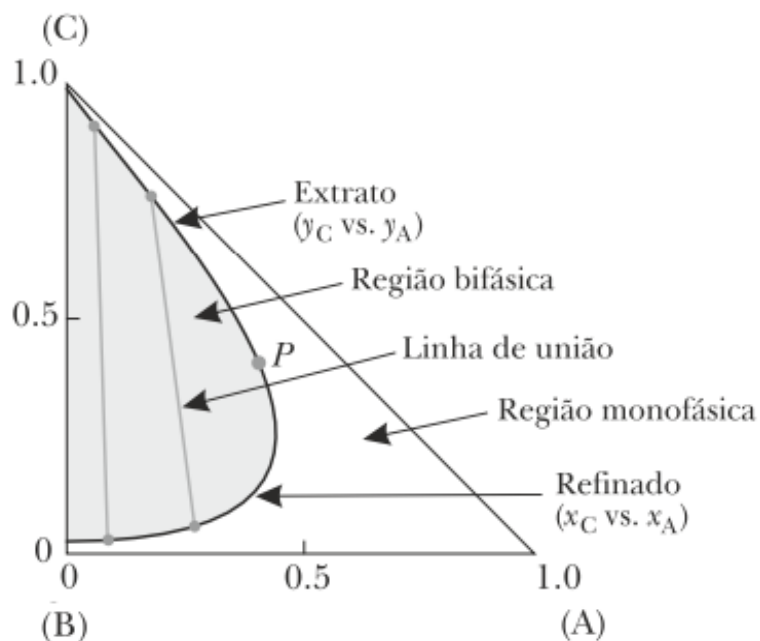
1.2.4.2 Diagramas de fases: triângulo retângulo

Os diagramas de fases apresentados em um triângulo retângulo são outra representação gráfica para exibir as composições e condições de separação de um sistema.

Na Figura 3, são mostradas as composições apenas dos componentes A e C do sistema ternário. A composição de B é obtida pela subtração das composições dos dois componentes, A e C, de 1. Sempre o componente que estiver no vértice esquerdo do triângulo não terá sua composição explícita no diagrama, enquanto as composições dos outros dois poderão ser obtidas pelos catetos do triângulo retângulo (TREYBAL, 2012).

A curva binodal, região bifásica, região monofásica, linhas de amarração e ponto crítico (P) são representados no triângulo retângulo da mesma forma que no triângulo equilátero.

Figura 3 - Diagrama ternário de uma mistura de A, B e C representado em triângulo retângulo.



Fonte: Treybal (2012).

1.2.4.3 Tipos de diagramas de fases para sistemas ternários

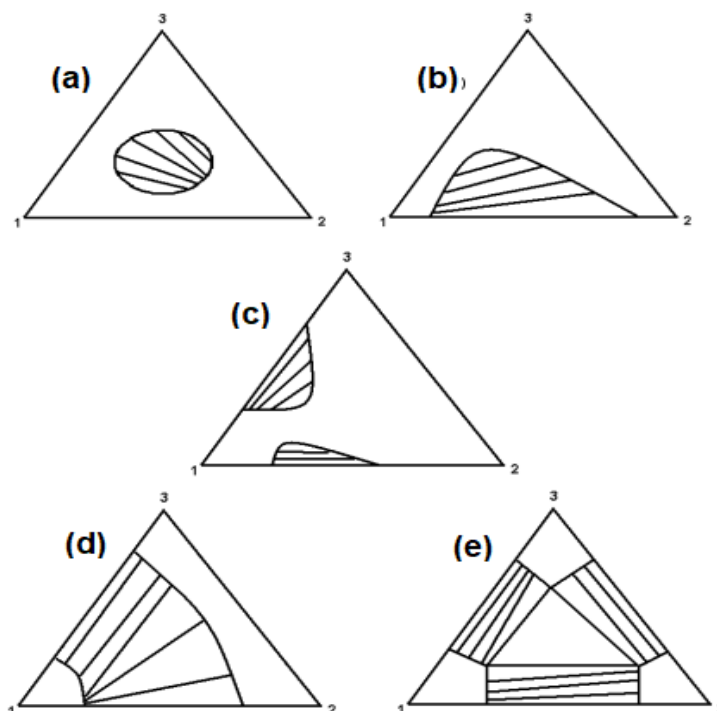
De acordo com Treybal (2012), existem quatro tipos de diagrama de fases, embora haja vários subtipos. Os tipos de diagramas de fases são: 0, 1, 2 e 3, e são mostrados na Figura 4.

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

O diagrama de Tipo 0 possui a curva binodal em forma de ilha, já que nenhum par binário é parcialmente miscível (Figura 4a). No diagrama de fases de Tipo 2, pode-se notar que os pares 1-2 e 1-3 são parcialmente miscíveis (duas curvas binodais) (Figura 4c), e que o componente 2 dissolve em alguma proporção no componente 3. Este não apresenta ponto crítico (Figura 4d). No caso do diagrama de Tipo 3 (Figura 4e), o triângulo equilátero demonstra que os três pares dos componentes do sistema são parcialmente miscíveis.

O diagrama de fases de Tipo 1 é o mais comum no equilíbrio líquido-líquido, tendo os vértices do triângulo representando os componentes puros, nos quais o componente 1 é o solvente original; o 3 é o soluto e o 2 é o solvente adicionado ou extrato (TREYBAL, 2012). Os lados do triângulo exibem as misturas binárias; no caso da Figura 4b, o par dos componentes 1-2 é parcialmente miscível, enquanto que os pares 1-3 e 2-3 são miscíveis em qualquer proporção na temperatura determinada.

Figura 4 - Diagramas de ELL ternário (a) Tipo 0, (b) Tipo 1, (c) e (d) Tipo 2 e (e) Tipo 3.



Fonte: Treybal (2012).

1.3 Líquidos iônicos

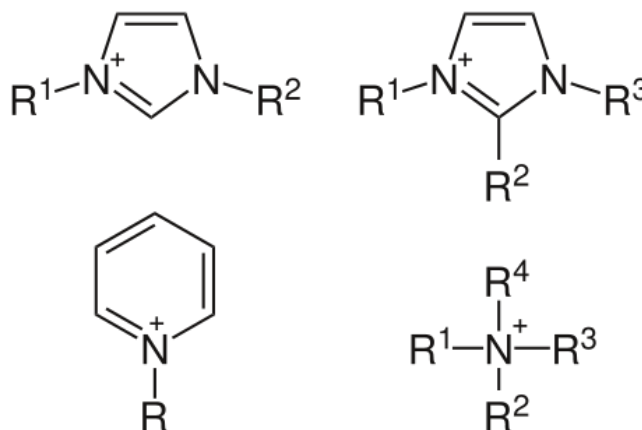
O líquido iônico (LI) é um fluido constituído exclusivamente por íons, considerando-se como tais os sais com temperaturas de fusão menores que o ponto de ebulição da água e que são normalmente hidroliticamente estáveis. A composição química geral destas substâncias é surpreendentemente consistente, embora a composição específica e as propriedades físicas e químicas variem bastante. A grande maioria deles tem uma estrutura composta por um cátion orgânico e um ânion inorgânico poliatômico. Devido à existência de muitos cátions e ânions conhecidos, o número potencial de LIs é grande, da ordem de milhões de combinações possíveis. Descobrir um novo tipo de líquido iônico é relativamente fácil, mas determinar aplicações dos líquidos iônicos requer um investimento muito mais substancial na determinação de suas propriedades físicas e químicas (YAVIR *et al.*, 2018).

1.3.1 Estrutura

O líquido iônico é formado por íons muito assimétricos e volumosos, uma vez que apresenta forças atrativas mais fracas que os sais iônicos convencionais (WELTON, 2014). A estrutura do LI está relacionada à combinação particular dos ânions e cátions que o formam, sendo que suas propriedades físicas e químicas dependem diretamente da estrutura (ZHOU *et al.*, 2014).

No geral, os LIs possuem uma estrutura composta por um cátion orgânico, que contém um heteroátomo (N ou P), associado a um ânion mineral e orgânico de grande tamanho (PILLAI; MANDAL, 2020). Entre os cátions mais comuns destacam-se: [bmin]⁺ (1-butil-3-metilimidazólio), [hmim]⁺ (1-hexil-3-metilimidazólio), [omim]⁺ (1-octil-3-metilimidazólio), [beim]⁺ (1-butil-3-etilimidazólio) e [emim]⁺ (1-etil-3-metilimidazólio). Na Figura 5, são apresentadas as estruturas químicas de alguns dos cátions mais comuns.

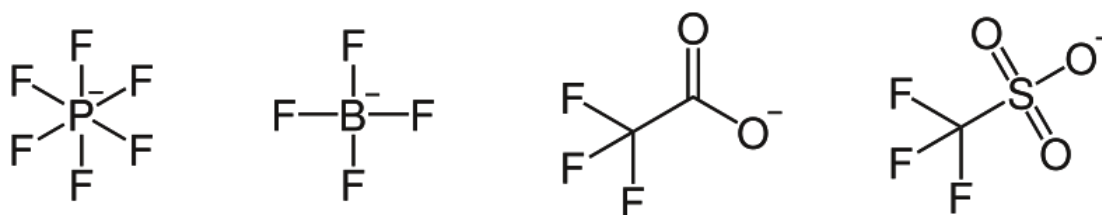
Figura 5 – Estrutura química de cátions mais comuns em líquidos iônicos.



Fonte: Autor.

Entre os ânions mais usuais encontram-se: PF₆⁻ (hexafluorofosfato), BF₄⁻ (tetrafluoroborato), CF₃COO⁻ (trifluoroacetato), CF₃SO₃⁻ (trifluorosulfonato ou triflato), SbF₆⁻ (hexafluoro antimoniato). Na Figura 6, apresentam-se as estruturas químicas de alguns dos ânions mais comuns.

Figura 6 – Estrutura química de ânions mais comuns em líquidos iônicos.



Fonte: Autor.

O tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, o cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio e o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio são alguns exemplos de líquidos iônicos.

1.3.2 Propriedades

Entre as propriedades mais interessantes dos líquidos iônicos, podem-se destacar (YAVIR *et al.*, 2018), (WERNER; HAUMANN; WASSERCHEID, 2010), (CHANG; LIN, 2020), (WATANABE; TOKUDA, 2014), (ZHANG *et al.*, 2009), (PILLAI; MANDAL, 2020), (KUMAR; KATAL, 2018), (BINDAHBAG *et al.*, 2019), (RAMOS-MARTÍN *et al.*, 2020):

- Baixo ponto de fusão (a maioria são líquidos à temperatura ambiente);
- Pressão de vapor muito baixa;
- Volatilidade muito baixa ou nula;
- Alta estabilidade térmica. Em muitos casos chegam aos 300 °C com estabilidade e, acima desta temperatura, começam a se decompor;
- Alto calor específico;
- Alto poder dissolvente de distintos materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, polares e apolares;
- Elevada estabilidade química;
- Possuem acidez tipo Brønsted ou Lewis;
- Elevada condutividade iônica;
- Boas propriedades eletroquímicas;
- Elevada viscosidade (10 - 500 cP);
- Elevada densidade;
- pH variável encontrando-se LIs ácidos, neutros ou básicos;
- Não inflamável e não corrosivo;

- Potentes catalizadores;
- Facilmente recicláveis;
- A maioria são incolores no seu estado puro.

1.3.3 Aplicações industriais

O desenvolvimento de aplicações dos líquidos iônicos na Engenharia Química começou na década dos 90, quando os primeiros exemplos de processos contínuos catalíticos usando LIs e os primeiros estudos de extração baseados em LIs foram publicados. Desde então, o uso de LIs provocou um tremendo progresso em muitas áreas da Química e da Engenharia e as primeiras aplicações comerciais foram reportadas. A principal razão para o uso de LIs na Engenharia está relacionada à aplicação prática de suas propriedades termofísicas, as quais são o resultado de complexas interações de tipo Coulomb, de hidrogênio e de van der Waals. Muitas das propriedades dos LIs podem ser adaptadas em um amplo intervalo por modificações estruturais dos cátions e ânions (PHILIPPI; WELTON, 2021). As diversas propriedades dos LIs decorrentes das adaptações estruturais motivaram o crescente interesse em diversos campos de aplicação nas indústrias, dentre eles: (ZHOU *et al.*, 2014):

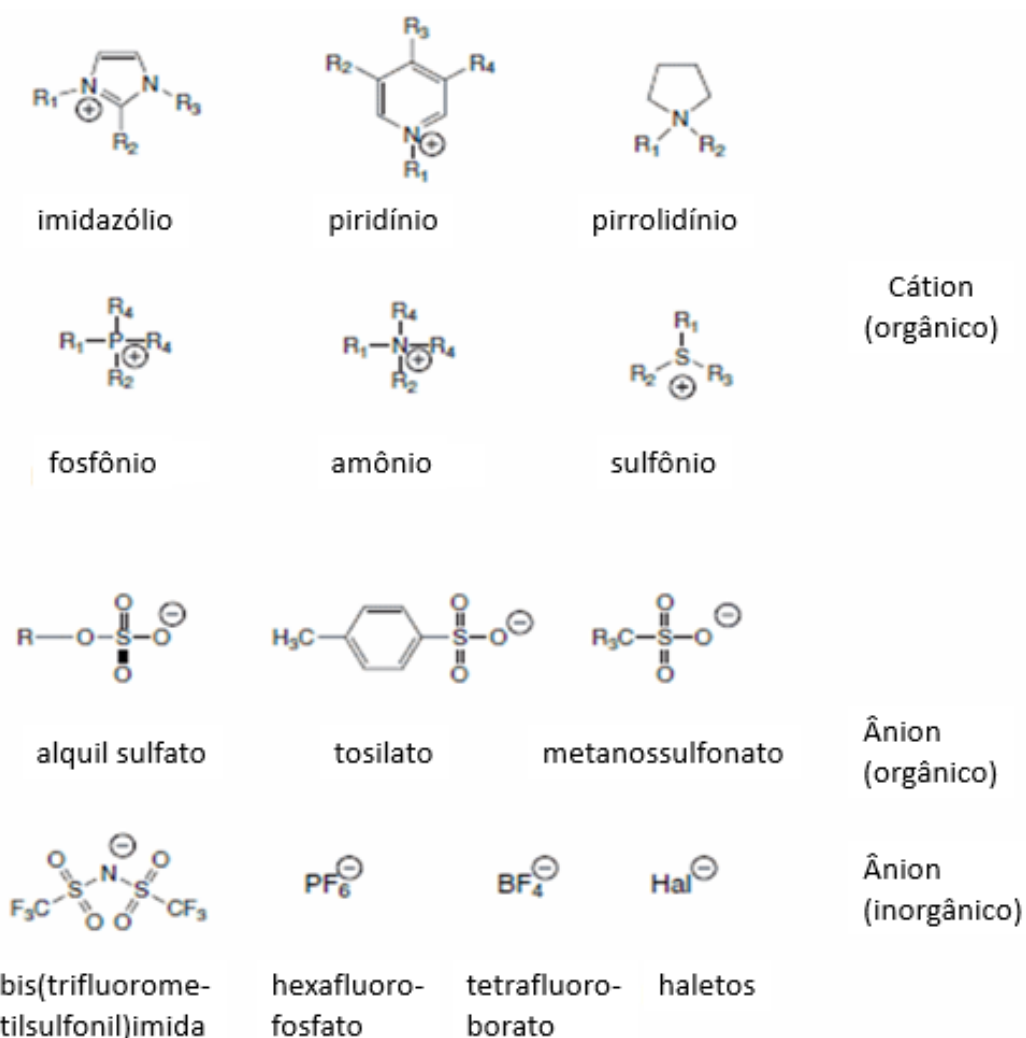
- i) Utilização como solventes em substituição aos convencionais, sendo parte do desenvolvimento da “química verde” devido à baixa pressão de vapor;
- ii) Devido à sua alta capacidade polar, os LIs abrem novas vias para reações químicas em catálise;
- iii) Alguns LIs mostram solubilidades seletivas para certos componentes nas misturas fluidas, sendo candidatos interessantes para processos de separação onde eles podem servir como meios de extração;
- iv) Outras possíveis aplicações dos LIs são seus usos como lubrificantes, termofluidos, plastificantes e líquidos condutores na eletroquímica;

Os líquidos iônicos estão ganhando importância (SHAMSHINA *et al.*, 2018) e um particular interesse como um novo tipo não convencional de solvente (“solvente verde”), em especial pela baixa inflamabilidade, estabilidade térmica e alta condutividade iônica, além da baixa ou nula volatilidade, que não permite considerar estas substâncias como compostos orgânicos voláteis (COV) (WATANABE; TOKUDA, 2014). Por essas razões,

os LIs de potencial importância industrial (Figura 7) têm suas principais aplicações como sendo alternativas aos solventes orgânicos convencionais em reações bifásicas e nos processos de separação tais como (GREER; JACQUEMIN; HARDACRE, 2020) (KUZMINA; HALLETT, 2016) (MOHAMMAD; 2012) (BHARTI *et al.*, 2017):

- Separação líquido - vapor (ELV);
- Separação líquido – líquido (ELL);
- Separação sólido – líquido (ESL);
- Separação de íons metálicos.

Figura 7 – Líquidos iônicos de potencial importância industrial.



Fonte: Autor.

Além disso, pode-se utilizar em outras aplicações como na extração com fluidos supercríticos (KROON; PETERS, 2014) ou no desenvolvimento de novos processos

tecnológicos e industriais. Por exemplo, alguns LIs podem ser usados como biocatalizadores com vários benefícios quando comparados com os solventes orgânicos convencionais (ITOH; KOO, 2019). Em geral, muitas aplicações dos LIs nos bioprocessos podem ser encontradas na literatura (QU *et al.*, 2021) (BESSONOVA; KARTSOVA; MOSKVICHEV, 2021) (RAWAT; KUMAR; BHASKAR, 2022) (FEDER-KUBIS *et al.*, 2020) (PENG *et al.*, 2021) (PADILLA *et al.*, 2021) (NEZHAD *et al.*, 2022) (WANG *et al.*, 2017).

Algumas outras aplicações específicas podem ser também mencionadas, tais como a utilização como cristais líquidos (ISHINO *et al.*, 2021) e lubrificantes (SONG, 2021). Outras pesquisas foram feitas no desenvolvimento de métodos de separação para a recuperação de solutos a partir de LIs (CHOI; VERPOORTE, 2019), em extrações a partir de misturas azeotrópicas e na purificação de hidrogênio usando LIs à temperatura ambiente (XIAO; CHEN; LI, 2018) (MOTGHARE; SHENDE; WASEWAR, 2022). Para todas essas aplicações nos processos de separação, os dados experimentais no equilíbrio de fases são essenciais. No Quadro 1, são apresentados estudos de potenciais aplicações industriais dos líquidos iônicos.

Quadro 1 – Estudos de potenciais aplicações dos líquidos iônicos. (continua)

Potenciais Aplicações	Estudos realizados	Líquido iônico utilizado	Referência
Meio de reação	Hidrogenações, Isomerizações e processos de Alquilação	[EMIM][Tf] [EMIM][Cl]	PERUMAL <i>et al.</i> , 2020
	Polimerizações	[MMIM][TFSI] [MPYR][FSI]	CHEN <i>et al.</i> , 2021 LUO <i>et al.</i> , 2020
	Solventes em química analítica	[BMIM][NTf2] [BMIM][Cl]	GAZAL, 2021
Separação de gases e líquidos	Solventes de limpeza	[BVIM][Tf2N] [P4441][Tf2N] [N4222][Tf2N]	YIM; SEO; LIM, 2022

(Continua)

(Conclusão)

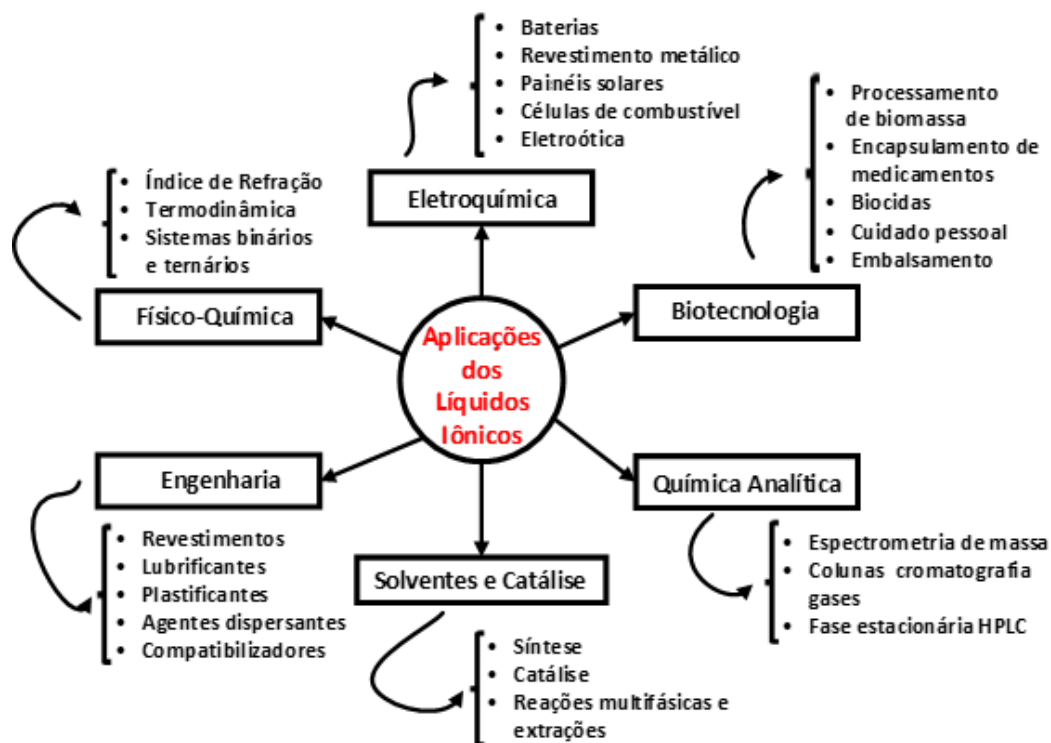
Potenciais Aplicações	Estudos realizados	Líquido iônico utilizado	Referência
Separação de gases e líquidos	Solventes em eletroquímica	[BMIM][NTf2] [BMIM][Cl]	TIAGO <i>et al.</i> , 2020
	Extração limpa líquido-líquido	[HDBN][Cl]	ZHANG <i>et al.</i> , 2017
Catalisadores	Síntese orgânica Síntese Organometálicas	[BMIM][Ac] [BMIM][PF6] [BMIM][TFSI]	YANG <i>et al.</i> , 2020
	Craqueamento catalítico	[PRMIM][Cl] [PRMMIM][HSO4]	NGUYEN <i>et al.</i> , 2022
	Biocatalisadores	[BMIM][BF4] [BMIM][PF6] [TOMA][NTf2] [HOPMIM][NTf2] [EMIM][DEP]	XU <i>et al.</i> , 2021
Lubrificantes	Aplicações como lubrificantes	[P66614][DEHP] [HMMIM][NTf2]	GUO; VICTORIA, 2021 ZHOU; QU, 2017
Células de combustíveis	Baterias de sais de lítio Células fotovoltaicas	[EMIM][BETI] [EMIM][F(HF)2.3] [OMIM][TFSI]	EFTEKHARI; LIU; CHEN, 2016 ZHAO; BOSTROM, 2015
Extração Supercrítica	Extração de solutos não voláteis	[BMIM][N(CN)2] [BPYR][Br] [DOMIM][HSO4]	XIAO; CHEN; LI, 2018 VENTURA <i>et al.</i> , 2017

Fonte: Autor.

1.3.4 Tendência de aplicações futuras dos LIs

Os campos de aplicação dos líquidos iônicos vêm crescendo em grandes proporções a cada ano. A variedade de aplicações comerciais tem aumentado bastante, não somente no número, mas sim na sua diversidade, resultado da cooperação entre as universidades e indústrias. Os conceitos acerca da utilização de líquidos iônicos como solventes e em processos de separação são novos e ainda estão em desenvolvimento pela comunidade científica. Apesar de ainda existirem desafios em relação à utilização, atualmente muitos laboratórios em todo o mundo e, em especial, na China, trabalham com líquidos iônicos. Há vários anos, Plechkova e Seddon (2008) previram as futuras aplicações dos líquidos iônicos, como é mostrado na Figura 8. Outras possíveis aplicações futuras dos líquidos iônicos são no campo de polímeros naturais e envolvem a dissolução de celuloses extraídas de fontes diversas, inclusive do bagaço de cana-de-açúcar, para a produção posterior de derivados, o que pode dar ao resíduo uma destinação nobre. Segundo El Seoud, Kostag e Jedvert (2021), o objetivo é produzir produtos específicos como membranas de hemodiálise. Eles também afirmam que as aplicações dos LIs na química dos carboidratos são muito promissoras.

Figura 8 – Futuras aplicações dos líquidos iônicos.



Fonte: Plechkova e Seddon (2008) (modificado).

1.4 Justificativa

Comunidades científicas e industriais estão cada vez mais preocupadas com processos ecológicos, o que leva à procura por solventes mais sustentáveis. Como os líquidos iônicos apresentam baixa ou nula pressão de vapor em condições ambientais, eles são uma alternativa atraente a partir do ponto de vista das emissões atmosféricas, originando o estudo de novos processos líquido-vapor e líquido-líquido, como por exemplo, dessulfurização. O mesmo se pode dizer dos fluidos supercríticos, solventes considerados sustentáveis do ponto de vista ambiental (VENTURA *et al*, 2017).

Outras das grandes aplicações industriais de líquidos iônicos são nas indústrias de fabricação de tintas e em processos de revestimento e tratamento superficial. As tintas, usadas para decorar ou proteger o substrato de forças corrosivas externas, são compostas por pigmentos, aglutinantes e diluentes. A indústria de tintas atualmente utiliza vários solventes orgânicos como componentes integrais das tintas, apesar de seus efeitos prejudiciais ao meio ambiente. Diante da crescente preocupação das indústrias com o meio ambiente e necessidades de desenvolvimento de solventes mais sustentáveis, os LIs se apresentam como alternativa aos compostos orgânicos voláteis (COVs). Neste contexto, um dos objetivos desta dissertação é apresentar um estudo de equilíbrio líquido-líquido envolvendo dois solventes orgânicos amplamente utilizados nas indústrias e um tipo de LI do grupo imidazólio de baixa viscosidade e alta eficiência que pode ser utilizado em processos de separação e recuperação dos solventes, reduzindo o consumo e os custos em indústrias de tintas e correlatas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

Estudar o comportamento termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido, experimental, teste de qualidade, parâmetros de extração e modelagem termodinâmica de um sistema ternário contendo 1-butanol, acetato de n-butila e 1-etil-3-metil imidazólio sulfato de etila, visando a extração do 1-butanol do acetato de n-butila, à temperatura de 298,15 K e pressão de 101,3 kPa.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 Montagem, teste e validação do equipamento

Para testar e validar as condições de equipamentos, estudar o comportamento de fases do sistema água + 1-butanol + acetato de n-butila a 308,15 K e 101,3 kPa (Apêndice A).

2.2.2 Coleta de dados experimentais

Obter dados experimentais, gerando a curva binodal (curva de calibração) e ELL (linhas de amarração) do sistema: acetato de n-butila + 1-butanol + 1-etil-3-metil imidazólio sulfato de etila à temperatura de 298,15 K e pressão de 101,3 kPa. Posteriormente, realizar o teste de qualidade dos dados experimentais obtidos seguindo o método de Marcilla *et al.* (1995). Na etapa seguinte, determinar os parâmetros de extração: coeficiente de distribuição (D) e o fator de separação (S).

2.2.3 Modelagem termodinâmica

Comparar os dados experimentais com os obtidos da modelagem termodinâmica do ELL de sistemas ternários utilizando a abordagem gamma-gamma (γ - γ). O coeficiente de atividade do componente (γ_i) de cada fase foi obtido através do modelo de energia de Gibbs em excesso: NRTL e da equação de estado PR + TV + CG.

2.2.4 Desenvolvimento dos diagramas de fases

Desenhar o diagrama de fases (triangular) para o sistema ternário (temperatura de 298,15 K e pressão de 101,3 kPa) contendo a curva binodal, linhas de amarração e ponto crítico e determinar o tipo de diagrama de fases no ELL.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste estudo e suas propriedades físicas, medidas e comparadas com as reportadas na literatura à temperatura de 298,15 K, são apresentados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 – Reagentes utilizados.

Componente	Fornecedor	Massa molar (g.mol ⁻¹)	CAS	Pureza
1-butanol	Synth	74,12	71-36-3	≥ 99,8%
acetato de n-butila	Synth	116,16	123-86-4	≥ 99,6%
[EMIM][EtSO ₄]	Chengdu Zhongheng Rujie Trading Co. Ltd	236,29	342573-75-5	≥ 98,8%

Fonte: Autor.

Tabela 2 – Propriedades físicas dos reagentes utilizados (T = 298,15 K^a).

Componente	Medido		Literatura	
	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D
1-butanol	0,8057	1,3979	0,8060 ^a	1,3973 ^a
acetato de n-butila	0,8748	1,3925	0,8760 ^b	1,3939 ^c
[EMIM][EtSO ₄]	1,2356	1,4783	1,2367 ^d	1,4800 ^d

Fonte: ^a Ritzoulis *et al.* (2000); ^b DIPPR (2000); ^c Liu, Ku e Tu (1999); ^d Froba, Kremer e Leipertz (2008).

Nota: Incertezas experimentais U_c (nível de confiança = 0,95, k=2): $U_c(T) = 0,01K$, $U_c(\rho) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$, $U_c(\eta_D) = 0,0002$.

O LI foi desgaseificado a 343,2 K no vácuo por 8,0 h para remover quaisquer impurezas no laboratório de Termodinâmica Aplicada da Escola de Engenharia de Lorena (EEL - USP).

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Medição das propriedades físicas e equipamento de ELL

Inicialmente, foi medida a pressão atmosférica no laboratório para certificação de que o sistema estaria a 101,3 kPa.

O índice de refração e a densidade das amostras foram medidos utilizando-se um refratômetro ABBE de bancada AR1000C (IONLAB, 2018), com precisão de 0,0001, e densímetro portátil (Modelo DMA 35 NEX, Anton Paar), com precisão de 0,0001, mostrados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

Figura 9 – Refratômetro de bancada utilizado no laboratório.



Fonte: Prolab (2021).

Figura 10 – Densímetro portátil utilizado no laboratório.



Fonte: Anton Paar (2022).

O dispositivo de equilíbrio de fases utilizado consiste na célula, frasco “encamisado”, construído em vidro borossilicato, para permitir a visualização das duas fases imiscíveis, conforme é observado na Figura 11. A célula contém coletores laterais para a retirada de amostras das duas fases líquidas sem retirar a tampa da célula. Assim, não há perturbação do equilíbrio. Nestes locais, são colocados septos de borracha (ou silicone) que possibilitam a entrada da agulha da seringa e impedem a saída do líquido de dentro da célula. A célula também apresenta locais para a conexão da circulação de água pela camisa (banho termostático), mantendo constante a temperatura do líquido no interior da célula. Para aquecer e agitar a solução, é necessária uma chapa agitadora/aquecedora com controle de temperatura e velocidade de agitação e uma barra magnética cilíndrica.

A célula ainda contém duas tampas de *teflon* que vedam a mesma através de um aro de borracha. Uma delas pode ter várias funções, por exemplo:

- a) pode ser utilizada para acoplar um condensador de refluxo;
- b) pode ser utilizada para introduzir diversos elementos no interior da célula;
- c) pode ser vedada por uma rolha enquanto não estiver em uso.

A segunda tampa é utilizada para inserir o termômetro.

Figura 11 – Equipamento de equilíbrio líquido-líquido.



3.2.2 Curvas de calibração

Para a construção da curva binodal, foram preparadas amostras (soluções) à temperatura de 298,15 K, com diferentes proporções volumétricas de 1-butanol e acetato de n-butila, para serem tituladas com o [EMIM][EtSO₄], e de [EMIM][EtSO₄] e 1-butanol para serem tituladas com acetato de n-butila. A solução preparada foi colocada dentro da célula de equilíbrio junto com a barra magnética, sobre uma chapa agitadora/aquecedora para manter em constante agitação. A titulação foi iniciada, parando apenas quando a solução atingisse o ponto de turbidez (ponto de névoa - *cloud point*) e permanecesse nesse estado por, pelo menos, 20 minutos. Os volumes titulados foram registrados e convertidos para fração mássica e o índice de refração e a densidade de uma amostra dessa solução foram medidos. Essas composições correspondem à curva binodal. Todo o processo foi realizado com controle de temperatura.

As curvas de calibração e as composições de equilíbrio foram obtidas com auxílio de programa computacional, fornecendo a relação entre o índice de refração e densidade e as composições dos componentes: $\eta_D = \eta_D(w_1, w_2)$ e $\rho = \rho(w_1, w_2)$, sendo $w_3 = 1 - w_1 - w_2$. Os modelos matemáticos empregados no programa computacional foram desenvolvidos baseados em polinômios de quinta ordem (Equações 1 e 2).

$$\begin{aligned} \eta_D(w_1, w_2) = & A_{00} + A_{10}w_1 + A_{01}w_2 + A_{20}w_1^2 + A_{11}w_1w_2 + A_{02}w_2^2 + A_{30}w_1^3 \\ & + A_{21}w_1^2w_2 + A_{12}w_1w_2^2 + A_{03}w_2^3 + A_{40}w_1^4 + A_{31}w_1^3w_2 + A_{22}w_1^2w_2^2 \\ & + A_{13}w_1w_2^3 + A_{04}w_2^4 + A_{50}w_1^5 + A_{41}w_1^4w_2 + A_{32}w_1^3w_2^2 + A_{23}w_1^2w_2^3 \\ & + A_{14}w_1w_2^4 + A_{05}w_2^5 \end{aligned} \quad (1)$$

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

3.2.3 Medição dos dados de ELL

Soluções com volumes diferentes de acetato de n-butila, 1-butanol e [EMIM][EtSO₄] foram preparadas. Conhecendo as densidades dos componentes puros, pode-se encontrar as massas de cada componente e, assim, as composições da solução também (w_1^{sol} , w_2^{sol} e w_3^{sol}). A massa da solução preparada foi W^{sol} . Essas soluções foram colocadas sob agitação magnética por cerca de 30 minutos, à temperatura de 298,15 K por meio do banho ultratermostático e foram deixadas em repouso até a completa separação das fases (5,0 horas). O controle de temperatura foi mantido durante o tempo de repouso. Depois de ser atingido o equilíbrio, duas amostras correspondentes a cada fase líquida (L1 e L2) foram retiradas e levadas ao refratômetro, onde foram lidos seus índices de refração. Com as referidas amostras, também foram medidas as densidades.

Na segunda parte do programa computacional e conhecendo os modelos matemáticos (polinômios) obtidos das curvas de calibração (Equações 1 e 2), o índice de refração e a densidade de cada amostra foram transformados em composições de equilíbrio (w_1^{L1} , w_2^{L1} e w_3^{L1} para a fase L1 e w_1^{L2} , w_2^{L2} e w_3^{L2} para a fase L2). As composições das duas amostras retiradas de cada fase correspondem à chamada linha de amarração.

3.3 Teste de qualidade dos dados experimentais

Segundo Marcilla *et al.* (1995), os dados experimentais do ELL podem ser avaliados baseando-se no balanço de massa, isto é, a soma da massa calculada em ambas as fases é comparada com o valor real da massa total usada no experimento. De acordo com Marcilla *et al.* (1995), desvios gerais do balanço de massa, δ , inferiores a 2,0% garantem boa qualidade dos dados experimentais. O balanço de massa de cada componente do sistema ternário pode ser calculado de acordo com as Equações 3, 4 e 5.

$$W^{sol}w_1^{sol} = W^{L1}w_1^{L1} + W^{L2}w_1^{L2} \quad (3)$$

$$W^{sol}w_2^{sol} = W^{L1}w_2^{L1} + W^{L2}w_2^{L2} \quad (4)$$

$$W^{sol}w_3^{sol} = W^{L1}w_3^{L1} + W^{L2}w_3^{L2} \quad (5)$$

Onde w_1^{L1} , w_1^{L2} , w_2^{L1} , w_2^{L2} , e w_3^{L1} , w_3^{L2} representam as composições (fração mássica) dos componentes 1, 2 e 3 das fases líquidas L1 e L2 no equilíbrio. O sistema de equações algébricas lineares (Equações 3, 4 e 5) pode ser representado, em termos matriciais, da seguinte maneira:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} w_1^{sol} & w_1^{sol} \\ w_2^{sol} & w_2^{sol} \\ w_3^{sol} & w_3^{sol} \end{bmatrix}}_Y = \underbrace{\begin{bmatrix} w_1^{L1} & w_1^{L2} \\ w_2^{L1} & w_2^{L2} \\ w_3^{L1} & w_3^{L2} \end{bmatrix}}_Z \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} w^{L1} \\ w^{L2} \end{bmatrix}}_P \quad (6)$$

Explicitando o vetor P, tem-se:

$$P = (Z^T Z)^{-1} Z^T Y \quad (7)$$

Onde Z^T representa a matriz transposta de Z e $(Z^T Z)^{-1}$ representa a inversa da matriz $(Z^T Z)$.

Resolvendo numericamente a Equação 7, os valores de w^{L1} e w^{L2} podem ser obtidos e a soma de w^{L1} e w^{L2} pode ser comparada ao valor de w^{sol} . O desvio geral do balanço de massa (δ), pode ser obtido da seguinte forma:

$$\delta(\%) = 100 \cdot \frac{|(w^{L1} + w^{L2}) - w^{sol}|}{w^{sol}} \quad (8)$$

3.4 Coeficiente de Distribuição (D) e Fator de Separação (S)

A análise de condições de separação efetiva do soluto de soluções aquosas ou orgânicas é importante nas indústrias e processos químicos. Para avaliar a capacidade do solvente em extrair o soluto dos diluentes pela extração líquido-líquido, o fator de separação ou seletividade (S) é uma variável importante do processo. É definido como o quociente entre os coeficientes de distribuição do soluto (D_2) e diluente (D_1), $S = D_2 / D_1$. Os coeficientes de distribuição $D_1 = (x_1)^{fase\ 3} / (x_1)^{fase\ 1}$ e $D_2 = (x_2)^{fase\ 3} / (x_2)^{fase\ 1}$, são obtidos a partir das linhas de amarração do sistema. As frações molares $(x_1)^{fase\ 3}$ e $(x_2)^{fase\ 3}$ correspondem ao diluente e soluto na fase solvente, respectivamente, enquanto $(x_1)^{fase\ 1}$ e $(x_2)^{fase\ 1}$ são as frações molares do diluente e soluto na fase diluente, respectivamente.

3.5 Modelagem Termodinâmica

3.5.1 Equilíbrio líquido-líquido

Quando duas ou mais substâncias líquidas são misturadas com uma dada composição, temperatura e pressão, pode haver a formação de duas fases líquidas de diferentes composições. Isso se deve ao fato de que as soluções tendem a buscar o equilíbrio termodinâmico, que, nesse caso, ocorre devido à maior estabilidade do estado bifásico em relação ao monofásico. Se essas fases atingem o equilíbrio termodinâmico, tem-se um fenômeno denominado de Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL), o qual é amplamente empregado em indústrias químicas em processos como a extração por solvente. (SENA, 2014).

Os critérios para a obtenção do estado de equilíbrio líquido-líquido são os mesmos apontados para o equilíbrio de fases, ou seja, temperatura, pressão e fugacidade uniforme entre as fases.

Da definição de potencial químico, tem-se:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i \quad (9)$$

onde \bar{G}_i representa a energia de Gibbs parcial molar.

Considerando as condições ideais como condições padrões, temos:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (10)$$

A razão adimensional entre as fugacidades $\left(\frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \right)$ foi denominada coeficiente de atividade da espécie i em solução (γ_i) e representa o quão afastada das condições ideais uma substância está. Já o lado esquerdo da equação representa a Energia de Gibbs excedente (\widehat{G}_i^E) (PEREIRA, 2001; SANTOS, 1999).

Assim, temos que:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (11)$$

e

$$\widehat{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (12)$$

Isolando \widehat{f}_i na Equação 11 e utilizando a condição de equilíbrio das fases, tem-se:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^\alpha = (\gamma_i x_i f_i^0)^\beta \quad (13)$$

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad (14)$$

Sabendo que:

$$\gamma_i x_i = a_i \quad (15)$$

Temos, por fim:

$$(a_i)^\alpha = (a_i)^\beta \quad (16)$$

Segundo Santos (1999), a Equação 16, somada ao fato que $\sum_i^n x_i^\alpha = 1$ e $\sum_i^n x_i^\beta = 1$, formam a base de cálculos do equilíbrio líquido-líquido.

3.5.2 Regra de fases

Deduzida por Gibbs, a regra de fases é uma equação que, relacionando o número de graus de liberdade (F), o número de componentes (n) e o número de fases (π) de um sistema, permite encontrar o número de variáveis independentes do sistema, ou seja, estabelecer quantas das propriedades necessitam ser conhecidas para que o estado de equilíbrio seja matematicamente definido (BASTOS; RODRIGUES; SOUZA, 2011):

$$F = n + 2 - \pi \quad (17)$$

Os graus de liberdade podem ser encarados como o número de variáveis, como temperatura e pressão, que podem sofrer variação sem que o equilíbrio seja alterado.

Como exemplo, pode-se utilizar o presente trabalho:

- Sistema ternário: $n=3$
- Formação de duas fases: $\pi = 2$

$$F = 3 + 2 - 2$$

$$F = 3$$

Logo, torna-se necessário determinar 3 propriedades intensivas para a definição do estado de equilíbrio.

3.5.3 Modelo Non-Random Two Liquids (NRTL)

O modelo NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968) 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 dada pelas Equações 18, 19 e 20.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (18)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \quad (19)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (20)$$

O coeficiente de atividade para o componente i é dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (21)$$

Sendo x_i a fração molar do componente i, Δg_{ij} são os parâmetros de interação binária do par i-j. O coeficiente α_{ij} é simétrico, ou seja, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ e está ligado à não aleatoriedade presente na mistura. 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 se estudam sistemas que se distanciam da idealidade, especialmente para sistemas parcialmente imiscíveis.

3.5.4 Equação Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos (PR-TV-CG)

A equação de Peng-Robinson com translação de volume (TSAI; CHEN, 1998) possui a estrutura:

$$P = \frac{RT}{V+t-b} - \frac{a}{(V+t)(V+t+b)+b(V+t-b)} \quad (22)$$

onde as constantes “b” e “t” da mistura são:

$$b = \sum_i^c x_i b_{ii} \quad (23)$$

$$t = \sum_i^c x_i t_{ii} \quad (24)$$

Os parâmetros b_{ii} e t_{ii} , das Equações 23 e 24, são calculados com as seguintes equações:

$$b_{ii} = 0,07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (25)$$

$$t_{ii} = \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \left[k_{1,i} + k_{2,i} \left(1 - T_{R,i}^{2/3} \right) + k_{3,i} \left(1 - T_{R,i}^{2/3} \right)^2 \right] \quad (26)$$

e a constante “a” é definida na Figura 12.

Na Figura 12, o parâmetro $a_{ii}(T)$, é calculado de acordo com a equação:

$$a_{ii}(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T) \quad (27)$$

Onde:

$$\alpha(T) = \left[1 + M_i(1 - T_{R,i}) + N_i(1 - T_{R,i})(0,7 - T_{R,i}) \right]^2 \quad (28)$$

Sendo que N_i e k_{3i} são parâmetros obtidos através de dados de pressão de vapor e volume de líquido saturado dos componentes puros, e k_{1i} , k_{2i} e M_i são termos dependentes do fator acêntrico (w_i), como é mostrado nas Equações 29, 30 e 31:

$$k_{1,i} = 0,00185 + 0,00438w_i + 0,36322w_i^2 - 0,90831w_i^3 + 0,55885w_i^4 \quad (29)$$

$$k_{2,i} = -0,00542 - 0,51112k_{3,i} + 0,04533k_{3,i}^2 + 0,07447k_{3,i}^3 - 0,03831k_{3,i}^4 \quad (30)$$

$$M_i = 0,20473 + 0,83548w_i - 0,18470w_i^2 + 0,16675w_i^3 - 0,09881w_i^4 \quad (31)$$

A regra de mistura é baseada em propriedades residuais da energia livre de Gibbs em excesso e é aplicada somente ao termo “a”.

$$a = b \sum x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g^{E,R}}{-0,53087} \quad (32)$$

Onde a energia livre de Gibbs residual em excesso, $g^{E,R}$, é definida como:

$$g^{E,R} = RT \sum x_i \ln \gamma_i^R \quad (33)$$

Sendo $\ln \gamma_i^R$ obtido a partir de métodos de contribuição de grupos presente na Figura 12 (SCHMID; GMEHLING, 2012).

Figura 12 – Constante ‘a’ para a equação de contribuição de grupo + Peng-Robinson com translação de volume.

$$\begin{aligned}
 \psi_{nm} &= \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T}\right) \\
 \ln \Gamma_k &= Q_k \left[1 - \ln\left(\sum_m \theta_m \cdot \psi_{mk}\right) - \sum_m \frac{\theta_m \cdot \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{nm}} \right] \\
 \ln \gamma_i^R &= \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \\
 g^{ER} &= R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i^R \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} \cdot x_j} \\
 a(T) &= b \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}(T)}{b_{ii}} + \frac{g^{ER}}{-0.53087}
 \end{aligned}$$

Fonte: Schmid e Gmehling (2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Medição experimental da curva binodal

As medições experimentais do sistema: acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] foram feitas por meio da análise do índice de refração e a densidade das soluções. O índice de refração e a densidade foram medidos por meio do refratômetro e do densímetro portátil, respectivamente.

A curva binodal do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] (298,15 K e 101,3 kPa) foi obtida a partir das composições mássicas conhecidas (no ponto de névoa) dos componentes (acetato de n-butila, 1-butanol e [EMIM][EtSO₄]) para cada solução (Tabela 3).

Tabela 3 – Curva binodal do sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) (T = 298,15 K^a).

w ₁	w ₂	w ₃	η _D	ρ (g.cm ⁻³)
0,0726	0,0000	0,9274	1,4700	1,4160
0,0754	0,0315	0,8932	1,4658	1,4068
0,0875	0,0634	0,8491	1,4605	1,3520
0,0959	0,0880	0,8161	1,4595	1,3860
0,1064	0,1074	0,7862	1,4546	1,4008
0,1184	0,1236	0,7580	1,4500	1,4400
0,1369	0,1535	0,7096	1,4503	1,4440
0,1679	0,1646	0,6675	1,4435	1,2960
0,2020	0,1727	0,6254	1,4417	1,3299
0,2261	0,1805	0,5934	1,4405	1,3720
0,2530	0,1842	0,5628	1,4368	1,3006
0,2720	0,1898	0,5382	1,4330	1,1840
0,3129	0,1935	0,4936	1,4311	1,2717
0,3509	0,1974	0,4517	1,4275	1,2561
0,3806	0,2034	0,4160	1,4255	1,2840
0,4201	0,2094	0,3705	1,4201	1,2288
0,4550	0,2151	0,3299	1,4163	1,2156

(continua)

(conclusão)

w1	w2	w3	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
0,4896	0,2159	0,2945	1,4130	1,2038
0,5210	0,2172	0,2618	1,4099	1,1922
0,5466	0,2193	0,2341	1,4074	1,1816
0,5792	0,2221	0,1987	1,4043	1,1666
0,6073	0,2254	0,1673	1,4018	1,1516
0,6451	0,2224	0,1325	1,3992	1,1329
0,6772	0,2194	0,1034	1,3973	1,1154
0,7070	0,2175	0,0755	1,3950	1,1360
0,7452	0,2014	0,0534	1,3948	1,0807
0,7785	0,1875	0,0341	1,3945	0,9820
0,8169	0,1607	0,0224	1,3938	1,0562
0,8456	0,1462	0,0082	1,3940	1,0000
0,8786	0,1152	0,0062	1,3935	1,0425
0,9117	0,0840	0,0043	1,3937	1,1280
0,9465	0,0495	0,0040	1,3934	1,0406
0,9852	0,0114	0,0035	1,3930	1,0400

Fonte: Autor.

Nota: Incertezas experimentais U_c (nível de confiança = 0,95, k=2): $U_c(T) = 0,01K$, $U_c(\rho) = 2 \cdot 10^{-4}$ g.cm⁻³, $U_c(\eta_D) = 0,0002$;

4.1.1 Curvas de calibração

Os dados de índice de refração, $\eta_{D_{exp}}$, e densidade, ρ_{exp} , e composições da curva binodal foram submetidos a um processo de otimização para obter as respectivas funções das curvas de calibração (Equações 1 e 2), por meio da minimização da função objeto, FO (Equação 34) utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

$$FO = \left| \eta_{D_{calib}} - \eta_{D_{exp}} \right| + \left| \rho_{calib} - \rho_{exp} \right| \quad (34)$$

Os coeficientes das curvas de calibração para o η_D e ρ com as composições, para a curva binodal, são mostradas na Tabela 4, para a temperatura de 298,15 K.

Tabela 4 – Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] (298,15 K).

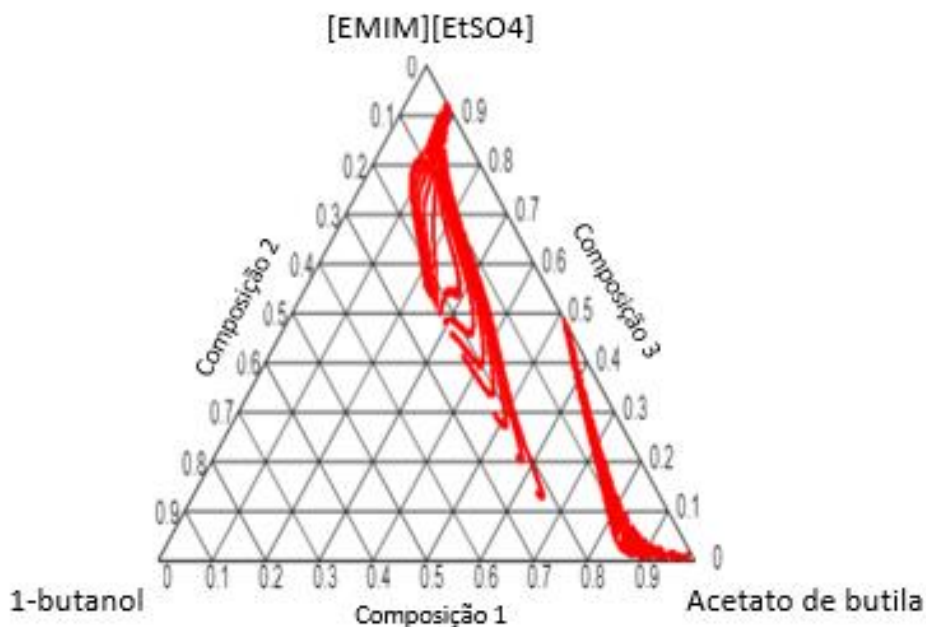
Coeficientes	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
A_{00}	1,8159	4,4165
A_{10}	-5,8274	-61,0114
A_{01}	-4,3368	-50,6915
A_{20}	16,2692	341,7214
A_{11}	65,5411	891,4708
A_{02}	39,9102	343,1910
A_{30}	-24,9685	-212,5157
A_{21}	-148,6281	-1464,9
A_{12}	-188,0411	-10022,0
A_{03}	-389,8721	2327,2
A_{40}	35,0929	-825,1107
A_{31}	-20,8140	5555,4
A_{22}	932,6307	-9482,9
A_{13}	-619,4558	52166,0
A_{04}	2115,2	-26682,0
A_{50}	-21,0281	755,3057
A_{41}	97,4562	-4492,7
A_{32}	-622,818	13625,0
A_{23}	202,1079	-26517,0
A_{14}	-138,097	-27775,0
A_{05}	-2680,3	40050,0

Fonte: Autor.

Para melhor compreensão do significado das curvas de calibração, foram traçados, no diagrama ternário, isolinhas: índice de refração versus composição e densidade versus composição (Figuras 13 e 14) para $T = 298,15$ K. Cada isolinha representa um valor

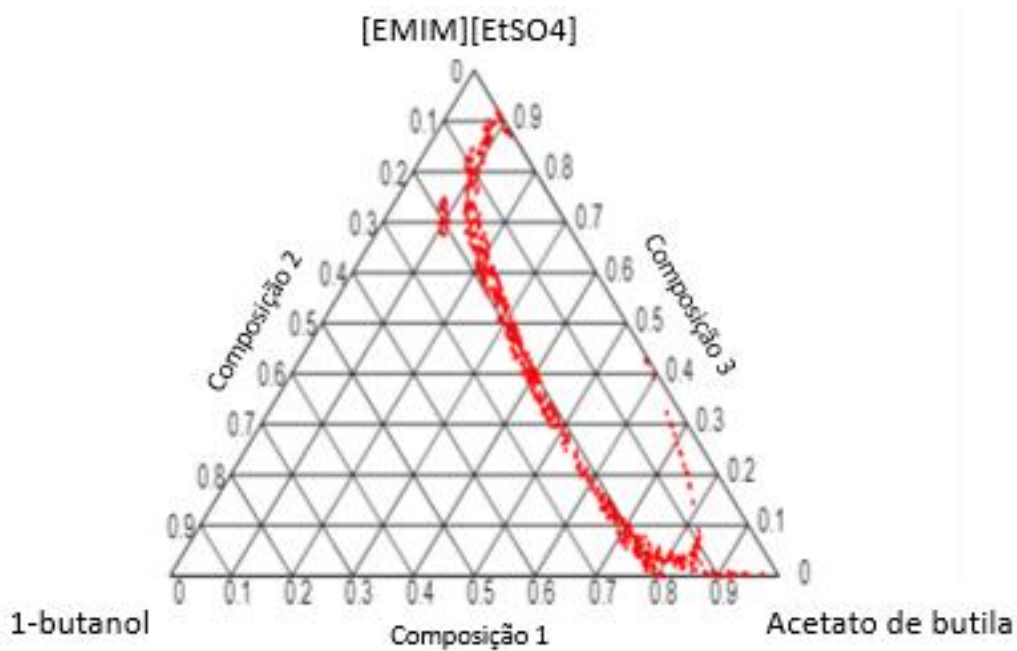
constante da respectiva propriedade ao longo do diagrama, mostrando como a composição se relaciona com as propriedades em questão.

Figura 13 – Isolinhas do índice de refração versus composição para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] (298,15 K).



Fonte: Autor.

Figura 14 – Isolinhas da densidade versus composição para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] (298,15 K).



Fonte: Autor.

4.2 Medição experimental das Linhas de Amarração (ELL)

Na etapa seguinte, foram obtidos os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido (linhas de amarração). Conforme detalhado na seção Materiais e Métodos, foi utilizada a célula de equilíbrio para acomodar os componentes da solução ternária: acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄].

Para este sistema, a temperatura da solução e a agitação foram mantidas constantes (298,15 K). Depois de 30 minutos de agitação, a solução ficou em repouso e, com a temperatura constante, observou-se a formação de duas fases líquidas. Após o equilíbrio ser atingido (101,3 kPa) (tempo de repouso: 5,0 hrs), foram coletadas amostras das duas fases líquidas para medir seus índices de refração e densidades, utilizando o refratômetro e densímetro portátil, respectivamente, e, através das curvas de calibração (Equações 1 e 2), foram calculadas as composições de cada componente em cada fase líquida: w_1^{LI} , w_2^{LI} e w_3^{LI} e w_1^{Org} , w_2^{Org} e w_3^{Org} . Esse procedimento foi repetido para a determinação de outros pontos experimentais (linhas de amarração). Cada ponto experimental foi medido em triplicata e a média dos valores de temperatura e das composições encontradas em cada ponto são reportadas na Tabela 5, para ambas as fases.

Tabela 5 – Propriedades das linhas de amarração do sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) (T = 298,15 K^a).

N	η_D		ρ (g.cm ⁻³)		Fase Orgânica			Fase LI		
	Fase Orgânica	Fase LI	Fase Orgânica	Fase LI	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
1	1,3950	1,4110	1,0454	1,2412	0,7415	0,2045	0,0540	0,5648	0,2107	0,2245
2	1,3945	1,4242	1,0520	1,3033	0,7802	0,1860	0,0338	0,3987	0,2028	0,3985
3	1,3943	1,4312	1,0534	1,3440	0,8118	0,1709	0,0173	0,3170	0,1956	0,4874
4	1,3941	1,4365	1,0553	1,3611	0,8289	0,1408	0,0303	0,2518	0,1878	0,5604
5	1,3939	1,4405	1,0560	1,3720	0,8718	0,1189	0,0093	0,2048	0,1789	0,6163
6	1,3935	1,4440	1,0628	1,3745	0,8941	0,0987	0,0072	0,1727	0,1659	0,6615
7	1,3932	1,4462	1,0662	1,4066	0,9248	0,0748	0,0004	0,1548	0,1574	0,6878
8	1,3930	1,4484	1,0686	1,4380	0,9455	0,0524	0,0021	0,1432	0,1452	0,7117
9	1,3924	1,4534	1,0720	1,4403	0,9647	0,0314	0,0039	0,1031	0,1148	0,7821
10	1,3929	1,4565	1,0740	1,4553	0,9863	0,0086	0,0051	0,0914	0,0845	0,8241

N: número de linhas de amarração

Fonte: Autor.

Nota: Incertezas experimentais U_c (nível de confiança = 0,95, k = 2): $U_c(T) = 0,01$ K, $U_c(\rho) = 2.10^{-4}$ g.cm⁻³, $U_c(\eta_D) = 0,0002$.

4.3 Teste de qualidade dos dados experimentais

Antes de submeter os dados à modelagem termodinâmica, foi necessário realizar a análise da qualidade dos dados experimentais.

Uma vez que o equilíbrio termodinâmico foi atingido, as composições da curva binodal w_1^{Org} , w_2^{Org} e w_3^{Org} e w_1^{LI} , w_2^{LI} e w_3^{LI} são conhecidas, assim como w^{sol} e w_1^{sol} , w_2^{sol} e w_3^{sol} . Utilizando a Equação 6, w^{Org} e w^{LI} foram encontrados por meio de técnicas numéricas para resolver o sistema de três equações algébricas lineares (UTGIKAR, 2017). Uma vez obtidos os valores de w^{Org} e w^{LI} , $w^{\text{sol}}(\text{calc})$ pode ser calculado por meio de uma simples soma (balanço de massa). Desta forma, w^{sol} e $w^{\text{sol}}(\text{calc})$ foram comparados usando a Equação 8, calculando-se o desvio geral do balanço de massa (δ). Os resultados para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] são apresentados na Tabela 6 à temperatura de 298,15 K.

Dos resultados da Tabela 6, observa-se que todos os desvios individuais de cada linha de amarração foram menores que 2,0% para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄], conforme é recomendado no método proposto por Marcilla *et al.* (1995), ressaltando que todas as linhas de amarração apresentaram desvios menores que 0,40%. O desvio geral médio foi de 0,13% para o sistema ternário à temperatura de 298,15 K. A partir dos desvios obtidos, à temperatura de 298,15 K, pode-se deduzir que os dados experimentais apresentam uma boa qualidade.

Tabela 6 – Teste de qualidade dos dados experimentais para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) (T = 298,15 K^a).

Solução inicial			Fase Orgânica			Fase LI			w ^{Org}	w ^{LI}	w ^{sol} (calc)	δ (%)	
w ^{sol}	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂					w ₃
50,4823	0,6723	0,2068	0,1209	0,7415	0,2045	0,0540	0,5648	0,2107	0,2245	30,6914	19,7942	50,4855	0,00
53,8474	0,6756	0,1896	0,1348	0,7802	0,1860	0,0338	0,3987	0,2028	0,3985	39,0155	14,8621	53,8776	0,06
55,6912	0,6787	0,1784	0,1429	0,8118	0,1709	0,0173	0,3170	0,1956	0,4874	40,7512	14,9114	55,6626	0,05
53,7418	0,6814	0,1552	0,1634	0,8289	0,1408	0,0303	0,2518	0,1878	0,5604	40,0844	13,5721	53,6565	0,16
54,9651	0,6845	0,1384	0,1771	0,8718	0,1189	0,0093	0,2048	0,1789	0,6163	39,5962	15,2644	54,8606	0,19
55,6326	0,6878	0,1228	0,1894	0,8941	0,0987	0,0072	0,1727	0,1659	0,6615	39,8209	15,6006	55,4215	0,38
53,7463	0,6902	0,1018	0,208	0,9248	0,0748	0,0004	0,1548	0,1574	0,6878	37,3992	16,2666	53,6658	0,15
55,6307	0,6928	0,0803	0,2269	0,9455	0,0524	0,0021	0,1432	0,1452	0,7117	38,0919	17,6006	55,6925	0,11
56,7464	0,6995	0,0554	0,2451	0,9647	0,0314	0,0039	0,1031	0,1148	0,7821	39,2655	17,5685	56,8339	0,15
54,7438	0,7049	0,0315	0,2636	0,9863	0,0086	0,0051	0,0914	0,0845	0,8241	37,5239	17,2712	54,7952	0,09

Desvio geral médio = 0,13

Fonte: Autor.

Nota: Incertezas experimentais U_c (nível de confiança = 0,95, k = 2): U_c(T) = 0,01 K, U_c(ρ) = 2.10⁻⁴ g.cm⁻³, U_c(η_D) = 0,0002.

4.4 Coeficiente de Distribuição (D) e Fator de Separação (S)

Os valores experimentais do coeficiente de distribuição e do fator de separação estão listados na Tabela 7. O fator de separação do sistema, maior que um ($S > 1$) para ambas as temperaturas, indica que é possível extrair 1-butanol (soluto) contido no acetato de n-butila (diluyente) usando líquido iônico [EMIM][EtSO₄] (solvente).

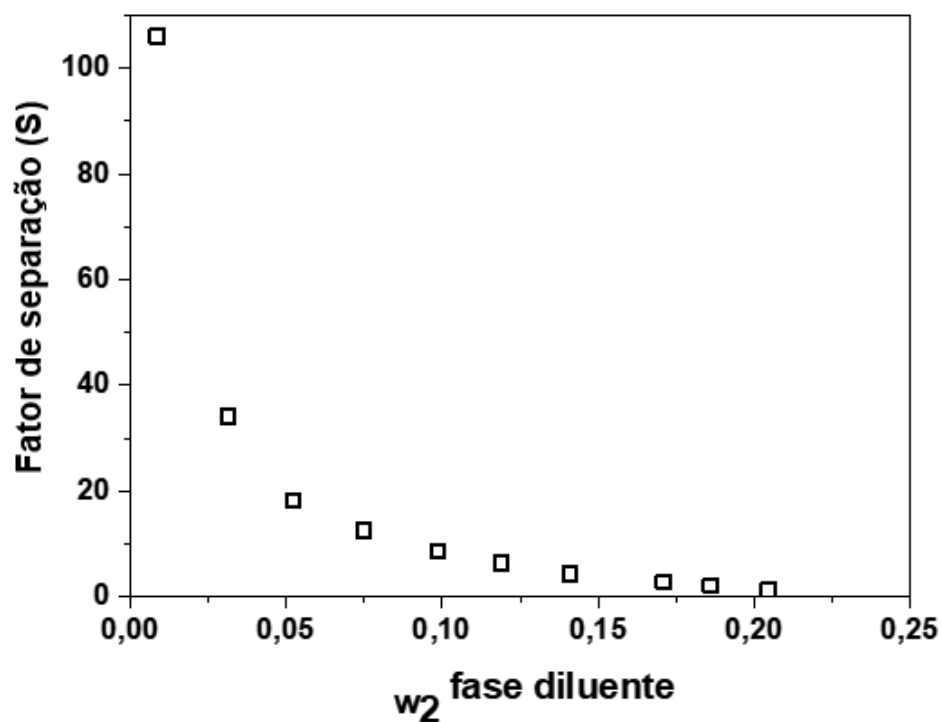
Tabela 7 – Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição do 1-butanol (D₂) experimentais.

S	D ₁	D ₂
1,3527	0,7617	1,0303
2,1336	0,5110	1,0903
2,9310	0,3905	1,1445
4,3908	0,3038	1,3338
6,4049	0,2349	1,5046
8,7021	0,1932	1,6809
12,5713	0,1674	2,1043
18,2959	0,1515	2,7710
34,2094	0,1069	3,6561
106,0281	0,0927	9,8256

Fonte: Autor.

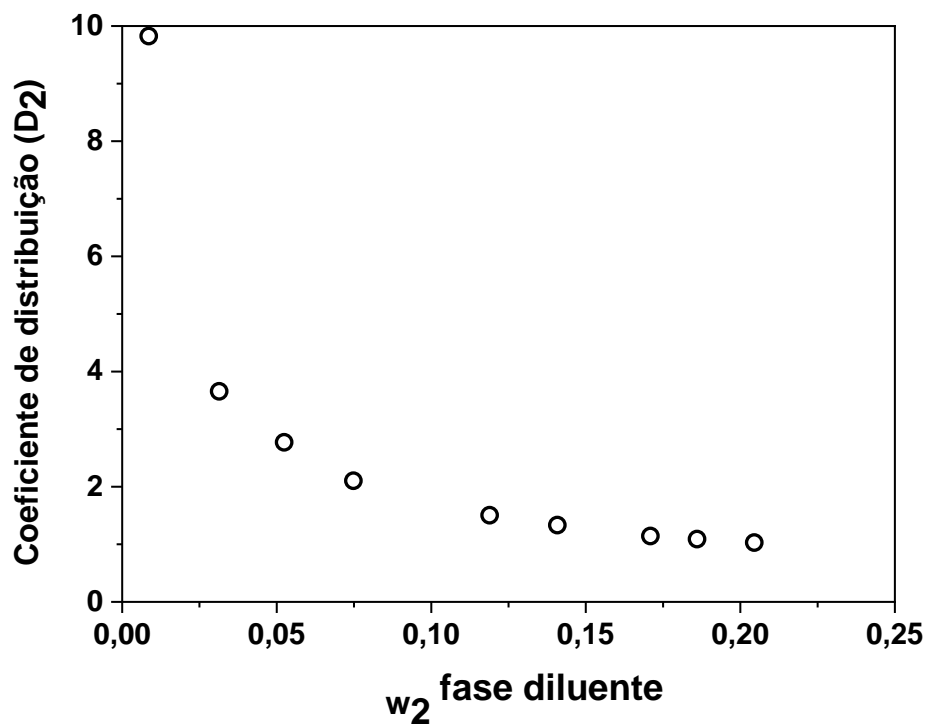
Os valores de S e D₂ estão representados nas Figuras 15 e 16, respectivamente, em função da fração mássica de 1-butanol na fase orgânica ($w_2^{\text{fase diluyente}}$), rica em acetato de n-butila. Na Figura 15, nota-se que todos os valores de S são maiores que 1,0, o que indica que a extração de 1-butanol da solução 1-butanol + acetato de n-butila é possível utilizando o [EMIM][EtSO₄] como agente extrator. Na Figura 16, os coeficientes de distribuição (D₂) também são maiores que 1,0.

Figura 15 - Fator de separação (S) para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a T = 298,15 K.



Fonte: Autor.

Figura 16 - Coeficiente de distribuição (D_2) para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) a T = 298,15 K.



Fonte: Autor.

4.5 Modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] foi feita baseada na abordagem Gamma-Gamma (γ - γ), utilizando o modelo de energia livre de Gibbs em excesso: NRTL (Non-Random Two-Liquids) e a equação Peng-Robinson + Translação de Volume + Contribuição de Grupos. A partir destes modelos termodinâmicos, os coeficientes de atividade dos componentes de ambas as fases líquidas foram obtidos.

Os parâmetros de interação foram otimizados por meio da ferramenta Solver do MS-Excel para o modelo NRTL e uma interface gráfica desenvolvida em MatLab (FREIRE, 2019) para a equação PR + TV + GC, pela minimização da FO apresentada na Equação 35.

$$FO = \sum_k^N \sum_j^2 \sum_i^3 (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{calc})^2 \quad (35)$$

Onde k representa uma dada linha de amarração, j representa as fases aquosa e orgânica, i representa o componente e N representa o número total de linhas de amarração para uma dada temperatura.

O desvio RMSD, Root Mean Square Deviation ou Desvio Quadrático Médio, foi calculado da seguinte maneira:

$$RMSD = 100 \sum_k^N \sum_j^2 \sum_i^3 \frac{(x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{calc})^2}{6N} \quad (36)$$

4.5.1 Modelo NRTL

Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL, Δg_{ij} , são apresentados na Tabela 8 para as linhas de amarração das curvas binodais do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄].

Tabela 8 – Parâmetros de interação binária, Δg_{ij} (kJ/mol), do modelo NRTL para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) (298,15 K e 101,3 kPa).

i/j	1	2	3
1	0,0000	0,1032	10,7211
2	1,6958	0,0000	1,6591
3	5,6692	0,0608	0,0000

Fonte: Autor.

O valor do parâmetro α_{ji} , responsável pela não aleatoriedade nos sistemas, foi otimizado também, obtendo-se um valor de 0,2667.

4.5.2 Equação PR + TV + CG

A modelagem termodinâmica também foi realizada utilizando a equação de Peng-Robinson + Translação de volume + Contribuição de Grupos, PR + TV + CG (FREIRE, 2019). Os parâmetros de componente puro, N e k_3 , são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de componente puro da EdE PR+TV.

Parâmetros	acetato de n-butila	1-butanol	[EMIM][EtSO ₄]
N	0,2243	0,5413	0,1999
k_3	0,2715	0,1682	0,0004

Fonte: Autor.

Os parâmetros N e k_3 geralmente são obtidos a partir de pressão de vapor e densidade de líquido saturado. No caso do LI, [EMIM][EtSO₄], essas propriedades termodinâmicas foram obtidas seguindo o método proposto por Arce *et al* (2021).

Os parâmetros de interação binária: A_{nm} , B_{nm} , C_{nm} , A_{mn} , B_{mn} e C_{mn} (Figura 12), e apresentados na Tabela 10, foram obtidos utilizando a rotina de otimização de Levenberg-Marquardt para a minimização da FO (Equação 34).

Tabela 10 – Parâmetros de interação da EdE PR + TV + CG.

Interação dos Grupos	Anm [K]	Bnm	Cnm [K ⁻¹]	Amn [K]	Bmn	Cmn [K ⁻¹]
CH-OH	-553,232	4,807	0,000	-999,441	-2,641	0,000
CH-CCOO	1728,204	8,015	0,000	2759,662	17,108	0,000
CH-[EMIM][EtSO ₄]	-254,928	1,731	0,000	101,774	-2,935	0,000
OH-CCOO	410,206	21,079	0,000	-791,108	0,507	0,000
OH-[EMIM][EtSO ₄]	71,513	-3,034	0,000	-715,909	-1,541	0,000
CCOO-	827,135	11,107	0,000	2081,616	2,427	0,000

Fonte: Autor.

4.5.3 Resultados obtidos com os modelos termodinâmicos

Os desvios absolutos para as composições do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄], em ambas as fases líquidas, foram obtidos utilizando o modelo NRTL e a equação PR + TV + CG, baseada na abordagem γ - γ , e são apresentados nas Tabelas 11 e 12, à temperatura de 298,15 K.

Como pode ser observado para o modelo NRTL, o desvio médio (erro médio) foi de 0,47%, 0,48% e 0,02% a 298,15 K para as composições (em massa) do acetato de n-butila, 1-butanol e [EMIM][EtSO₄], respectivamente, para as linhas de amarração correspondentes à fase orgânica e 0,52%, 0,97% e 0,76% para as composições (em massa) do acetato de n-butila, 1-butanol e [EMIM][EtSO₄], respectivamente, para as linhas de amarração correspondentes à fase do líquido iônico.

Pela sua vez, os resultados obtidos com a equação PR + TV + CG, em termos dos desvios médios absolutos das composições em fração mássica do acetato de n-butila, 1-butanol e [EMIM][EtSO₄], foram de 0,09%, 0,02% e 0,11% para as linhas de amarração da fase orgânica e 0,41%, 0,05% e 0,37% para as linhas de amarração da fase do líquido iônico. Os desvios para ambas as fases, apresentados nas Tabelas 11 e 12, foram obtidos utilizando a seguinte equação:

$$\Delta w_i(\%) = |w_{i,exp} - w_{i,calc}| \times 100 \quad (37)$$

Em termos dos desvios médios quadráticos (RMSD), o obtido com o modelo NRTL foi 0,0141, enquanto o obtido com a equação PR + TV + CG foi de 0,0044.

Dos resultados anteriores, pode-se perceber que ambos os modelos termodinâmicos mostram uma boa precisão na modelagem termodinâmica do ELL envolvendo

substâncias complexas, como é o caso dos LIs. No modelo NRTL foi possível verificar que as linhas de amarração mais próximas do ponto crítico apresentaram desvios maiores em relação aos dados obtidos experimentalmente, conforme mostra a Tabela 11.

4.5.4 Diagrama de fases do ELL

Na Figura 17, são apresentadas a curva binodal e linhas de amarração do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄], experimentais e os obtidos através da modelagem termodinâmica à temperatura de 298,15 K.

Tabela 11 – Desvios das composições no ELL do sistema: acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) utilizando o modelo NRTL a 298,15 K (101,3 kPa).

N	Fase orgânica						Fase líquido iônico					
	w ₁	w ₂	w ₃	Δw ₁ %	Δw ₂ %	Δw ₃ %	w ₁	w ₂	w ₃	Δw ₁ %	Δw ₂ %	Δw ₃ %
1	0,7567	0,1883	0,0549	1,52	1,62	0,09	0,5556	0,2235	0,2209	0,92	1,28	0,36
2	0,7853	0,1802	0,0345	0,51	0,58	0,07	0,4047	0,2158	0,3795	0,60	1,30	1,90
3	0,8001	0,1825	0,0174	1,17	1,16	0,01	0,3417	0,1796	0,4787	2,47	1,60	0,87
4	0,8247	0,1447	0,0306	0,42	0,39	0,03	0,2593	0,1678	0,5729	0,75	2,00	1,25
5	0,8680	0,1227	0,0093	0,38	0,38	0,00	0,2040	0,1679	0,6281	0,08	1,10	1,18
6	0,8918	0,1009	0,0072	0,23	0,22	0,00	0,1725	0,1566	0,6709	0,02	0,93	0,94
7	0,9235	0,0761	0,0004	0,13	0,13	0,00	0,1549	0,1500	0,6951	0,01	0,74	0,73
8	0,9433	0,0546	0,0022	0,22	0,22	0,01	0,1447	0,1413	0,7140	0,15	0,39	0,23
9	0,9638	0,0322	0,0040	0,09	0,08	0,01	0,1045	0,1130	0,7825	0,14	0,18	0,04
10	0,9862	0,0086	0,0052	0,01	0,00	0,01	0,0921	0,0831	0,8248	0,07	0,14	0,07
	Desvio médio:			0,47	0,48	0,02	Desvio médio:			0,52	0,97	0,76

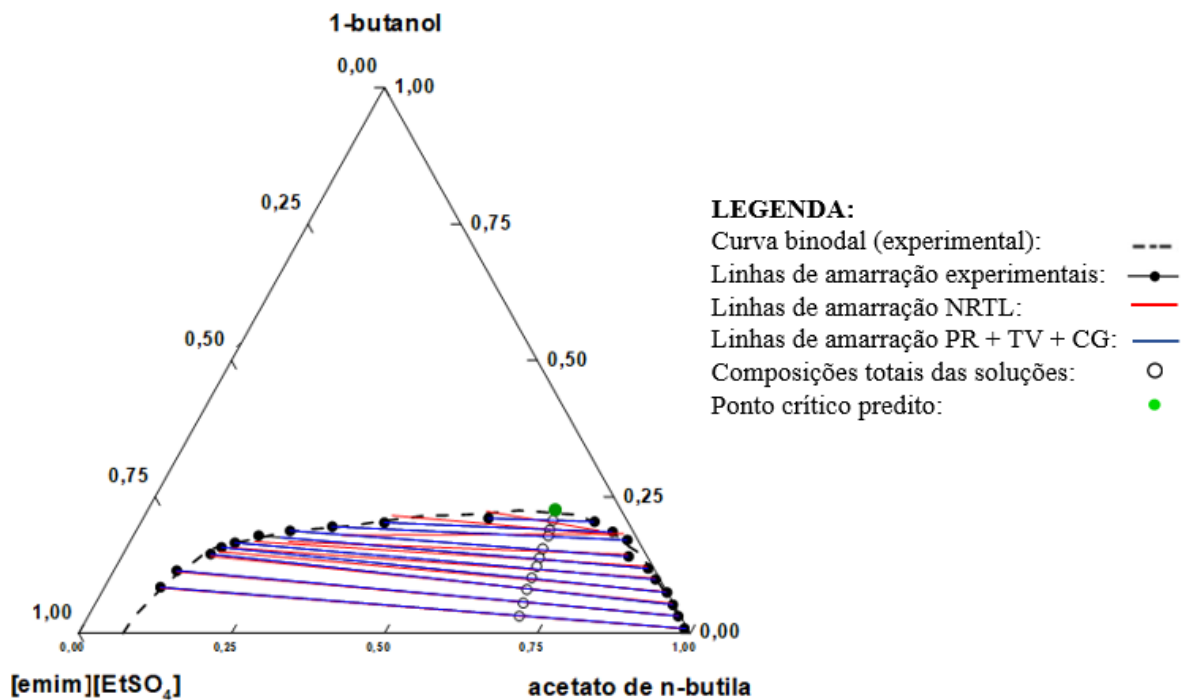
Fonte: Autor.

Tabela 12 – Desvios das composições no ELL do sistema: acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) utilizando a equação PR + TV + CG a 298,15 K (101,3 kPa).

N	Fase orgânica						Fase líquido iônico					
	w ₁	w ₂	w ₃	Δw ₁ %	Δw ₂ %	Δw ₃ %	w ₁	w ₂	w ₃	Δw ₁ %	Δw ₂ %	Δw ₃ %
1	0,7403	0,2042	0,0555	0,12	0,03	0,15	0,5645	0,2106	0,2249	0,03	0,01	0,04
2	0,7791	0,1857	0,0352	0,11	0,03	0,14	0,3983	0,2027	0,3989	0,04	0,01	0,04
3	0,8107	0,1707	0,0186	0,11	0,02	0,13	0,3164	0,1956	0,4880	0,06	0,00	0,05
4	0,8280	0,1406	0,0314	0,09	0,02	0,11	0,2514	0,1884	0,5602	0,04	0,06	0,02
5	0,8710	0,1188	0,0102	0,08	0,01	0,09	0,2425	0,1758	0,5817	3,77	0,31	3,46
6	0,8937	0,0988	0,0075	0,04	0,01	0,03	0,1727	0,1660	0,6614	0,00	0,01	0,01
7	0,9250	0,0750	0,0000	0,02	0,02	0,04	0,1545	0,1577	0,6877	0,03	0,03	0,01
8	0,9459	0,0526	0,0015	0,04	0,02	0,06	0,1435	0,1454	0,7112	0,03	0,02	0,05
9	0,9661	0,0317	0,0023	0,14	0,03	0,16	0,1029	0,1150	0,7822	0,02	0,02	0,01
10	0,9883	0,0088	0,0029	0,20	0,02	0,22	0,0919	0,0842	0,8239	0,05	0,03	0,02
	Desvio médio:			0,09	0,02	0,11	Desvio médio:			0,41	0,05	0,37

Fonte: Autor.

Figura 17 - Curva binodal e linhas de amarração para o sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄] a 298,15 K.



Fonte: Autor.

Na Figura 17, também são apresentadas as composições totais das soluções que deram origem às linhas de amarração, assim como também o ponto crítico predito, usando o método de Alders (1959), baseado na interpolação das linhas de amarração (ALDERS, 1959). A composição do ponto crítico é: $w_1 = 0,6661$; $w_2 = 0,2263$; $w_3 = 0,1076$ para o sistema acetato de n-butila (1) + 1-butanol (2) + [EMIM][EtSO₄] (3) à temperatura de 298,15 K.

Os dados obtidos da curva binodal e linhas de amarração, experimentais e os obtidos da modelagem termodinâmica utilizando o modelo NRTL e a equação PR + TV + CG, apresentam o comportamento termodinâmico de fases de tipo I (Figura 4b) (WALAS, 1985; BRIGNOLE; PEREDA, 2013; SANDLER, 2017).

5 CONCLUSÕES

Utilizando o método do ponto de névoa (*cloud point*), foi obtida a curva binodal do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄].

Com os dados da curva binodal, foi possível obter as curvas de calibração de η_D versus composição e ρ versus composição.

As curvas de calibração serviram para determinar a composição das fases no ELL. Assim, foram obtidos dados experimentais de ELL do sistema acetato de n-butila + 1-butanol + [EMIM][EtSO₄], utilizando um equipamento adequado (célula de equilíbrio, banho ultratermostático, chapa aquecedora e agitador magnético).

Os dados experimentais obtidos foram submetidos ao teste de qualidade e apresentaram desvios menores que 2,0%, confirmando boa qualidade dos dados conforme método de Marcilla *et al* (1995).

Os valores de seletividade (S) maiores que 1,0 indicaram que a extração de 1-butanol da solução 1-butanol + acetato de n-butila é possível utilizando o [EMIM][EtSO₄] como um eficiente agente extrator.

A modelagem termodinâmica foi feita baseada na abordagem gamma-gamma, e, para encontrar os coeficientes de atividade, foram utilizados o modelo NRTL e a equação PR + TV + CG. Os resultados da modelagem, em termos dos desvios das composições mássicas em ambas as fases líquidas, mostraram que ambos os modelos termodinâmicos são adequados para o estudo do comportamento do ELL. A curva binodal e as linhas de amarração apresentadas nos diagramas de fases a 298,15 K, indicam que se trata de um sistema ternário de tipo I, o que torna possível, a depender das proporções na mistura, a separação dos solventes orgânicos utilizando o líquido iônico proposto nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

ALDERS, L. **Liquid-Liquid Extraction**. 2nd ed. Elsevier, 1959. 209 p.

ANTON PAAR. **Densímetro portátil** – ANTON PAAR. São Paulo, 2022. Disponível em: <https://www.anton-paar.com/br-pt/produtos/detalhes/dma-35//>. Acesso em: 25 abr. 2022.

ARCE, P. F.; IGARASHI, E. M. S.; FREIRE, N. V.; VÁSQUEZ, D. M.; ROBLES, P. A. Sequestration of light hydrocarbons in Ionic Liquids at high-pressures: Consistency and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilib**, v. 546, p. 113-119, 2021.

BASTOS, A.; RODRIGUES, E.; SOUZA, J. **Físico-química**. 22. ed. Belém, UFPA, 2011. 302 p. Disponível em: <http://livroaberto.ufpa.br/jspui/handle/prefix/145>. Acesso em: 12 nov. 2020.

BESSONOVA, E.; KARTSOVA, L.; MOSKVICHEV, D. Ionic Liquids in Electrophoretic Separation and Preconcentration Processes. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 76, n. 10, p. 1111-1118, 2021.

BHARTI, A.; KUNDU, D.; RABARI, D.; BANERJEE, T. **Phase equilibria in ionic liquid facilitated liquid-liquid extractions**. 1st ed., CRC Press., USA, Boca Raton, 2017.

BINDAHBAG, M.S.; HASSANZADEH, H.; ALQURAIISHI, A.A.; BENZAGOUTA, M.S. Suitability of ionic solutions as a chemical substance for chemical enhanced oil recovery – A simulation study. **Fuel**, v. 242, p. 368-373, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.125>. Acesso em: 15 out. 2021.

BRIGNOLE, E.; PEREDA, S. **Phase Equilibrium Engineering: Supercritical Fluid Science and Technology**. Elsevier, 2013. 346 p.

CHANG, C.K.; LIN, S.T. Improved Prediction of Phase Behaviors of Ionic Liquid Solutions with the Consideration of Directional Hydrogen Bonding Interactions. **Ind Eng Chem Res**, v. 59, n. 8, p. 3550-3559, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03741>. Acesso em: 02 dez. 2021.

CHEN, T.; LATHROP, P.; SUN, R.; ELABD, Y. Lithium-Ion Transport in Poly (ionic liquid) Diblock Copolymer Electrolytes: Impact of Salt Concentration and Cation and Anion Chemistry. **Macromolecules**, v. 54, n. 18, p. 8780-8797, 2021.

CHOI, Y.H.; VERPOORTE, R. Green solvents for the extraction of bioactive compounds from natural products using ionic liquids and deep eutectic solvents. **Current Opinion in Food Science**, v. 26, p. 87-93, 2019.

DE HAAN, A.B.; ERAL, H.B.; SCHUUR, B. **Industrial Separation Processes – Fundamentals**. 2nd ed. Walter de Gruyter GmbH, Germany, Berlin, 2020.

DIPPR. **Information and Data Evaluation Manager**. Version 1.2.0, 2000.

EL SEOUD, O.; KOSTAG, M.; JEDVERT, K. Engineering of sustainable biomaterial composites from cellulose and silk fibroin: Fundamentals and applications. **Int J Biol Macromol**, v. 167, p. 687-718, jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.151>. Acesso em: 25 jul. 2021.

EFTEKHARI, A.; LIU, Y.; CHEN, P. Different roles of ionic liquids in lithium batteries. **J Power Sources**, v. 334, p. 221-239, 2016.

ELLIOT, J.; LIRA, C. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics**. 2nd ed. Upper Saddle River: Pearson, 2012. 912 p.

FEDER-KUBIS, J.; CZERWONIEC, P.; LEWANDOWSKI, P.; POSPIESZNY, H.; SMIGLAK, M. Ionic Liquids with Natural Origin Component: A Path to New Plant Protection Products. **ACS Sustain Chem Eng**, v. 8, n. 2, p. 842–852, 2020.

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. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (USP), Lorena, 2019.

FROBA, P.; KREMER, H.; LEIPERTZ, A. Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. **J Phys Chem B**, v. 112, p. 12420–12430, 2008.

GAZAL, U. **Ionic Liquids - Thermophysical Properties and Applications**. Chapter 5: Applications of Ionic Liquids in Gas Chromatography. S.M.S. Murshed, 2021. 154 p. Disponível em: <https://10.5772/intechopen.91572>. Acesso em: 18 mar. 2022.

GEANKOPLIS, C.J.; HERSEL, A.A.; LEPEK, D.H. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 5th ed. USA, Boston: Prentice Hall, 2018.

GMEHLING, J.; KOLBE, B.; KLEIBER, M.; RAREY, J. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation**. Alemanha: Wiley, 2012. 736 p. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527809479>. Acesso em: 13 ago. 2021.

GREER, A.; JACQUEMIN, J.; HARDACRE, C. Industrial Applications of Ionic Liquids: Review. **Molecules**, v. 25, p. 5207, 2020. Disponível em: <https://doi:10.3390/molecules25215207>. Acesso em: 15 fev. 2021.

GUO, H.; VICTORIA, P. **Ionic Liquids** - Thermophysical Properties and Applications. Chapter 4: Ionic Liquids as High-Performance Lubricants and Lubricant Additives. S.M.S. Murshed, 2021. 154 p. Disponível em: <https://10.5772/intechopen.91572>. Acesso em 18 mar. 2022.

IONLAB. **AR1000C-S**, 2018. Disponível em: <http://www.ionlab.com.br/site/produtosinterna.php?produto=415>. Acesso em: 31 out. 2020.

ISHINO, K.; SHINGAI, H.; HIKITA, Y.; YOSHIKAWA, I.; HOUJOU, H.; IWASE, K. Cold Crystallization and the Molecular Structure of Imidazolium-Based Ionic Liquid Crystals with a p-Nitroazobenzene Moiety. **ACS Omega**, v. 6, n. 48, p. 32869–32878, nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04866>. Acesso em: 15 abr. 2022.

ITOH, T.; KOO, Y. **Application of Ionic Liquids in Biotechnology**. Springer Cham, 2019. 336 p. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-23081-4>. Acesso em: 14 jun. 2021.

KROON, M.; PETERS, C. **Ionic Liquids Further UnCOILed: Critical Expert Overviews**. Wiley, 2014. 39-57 p. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781118839706.ch2>. Acesso em: 22 dez. 2020.

KUMAR, H.; KATAL, A. Spectroscopic and temperature dependent physicochemical studies on interactional behavior of phosphate salts in aqueous ionic liquid (1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate) solutions. **J Mol Liq**, v. 251, p. 273-285, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.092>. Acesso em: 20 nov. 2021.

KUZMINA, O.; HALLETT, J. **Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids**. Elsevier, 2016. 286 p.

LIU, C.; KU, H.; TU, C. Densities and Viscosities of Five Alkyl Esters with Nitroethane Systems at (293.15, 303.15, and 313.15) K. **J Chem Eng Data**, v. 44, p. 360-364, 1999.

LUO, L.; LYU, X.; TANG, Z.; SHEN, Z.; FAN, X. Thin-Film Self-Assembly of Block Copolymers Containing an Azobenzene-Based Liquid Crystalline Polymer and a Poly (ionic liquid). **Macromolecules**, v. 53, n. 21, p. 9619-9630, 2020.

MARCILLA, A.; RUIZ, F.; GARCIA, A.N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water – ethanol – acetone – sodium chloride at 25 °C. **Fluid Phase Equilib**, v. 112, p. 273-289, 1995.

MICHELTSEN, M.; MOLLERUP, J. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2nd ed. Dinamarca: Tie Line Publications, 2007.

MOHAMMAD, I. **Green Solvents II - Properties and Applications of Ionic Liquids**. Springer Dordrecht, 2012. 506 p. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-2891-2>. Acesso em: 12 jan. 2022.

MOTGHARE, K.; SHENDE, D.; WASEWAR, K. Butanol recovery using ionic liquids as green solvents. **J Chem Technol Biot**, v. 97, n. 4, p. 873-884, 2022.

NEZHAD, S.; ZARE, E.; DAVARPANAH, A.; POURMOUSAVI, S.; ASHRAFIZADEH, M.; KUMAR, A. Ionic Liquid-Assisted Fabrication of Bioactive Heterogeneous Magnetic Nanocatalyst with Antioxidant and Antibacterial Activities for the Synthesis of Polyhydroquinoline Derivatives. **Molecules**, v. 27, n. 5, p. 1748, 2022.

NGUYEN, N.; NGUYEN, Q.; LE, T.; LUU, T.; TRAN, K.; PHAM, P. Chloroaluminate Ionic Liquid Immobilized on Magnetic Nanoparticles as a Heterogeneous Lewis Acidic Catalyst for the Friedel-Crafts Sulfonylation of Aromatic Compounds. **Molecules**, v. 27, p. 1644-1664, 2022.

OCÓN, J.; TOJO, G. **Problemas de Ingeniería Química: Operaciones Básicas**. Madrid: Aguilar, 1980. v. 2.

PADILLA, M.S.; BERTZ, C.; BERDUSCO, N.; MECOZZI, S. Expanding the structural diversity of hydrophobic ionic liquids: physicochemical properties and toxicity of Gemini ionic liquids. **Green Chem**, v. 23, p. 4375-4385, 2021.

PENG, C.; YUAN, K.; XU, Q.; SONG, H.; LI, F. Deterpenation of tea tree oil by liquid-liquid extraction with hexalkylguanidinium ionic liquid. **J Mol Liq**, v. 339, p. 117048, 2021.

PEREIRA, M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com álcoois secundários e terciários**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas (Unicamp), Campinas, 2001.

PHILIPPI, F.; WELTON, T. Targeted modifications in ionic liquids - from understanding to design. **Phys Chem Chem Phys**, v. 23, n. 12, p. 6993-7021, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1cp00216c>. Acesso em: 18 abr. 2022.

PILLAI, P.; MANDAL, A. A comprehensive micro scale study of poly-ionic liquid for application in enhanced oil recovery: Synthesis, characterization and evaluation of physicochemical properties. **J Mol Liq**, v. 302, p. 112553, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112553>. Acesso em: 15 out. 2021.

PLECHKOVA, N.; SEDDON, K. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chem Soc Rev**, v. 37, p. 123–150, 2008.

PERUMAL, T.; MANGESH, V.L.; PERUMAL, S.K.; ARUMUGAM, R.; SUBRAMANIAN, N.; SUBRAMANIAN, S.; KANNAN, S. Isomerization of Alkanes over Ionic Liquids Supported on SBA-15. **Energy Fuels**, v. 34, n. 11, p. 14620–14632, 2020.

PROLAB. **Refratômetro de bancada ABBE**, 2021. Disponível em: <https://www.prolab.com.br/produtos/equipamentos-para-laboratorio/refratometros/refratometro-de-bancada-abbe/>. Acesso em: 29 jul. 2021.

QU, Y.; LAN, J.; CHEN, Y.; SUN, J. Amino acid ionic liquids as efficient catalysts for CO₂ capture and chemical conversion with epoxides under metal/halogen/cocatalyst/solvent-free condition. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, p. 2494-2503, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D1SE00060H>. Acesso em: 13 jan. 2022.

RAMOS-MARTÍN, J.; KHIARI, O.; ALCÁNTARA, A.R.; SÁNCHEZ-MONTERO, J.M. Biocatalysis at Extreme Temperatures: Enantioselective Synthesis of both Enantiomers of Mandelic Acid by Transesterification Catalyzed by a Thermophilic Lipase in Ionic Liquids at 120 °C. **Catalysts**, v. 10, n. 9, p. 1055, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal10091055>. Acesso em: 11 nov. 2021.

RAWAT, S.; KUMAR, A.; BHASKAR, T. Ionic liquids for separation of lignin and transformation into value-added chemicals. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 34, p. 100582, 2022.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **Aiche J**, v. 14, p. 135-144, 1968.

RITZOULIS, G.; MISSOPOLINO, D.; DOULAMI, S.; PANAYIOTOU, C. Relative Permittivities, Densities, Refractive Indices and Ultrasound Velocities of the Binary

Systems of γ -Butyrolactone with Methanol, Ethanol, 1-Butanol, and 1-Octanol. **J Chem Eng Data**, v. 45, p. 636-641, 2000.

ROBLES, P.; LOURENÇO, N.; IGARASHI, E.; SOUSA, M.; ARCE, P. Thermodynamic behavior of the phase equilibrium of ethyl acetate + ethanol + water systems at atmospheric pressure: Experiment and modeling. **Ind Eng Chem Res**, v. 65, n. 4, p. 1402-1410, 2020.

SAMAROV, A.; TOIKKA, M.; TOIKKA, A. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + n-butanol + n-butyl acetate + water at 308.15 K. **Fluid Phase Equilib**, v. 385, p. 129-133, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.11.004>. Acesso em: 14 set. 2021.

SANDLER, S. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 5th ed. Wiley, 2017. 1040 p.

SANTOS, G. **Equilíbrio Líquido-Líquido em sistemas eletrolíticos aquosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas (Unicamp), Campinas, 1999.

SCHMID, B; GMEHLING, J. Revised Parameters and typical results of the VTPR group contribution equation state. **Fluid Phase Equilib**, v. 317, p. 110-126, 2012.

SENA, S. R. C. **Liquid-liquid equilibrium for the system biodiesel melon seed oil (Cucumis melo L.) + methanol + glycerol**. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2014.

SHAMSHINA, J. L.; BERTON, P.; WANG, H.; ZHOU, X.; GURAU, G.; ROGERS, R. D. **Ionic Liquids in Pharmaceutical Industry**. 2nd ed. Wiley, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781119288152.ch20>. Acesso em: 11 nov. 2021.

SONG, J. Research Progress of Ionic Liquids as Lubricants. **ACS Omega**, v. 6, n. 44, p. 29345-29349, out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04512>. Acesso em: 15 fev. 2022.

TIAGO, G.; MATIAS, I.; RIBEIRO, A.; MARTINS, L. Application of Ionic Liquids in Electrochemistry - Recent Advances. **Molecules**, v. 25, p. 5812-5839, 2020. Disponível em: <https://doi:10.3390/molecules25245812>. Acesso em: 13 abr. 2021.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transferencia de Massa**. 2da ed. (espanhol) Singapura: McGraw-Hill Book Co, 2012. 767 p.

TSAI, J.C.; CHEN, Y.P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilib**, v. 145, p. 193-215, 1998.

UTGIKAR, V. **Fundamental concepts and computations in Chemical Engineering**. Boston: Prentice Hall, 2017. 320 p.

VENTURA, S.; SILVA, F.; QUENTAL, M.; MONDAL, D.; FREIRE, M.; COUTINHO, J. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. **Chem Rev**, v. 117, n. 10, p. 6984–705, 2017.

WALAS, S. M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. USA: Butterworth-Heinemann, 1985. 688 p.

WANG, F.; LI, S.; SUN, Y.; HAN, H.; ZHANG, B.; HU, B.; GAO, Y.; HU, X. Ionic liquids as efficient pretreatment solvents for lignocellulosic biomass. **RSC Adv**, v. 7, p. 47990–47998, 2017.

WATANABE, M.; TOKUDA, H. **Ionic Liquids Further UnCOILed: Critical Expert Overviews**. Wiley, 2014. p. 217-234. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781118839706.ch8>. Acesso em: 15 out. 2021.

WELTON, T. **Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications**. Wiley, 2014. p. 11-36. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527654789.ch2>. Acesso em: 10 jan. 2021.

WERNER, S.; HAUMANN, M.; WASSERCHEID, P. Ionic liquids in Chemical Engineering. **Annu Rev Chem Biomol Eng**, v. 1, p. 203-230, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100915>. Acesso em: 20 fev. 2021.

XIAO, J.; CHEN, G.; LI, N. Ionic Liquid Solutions as a Green Tool for the Extraction and Isolation of Natural Products. **Molecules**, v. 23, p. 1765-1788, 2018.

XU, P.; LIANG, S.; ZONG, M.; LOU, W. Ionic liquids for regulating biocatalytic process: Achievements and perspectives. **Biotechnol Adv**, v. 51, n. 1, p. 107702, 2021.

YANG, X.; GAO, L.; SUN, Y.; ZHAO, W.; XIANG, G.; JIANG, X.; HE, L.; ZHANG, S. Preparation of Ionic Liquids-modified Metal Organic Frameworks Composite Materials and Their Application in Separation Analysis. **Chinese J Anal Chem**, v. 48, n. 12, p. 1607-1615, 2020.

YAVIR, K.; MARCINKOWSKI, Ł.; MARCINKOWSKA, R.; NAMIEŚNIK, J.; KŁOSKOWSKI, A. Analytical applications and physicochemical properties of ionic liquid-based hybrid materials: A review. **Anal Chim Acta**, v. 1054, p. 1-16, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.061>. Acesso em: 05 mar. 2022.

YIM, J.; SEO, W.; LIM, J. CO₂ Solubility in Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Tf₂N]) Anion-Based Ionic Liquids: [BVIM][Tf₂N], [P4441][Tf₂N], and [N4222][Tf₂N]. **J Chem Eng Data**, v. 67, n. 1, p. 3-13, 2022.

ZHANG, L.; WANG, J.; SUN, Y.; JIANG, B.; YANG, H. Deep oxidative desulfurization of fuels by superbase-derived Lewis acidic ionic liquids. **Chem Eng J**, v. 328, n. 15, p. 445-453, 2017.

ZHANG, S.; LU, X.; ZHOU, Q.; LI, X.; ZHANG, X.; LI, S. **Ionic liquids: physicochemical properties**. Hungary: Elsevier Science, 2009. 520 p.

ZHAO, Y.; BOSTROM, T. Application of Ionic Liquids in Solar Cells and Batteries: A Review. **Curr Org Chem**, v. 19, n. 6, p. 556-566, 2015. Disponível em: <https://doi:10.2174/1385272819666150127002529>. Acesso em 18 abr. 2020.

ZHOU, Q.; LU, X.; ZHANG, S.; GUO, L. **Ionic Liquids Further UnCOILED: Critical Expert Overviews**. Wiley, 2014. 275-307 p. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781118839706.ch11>. Acesso em: 12 jul. 2021.

ZHOU, Y.; QU, J. Ionic Liquids as Lubricant Additives: A Review. **ACS Appl Mater Inter**, v. 9, n. 4, p. 3209–3222, 2017.

APÊNDICE A – ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA O SISTEMA ÁGUA + 1-BUTANOL + ACETATO DE N-BUTILA A 308,15 K E 101,3 kPa

O estudo de outro sistema foi desenvolvido para treinamento dos alunos de Iniciação Científica no estudo do equilíbrio de fases do ELL. O sistema estudado foi: água + 1-butanol + acetato de n-butila a 308,15 K e 101,3 kPa.

A) sistema: água + 1-butanol + acetato de n-butila (308,15 K)

Tabela A1 – Reagentes utilizados.

Reagente	Massa molar (g.mol ⁻¹)	CAS	Pureza	Fornecedor
Butanol	74,12	71-36-3	99,8%	Synth
Água bidestilada	18,01	7732-18-5	-	-
Acetato de n-butila	116,16	123-86-4	99,6%	Synth

Fonte: Autor.

Tabela A2 – Propriedades físicas dos reagentes utilizados.

Componente	T = 298,15 K ^a		T = 303,15 K		T = 308,15 K	
	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	η_D
Butanol	0,8057	1,3979	0,8016	1,3959	0,7975	1,3945
Água	0,9947	1,3330	0,9932	1,3329	0,9909	1,3326
Acetato de n-butila	0,8759	1,3920	0,8702	1,3901	0,8659	1,3886

Fonte: Autor.

Nota: Incertezas experimentais U_c (nível de confiança =0,95, k=2): $U_c(T) = 0,01K$, $U_c(\rho) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$, $U_c(\eta_D) = 0,0002$.

Tabela A3 – Curvas de calibração (η_D e ρ vs fração molar) do sistema: água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) ($T = 308,15 \text{ K}^a$) a 101,3 kPa.

x_1	x_2	x_3	η_D	$\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$
0,0553	0,0000	0,9447	1,3885	0,9103
0,0911	0,0611	0,8479	1,3883	0,9082
0,1222	0,1054	0,7724	1,3880	0,9064
0,1652	0,1674	0,6674	1,3885	0,9042
0,1865	0,2259	0,5877	1,3886	0,9021
0,1817	0,2045	0,6138	1,3885	0,9022
0,2103	0,2648	0,5249	1,3880	0,8943
0,2273	0,2826	0,4901	1,3883	0,8981
0,2513	0,3011	0,4476	1,3885	0,8964
0,2722	0,3241	0,4038	1,3384	0,8958
0,2794	0,3365	0,3841	1,3884	0,8961
0,3210	0,3581	0,3209	1,3884	0,8926
0,3316	0,3788	0,2896	1,3884	0,8905
0,3651	0,4102	0,2247	1,3881	0,9184
0,4110	0,4373	0,1517	1,3876	0,8841
0,4279	0,4516	0,1205	1,3873	0,8833
0,4474	0,4654	0,0872	1,3872	0,8822
0,4677	0,4854	0,0469	1,3871	0,8844
0,4786	0,4932	0,0282	1,3864	0,8821
0,4976	0,5024	0,0000	1,3864	0,8803
0,9792	0,0208	0,0000	1,3394	1,0302
0,9981	0,0000	0,0019	1,3327	1,0241

Fonte: Autor.

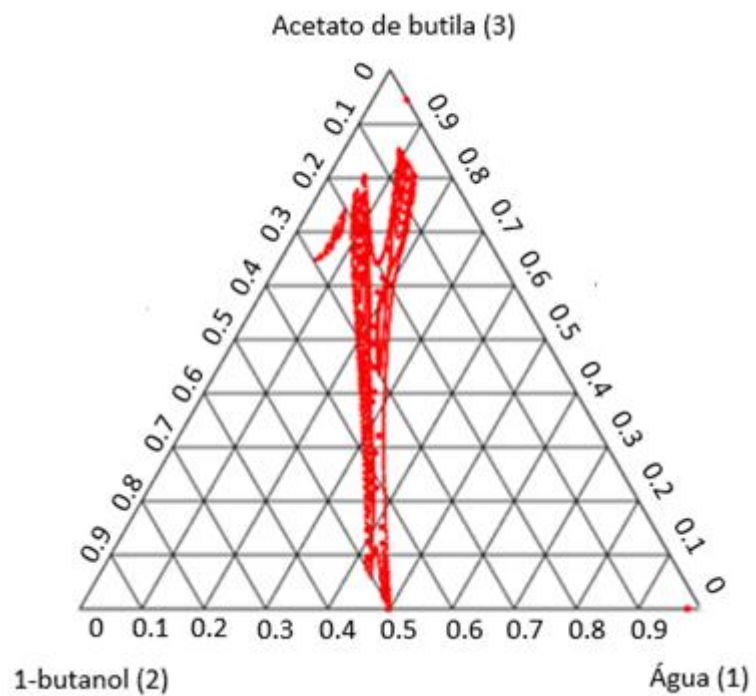
Nota: Incertezas experimentais U_c (nível de confiança =0,95, $k=2$): $U_c(T) = 0,01\text{K}$, $U_c(\rho) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$, $U_c(\eta_D) = 0,0002$.

Tabela A4 – Coeficientes das equações das curvas de calibração para o sistema: água + 1-butanol + acetato de n-butila (308,15 K e 101,3 kPa).

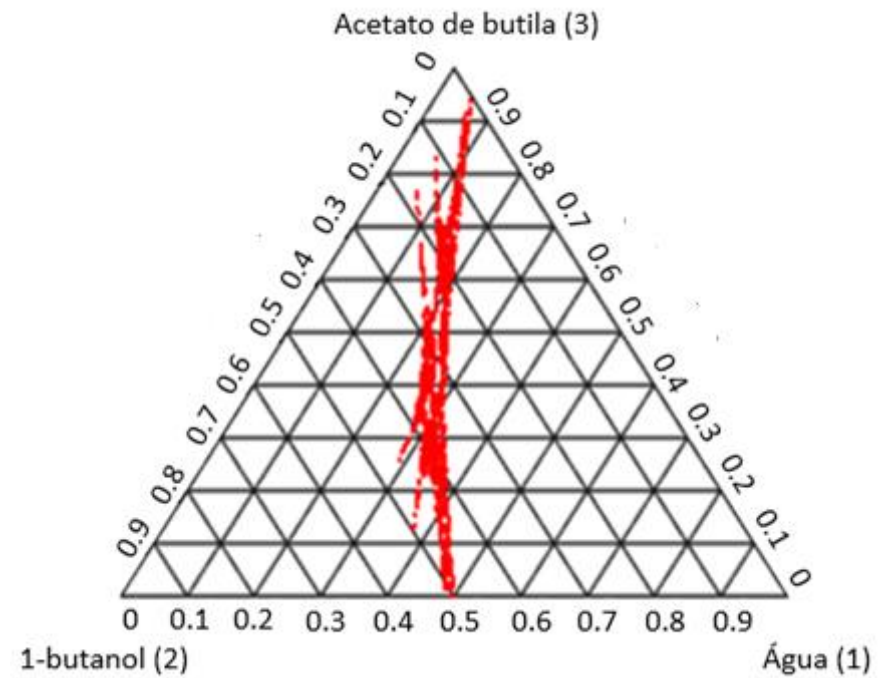
Coef.	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	Coef.	η_D	ρ (g.cm ⁻³)	Coef.	η_D	ρ (g.cm ⁻³)
A₀₀	1,5935	5,5413	A₂₁	-808,7055	-50129,0	A₀₄	2983,1	142470,0
A₁₀	-3,2118	-68,2777	A₁₂	640,8727	24284,0	A₅₀	-2.060,7	-216830,0
A₀₁	0,4847	-6,0174	A₀₃	-180,2648	-1540,7	A₄₁	6.199,9	605230,0
A₂₀	-32,8381	-2308,4	A₄₀	1750,7	192020,0	A₃₂	-1.127,9	-330740,0
A₁₁	77,4469	4670,3	A₃₁	-7656,7	-775740,0	A₂₃	-14332,0	-426410,0
A₀₂	-33,9135	-1977,3	A₂₂	12992,0	1105400,0	A₁₄	1.7496,0	517250,0
A₃₀	341,3299	26731,0	A₁₃	-10096,0	-664070,0	A₀₅	-6141,6	-148020,0

Fonte: Autor.

Figura A1 – Isolinhas do (a) índice de refração versus composição e (b) densidade versus composição para o sistema: água + 1-butanol + acetato de n-butila (308,15 K e 101,3 kPa).



(a)



(b)

Fonte: Autor.

Tabela A5 – Linhas de amarração do sistema: água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) (308,15 K^a e 101,3 kPa).

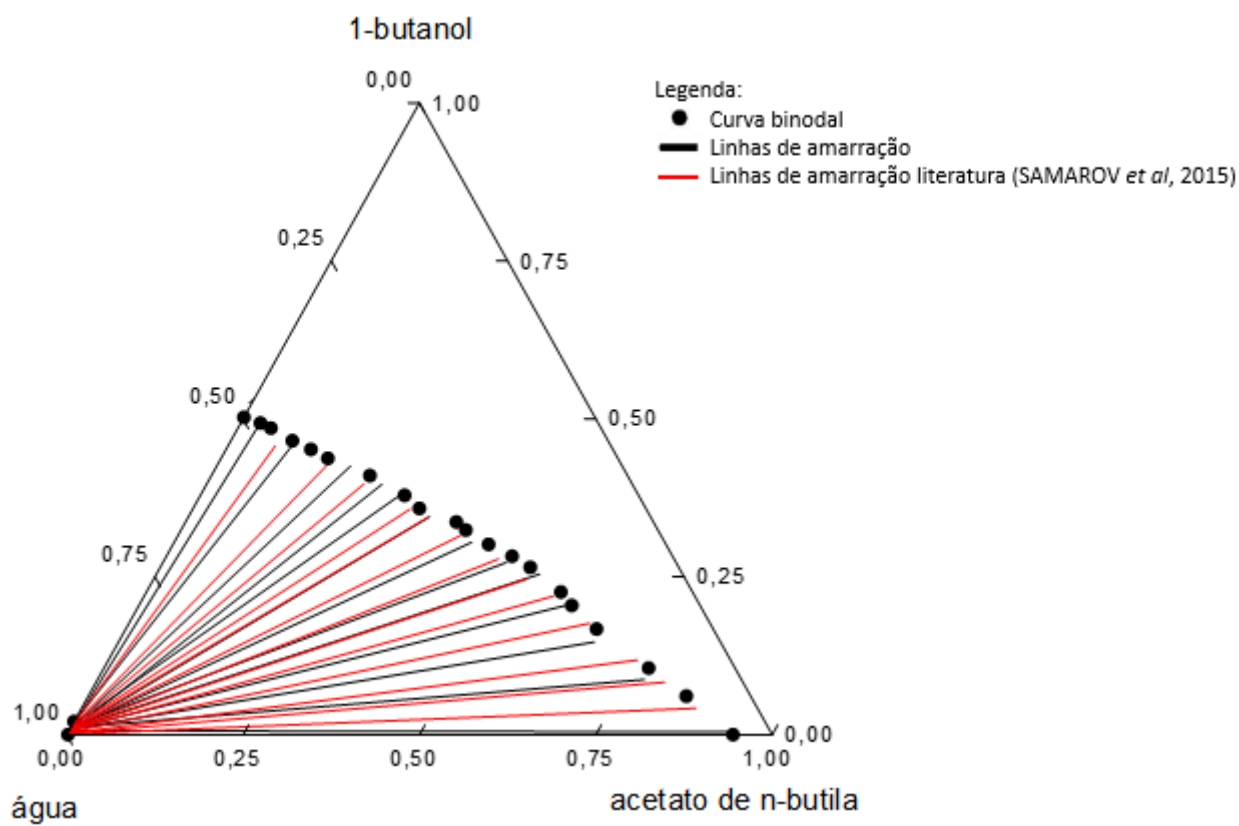
N	η_D		ρ (g.cm ⁻³)		Fase Aquosa			Fase Orgânica		
	Fase Aq	Fase Org	Fase Aq	Fase Org	x_1^{Aq}	x_2^{Aq}	x_3^{Aq}	x_1^{Org}	x_2^{Org}	x_3^{Org}
1	1,3348	1,3884	1,0380	0,9060	0,9921	0,0066	0,0013	0,0531	0,0043	0,9425
2	1,3363	1,3883	1,0360	0,8920	0,9879	0,0113	0,0009	0,1376	0,0873	0,7751
3	1,3360	1,3384	1,0372	0,8945	0,9905	0,0087	0,0007	0,1738	0,2087	0,6175
4	1,3355	1,3885	1,0380	0,8960	0,9901	0,0088	0,0011	0,1787	0,1466	0,6747
5	1,3358	1,3383	1,0368	0,8941	0,9897	0,0095	0,0009	0,2026	0,2542	0,5433
6	1,3361	1,3882	1,0360	0,8900	0,9862	0,0131	0,0007	0,2406	0,2726	0,4868
7	1,3365	1,3880	1,0355	0,8872	0,9905	0,0085	0,0009	0,2735	0,3048	0,4217
8	1,3368	1,3878	1,0510	0,8851	0,9921	0,0055	0,0024	0,3128	0,3451	0,3421
9	1,3371	1,3876	1,0462	0,8830	0,9859	0,0137	0,0004	0,3294	0,3841	0,2865
10	1,3375	1,3874	1,0418	0,8812	0,9952	0,0035	0,0013	0,3548	0,3965	0,2488
11	1,3379	1,3873	1,0373	0,8786	0,9878	0,0115	0,0007	0,3853	0,4251	0,1896
12	1,3385	1,3871	1,0320	0,8760	0,9817	0,0181	0,0002	0,4465	0,4621	0,0914
13	1,3387	1,3870	1,0354	0,8751	0,9911	0,0078	0,0011	0,4768	0,4957	0,0275

N: número de linhas de amarração.

Fonte: Autor.

Nota: Incertezas experimentais U_c (nível de confiança = 0,95, $k = 2$): $U_c(T) = 0,01K$, $U_c(\rho) = 2 \cdot 10^{-4}$ g.cm⁻³, $U_c(\eta_D) = 0,0002$.

Figura A2 – Validação comparativa entre os dados experimentais deste trabalho e dados da literatura para o equilíbrio do sistema água + 1-butanol + acetato de n-butila a 308,15 K e 101,3 kPa.



Fonte: Autor.

Tabela A6 – Teste de qualidade dos dados experimentais do sistema: água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) (308,15 K^a e 101,3 kPa).

Solução inicial				Fase Aquosa			Fase Orgânica			M ^{Aq}	M ^{Org}	M ^{sol} (cal)	δ(%)
M ^{sol}	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ ^{Aq}	x ₂ ^{Aq}	x ₃ ^{Aq}	x ₁ ^{Org}	x ₂ ^{Org}	x ₃ ^{Org}				
0,6084	0,7722	0,0350	0,1927	0,9921	0,0066	0,0013	0,0531	0,0043	0,9425	0,4556	0,1380	0,5936	2,43
0,8111	0,7240	0,1314	0,1446	0,9879	0,0113	0,0009	0,1376	0,0873	0,7751	0,6194	0,2145	0,8339	2,80
0,8005	0,7337	0,1198	0,1465	0,9905	0,0087	0,0007	0,1738	0,2087	0,6175	0,5885	0,2323	0,8208	2,54
0,7791	0,7538	0,0958	0,1505	0,9901	0,0088	0,0011	0,1787	0,1466	0,6747	0,5710	0,2109	0,7818	0,35
0,8751	0,6711	0,1949	0,1340	0,9897	0,0095	0,0009	0,2026	0,2542	0,5433	0,5703	0,3212	0,8915	1,88
0,8964	0,6552	0,2140	0,1308	0,9862	0,0131	0,0007	0,2406	0,2726	0,4868	0,5444	0,3634	0,9078	1,27
0,5985	0,6379	0,2315	0,1306	0,9905	0,0085	0,0009	0,2735	0,3048	0,4217	0,3451	0,2703	0,6154	2,83
0,6144	0,6213	0,2515	0,1272	0,9921	0,0055	0,0024	0,3128	0,3451	0,3421	0,3072	0,3190	0,6263	1,92
0,6251	0,6107	0,2643	0,1250	0,9859	0,0137	0,0004	0,3294	0,3841	0,2865	0,2846	0,3507	0,6352	1,62
0,6358	0,6004	0,2766	0,1230	0,9952	0,0035	0,0013	0,3548	0,3965	0,2488	0,2625	0,3867	0,6491	2,10
0,3267	0,5933	0,2871	0,1196	0,9878	0,0115	0,0007	0,3853	0,4251	0,1896	0,1137	0,2186	0,3323	1,72
0,7230	0,8123	0,1769	0,0108	0,9817	0,0181	0,0002	0,4465	0,4621	0,0914	0,4858	0,2323	0,7181	0,68
0,7443	0,7890	0,2005	0,0105	0,9911	0,0078	0,0011	0,4768	0,4957	0,0275	0,4463	0,3066	0,7529	1,15

δ médio = 1,79

Fonte: Autor.

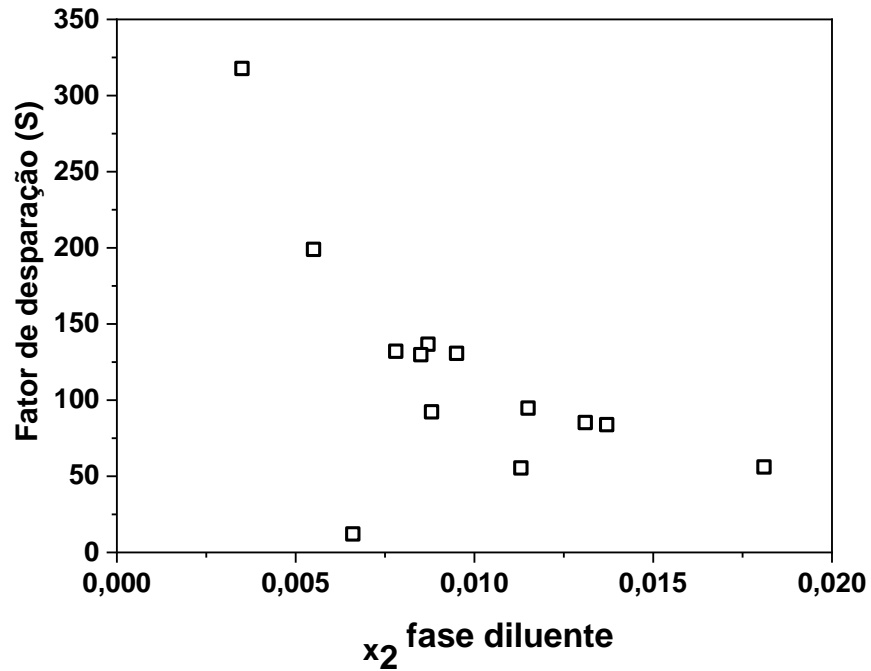
Nota: Incertezas experimentais U_c (nível de confiança = 0,95, k = 2): U_c (T) = 0,01K, U_c (ρ) = 2.10⁻⁴ g.cm⁻³, U_c (η_D) = 0,0002.

Tabela A7 – Fatores de separação (S) e coeficientes de distribuição do 1-butanol (D₂) experimentais do sistema água + 1-butanol + acetato de n-butila.

S	D ₁	D ₂
12,1727	0,0535	0,6515
55,4664	0,1393	7,7257
136,7124	0,1755	23,9885
92,3009	0,1805	16,6591
130,7122	0,2047	26,7579
85,2951	0,2440	20,8092
129,8653	0,2761	35,8588
199,0082	0,3153	62,7455
83,9137	0,3341	28,0365
317,7620	0,3565	113,2857
94,7683	0,3901	36,9652
56,1325	0,4548	25,5304
132,1008	0,4811	63,5513

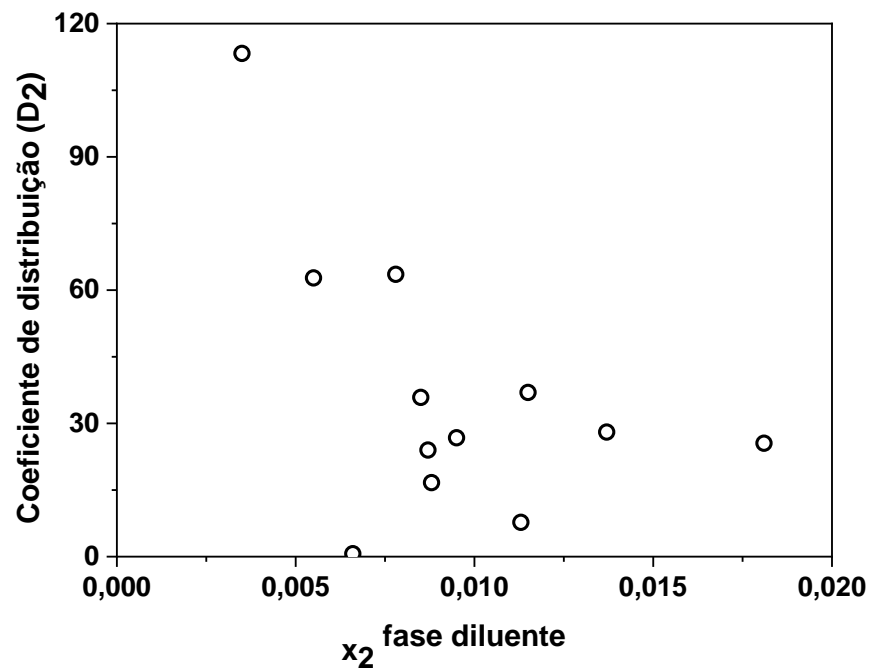
Fonte: Autor.

Figura A3 - Fator de separação (S) para o sistema água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) a T = 308,15 K.



Fonte: Autor.

Figura A4 - Coeficiente de distribuição (D_2) para o sistema água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) a T = 308,15 K.



Fonte: Autor.

Tabela A8 – Parâmetros de interação binária, B_{ij} ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$), do modelo NRTL para o sistema: água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) (308,15 K e 101,3 kPa).

i/j	1	2	3
1	0,0000	4521,62	16323,07
2	0,6254	0,0000	0,0381
3	3,6843	-21546,48	0,0000

Fonte: Autor.

O valor do parâmetro α_{ji} , responsável pela não-aleatoriedade nos sistemas, foi de 0,30.

Tabela A9 – Parâmetros de interação binária, a_{ij} ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$), do modelo UNIQUAC para o sistema: água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) (308,15 K e 101,3 kPa).

i/j	1	2	3
1	0,0000	1531,30	247,76
2	29,61	0,0000	798,69
3	1886,08	-1115,25	0,0000

Fonte: Autor.

Tabela A10 – Desvios absolutos das composições obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema: água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) utilizando o modelo NRTL a 308,15 K (101,3 kPa).

N	Fase aquosa						Fase líquido orgânica						
	x ₁	x ₂	x ₃	Δx ₁ %	Δx ₂ %	Δx ₃ %	x ₁	x ₂	x ₃	Δx ₁ %	Δx ₂ %	Δx ₃ %	
1	0,9915	0,0071	0,0014	0,06	0,05	0,01	0,0523	0,0033	0,9444	0,08	0,10	0,19	
2	0,9882	0,0117	0,0001	0,03	0,04	0,08	0,1368	0,0876	0,7756	0,08	0,03	0,05	
3	0,9901	0,0093	0,0006	0,04	0,06	0,01	0,1725	0,2093	0,6182	0,13	0,06	0,07	
4	0,9898	0,0096	0,0006	0,03	0,08	0,05	0,1792	0,1458	0,675	0,05	0,08	0,03	
5	0,9903	0,0097	0,0000	0,06	0,02	0,09	0,2019	0,2547	0,5434	0,07	0,05	0,01	
6	0,9867	0,0133	0,0000	0,05	0,02	0,07	0,2401	0,2731	0,4868	0,05	0,05	0,00	
7	0,9911	0,0087	0,0002	0,06	0,02	0,07	0,2729	0,3053	0,4218	0,06	0,05	0,01	
8	0,9914	0,005	0,0036	0,07	0,05	0,12	0,3123	0,3456	0,3421	0,05	0,05	0,00	
9	0,9863	0,0131	0,0006	0,04	0,06	0,02	0,3289	0,3845	0,2866	0,05	0,04	0,01	
10	0,9948	0,0029	0,0023	0,04	0,06	0,10	0,3544	0,3961	0,2495	0,04	0,04	0,07	
11	0,9872	0,0111	0,0017	0,06	0,04	0,10	0,3848	0,4248	0,1904	0,05	0,03	0,08	
12	0,9824	0,0175	0,0001	0,07	0,06	0,01	0,4461	0,4617	0,0922	0,04	0,04	0,08	
13	0,9916	0,0082	0,0002	0,05	0,04	0,09	0,4763	0,4962	0,0275	0,05	0,05	0,00	
				Desvio médio:	0,05	0,05	0,06			Desvio médio:	0,06	0,05	0,05

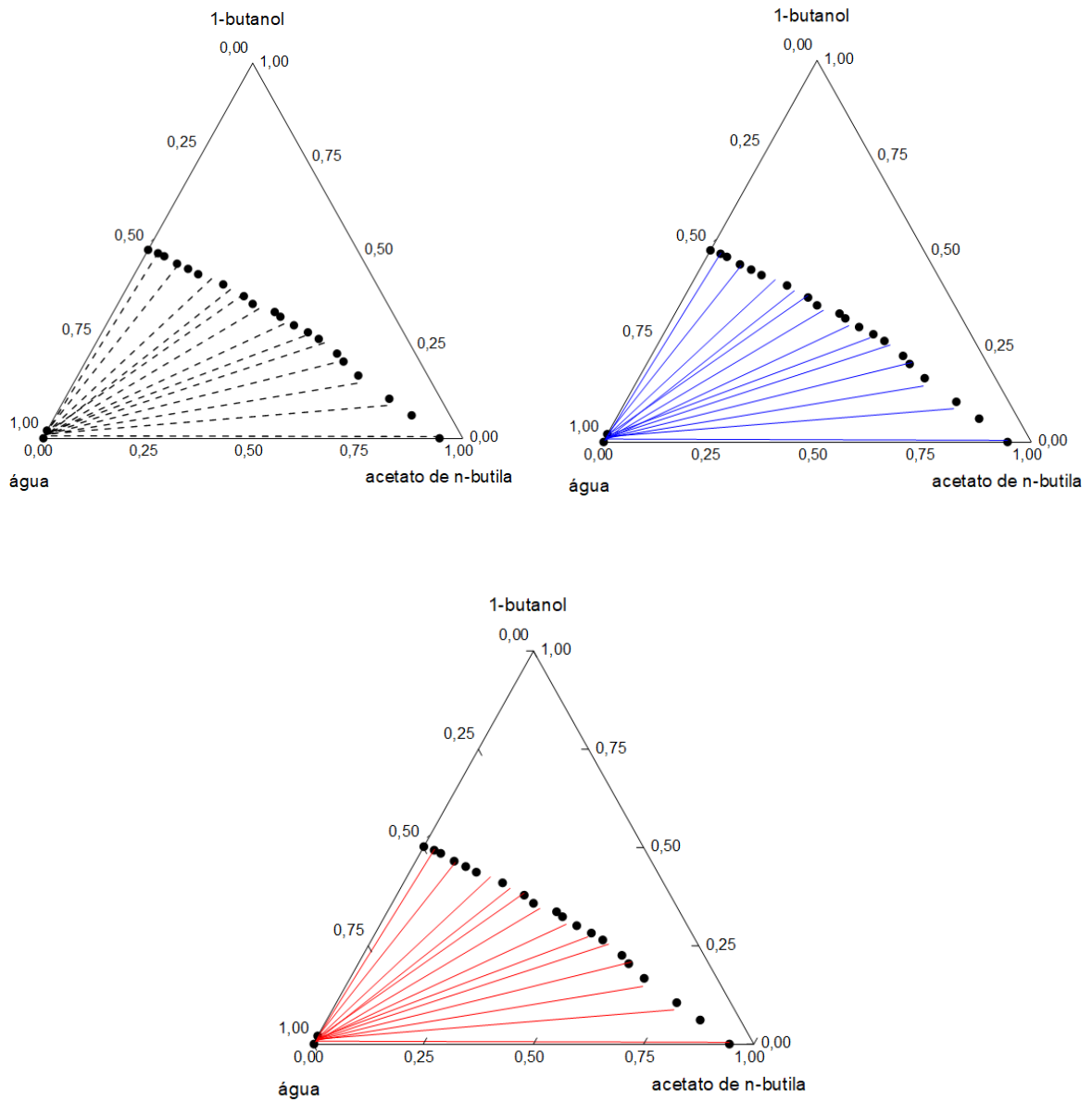
Fonte: Autor.

Tabela A11 – Desvios absolutos das composições obtidos na modelagem termodinâmica para o ELL do sistema: água (1) + 1-butanol (2) + acetato de n-butila (3) utilizando o modelo UNIQUAC a 308,15 K (101,3 kPa).

N	Fase aquosa						Fase líquido orgânica					
	x ₁	x ₂	x ₃	Δx ₁ %	Δx ₂ %	Δx ₃ %	x ₁	x ₂	x ₃	Δx ₁ %	Δx ₂ %	Δx ₃ %
1	0,9902	0,0072	0,0026	0,19	0,06	0,13	0,0539	0,0043	0,9418	0,08	0,00	0,07
2	0,9871	0,0121	0,0008	0,08	0,08	0,01	0,1370	0,0879	0,7751	0,06	0,06	0,00
3	0,9895	0,0095	0,001	0,10	0,08	0,03	0,1729	0,2083	0,6188	0,09	0,04	0,13
4	0,9891	0,0095	0,0014	0,10	0,07	0,03	0,1781	0,1472	0,6747	0,06	0,06	0,00
5	0,9889	0,0104	0,0007	0,08	0,09	0,02	0,2032	0,2546	0,5422	0,06	0,04	0,11
6	0,9853	0,0138	0,0009	0,09	0,07	0,02	0,2397	0,2723	0,488	0,09	0,03	0,12
7	0,9895	0,0094	0,0011	0,10	0,09	0,02	0,2739	0,3045	0,4216	0,04	0,03	0,01
8	0,9911	0,0063	0,0026	0,10	0,08	0,02	0,3134	0,3456	0,341	0,06	0,05	0,11
9	0,9842	0,0145	0,0013	0,17	0,08	0,09	0,3299	0,3846	0,2855	0,05	0,05	0,10
10	0,994	0,0048	0,0012	0,12	0,13	0,01	0,3552	0,3969	0,2479	0,04	0,04	0,09
11	0,987	0,0123	0,0007	0,08	0,08	0,00	0,3858	0,4256	0,1886	0,05	0,05	0,10
12	0,9802	0,0192	0,0006	0,15	0,11	0,04	0,4461	0,4627	0,0912	0,04	0,06	0,02
13	0,9903	0,0088	0,0009	0,08	0,10	0,02	0,4773	0,4968	0,0259	0,05	0,11	0,16
	Desvio médio:			0,11	0,09	0,03	Desvio médio:			0,06	0,05	0,08

Fonte: Autor.

Figura A5 – Curva binodal e linhas de amarração para o sistema água + 1-butanol + acetato de n-butila a 308,15 K (101,3 kPa) (curva binodal (●), linhas de amarração (■ ■ ■ ■), NRTL: —, e UNIQUAC: — (tipo I).



Fonte: Autor.